プロピレンオキシド製造技術の変換

石岡 領 治*

Advances in the Technology for Propylene Oxide Production

Ryoji ISHIOKA*

All of the significant uses of propylene oxide are for chemical intermediates. The major uses of propylene oxide are in manufacturing the propylene glycols used in polyurethane and polyester resins. The oxide also is used in surface active agents, lubricants, and oil demulsifiers. Propylene oxide has long been made by the chlorohydrin process. The process, however, has two disadvantages; the chlorine used is costly and voluminous waste treatment is necessary. Consequently, for many years, considerable efforts have been devoted to more efficient process routes. In 1969, Oxirane Corp. succeeded to produce propylene oxide by an indirect oxidation method. The process uses tertiary-butyl hydroperoxide or alpha-methyl benzyl hydroperoxide to oxidize propylene to the oxide, producing about twice as much alcohols as propylene oxide. Now there is a need, therefore, for a more universal process which is environmentally clean and produce only a negligible amount of by products.

1. は じ め に

プロピレンオキシド(PO)はポリウレタン, ポリエステル等の合成樹脂や界面活性剤, 食品加工剤の中間原料として広範な用途を持っている。特にポリウレタン用のポリプロピレングリコール向けの用途は大きく, 全需要の70%を占めている。

POは1959年5月 旭電化の生産開始以来オイルショック後の一時期を除けば, ポリウレタンとポリエステルの伸長に伴って増加の一途を辿り, 1976年の生産実績は約17万tに達した。

POの製造技術は最初の工業化技術であるクロルヒドリン法が現在もおおむね量的には大勢を占めているが, 1969年にヒドロベルオキシド法(オキシラン法)と過酢酸法POプラントが稼動し, さらにその他の新しいプロセスについてもパイロット段階の開発のニュース¹⁾が伝えら

れるなど, 大きな転換期のなかにあるといえる。わが国およびアメリカにおけるPOの製造能力は表1²⁾, 表2³⁾のごとくである。1975年の全世界のPOの製造能力は

表1 わが国のPO設備能力

(単位 トン/年)

会 社 名	工 場	設備能力	製 法
旭 硝 子	関 西	31,200	クロルヒドリン法
"	鹿 島	60,000	"
昭 和 電 工	川 崎	31,000	"
周南石油化学	徳 山	30,000	"
日本オキシラン	千 葉	90,000	オキシラン法(エチルベンゼン)
グ イ セ ル	大 竹	12,000	過 酢 酸 法
日 曹 化 成	五 井	26,000	クロルヒドリン法
三井東圧化学	名古屋	36,000	"

表2 アメリカのPO設備能力

(単位 MM lbs/年)

会 社 名	工 場	設備能力	製 法
BASF	Wyandotte, Mich,	175	クロルヒドリン 法
Wyandotte			
Dow	Freeport, Tex	915	"
	Plaquemine, La.	340	"
Jefferson	Port Neches, Tex.	150	"
Olin	Brandenburg, ky.	130	"
Oxirane	Bayport, Tex.	920	オキシラン法 (イソブタン)

* 昭和電工(株)中央研究所 ()

* Showa Denko K.K. Central Research Laboratory ()

230 万 t でそのうちオキシラン法の割合は 30 % であった⁴⁾が、現在はこの割合がさらに増加している。

2. プロピレンオキシド製造法の変遷

PO は 1861 年に Wurtz's Laboratory の Oser によりクロルヒドリンから初めて合成された⁵⁾。

工業的には、UCC 社が 1931 年クロルヒドリン法で製造を開始したのが最初である。以後クロルヒドリン法は Celanese 社が天然ガスの気相酸化で副生物として PO を得ていたのを除くと、1969 年 Oxirane 社がヒドロペルオキシドを酸化剤とする酸化法で PO の企業化をおこなうまでは唯一の製造法であった。

クロルヒドリン法は PO 1 t 当り 14 ~ 15 t の塩素が必要であること、塩化カルシウム希薄水溶液の廃液処理が必要であることなどの欠点を抱えており、PO の合理的な製造法を目指して多くの研究開発がおこなわれた。その研究開発の内容を大別すると次のようになる。

