

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。

背景技術

[0002] クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る酸化工程と、該酸化工程により得たクメンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることにより、プロピレンオキシドおよびクミルアルコールを得るエポキシ化工程と、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程にリサイクルする水素化工程とを含むプロピレンオキシドの製造方法が特許文献1に記されている。なお、本明細書において、クミルアルコールとは2-フェニル-2-プロパノールを指す。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-97212号公報（2005年4月14日公開）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記製造方法において、エネルギー効率および反応効率を含む製造工程全体の効率を向上させることが求められている。

[0005] 本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、原料として用いるクメンをリサイクルしてプロピレンオキシドを製造する方法において、酸化工程におけるクメンの酸化反応速度、およびエポキシ化工程におけるクメンハイドロパーオキシドの転化率を向上させ、より効率的にプロピレンオキシドを製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記の課題を解決するために、本発明は以下のものを提供する。

<1> 下記の1)～5)の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法であって、

1) 酸化工程：クメンとシメンとを含有する混合物と、酸素を含有するガスとを接触させ、上記混合物中のクメンと、上記ガス中の酸素とを反応させることにより、クメンハイドロパーオキシドを含有する反応混合物を得る工程

2) エポキシ化工程：触媒の存在下、上記酸化工程で得たクメンハイドロパーオキシドを含有する上記反応混合物と、プロピレンとを接触させ、上記反応混合物中のクメンハイドロパーオキシドと、プロピレンとを反応させることにより、プロピレンオキシドとクミルアルコールとを含有する反応混合物を得る工程

3) 分離工程：上記エポキシ化工程で得たプロピレンオキシドとクミルアルコールとを含有する上記反応混合物からプロピレンオキシドを含有する混合物を分離し、クミルアルコールを含有する残留混合物を得る工程

4) クメン変換工程：上記分離工程で得たクミルアルコールを含有する上記残留混合物中のクミルアルコールをクメンに変換し、クメンを含有する反応混合物を得る工程

5) クメン回収工程：上記クメン変換工程で得たクメンを含有する上記反応混合物を蒸留することにより、シメン濃度が100重量ppm以上10000重量ppm未満であるクメンとシメンとを含有する回収混合物（該シメン濃度は、クメン回収工程で得られるクメンとシメンとを含有する該回収混合物の重量を基準として計算される）を得る工程

上記酸化工程において、クメンとシメンとを含有する上記混合物の少なくとも一部が、上記クメン回収工程で得たクメンとシメンとを含有する上記回収混合物であることを特徴とする方法。

<2> 前記クメン変換工程が、触媒の存在下、上記分離工程で得たクミルアルコールを含有する上記残留混合物中のクミルアルコールを脱水して α -メチルスチレンを含有する混合物を得、次いで、触媒の存在下、 α -メチル

スチレンを含有する上記混合物と水素とを接触させて、上記混合物中の α -メチルスチレンと水素とを反応させることにより、クメンを含有する反応混合物を得る工程である<1>に記載のプロピレンオキシドの製造方法。

<3> 前記クメン変換工程が、触媒の存在下、上記分離工程で得たクミルアルコールを含有する上記残留混合物と水素とを接触させて、上記残留混合物中のクミルアルコールと水素とを反応させることにより、クメンを含有する反応混合物を得る工程である<1>に記載のプロピレンオキシドの製造方法。

<4> 上記クメン回収工程において、上記クメン変換工程で得たクメンを含有する上記反応混合物に含有されるシメンの0.025重量%以上（該シメン重量割合は、上記クメン変換工程で得たクメンを含有する上記反応混合物に含有されるシメンの重量を基準として計算される）を除去する条件で蒸留することを特徴とする<1>～<3>のいずれかに記載のプロピレンオキシドの製造方法。

<5> 上記エポキシ化工程において、クメンハイドロパーオキシドを含有する上記反応混合物中のシメン濃度が100重量ppm以上10000重量ppm未満である（該シメン濃度は、クメンハイドロパーオキシドを含有する該反応混合物の重量を基準として計算される）ことを特徴とする<1>～<4>のいずれかに記載のプロピレンオキシドの製造方法。

