論文

プロピレンの気相酸化によるプロピレン オキシドならびにアルデヒド類の生成*

— ステンレス U 字管による反応 —

神 谷 佳 男**

Formation of Propylene Oxide and Aldehydes by the Oxidation of
Propylene under Pressure—In a Reactor of Stainless Steel U-Tube*

by Yoshio Kamiya**

Oxidation of propylene with small amount of oxygen was carried out at temperatures ranging from 330 to 370°C and pressures below 5 kg/cm² gauge, using a stainless steel U-tube reactor. At temperatures above 330°C the oxidation reaction took place easily under pressure and the reaction products were found to be mainly composed of acetaldehyde, propylene oxide, acrolein, and allyl alcohol, along with gaseous products such as carbon monoxide, carbon dioxide, methane and ethylene. The relative proportion of products of acetaldehyde, propylene oxide, and acrolein changed only slightly with changes in reaction conditions, although there existed an optimum pressure at which the maximum yield of products was obtained. The optimum pressure varies a little with temperatures and space velocities. At temperatures ranging from 330 to 370°C and at space velocities ranging from 350 to 3,500 1/hr and pressures below 5 kg/cm², the maximum yields of propylene oxide and acetaldehyde were obtained. For example, when a mixture of 65% of propylene, 21% of propane and 14% of oxygen was oxidized at conditions of 350°C, S.V. 1,400 and pressure of 3 kg/cm², the product yield was as follows: —12.8% conversion of propylene; acetaldehyde 34%, propylene oxide 24%, acrolein 12%, allyl alcohol 5%.

1 緒 言

プロピレンを空気または酸素により酸化し、プロピレンオキシドまたはアクロレインを生成する反応は、工業的にきわめて興味ある研究対象であり、したがって種々の酸化方法¹⁾により多数の研究が行なわれている。固体触媒を用いる気相酸化方法では現在のところプロピレンオキシド²⁾を好収率で生成することはむずかしいとされているが、アクロレイン^{3), 4), 5)}についてはかなりの好結果が得られることが認められている。

均一系におけるプロピレンの気相酸化反応については、少量のプロピレンオキシドを得たという特許^{6), 7)}があるが、プロピレンオキシドの収率が低く、反応条件の影響は明らかでない。プロパン⁸⁾の場合については連鎖反応の典型的な例として多くの研究が発表されており、減圧下でも加圧下でも反応が進行し、メタノールおよびアルデヒド類を主成分とするケミカルスが得られることが認められている。プロピレンを酸化した場合には、加圧下においてはじめて反応が起るが、プロパンの場合とはまったく異なった機構により反応が進行するものと考えられ、したがって生成物の性質もまったく異なると考えられる。

筆者^{9), 10)}はプロピレンの酸化反応について種々検討を行なった結果、酸化反応を加圧下に気相において不足量の酸素を使用

して行なえば、300°C 以上の温度で酸化が容易に進行して、酸化生成物としてプロピレンオキシド、アセトアルデヒド、アクロレイン、およびアリルアルコールなどのケミカルスを好収率で生成することを見いだした。オートクレーブを用いた静的方法¹¹⁾による実験結果の概要についてはすでに報告したとおりである。

本報においては、ステンレス製 U 字管式反応装置により流通法で酸化を行なった場合における反応温度、圧力、流量等の反応条件がケミカルスの生成量ならびに一酸化炭素などの生成ガス量におよぼす影響について検討することを目的とした。

2 実験方法

2.1 試 料

原料プロピレンはプロピレン 75%, プロパン 25%, エタン 0.1~0.2% のものを主として使用した。酸素は市販品を用いた。

2.2 酸化反応装置

気蓄器 A (内容積 800 cc) に一定の混合比に調製した原料ガスを充てんし、気蓄器 B (内容積 600 cc) を A と反応筒の間に置き、A と B の間の弁を調節して B および反応筒内の圧力が反応中終始一定に保たれるようにした。原料ガスは A から B をへて U 字管型反応筒に送られて酸化され、反応ガスは約 40°C に加温した減圧弁を通過後ボールフィルター付洗浄ビンにより水洗され、ガスメーターにより容積測定後排出された。

