《シリーズ》生産プロセス改変の動向をさぐる 〔第2回〕

前回の「主として環境汚染防止に対する配慮」につき、今回は「主として副生物に対する配慮」として2つのテーマを取りあげました。今後、さらに種々の観点からのプロセス改変の動向をさぐるため、このシリーズを息ながく続けて行きたいと考えていますので、会員の皆様の誌上参加を大いに歓迎します。ふるってご投稿下さるようお願いします。

編集 久保田 宏*・伊香輪恒男**
高松武一郎***・篠原 弘之****

主として副生物に対する配慮

オレフィンオキサイド製造プロセスの最近の動向[†]

渡 辺 芳 久**・野 尻 直 弘**

はじめに

オレフィンオキサイドの生産量は、表1に示すように年々着実に増加しており、今や主要な石油化学製品の地位を占めるにいたっている。近年の石油化学工業の急激な発展は、主としてスケールメリットの追求によって達成されており、主要石油化学製品の製造プロセスの変換は大型化のメリットを最も享受し得る方向に進行してきた。しかしながら工業規模の巨大化にともない環境汚染が無視し得ない重要な問題となり、環境保全に対する配慮が今後のプロセス変革に対する最大の要因となりつつある。そこでオレフィンオキサイドの製造プロセスについても今後はスケールメリットの追求と同時にプロセスのクローズド化の方向に製法転換の努力がなされるものと思われる。

ところで、オレフィンオキサイドの製造法に関してはすでに多くのすぐれた総説¹⁾があり、反応機構、特許面などからの詳しい説明が行なわれている。そこで本稿ではオレフィンオキサイド製造プロセスの現状と、環境問題を考慮した今後のプロセス改変の動向について簡単に述べてみたい。

1. 酸化エチレン

酸化エチレン（以下EOと略記）はかつてはクロルヒドリン法で工業的に製造されていたが、EOの需要が

表1 日本および米国の酸化エチレン、酸化プロピレンの生産量推移 (単位: 千トン/年)

日 本	品 目	1967年	1968	1969	1970	1971	1972
	酸化エチレン	159	177	216	304	334	342
	酸化プロピレン	65	68	78	108	124	145
米 国	品 目	1964年	1965	1966	1967	1968	1969
	酸化エチレン	981	993	1056	1047	1191	1447
	酸化プロピレン	258	274	323	369	435	534

日本: 石油化学工業協会
米国: U.S. Tariff Commission

* Hiroshi Kubota (正会員) 東京工業大学 資源化学研究所

** Tsuneo Ikawa (正会員) 東京工業大学 化学工学科

*** Takeichiro Takamatsu (正会員) 京都大学工学部 化学工学科

**** Hiroyuki Shinohara 三菱油化(株) 中央研究所

† 昭和49年6月14日受理

†† Yoshihisa Watanabe, Naohiro Nojiri 三菱油化(株) 中央研究所

増加するにともない、スケールメリットの大きい直接気相酸化法に置きかわったことはよく知られている。クロロヒドリン法では反応物と同量の塩素を消費し、用途の少ない塩化カルシウムを副産することが交替を早めた原因であろう。一方、直接気相酸化法はエチレンと酸素から理論的には目的生成物である EO のみを得ることが出来、また副生物も炭酸ガスと水がほとんどであることから、現在環境問題から強く求められているクロードプロセスを指向している。従って直接酸化法は最も理想的なプロセスと考えられ、EO の選択率* 向上が今後も環境問題の解決、経済性の両面から最大の焦点であり、研究もこの一点に集中されていくものと思われる。

直接酸化法は、古く 1931 年 Le Fort²⁾ が銀触媒の使用によりその可能性を提案し、1947 年 Cambron³⁾ が過剰酸素の存在下で 55% の選択率を得たのを契機に本格的な工業化へと発展した。その後触媒に関し多くの検討がなされたが、ついに銀以上に有効な触媒は見出されておらず、現在我が国で工業的に実施されているプロセスも全て銀を触媒とするものである。

