

プロピレンオキサイド 新製法の開発

住友化学(株) 石油化学業務室
辻 純 平
石油化学品研究所
山 本 純
石 野 勝
ラービグ計画推進室
奥 憲 章

Development of New Propylene Oxide Process

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Planning & Coordination Office, Petrochemicals & Plastics Sector
Junpei TSUJI
Petrochemicals Research Laboratory
Jun YAMAMOTO
Masaru ISHINO
Rabigh Project Office
Noriaki OKU

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.

はじめに

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%はポリプロピレングリコ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 (Fig. 1)。特にアジアを中心としたウレタン需要の伸びが著しく各国のPOメーカーは相次ぐ新設プラントの稼働計画を発表している (Fig. 2)。POの世界の主要生産メーカーと生産量を Fig. 3に、また製法別の生産割合を Fig. 4に示した。

現在工業化されているPOの製造方法は二つの方法に大別される。一つは塩素を用いPOのみを生産する単産法、もう一つはPOとともにスチレンモノマーのような併産品を生産する併産法である。これまで実

施されてきたいずれの工業化プロセスも、副生物の問題や併産品の市況に左右される等の問題を抱えて

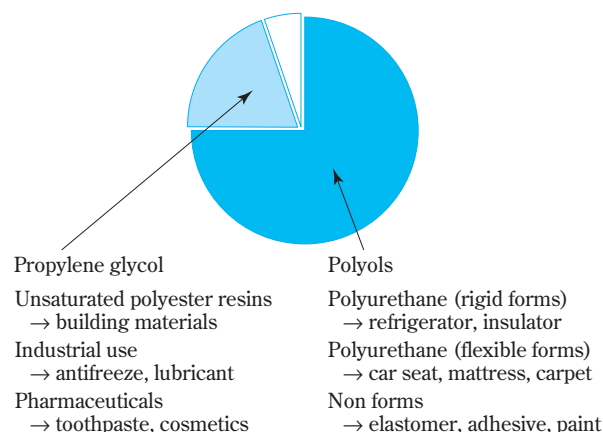


Fig. 1 Uses for Propylene oxide (PO)

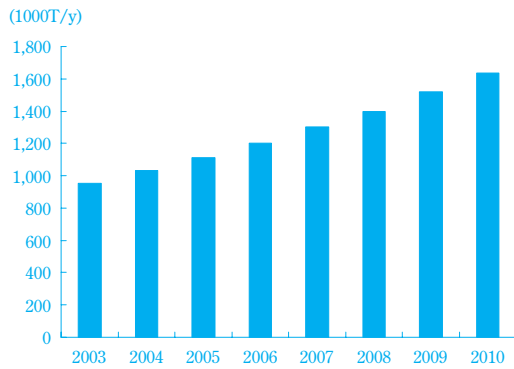


Fig. 2 Asian PO demand forecasting (excluding Japan)

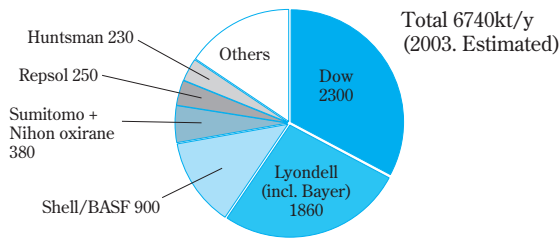


Fig. 3 Global PO supplier and capacity (1000t/y)

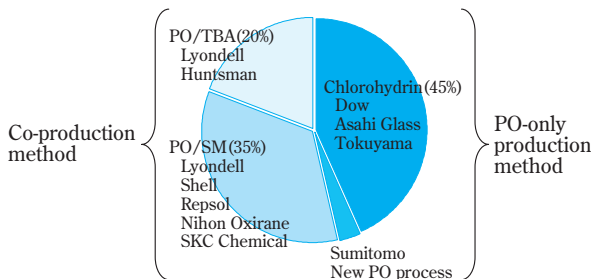


Fig. 4 PO production technologies

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。

当社もPO単産の新規製造法に関する研究を鋭意行ってきた。1998年に新規エポキシ化触媒の開発に成功したことを契機に、新規PO製造プロセスの技術確立に成功し、2003年より千葉工場においてPO 15万トン/年の新規単産法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/年へのプラント増強が実施され、順調な稼働を続けている。さらに、サウジアラビアのラービグ計画において、2号プラント（PO 20万トン/年）が2008年に稼働する予定である。

