

明 細 書

発明の名称：プロピレンオキシドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プロピレンオキシドの製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、過酸化物を用いたエポキシ化反応によりプロピレンからプロピレンオキシドを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 触媒が充填されたエポキシ化反応器に過酸化物とプロピレンを供給し、エポキシ化反応によりプロピレンオキシドを連続的に製造する方法は公知である。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 触媒の活性が低下した場合などに、プロピレンオキシドの製造を停止し、反応器を開放して触媒の交換を行うことがある。この場合、反応器の開放前に、反応器中の生成物、及び未反応原料等の有機物を除去する必要がある。反応器への過酸化物を含む液及びプロピレンの供給停止によりプロピレンオキシドの製造を停止した後に、反応器に不活性ガスを供給すると、有意な量の有機物が除去できず触媒上に残存してしまったり、十分に有機物を除去するために長時間要することがある。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明は以下に関するが、それに限定されない。

[発明 1]

プロピレンオキシドを製造する方法であって、

- ・触媒が充填された固定床反応器へ過酸化物（を含む液）及びプロピレンを供給して、プロピレンオキシドを製造すること、
- ・過酸化物（を含む液）の前記供給を停止すること、
- ・過酸化物（を含む液）供給の前記停止後に、液化ガスを前記固定床反応器

内で触媒と接触させること、

・前記固定床反応器へ不活性ガスを供給すること、
を含む方法。

[発明 2]

前記液化ガスがプロピレン、プロパン、ブタン、ブテン、プロピレンオキサイド、及びペンタンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、発明 1 に記載の方法。

[発明 3]

不活性ガスの前記供給が、液化ガスの前記固定床反応器内で触媒との接触の前、後、又は同時に行われる、発明 1 又は 2 に記載の方法。

[発明 4]

・プロピレンオキシドの前記製造が加圧条件下で行われ、前記接触後に固定床反応器内を脱圧すること、
を含む発明 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

[発明 5]

プロピレンオキシドの前記製造が 0.1 ～ 10 MPa (ゲージ圧)で行われ、前記脱圧が 0.1 ～ 10 MPa (ゲージ圧) から 0 ～ 0.5 MPa (ゲージ圧) へ低下させることである、発明 4 に記載の方法。

[発明 6]

前記脱圧が、不活性ガスの前記供給の前、後、又は同時に行われる、発明 4 又は 5 に記載の方法。

[発明 7]

前記脱圧が、液化ガスの前記固定床反応器内で触媒との接触の前、後、又は同時に行われる、発明 4 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

[発明 8]

前記触媒との接触に用いられる液化ガスの固定床反応器内温度が 10 ～ 200 °C である、発明 1 ～ 7 のいずれかに記載の方法。

[発明 9]

前記触媒がチタン含有ケイ素酸化物である、発明１～８のいずれかに記載の方法。

[発明１０]

前記不活性ガスがヘリウム、ネオン、アルゴン、窒素、水蒸気、及び二酸化炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、発明１～９のいずれかに記載の方法。

[発明１１]

前記過酸化物が有機過酸化物及び過酸化水素からなる群より選ばれる少なくとも一種である、発明１～１０のいずれかに記載の方法。

[発明１２]

前記過酸化物がクメンヒドロパーオキシド、エチルベンゼンヒドロパーオキシド、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、及び過酸化水素からなる群より選ばれる少なくとも一種である、発明１～１１のいずれかに記載の方法。

発明の効果

[0005] 本発明により、プロピレンオキシドの製造の停止時に、効率的に有機物を除去することができる。

図面の簡単な説明

[0006] [図１]実施例１と比較例１における残留クメン量を確認する図である。

発明を実施するための形態

[0007] 定義

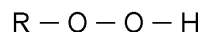
本明細書において、数値範囲を表す「下限～上限」の記載は、「下限以上、上限以下」を表す。すなわち、これらの記載は、下限及び上限を含む数値範囲を表す。

[0008] エポキシ化反応

本発明においては、エポキシ化反応器に過酸化物（を含む液）及びプロピレンを供給し、エポキシ化反応によりプロピレンオキシドを製造する。

[0009] 過酸化物の例として、過酸化水素及び有機過酸化物が挙げられる。過酸化

物はプロピレンと反応して、プロピレンオキサイドおよび対応するヒドロキシル化合物を生成する。有機過酸化物は下式：



(式中、Rは炭化水素基である)

