イソプレンの製造法に関する研究 (第5報)

エチレンとプロピレンの共二量化反応 (その2)*

安藤 宏**, 猪俣 紀**, 榎本 稔**, 清水 征生**
 西方 宏之**, 雨宮 登三***, 松本 敬信**

Studies on the Manufacture of Isoprene (V)

Codimerization of Ethylene and Propylene (2)*

by Hiroshi Ando,** Osamu Inomata,** Minoru Enomoto,** Yukio Shimizu,**
 Hiroyuki Nishikata**, Tozo Amemiya*** and Keishin Matsumoto**

Summary : The synthesis of 2-methyl-1-butene by the codimerization of ethylene and propylene in the presence of triethyl aluminium (TEA) was studied, using a continuous bench scale pilot plant. For the preliminary experiments, the solubilities of propylene, ethylene and nitrogen in TEA or toluene were determined. The rate of change in selectivities of isopentyl radicals including methyl butenes, differed from that in the previous report. This was because of the fact that the present experiments were carried out in the liquid phase, while the previous ones were carried out in the mixed phase of liquid and gas. The yield of 2-methyl-1-butene was 70~80% through out the first and second reaction stages of codimerization.

1 前 言

トリエチルアルミニウム (TEA) を反応媒体としてエチレンとプロピレンを共重合させ、2-メチル-1-ブテンを合成する反応について研究を行なった。この反応はエチレンとプロピレンを原料としイソプレンを合成する一連の合成工程¹⁾のうちの第1工程であり、第2報²⁾においては小型オートクレーブ (高圧試料容器) を用いる基礎実験の結果を報告した。本報では、実験規模をやや大きくし流通系で反応させた結果について報告する。前報の方式、たとえば第1反応においては TEA がトルエン溶液として高圧試料容器中に約半分入れられており、そこへ圧入されたプロピレンは一部は溶解し、一部は液相上の空間に気相として存在し、気液両相が存在する状態で実験を行なったもので、液相中のプロピレンが反応しても、気相のプロピレンが反応するためには、まず溶解する必要がある、したがって静置した高圧容器内では反応は円滑に進まないと考える。しかし工業装置においては、TEA にプロピレンを溶解した状態で反応管を通す方法が採られることが予想されるので、液相反応として流通系で実験を行なう必要があると考えた。

2 予 備 実 験

2.1 プロピレンの溶解度

プロピレン/TEA モル比 1 として反応させるためには、20%TEA 溶液 1 kg に対して、プロピレン約 74 g を溶解させる必要がある。つぎにこれを加熱する際に、プロピレンの溶解度が減るが、プロピレンの液相濃度の変化を抑えるためには、系をさらに加圧する必要がある。この時必要な圧力値をあらかじめ知るため、プロピレンの TEA に対する溶解度を第1反応

Fig. 1 Solubility of Propane in 20wt% TEA-Toluene Solution (propane g/solution g×100)

脚注 1) 温度において測定しようとした。しかしプロピレンと TEA を加熱すれば両者は反応を起すので、それらを直接に用いることはできない。よって代替物質にて実験を行ない、その結果から前記の圧力値を推定することにした。すなわちプロピレン-トルエンおよびプロパン-20%TEA トルエン溶液系について、それぞれ溶解度測定を行なった。

測定は、高圧試料容器中で所定温度において、それぞれ飽和系を形成させ、つぎに常温に戻してガスを放出させる方法を

* 昭和 44 年 1 月 6 日受理

** 工業技術院 資源技術試験所 (埼玉県川口市寿町)
 Government Resources Research Institute (Kotobuki-cho,
 Kawaguchi-shi, Saitama-ken)

*** 工業技術院 北海道工業開発試験所 (札幌市東月寒)
 Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido

脚注 1) トリエチルアルミニウムとプロピレンとが反応することをいう。

Fig. 2 Solubility of Propylene in Toluene (propylene g/toluene solution g $\times$ 100)

Fig. 3 Solubility of Ethylene in Toluene (ethylene g/toluene solution g $\times$ 100)

