

ジプロピレングリコール／ トリプロピレングリコール新製法 の開発

住友化学株式会社

石油化学品研究所

石原 慎二郎*1

吉井 政之*2

池田 翔子

千葉工場

篠原 浩二

先端材料探索研究所

村田 誠*3

Development of New Dipropylene Glycol / Tripropylene Glycol Process

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Petrochemicals Research Laboratory

Shinjiro ISHIHARA

Masayuki YOSHII

Shoko IKEDA

Chiba Works

Koji SHINOHARA

Advanced Materials Research Laboratory

Makoto MURATA

Both dipropylene glycol (DPG) and tripropylene glycol (TPG) are manufactured by non-catalytic propylene oxide hydration reactions as byproducts of propylene glycol. Owing to the successful development of a new high performance niobium catalyst for DPG/TPG-only production, we have established industrial technology which is a simple and energy-saving process. From now, we are planning on starting promotion activities for licensing this technology.

はじめに

ジプロピレングリコール (DPG) は、不飽和ポリエステル樹脂や安息香酸エステル系可塑剤のグリコール成分や化粧品の原料等として、またトリプロピレングリコール (TPG) は、UV・EB硬化樹脂のグリコール成分等として使用される工業製品である。

不飽和ポリエステル樹脂は、アジア、特に中国における需要の伸びが著しく、DPGはFRP用不飽和ポリエステル樹脂に韌性を付与する変性用グリコール成分として、それなりの市場を形成していくものと推測されている。また化粧品向けでは、DPGは肌の潤いを保ち、みずみずしさを維持する特徴を有することから、主に感触改良剤や保湿剤として用いられている¹⁾。

UV・EB硬化樹脂は主に塗料、インキ、接着剤などの分野で使用されている。無溶媒の硬化樹脂原料として用いることが可能であり、これらの用途で要求が高まる揮発性有機化合物の発生抑制に合致すること、並びに省エネや生産性の向上にも寄与することから世界的に需要が伸びており、今後も高成長が見込まれている。TPGはアクリル酸とのエステル化反応によりトリプロピレングリコールジアクリレートに誘導化され、UV・EB硬化樹脂の原料の一つである反応希釈剤として主に塗料やコーティング剤向けに使用されている²⁾。

DPGやTPGは、工業的にはプロピレンオキサイド (PO) 水和反応によりプロピレングリコール (PG) が製造される際の副産品であり生産量は限られている。その一方、近年はPO水和法以外の製法によるPGの生産が増加しており、これらの製法ではDPGやTPGが副産しないため中長期的には需給の逼迫が予想されるところである。

*1 現所属：工業化技術研究所

*2 現所属：千葉工場

*3 現所属：人工光合成化学プロセス技術研究組合

今回、当社はPOと水を原料として高い収率でDPG/TPGが得られる触媒の開発に成功し、その工業化技術を確立した。住友化学技術の主な特長は、触媒の高い活性と選択性が長期間に渡って安定に持続すること、反応がシンプルな固定床方式であること、反応熱をスチームとして回収するなどエネルギー消費量の少ないプロセスに仕上げていることである。

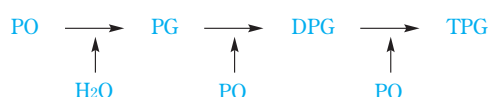
本稿では、プロピレングリコール類（PG、DPG、TPG）の製法の簡単なレビューとともに、当社の開発したDPG/TPG新製法（オンパースDPG/TPG技術）の触媒とプロセスの特徴について紹介する。

現行のプロピレングリコール類の製造技術

現在工業的に実施されているプロピレングリコール類の製造技術について以下に紹介する。

1. PO水和法

PGを製造する代表的な商業生産の技術であり、POと水を原料として無触媒で水和反応を行う方法である。この際に生成したPGの一部は逐次的にPOと反応してDPGおよびTPGを副生する（Scheme 1）。さらにPOが付加していくと重質のポリオール類となり収率の低下に繋がる。工業的に入手されるDPGおよびTPGは、このPO水和反応によるPG製造プロセスの副産物を蒸留精製したものであるため、その生産量は限られるといった実態になっている。



