プロピレンの加圧過酢酸化によるプロピレンオキシドの合成^{*1}

(昭和41年1月7日受理)

今村 寿一^{*2}・石岡 領治^{*3}・佐藤 章八^{*3}・太田 暢人^{*2}

プロピレンと過酢酸の加圧反応（酢酸溶媒）につき研究し、反応温度 20～50℃ では高収率でプロピレンオキシド (PO) が得られることを認めた。

エポキシ化の速度はプロピレンおよび過酢酸の濃度に関して 1 次であり、30℃ における反応速度定数は $5.0 \sim 5.2 \times 10^{-3} \text{ l/mol} \cdot \text{min}$ であった。また活性化エネルギーは 12.8～10.2 kcal/mol であった。

本反応における主な副反応は PO の酢酸によるエステル化反応であるが、この反応の速度定数はエポキシ化速度定数の 1/6～1/10 であり、活性化エネルギーは 6.3 kcal/mol であった。それゆえ、収率よく PO を得るには反応温度 40～50℃ が望ましいことを認めた。

エポキシ化反応に有効な触媒は見当らず、また本反応の溶媒としては酢酸、ベンゼン、四塩化炭素がすぐれており、メタノール、アセトンなどではエポキシ化速度が低下した。これらの溶媒効果は、プロピレンの溶解度と溶媒による水素結合に基づく過酢酸の活性化あるいは不活性化によって説明された。

1 緒 言

前報¹⁾に報告したようにプロピレンと過酢酸の常圧無触媒反応では高選択率でプロピレンオキシド (PO) が得られる。本反応の欠点は反応速度が小さいことであるが、この問題は反応温度の上昇や触媒の使用によっては解決しなかった。しかし、常圧反応では反応液中のプロピレン濃度がかなり低いので（前報¹⁾図3参照）、加圧反応による反応速度の増大が期待できる。そこで加圧反応の速度論、溶媒の影響などについて検討を行なったので結果を報告する。

2 実験方法

2.1 実験装置および操作法

反応器：不銹鋼 (SUS 32) 製 300 ml 容電磁カキマゼ式オートクレーブ。

酸化実験方法：

加圧法 (I)：プロピレンを SUS 32 製マイクロポンプ（外径 6 cm，長さ 12 cm）に液状で所定量採取し、反応開始点において液状で一度にオートクレーブに送入する方法。

加圧法 (II)：過剰のプロピレン（理論量の 4～5 倍量）をマイクロポンプに採取し一定温度に保ち、反応開始点においてポンプの気相部とオートクレーブ気相部を接続し、常に一定プロピレン圧で反応を行なわせる方法（定圧法）。

本報の実験はいずれも過酢酸溶液 200 g を用い、カキマゼ速度 600 rpm で行なった。また反応中一定時間毎に少量の反応液を採取して過酢酸、PO、およびプロピレングリコールの酢酸エステル (PGE) を定量した。

2.2 原 料

3.2 で使用したメタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、四塩化炭素はいずれも市販特級品をそのまま使用した。

その他の原料については前報¹⁾参照。

2.3 分析法

前報を参照のこと。

3 実験結果および考察

3.1 プロピレンと過酢酸の加圧反応の速度

3.1.1 過酢酸初濃度の影響 過酢酸初濃度 10～20 wt%，反応温度 30℃ で過酢酸の 1.5 倍モルのプロピレンを供給して、加圧法 I により実験を行ない、過酢酸初濃度と反応速度の関係を求めた。結果は図 1 のとおりで、過酢酸変化率曲線は過酢酸初濃度と無関係に全く同一であった。

3.1.2 反応温度の影響

A 不等圧実験（加圧法 I）：原料過酢酸濃度を 15 wt%，プロピレン量を過酢酸使用量の 1.4 モル倍として反応温度 30～50℃ で反応を行ない図 2 の結果を得た。

図 2 から明らかなようにこれらの実験では、過酢酸反応率 100

図 1 過酢酸初濃度の影響

○：20 wt%，×：15 wt%，□：10 wt%
 反応条件 { 反応温度 30℃
 過酢酸：プロピレン=1：1.5 (モル比)