<6> 上記エポキシ化工程において、上記触媒が固体触媒であることを特徴とする<1>～<5>のいずれかに記載のプロピレンオキシドの製造方法。

<7> 上記エポキシ化工程において、上記触媒がチタン含有ケイ素酸化物からなることを特徴とする<1>～<6>のいずれかに記載のプロピレンオキシドの製造方法。

<8> 下記の工程を更に含むことを特徴とする<1>～<7>のいずれかに記載のプロピレンオキシドの製造方法。

プロピレンオキシド精製工程：上記分離工程で分離されたプロピレンオキ

サイドを含有する上記混合物を蒸留することにより、精製されたプロピレンオキサイドを得る工程

発明の効果

[0007] 本発明により、原料として用いるクメンをリサイクルしてプロピレンオキサイドを製造する方法において、酸化工程におけるクメンの酸化反応速度、およびエポキシ化工程におけるクメンハイドロパーオキシサイドの転化率を向上させ、より効率的にプロピレンオキサイドを製造することができる。

発明を実施するための形態

[0008] [プロピレンオキサイドの製造方法]

本発明は、下記の１）～５）の工程を含むプロピレンオキサイドの製造方法であって、

１）酸化工程：クメンとシメンとを含有する混合物と、酸素を含有するガスを接触させ、上記混合物中のクメンと、上記ガス中の酸素とを反応させることにより、クメンハイドロパーオキシサイドを含有する反応混合物を得る工程

２）エポキシ化工程：触媒の存在下、上記酸化工程で得たクメンハイドロパーオキシサイドを含有する上記反応混合物と、プロピレンとを接触させ、上記反応混合物中のクメンハイドロパーオキシサイドと、プロピレンとを反応にさせることにより、プロピレンオキサイドとクミルアルコールとを含有する反応混合物を得る工程

３）分離工程：上記エポキシ化工程で得たプロピレンオキサイドとクミルアルコールとを含有する上記反応混合物からプロピレンオキサイドを含有する混合物を分離し、クミルアルコールを含有する残留混合物を得る工程

４）クメン変換工程

上記分離工程で得たクミルアルコールを含有する上記残留混合物中のクミルアルコールをクメンに変換し、クメンを含有する反応混合物を得る工程

５）クメン回収工程：上記クメン変換工程で得たクメンを含有する上記反応混合物を蒸留することにより、シメン濃度が１００重量ｐｐｍ以上１００

0.0重量ppm未満であるクメンとシメンとを含有する回収混合物（該シメン濃度は、クメン回収工程で得られるクメンとシメンとを含有する該回収混合物の重量を基準として計算される）を得る工程

上記酸化工程において、クメンとシメンとを含有する上記混合物の少なくとも一部が、上記クメン回収工程で得たクメンとシメンとを含有する上記回収混合物であることを特徴とする方法を提供する。

[0009] 一つの態様において、前記クメン変換工程は、触媒の存在下、上記分離工程で得たクミルアルコールを含有する上記残留混合物中のクミルアルコールを脱水して α -メチルスチレンを含有する混合物を得、次いで、触媒の存在下、 α -メチルスチレンを含有する上記混合物と水素とを接触させて、上記混合物中の α -メチルスチレンと水素とを反応させることにより、クメンを含有する反応混合物を得る工程である。

他の1つの態様において、前記クメン変換工程は、触媒の存在下、上記分離工程で得たクミルアルコールを含有する上記残留混合物と水素とを接触させて、上記残留混合物中のクミルアルコールと水素とを反応させることにより、クメンを含有する反応混合物を得る工程である。

[0010] 原料として用いるクメンをリサイクルしてプロピレンオキサイドを製造する方法においては、副生物としてシメンが生成する。シメンは系内蓄積成分であり、リサイクルを続ければ濃度が経時的に増加すること、および該シメン濃度を所定の濃度に制御することによりプロピレンオキサイドを効率的に製造できることを見出した。なお、シメンはo-シメン、m-シメン、p-シメンの総称であり、シメン濃度とはo-シメン、m-シメン、p-シメンの合計の濃度である。シメン濃度は、ガスクロマトグラフィーを用いて測定することができる。