* 昭和 36 年 10 月 23 日受理 石油学会第 4 回 研究発表講演会 (昭和 36 年 9 月 26 日) にて発表

** 東京大学工学部燃料工学科 The University of Tokyo

使用したU字管は内径 8mm、長さ 300mm のステンレス管 (SUS 27) を曲げたもの (曲率半径 28mm) である。ウッド合金をいれたステンレス製ビーカーにU字管をいれ、ビーカーをフラスコヒーターにより砂浴によって加熱した。U字管を熔融金属浴中に浸セキした部分の全長は約 10cm であったが、U字管の内壁温度と金属浴中央部の温度 (反応温度) との温度差が 5°C 以内の部分の全長は約 8cm であったので、有効反応容積を 4cm³ とした。なお、使用したU字管は加工したままのもので内面の研磨は行なわなかった。

2.3 酸化生成物の分析

分析はすべてガスクロマトグラフィーにより行なった。試料の採取は減圧弁の出口近くで行なった。反応後のガスは若干量の水蒸気を含むため、室温に冷却すると一部凝縮してケミカルスを吸収すると思われるが、この損失は無視した。アセトアルデヒド、プロピレンオキシド、アクロレイン、アリルアルコール、などの定量は 2m の DOP カラムを用い、40°C または 50°C において、ヘリウム流速 40 cc/min または 30 cc/min の条件で分析を行なった。DOP カラムによってはアクロレイン、プロピオンアルデヒド、アセトン等の分離が困難であるため、本実験において示したアクロレイン分は若干の不純物を含むものと考えられる。また、DOP カラムによってはプロピレンオキシドとメタノールの分離を行ないえないが、トリアセチンカラム (2m, 100°C) による分離によってメタノールはほとんど生成しないことを確かめた。トリアセチンカラムによる分析によっても、ホルマリンが反応圧の高い場合を除いては微量しか生成しないことが確かめられた。図 1 に DOP カラムによるガスクロマトグラムの一例を示す。

プロピレン、プロパン、エチレンおよび炭酸ガスの定量は、反応ガスを 4.7m のアセトニルアセトン-S カラムにより、室温においてヘリウム流速 30 cc/min の条件で分析を行なった。この実験により C₂-炭化水素の定性を行ないえなかったため、シリカゲルカラム (2m, 50°C) による分析を行ない、反応により生成した C₂-炭化水素はエチレンであることを確認した。また C₄-炭化水素の分離をアセトニルアセトン-S カラムで行ないうが、その結果によると、C₄-炭化水素の生成量は反応圧が高い場合ほど多くなるが、ケミカルスの生成量が最大とな

図 1 ガスクロマトグラム (D.O.P.)

図 2 ガスクロマトグラム (アセトニルアセトン-S)

図 3 ガスクロマトグラム (活性炭)

る反応圧では、反応ガスに対して 0.2% 程度に過ぎないことを確かめた。アセトニルアセトン-S カラムによるガスクロマトグラムの一例を図 2 に示す。

酸素、一酸化炭素、メタンの定量は 1m の活性炭カラムを用い、50°C においてヘリウム流速 30 cc/min の条件で分析を行なった。ガスクロマトグラムの一例を図 3 に示す。

プロピレン、プロパンおよび酸素の消費量ならびに酸化生成物の生成量は、反応前後におけるガスの容積変化とガス分析結果により計算した。

3 実験結果および考察

反応温度を 330°C 以上にすると、反応圧 5 kg/cm² 以下で十分に酸化反応が進行し、ある反応圧でケミカルスの生成量が最大となったが、その量は反応温度によりあまり変化しなかった。数 10 hr 反応管を使用した後では、340°C 以下の反応温度においてはケミカルスの生成量に経時変化の傾向があることを認めたが、350°C 以上の反応温度では 200 hr 以上使用した後も経時変化の傾向をほとんど認めなかった。

350°C における実験結果の一例を図 4 に示す。常圧において反応を行なった場合には、ケミカルスの生成をほとんど認めないが、反応圧を増加していくと、おもな反応生成物であるアセトアルデヒド、プロピレンオキシドならびにアクロレインの生成量は急激に増加し、ゲージ圧 3 kg/cm² において最大値を示すが、さらに反応圧を増加すると今度は急速に減少をはじめることが認められる。図 1 でアセトアルデヒドの手前のピ

