プロピレンオキシドの動向

得 能 祝

旭電化工業(株) 研究所(東京都荒川区東尾久 7-1)

Trend of Manufacture and Demand of Propylene-oxide

Hajime TOKUNO

Asahi Electro-Chemical Co., Ltd. Research Laboratory (Higashioku 7-1, Arakawa-ku, Tokyo)

1 緒 言

プロピレンオキシドが初めて工業化されたのは1931年米国の Union Carbide & Carbon Chem. 社によってであるから、すでに34年になる。今日米国では U.C.C., Dow Chem., Wyandotte Chem., Olin Mathieson, Jefferson Chem. および Celanese の6社で生産されており、その需要量も1957年47,800 t, 1959年68,000 t, 1960年135,000 t (能力167,500 t) 1962年190,000 t と増大してきている^{1)~3)}。このように需要量が急激に伸びたのはウレタン用ポリエーテルの生産量の急増によるもので、今後も年5%以上の伸長率が予想されている^{1), 2)}。

わが国のプロピレンオキシド、プロピレングリコールは昭和34年に旭電化、三井化学、昭和電工が工業化に成功し、ついで36年に旭硝子が、37年にプロピレンオキシドを日本曹達が、また昭和38年に周南化学がそれぞれ生産を開始し、プロピレンオキシドの需要量も昭和34年の1,200 t, 35年2,680 t から39年の32,000 t と増加し、40年の需要量推定40,900 t に対し、6社の現有生産能力合計は60,000~70,000 t に達すると思われる。

参考に世界のプロピレンオキシド生産能力を表-1に示す。

表-1 プロピレンオキシド能力(1,000 t/年)

	米国	日本	英国	西独	仏国	伊国	総計
1962 ³⁾	168.6	15.0	45.0	30.0	12.5	10.0	281.1
1963 ⁴⁾	180	39	45	30	13	20	324

つぎに米国におけるプロピレンオキシドとエチレンオキシドの市場価格の推移(Oil Paint & Drug Reporter より)を表-2に示す。

すなわち米国ではここ10年以上もエチレンオキシドは125円/kg, プロピレンオキシドは115円/kg (いずれもタンク渡し)と価格が安定しているが、わが国では生産過剰のため価格維持が困難な現状である。

原料価格は米国ではエチレンが1960年に98%のものが5 cent/lb(40円/kg)であったが、現在では3.5~5 cent/lbである。またプロピレン(90~94%)は2.25 cent/lb(17.9円/kg)であるから⁵⁾、エチレン価格の約1/2である。一方わが国における両者価格の推移は図-1のとおりで、したがってプロピレンは現在でも米国と相当の価格差があり、エチレンの米国価格の20%upに対し、プロピレンは50%up(純分換算では62%up)になっていることは表-3の示すところである。

図-1 日本におけるプロピレンおよびエチレンの市場価格の推移

表-2 米国におけるプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドの市場価格の推移 (cent/lb)

	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964	1965
プロピレンオキシド	0.175	0.175	0.155	0.165	0.165	0.165	0.155	0.155	0.145	0.145	0.145	0.145	0.145	0.145
エチレンオキシド	0.19	0.19	0.1625	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155

表-3 米国および日本におけるプロピレンおよびエチレンの市場価格の比較 (価格は円/kg)

		1959 年 6 月			1962 年 11 月			1965 年 5 月		
		エチレン	プロピレン	エチレン/ プロピレン	エチレン	プロピレン	エチレン/ プロピレン	エチレン	プロピレン	エチレン/ プロピレン
日	本	97	40	2.41	48	30	1.60	45	27	1.66
米	国	40	20	2.0	40	20	2.0	36	18	2.0
日	本/米 国	2.44	2.0		1.20	1.50		1.27	1.50	

2 クロルヒドリン法について

現在世界のプロピレンオキシドは工業的にはすべてクロルヒドリン法で製造されている。周知のようにプロピレンクロルヒドリンはプロピレンと塩素を水に吸収させてつくられる。

塩素は水中で次亜塩素酸と塩酸の平衡混合物をつくり、次亜塩素酸がプロピレンと反応して α 型および β 型のプロピレンクロルヒドリンとなる⁹⁾。 α 型 (bp 126~127°C) と β 型 (bp 133~134°C) の生成割合は 90:10 であるが、いずれも脱塩酸されればプロピレンオキシドとなる。反応にさいしてプロピレンが遊離塩素と直接接触すると、プロピレンジクロリドが副生し、生成したジクロリドは

塩素溶解度が大きいので、さらに副反応促進の原因となる。この副反応は反応溶液中のヒドリン濃度が大きくなったときにも、塩酸濃度上昇で次亜塩素酸の生成がおさえられ、遊離塩素が増加するために促進される。クロルヒドリン濃度があまり大となると、プロピレンクロルヒドリンと塩素から β , β' -ジクロルエーテルの生成がしだいに増加する。

さらに副反応としてクロルヒドリンの酸化によるクロルアセトンの生成も報じられており^{7), 8)}、クロルヒドリン濃度 4% の操業が好適との報文もある⁹⁾。

プロピレンクロルヒドリンの製造反応はいわゆる気液相反応であるが、基礎的実験⁹⁾によって反応過程の律速はプロピレンの溶解であることがわかっている。すなわちプロピレンと塩素水の反応には反応液のかきまぜが非常に有効で、プロピレン濃度と反応温度はたいした影響を与えない。また塩素水とプロピレンの反応は非常に速く、温度の影響は一次反応の単純な反応速度増加として現われている。