Scheme 1 PO hydration method

反応は160～200℃程度の高温、液相の高圧条件で行われる。PG、DPG、TPGの生成割合はPOと水とのモル比によって異なるが、例えばモル比と各プロピレングリコール類の生成割合の関係はTable 1に示す例のとおりである³⁾。

PO水和反応は大きな発熱を伴うが、原料として過剰に用いる水が顕熱として吸収する。反応によって得られる反応液は過剰の水を含むため、蒸留によって除去する必要があるが、蒸発潜熱が大きい水の蒸発には多量のエネルギー消費を伴う。工業的な運転では、反応制御の容易性、収率、過剰に用いる水の蒸発に要するエネルギーの経済性等の観点から条件が選択される。そのため、PGに対する生成比率はDPGが1/10、TPGが1/100程度となり、比率を大きく変えて生産することは困難であると推定される。

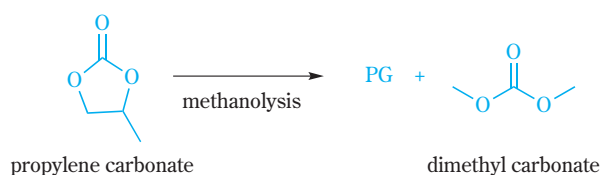
Table 1 Correlation between water/PO ratio and PG/DPG/TPG production ratio³⁾

H ₂ O/PO molar ratio	Product distribution (wt%)		
	PG	DPG	TPG
5	63.5	24.0	12.5
9	76.0	19.0	5.0
12	81.0	16.5	2.5
20	88.5	10.5	1.0
25	91.0	8.0	1.0

2. PO水和法以外のPG製法

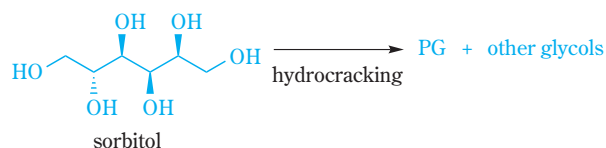
近年、PO水和法以外の製法によるPG生産が増加している。

例えば中国においては、ジメチルカーボネートの製造において副生するPG生産の割合が全体の2/3程度を占めるまでになっている（Scheme 2）⁴⁾。

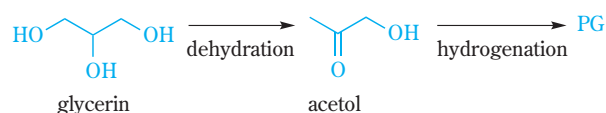


Scheme 2 Dimethyl carbonate method

その他、最近はどうもろこしを原料とするソルビトールからPGを他のグリコール類と併産する製法（Scheme 3）⁵⁾や、バイオディーゼル油を生産する際に副生するグリセリンからPGを生産する製法（Scheme 4）⁶⁾について、工業的な実施が発表されている。



Scheme 3 Sorbitol method



Scheme 4 Glycerin method

これらのPO水和法以外のPG製法ではDPGやTPGは副生されない。したがって、これらの製法によるPG生産割合の増加は、結果的にDPGやTPGの需給の逼迫に繋がることになる。

DPG/TPG新製法（オンパースDPG/TPG技術）の開発

1. 触媒開発

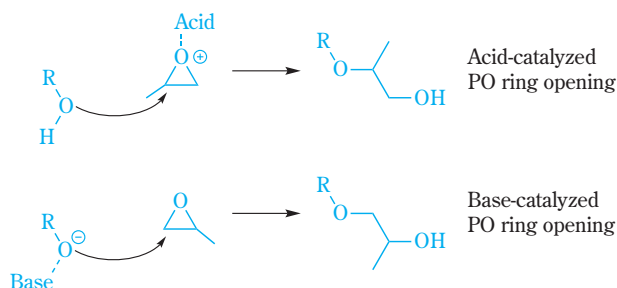
POの触媒的水和反応に関しては従来から種々検討されているものの、多くはPGの収率を高めることを目的としており⁷⁻⁹⁾、DPGやTPGの合成に対して高い選択性を有する触媒の報告は殆ど見当たらない。

しかし近年になって、DPGやTPGを目的物とした報告がなされている。例えば、POと水を原料としてNa担持ジルコニア触媒を用いてDPG/TPGを合成する技術¹⁰⁾や、POとPGを原料としてPPh₃触媒や有機アミン触媒を用いてDPG/TPGを合成する技術^{11),12)}が報告されているが、高い活性を発現するものはなく選択性も低い。