*1 本論文を「プロピレンオキシド製造に関する研究（第 5 報）」とする。

*2) Juichi IMAMURA, Nobuto OTA 東京工業試験所：東京都渋谷区本町。

*3) Ryoji ISHIOKA, Shohachi SATO 昭和電工株式会社石油化学研究所：東京都大田区原町。

1) 今村，石岡，佐藤，太田，工化，69，1454 (1966)。

図2 加圧法 I 実験における反応温度の影響

○: 30°C, ×: 40°C, △: 50°C
 —: 過酢酸変化率, ---: PO 選択率 (過酢酸基準),
 - · - ·: PGE 選択率 (過酢酸基準)
 反応条件: 過酢酸初濃度 15 wt%,
 過酢酸: プロピレン = 1:1.4 (モル比)

% 近くでも PGE 生成反応以外の副反応は少なく数%以下にすぎないが, PGE 選択率は過酢酸変化率の増大とともに増加していくことが認められる。また, 反応温度の上昇 (40°C 以上) や反応時間の増大は PO+PGE 選択率の若干の低下をもたらしているが, これは前報に記した副反応の生起によるものであろう。

B 定圧実験(加圧法 II): プロピレン圧を常に一定 (ゲージ圧 7~8 kg/cm²) とし, 過酢酸初濃度 15 wt%, 反応温度 20~50°C で実験を行ない図 3 を得た。また, 図には記さなかったが PO, PGE の選択率は加圧法 I の場合と同様な結果を示した。

図 3 と図 1, 2 を反応温度 30°C で比較すると, 初期反応速度は加圧法 I の方が少し大きい, 時間の経過とともに定圧法の反

図3 定圧法における反応温度の影響

反応条件: 過酢酸初濃度 15 wt%, プロピレン圧 8 kg/cm²

応速度の方が大きくなる。プロピレン初濃度は図 1 の実験では約 3.03 mol/l (過酢酸初濃度 15 wt% のとき), 図 2 では約 2.83 mol/l であり, 定圧法実験では飽和溶解量は 2.52 mol/l であるが (表 6 参照), 溶解が十分速くないため反応開始時における液中プロピレン濃度は図 1, 2 の実験より小さく, そのため初期速度がおそくなるものと考えられる。時間経過とともに定圧法の方が反応速度が大きくなるのは, 加圧法 I ではプロピレン濃度が次第に減少するが定圧法では減少しないためである。

3・1・3 エポキシ化反応速度式 エポキシ化反応の速度式は次式で示される。

$$dx/dt = k[C_3H_6]^m[CH_3COOOH]^n \quad (1)$$

定圧法においては反応液中のプロピレン濃度一定と考えられるから, 過酢酸初濃度を N_{PA} とすれば (1) 式は

$$dx/dt = k'(N_{PA} - x)^n \quad (2)$$

と書ける。そこで 30°C で定圧法実験 (ゲージ圧 7.5 kg/cm²) を行ない表 1 の結果を得た。この結果から $\log dx/dt \sim \log (N_{PA} - x)$ 線図を求め (図 4) $n=1.0$ を得た。3・1・1 の実験結果も $n=1.0$ を支持する。なお, 反応時間 2.5 時間目以降で図 4 のプロットが乱れるが, 図上微分の誤差の介入が大きくなるのと, 反応時間が増大すると PGE が蓄積し, その過酢酸酸化のような副反応が寄与するようになること, 液中プロピレン濃度が多少変化することなどのためであろう。

以上の結果より (1) 式は (3) 式のように書ける。

表 1 30°C におけるプロピレンのエポキシ化速度 (定圧法)

時間 (hr)	過酢酸濃度 ($N_{PA} - x$)		$dx/dt \times 10^3$ (mol/l/min)
	(wt%)	(mol/l)	
0	15.00	2.071	
0.5	11.03	1.522	15.64
1.0	8.04	1.110	11.42
1.5	5.92	0.817	8.28
2.0	4.35	0.601	6.11
2.5	3.32	0.458	4.04
3.0	2.55	0.352	2.98

注 反応はプロピレン圧 7.5 kg/cm² (ゲージ圧) で行なった。

a) $t-x$ 曲線を図上微分して求めた。

図4 反応次数の決定

$$dx/dt = k [C_3H_6]^m [CH_3COOOH] \quad (3)$$

$$\therefore \log \frac{dx}{dt} - \log [CH_3COOOH] = \log k + m \log [C_3H_6] \quad (4)$$