を有する化合物である。式中のRは、好ましくはC₃～20の炭化水素基であり、より好ましくはC₃～10の炭化水素基である。直鎖状でも分岐状でもよく、脂肪族でも芳香族でもよい。有機過酸化物の例として、クメンハイドロパーオキサイド(以下、CMHPともいう)、エチルベンゼンハイドロパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイドが挙げられる。これらのうち1種又は2種以上の混合物を用いてもよい。エポキシ化反応器に供給される有機過酸化物は、対応する炭化水素化合物の酸化により合成される。

[0010] 過酸化物として過酸化水素を使用した場合、対応するヒドロキシル化合物は水である。過酸化物としてエチルベンゼンハイドロパーオキサイドを使用した場合、対応するヒドロキシル化合物は1-フェニルエタノールである。過酸化物としてtert-ブチルハイドロパーオキサイドを使用した場合、対応するヒドロキシル化合物はtert-ブチルアルコールである。過酸化物としてCMHPを使用した場合、対応するヒドロキシル化合物は2-フェニル-2-プロパノールである。この2-フェニル-2-プロパノールから、脱水反応及び水素化反応を経ることによりクメンが得られる。さらに、このクメンを酸化することにより、CMHPが再び得られる。このような観点から、エポキシ化反応に用いる有機過酸化物としてCMHPを使用することが好ましい。

[0011] エポキシ化反応は、溶媒、希釈剤、又はそれらの混合物を用いて液相中で実施できる。溶媒及び希釈剤は、反応時の温度及び圧力の下で液体である。たとえば、過酸化水素を過酸化物とした場合、水、メタノール、及びアセトニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む液を、溶媒及び希釈剤とすることもできる。

[0012] 溶媒は使用される過酸化溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえば、CMHPがその原料であるクメンとからなる混合物である場合や、エチルベンゼンヒドロパーオキサイドがその原料であるエチルベンゼンとからなる混合物である場合や、tert-ブチルヒドロパーオキサイドがその原料であるイソブタンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これらを溶媒の代用とすることも可能である。

[0013] エポキシ化反応温度は、好ましくは10～200℃であり、より好ましくは25～200℃、さらに好ましくは30～200℃である。エポキシ化反応圧力は、反応相を液体の状態に保つのに十分な圧力でよく、好ましくは0.1～10MPa（ゲージ圧）、より好ましくは3～9MPa（ゲージ圧）である。

[0014] エポキシ化反応器は、1塔でもよく、複数あってもよい。複数の場合、エポキシ化反応器は、直列にしても、並列に接続してもよい。エポキシ化反応器へ供給されるプロピレン／（過酸化物＋対応するヒドロキシル化合物）のモル比は2／1～50／1であることが好ましい。該比が2／1未満であると反応速度が低下して効率が悪く、一方、該比が50／1を超えると過剰量の未反応プロピレンをリサイクルするためにエポキシ化反応溶液中から分離・回収する工程において多大なエネルギーを必要とする。

[0015] 触媒

本発明のエポキシ化反応において、目的物を高収率に得る目的及び／又は温和な条件で反応を行う目的から、固体触媒が用いられる。触媒は、エポキシ化触媒として公知のものであれば特に限定されない。触媒の例として、チタン含有ケイ素酸化物触媒が挙げられる。チタン含有ケイ素酸化物とは、多孔質シリケート（SiO₂）のSiの一部がTiに置き換わった化合物をいう。該化合物は、—Si—O—Tiで表される結合を有する。例えば、チタン化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法でケイ素酸化物と複合したもの、あるいはチタンを含むゼオライト化合物などを挙げることができる。