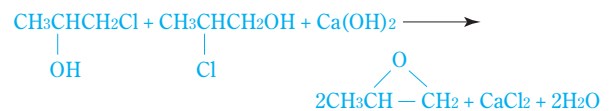
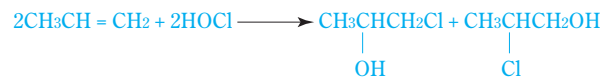
本稿では、既存の工業化プロセスのレビューとともに、当社の開発したPO単産プロセスの特徴を紹介する。

既存のPO製造プロセス

これまでに工業化されているプロピレンオキシド（PO）の製造方法は、単産法として塩素法、併産法として有機過酸化法に大別される。以下に、各製造方法を紹介する^{1), 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シドの製造法として使用されていた技術であるが、1960年代のエチレンオキシドの直接酸化法への製法転換とともに、遊休プラント活用によりPOの製造法として使用されるようになった。本製法を用いた最大のメーカーはDow Chemical社であり、国内メーカーは旭硝子(株)とトクヤマ(株)の2社である。本法はこれまで唯一の工業的なPO単産製造法であった。

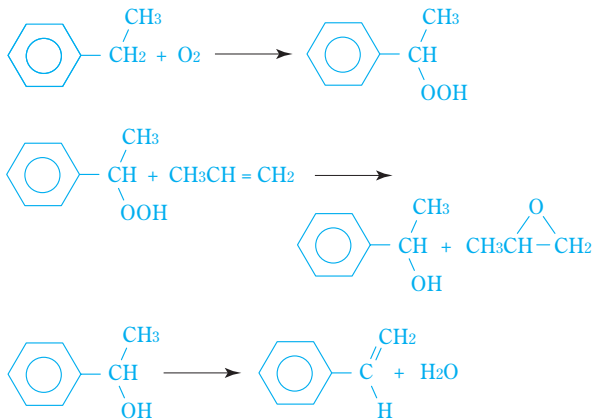


プロピレンと塩素と水を反応させてα-およびβ-クロルヒドリン混合物（9：1）を生成させ、次いでアルカリ（例えば水酸化カルシウム）と反応させることによりPOを合成する。製品はPOのみであるが、副産物としてPOと量論量のアルカリ塩が生成する。本製造法は水溶液中の温和な反応であるが、PO 1トンあたり塩素約1.4トンと消石灰約1トンもの多量の副原料が必要であり、塩化カルシウムが約2.0トン副生する。また、本反応では、大過剰の水を存在させてクロルヒドリン濃度を3～6%に保つことで塩素付加体の副生を抑える必要がある。このためアルカリ塩を含んだ排水が多量に発生し（POに対して数十倍容量）、排水負荷が非常に大きいプロセスとなっている。

2. 有機過酸化法

有機過酸化法（ハイドロパーオキシド法とも言う）は、1970年代に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。本製造法にはエチルベンゼン法とイソブタン法とがあり、それぞれエチルベンゼンハイドロパーオキシドまたはtert-ブチルハイドロパーオキシドを有機過酸化物として用いてプロピレンを間接的にエポキシ化することによりPOを合成する。併産品としてスチレンモノマー（SM）またはtert-ブタノー

ル (TBA) を生成する。PO / SM 併産法の代表メーカーはLyondell社とShell社であり、国内では日本オキシラン(株)のみが実施している。PO / TBA法メーカーはLyondell社とHuntsman社である。近年のPO新設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。以下にPO / SM 併産プロセスの場合を説明する。



まず、エチルベンゼンを空気酸化してエチルベンゼンヒドロパーオキシドを生成する。次いで、エポキシ化触媒の存在下、エチルベンゼンヒドロパーオキシ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を生成する。生じた α -メチルベンジルアルコールは酸触媒の存在下で脱水されSMとなる。エポキシ化触媒としては、Mo系の均一触媒³⁾やTi担持シリカ系の不均一触媒^{4), 5)}が使用されているようである。イソブタン法の場合にはTBAが併産される。TBAは脱水すればイソブチレンとなり、さらにメタノールと反応させれば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)が合成できる。

これらの有機過酸化物はヒドロパーオキシ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トンのスチレンが併産されるし、イソブタン法ではPO 1トンあたり約2.1トンのイソブチレンが併産される。これら併産物の市況の影響を強く受けるため、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。

住友化学の新PO単産プロセス

当社は新規なPO製造プロセスとして、クメンを用いたクメン法PO単産プロセスを確立した。1998年に高性能なTi系エポキシ化触媒を発見し、これを契機にクメンを用いる新たなPO単産プロセスの開発に取

