

《 解 説 》

新規プロピレンオキサイド製造法の開発

山本 純*, 辻 純平**, 石野 勝*

*住友化学株式会社 石油化学品研究所, **住友化学株式会社 石油化学業務室

プロピレンオキサイド (PO) の既存製法には塩素を用いる単産法と有機過酸化物を用いる併産法とがあるが、副生物の問題や併産品の市況に左右されるといった問題があり、新しい単産製造法が強く望まれていた。当社は新規な高性能Tiエポキシ化触媒の開発を契機に、クメンを酸素キャリアーとする全く新しいPO単産法技術を開発した。このクメン法PO単産技術は既存法に比べ高収率で副産物の少ないグリーンプロセスである。

1. 緒言

プロピレンオキサイド (PO) は、世界で600万トン以上生産されている主要工業製品である。その用途の約70%はポリオールとしてウレタン原料に使用され、残りはプロピレングリコールとして不飽和ポリエステル原料、食品添加剤、化粧品などに使用される

POの世界の主要生産メーカーと生産量を図1に、また製法別の生産割合を図2に示した。

現在工業化されているPO製造法は塩素を用いPOのみを生産する単産法と、POとともにスチレンモノマー等を生産する併産法に大別される^{1,2)}。しかしこれらのプロセスは、副生物の問題や経済性が併産品の市況に左右される等の問題を抱えており、各国のPOメーカーは新規な単産法の開発に注力してきた。

当社は1998年に高性能エポキシ化触媒の開発に成功したことを契機に、上記問題点を克服した新規PO製造プロセスの技術確立に成功し、2003年に千葉工場においてPO 15万トン/年の1号プラントをスタートした。その後、アジアにおける旺盛な需要を背景に2005年秋には20万トン/年への増強を実施し、現在順調な稼動を続けている。さらに2008年

にサウジアラビアのラービグにおいて、2号プラント (PO 20万トン/年) を稼動する予定である。

2. 既存のPO製造法

2.1 塩素法

塩素法 (クロルヒドリン法とも言う) はもともとエチレンオキサイドの製造法として使用されていた技術であるが、1960年代にエチレンオキサイドの製法が直接酸化法へ転換されるのに伴い、遊休プラント活用の観点からPOの製造法として使用されるようになった。本法はこれまで唯一の工業的なPO単産製造法であった。

本法では、まずプロピレンと塩素と水を20~60℃、0.2~0.3 MPaの条件下で反応させて α -および β -クロルヒドリン混合物 (9:1) を生成させる。次いでアルカリ (例えば水酸化カルシウム) と常圧、100℃程度で反応させることによりPOを製造する。本法は水溶液中、温和条件で行われるが、PO 1トンあたり塩素約1.4トンと消石灰約1トンもの多量の副原料が必要であり、塩化カルシウムが約2.0トン副生する。また大過剰の水を存在させてクロルヒドリン濃度を3~6%に保つことで塩素付加体の副生を抑える必要があるためアルカリ塩を含んだ排水が多量に発生し (POに対して数十倍容量)、排水負荷が非常に大きいプロセスとなっている。

2.2 有機過酸化物法

有機過酸化物法 (ハイドロパーオキサイド法とも

受理日: 2006年9月29日

〒299-0295 千葉県袖ヶ浦市北袖2-1

住友化学株式会社 石油化学品研究所

e-mail: yamamotoj2@sc.sumitomo-chem.co.jp

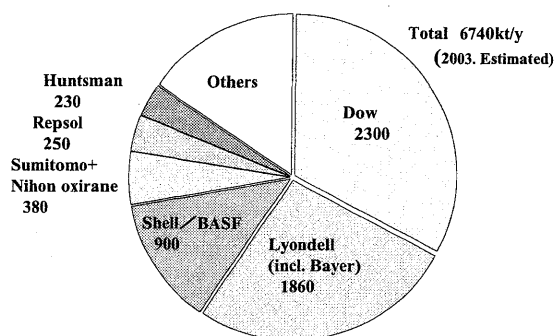


図1 Global PO supplier and capacity (1000 t/y)