より具体的な例として、特開2004-195379号公報、特許3731384号公報、及び特許3797107号公報等に記載の触媒；US2005014960、及びCN102311363B等に記載の触媒；US2007260074に記載のTi担持型シリカ；US5783167号公報等に記載のTi-MCM-41；特開平7-300312等に記載のTi-MCM-48；Nature 368 (1994) p321、CN101348472B、CN101307039B、CN101279960B、CN102872847B、及びCN103030611B等に記載のTi-HMS；Chemistry of Material 14, 1657-1664, (2002) 等に記載のTi-SBA-15；Journal of Catalysis 130, 1-8, (1991) 等に記載のTS-1；Applied Catalysis 58, L1-L4, (1990) 等に記載のTS-2；Journal of Catalysis 199, 41-47, (2001) 等に記載のTi-Beta；Zeolites 15, 236-242, (1995) 等に記載のTi-ZSM-12；Zeolites 15, 228-235, (1995) 等に記載のTAPS0-5；The Journal of Physical Chemistry B 102, 9297-9303 (1998) 等に記載のTi-MOR；Chemical Communications 761-762, (2000) 等に記載のTi-ITQ-7；Zeolites 15, 519-525, (1995) 等に記載のTi-UTD-1；Chemistry Letters 29, 774-775, (2000) 等に記載のTi-MWW及びその前駆体（例えば特開2005-262164号公報）を挙げることができる。

[0016] 触媒は固定床の形式で行う。チタン含有ケイ素酸化物を触媒として用いる場合は、粉体であってもよいし、成型体でもよいが、成型体であることが好ましい。本反応は、半連続法又は連続法によって実施できる。

[0017] 本発明の具体例としては、エポキシ化用のチタン含有ケイ素酸化物触媒が

充填された固定床反応器に有機過酸化物（を含む液）とプロピレンを連続的に供給し、エポキシ化反応によりプロピレンオキサイドを連続的に製造する方法が挙げられる。

[0018] 反応液の取り出し、精製

エポキシ化反応後に、所望の生成物を含有する液状混合物を触媒組成物から分離することができる。次いで、液状混合物を適当な方法によって精製することができる。精製する方法としては、蒸留、抽出、洗浄等が挙げられる。溶媒及び未反応プロピレンは、再循環して再び使用することができる。

[0019] 本発明では、流通式反応器を用いて連続反応を行うことが好ましい。流通式反応器とは、連続的に供給する入口と内容物を連続的に取り出す出口とを備えた反応器である。

[0020] 反応液中に含まれる未反応のプロピレンは分離・回収されてエポキシ化反応器へリサイクルすることができる。未反応のプロピレンを分離・回収する方法として蒸留を用いることができる。蒸留では通常、プロピレンが気化しやすい条件を用いる。蒸留の条件としては、蒸留工程に供給される反応液の温度や組成によっても変化するが、通常、圧力はゲージ圧で0～5 MPa、好ましくは0～3 MPa、塔頂温度は－50～150℃、塔底温度は50～200℃、好ましくは80～200℃を挙げることができる。また、複数の蒸留塔を用いて段階的にプロピレンを蒸留する方法を用いてもよい。

[0021] この様にして分離・回収された未反応のプロピレンは、新たに供給されるプロピレンと混合されてエポキシ化反応器へ供給することができる。

[0022] 反応の終了

過酸化物（を含む液）の供給を停止した後に液化ガスが固定床反応器へ供給され、液化ガスを固定床反応器内で触媒と接触させる。通常、液化ガスは触媒が充填された固定床反応器へ連続流通式で供給される。液化ガスは、大気圧における沸点が40℃以下の有機化合物である。液化ガスの例として、プロピレン、プロパン、ブタン、ブテン、プロピレンオキサイド、及びペンタンが挙げられ、これらのうち1種又は2種以上の混合物を用いてもよい。

液化ガスは、好ましくは、プロピレン、プロパン、ブタン、及びブテンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、より好ましくは、プロピレンオキサイドの原料であるプロピレンを含む。

液化ガスがプロピレンを含む場合は、プロピレンは反応の終了後そのまま継続して供給されてもよく、一旦停止し、再供給されてもよい。また、プロピレンを停止したのち、別の種類の液化ガスを供給してもよい。

また、液化ガスは、大気圧における沸点が40℃以下の有機化合物以外の不純物を含んでいてもよい。

過酸化物（を含む液）の供給を停止した後に供給される液化ガスの固定床反応器内温度は、10～200℃が好ましく、20～140℃がより好ましく、30～100℃がさらに好ましい。過酸化物（を含む液）の供給停止後に供給される液化ガスは、通常、液状である。過酸化物（を含む液）の供給停止後に供給される液化ガスの一部は気体でもよい。