プロピレンクロルヒドリン製造装置としては単塔式¹⁰⁾、複管式¹¹⁾、自然液循環低圧塩素吸引式¹²⁾などがある。Ferrero らは複管式を用いて収率に及ぼすヒドリン

濃度の影響を実験し、ヒドリン濃度 5 g/l 以下で 97% の収率を得ているが、ヒドリン濃度 50 g/l では 89.5% に低下している。ヒドリン濃度 5 g/l のような低濃度では工業上問題にならない。これに対し自然液循環低圧塩素吸引装置では塩素吸収が完全なことから、プロピレンを小気ホウ吹き込みとするため溶解およびかきまぜがよく、さらに過剰のプロピレンを使用して、副生プロピレンジクロリドを水と共沸混合物として過剰プロピレンガスとともに蒸発除去し、過剰プロピレンは回収再使用することにより取り出し、ヒドリン濃度 60 g/l の連続反応で収率 95% が可能である^{9), 13)}。また従来の単塔式または複管式の反応塔では塩素吹き込みに 1 atm 前後の加圧を要し、食塩電解発生塩素はナッシュポンプ (磁製またはチタン製) やブロワーでも充分の加圧ができないため、塩素を硫酸で乾燥して加圧することが必要でまったく不経済であった。自然液循環低圧塩素吸引式装置の採用で世界でも初めて電解発生湿塩素をそのまま使用することが可能になったのである。この特許がさらに広く採用され、原価面にも寄与することを希望するものである。

プロピレンクロルヒドリンを脱塩酸してプロピレンオキシドをうるには、生石灰または消石灰を、普通 10% 石灰乳として使用する。石灰使用量はプロピレンオキシドの完全な回収と反応器の腐食防止のため、クロルヒドリン溶液中の塩酸と脱塩酸で生ずる塩酸の中和必要量の 10~20% 過剰量を使用する。反応は pH 8~9、溶液の沸点で行なわれ、反応の熱源と生成オキシド蒸発のため、直接に水蒸気が吹き込まれる^{10), 14)}。図-2 左は反応器の一例で、I.G. その他の報告で液の滞留時間 15~30 min で約 90% の収率を得ている。この工程での損失は反応中グリコールの生成とプロピレンオキシドに同伴するクロルヒドリンであるが、著者ら^{9), 13), 14)}は反応液と

図-2 プロピレンクロルヒドリンの脱塩酸反応器
(左図 従来の横型反応器 右図 底部網入横型反応器)

水蒸気の接触をより一層良くして、より少ない水蒸気ですみやかに反応させ、生成プロピレンオキシドをよりすみやかに反応圏外に取り出す目的で底部納入横型反応器（図-2 右）を作成し、97% の収率で、水蒸気所要量もオキシドの3～5倍に軽減し得た。また液の滞留時間が短いので装置効率もよい。図-3 は反応器内滞留時間と副生グリコール量の関係、図-4 はクロロヒドリン流出量とデフレグメーター温度との関係である。

図-3 反応器内の液滞留時間と副生プロピレングリコール量の関係

図-4 デフレグメーター出口温度とプロピレンクロロヒドリン流出量の関係

デフレグメーターを出るプロピレンオキシドは水蒸気、クロロヒドリン、ジクロロエーテル、ジクロリド、プロピオンアルデヒドなどを含む。原料にエチレンの混入があればエチレンオキシドが混入するが、量的にはきわめて少量である。粗オキシドはまず粗留して高沸点留分および低沸点留分を除き、つぎにプロピオンアルデヒドを含むプロピレンオキシドを精留して製品とする。この場合の気-液平衡曲線については Othmer 平衡蒸留器を用いての実測値^{9), 13), 15)}があり、計算値とよく一致し、Rault の法則の適用が可能である。

プロピレンオキシドの規格としては JIS も制定されているが¹⁶⁾、ポリエーテル原料として高純度品が一般に製造販売されている。米国におけるポリエーテル用プロピ

レンオキシド規格の一例を表-4 に示す。

昨年6月11日に昭和電工(株)川崎工場のプロピレンオキシド工場で爆発事故が起こり、多数の死傷者が出たことは非常に不幸なできごとであった。事故については通産省の調査報告書も出ているが、操業現場に接近して増設工事を行ないつつ、しかも異常な操業を行なったことが原因である。今回の事故でプロピレンオキシドの製造が非常に危険なような印象を広く与えたと思うが、プロピレンオキシドについては海外においても貯蔵中の事故がただ一度あるだけで、製造中の事故は過去三十数年の歴史中にもかつてなかったことである。

表-5 空気との混合ガスの爆発限界および引火点

	引火点	爆 発 限 界		沸 点
		下 限	上 限	
エチレンオキシド	<-18°C	3 %	80 %	10.7 °C
アセチレン		2.6	77	-75
水素		4	74	-252.6
アセトアルデヒド	-37.8	4.1	55	21.1
エーテル	-45	1.9	48	35
二硫化炭素	-30	1.25	44	43.8
プロピレンオキシド	-37.2	2.5	38.5	34
アセトン	-17.8	2.6	12.8	56.2
ガソリン	-42.8	1.4	7.6	38~204