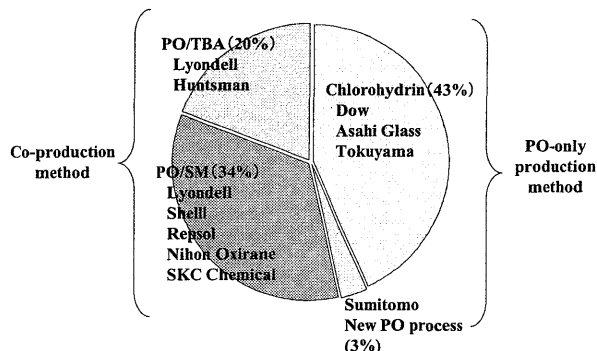


図2 PO production technologies

言う)は、1970年代Halcon社とAtlantic Richfield社(後のARCO社)により開発されたのが始めである。有機過酸化法にはエチルベンゼン法とイソブタン法とがあり、エチルベンゼンハイドロパーオキサイドまたはtert-ブチルハイドロパーオキサイドを用いてプロピレンをエポキシ化することによりPOを合成する。本法では同時にスチレンモノマー(SM)またはtert-ブタノール(TBA)を併産するのが特徴である。近年の新設POプラントは両者の併産物の需要動向を反映し専らPO/SM併産法が採用されている。

エチルベンゼン法では、まずエチルベンゼンを130~150℃、0.07~0.14 MPaの条件下に液相中で空気酸化することによりエチルベンゼンハイドロパーオキサイドを生成させる。次いで、エポキシ化触媒の存在下、エチルベンゼンハイドロパーオキサイドとプロピレンを反応させ、 α -メチルベンジルアルコールとPOを製造する。エポキシ化触媒としては、Mo系の均一触媒³⁾やTi担持シリカ等の不均一触媒^{4,5)}などが使用される。このエポキシ化反応は通常は過剰のプロピレンの存在下、例えば90~130℃、1.5~6.5 MPaの条件で行われ、ハイドロパーオキサイド反応率95%以上でPO選択率は約90%である。生じた α -メチルベンジルアルコールは酸触媒(例えば、TiO₂-Al₂O₃触媒、250~280℃、常圧気相条件)の存在下で脱水反応しSMとなる。このとき反応率100%、選択率90~95%でSMが得られる。

イソブタン法では、イソブタンの空気酸化が反応率35~50%、tert-ブチルハイドロパーオキサイド選択率約50~60%で行われる。続くエポキシ化反応はエチルベンゼン法と同様である。生成したTBA

は脱水しイソブチレンとした後、さらにメタノールと反応させることによりガソリン添加剤として有用なメチルtert-ブチルエーテル(MTBE)を合成できる。

これらの有機過酸化法はハイドロパーオキサイドの酸化力を上手に利用しており、塩素のような副原料を必要としないという優れた特徴を有する。しかしながら、エチルベンゼン法ではPO 1トンあたり約2.5トンのスチレン、イソブタン法では約2.1トンのイソブチレンが併産されるため、これら併産物の市況の影響を強く受けるという問題を有しており、必ずしもPOを製造する方法として最適なものとは言い難い。

3. 住友化学の新PO単産法

当社は新規なPO製造法として、クメンを酸素キャリアーとして用いるPO単産法を確立した⁶⁾。本法は酸化、エポキシ化、水添の3つの反応工程から構成され、水添反応で生成したクメンを酸化工程にリサイクルすることが特徴である(図3)。

3.1 酸化工程

酸化工程はクメンを空気により酸化してクメンハイドロパーオキサイド(CMHP)を得る工程である。酸化反応は無触媒での自動酸化反応であり、クメン法フェノール合成のクメン酸化工程と基本的に同種の技術である⁷⁾。クメン酸化はエチルベンゼン酸化に比べて反応が早いことが知られており、通常は90~130℃、常圧~1.0 MPaの比較的温和な条件で反応が進行する^{7,8)}。また、元来クメンハイドロパーオキサイドは安定な過酸化物であることから、エチ