この式から m を求めるため 30°C において加圧法 I によりプロピレンのエポキシ化反応を行ない表 2 を得た。なお、表 2 においてプロピレン濃度を求めるためプロピレン反応量と過酢酸反応量は等しいと仮定したが、反応温度 20~50°C においては前報に報告したようにプロピレンの過酢酸によるエポキシ化と PO のエステル化以外の反応は無視でき、物質収支の例 (表 3) から過酢酸とプロピレンの反応量は当量であることが認められている。

表 2 の $\log dx/dt - \log [CH_3COOOH] \sim \log [C_3H_6]$ の関係は図 4 のとおりであり、 $m=1.0$ である。

表 2 30°C におけるプロピレンのエポキシ化速度 (加圧法 I)

時 間 (hr)	反応圧 ^{a)} (kg/cm ²)	過酢酸濃度 (wt%) (mol/l)		反応量 ^{b)} (mol)	反応液中の プロピレン 濃度 ^{c)} (mol/l)	dx/dt $\times 10^3$ ^{d)} (mol/l/min)	$k \times 10^3$ ^{e)} (l/mol·min)
0	10.5	14.51	2.003	0	2.016		
1	4.3	7.50	1.036	0.188	1.193	6.25	5.06
2	3.4	5.49	0.758	0.242	0.935	3.62	5.11
3	2.7	4.27	0.589	0.274	0.783	2.31	5.01
4	2.4	3.46	0.478	0.296	0.676	1.67	5.17
5	2.0	2.85	0.394	0.312	0.603	1.22	5.14

注 92% プロピレン 20 g (純プロピレン含有量 0.438 mol), 過酢酸-酢酸液 200 g (194 ml) 使用した。

a) ゲージ圧を示す。

b) 過酢酸減少量を反応量とした。

c) 反応液中のプロピレン濃度は、使用プロピレン量 (0.438 mol) から気相部 (容積約 120 ml) のもの、および反応量をさし引いて求めた。なお、気相部と液相部のプロピレン純度 (プロピレン対プロパンの存在比) は等しいこと、反応液の比重は反応中変わらないことを仮定した。

d) $t-x$ 曲線を図上微分して得た。

e) $m=1$ として計算した。

表 3 エポキシ化反応における物質収支の一例

原 系	生 成 系
過酢酸反応量 0.367 mol	PO 生成量 0.315 mol
プロピレン反応量 0.365 mol	PGE 生成量 0.041 mol
反応条件：反応温度 30°C, 過酢酸濃度 15 wt%, 反応時間 3 hr, 定圧法	

以上の結果を総括すると速度式は (5) 式のように表わされる。

$$\frac{dx}{dt} = k [C_3H_6] [CH_3COOOH] \quad (5)$$

ただし、 $k_{30^\circ C} = 5.0 \sim 5.2 \times 10^{-3}$ (l/mol·min)

3・1・4 エポキシ化速度定数および活性化エネルギー (2) 式 ($n=1$) を用い 3・1・2 の B に示した定圧実験の速度定数を計算し表 4 を得た。

表 4 定圧酸化における速度定数

時 間 (hr)	$k'_{20^\circ C}$ (min ⁻¹)	$k'_{30^\circ C}$ (min ⁻¹)	$k'_{40^\circ C}$ (min ⁻¹)	$k'_{50^\circ C}$ (min ⁻¹)
0.5	7.3×10^{-3}	10.27×10^{-3}	1.81×10^{-2}	3.46×10^{-2}
1.0	"	10.29 "	1.82 "	3.47 "
1.5	"	10.13 "	"	3.61 "
2.0	$6.8 \times "$	$10.17 \times "$	$1.87 \times "$	"
3.0	$7.0 \times "$	"	$1.92 \times "$	"
平均	7.0×10^{-3}	10.2×10^{-3}	1.86×10^{-2}	3.51×10^{-2}

次に表 4 の結果からエポキシ化の活性化エネルギーを求め $E=12.8 \sim 10.2$ kcal/mol を得た。

3・1・5 PGE 生成反応速度 前報¹⁾ および図 2 から、本反応では PGE が PO の 2 次生成物として生成することが認められる。また、3・1・3 に記したように反応温度 20~50°C (反応末期以外) ではこれ以外の副反応は無視できる。したがってこの条件下では次の二つの反応のみが起これと考えられる。