表-5 でわかるようにプロピレンオキシドの爆発限界はアセチレン、エチレンオキシド、水素、アセトアルデヒドに比べると約 1/2 である。しかし相当広い爆発限界を有するから、その製造、使用にさいしては不活性ガスの配管の配備が必要なことはもちろんである。

3 直接酸化法について

3・1 気相接触酸化法

Union Chimique¹⁷⁾ はアランダム担体の AgO-BaO 系触媒 50 ml 上に、プロピレン 12%、空気 88% の混合気体を 35 l/hr の流速で通し、プロピレンオキシドを収率 18% (転化率 36%、選択率 50%) で得ている。

Gorokhovatskii ら¹⁸⁾ は酸化銀系触媒でプロピレンを 130~260°C、接触時間 0.6~6 sec で酸化すると、生成物は炭酸ガスと水で、オキシドは 0.07% 以下しかできないと報じている。桐生ら¹⁹⁾ は Ag-Fe 系触媒を用い、アリルクロリドをプロピレンに対し 5~10% 混入させて選択率を向上させ、プロピレンオキシドを 16.8% の収率で得ている。ほかにも銀系触媒を用いる特許²⁰⁾ があるが、選択性につき明確な記載がない。

表-4 ポリエーテル用プロピレンオキシドの規格(米国)

水 (%) max	アルデヒド (%) max	酸 (%) 度	全 塩 素 (%)	CO ₂ (%)	不揮発分 (%)	色 APHA	エチレンオキシド (%)
0.015	0.010	0.002	0.005	0.005	0.002	10	0.010

一般にエチレンオキシドの工業的製造に採用されている銀系触媒をプロピレンに適用すると、エチレンの場合以上に燃焼が起こりやすい²¹⁾。したがって今後よほどの進歩改良がないかぎり気相接触酸化法によるプロピレンオキシドの工業化は困難であると考えられる。

3.2 均一気相酸化法

いわゆる部分酸化法である。すなわち酸素に対するプロピレン供給量を大過剰にし、反応器材質には不活性物質または不活性化したものを用い、また反応器中に不活性物質を充テンなどして、反応器の空間容積と接触面積の比率を変えて反応性、選択性の改良を試みている。

C.F. Cullis²²⁾ は炭化水素の部分酸化反応を 3 段階に分け、第 1 段階では水素抜き取りでラジカルができること、また全酸化反応を管理する要因として原料ガス組成、反応温度、反応圧力、容器表面などをあげて解説している。神谷²³⁾は加圧下でステンレス U 字管、パイレックスガラス管などを用い、プロピレン気相酸化の詳細な報告を提出し、加圧気相酸化におけるオキシド、アルデヒドの生成機構を推論している。そのほか多くの均一気相酸化の報文や特許があるが、これらを表-6 に表示する。

均一気相酸化法はアセトアルデヒド、アクロレインのように工業的に有用なものを副生するが、選択率をよくすれば転化率が悪くなり、プロピレンオキシドの収率としては満足しうるものでない。また未反応プロピレン回収のため酸素を用いねばならず、かつ副産物の精製装置、プロピレンの回収設備が必要で建設費が大となり、工業経済規模が大きい弱点がある。さらに副産物のアセトアルデヒドはエチレンからの直接酸化法と競合するので、エチレン、プロピレン価格比の不利な日本ではとも

かくも、豊富で安価な原料プロピレンガスのある米国では、生成する各種酸化生成物を総合的に利用する方法として工業化される可能性はあると考えられる。

3.3 液相酸化法

Escambia Chem. 社^{24)~26)}ではプロピレンを溶解ししかも水と混らない抗酸化性の炭化水素溶媒(たとえば飽和炭化水素やベンゼン)中で、プロピオン酸マンガンに触媒として 150~250°C で、プロピレンと空気または酸素を圧入して液相酸化する方式を発表している。装置の大略は図-5 のとおりで、溶剤および未反応ガスは循環使用する。たとえば 160~180°C, 49.2 atm で反応を行ない、消費プロピレンに対しオキシド 40%, グリコール 20% を得ている。溶液中のオキシドおよび水の濃度をできるだけ低く保つことが肝要で、そのためベンゼンは絶えず反応器とストリッパーの間を循環され、酸化中に生成する酸は中和して加水分解を極力小にする。酸素：プロピレン：プロパンは 1:1:1 がよい。National