[0011] 以下、各工程の詳細について説明する。

[0012] 1) 酸化工程

本発明に係る酸化工程は、クメンとシメンとを含有する混合物と、酸素を含有するガスとを接触させ、上記混合物中のクメンと、上記ガス中の酸素と

を反応させることにより、クメンハイドロパーオキシドを含有する反応混合物を得る工程である。

[0013] 酸化工程に用いるクメンとシメンとを含有する混合物中のシメン濃度は、クメン回収工程において、蒸留に要するエネルギーが過大とならないために、100重量ppm以上であることが好ましく、より好ましくは110重量ppm以上であり、更に好ましくは120重量ppm以上であり、特に好ましくは130重量ppm以上である。酸化工程に供するクメンとシメンとを含有する混合物中のシメン濃度は、酸化工程においてより効率的にクメンハイドロパーオキシドを製造し、更にエポキシ化工程においてより効率的にプロピレンオキシドを製造するために、10000重量ppm未満であることが好ましく、より好ましくは5000重量ppm以下であり、更に好ましくは3000重量ppm以下であり、特に好ましくは1000重量ppm以下である。なお、上記シメン濃度は、酸化工程に用いるクメンとシメンとを含有する混合物の重量を基準として計算される。

[0014] 後述する通り、本発明においては、酸化工程におけるクメンとシメンとを含有する混合物の少なくとも一部が、下記の5) クメン回収工程で得たシメン濃度が100重量ppm以上10000重量ppm未満であるクメンとシメンとを含有する回収混合物である。

[0015] 後述する通り、本発明においては、酸化工程に用いるクメンとシメンとを含有する混合物100重量%あたり、50重量%以上が、クメン回収工程で得たシメン濃度が100重量ppm以上10000重量ppm未満のクメンとシメンとを含有する回収混合物であることがより好ましく、75重量%以上が、クメン回収工程で得たシメン濃度が100重量ppm以上10000重量ppm未満のクメンとシメンとを含有する回収混合物であることが更に好ましく、90重量%以上が、クメン回収工程で得たシメン濃度が100重量ppm以上10000重量ppm未満のクメンとシメンとを含有する回収混合物であることが更に好ましい。

[0016] 酸化工程に用いる酸素を含有するガスとしては、酸素、空気、酸素濃縮空

気等が挙げられる。

[0017] クメンハイドロパーオキシドを含有する反応混合物中のクメンハイドロパーオキシドの含量は、反応混合物100重量%あたり、5～80重量%であることが好ましく、5～60重量%であることがより好ましく、5～40重量%であることが更に好ましい。

[0018] 酸化工程において、クメンは酸素によって酸化され、クメンハイドロパーオキシドを生成する。酸化はアルカリ水溶液の存在下で行ってもよい。アルカリ水溶液は、アルカリ性を示す水溶液ならばいかなるものでもよく、フレッシュアルカリ水溶液、酸化工程から回収された水溶液または酸化工程から回収された水溶液にフレッシュアルカリ水溶液を混合して調製した水溶液等が用いられる。フレッシュアルカリ水溶液としては、 NaOH 、 KOH のようなアルカリ金属化合物や、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のようなアルカリ土類金属化合物、または Na_2CO_3 、 NaHCO_3 のようなアルカリ金属炭酸塩、またはアンモニアおよび $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、またはアルカリ金属炭酸アンモニウム塩等を水に溶解させて調製した水溶液が用いられる。酸化工程からの水溶液の回収は、酸化工程で生じた液相を油相と水相に分離し、該水相を回収することにより行うことができる。酸化反応温度は通常50～200℃であり、60～180℃が好ましく、70～150℃がより好ましい。反応圧力は通常大気圧から5000kPa～Gの間であり、10～2000kPa～Gが好ましく、20～1000kPa～Gがより好ましい。

[0019] クメンハイドロパーオキシドを含有する反応混合物中には、クメンハイドロパーオキシド以外の含有成分として、クメン、クミルアルコール、アセトフェノン、エチルベンゼンおよびシメン等が含まれる。

[0020] 2) エポキシ化工程

本発明に係るエポキシ化工程は、触媒の存在下、酸化工程で得たクメンハイドロパーオキシドを含有する反応混合物と、プロピレンとを接触させ、上記反応混合物中のクメンハイドロパーオキシドと、プロピレンとを反応させることにより、プロピレンオキシドとクミルアルコールとを含有する

反応混合物を得る工程である。本明細書において、クメンハイドロパーオキサイドとプロピレンとを反応させプロピレンオキサイドを生成する反応を「エポキシ化反応」と記載することがある。