当社において開発されたニオブ系触媒は、POと水を原料とするDPG/TPGの製造に対して高い活性と選択性はもちろん、工業触媒として重要な長期触媒寿命も達成されたものである。以下に詳細を紹介する。

(1) 触媒探索

水酸基によるオキシラン環の開環反応については、酸または塩基のどちらでも加速されることが知られており¹³⁾、反応速度の向上という観点からは両者とも使用可能であると考えられる。

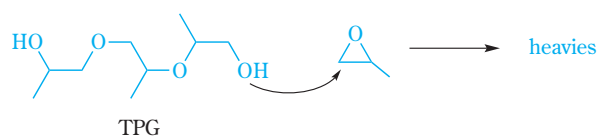


一方で、グリセリンなどを開始剤としてPOを付加重合させるポリエーテルポリオール製造には塩基触媒

が使用されることから、塩基触媒はDPGやTPGといったモノマー合成には好適ではないと考え、開発的を酸触媒に絞ることとした。

均一系と不均一系の酸触媒を比較すると、環境負荷だけでなく、生成物との分離の容易さや触媒の回収/再利用といった経済的な観点からも、固体触媒を用いる不均一系反応が有利である。しかし通常の固体酸は、水中では酸点が水の被毒を受け機能しない。そのためPOと水からDPGとTPGを合成する触媒は、水の中で機能する固体酸、いわゆる水中固体酸“Water-tolerant solid acid”である必要がある。

一方で、TPGも反応性の水酸基を有するため、酸触媒であっても生成したTPGとPOがさらに逐次反応によって重質化し収率の低下を引き起こすことが想定される。したがって、水やPGといった親水性の化合物とPOとの反応は促進させるが、TPGのような疎水性の化合物とPOとの反応は促進しない水中固体酸の開発が鍵となると考えた。



このような特性を有する触媒として、水中固体酸の報告の中でも水の存在下で硫酸と同等の強酸性を発現するニオブ酸¹⁴⁾に着目した。ニオブ酸が歪んだ多面体構造を持ち、Nb-O結合が大きく分極していることが報告¹⁵⁾されており、このニオブ酸の特異的な構造によって、親水性の化合物（本反応では水やPG）は触媒の活性点に近づいて反応が加速され、一方疎水性の化合物（本反応ではTPG）は活性点から遠ざかり重質化は促進されないと想定した。

POと水との反応に対する固体酸の触媒性能を比較した実験結果をTable 2に示す。POと水との反応ではPG、DPG、TPGおよび重質の生成だけでなく、酸触

Table 2 Catalytic activity for the reaction of PO and H₂O

cat.	PO Conv. (%)	Selectivity (%)				
		PG	DPG	TPG	tetra-PG*	PA
niobic acid	67	34	56	8	0.5	< 0.1
tantalum oxide	28	23	68	2	0.1	< 0.1
H-ZSM-5	29	39	26	12	3	1
SO ₃ type ion exchange resin	33	46	26	12	3	0.5

Reaction condition

PO/H₂O=2/1 (molar ratio)

reaction temperature 373K, reaction time 2h

* tetrapropylene glycol

媒はPOからプロピオンアルデヒド (PA) への異性化等の副反応を併発することも懸念される¹³⁾ため、反応液を注意深く分析して確認を行った。その結果、ニオブ酸がゼオライト等の一般的な固体酸と比較して高い活性を有しながらも重質 (テトラプロピレングリコール (tetra-PG)) の副生が少なくDPG/TPGの高い収率が期待できること、およびPOからPAへの異性化の副反応も起きにくいことが確認された。またニオブと同じ5族の酸化タンタルも、ニオブ酸ほど高活性ではないものの、高い選択性を示すことが分かった。

(2) 触媒のキャラクタリゼーション

反応と触媒物性との相関を詳細に解析するため、比表面積はほぼ同じであるが結晶構造が異なる二種類のニオブ系触媒A、Bを調製法を工夫して作り分け比較を行った。両触媒のXRD、SEMイメージをFig. 1、Fig. 2に示す。