図-5 無水の溶剤を使用せるプロピレン液相酸化法

表-6 プロピレンの均一気相酸化の一覧表

	触媒	供給ガス組成 (%)				反応条件			プロピレンの選択率 (%)				文献
		プロピレン	空気	酸素	その他	温度 (°C)	圧力 (atm)	接触時間 (sec)	プロピレン転化率 (%)	アセトアルデヒド	プロピレンオキシド	アクロレイン	
神谷	有機塩化物 (ステンレス管)	64	—	14	プロパン 22	315	3	4.2	13.9	40	34	6	石油学会誌, 5, 573 (1962) 特許公告 No. 1910 (昭和 39 年)
神谷	— (ステンレス管)	65	—	14	プロパン 21	350	4	2.6	12.8	34	24	12	石油学会誌, 5, 18 (1962)
神谷	—	76	—	24	—	315	4			3.7 (反応ガス中)	2.7	0.9	Bull. Japan Petrol. Inst., 5, 13 (1963)
武田製薬	(Fe-Ni-Cr 管)	15	—	2.5	炭酸ガス 82.5	260	80				4.8		特許公告 No. 508 (昭和 39 年)
U.C.C.	—	—	—	12	プロパン 88	500	7	0.6		25	21		Brit., 970,878 (1964)
Bayer	—	45	—	5	不活性ガス 50	440	4	0.5		44	20.5		特許公告 No. 6957 (昭和 39 年)
Linde Air Product	—	68	—	20	プロパン 12	385	4	2		プロピレンオキシド収率 5.9			U.S., 2,530,509 Brit., 643,687 (1947)
Du Pont	—	85	—	15	—	270~360	1	28					U.S., 1,995,991 (1931)
Bayer	—	プロピレン+酸素+水蒸気				400~450	5~10			プロピレンオキシド収率 27			Belg., 623,552 (1963)
Bayer	—	プロピレン+酸素+溶剤				200	1		1.0~1.5		55~60		J. Can. Chem. Engr., 42, 86 (1964)
British Petroleum	radiation	プロピレン+空気				—	—						Brit., 882,863 (1961)
Celanese Co.	—	30	—	3.5	不活性ガス 66.5	450~507	6.7	0.5		プロピレンオキシド収率 11.5 mol%			U.S., 2,689,253 (1954) Brit., 718,603

Research Corp. の特許もあるが同一内容である。

液相酸化法は副生成物の種類が多く、その分離工程も煩雑で、触媒および溶剤の安定性にも問題がある。プロピレンオキシドの収率がエチレンの直接酸化に比べて劣るのは、プロピレンの二重結合の α 位のメチル基の水素が活性化されやすいため副反応生成物が多く、また副生する酸および水のため生成オキシドが加水分解を受けるからである。しかし Escambia の開発研究は相当大規模で工業化試験中であり、その他内外各社も研究を続けており有望を伝えられているものもある。

3.4 二段酸化法

選択率改良の一手段として Kellog Co. の二段酸化法²⁷⁾がある。オレフィンガスを金属塩たとえば $\text{CuCl-HCl-H}_2\text{O}$ 溶液に接触させオレフィン銅配位化合物を生成せしめ、つぎにこれを金属触媒存在下、高压高温で直接酸化させて、オレフィンはオレフィンオキシドに、 CuCl はオキシ塩化物に酸化させるもので、オキシ塩化銅は塩酸で処理して CuCl に再生する。パイロットプラントは 35~210 atm, 200~540°C で操業されており、この方法はオレフィンよりアルデヒド製造の Wacker 法と似ているといえる。

3.5 過酢酸によるプロピレンのエポキシ化

過酸で二重結合をエポキシ化できることは周知である。たとえば U.C.C. の特許²⁸⁾ではプロピレンにアセトアルデヒドモノパーアセテートを使用し、常圧低温の反

応でプロピレンオキシドを収率よく得て、副反応生成物も少ない。しかし過酸化水素が相当高価なことから工業化の採算は困難と考えられていた。

最近米国および英国においてアセトアルデヒドから過酢酸の合成が成功し、その過酢酸を用いてプロピレンのエポキシ化も可能となり、近い将来この方法によるプロピレンオキシドの工業化も考えられるようになった²⁹⁾。

米国の U.C.C. の方法³⁰⁾ はアセトアルデヒドを液相（たとえば酢酸エチル）中で少量のオゾン触媒を用い、酸素または空気酸化してアセトアルデヒドモノパーアセテートとなし、これを熱分解して過酢酸とアセトアルデヒドとし、過酢酸ストリッパーでアルデヒドを分離する。かくて得られた精製過酢酸の酢酸エチル溶液をプロピレンと反応させてエポキシ化を行ない、溶剤および副生の酢酸を回収し、溶剤は循環使用するのである。

英国の Co-urtaulds 社と British Celanese の方法³¹⁾、³²⁾ はアセトアルデヒドを気相で適当な 2 個の反応器中で酸素で二段に酸化し、溶媒（たとえばアセトン）注下の精留塔で過酢酸溶液とアセトアルデヒドアセトン溶液に精留し、第二分留塔でアセトンとアルデヒドを分離し、ともに循環使用するもので、液相法に比べて爆発の危険が少なく、建設費も少ない利点がある。