り組んだ。1999年ラボ検討の当初からコンカレントエンジニアリング手法を最大限に活用することにより、2000年ベンチ検討、2001年パイロット検討を経て、2002年プラント完成、2003年プラントスタートという短期間での開発・起業化ができた。

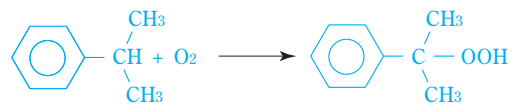
本製法は基本的には有機過酸化物法と類似しているが、反応媒体としてクメンを用い高性能エポキシ化触媒を使用することが最大の特徴であり、クメン法PO単産プロセスと表現できる。本製造法は下記の工程から構成される。

- ①クメンを空気酸化してクメンヒドロパーオキシド (CMHP) を得る酸化工程
- ②エポキシ化触媒の存在下、CMHPとプロピレンから α 、 α -ジメチルベンジルアルコール (CMA) とPOを得るエポキシ化工程
- ③水添触媒と水素の存在下にCMAを水素化してクメンを得る水添工程
- ④得られたクメンを精製して酸化工程へリサイクルするクメン精製工程
- ⑤POを精製するPO精製工程

反応工程としては①酸化工程、②エポキシ化工程および③水添工程の3つを含んでいる。以下に各反応工程の概要を説明する。

1. 酸化工程

クメンを酸素により酸化してクメンヒドロパーオキシド (CMHP) を得る工程。

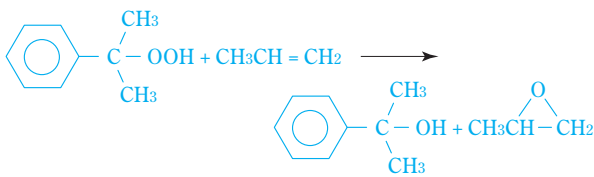


酸化反応は無触媒で行われる自動酸化反応であり、クメン法フェノール合成と基本的に同種の技術である¹⁾。当社ではクレゾール (シメン酸化) やレゾルシン (メタダイキユメン酸化) の製造において当社独自のエマルジョン酸化の技術蓄積があり、これら知見を最大限活用した。文献によれば、クメン酸化速度はエチルベンゼン酸化速度に比べて約7倍早いことが知られている⁶⁾。また、元来クメンヒドロパーオキシドは安定な過酸化物であることから、エチルベンゼン酸化やイソブタン酸化に比べてヒドロパーオキシド収率は格段に高いが、さらに炭酸ソーダ等のアルカリ水量の精密制御により高い反応速度と高いヒドロパーオキシド収率を両立させることができた。また、一般に自動酸化では少量のフェノール類が酸化反応阻害として働くことが良く知られているが、クメン酸化反応においても不純物の影響把握は重要であり、各種不純物の影響をラボ実験

により詳細に検討した。これらの結果に基づいて、リサイクルされるクメンはフェノール除去などの所定の精製を施してから酸化工程に供給されるようになっている。前述したように、クメン酸化は比較的反応が早く所定のCMHPクメン溶液が得られるので、フェノール製造で行われているようなヒドロパーオキシドの高度な濃縮操作は要しない。

2. エポキシ化工程

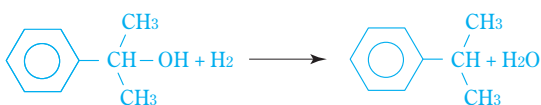
CMHPとプロピレンを反応させて、 α 、 α -ジメチルベンジルアルコール (CMA) とPOを得る工程。



当社の開発したTi含有珪素酸化物を触媒とする固定床プロセスである。反応速度を上げるために過剰量のプロピレンが用いられ、未反応のプロピレンは本工程の後に回収されリサイクルされる。高活性Tiエポキシ化触媒の採用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であり、非常に高い反応率が達成されている。触媒開発については後述する。本工程においては、エポキシ化反応とそれ以外の種々の副反応について、ラボ実験により反応kineticsを明らかに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。このエポキシ化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。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。エポキシ化反応液からプロピレンを回収した後に、蒸留により粗PO系軽沸ストリームとCMA/クメン溶液系の高沸ストリームに分離される。