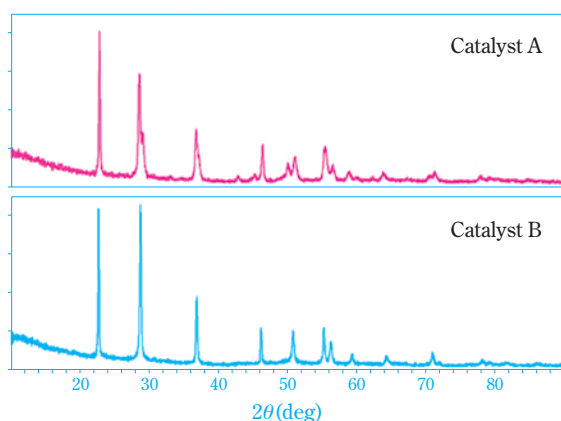


Fig. 1 XRD pattern of catalyst A,B

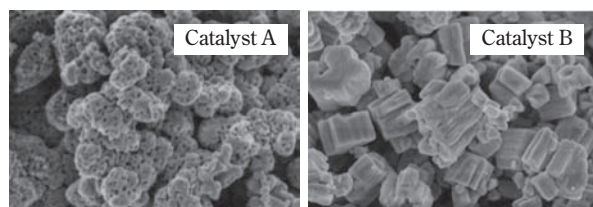


Fig. 2 SEM image of catalyst A,B

ニオブ系触媒A、BはPOと水を原料とするDPG/TPGの生成に対して選択性はほぼ同等であるが、触媒Bのほうが約3倍の活性を示した。この触媒性能の違いについて考察するため、前述の触媒探索において選択性が低かったゼオライトも含めて親水性の評価、および酸量の分析を行った。

触媒の親水性に関してBET法によるH₂O吸着量とN₂吸着量の比から比較してみたところ、ゼオライトのような一般的な無機酸化物と比較して、ニオブ系触媒はA、Bともにより親水的事であることが分かった (Fig. 3)。またNH₃-TPD法により総酸量を分析した結果、触媒Bは触媒Aよりも酸量が多いことが分かった (Fig. 4)。すなわち、親水的事な触媒を用いることで重質化が抑制されDPG/TPGの選択性を高められること、および酸量の増加によってさらなる触媒の高活性化も可能であることが明らかにされた。

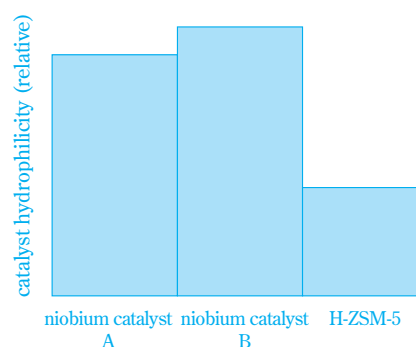


Fig. 3 Relative catalyst hydrophilicity

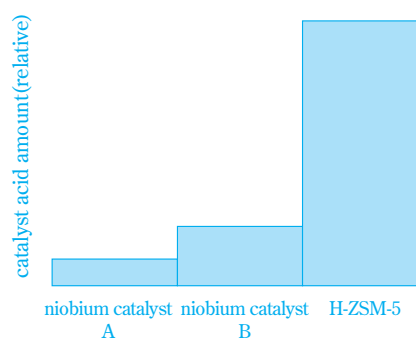


Fig. 4 Relative catalyst acid amount

(3) ニオブ系触媒の反応特性

ニオブ系触媒がPOと水からのDPG/TPG合成に優れた活性と選択性を有することが確認されたことをベースに、工業触媒への開発を進めるとともに反応に対する特徴を把握し反応プロセスの開発に生かしていくこととした。

① 反応温度

ニオブ系触媒を用いるPOと水との反応について、120、180、200℃の各反応温度での選択率を比較した結果をFig. 5に示す。実験はバッチ式の不均一系触媒反応法で各反応温度でのPO転化率が90%を超えるように反応時間を調整して行った。