プロピレンの過酢酸による酸化反応について太田³³⁾は過酢酸およびプロピレンの濃度のおのおのに対し 1 次反応であり、反応速度は溶媒によって異なり、ベンゼン=

表-7 液 相 酸 化 法 の 一 覧 表

	溶 剤 お よ び 触 媒	循 環	供給ガス組成 (%)			反 応 条 件			プロピレン選択率 (%)			文 献
			プロ ピレン	空 気	酸素	温度 (°C)	圧力 (atm)	接触 時間	プロピレン 転化率 (%)	プロピレン オキシド	プロピレン クリコ ール	
Escambia	ベンゼン Mn(OPr) ₂	rec.			—	225	52			26	9.4	U.S., 2,780,634 (1957)
“	ベンゼン アルカリ	“			—	200~225	49.2			32.4	19.2	U.S., 2,780,635 (1957)
“		“										U.S., 2,784,202 (1957)
“	ベ ン ゼ ン	“	85	15	—	180	49.2			38.8		Brit., 917,926 (1963)
“	ベ ン ゼ ン Co(OAc) ₂ PbCO ₃	“	44	56	—	200	53		76	59.8		U.S., 3,071,601 (1963)
National Research	ベ ン ゼ ン A.Ald.Mn(OPr) ₂	“				160~180	49.2			40	20	Brit., 786,301 (1957)
新 宮	ジブチルフタレート シリカゲル Ag ₂ O	gas	79	—	21	180	10	hr 2.5	30	86.1	(Acro- lein 10)	特許公告 No. 759 (昭和 32 年)
新 宮	ジメチルフタレート Cr-Mo-Ag	rec.	75	—	25	200			35	41	(Acro- lein 45)	特許公告 No. 18,662 (昭和 39 年)
新 宮	不 活 性 溶 剤 Ag ₂ O-CuO	“			—	160~180						U.S., 2,985,668 (1961)
森 川	iso-プロパノール、マ レイン酸、アリールアル コール	“	50	—	50	95~115	1~1.5	hr 3	6.5	9	76	特許公告 No. 19,427 (昭和 39 年)
太 田	ベ ン ゼ ン Mn-Naphtharata		90	—	10	190	28.2	min 30	35.1	19.8	4.3	工化, 67, 34 (1964)
Monsanto	A.Ald.		70	—	30	200	29.2	min 4	48	48		特許公告 No. 19,144 (昭和 39 年)
“	A.Ald.CH ₃ COOCH ₃		70	—	30	200	31.7	min 4	48	48		特許公告 No. 17,908 (昭和 39 年)
“	A.Ald. PG-diacetate		70	—	30	230	28.2	min 7	20	44.6		特許公告 No. 27,229 (昭和 39 年)
Distillers	ベ ン ゼ ン	rec.	36.5	—	63.5	167~179	56.3		94.2	3.3	10	Belg., 628,810 (1963)
I.C.I.	H ₂ O ₂ (A.Ald.) Cu(orMn,Ni,Co) Carboxylate				—							Brit., 959,218 (1964)
												Fr., 1,334,158 (1963)
												Fr., 1,323,787 (1963)

四塩化炭素≡酢酸>メチルエチルケトン>アセトン>メタノールの順であり、またプロピレンオキシドと酢酸の反応によるエステル生成副反応の速度定数は主反応の約 1/10 であることを見出した。

過酢酸によるプロピレンオキシドの製造には過酢酸使用に伴う安全設備が必要であり、また過酢酸製造装置が工業経済規模に達することが先決であるが、プロピレンオキシドと同時に生成する多量の酢酸の需要がまかなわれる場合には、この方法は有望な方法といえる。

4 直接酸化法とクロルヒドリン法の比較

両法の原料費を推定値も入れて計算すると表-8 のようになる。

すなわちプロピレンオキシドの場合、直接酸化法の収率を 50% と仮定するとクロルヒドリン法 (収率 80% とし) に対し、米国では原料費が 49.5% なのに、日本では 64% と非常に不利である。このことは直接酸化法の有利な条件としてプロピレン価格/塩素価格が小なることがあるが、米国の 1.0 に対し日本は 1.5 と不利なこ

とからも明らかである。

多年の研究にもかかわらず直接酸化法によるプロピレンオキシドの製造はまだ工業化されていないが、米国では U.C.C., Dow, General Tire, Shell, S.D. などが工業化試験を継続しており、日本その他の国々でも研究されているから、いずれは工業化されるであろう。ただ日本においてはプロピレンが割合高価なことから、製品市場価格の不安定なことが大きな障害になると予想される。

5 プロピレンオキシド需要の動向

前述のように米国の 1962 年の需要量は 190,000 t, 1965 年は 220,000 t と推定され、そのうちプロピレングリコール用が 35%, ポリエーテル用が 55~60% と考えられる。わが国のプロピレンオキシドの需要推定³⁴⁾は表-9 のとおりである。

参考としてプロピレングリコールおよびポリウレタン用ポリエーテルの需要推定³⁴⁾を表-10 および表-11 に示す。

なおポリエーテルはポリウレタンのほかに、潤滑油、作動油あるいは化粧品としても利用されてきている。ま

表-8 日米両国におけるエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの両製造法による原料費の比較

	市 価 円/kg		エ チ レ ン オ キ シ ド						プ ロ ピ レ ン オ キ シ ド					
			クロルヒドリン法			直 接 酸 化 法			クロルヒドリン法			直 接 酸 化 法		
	米国	日本		米 国	日 本		米 国	日 本		米 国	日 本		米 国	日 本
エチレン	36	45	(80%) 0.8 (90%) 0.7	28.8 (25.2)	36.0 (31.5)	(60%) 1.06	38.2	47.7						
プロピレン	18	27							80% 0.96 (85%) (0.92)	17.1 (16.5)	25.7 (24.8)	60% 1.20 50% 1.42 40% 1.80 30% 2.42	21.6 25.5 32.4 43.6	32.5 38.4 48.5 65.2
塩 素	18	18	2.0	36	36				1.5	27.0	27.0			
石 灰	5	5	2.0	10	10				1.5	7.5	7.5			
副 産 物 (EDC)				-9.4 (-4.7)	-9.4 (-4.7)									
合 計				65.4 (66.5)	72.6 (72.8)		88.2	47.7		51.6 (51.0)	60.2 (59.3)		21.6 25.5 32.4 43.6	32.5(60%) 38.4(50%) 48.5(40%) 65.2(30%)