350°C, S.V. 1,400 l/hr
原料ガス組成 プロピレン 65%, プロパン 21%, 酸素 14%

図4 反応圧がケミカル生成量におよぼす影響

350°C, S.V. 1,400 l/hr
原料ガス組成は図4と同じ

図5 反応圧と反応率および容積変化率

ーク (C_4 -炭化水素とエチレンオキシドと考えられる)は、反応圧に比例して増加していく傾向がある。

プロピレン、および酸素の反応率は図5のようになり、ゲージ圧が 3 kg/cm^2 以上の場合には、反応率はプロピレン 13%、プロパン 2~3%、酸素 95% である。図4に示した実験結果と比較すると、ゲージ圧が 2 kg/cm^2 以下では酸化反応は不十分にしか進行しないが、 3 kg/cm^2 以上ではだいたい同じ程度に酸化が進むことが明らかである。したがって、ゲージ圧 4 kg/cm^2 以上になるとアセトアルデヒド、プロピレンオキシド等の生成量が低下するのは、その他のケミカルスを生成する反応が起る割合が高くなるためと結論することができる。

350°C, ゲージ圧 3 kg/cm^2 , S.V. 1,400 で反応を行なった場合、反応したプロピレンに対するおもなケミカルスの収率

350°C, S.V. 1,400 l/hr

原料ガス組成は図4と同じ

図6 反応圧が生成ガス量におよぼす影響

350°C, S.V. 1,400 l/hr

原料ガス組成は図4と同じ

図7 反応プロピレンの炭素分布

(mol %) は次のようである。

アセトアルデヒド 34% アクロレイン 12%
プロピレンオキシド 24% アリルアルコール 5%

一酸化炭素、炭酸ガス、メタン、エチレン等の生成ガス量は図6に示すようであり、いずれもゲージ圧 3 kg/cm^2 で最大となるが、炭酸ガス以外の生成ガス量は 2 kg/cm^2 以下の反応圧では少量に過ぎない。

反応圧と反応により消費されたプロピレンの各種生成物への炭素分布を計算した結果を図7に示す。アセトアルデヒド、プロピレンオキシドおよびアクロレインを生成する反応の選択率は、反応圧が低い場合のほうが高いが、一酸化炭素または炭酸ガスを生成する反応とメタンまたはエチレンを生成する反応は、ゲージ圧 3 kg/cm^2 まで増加し、それ以上の圧力下ではそれぞれ約 20%, 4% となりほぼ一定の値となる。これらの結果から判断すると、アセトアルデヒド、プロピレンオキシド、ア

330°C, S.V. 700 l/hr
原料ガス組成は図4と同じ

図8 反応温度の影響-1 (330°C)

370°C, S.V. 700 l/hr
原料ガス組成は図4と同じ

図9 反応温度の影響-2 (370°C)

クロレイン以外のケミカル(脚注1)を生成する反応は 3 kg/cm²以上の圧力下では急激に増加していくはずである。

反応温度の影響を検討するために、330°C および 370°C において実験した結果をそれぞれ図8および図9に示す。いずれの場合においても、アセトアルデヒド等のケミカルの生成量はある反応圧において最大となることを示している。330~370

脚注 1) ホルマリン, C₄-炭化水素なども少量ではあるが同様に反応圧が高くなるほど生成しやすい。しかし、相当の部分は液状生成物の生成によるものと考えられる。液状生成物は無色でカルボニル基を有する。

350°C, S.V. 350 l/hr
原料ガス組成は図4と同じ
図10 ガス流速の影響-1

350°C, S.V. 3,500 l/hr
原料ガス組成は図4と同じ
図11 ガス流速の影響-2

°C の範囲では、アセトアルデヒド、プロピレンオキシドおよびアクロレインの最大生成量は反応生成ガスに対してそれぞれ 3.1%, 2.2%, 1.0% 前後であって、反応温度が高い場合のほうがやや大きい値を示すがたい同様であることが認められる。しかし、生成量が最大となる反応圧は、反応温度が高い場合ほど低圧側に移行する傾向があることに注目する必要がある。

ガス流速の影響を図10、図11に示す。空間速度が 350 か

ら 3,500 の範囲では、350°C、ゲージ圧 2~4 kg/cm² の条件において、アセトアルデヒド、プロピレンオキシド等の最大生成量は流速が大きい場合のほうがやや少なくなるがほぼ等しく、生成量が最大となる反応圧は空間速度が小さい場合ほど低圧側に移行する傾向にある。しかし、S.V. 9,000 で実験を行った場合には、ゲージ圧 5 kg/cm² 以下ではケミカルの生成量はきわめて少量であった。

原料プロピレンとしてプロピレン純度 94% のものを使用した場合には、ケミカルの生成量はつぎのようになり、プロピレン純度が低い場合と比較するとかなり高い値を示す。