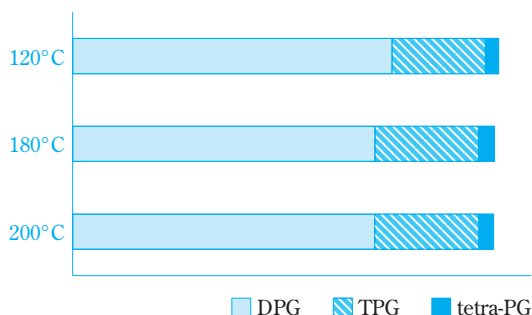


Fig. 5 Temperature dependence of DPG/TPG/tetra-PG selectivity

一般に触媒反応においては、反応温度を大幅に高くすると副反応が増大して目的物の選択性が低下するものが多いが、驚くべきことにニオブ系触媒はPOと水との反応に対しては100°C以下の温度でも活性を発現するが、200°Cという高い反応温度においても重質の副生は殆ど増加することなく高いDPG/TPG選択率が得られる特徴を有していた。

②PO/水の原料比率

ニオブ系触媒を用いてPOと水とのモル比の選択性への影響を調べた結果をFig. 6に示す。

POと水との比率はDPGとTPGの選択性には影響するものの、ここでも重質は殆ど増加しないといったニオブ系触媒の特徴が明らかにされ、POと水との原料組成比を変えることで、目的物であるDPGとTPGの生成割合をある程度任意に制御できることが示唆された。

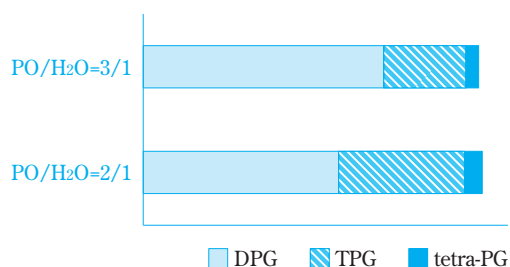


Fig. 6 Molar ratio dependence of DPG/TPG/tetra-PG selectivity

2. 反応プロセスの開発

POと水からDPG、TPGを生成する反応熱はDPGが188kJ/mol、TPGが268kJ/molと非常に大きく（標準生成エンタルピーから計算）、断熱反応させた場合には数百度の温度上昇が起こってしまう。



一般に大きな発熱を伴う液相反応では、多管熱交換式反応器が用いられることが多いが、触媒充填に多くの時間を要したり、原料を多数の反応管に均一に導入できるようにするなどといった煩雑さだけでなく、反応装置の建設に多大なコストがかかる欠点がある。この他にも複数の反応器を直列につなげて触媒層を多段にして途中で反応液を冷却する方法もあるが、複数の反応器と熱交換器を必要とするために建設コストは大きくなる。

本反応の場合には、単純な断熱方式での固定床反応器では触媒層内で数百度の温度上昇が起きてしまうが、ニオブ系触媒は水やPGといった親水性の化合物とPOとの反応は促進させるが、TPGのような疎水性の化合物とPOとの反応は抑制する特徴を有している。したがって、POと水からなる原料をDPGやTPGを含む反応液で希釈しても重質化による収率の低下は小さいと予測されるため、反応プロセスは反応液を外部熱交換器で冷却した後に、その一部を循環させて原料とともに触媒層へ供給させる断熱式固定床反応器とした。

またニオブ系触媒では反応温度を上げて重質化への逐次反応が起きにくい特徴を生かし、外部熱交換器で回収する反応熱を後工程の蒸留塔の熱源として使用できるようにエネルギーレベルを考慮して反応温度の最適化を図った。

反応圧力は液相状態が保持される条件とした。

反応速度はラボの等温型反応器を用いてデータを取得し、触媒への水とプロピレングリコール類のLangmuir-Hinshelwood型の吸着モデルの反応速度式を作成し、後述するベンチテストでの実験結果等と比較検証してブラッシュアップを行った。

線速度については、基質拡散律速と反応律速の領域、並びに触媒の流動化現象をラボ実験で確認し、運転可能な範囲の中で定常運転からの負荷変動等にも対応しうる適切な条件を決定し、ベンチテストの触媒寿命評価もこの条件下で行った。

空間速度（触媒量）は、ラボ実験での100h程度の短期寿命評価において触媒の性能と物性に变化が認められなかったことから、長寿命が期待できると判断し過剰な余裕は持たせないこととした。

工業触媒の成型は活性と触媒層の圧力損失との兼ね合いから粒子の大きさと形状を適切に検討すると同時に、触媒粒子の機械的強度も考慮した。すなわち、触媒の充填時の摩耗、充填後の自重による圧壊や反応中の崩壊といった現象によって、触媒層が閉塞したり、反応流体が偏流したりすることがないように留意した。