3. 水添工程

α 、 α -ジメチルベンジルアルコール (CMA) と水素とからクメンを再生する工程。



CMAはベンジルアルコールタイプ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は前述の 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。それゆえ、本工程ではほとんど定量的にクメンに変換することができる。反応は水添触媒を充填した通常の固定床プロセスであり、CMA/クメン溶液と水素が供給されて実施される。本反応も発熱反応であり、反応の熱エネルギーが回収利用されている。操作条件は反応収率面と熱エネルギー効率を考慮した最適化が図れている。本工程において、CMAはクメンに変換され、次いで生成水との油水分離などの分離精製を経て回収される。

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大循環しているのが特徴であり、高活性エポキシ化触媒とクメン系 (クメンヒドロパーオキシドや α 、 α -ジメチルベンジルアルコールも含めて) の安定性の良さを生かして、全体としてクメンのロス を最小限に抑えるよう配慮されている。POを作るためにクメンを循環させるということが経済的に成立するのは、まさにこのクメンロスがミニマム化されているためである。さらには、酸化、エポキシ化、水添の各工程の反応熱の有効活用が図られ、また分離精製エネルギーも最小限にデザインされており、トータルとしてのエネルギー消費量が非常に小さいプロセスとなっている。Table 1には当社クメン法と既存のPOプロセスの比較を示した。当社クメン法は、既存法に比べてプロピレン収率が高く副産物のほとんどない環境負荷の小さいグリーンプロセスであるといえる。

Table 1 Comparison of commercial PO production processes

Process	1st generation (1910-) Chlorohydrin method	2nd generation (1960-) PO/SM Co-production	3rd generation (2003-) Sumitomo PO only production
Oxidate source	Chlorine	Ethylbenzene	Cumene
Byproduct & its production (t/t-PO)	CaCl ₂ 2.0	Styrene 2.5	- ~ 0
Propylene selectivity	Low	Low	High

エポキシ化触媒の開発

本プロセスを構築するのに最も重要であったのがエポキシ化触媒の開発である。本プロセスのようにクメンを循環させるPO単産法概念は1960年代から認識はされていたが⁷⁾、これまで実現しなかった理由の一つは、経済的に使用できる高性能エポキシ化触媒がなかったことにあると思われる。すなわち、従

来のMo均一触媒などではエポキシ化工程におけるクメンロスが大きいために経済的に成立しえなかった訳である。

過酸化物によるオレフィンのエポキシ化反応には従来種々の金属 (Mo、V、W、Cr、Ti、Mn、Ruなど) が活性を有しており、これらの中で、チタン系触媒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シリケート系のゼオライト触媒、チタニアシリカ系の複合酸化物触媒、Ti担持シリカ系の触媒などがあり、特にTiシリケート触媒は疎水性の高い結晶性シリカマトリックス中に高活性4配位チタンが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^{8)~12)}。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系によって活性が大きく変化し、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なかった。

当社において開発したエポキシ化触媒はメソポーラスな構造を有するTi含有珪素酸化物触媒 (以下住友Ti触媒と言う) 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、Fig. 5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マトリックス中に高分散な状態で取り込まれ、②CMHP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を高めたことにあると考えている。特に、反応に有効なメソポーラス細孔をいかに多く作るかに鋭意検討を重ねた結果、ゾルゲル調製工程の精密制御やその後の後処理工程

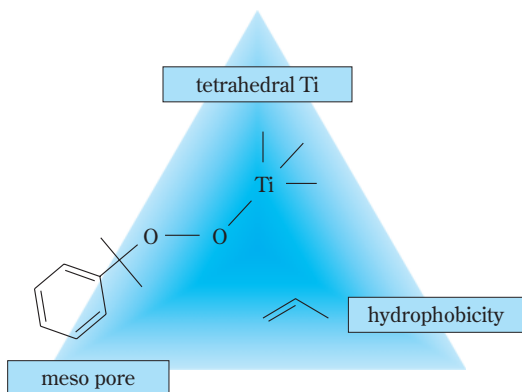


Fig. 5 Important factors for effective Ti epoxidation catalyst

での大胆な発想転換により当初の30倍の高活性化を達成することができた。また、成型工程でも独自の工夫を加え、実用に耐えうる高強度の固体触媒に仕上げることができた。ちなみに、後述する過酸化水素法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5~6Åのマイクロ細孔しか有せず、CMHPのような大きな分子の反応活性は非常に低いものであった (Fig. 6)。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 (Fig. 7)。Fig. 8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。