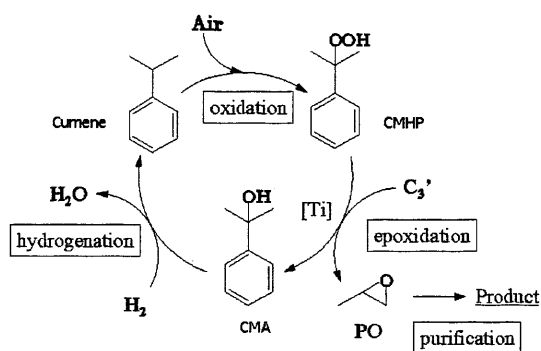


図3 New Sumitomo PO process

ルベンゼン酸化やイソブタン酸化に比べてヒドロパーオキシド収率は格段に高い。主生成物のクメンヒドロパーオキシドと少量副生する α, α -ジメチルベンジルアルコール（本プロセスではクメンとして回収可能）を加えた有効成分の選択率は95%以上に達する。

3.2 エポキシ化工程

エポキシ化工程はCMHPとプロピレンを反応させて、 α, α -ジメチルベンジルアルコール（CMA）とPOを得る工程である。

本工程では当社の開発したTi触媒による固定床プロセスが採用され。新規Ti触媒の高い性能とクメンヒドロパーオキシドの安定性の良さから比較的マイルドな温度での反応が可能となり、95%以上の非常に高いPO選択性が達成されている。新規Ti触媒開発については後述する。またエポキシ化反応とそれ以外の副反応について、ラボ実験により反応速度を明確に解析することにより最適な反応器設計と操作条件が採用されている。本反応は発熱反応であり、リアクターの入口から出口にかけて温度が上昇するが、過度の温度上昇はCMHPの熱分解やPOの逐次反応といった副反応を増長するため、触媒層は複数に分割され、各触媒層の間では熱交換器により反応温度が調整されている。続いてエポキシ化反応液から未反応プロピレンを回収した後に、蒸留により粗PO留分とCMA/クメン留分に分離される。

3.3 水添工程

水添工程は α, α -ジメチルベンジルアルコール（クミルアルコール：CMA）と水素とからクメンを

再生する工程である。

CMAはベンジルアルコール型で反応性が高いため、各種金属触媒による水添反応が容易に進行する。また、CMAは前述エチルベンゼン法における α -メチルベンジルアルコールに更に α 位にメチル基が付いたベンジル位まわりがバルキーな化合物であるため、高温条件でも2量化等の副反応が起こりにくい特徴がある。反応は水添触媒を充填した固定床プロセスであり、反応器にCMA/クメン溶液と水素が供給されて実施される。本工程においてCMAはクメンにほぼ定量的に変換され、次いで生成水の分離などの精製工程を経てクメンが回収される。回収されたクメンは酸化工程にリサイクルされる。

以上説明したように、本プロセスはクメンが酸素キャリアーとして循環しているのが特徴であり、高性能エポキシ化触媒とクメン（CMHPやCMAも含めて）の安定性の良さを生かして、全体としてクメンのロスをも最小限に抑えるよう配慮されている。さらには、酸化、エポキシ化、水添の各工程の反応熱に関しても有効活用が図られ、また分離精製エネルギーも最小限にするようデザインされているため全体のエネルギー消費が非常に小さいプロセスとなっている。

4. エポキシ化触媒の開発

過酸化物を用いたオレフィンのエポキシ化反応には種々の金属（Mo, V, W, Cr, Ti, Mn, Ruなど）が活性を有することが知られており、なかでもチタンはシリカと組合せることで高いエポキシ化活性が発現することが知られている。これまで検討されたTiシリカ触媒としては、Tiシリケート等のゼオライト触媒、チタニアシリカ等の複合酸化物触媒、Ti担持シリカ等の触媒があり、特にTiシリケートは疎水性の高い結晶性シリカ骨格中にチタンが4配位で高分散されていることから格段に高いエポキシ化活性を有することが知られている⁹⁻¹³⁾。しかしながら、これら従来のTiシリカ触媒は使用する過酸化物やオレフィンあるいは溶媒によって活性が大きく変化するので、特にCMHPのような大きな分子に対するエポキシ化に高い活性を発現するものは知られていなかった。