あり、エチレン/TEA (またはTAA) モル比 1 を保持するためには 20 atm (ゲージ圧) のエチレン圧が必要かつ十分と考えられる。

2.3 窒素の溶解度

Table 1 Solubility of Nitrogen in 20% TEA-Toluene Solution

30°C		100°C	
atm. at gauge	N ₂ g	atm. at gauge	N ₂ g
1.73	0.032	11.02	0.305
2.61	0.255	14.41	0.175
6.67	0.197	14.80	0.439
8.03	0.324	15.76	0.207
8.61	0.241	19.05	0.488
10.35	0.356	19.34	0.522
13.54	0.252	20.94	0.477
14.80	0.374	21.08	0.388
17.89	0.425	21.85	0.538
18.28	0.397	25.72	0.556
19.05	0.402	27.27	0.816
19.44	0.353	28.08	1.120
20.60	0.478	28.72	1.075
24.37	0.473	30.07	0.588
24.76	0.719		
25.38	0.476		
25.34	0.485		
26.50	0.596		
27.56	0.706		

N₂ g/TEA soln. 100 g

採った。この方法は正確な方法ではないがおおよその溶解度を知る目的には役立った。その結果は Fig. 1 および 2 のとおりで、これらの結果から 20 atm (ゲージ圧) の圧力下では 175°C において液相反応を行なわせることがわかった。

2.2 エチレンの溶解度

第2反応についても上記と同様に、エチレンの第1反応生成物に対する溶解度を測定する必要があるが、第1反応生成物は種々のオレフィンおよびトリアルキルアルミニウム (TAA) を含んでおり、組成が一定していない。よって、この場合には TEA トルエン溶液を用いることにして、30, 60 および 100°C における溶解度を測定した。結果は Fig. 3 のとおりで

窒素の溶解度は直接反応に関係はないが、実際にはトルエンの圧送、TEA タンクの加圧などに窒素を用いるので、その溶解度の温度による変化を確かめておく必要があると考えられた。たとえば、窒素を含む系が 100°C に加熱された場合、常温に比し非常に溶解度が減少するとすれば、窒素が反応管内で遊離し、反応液の流れを乱すおそれがある。したがって 30°C および 100°C において TEA に対する溶解度を測定した結果 (Table 1), 両者間に大きい溶解度の差は認められず、100°C に加熱してもほとんど窒素を遊離しないことを示している。

3 実験装置および実験操作

3.1 実験装置

実験装置の概略図を Fig. 4 に示す。装置の機構として第1反応では原料を油浴にひたされたパイプ中を通す方式をとり、第2反応^{脚注2)}では蒸留塔形式の反応塔 (気ほう塔および充てん塔) をとおす方式をとった。TEA 希釈用トルエンはアルミナ (neo-bead) によって脱水して用いた。またプロピレンは当初はうすい TEA 溶液で洗浄し蒸留してから用いたが、實際上純プロピレンであってほとんどその必要がなかったため、その後はプロピレンはそのまま用いた。第1反応は、カネクロール油浴中にパイプ (4 mm ϕ $\times$ 約 210 m) をひたし、このパイプを用いて流通系反応を行なわせるようにした。原料送入ポンプとしては通常のピストン型ポンプは使用できなかったため、ダイヤフラムポンプを用いた。

第1および第2反応の原料の均一化は電磁かくはんによって行ない、常に空気および湿気に触れぬように注意した。

TEA は水あるいは空気と激しく反応するが、装置材料として通常用いられる金属とは反応しないので、反応装置には軟

1. TEA-toluene mixer
 2. Propylene-TEA soln. mixing tank
 3. Feed tank (1st reaction step)
 4. Feed pump (1st reaction step)
 5. Reaction vessel (1st reaction step)
 6. Reactor of 1st reaction
 7. Cooler
 8. Receiver of 1st reaction products
 9. Feed pump (2nd reaction step)
 10. 2nd reaction tower
 11. Cooler
 12. Receiver of 2nd reaction products
 13. Distillation vessel
 14. Distillation tower
 15. Cooler
 16. Receiver of distillate
- TEA: Triethyl Aluminium
T: Toluene
E: Ethylene
P: Propylene