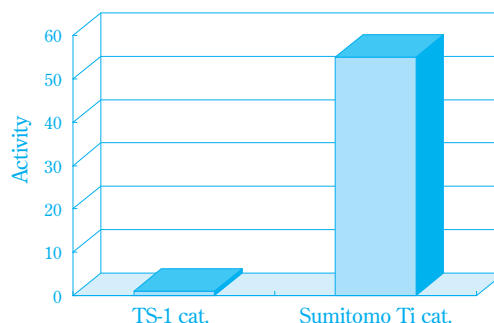
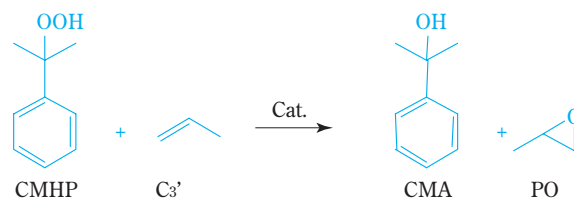


Fig. 6 Comparison of C3'/CMHP epoxidation activity between TS-1 catalyst and Sumitomo Ti catalyst

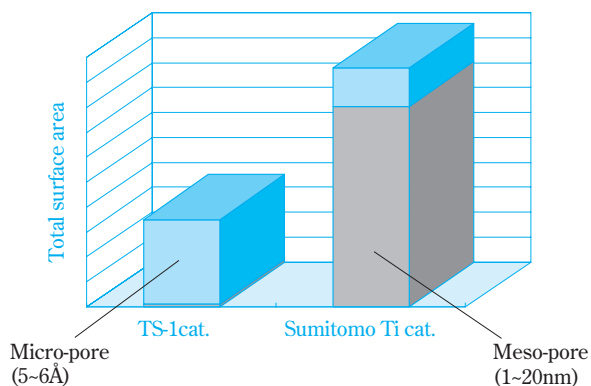
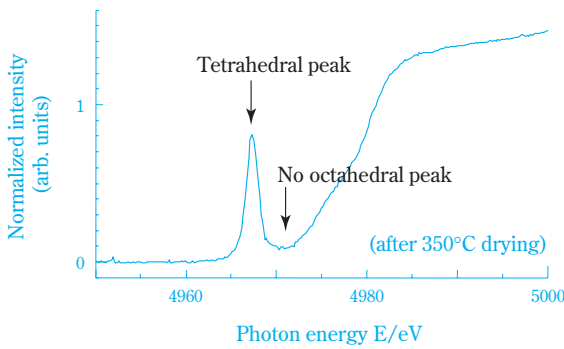


Fig. 7 Comparison of micro/meso pore structure between TS-1 catalyst and Sumitomo Ti catalyst



Ti coordination state : Tetrahedral → active site
 Octahedral → inactive site

Fig. 8 XAFS spectroscopy of Sumitomo Ti catalyst

その他のPO単産法との比較

当社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。開発中プロセスの一覧をTable 2に示す。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^{13)~16)}。直接酸化法では低転効率、触媒短寿命という課題があり、またin-situ過酸化水素法では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製造方法であると見られている。

Table 2 Newly developing PO production processes

Process & typical example	company
Hydrogen peroxide (by Anthraquinone) route $C_3' + H_2O_2 \rightarrow PO + H_2O$ TS-1 cat., MeOH solv.	Dow(Enichem)/ BASF/Solvay/ Degussa/Uhde
In-situ hydrogen peroxide route $C_3' + H_2 + O_2 \rightarrow PO + H_2O$ Pd/TS-1 cat., MeOH solv.	Lyondell, BASF
Vapor phase direct oxidation route $C_3' + H_2 + O_2 \rightarrow PO + H_2O$ $C_3' + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow PO$ Au/TS-1, Ag/CaCO ₃ etc.	Dow, BASF, Bayer, Lyondell, NipponShokubai

Fig. 9に当社クメン法と過酸化水素法との製造プロセス比較を示した。クメン法PO単産プロセスでは酸化と水添工程でそれぞれ酸素と水素を必要とするが、過酸化水素法においてもアントラキノン法により過酸化水素を合成する際に、酸素と水素を使用しており、過酸化水素を合成する工程も含めて考えれば必要とする副原料に差異はないといえる。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プロセスの最大のポイントと思われる。さらに、プロセス的な課題としては、エポキシ化触媒 (TS-1) の活性低下が早いためにスラリー反応での実施が必要であること、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釈が必須であり、そのために、生成水の分離やメタノール溶媒の回収リサイクルに多くのエネルギーが必要となると考えられる^{17), 18)}。