反応条件

350°C, S.V. 1,400, ゲージ圧 3 kg/cm²

原料ガス組成

プロピレン 81%, プロパン 5%, 酸素 14%

反応生成ガス中のケミカル濃度と収率 (mol%)

アセトアルデヒド 3.4% 34%

プロピレンオキシド 2.6% 26%

アクロレイン 0.9% 9%

プロピレン反応率 11.3%

一酸化炭素生成量 3.9% (対原料ガス mol%)

プロピレンの純度が高くなると、プロピレンの反応量が多くなるために、ケミカルの収率はあまり変化しないようである。

以上のような実験結果によると、主要な反応生成物であるアセトアルデヒド、プロピレンオキシド、アクロレインの生成量の相対的比率は、反応条件によってあまり変化せず、その絶対量に無関係にほぼ一定であるようにみえる。また、アセトアルデヒドの生成量が最大となる反応条件ではケミカル以外の他の生成物、すなわち、一酸化炭素、エチレンおよびメタン等も最大に近くなることが認められている。このように、反応温度、圧力、流速等に無関係に、また反応の進行度が不十分であっても、副反応の割合が多くなっても、アセトアルデヒド等のケミカルその他の生成量の変化が同様な増減の傾向を示すことは、これらの酸化生成物が一つの反応様式から導かれる同系列の反応生成物であることを推定させる一つの根拠となるであろう。

プロピレン純度が高い原料を用いると、アセトアルデヒド等のケミカルの生成量が大になり、これに伴って一酸化炭素の生成量が増加するが、パイレックス管¹⁰⁾を反応管として使用すると同様な傾向が明らかに認められる。

本反応がラジカル連鎖反応であることは、反応管内に充テン物をつめると反応開始温度が上昇することなどの理由によって明らかであるが、ホルマリンの生成がきわめて少ないこと、メ

タノールがほとんど生成しないことが反応機構を推定する場合の一つの重要な示唆をあたえているものと考えられる。本実験のようなステンレスU字管を用いた反応では、パイレックス管¹⁰⁾を用いた結果と比較すると、若干の wall effect があることが認められるので、反応条件の影響についてのさらに詳細な検討は、後報において行なう予定である。

4 総 括

プロピレンの酸素による気相酸化反応をステンレスU字管を使用して流通法により実験を行ない、つぎのような結果を得た。

(1) プロピレンを加圧下に不足量の酸素によって酸化すると、アセトアルデヒド、プロピレンオキシドを主成分とし、アリルアルコール、アクロレインを含むケミカルスを生成する。これらのケミカルスを生成するには最適反応圧が存在し、最適反応圧以下では反応の進行が不十分であり、最適反応圧以上では副反応が起る割合が多くなって生成量は減少する。最適反応圧は反応温度およびガス流速によって若干変化する。

(2) プロピレンオキシド、アセトアルデヒドならびにアクロレインを生成する反応の選択性は、反応圧が低いほど良好である。一酸化炭素、炭酸ガス、メタン、エチレン等を生成する反応の選択性は、最適反応圧以上の圧力ではあまり変化しない。

(3) 反応温度 330~370°C (S.V. 700), S.V. 350~3,500 1/hr (350°C) の範囲では、最適反応圧において生成するケミカルの生成量はほぼ等しい。

(4) 反応温度 350°C, S.V. 1,400, ゲージ圧 3 kg/cm² の条件でプロピレン 65%, プロパン 21%, 酸素 14% の混合ガスを酸化した場合には、プロピレンの反応率 12.8% であり、ケミカルの収率 (mol %) はつぎのようである。

アセトアルデヒド 34%, プロピレンオキシド 24%, アクロレイン 12%, アリルアルコール 5%。

文 献

- 1) 松浦, 高圧ガス, 25, 103 (1961).
- 2) たとえば桐生, ほか, 石油誌, 4, (3), 190 (1961).
- 3) U.S. 2,847,475.
- 4) Belg. 568,481.
- 5) 新宮, ほか, 石油学会第3回研究発表会 (1960).
- 6) U.S. 2,689,253.
- 7) U.S. 2,530,509.
- 8) たとえば Sattenfield, C.N., et al., *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1001 (1954); Newitt, D.M., Thornes, L.S., *J. Chem. Soc.*, 1656 (1937).
- 9) 神谷, 安東, 日化第 14 年会 (1961); 工化, 64, 1513 (1961).
- 10) 神谷, 安東, 石油学会第4回研究発表会 (1961).