表-9 日本におけるプロピレンオキシド需要量の推移推定 (単位: t)

	1962	1963			1964			1965			1966		
	需要量	需要量	%	前年対比 (%)	需要量	%	前年対比 (%)	需要量	%	前年対比 (%)	需要量	%	前年対比 (%)
プ ロ ピ レ ン グ リ コ ール 用	6,149	7,730	30.4	126	8,850	38.5	114	9,850	24.1	111	10,910	22.5	111
ポ リ エ ー テ ル 用	7,125	17,504	68.4	246	23,000	71.3	131	30,570	74.7	133	37,100	76.3	121
そ の 他 用	150	300	1.2	200	400	1.2	133	500	1.2	125	600	1.2	120
合 計	13,424	25,534	100	190	32,250	100	126	40,920	100	127	48,610	100	119

表-10 日本におけるプロピレングリコール需要量の推移推定 (単位: t)

		1962	1963		1964		1965		1966	
		需 要 量	需 要 量	前年対比 (%)	需 要 量	前年対比 (%)	需 要 量	前年対比 (%)	需 要 量	前年対比 (%)
工業用	ポリエステル樹脂用	4,657	5,383	117	6,150	114	6,900	112	7,700	112
	その他工業用	508	852	168	1,020	120	1,120	110	1,230	110
	小 計	5,165	6,235	121	7,170	115	8,020	112	8,930	111
局 法	歯みがき用	480	504	105	530	105	560	105	590	105
	化粧品用	600	740	123	850	115	940	110	1,030	110
	食品および香料用	215	500	233	600	120	660	110	730	110
	薬品用	110	200	182	220	110	240	110	260	110
	その他用	42	133	300	150	110	170	110	190	110
	小 計	1,447	2,077	143	2,350	113	2,570	109	2,800	109
合 計		6,612	8,312	126	9,520	115	10,590	111	11,730	111

表-11 日本におけるウレタン用ポリエーテル需要量の推移推定 (単位: t)

		1962	1963		1964		1965		1966	
		需 用 量	需 用 量	前年対比 (%)	需 用 量	前年対比 (%)	需 用 量	前年対比 (%)	需 用 量	前年対比 (%)
ウ レ タ ン フ ォ ー ム 用	軟 質 用	6,680	16,664	249	21,450	129	27,920	130	33,000	118
	硬 質 用	190	355	187	900	254	1,800	200	3,000	167
	小 計	6,870	17,019	248	22,350	131	29,720	133	36,000	121
塗 料 用		215	372	173	500	134	650	130	850	130
エ ラ ス ト マ ー 用		40	113	283	150	133	200	133	250	125
合 計		7,125	17,504	246	23,000	131	30,570	133	37,100	121

たプロロニックスおよびテトロニックスは Wyandotte Chem. 社が開発し、わが国でも旭電化が導入し製造している非イオン高分子界面活性剤で、プロピレンオキシドとエチレンオキシドのブロックポリマーである。両者の比率を変えることにより、連続的に任意の HLB を持

つものがつくれるので、きわめて広範囲の用途に適用が可能で低起ホウ性洗剤、固型非イオン洗剤、乳化重合用乳化剤、顔料分散剤、化粧品、医薬用などに広く使用されている。プロピレンオキシドはさらに繊維、デンプン、アルギン酸などのモディファとしての用途があり、*iso*-プロパノールアミン、プロピレンカーボネートなどの原料にもなる。

図-6 は Chem. Abstracts に記載されたプロピレンオキシドの反応、製造および誘導体に関する文献数の推移を示す。1963 年をピークに昨年は著しく減少しているのが目立つ。

プロピレンオキシド誘導体のうち最近著しく注目されてきているのがプロピレンオキシドゴムである^{35)~41)}。

6 プロピレンオキシドゴム

普通のポリエーテルが比較的低分子量で、かつイソシアネートと結合すべき官能基を有するのに対し、プロピレンオキシドを溶液中で高分子量まで直接重合するとゴム状物質が得られる。この場合触媒の種類によって重合生成物は高結晶性、非結晶性または両者の混合物となる。結晶性のポリプロピレンオキシドの構造は *isotactic* であり、非結晶性のものは *atactic* である^{42), 43)}。

この場合プロピレンオキシドのみの高重合物ではゴム

図-6 Chem. Abstracts 中のプロピレンオキシド関係文献数の推移

表-13 エポキシドゴム開発各社の状況

会 社	モ ノ マ ー	触 媒	情 況	特 許
Dow	プロピレンオキシド (+多数の共重合 モノマー)	塩化第二鉄+プロピレン オキシド+水 (または他の金属塩)	研 究 中	U.S., 2,706,181,-182,-189; 2,811,491; 2,844,545; 2,861,962; 2,871,219; 2,873,258; 2,911,377; 2,917,470; 2,933,459; 2,934,505; 3,000,865
U.C.C.	同 上	金属炭酸塩または 金属アルコキシド+水	研 究 中	U.S., 3,031,439
General Tire	同 上	ジエチル亜鉛+水 塩化亜鉛-アルミニウム iso-プロポキシド	パイロットプラント 需 要 試 験	Brit., 893,274;-5
Good year	同 上		パイロットプラント 需 要 試 験	
Dunlop	同 上		研 究 中	
Hercules	エピクロロヒドリン (単独または共重合)	トリ-iso-ブチルアルミ ニウム+水	研 究 お よ び 限 定 需 要 面 試 験	Belg., 579,074 U.S., 3,020,270,-305