当社が開発したエポキシ化触媒はメソポーラス構造を有するTiシリカ触媒（以下住友Ti触媒と言う）

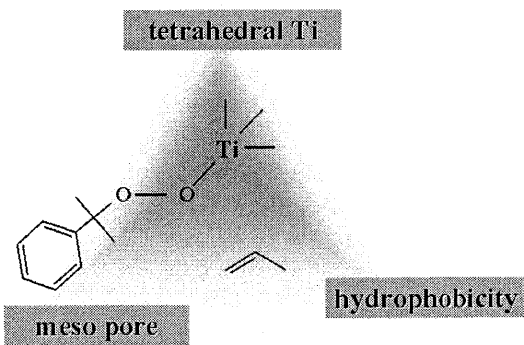


図4 Important factors for effective Ti epoxidation catalyst

であり、CMHPという大きな分子に対して高い活性を発現するようにデザインされたものである。いわゆるゾルゲル法で調製されたこのようなメソポーラス触媒が工業的に使用されたのは世界初である。高性能化のポイントとしては、図4に示した3要素が重要であり、① エポキシ化反応に高活性である4配位チタンがシリカ骨格中に高分散な状態を取り込まれ、② CMHPのような大きな分子が十分に拡散できるようなメソ～マクロ細孔が精密にコントロールされ、かつ、③ 十分な疎水性を付与することでプロピレン親和性が高められたことにあると考えている。特に、反応に有効なメソ細孔表面の最大化を図るべく、ゾルゲル調製工程や後処理工程での工夫と精密制御を行うことにより実用性能を有する触媒に仕上げることができた。

ちなみに、過酸化水素法PO合成において高活性であると知られているTiシリケート触媒 (TS-1) は5~6 Åのマイクロ細孔しか有せず、CMHPのような大きな分子に対する反応活性は非常に低い。住友Ti触媒はナノスケールのメソ細孔が発達しており、それゆえCMHPを用いたプロピレンのエポキシ化反応に有効に使える表面積が格段に大きいという点が最大の特徴である (図5)。

一方、図6には住友Ti触媒のXAFS分析を示したが、エポキシ化活性の高い4配位チタンが主として存在しており、エポキシ化に不活性な6配位チタンはほとんど存在しないことが分かる。

5. その他開発中のPO単産法

当社のクメン法以外の新規PO単産プロセスの開発も各メーカーで盛んに行われている。

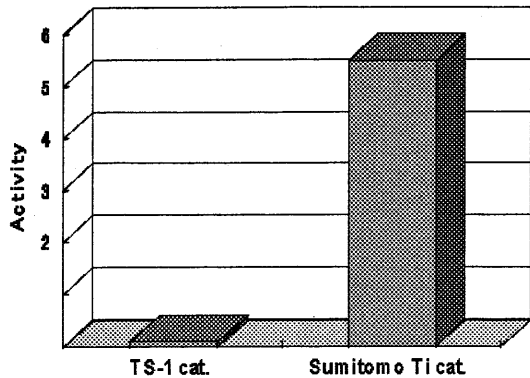
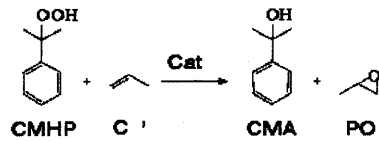


図5 Comparison of TS-1 catalyst and sumitomo Ti catalyst

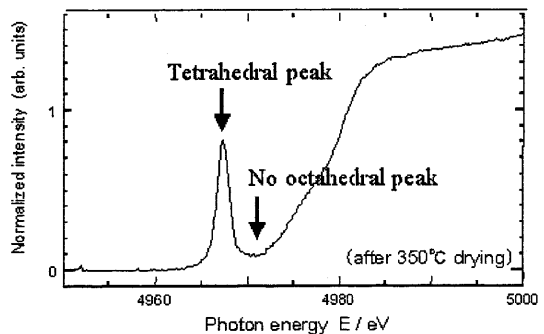


図6 XAFS spectroscopy of Sumitomo Ti catalyst

それらには、過酸化水素を用いる方法、水素/酸素から液相で過酸化水素を合成しながら行う *in-situ* 過酸化水素法、気相でプロピレン/水素/酸素またはプロピレン/酸素で反応を行う直接酸化法などがある¹⁴⁻¹⁷⁾。直接酸化法では低プロピレン転化率、短触媒寿命という課題があり、また *in-situ* 過酸化水素法ではPOの生産性の低さが課題になっている。