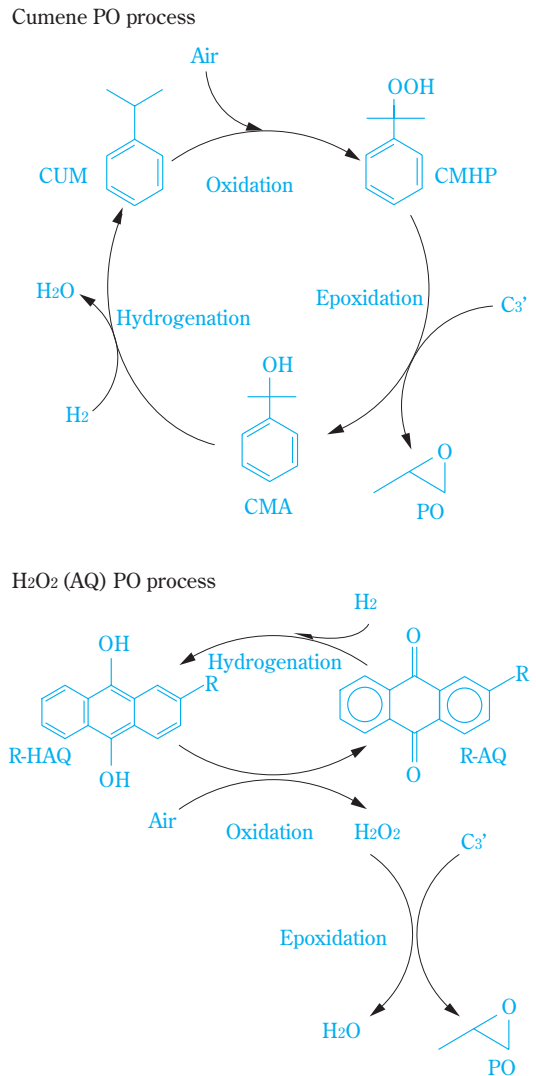


Fig. 9 Comparison of PO production process between Cumene route and Hydrogen peroxide (H₂O₂) route (AQ : Anthraquinone)

おわりに

本稿では、既存PO製造方法の解説と当社で新規開発したクメン法PO単産プロセスの概要を紹介した。当社クメン法PO単産技術はラボ段階から4年という短期間でプラント化に漕ぎ着けた訳であるが、この開発にあたっては初期段階から製造サイドとの緊密

かつ真摯なコンカレントエンジニアリングが実行されたことを付け加えておきたい。プラントスタートから3年を経ているが、この間順調な稼働を続けているのも研究と製造が一体になった努力の賜物である。これからも真のグローバル技術として飛躍させるため、触媒高性能化やプロセス改善に努力していきたいと考えている。

引用文献

- 1) 向山 光昭, “工業有機化学”, 第5版, 東京化学同人 (2004), p.289.
- 2) 石油学会編, “石油化学プロセス”, 講談社サイエンスティフィク, 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) 神谷 佳男, *燃料協会誌*, 1970, 603.
- 7) E. Jurajmistrík, Czech. Patent 140743 (1969).
- 8) 辰巳 敬, *触媒*, **37**, 598 (1995).
- 9) G. N. Vayssilov, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **39**, 209 (1997).
- 10) L. Y. Chen, G. K. Chuah, and S. Jaenicke, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **132**, 281 (1998).
- 11) A. Corma, V. Fomes, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, and G. Buglass, *Nature*, **396**, 353 (1998).
- 12) 辰巳 敬, *触媒*, **47**, 219 (2005).
- 13) M. G. Clerici, and P. Ingallina, *Catal. Today*, **41**, 351 (1998).
- 14) R. Meiers, and W. F. Hoelderich, *Catal. Lett.*, **59**, 161 (1999).
- 15) Shigeo T. Oyama, 村田 和久, 春田 正毅, *触媒*, **46**, 13 (2004).
- 16) 村田 和久, *触媒*, **47**, 226 (2005).
- 17) M. G. Clerici, G. Bellussi, and U. Romano, *J. Catal.*, **129**, 159 (1991).
- 18) G. F. Thiele, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **117**, 351 (1997).

PROFILE



辻 純平
Junpei TSUJI
住友化学株式会社
石油化学業務室
主席部員



石野 勝
Masaru ISHINO
住友化学株式会社
石油化学品研究所
研究グループマネージャー
主席研究員



山本 純
Jun YAMAMOTO
住友化学株式会社
石油化学品研究所
主任研究員



奥 憲章
Noriaki OKU
住友化学株式会社
ラービグ計画推進室
主任部員