EO の選択率を向上させる努力は主として触媒面から数多くなされているが、触媒としては銀以外に良好なものが無く、反応ガス中に微量のハロゲン化物を導入させる例^{4,5)}、触媒中にバリウムなどの添加物を加える例⁶⁾などが選択率、収率** の向上策として知られている。しかし前者は活性を低下させ、後者は活性は増加させるが選択率は向上しないなど望ましくない面がありその使用には限りがある。本反応は転化率を上げると選択率が大幅に低下し、逐次反応の防止と完全酸化反応にともなう発熱の除去が選択性の向上に大きな影響を持っている。そこで研究の大半も、転化率を上昇させるために銀粒子を微細に担体上に分散させ活性点を増すと同時に、担体の細孔径のコントロールならびに熱伝導性の改良により選択性を上げるという方向に向けられている。調製法と担体によりこれをある程度解決しているのがシェル社⁷⁾、SD 社で、例えば SD 社の特許⁸⁾では酪酸銀と酪酸バリウムを原料とし、細孔径が 10μ 以上の担体を使用し 250°C 、転化率 25% で選択率 73% を得ている。さらに考慮すべきことは触媒のライフで、銀を微細に分散しても、銀自体は大変凝集し易い性質をもち反応中に反応の活性点が減少するのを防止する工夫が必要であり、バリウム塩の添加はこの点でも効果があるとされている⁹⁾。現在までの知見では以上の要求を満たす担体としては、酸性が無く比表面積 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下で細孔径も 10μ 内外のアランダムなどの多孔性担体が好きで使われている。

* 本文中に使われている選択率は 選択率 = (生成したオレフィンオキサイド/反応した原料オレフィン) $\times 100(\%)$ を表わす。

** 本文中に使われている収率は モル収率 = (生成したオレフィンオキサイド/送入した原料オレフィン) $\times 100(\%)$ を表わす。

図 1 Shell 法フローシート（酸素酸化法）

最近の進歩で注目し値するのは銀ケチドから触媒を作る方法⁹⁾で、銀は黒鉛状の構造配置を一部保っており、転化率が 50~80% で選択率 80~90% を達成するという。これも触媒の銀の構造に着目したものであるが、工業触媒として考えると、構造の安定性すなわちライフの面で問題があると思われる。この点が解決されれば EO の製造プロセスに画期的な進歩が見られることになる。その他銀以外の成分を添加して収率を向上させる試みも続けられておりネオジウムを添加して転化率 28% で選択率 73% を得ている例¹⁰⁾もある。

現在の工業プロセスには空気酸化法と酸素酸化法があり、前者は数段の反応器で、後者は反応ガスを再循環させることによりエチレン転化率を 100% にし共に選択率 70 mol % 程度を達成している。空気酸化法と比較して、酸素酸化法では炭酸ガス除去設備を必要とするが、副反応器およびその吸収塔が不要なため設備費が安く、純酸素のコストが大型化により低下したこととあいまって特に製造能力が大きくなるほど有利であると言われ、最近の大型プラントは酸素酸化法の採用が多くなっている。図 1¹¹⁾にシェルのフローシートを掲げる。エチレンを大過剰にして酸素の転化率を上げる方式である。反応ガスは銀触媒を充填した固定床多管式反応器を通り、冷却後 EO 吸収塔に送られ生成した EO を水に吸収させる。吸収塔からのガスは一部系外に放出し炭酸ガスを除去した後コンプレッサーにより反応器に再循環させる。EO はストリッパ、分離塔で分離され精留塔で精製して繊維グレードの製品となるが、大部分は分離塔から水和反応器に直接送られエチレングリコールとして出荷される。

以上、EO の製造プロセスとしては現在の直接酸化法をしのぐ画期的な新プロセスの出現は当分期待し難く、現在の直接酸化プロセスをより理想的なものに近づける努力が、触媒、プロセスの両面から今後も地道に続けられていくものと思われる。また将来の無公害プロセスへ