[0023] 過酸化物（を含む液）の供給を停止した後に供給される（液化ガスの体積）／（エポキシ化反応器の体積）の比率は、0.1／1～2000／1とすることが好ましい。より好ましくは、0.5／1～500／1、さらに好ましくは、1／1～200／1である。液化ガスの体積は、544 kg／m³として計算したものである。

[0024] 本発明の一態様において、液化ガスを触媒と接触させた後、液化ガスの供給を停止する。液化ガス供給の停止は、後述の「不活性ガス供給の停止」前に行われる。

[0025] 過酸化物（を含む液）の供給を停止した後に、反応器に不活性ガスが供給される。不活性ガスは、連続して供給してもよく、一旦停止したのち、不活性ガスを再供給してもよい。不活性ガスの例として、ヘリウム、ネオン、アルゴン、窒素、水蒸気、及び二酸化炭素が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上の混合気体を含むガスを用いてもよい。好ましくは、窒素、水蒸気を用いると効率的に目的を達成できる。不活性ガスには、反応器内で混合した気体の組成が爆発下限以下となる濃度であれば、酸素が含まれていてもよ

い。

不活性ガスの供給は、液化ガスと触媒との接触の前、後、及び同時、のいずれのタイミングで行われてもよく、液化ガス供給の停止の前、後、及び同時、のいずれのタイミングで行われてもよい。好ましくは、不活性ガスの供給は、液化ガス供給の停止の後に行われる。

不活性ガスの供給は、反応器出口で不活性ガスに含まれる炭化水素濃度をガス検知器にて検知されなくなるまで行うことが好ましい。

[0026] 本発明の方法を加圧下で実施する場合、過酸化物（を含む液）の供給を停止した後に脱圧を実施することが好ましい。例えば、0.1～10MPa（ゲージ圧）から0～0.5MPa（ゲージ圧）へ低下させてもよい。脱圧を実施する場合、脱圧は、不活性ガスの供給の前、後、又は同時、のいずれのタイミングで行われてもよい。好ましくは、脱圧は、不活性ガスの前記供給の前に行われる。脱圧はまた、液化ガス供給（液化ガスと触媒との接触）の前、後、若しくは同時、又は、液化ガス供給の停止の前、後、若しくは同時、のいずれのタイミングで行われてもよい。脱圧を1回のみ行ってもよく、2回以上行ってもよい。好ましくは脱圧は液化ガス供給の停止の後に行われる。脱圧後に液化ガスを供給する場合、反応器内の圧力は、液化ガスの一部が液状で存在できる圧力以上とすることが好ましい。

また、上述の通り、不活性ガスの供給と液化ガス供給の停止のタイミングは限定されないため、脱圧（D）、不活性ガスの供給（I）、及び液化ガス供給の停止（L）の順序は、以下のいずれの順序でもよい：

「D、次いでI、次いでL」、「D、次いでL、次いでI」、「I、次いでD、次いでL」、「I、次いでL、次いでD」、「L、次いでD、次いでI」、「L、次いでI、次いでD」、「D及びIを同時、次いでL」、「D及びLを同時、次いでI」、「I及びLを同時、次いでD」、「D、次いでI及びLを同時」、「I、次いでD及びLを同時」、「L、次いでD及びIを同時」、「D、I、及びLを同時」

実施例

[0027] 以下に実施例により本発明を説明する。

[0028] 実施例 1

内径 16 mm の金属製反応器（該金属製反応器は、温度計を内部に備えた外径 6 mm の鞘管を含む）に触媒（特開 2004-195379 号公報の実施例 1 に準じて調製したチタン含有ケイ素酸化物触媒 3.5 g）を充填した。触媒は充填長 6 cm の固定床として保持された。