1. クロルヒドリン法の改良
2. 直接酸化法の開発
 - 1) 触媒を用いる酸化によるもの
 - 2) 自動酸化によるもの
 - 3) 共酸化によるもの
3. 過酸化物を酸化剤とする間接酸化法の開発
 - 1) 過酸による酸化
 - 2) ヒドロペルオキシドによる酸化
 - 3) 過酸化水素による酸化
4. その他

クロルヒドリン法の改良としては Kellogg 社⁶⁾、Bayer 社⁷⁾、Interox 社⁸⁾などが開発した電気化学的な方法が代表的で、クロルヒドリンのすぐれたエポキシ化収率を利用しつつ廃棄物を生じないプロセスの開発を目指したものである。

直接酸化法は最も理想的なプロセスであり、各国で多くの研究開発がおこなわれているがいづれの方法も現在のところ収率が不十分で工業化の可能性は小さい^{9, 10)}。

触媒を用いる酸化では気相固体触媒から液相の錯体触媒まで各種の系で研究がおこなわれており、触媒としては銀¹¹⁾、タリウム¹²⁾、スカンジウム¹³⁾、モリブデン、タングステン¹⁴⁾などが使われている。たとえばタリウムを活性炭に担持して 200℃ でプロピレンの酸化をおこなうとプロピレンの反応率 22 %、PO の選択率 52 % の結果が得られ、またモリブデンのアゾ化合物を触媒としベンゼン中 150℃ でプロピレンの酸化をおこなうとプロピレンの反応率 7.5 % で PO の選択率は 70 % の結果が得られる。

自動酸化による PO の製造研究も気相、液相共に多く

おこなわれ反応条件、反応方法にそれぞれの工夫が凝らされている。気相自動酸化の例としては Celanese 社¹⁵⁾、Bayer¹⁶⁾ 社など、また、液相自動酸化の例としては Escambia 社¹⁷⁾、Monsanto 社¹⁸⁾、IFP¹⁹⁾、Rhône-Poulenc 社²⁰⁾、BASF 社²¹⁾などの例がある。これら自動酸化では PO の選択率は大体 50 % 以下であり、自動酸化の反応機構から考えても選択率が 50 % を大巾に上回することは期待できない¹⁰⁾。

共酸化による PO の製造はプロピレンと共に酸化されやすい第三成分を共存させて酸化をおこない PO 選択率を向上させようとするものでこれも研究例は多い²²⁾、自動酸化では反応中生成したペルオキシラジカルがオレフィンの二重結合に付加して PO を生成すると考えられるので、ペルオキシラジカルを生成しやすいものや、エポキシ化能の高い過酸などを生成するものを第三成分に選ぶ。アセトアルデヒドやイソプロパノールが選ばれている例が多い。最近の共酸化の例としてはイソプロパノールを用いる Petrocarbon 社²³⁾、アセトアルデヒドを用いる日本曹達²⁴⁾、オルデナ、レーニナ インステチュート²⁵⁾などの例がある。アセトアルデヒドを用いる場合は触媒酸化や自動酸化に較べプロピレンの PO への選択率は 90 % 程度と高いが、アセトアルデヒドからの選択率が後述する過酢酸法に比較して低いのが欠点である。

過酸化物を酸化剤とする間接酸化法^{22, 26)}は直接酸化法に工業化の可能性のある技術が開発されていない現在では最も経済性の高いプロセスといえる、過酸法とヒドロペルオキシド法が企業化されているが、それぞれ酸およびアルコールを大量に副生するのでこの消化が大きな問題である。過酸化水素法は副生物を伴わない利点を有しており、過酸化水素のコスト次第では、今後経済性を持ちうる可能性がある。

その他の方法では、プロピレンのオキシアセトキシル化で得られるプロピレングリコールのエステルを熱分解して PO を製造する方法が Chem Systems 社²⁷⁾で開発されている。