図2 Kellogg 法フローシート

の指向としても現状では最も可能性の大きい方向であると判断される。

2. 酸化プロピレン

2.1 クロルヒドリン法¹²⁾

EOでは駆逐されたクロルヒドリン法は、依然として酸化プロピレン（以下POと略記）の製造法の主流である。その理由は、プロピレンでは直接酸化法がエチレンの場合ほど容易ではなく、POの最高収率は現状でも25%程度であり他に競合プロセスが存在しなかったことがあげられる。クロルヒドリン法では反応は、

の3段階で進行し、クロルヒドリン製造工程では、

クロロジプロピルエーテルが2%程度副生する。結局PO収率は86~90%でありかなり良好な製法である。上記副反応の制御に対する注意が必要で、プロピレンと塩素の接触と、クロルヒドリン濃度の上昇は悪い結果をもたらすため水で希釈して反応を行なわせている。一方ケン化工程ではプロピレンクロルヒドリンが完全に反応しないと、後続のPO蒸留塔で水と共沸し損失となるの

で水和の速度に注意する必要がある。さらにPOをうまく除去しないとアルカリが存在するためプロピレングリコールに転化してしまう危険性がある。プラントは上記諸点に注意して運転されるが、PO 1tあたり1.5tの塩素と、1.1tのCaOを消費し、副生するCaCl₂の廃水からの除去と0.1t生成するクロル化物の処理など環境保全面からの要求が厳しくなった昨今、その対策費も無視できない。結局、塩素による装置の腐食問題なども含めて現在最も製法転換の望まれているプロセスの一つであろう。

2.2 電解法

塩素の消費とCaCl₂の副生がクロルヒドリン法の弱点であったが、これをクロズドプロセス化したのが電解法であり今日に適合し得るプロセスの一つと考えられる。ここでは消費されるのはプロピレン、水および電気エネルギーだけであり、塩素源、アルカリ源としてのNaClは酸化のキャリアーとして作用し系内で再生される。陽極では、

陰極では、

なる反応が起り、全体として

という反応で水と電気エネルギーとプロピレンからPOと水素を得るものである。Bayer社、Pullman社から多くの特許が提出されている。POの収率、副反応抑制の条件などは通常のクロルヒドリン法と同様で、POの収率80~90%、有機塩素化合物の副生が10%程度である。陰極での水素発生は電流効率はほぼ100%と言われる。プロセスのフローシートの一例を図2¹³⁾に示す。

Bayer社の特許¹⁴⁾では電解槽はポリアクリロニトリル繊維の隔膜を使用し、陽極にはルテニウム酸化物をチタン上に被覆したものを、陰極にはステンレススチールを使用する。プロピレンは電解槽陽極室の底部から送入され、陽極付近でクロルヒドリンとなり隔膜を通して陰極室へ流れる電解液にともなわれて陰極付近でPOとなる。生成POの一部は陰極で発生する水素気流中に入り、残りは液に含まれて流出する。POを分離した液は再び電解槽に戻されるが、副生する有機塩素化合物のため塩素が消費されるので少量のNaClを補給する必要がある。一方、液のpHはこのため上昇するので、塩酸の少量添加が不可欠である。そのため副生塩素化合物

* 以下α-, β-プロピレンクロルヒドリンをCH₃CH(OH)CH₂Clで代表して示す。

を燃焼して塩酸を得、pH 調整に使うという提案もある。電解法では廃水量も少なく生物処理できるという。従来有機工業プロセスとしての電解法は大型化によるスケールメリットが小さく、建設費、電力費も大きいことから魅力が無いと考えられてきたが、PO の例では工程も簡単となり、電解塩素の値上りが予想されることと、塩化カルシウムの副生がなく環境汚染問題から現在強く要請されているクロズドプロセスの一つの方向を目指すものとして注目してよいと思われる。特に本法はその発展として酸化ブテン、酸化スチレンへの適用も可能であり、最近の特許¹⁵⁾によると酸化スチレンでは収率が80～94%に達する。