（A）エポキシ化反応

室温で反応器にプロピレンを 0.8 g/分の速度で連続流通式で供給し、反応器系内の圧力が 2.4 MPa（ゲージ圧）になったところで、反応器の加熱を開始した。圧力が 6 MPa（ゲージ圧）に達し、内温が 80℃を超えたところで、クメンハイドロパーオキシドを 3.2 重量%含むクメン溶液を 2.25 g/分で供給した。それ以降、反応器系内の圧力が 6.1～6.2 MPa（ゲージ圧）になるよう調整し、触媒層の最も温度が高い場所が 100℃となるように電気炉の温度を調整した。前記クメン溶液の供給開始後、プロピレンのエポキシ化反応が進行し、プロピレンオキシドが生成した。エポキシ化反応は連続流通式で行った。前記クメン溶液の供給開始から 3 時間経過後の反応器出口液を 15 分採取した（この採取液を「反応器出口液（1）」と呼ぶ）。

（B）エポキシ化反応の停止操作

反応器出口液（1）の採取後、電気炉の設定は一定のまま、クメンハイドロパーオキシドを含むクメン溶液の供給を停止した。またそれとほぼ同時にプロピレンの供給速度を 1.64 g/分に変更し、50 分間供給を続けた。プロピレンの供給速度を 0.8 g/分に変更し、それとほぼ同時に加温を停止した。14 分間プロピレンを供給したのち、プロピレンの供給を停止した。このときの触媒層温度は 40℃であった。その後、系内圧力を 0 MPa（ゲージ圧）まで下げた。

（C）残存有機物量評価

残存有機物量を確認するため、以下の測定を行った。

反応器の入口から窒素を180ml／分で供給し、出口にセットした純度99.9%のトルエン20gを入れた容器に、反応器から排出されたガスに含まれる有機物を吸収させた。10分経過後、窒素を停止し、出口のトルエン容器を新しいものに交換した。これを9回繰り返し、合計で90分間窒素を供給した。ガスに含まれる有機物を吸収させた後のトルエンをガスクロマトグラフィーで分析し、回収トルエン中のクメン濃度を測定した。結果を表1及び図1に示す。

なお、ガスに含まれる有機物を吸収させるのに用いたトルエンにクメンは含まれていなかった。

残存有機物量評価(C)の後に抜き出した触媒の重量は、3.6gであった。触媒を抜き出した際、目視では触媒は濡れていなかった。原料液であるクメンハイドロパーオキサイドを含むクメン溶液や反応液は、触媒上に残っていなかった。

[0029] なお、反応器出口液(1)に含まれるクメンハイドロパーオキサイドの濃度は、0.8重量%であった。サンプリング時の触媒層平均温度は、99℃であった。

[0030] [表1]

回収トルエン中のクメン濃度 (wt%)		
総N2流通時間(分)	実施例1	比較例1
10	0.00	0.17
20	0.00	0.17
30	0.00	0.16
40	0.00	0.13
50	0.00	0.09
60	0.00	0.07
70	0.01	0.05
80	0.01	0.05
90	0.01	0.06

[0031] 比較例1

(A) エポキシ化反応

実施例1に記載の方法でエポキシ化反応を実施した。

(B') エポキシ化反応の停止操作

反応器出口液(1)の採取後、電気炉の設定を一定の状態で、クメンハイ

ドロパーオキサイドを含むクメン溶液、及びプロピレンの供給を停止してから、50分間経過させた。その後、加温をやめ、内温が40℃以下になるのを確認したのち、系内圧力を0MPa（ゲージ圧）まで下げた。

（C）残存有機物量評価

実施例1に記載の方法で、ガスに含まれる有機物を吸収させた後のトルエンをガスクロマトグラフィーで分析し、回収トルエン中のクメン濃度を測定した。結果を表1及び図1に示す。

残存有機物量評価（C）の後に抜き出した触媒の重量は、5.8gであった。触媒を抜き出した際、目視で触媒が濡れていた。原料液であるクメンハイドロパーオキサイドを含むクメン溶液や反応液が触媒上に残っていた。

[0032] 実施例では、比較例に比して、流出してくるクメン量が少なく、効率的に有機物を除去できていることが確認された。

[0033] なお、反応器出口液（1）に含まれるクメンハイドロパーオキサイドの濃度は、0.7重量%であった。サンプリング時の触媒層平均温度は、99℃であった。

産業上の利用可能性

[0034] 本発明は、プロピレンオキサイドの製造に有用できる。