表-12 高分子量へのプロピレンオキシドの重合⁴¹⁾

A: -OM-, -OR-, -OH-, -Cl-, -R-, または -H

M: metalatom or metalatom bonded to oxygen

R: alkyl or aryl

触 媒

FeCl ₃ +C ₃ H ₆ O	Pruitt and Baggett ⁴⁴⁾
SrCO ₃ +H ₂ O	Bailey ⁴⁵⁾
ZnCl ₂ +(iso-PrO) ₃ Al	Price ⁴⁶⁾
ZnR ₂ +H ₂ O	古 川 ⁴⁷⁾
AlR ₃ +H ₂ O+acetylacetone	Hercules Powder Co. ⁴⁸⁾

として加硫すると官能基がないので、少量の不飽和エポキシドを加える。ブタジエンモノオキシド、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、2-メチル-5, 6-エポキシ-1-ヘキセンなどである。

現在 General Tire, Goodyear がパイロットプラントで試作品を出しているほか、各社の研究および開発が報ぜられている。

これらプロピレンオキシドゴムの市場開発が予想される理由としては、引張強さ、引裂強さ、耐油膨潤性、低温可撓性、反発弾性および内部発熱性、対オゾン抵抗性および耐熱性などの物理的性質の優秀さがあげられる。そして汎用としてもさることながら、特にモーター架台、車体架台、衝撃防御部品、長靴、ホースおよびチューブなど運輸工業用にまず開発されるであろう。

プロピレンオキシドの光学活性ポリマー、共重合体および重合触媒についてはわが国においても、鶴田^{49)~52)}、古川^{47), 53), 55)}、小森⁵⁶⁾、松井⁵⁷⁾ など多くの報文、報告がある。

前述のようにプロピレンオキシドゴムはプロピレンオキシドに対し加硫のため少量の不飽和化合物、たとえばアリルグリシジルエーテル (AGE) を 6% 加えて共重合する。現在 AGE は Dow と Shell で生産しているが、その市場価格は \$ 2/lb (1,590 円/kg) である。ゆえ

に 1 lb の copolymer の原料価格は 6% の AGE 12 cent と 94% のオキシド 13.63 cent の合計 25.6 cent/lb (203 円/kg) となる。他の汎用ゴムが 25~30 cent/lb であるのに対して原料費のみで略同価格で、相当高価である。しかし AGE が大量生産されて \$ 1/lb となり、オキシドが 9 cent/lb (72 円/kg) になれば、原料価格は 6 cent + 8.46 cent = 14.46 cent/lb となり、プロピレンオキシドゴムが合成ゴムの主要部分を占めることも夢ではなくなる³⁸⁾。

そしてそのためにもプロピレンオキシド直接酸化の工業化の成功が待たれるゆえんである。

(昭和 40 年 5 月 13 日受理)

文 献

- 1) *Ind. Chemist*, **38** Feb., 55 (1962)
- 2) *Chem. Week*, **85** Dec. 14, 53 (1959)
- 3) *Chem. Products*, **26** Feb., 30 (1963)
- 4) *Chem. Age London*, **89** Jan., 12, 85 (1963)
- 5) *Chem. Eng. Progress*, **59** Feb., 32 (1963)
- 6) F. Assigner, "Chemie u. Technologie der Monoolefine" p. 493 (1947); L. Smith, S. Skyde, *Acta. Chem. Scand.*, **4**, 39 (1950)
- 7) V.S. Etlis, L.N. Grobov, *Zhur. Priklain. Khim.*, **32**, 874 (1959)
- 8) A.C. Fyvie, *Chemistry and Industry*, March 7, 384 (1964)
- 9) 得能, 山本, 曾我, 原田, 油化学, **10**, 600 (1961)
- 10) Fiat Final Report No. 874, 5 (1947)
- 11) P. Ferrero, L.R. Flamme, M. Fourez, *Ind. Chim. Bel.*, **19**, 113 (1954)
- 12) 得能, 山本, 日本特許, 277,348; 実用新案登録, 586,667
- 13) 得能, 津富, ケミカル・エージ, **2** Feb., 7 (1963)
- 14) 得能, 山本, 日本特許, 278,881
- 15) 堀, 小林, 藤井, 吉木, 藤井, 東洋曹達研究報告, **9**, No. 1, 10 (1965)
- 16) JIS K-1529 (1964)
- 17) Union Chimique belge S.A., *Belg.*, 592,446 (1960)
- 18) Y.B. Gorokhovatskii, M.Y. Rubanik, *Ukrain Khim Zhur.*, **24**, 63 (1958)
- 19) 桐生, 久米, 日本化学会第 14 年会 (1961), 特許公告 No. 22,559 (昭和 38 年 10 月 24 日)
- 20) F.W. Sullivan, *U.S.*, 2,600,445 (1952); *U.S.*, 2,628,965 (1952)