3. プロピレンオキシドの製造法²⁸⁾の概要

現在 PO はクロルヒドリン法、1,2-エチルヒドロペルオキシドを用いるオキシラン法、エチルベンゼンヒドロペルオキシドを用いるオキシラン法、過酢酸法の 4 種のプロセスにより製造されている。

そこでこれら各プロセスの概要と今後工業化の可能性のありそうなプロセスを合わせて紹介したい。

3.1. クロルヒドリン法²⁹⁾ クロルヒドリン法は塩素、消石灰などの副原料を必要とし、塩化カルシウムの

希薄水溶液を大量に排出するなどの欠点を持っているが、一方では設備費が安く小規模製造が可能であるという利点を持っている。

エチレンオキシドもかつてはクロルヒドリン法で製造されていたが直接酸化法が開発され、現在ではすべて直接法に転換がなされている。転換後のエチレンオキシドのクロルヒドリンプラントはPOプラントに転用された。特にアメリカでは、POクロルヒドリンプラントの多くは、エチレンオキシドプラントから転用されたものであるという。

クロルヒドリン法POはクロルヒドリン化と脱塩酸の二工程を経て製造される。そのフローシート²⁹⁾を図1に示す。

図1 クロルヒドリン法POプロセス

水と塩素から生成した次亜塩素酸がプロピレンと反応してクロルヒドリンを生成する。反応は常圧、温度は20～60℃、プロピレン/塩素モル比はプロピレン過剰の条件でおこなう。生成クロルヒドリンの濃度は3～6%に抑える。クロルヒドリン濃度が増加するとジクロロプロパン、ジクロロジソプロピルエーテルの副生量が増加する。通常の条件下では夫々の副生は10～15%および1～3%である。クロルヒドリンの収率は87～90%である。

脱塩酸工程ではクロルヒドリン反応液に石灰乳を加えこれにスチームを吹込んで反応をおこなう。反応は常圧、100℃の条件でおこない、石灰乳はクロルヒドリンに対し10～20%過剰に供給する。生成したPOはグリコール化を防ぐためにすみやかに系外に取出し、未反応のクロ

ルヒドリンや水と分離し精留して製品とする。脱塩酸工程での収率は約95%である。プロピレンからPOへの選別率は85%程度で、PO1t当り0.1～0.15tのジクロロプロパンが副生する。

クロルヒドリンを経由しながらも塩素を消費しない改良法としてKellogg社、Bayer社、Interlox社などが開発した電気化学的なPO製造法がある。

本法では食塩水をプロピレンの存在下で電解し陽極で発生した塩素を水およびプロピレンと反応させクロルヒドリンを生成させる。このクロルヒドリンは陰極付近に生じたOH⁻イオンと反応してPOとなる。このPOを含む陰極液からPOを回収する。

本法は装置費が高く、また低濃度のPOの回収にも問題があり、工業化されるに到っていない³⁰⁾。

3.2. オキシラン法³¹⁾ オキシラン法はヒドロペルオキシドを酸化剤として触媒の存在下プロピレンの酸化をおこないPOを合成する方法である。この時ヒドロペルオキシドは対応するアルコールに変化する。

ヒドロペルオキシドとオレフィンの反応からエポキシドが得られることは古くから知られていたが、反応速度およびエポキシド収率共に低く工業的製法にはなり得なかった。

Halcon社およびAtlantic Richfield社ではこの反応をモリブデン、タングステン、バナジウムなどの触媒の存在下でおこなうと反応速度およびエポキシド収率が大幅に向上することを見出し、ヒドロペルオキシドの製造も含めたPO製造プロセスを完成させた。

本プロセスは両社の合併企業であるOxirane社により1969年工業化された。

オキシラン法に用いられるヒドロペルオキシドとしては、*t*-ブチル、エチルベンゼン、キュメン、シクロヘキシル等のヒドロペルオキシドが知られており、それぞれ副生物のアルコールの消化策との関連で選ぶことができる。

1969年のアメリカ・ベイポートにおける最初の企業化では*t*-ブチルヒドロペルオキシド法が採用され、この時のPO生産能力は7.1万t/年であった。以後同法により1971同地に15.9万t/年の設備が、そして1971年オランダのロッテルダムに15.5万t/年の設備が建設された。