3・1・3 に記したように定圧法の実験では、(6) 式の反応は過酢酸のみの 1 次反応であり、多量の酢酸を溶媒に用いると (7) 式の反応は PO のみの 1 次反応と考えられる。ところで図 3 の実験における PGE の生成選択率は表 5 のとおりであるので、1 次-1 次の逐次反応の解析法²⁾ にしたがって (8) 式より $r (=k_2'/k_1')$ を試行法で求め、次に表 4 の k_1' (平均値) を用いて k_2' を求め表 5 に示した。

表 5 定圧法における反応速度の比

反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	過酢酸 反応率 (%)	PGE 生 成選択率 (%)	$\frac{k_2'}{k_1'}$	$k_1' \times 10^2$ (min ⁻¹)	$k_2' \times 10^3$ (min ⁻¹)
20	3	74	13	0.15	0.7	1.05
30	3	83	17	0.16	1.02	1.63
40	3	93	21	0.13	1.86	2.42
50	1.5	96	16	0.10	3.51	3.51

$$Y = 1 + \frac{r}{1-r} (1-X) - \frac{1}{1-r} (1-X)^Y \quad (8)$$

ただし、 X : 過酢酸の反応率 (%) $\times \frac{1}{100}$

$$Y : \text{PGE の生成選択率 (\%)} \times \frac{1}{100}$$

(反応過酢酸基準)

表 5 より、PGE 生成のエステル化速度定数はエポキシ化速度定数の 1/6~1/10 であり、 r 値は低温ほど大きく (7) 式の反応の活性化エネルギーは 6.3 kcal/mol である。したがって本反応において収率よく PO を得るには反応温度を 40~50°C とし、反応時間を短くすることが望ましいことがわかる。

3・2 プロピレンと過酢酸の加圧接触反応

常圧反応で負の効果を示さなかった触媒について加圧下の反応を試みた。すなわち、銀、水銀、銅、チタンの酢酸塩、ナフテン酸鉄、タングステン酸、モリブデン酸アンモニウム (いずれも金属として 10^{-3} g·atom/1 mol CH_3COOOH 添加)、および活性アルミナ (過酢酸溶液の 5 wt% 添加) を触媒とし、過酢酸初濃度 15 wt%, 反応温度 30°C, 定圧法で 3 時間の実験を試みた。その結果、加圧反応においては触媒として有効なものは全く見当らず、鉄、チタンでは PO 選択率がやや低下することを認めた。なお、常圧反応では効果があつたタングステン酸も反応速度の大きい加圧反応では全く効果が認められなかった。

3・3 加圧反応における溶媒の影響

酢酸溶媒の半量をメタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、あるいは四塩化炭素に替え、過酢酸初濃度 10 wt%, 反応温度 30°C, 定圧法で実験を行なった。結果は図 5 のとおりである。図 5 から反応速度の大きい順に溶媒をならべると、ベンゼン ≧ 四塩化炭素 ≧ 酢酸 > メチルエチルケトン > アセトン ≧ メタノールとなる。

このように溶媒によりエポキシ化速度が変動する一因として液中プロピレン濃度の変動が考えられる。そこでエポキシ化反応条件 (ただし過酢酸は使用せず) で各種溶媒に対するプロピレンの溶解度を測定した。結果は表 6 のとおりである。

このプロピレン溶解量および図 5 の結果からエポキシ化速度定

2) 大島幹義, 化学工業, 3, 667 (1952); 大竹伝雄, “反応装置の設計”, 科学技術社 (1955) p. 51.

図5 エポキシ化速度に対する溶媒の影響

×: 酢酸, ○: 酢酸+ベンゼン (1:1), △: 酢酸+四塩化炭素 (1:1),
□: 酢酸+メチルエチルケトン (1:1), ⊙: 酢酸+アセトン (1:1),
▲: 酢酸+メタノール (1:1)

反応条件: 反応温度 30°C, 反応圧 8 kg/cm², 過酢酸初濃度 10 wt%

表6 種々の溶媒へのプロピレンの溶解度およびエポキシ化速度定数 (30°C)

