

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

プロピレンオキサイド触媒

プロピレンオキサイド(PO)はポリウレタンやプロピレングリコール、潤滑油、界面活性剤などに用いられる。従来クロルヒドリン法とオキシラン法によって製造されているが最近新法が開発されている。

クロルヒドリン法

Cl₂ は水中でHOCl に解離、プロピレンと反応しクロルヒドリンが生成する。反応条件は 35~50°C, 0.2~0.3MPa, クロルヒドリンは Ca(OH)₂ 処理によりプロピレンオキサイドに転化され。その時 CaCl₂ が副生する。

オキシラン法

イソブテンやエチルベンゼンの酸化によって得られる t-ブチルヒドロペルオキシドやメチルフェニルヒドロペルオキシドが用いられる。イソブタノールとメチルフェニルカルビノールが副生する。メチルフェニルカルビノールは TiO₂/Al₂O₃ により 180~280°C で脱水されスチレンが生成される。PO の転化率は 85%, 選択率は 95% である。PO コストはスチレンの市場価格に左右される。

住友化学法

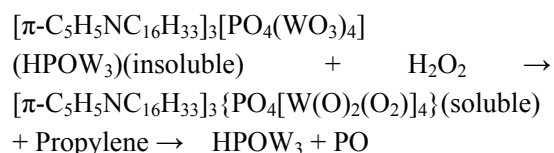
クメンヒドロパーオキサイドを酸化剤として用いる。ゾルゲル法による TiO₂-SiO₂ が 60°C で用いられていると言われている。選択率は 99% と高い。反応後のクミルアルコールは Pd-Al₂O₃ により水素化されクメンに戻されリサイクルされると言われている。2006 年 GSC 賞を受賞した。2 基目のプラントがサウジアラビアのラービクに建設中である。

他の液相プロセス

H₂O₂ による TS-1 触媒が検討されている。PO は溶媒と反応してしまうために選択性

を上げるには溶媒が重要である。EniChem は溶媒に 250ppm の N-methylpyrrolidone を添加した系を発表している。反応条件は 40°C, 0.22MPa, 溶媒は CH₃OH-H₂O で転化率 50% の時の選択性は 93% と言われている。BASF と Dow はこのプロセスを改良し HPPO と呼ぶプロセスを開発し現在 300,00MMT/Y のプラントをアントワープに建設中で 2008 初めに稼動予定である。必要な 230MMton の H₂O₂ は Solvay との JV から供給される予定である。

改良 2%Ti-Silicate powder が 65°C, 1.5MPa, PO 収率 90.3%, 選択性 94.5%, H₂O₂ 転化率 98.6%, 副生成物は *i*-methoxypropanol と 1,2-propanediol と言われている。更に 2009 年までに米国とアジアにプラントの建設予定が発表されている。Degussa と Krupp Uhde も類似プロセスを開発中である。中国の大連化学物理研究所ではヘテロポリ酸を用いた H₂O₂ による酸化プロセスを開発している。収率は 85% と言われている。触媒は H₂O₂ 含む溶媒に溶解して用いられる。反応は相間移動システムにより進行する。



気相プロセス

修飾 Ag- α -Al₂O₃ と Ti-MCM-41 が開発されているが高転化率では選択性は低い。コンビナトリアル法により Rh-Ag, Rh-Zn, Rh-Cr / γ -Al₂O₃ が見つかっているが選択性は高くない。触媒無しで反応が進行することも分かったが反応速度は遅い。

(文責 室井高城)