エチルベンゼンヒドロペルオキシドを用いるオキシラン法は1972年にスペインに3.2万t/年のプラントが、そして1976年には9万t/年のプラントが日本にそれぞれ建設された。

エチルベンゼンヒドロペルオキシドを用いるPO製造プロセスのフローシートを図2³¹⁾に示す。

図2 エチルベンゼンを使ったオキシラン法 PO プロセス

本法はエチルベンゼンの酸化，プロピレンのエポキシ化， α -フェニルエタノールの脱水の三工程からなっている。

エチルベンゼンの酸化は反応温度 $130 \sim 150^\circ\text{C}$ ，圧力 $0.7 \sim 1.4 \text{ Kg/cm}^2$ の条件でエチルベンゼンに空気を吹込んでおこなう。この酸化は無触媒でも十分に進行する。エチルベンゼンの反応率を 15% 程度に抑えたとヒドロペルオキシドへの選択率は 90% に達する。主な副生物はアセトフェノン， α -フェニルエタノールである。

プロピレンのエポキシ化はこの反応液にヒドロペルオキシドの 2~10 倍のプロピレンと $1/30 \sim 1/500$ の触媒を加えておこなう。反応は $50 \sim 120^\circ\text{C}$ ，常圧ないし 70 Kg/cm^2 の加圧下でおこなう。触媒はパラジウム，タングステン，モリブデン，チタン，セレンなどが有効であるが，モリブデンが最もすぐれているようである。エポキシ化工程でのヒドロペルオキシドの反応率は 95% 以上，PO の選択率は 80% 以上と思われる。

エポキシ化工程の反応液から未反応のプロピレンと生成 PO を回収し，次にエチルベンゼンを回収し最後に α -フェニルエタノールが回収される。

α -フェニルエタノールの脱水は，アルミナに担持された酸化チタン触媒の存在下 $250 \sim 280^\circ\text{C}$ でおこなう。 α -フェニルエタノールの変換率は 100% でスチレンへの

選択率は 90~95% である。

スチレンは PO 1 t に対し 2.5 t の割合で得られる。

t-ブチルヒドロペルオキシドを用いる PO 製造もほぼ同様のプロセスでおこなわれる。

イソブタンはエチルベンゼンの場合と同様に $100 \sim 130^\circ\text{C}$ ， $21 \sim 49 \text{ Kg/cm}^2$ の加圧下で酸化される。次に $60 \sim 130^\circ\text{C}$ ， $30 \sim 35 \text{ Kg/cm}^2$ の条件でモリブデン触媒存在下でプロピレンのエポキシ化がおこなわれる。ヒドロペルオキシドに対する酸化プロピレンの収率は 87% 程度である。本法では PO 1 t に対し 2.1 t の *t*-ブタノールが副生する。*t*-ブタノールはガソリン添加剤として使用されるかまたは，脱水してイソブテンとして利用される。

オキシラン法の触媒については多くの研究がおこなわれており，特に Shell Nederland Chemie 社³²⁾は Si 系および Sn 系などの触媒の開発をおこなっている。

オキシラン法は工程が複雑で多額の建設費を要し，副生物の問題も抱えているが，クロルヒドリン法よりは経済性がすぐれているといわれる。両プロセスの経済性の比較に関しては参考文献²⁸⁾を参照されたい。

3.3. 過酸化法³³⁾ 過酸化法はアルデヒドを酸化して過酸とし，この過酸でプロピレンのエポキシ化をおこなうものである。使用するアルデヒドは入手しやすさ，生成する酸の市場性などから決められるが，工業化されているのはアセトアルデヒドで，他にイソブチルアルデヒド³⁴⁾の研究例がある。

過酸がオレフィンのすぐれたエポキシ化剤であることは古くから知られていたが，アセトアルデヒドから過酢酸を安全かつ大量に製造する技術が確立されたのは比較

の最近で、これにより過酢酸法 PO 製造プロセスの工業化が可能になった。

過酢酸法 PO 製造プロセスは、1969 年、1.2 万 t / 年の規模でダイセルにより初めて企業化された。この PO は全量グリセリンの原料として使用されている。