これらのうちで現状、最も工業化に近い技術は過酸化水素を用いたPO製造法であると見られているが、大量に使用する過酸化水素をいかに安く作るかが過酸化水素法の最大の課題と思われる。さらに、プロセス的な課題としては、エポキシ化触媒 (TS-1) の活性低下が早いこと、また十分なエポキシ化反応速度を得るためにはメタノール等の有機溶媒での希

積が必須であり、そのために、生成水の分離や溶媒の回収サイクルに多くのエネルギーが必要となることが挙げられる^{18,19)}。

6. おわりに

他の基礎化学品製造でも見られるように、PO製造法も時代の要請に応じて大きく変化してきた。また、前述したように各種新法の開発も精力的に行われている。これらのプロセスの競争力は新触媒の発見や触媒改良によって更なる改善が期待されるため、活性酸素種の解明や触媒キャラクターゼーションに基づく反応メカニズムの深化・解明により既存技術の合理化や新たな革新プロセスが創出されることを期待したい。

文 献

- 1) 向山光昭, "工業有機化学", 第5版, 東京化学同人, p.289 (2004).
- 2) 石油学会編, "石油化学プロセス", 講談社サイエンティフィック, p.125.
- 3) Halcon International Inc., U.S. Patent 3350422 (1966).
- 4) Shell, Eur. Patent 345856 (1989).
- 5) J. K. F. Buijink, J. J. M. van Vlaanderen, M. Crocker, and F. G. M. Niele, *Catal Today*, **93**, 199 (2004).
- 6) S. Robinson, *European Chemical News*, 5-11 March, pp.19-20 (2001).
- 7) 神谷佳男, 燃料協会誌, 603 (1970).
- 8) 高井敏浩, 触媒, **45**, 354 (2003).
- 9) 辰巳 敬, 触媒, **37**, 598 (1995).
- 10) G. N. Vayssilov, *Catal. Rev.,-Sci. Eng.*, **39**, 209 (1997).
- 11) L. Y. Chen, G. K. Chuah, and S. Jaenicke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **132**, 281 (1998).
- 12) A. Corma, V. Fomes, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, and G. Buglass, *Nature*, **396**, 353 (1998).
- 13) 辰巳 敬, 触媒, **47**, 219 (2005).
- 14) M. G. Clerici and P. Ingallina, *Catal. Today*, **41**, 351 (1998).
- 15) R. Meiers and W. F. Hoelderich, *Catal. Lett.*, **59**, 161 (1999).
- 16) Shigeo T. Oyama, 村田和久, 春田正毅, 触媒, **46**, 13 (2004).
- 17) 村田和久, 触媒, **47**, 226 (2005).
- 18) M. G. Clerici, G. Bellussi, and U. Romano, *J. Catal.*, **129**, 159 (1991).
- 19) G. F. Thiele, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **117**, 351 (1997).

Development of a Novel Manufacturing Process of Propylene Oxide (PO)

Jun Yamamoto*, Junpei Tsuji**, and Masaru Ishino*

*Petrochemicals Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd.,

**Planning and Coordination Office, Petrochemicals and Plastics Sector, Sumitomo Chemical Co., Ltd.

There had always been a strong demand for the development of new PO-only process. The conventional processes - Chlorohydrin PO-only process and organic hydroperoxide process that generates huge amount of co-products - have been causing headaches for the PO manufactures due to the generation of environmentally unfriendly wastes, and to the dependence of product price on the fluctuating market of co-products.

Owing to the development of high performance Titanium epoxidation catalyst by our researchers, we have succeeded in establishing the novel PO-only manufacturing process where Cumene acts as the Oxygen carrier.

The new PO Cumene process is considered as one of the "Green processes" since it gives higher yields than the conventionals with only small amount of by-products produced.

Keywords: Propylene oxide, Cumene, Titanium epoxidation catalyst, Green process, PO-only process