Fig. 4 Flowsheet of Codimerization Apparatus of Ethylene and Propylene

脚注2) 第2反応とは、第1反応生成物にエチレンを働かせてアルキル基置換反応を行なうことをいう。

銅、銅などの金属でも用いる。本研究の実験装置はほとんど軟鋼製であり、装置容量は、反応液処理量として 20 l/hr である。

3.2 実験操作

a) TEA 溶液の調製 TEA はアメリカ Texas Alkyl 社から購入したボンベ入りのものを用いた。ボンベより金属製パイプを通して窒素圧によってタンクに送入し、そこであらかじめ乾燥したトルエンと混合した。TEA の圧送にはすべて乾燥窒素(うすい TEA で洗い脱酸素もしてある)を用いた。

b) 第1反応原料の調製 プロピレンをボンベからタンクに移すには、まずボンベをさかさまにし、ボンベの底部を暖め、プロピレンを液のまま粗プロピレンタンクの中に送り込む。前述のように、実験当初はこれを精製していたが、プロピレンの純度が高く、ほとんど精製の必要はなかった。いったんタンクに貯えたプロピレンは、つぎにこれと 20% TEA 溶液を一定量ずつ調合タンクに入れてかくはん混合し、貯蔵する。これをダイヤフラムポンプで油浴中の反応管に送る。

c) 第1反応 プロピレンと TEA の反応は、両者の混合物が反応管中を通過する間に進行する。第1反応の温度調節は油浴の温度調節によって行なった。ただし温度測定は油浴および反応管内の両者について行なった。反応の進行状況を解析するために、反応管の5ヵ所より分析試料を採取した。

d) 第2反応 第1反応工程から出た生成物はいったん貯蔵所に集め、これを第2反応の原料として均一化するためかくはん混合した。さらに必要に応じてこれに第2反応に必要なコロイドニッケル触媒を含有させるために、塩化ニッケルを加えた。第2反応原料はダイヤフラムポンプにて第2反応塔へ送られる。その間にエチレンを流路中に加える。このエチレンはフローメーターを通して送入量を測り加減した。第2反応塔は第1反応管と異なり、短いもので十分であった。第2反応生成物はいったん冷却し、第2反応受蔵所に貯え、ガス成分を除いてから液を次の蒸留にまよす。

e) 蒸留工程 第2反応生成物を蒸留し、2-メチル-1-ブテンを分けとり、残りの TEA を第1反応工程に戻して再使用した。

4 実験結果

エチレンとプロピレンの共二量反応は、第1反応と第2反応を連続して行なうことが実際的と考えられるが、本研究では両反応を反応解析に便利であるように、2段階に分けて行なっている。第2報²⁾と同じく第2反応はニッケル触媒³⁾を除いては大きい問題点はないので、本報でも主として第1反応について述べることにする。

反応は 140~200°C の温度範囲にて行ない、プロピレン/TEA モル比は約 1:1 の比で行なった。モル比 6:1 の反応も行なったが、装置の面からさらに高圧とすることができなかった。反応系は反応管を通る TEA-トルエン溶液中にプロピレンが溶解不十分の状態であり、流れが不規則で滞留時間も正確でなく気液混相の反応となるので、データとして正確なものでなかった。

4.1 反応時間および反応温度

a) プロピレンおよびエチル基の消費 TEA 1 モルに対

Fig. 5 Rates of Consumption of Propylene and Ethyl Radical at 150°C

Fig. 6 Rates of Consumption of Propylene and Ethyl Radical at 160°C

リエチル基の消費の割合が多い。プロピレンがほとんど消費され、これ以上消費されない限界に来て、エチル基はなお減少の傾向を示している。プロピレン/TEA のモル比が 1 であり、両者が完全に反応するのみであれば、エチル基の消費は原料中のエチル基の 1/3 を消費するのみであるはずであるが、反応温度高く、反応時間が長ければ 2/3 以上が消費され、たとえば 200°C の反応では反応後のエチル基残量が 1/3 以下となっている。これはエチル基がイソペンチル基など目的生成物以外の副反応に消費されることを示している。

なおプロピレンとエチル基の和が 100% に達していないのは、プロピレンをあらかじめ TEA に混合したとき、TEA 中に存在したアルミニウムハイドライドがプロピレンと常温で反応し、プロピル基となったも

しプロピレン 1 モルを加えて反応させた場合、プロピレンおよびエチル基の残留量と滞留時間(反応時間)の関係を Fig. 5~8 に示した。プロピレンは反応温度が高くなるに従って早く消費され、200°C では 5 分以内でほとんど反応してしまう。エチル基の消費もプロピレンの消費と同様の傾向を示している。しかしいずれの場合でもプロピレンの消費よ