これらの検討を重ね、ニオブ系触媒が本反応に高い活性を有する優位性を活かし、適切な大きさに成型した工業触媒を用いて断熱固定床反応方式の反応プロセスを構築させた。

3. 全体プロセスの開発

(1) プロセスの概要

住友化学技術のプロセスの特長は、高活性・高選択性かつ長寿命の触媒を用いたコンパクトな固定床反応器により高い収率でDPG/TPGが得られること、反応熱をスチームとして回収するなどエネルギー消費量が少ないことである。

プロセスはFig. 7に示される各工程により構成され、シンプルである。以下に各工程の概要を説明する。

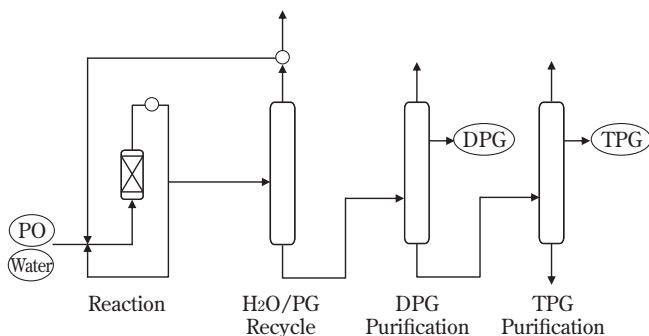


Fig. 7 On-Purpose DPG/TPG process flowsheet

①反応工程

ニオブ系触媒が充填された固定床反応器にPOと水が供給され、液相反応によりDPGとTPGが生成する。反応は断熱方式で行われるため、冷却された反応液の一部がリサイクルされ触媒層の過剰な温度上昇が抑制されている。また反応熱は外部熱交換器によってスチームとして回収され有効利用される。

ニオブ系触媒では、POと水との原料組成比により製品となるDPGとTPGの生成割合をある程度任意に制御できることも大きな特徴である。

②H₂O/PGリサイクル工程

反応液からは未反応の水と中間生成物のPGからなる軽沸留分が蒸留分離され反応工程にリサイクルされる。軽沸留分中にはいくつかの微量不純物が含まれるため、一部を系外へ排出させて蓄積を防止する。微量不純物の分離挙動はAspen Plus®のシミュレーションによって行い、Aspen Plus®の標準物性でない成分に関してはラボ実験で気液平衡データを取得し物性パラメータを決定した。この微量不純物の蒸留挙動、リサイクルプロセスでの挙動は後述するベンチテストで検証を行い技術を完成させた。

温度、圧力は反応工程で発生する反応熱の有効利用や、コンデンサーでの熱回収、冷却水の温度条件等を考慮し最適な条件を決定した。

③DPG、TPG精製工程

H₂O/PGリサイクル工程の蒸留塔の塔底液から2本の蒸留塔を用いる精製によってDPGとTPGが製品として回収される。一般にDPGやTPGといったグリコール類は高温での加熱により分解する傾向が知られているため、製品は各蒸留塔のサイドカット留分として回収される。

4. ベンチテストによる工業化技術の確立

数万トン規模の工業設備へのスケールアップを視野に、ラボ実験をベースにしたベンチ設備を設計し連続運転による検証を行うとともに技術のブラッシュアップが行われた。

運転のスタート方法は工業設備で計画する方法で実施し問題がないことが確認され、各工程とも短時間で容易に安定運転化が可能であった。連続運転中にはPOと水との原料組成比を変えた反応テストを行い、反応速度式からの推算の通りにDPGとTPGの生成割合が制御されること、および製品として取得したDPGとTPGのサンプルが現行の工業品と同等の純度であることを確認した。

また通常の運転停止方法の検証だけではなく、地震等の大きなトラブルによる緊急停止を想定したテストも行い、プラントの安全確保に関わる技術も確立した。停止後の再稼働においては停止前と同様な触媒性能が発現することが確認され、ロバスト性の高いプロセス技術が確立された。

プロセスの工業化および長期安定運転の実現には適切な工業材料の選定が重要なポイントとなるため、反応器と各蒸留塔の運転環境でテストピースを用いた評価を行い適切な材料選定を行った。