本法は過酢酸工程と PO 工程の二つからなっている。ダイセル法のフローシートを図 3 に示す。

図 3 過酢酸法 PO プロセス

過酢酸の製造法としては、二段法、気相法、液相法の三法がある³⁵⁾。

アセトアルデヒドを酸化して過酢酸を製造する場合、低温では生成した過酢酸が未反応のアセトアルデヒドと反応してアセトアルデヒドモノパーアセート (AMP) を生成する。この AMP は過酢酸よりさらに不安定なので AMP をどう取扱うかにそれぞれの製法の工夫がある。

二段法は 1958 年 UCC 社により開発されたもので、AMP を経由する方法である。アセトアルデヒドを 0℃ 付近でオゾンを含む酸素で液相酸化する。溶媒としてはアセトンを使う。生成した過酢酸は未反応アセトアルデヒドと定量的に反応し AMP となる。この AMP を減圧下 100℃ 前後で熱分解しアセトアルデヒドを分離して過酢酸を得る。

気相法は British Celanese 社で開発され 1969 年 FMC 社により工業化されたもので、アセトアルデヒド大過剰の条件下、150~160℃ の高温で酸化をおこない過酢酸を得る。高温のために AMP は生成しない。

液相法は Wacker 社で開発され 1969 年ダイセルにより工業化されたもので、酢酸エチル溶媒中、30~40℃、25~40 気圧で、微量の金属イオン存在下でアセトアルデヒドの酸化をおこなう。AMP の生成量は反応温度が高いために少ない。

過酢酸への選択率は三法共 80% 前後である。

プロピレンのエポキシ化は 30% の過酢酸-酢酸エチル溶液に 50~80℃、9~12 気圧の条件でプロピレンを圧入しておこなう。反応時間は 2~3 時間である。過酢酸の反応率は 97~98%、PO の選択率は 90~92% である。

3.4. 過酸化水素酸化法²⁶⁾ 過酸化水素を酸化剤とする PO 製造法は工業化された例はないが研究は多くおこなわれている。

過酸化水素からの PO 選択率が向上すれば、過酸化水素のコスト次第では本法は副生物を伴わない PO 製造法として有力なものになる。

過酸化水素酸化では直接触媒の存在下でプロピレンのエポキシ化をおこなう例もあるが、まずカルボン酸と反応させて過酸とする工程を設け、

次にこの過酸でプロピレンのエポキシ化をおこなう方法の方が収率が良いようである。この場合カルボン酸は循環使用される。

直接エポキシ化をおこなう例としては、Naphtachimie 社³⁶⁾ IFP 社³⁷⁾ などの例がある。Naphtachimie 社の方法ではイソプロピルアルコール中でモリブデン触媒を用いトリエチルアミノオキサイドを共存させてプロピレンのエポキシ化をおこなうもので、過酸化水素の反応率 50%、PO の選択率 71% の結果を得ている。

過酸を経由して PO を製造する例としては、Olin 社³⁸⁾ Bayer 社³⁹⁾ などの例がある。

Olin 社の方法はイソプロピルアルコールを酸化して過酸化水素を製造し、これをイソプロピルアセートで抽出し、イソプロピルアセート中で過酸化水素と酢酸の反応をおこない過酢酸を得、副生する水を除去してからプロピレンと反応させ PO を製造するものである。

Bayer 社の方法は水溶液中で過酸化水素とプロピオン酸の反応をおこない過プロピオン酸を合成し、これをベンゼンで抽出し、ベンゼン溶媒中で過プロピオン酸によるプロピレンのエポキシ化をおこなうものである。本法では過酸化水素からの PO 選択率は 94% であるという。

3.5. その他の方法 プロピレンをパラジウム塩存在下、酢酸中で酸化をおこなうと高収率でプロピレングリコールの酢酸エステルが得られる。このグリコールエステルを熱分解して PO を製造する方法が Chem Systems 社で開発されている。