Fig. 7 Rates of Consumption of Propylene and Ethyl Radical at 180°C

Fig. 8 Rates of Consumption of Propylene and Ethyl Radical at 200°C

Fig. 9 Yields of *i*-C₄ at 150°C and 180°C

Fig. 10 Yields of i -C₃ at 160°C and 200°C

の,あるいは TEA 中に混在したブチル基などに原因する。

b) i -C₃ の収率 i -C₃ (i -ペンチル基+メチル プテン類) の反応温度あるいは反応時間による収率の変化を Fig. 9 および 10 に示した。これらの結果によれば, プロピレン/TEA モル比 1 の場合, 反応温度のいかにかわらず, 最終的にはほとんど同程度である。すなわち反応温度 160, 180 および 200°C において i -C₃ の収率は最終的にはいずれも 50% に達する。ただしそれに達するのに 200°C では 5 分, 160°C では約 1 時間を必要とした。このように i -C₃ の生成は反応温度の上昇とともにその速度が大きくなる。その生成曲線は, プロピレンあるいはエチル基の消費曲線と対称関係の形をとっている。なお 150°C 以下の反応温度では, i -C₃ の収率が 50% に達するには短時間内ではできない。

c) 生成物の分布 i -C₃ のほかに副生成物をもあわせ

Fig. 11 Distribution of Components on the Product at 160°C

Fig. 12 Distribution of Components in the Product at 180°C

Fig. 13 Distribution of Components in the Product at 190°C

て, 反応時間と生成物組成 (C 数の%) の関係を示すと, Fig. 11~13 のとおりである。160°C では 60 分, 180°C では 30 分, 190°C では 15 分で, それぞれプロピレンの比率がほぼ 0 となる。これによると反応温度にかかわらず副生物の生成状況はほとんど変わらず, この点よりみれば, 高温のほうが反応速度が大きいので有利のようにみえる。しかし本報告の結果は, 分析方法として充てんカラムを用いたガスクロマトグラフを使用したので, C₆ 以上の成分の定量が正確に行なわれていない。そのため副生物は少なく示されており, とくに C₆ 以上の成分が多く生成する 190°C のほうが, その程度は著しい。すなわち反応速度が大きいほうが必ずしも有利であるとは言えない。

c) i -C₃ の選択率 Fig. 14 は第 1 反応における i -C₃ の選択率を, プロピレンをベースとして計算した結果を示したものである。簡潔にするため反応温度 160°C および 200°C の場合のみを示したが, 180°C のものは両者の中間の値を示した。これらの曲線は第 2 報におけるものとは異なっている。すなわち第 2 報では, 反応時間 30 分の場合には上向きの曲線となっているが, 本報ではすべて下向きの曲線となっている。これは高圧試料容器 (オートクレーブも同様) では反応液上部にプロピレンが気体として存在し, それが徐々に溶解し反応するために, その溶解速度が律速となるという結果のためと考えられるのに対し, 本報のように液相反応ではそのような律速段階がないので, 反応速度が大きくなると考えられる。なお選択率が時間とともに低下することは, TEA にプロピレンが付加する反応が最初にかかることを示している。

Fig. 14 Selectivities of i -C₃ at 160°C and 200°C

Fig. 15 Yields of i -C₃ and Byproducts from Ethylene and Propylene as Materials

4.2 2-メチル-1-ブテンの収率

プロピレンとエチレンか

らの 2-メチル-1-ブテンの生成における第 1 および第 2 反応を通じて, 2-メチル-1-ブテン (3-メチル-1-ブテンおよび 2-メチル-2-ブテンを含む) および副生物の生成比率がどのようになるかを, 物質収支の形で示したものが Fig. 15 である。図によれば, プロピレン+エチレンの 77% が 2-メチル-1-ブテンに変化する一方, 23% が副生物になったことになる。なお TEA 1 kg を使用したときの各オレフィン別の収支を Table 2 に示した。

Table 2 Olefin Balance on the Basis of TEA 1 kg

1st Reaction Condition			
Temperature (°C)	160	190	160
Time (min)	20	5	15
Propylene/Al Mole Ratio	1	1	3.212
2nd Reaction Condition			
Temperature (°C)	100	100	100
Ethylene/Al Mole Ratio	1	1	1
Propylene (feed) (g)	75	114	272
Ethylene (") (g)	78	139	211
Propylene (recycle) (g)	294	254	912
Ethylene (") (g)	167	97	35
2-Methyl-1-butene (g)	121	172	341
Byproducts (g)	31	82	142