2.3 直接酸化法

EO と同様に PO の製造にも最も理想的なプロセスが直酸法であり現在は収率が低い実用化の妙味がうすいが、将来の中心的な工業プロセスの候補として今後も開発の努力が続けられるであろう。エチレンと異なりプロピレンでは α 位にメチル基があるため酸化条件ではその水素引き抜きが起りやすく、アクロレインなどにくらべ PO の生成が困難であるといえる。気相法と液相法の二つが研究されており前者は Bayer¹⁶⁾、UCC¹⁷⁾ で盛んに検討され、加圧下 450～550°C の比較的高温で反応させ PO 収率は 25% どまりで副生成物が多い。EO に良い結果を示したケテン化銀から作った触媒¹⁸⁾ は PO にも有効で収率 20～30% が報告されている。液相法は 5 気圧以下無触媒または触媒存在のもと、200°C 以下で反応が行なわれており、エスカンピア法¹⁹⁾ が著名である。一般に液相法では溶媒の選択が重要であるが、この方法ではプロピオン酸マンガ触媒、ベンゼン溶媒中で PO 40%、グリコール 20% の収率を得ている。

2.4 共酸化法

この方法は前述した液相酸化法、次に述べるハイドロパーオキサイド法と同じ発想で、自動酸化がパーオキシラジカルによるオレフィンの酸化反応と考えられるので、反応系で容易にこのラジカルを生成する物質を共存させ円滑に PO を得ようとするものである。SD 法¹⁹⁾ は共酸化剤として二級アルコールを選び、たとえばイソプロパノールを無水フタル酸中でプロピレンと接触させ PO とアセトンを得、生成ケトンに再水添して原料系に戻すものである。次に述べるハルコン法がスチレン又はイソブテンとの併産で、これらを再水添して原料系に戻すと高価になるため併産法としているのとよい対照をしている。

2.5 有機過酸化物による酸化法

2.5.1 ハイドロパーオキサイドによる方法 現在クロルヒドリン法に対抗して工業化も行なわれ、最も注目されているプロセスである。これはハルコン社の Landäü が第 7 回国際石油会議で発表²⁰⁾ し大いに世の

注目を集めたことは未だ記憶に新しい。ハイドロパーオキサイドとプロピレンの反応で PO が得られることは以前から知られていたが、反応速度が遅く選択率も良好ではなかった²¹⁾。ハルコン法ではモリブデン酸塩を触媒とすることにより速度、収率ともに大幅に改良し工業化を可能ならしめた。現在イソブタンまたはエチルベンゼンをパーオキサイド源とするプロセスがそれぞれ稼動しており、日本でも 4 社の合併で日本オキシラン社が設立されエチルベンゼン法で PO を生産する予定になっている。エチルベンゼン法では、

という 3 段のプロセスでスチレンを併産する。イソブタン法では ϵ -ブタノールまたはその脱水によるイソブテンを併産する。1t の PO に対しスチレン 1.8t、 ϵ -ブタノールでは 2.5t が生成する。直接酸化法が技術的に困難とされている現在では、塩素を消費するクロルヒドリン法にくらべ環境問題などの点から大変すぐれた方法といえよう。ただし併産法がもつ本質的な問題は、両生成物の需要バランスの安定確保が難しいということ、この点の解決が要求される。

2.5.2 過酢酸による方法 これは有機酸が PO とほぼ等モル副生するので、アセトアルデヒドを過酸原料とし酢酸を得るプロセスが必要などの関係から妥当である。現在 1 段法²²⁾ と 2 段法²³⁾ が報告されており、日本ではダイセルが 2 段法を工業化している²⁴⁾。

過酸あたりの選択率は 90% 以上でむしろ副生酸の需要が工業化の可否に影響するといわれており、ハルコン法と同様併産物に大きな供給能力をもつ会社では有望な方法と考えられる。