溶 媒 (wt%)	92%プロピレン 溶解量 (g/100 ml solv.)	純プロピレン 溶解量 ^{a)} (mol/l)	$k_{30^\circ\text{C}} \times 10^{3b)}$ (l/mol·min)
酢 酸	13.3	2.92	3.5
酢酸(50)+メタノール(50)	13.6	2.98	1.1
〃 メチルエチルケトン(50)	15.3	3.35	1.6
〃 アセトン(50)	17.9	3.92	0.9
酢酸(50)+四塩化炭素(50)	22.8	4.99	2.4
〃 ベンゼン(50)	25.5	5.58	2.1

a) 原料プロピレン中のプロパンはプロピレンと同じ溶解度をもつと仮定した。

b) 0.5, 1 および 2 時間目の各点で求めた値の平均値を記した。

数を求めると表6に記した値を得る。すなわち、速度定数で比較すると酢酸>四塩化炭素>ベンゼン>メチルエチルケトン>メタノール>アセトンの順となる。なお、酢酸単独溶媒時の速度定数は表2の値よりやや小さいが、本表の速度定数の算出に当っては反応液中のプロピレン濃度は常に飽和溶解量と仮定したためである。

各溶媒による速度定数の差はあまり大きなものでなく、また著者らの行った速度定数の算出法では多少の誤差はさけられない。それゆえ、この結果から詳細な議論をすることはできないが、酸の存在は多少エポキシ化速度を増大し、プロトン吸引基をもった溶媒の存在は多少エポキシ化速度を低下させることが認められる。

これらの実験結果および前報¹⁾で報告した酸のエポキシ化促進効果から本エポキシ化反応における溶媒効果を次のように考える。

オレフィンのエポキシ化機構については諸説³⁾があるが、いずれも過酢酸分子が下記のように分子内水素結合を行ない^③の酸

素原子が正に分極し、オレフィンに求電子的に反応するものと考えられている。③の酸素原子が正に分極するのは、(I)のような特殊な共鳴構造⁴⁾をとりうるためであろう。

有機酸を加えると、そのカルボキシル基のHが②の電子を吸引するので③の正的分極が増大する。したがってエポキシ化を促進する⁴⁾。ケトン類では④のHとケトン分子のカルボニル基の間に水素結合がおり、過酢酸分子内の水素結合生成は妨げられる。この現象は③の酸素原子の陽性化を妨げるから、過酢酸のエポキシ化はケトンの添加により妨げられる。メタノールでは水酸基の酸素原子がカルボニル基の酸素原子と同様の働きをするであろう。なお、武上⁵⁾および Lynch⁶⁾はおのおのα-メチルスチレンやトランス-スチレンの過安息香酸酸化反応において、エチルエーテルなどが負の溶媒効果を示すことを見出しているが、これはエーテルの酸素原子がケトンやメタノールの酸素原子と同様の効果を持つことにより説明できよう。

過酸による炭素-炭素二重結合のエポキシ化反応に対し溶媒あるいは触媒として加えた酸のエポキシ化促進効果については、その存在を認めている場合^{1,7,8)}と、認めていない場合^{5,6,9)}がある。そうして溶媒の有機酸も、触媒として加えた無機または有機の酸も上記のように過酸の③の正的分極を促進する効果をもつはずである。したがって、過酸の種類に基づく活性酸素の陽性化の程度、酸の濃度、オレフィンの酸化の難易性(すなわち、過酸の③の陽性化の程度に対する要求の強さ)により、溶媒または触媒として加えた酸の促進効果が現われたり、現われなかったりすると考える。プロピレンは酸化を受けにくく、エポキシ化に当っては強く陽性化した活性酸素を要求するのである。これが本報の反応で酢酸の促進効果が現われた少なくとも一つの原因であると考えられる。

(昭和39年4月、日本化学会第17年会一部発表)

実験の一部に協力された土井克彦君(当時千葉工業大学学生)に感謝します。

*4 この機構は、Swern⁷⁾が酸触媒による過酸のエポキシ化促進機構として提出した考え方に準じたものである。

3) たとえば、D. Swern, *Chem. Revs.*, **45**, 1 (1949); 須原康夫, 東工試報, **57**, 377 (1962).

4) 堤 繁, “酸化の化学とその工業”, 南江堂 (1959) p. 214.

5) 武上善信, 西脇 明, 日化, **85**, 708 (1964).

6) B. M. Lynch, K. H. Pansacker, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1525.

7) D. Swern, “Organic Reactions”, Vol. VII, John Wiley & Sons, Inc. (1953) p. 386.

8) G. Berti, F. Bottari, *Gazz. Chim. Ital.*, **89**, 2380 (1959); *Chem. Abst.*, **55**, 5422 (1961).

9) 須原康夫, 東工試報, **56**, 288 (1961).