5 結 言

エチレンとプロピレンから TEA を用いて共二量化反応によって 2-メチル-1-ブテンを生成させる反応を、小型連続式反応装置を使用して実験した。それらの結果は第2報に述べた結果とほぼ同様であったが、第1反応における *i*-C₃ の選択率が時間とともに低下することが異なった点であった。第1および第2反応を通じて原料（エチレン+プロピレン）に対し 70~80% の収率で 2-メチル-1-ブテンを得ることができた。

本研究は日本揮発油株式会社との共同研究によって行なったものであり、同社の多数の方々の援助を得た。ここに厚く感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) 雨宮, 安藤, 馬場, 黒川, 猪俣, 西方, 榎本, 肥沼, 日化第 10 年会講演 (京大) (1957).
- 2) 安藤, 猪俣, 榎本, 清水, 西方, 雨宮, 石油誌, 11, (7), 528 (1968).
- 3) 安藤, 猪俣, 榎本, 清水, 雨宮, 石油誌, 12, (5), 356(1969).

国内ニュース

白灯油下げ続く 石油製品は依然としてさえない。これは昨年 10 月に精製設備の新增設分が操業を始めて以来、供給過剰傾向が目立ってきたうえ、暖冬の影響で白灯油、重油など暖房用油種の需要が著しく鈍化した結果、在庫のだぶつきがひどくなってきたためである。特に暖房用の需要が多い白灯油は 3 月にはいつてからの寒波にもかかわらず、大阪の業者間転売物の相場が 1 kl 当たり 7,000 円の大台を割ったほか、東京では特約店卸が 1 ヶ月前に比べ 200 円方統落した。このほか重油は東京でやや下げ、大阪でも弱い。このため業界では通産省の行政指導による自主減産をしたいとの意向が強まっている。白灯油は 3 月にはいつてから二度にわたり大雪をもたらした全国的な寒波で、さすがに需要が上向いた。例年 2 月に比べ 30% も減る 3 月の国内販売量がほぼ 2 月並みにとどまったと推定されている。しかも暖冬が続いたため国内需要に見切りをつけた石油各社が在庫圧迫を減らすため輸出を積極的に伸ばし東南アジア諸国へ出している。同業界によると灯油の輸出量はこれまで月間 1 万 kl 程度が普通だが、2 月の輸出実績は 48,000 kl にのぼった。これは平均より多かった 1 月の輸出実績と比べても 2.7 倍にも増えている。輸出先はほとんどが東南アジア諸国で、電灯が普及していない国でランプ用に使ったりするほか、ジェット燃料用の需要も多いという。業界筋によると、海外市場の確保に有利な外資系各社にこうした輸出の動きが活発で平常は全く輸出していないところも、大口の輸出を行なっているという。重油も昨年 10 月の新增設分の実動以来、完全な供給過

剰で関東地方を中心に弱い。C 重油は各社とも販売意欲がおう盛で、東京では特約店卸に値くずれも現れている。ただ関東地方では日本石油精製の定期修理に伴いやや需給バランスが好転し、3 月上旬には 4,000 円を切っていた業者間転売相場が 4,200~4,400 円程度に持ち直してきたが、流通段階では抜本的な対策が取られない限り再び悪化する可能性が強いとみている。また関西の業者間転売相場は 4,400 円前後で弱含んでいる。しかも大口需要の電力向けの値上げ交渉も先行きむずかしく、C 重油の相場には悲観材料が多い。このほかガソリンは新增設による供給圧迫が強く、各社とも販売に力を入れている。メーターセールス制度に支えられているが、業者間転売物は 36,000 円程度でじり貧ムードにおおわれている。プロパンガスも弱含み。

(日本経済 3/28)

路線トラック専用給油所網一光石油が配置 一光石油販売(本社名古屋市, 社長矢野孝幸氏, 資本金 2 億円)は路線トラックの長距離運行がふえているため、太平洋岸と裏日本の主要国道沿いにわが国初めての路線トラック専用の大型サービスステーション網を配置することを決めた。路線トラックは駐車に広いスペースをとるため、専用の給油所はこれまであまりつくられていない。同社はこれの仙台、藤枝、安城(3月1日オープン)の長距離線トラック専用サービスステーションの成績がよいので、今年中に宇都宮、沼津、岡山、下関の 4 ヶ所に増設するほか、さらに、2,3 年内に表日本と裏日本の主要国道沿線に合計約 30 ヶ所設ける方針を決めたもの。

(日本経済 3/21)