需要の増大と環境汚染防止面からの要請は今後ますます直接酸化法を有利なものとすると考えられ、オレフィンオキサイドの製造プロセスは最終的には直接酸化法への転換を目指していくであろう。すでに EO では直酸法はコスト的にも他法よりすぐれており、工業的に実施されているから、今後はいかに選択率を高めて完全にクローズプロセス化するかを目指して、触媒、プロセスの改良がなされていくと思われる。一方 PO に関しては現行法は依然クロルヒドリン法であり、技術的な困難さから直酸法への移行はすぐには実現しそうにない。したがって、当面は環境問題その他から、不要物を極力排出しないプロセスを作り出す方向に努力が集中されるものと思われる。そのような観点から既に一部稼動を開始したハルコン法、過酢酸法のごとき併産プロセスも、併産物の需要が確保される場合には有望なプロセスであろう。一方電力コストや大型化のメリットが薄いことから、従来軽視されていた電解クロルヒドリン法が、塩素コストの上昇と、クローズプロセスとして見直されてきたことから、今後検討に値するプロセスであると思われる。

- 1) a) 奥村義道：石油と石油化学，8 (11)，65 (1964)
b) 川島利和：世界の化学工業，1，May 22 (1967)
c) 北島道俊：石油誌，12 (11)，840 (1969)
d) 今村寿一：石油誌，10，860 (1973)；15，947 (1973)；16，1058 (1973)；17，68 (1974)
- 2) Le Fort, T. E.: Fr. 729,952
- 3) Cambon, A.: U. S. 2,426,721
- 4) Carbide & Carbon: Brit. 518,823
- 5) McBee, Hass, Wiseman: *Ind. Eng. Chem.*, 37, 432 (1945)
- 6) Carbide & Carbon: U. S. 2,238,474
- 7) Shell: 日特開 昭 47-11467
- 8) SD: 日特公 昭 49-7798
- 9) *Chem. Eng. News*, Nov. 20, 22 (1972); *European Chem. News*, April 13, 18 (1973); E. T. Blues, D. Bryce-Smith, *Chem. Commun.*, 1970, 699 (1970)
- 10) 東レ: 日特開 昭 48-8714
- 11) *Hydrocarbon Processing*, 48 (11), 180 (1969)
- 12) Gait, A. J.: "Propylene and its Industrial Derivatives", p. 274, Ernest Benn, London, 1973
- 13) Pullman: U. S. 3,288,692; 日特公 昭 41-18499
- 14) Bayer: Brit. 1,176,649; 1,176,669; 1,223,452
- 15) U. S. S. R., 370,190; 376,366
- 16) Bayer: 日特公 昭 39-6957
- 17) UCC: 日特公 昭 39-8509
- 18) Escambia: U. S. 2,784,203
- 19) SD: U. S. 3,251,862
- 20) Landau, R. et al.: 7th World Petroleum Congress, P. D. No. 18, (1967) Mexico; Halcon: Belg. 657,838; Fr. 1,421,285
- 21) Brill, W. F.: *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 141 (1963)
- 22) Celanese: Brit. 900,836
- 23) ICI: Brit. 963,430
- 24) 皆川源信: 化学工業, 21, 1077 (1970)

接触式アクリルアミド製造プロセスの開発*

大 塚 英 二**・高 橋 達**
松 田 藤 夫**・橋 本 順 義**

は じ め に

近年，化学業界では公害防止規制強化にともなって，製品および製造法の無公害化を進めており，特に公害問題解決の道として，クローズプロセスの開発が望まれている。プロセスのクローズ化は生産プロセスの全面的変換によらなければならない，一般に新しいプロセスの

開発は新しい触媒の発見によって可能となるものである。アクリルアミド製造プロセスにおいても，従来の硫酸法から新しい接触水合法への転換がクローズプロセスの開発を可能ならしめ，大きな話題となっている。

アクリルニトリルを硫酸で加水分解して，アクリルアミドを製造する従来の方法では，アクリルアミド硫酸塩を経由するので，高純度のアクリルアミドを得るためには，複雑な諸工程を必要としている上に，多量の硫酸を副生するという問題がある。これに対して，接触水合法で選択率良くアクリルニトリルから直接アクリルアミド

* 昭和 49 年 7 月 3 日受理

** Eiji Otsuka (正会員), Toru Takahashi, Fujio Matsuda and Nobuyoshi Hashimoto (正会員)
三井東圧化学 (株) 総合研究所