工業触媒において重要な寿命に関しては、約1年間の運転においてPO転化率はほぼ100%を維持し (Fig. 8)、収率についても計画通りに90%を超える良好な成績が継続された。また1年間の使用後に触媒を回収し分析を

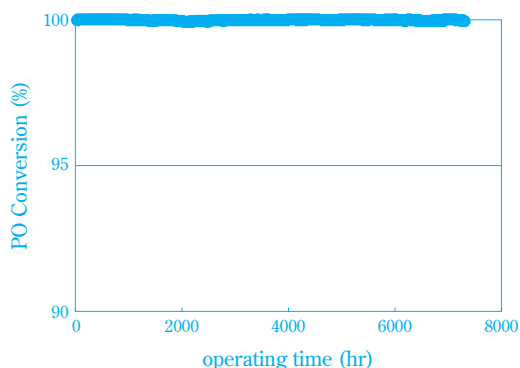


Fig. 8 Plot of operation time vs PO conversion

行った結果、触媒へのカーボン質の析出やシンタリング等は殆ど認められず、触媒性能はフレッシュ品と比較して遜色がないものであった。これらのことから、本ニオブ系触媒はさらに長期間の使用が期待できると思われる。

約1年間におよぶベンチテストにおいて、エンジニアリングデータの取得、触媒寿命や反応液リサイクルの影響に関する確認、製品DPGとTPGの取得といったことなどが行われ工業化技術が確立された。

おわりに

住友化学(株)は自社開発したニオブ系触媒を用いてPOと水を原料とするDPG/TPGのオンパース生産の新技术を開発し、ベンチテストによる検証とブラッシュアップによって工業化技術を確立させた^{16),17)}。

触媒は高活性・高選択性かつ長寿命であり、反応はシンプルな固定床方式であるために安い建設費が期待され、さらに反応熱をスチームとして回収するなどエネルギー消費量の少ないプロセスで構築されている。また本技術は、POと水との原料組成比によりDPGとTPGの生産割合をある程度任意に制御できることも大きな特徴である。

今後はDPG/TPG新製法（オンパースDPG/TPG技術）として、技術ライセンスのプロモーション活動を開始する予定である。

引用文献

- 1) 月刊ファインケミカル, 2011年7月号, 73.
- 2) 月刊ファインケミカル, 2008年7月号, 70.
- 3) “化学プロセス集成”, 化学工学協会編, 東京化学同人 (1970), p.587.
- 4) “2011 China PG Market Research Report”, Shanghai Suntower Business Consulting Co.,Ltd. (2012).
- 5) Global BioChem Technology Americas ホームページ, http://www.globalbiochemna.com/Glycol_Products.html (参照 2014/3/25).
- 6) 化学工業日報, 2012/7/2, p.12.
- 7) (株)日本触媒, 特開昭56-20529 (1981).
- 8) 三井東圧化学(株), 特開昭62-126144 (1987).
- 9) 三菱化学(株), 特開平11-12206 (1999).
- 10) Z. Liu, W. Zhao, F. Xiao, W. Wei and Y. Sun, *Catal. Commun.*, **11**, 675 (2010).
- 11) Zhejiang Huangma Technology, China Patent 101941893-A (2011).
- 12) Tianjin Zhendong Paints, China Patent 101117307-A (2008).
- 13) R. E. Parker and N. S. Isaacs, *Chem. Rev.*, **59**, 737 (1959).
- 14) K. Tanabe and S. Okazaki, *Appl. Catal. A: General*, **133**, 191 (1995).
- 15) K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J. N. Kondo, S. Hayashi and M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4224 (2011).
- 16) 住友化学(株), WO Patent 2013/089271-A1.
- 17) 住友化学(株), WO Patent 2013/168827-A1.



石原 慎二郎
Shinjiro ISHIHARA

住友化学株式会社
石油化学品研究所
主任研究員
(現所属：工業化技術研究所)



篠原 浩二
Koji SHINOHARA

住友化学株式会社
千葉工場
主任技師



吉井 政之
Masayuki YOSHII

住友化学株式会社
石油化学品研究所
主席研究員
(現所属：千葉工場)



村田 誠
Makoto MURATA

住友化学株式会社
先端材料探索研究所
主任研究員
(現所属：人工光合成化学プロセス技術研究組合)



池田 翔子
Shoko IKEDA

住友化学株式会社
石油化学品研究所
研究員