Chem Systems 社の方法はプロピレングリコールモノエステルをジエステルおよびグリコールとの混合物の状態であランダムに担持したケイ酸ナトリウムのような塩基

性触媒上で350℃～425℃の温度で熱分解するもので、POの選択率は85～95%である。

4. む す び

現在世界中のPOはほとんどクロルヒドリン法とオキシラン法により製造されている。

そして開発が伝えられているプロセスには過酸化水素法、プロピレングリコールの酢酸エステル熱分解法などがある。

このすうせいを見るとクロルヒドリン法が副原料を多量に消費する間接法の欠点を持ち、オキシラン法がこれを解決したが、同法はまた、副生物を大量に併産するという問題点を残し、現在開発を伝えられるプロセスはこの副生物の問題を解消することを目指しているように思われる。

このように考えるとPOの製造技術はまだ技術革新の半ばにあり、今後も種々の発想に基づく新技術の開発がおこなわれるであろうと思われる。

ただ最も理想的な製造法である直接酸化に有力な技術開発が見られない以上格段にすぐれた新技術が出現するのはまだかなり先のことのように思われる。

POの製造技術はいくつかの方法が共存する状態がしばらく続くと思われる。

(昭和53年2月8日受理)

文 献

- 1) *Chem. Eng.*, Oct. 24, 84 (1977)
- 2) “77年度版日本の石油化学工業”, p 560 重化学工業社
- 3) *Chem. Marketing Reporter*, May 3, 9 (1976)
- 4) *Chem. Age*, Oct. 1 (1976)
- 5) B. Oser, *Ann., Suppl.*, 1, 253 (1861)
- 6) Kellogg, 日特公 昭41-18499
- 7) Bayer, BP 1,090,006
- 8) Interlox, 日特公 昭49-31,961
- 9) 今村, 石油学会誌, 16, 860 (1973)
- 10) 今村, 石油学会誌, 16, 946 (1973)
- 11) BP Chemical, 日特開 昭49-49908
J. Rouchaud, et. al., *J. Catalysis*, 14, 114 (1969)
- 12) 日本石油, 日特公 昭41-11971
- 13) オルデナ レーニナ インスティテュート, 日特開 昭49-122,494
- 14) J. Rouchaud, et. al., *J. Catalysis*, 19, 172 (1970)
- 15) Celanese, USP 2,689,235 (1953)
- 16) Bayer, 日特公 昭39-6957
- 17) Escambia, USP 2,784,202 (1957)
- 18) Monsanto, 日特公 昭39-17,908
- 19) I F P, 日特開 昭47-18,813
- 20) Rhone Poulenc, 日特開 昭50-131,907
- 21) BASF, 日特開 昭51-36,402
- 22) 今村, 石油学会誌, 16, 1058 (1973)
- 23) Petrocarbon, BP 1,118,880 (1968)
- 24) 日本曹達, 日特開 昭47-31,913
- 25) オルデナ レーニナ インスティテュート, 日特開 昭49-26213
- 26) 今村, 石油学会誌, 17, 68 (1974)
- 27) Chem Systems, 日特開 昭52-19,609
- 28) 沼, 高分子, 19, 160 (1970)
R. B. Slobaugh, et. al., *Hydrocarbon Processing*, Jan. 1973, 99
- 金高, 石油学会誌, 17, 747 (1974)
- 29) 化学便覧応用編, p669 丸善
- 30) *European Chem. News*, May 17, 40 (1968)
- 31) 北畠ほか, “有機過酸化物”, 203 (1972), 化学工業社
- 32) Shell, 日特開 昭46-17, 昭47-7,315
- 33) K. Yamagishi, et. al., *Hydrocarbon Processing*, Nov. 102 (1976)
- 34) J. Imamura, et. al., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, 13, 273 (1971)
- 35) 石塚ほか, 化学工学, 39, 312 (1975)
- 36) *Naphtachimie*, USP 3,778,451
- 37) I F P, 日特公 昭49-33,921
- 38) Olin, 日特開 昭51-133,209
- 39) Bayer, 日特開 昭51-133,210