- 21) O.V. Isayer, *Zhur Obshei Khim*, **29**, 1522 (1959)
- 22) C.F. Cullis, *Chemistry and Industry*, Jan. 6, 23 (1962)
- 23) 神谷, 工化, **64**, 1513 (1961); 石油学会誌, **5**, 18, 398, 573 (1962)
- 24) N.C. Robertson (Escambia Chem. Co.), *U.S.*, 2,780,634 (1957)
- 25) J.H. Gardner, N.C. Robertson (Escambia Chem. Co.), *U.S.*, 2,780,635 (1957)
- 26) J.H. Gardner, C.J. Tewksburg (Escambia Chem. Co.), *U.S.*, 2,784,202 (1957); *Ger.*, 1,043,311 (1957)
- 27) *Chemistry and Industry*, March 7, 384 (1964); Kellog. Co., *U.S.*, 2,649,463 (1953)
- 28) U.C.C., *Brit.* 735,974 (1955)
- 29) R. Landau, R.N. Simon, *Chemistry and Industry*, Jan. 13, 70 (1962)
- 30) *U.S.*, 2,804,473 (1957)
- 31) *Produits Chimiques*, **65**, Mar. 31, 139 (1962); *Chemie-Ing-Techn.*, **35**, Jan., 61 (1962)
- 32) *Brit. Celanese, Brit.*, 900,836 (1962); 特許公告 No. 15,607 (昭和 38 年 8 月 23 日)
- 33) 太田, 東工試年報 (昭和 38 年度) p. 187
- 34) 石油化学工業協会, 需要測定研究会 (昭和 40 年)
- 35) E.W. Madge, *Chemistry and Industry*, Oct. 20, 1810 (1962)
- 36) C.E.H. Bawn, A. Ledwith, *Quart. Rev. London*, **16**, 408 (1962)
- 37) *Chem. Week*, **92**, Jan. 26, 69 (1963)
- 38) *Chem. Week*, **92**, May 18, 39 (1963)
- 39) J.G. Hendrickson, A.E. Gurgulolo, W.E. Prescott, *Ind. & Eng. Chem. Prod. Research & Devel.*, **2**, Sept., 199 (1963)
- 40) *Chem. & Eng. News*, **42**, May 11, 57 (1964)
- 41) G.E. Gruber, D.A. Meyer, G.H. Swart, K.V. Weinstock, *I. & E.C., Product Research & Dev.*, **3**, Sept., 194 (1964)
- 42) C.C. Price, M. Osgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4787 (1956)
- 43) G. Natta, *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956)
- 44) M.E. Pruitt, J.M. Baggett (Dow Chem. Co.), *U.S.*, 2,706,189 (1955)
- 45) F.E. Bailey (U.C.C.), *U.S.*, 3,031,439 (1962)
- 46) C.C. Price, *J. Polymer Sci.*, **34**, 165 (1956)
- 47) J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **32**, 90 (1959)
- 48) Hercules Powder Co. *Bel.*, 579,074 (1959)
- 49) 鶴田, 井上, 吉田, M. Ishimori, *J. Polymer Sci. C.*, **4**, 267 (1964)
- 50) 鶴田, 井上, 吉田, *Makromol. Chem.*, **79**, 34 (1964)
- 51) 鶴田, 井上, 吉田, 横田, *Makromol. Chem.*, **81**, 191 (1965)
- 52) 鶴田, 井上, 横田, 日本化学会第 18 年会 (1965)
- 53) 古川, 三枝, 熊田, 日本化学会第 18 年会 (1965)
- 54) 古川, 三枝, 安久津, *Makromol. Chem.*, **81**, 100 (1965)
- 55) 古川, 三枝, 藤井, 伊勢田, 日本化学会第 18 年会 (1965)
- 56) 小森, 大城, 山本, 日本化学会第 18 年会 (1965)
- 57) 松井, 関口, 栗原, 日本化学会第 18 年会 (1965)

有機金属錯体の化学と応用

萩 原 信 衛

大阪大学産業科学研究所 (堺市東浅香山町 1 丁 145)

The Chemistry of Organometallic Complexes

Nobue HAGIHARA

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

(145, 1-chō Higashiasakayamachō, Sakai, Osaka)

石油化学において現在工業化されている反応の中には有機金属錯体が触媒として用いられるか、あるいは反応中間体として重要な役割を果たしているものがいくつか知られている。たとえば Wacker-Hoechst 法の塩化パラジウム、オキシソ法のコバルトカルボニル、あるいは Ziegler 型触媒などはその代表例といえるだろう。周知のことであるが、このような有機金属錯体が触媒として注目されるようになったのは、まずアセチレンや CO の反応を主体とした Reppe 反応のころに始まり、それが Ziegler 型触媒や Wacker 法のようなオレフィンを主体とする反応の発見によって拍車をかけられ、現在なお盛んにこの方面の研究が続けられて次から次へと新しい触

媒系、新しい反応が報告されている。本節ではこの種の有機金属錯体の化学と応用について書くことになっているが、ほかの節でオレフィンの酸化、高級アルコールの合成、オリゴマーなどこの種錯体触媒を用いる反応が詳記されるので、ここではこれらの応用の背景となる有機金属錯体の化学について概略を述べることにしよう。

有機金属化合物についての本にはどれでもオレフィン錯体の代表例として Zeise 塩という白金のエチレン錯体 $K[(CH_2=CH_2)PtCl_3]$ が出てくるが、これが合成されたのは 1827 年、だから約 140 年も前のことである。そしてこのような白金やパラジウムのエチレン錯体が水で分解するとアセトアルデヒドと金属になるということも相当