[0021] エポキシ化工程は、プロピレンオキサイドを高収率で生成させる観点から、上記触媒（以下、「エポキシ化触媒」と記載することがある。）として固体触媒を用いて行うことが好ましく、チタン含有ケイ素酸化物からなる触媒の存在下に実施することがより好ましい。チタン含有ケイ素酸化物からなる触媒はケイ素酸化物と化学的に結合したチタンを含有しており、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チタン化合物を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。好ましいチタン含有ケイ素酸化物からなる触媒としては、特許3731384号公報や特許3797107号公報等に記載された触媒、US2005014960やUS2007260074等に記載された触媒、US5783167号公報等に記載されたTi-MCM-41、特開平7-300312等に記載のTi-MCM-48、Nature 368 (1994) p321、CN101348472B、CN101307039B、CN101279960B、CN102311363B、CN102872847B、CN103030611B等に記載されたTi-HMS、Chemistry of Material 14 2002 p1657等に記載されたTi-SBA-15、TS-1、TS-2、Chemistry Letters 2000 p774等に記載されたTi-MWWおよびその前駆体（例えば公開特許公報2003-32745号）を挙げることができる。

[0022] 本発明において、エポキシ化工程の原料物質として使用される酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物は、希薄または濃厚な精製物または非精製物であってもよい。

[0023] エポキシ化反応は、プロピレンとクメンハイドロパーオキサイドとを触媒に接触させることにより行われる。エポキシ化反応は、溶媒を用いて液相中

で実施できる。エポキシ化反応に用いる溶媒は、エポキシ化反応時の温度および圧力のもとで液体であり、かつ反応原料および生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。エポキシ化反応に用いる溶媒は、酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物中に存在する物質であってもよく、例えば、酸化工程で得た前記反応混合物がクメンを含有する場合には、そのクメンをエポキシ化反応用の溶媒とすることができる。クメン以外の有用な溶媒としては、単環式芳香族化合物（例えば、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン）およびアルカン（例えば、オクタン、デカン、ドデカン）などが挙げられる。

[0024] エポキシ化反応温度は通常0～200℃であるが、25～200℃が好ましく、50～150℃がより好ましい。エポキシ化反応圧力は、反応混合物を液体の状態に保つことができるように調整され、通常100～1000 kPa-Gであり、好ましくは500～8000 kPa-Gである。

[0025] エポキシ化反応は、スラリーまたは固定床の形式で有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、エポキシ化反応は、回分法、半連続法、連続法等によって実施できる。

[0026] エポキシ化工程で得られるプロピレンオキサイドとクミルアルコールとを含有する反応混合物中の該反応混合物100重量%あたりのプロピレンオキサイドの含量は1～31重量%であることが好ましく、1～23重量%であることがより好ましく、1～16重量%であることが特に好ましい。また、該反応混合物100重量%あたりのクミルアルコールの含量は、5～80重量%であることが好ましく、5～60重量%であることがより好ましく、5～40重量%であることが特に好ましい。

[0027] エポキシ化工程において、エポキシ化反応に供するプロピレンのクメンハイドロパーオキサイドに対するモル比は、通常2/1～50/1であり、好ましくは3/1～30/1であり、より好ましくは4/1～15/1である。

[0028] エポキシ化工程に用いるクメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混

合物がシメンを含有する場合に、該反応混合物中のシメン濃度は、クメン回収工程において蒸留に要するエネルギーが過大とならないために、100重量ppm以上であることが好ましく、より好ましくは110重量ppm以上であり、更に好ましくは120重量ppm以上であり、特に好ましくは130重量ppm以上である。エポキシ化工程に供するクメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物中のシメン濃度は、エポキシ化工程においてより効率的にプロピレンオキサイドを製造するために、10000重量ppm未満であることが好ましく、より好ましくは5000重量ppm以下であり、更に好ましくは3000重量ppm以下であり、特に好ましくは1000重量ppm以下である。なお、上記シメン濃度は、エポキシ化工程に用いるクメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物の重量を基準として計算される。

[0029] また、エポキシ化工程の後、未反応のプロピレンを回収して、該プロピレンをエポキシ化工程の原料としてエポキシ化工程へリサイクルする工程を更に行ってもよい。

[0030] 3) 分離工程

本発明に係る分離工程は、上記エポキシ化工程で得たプロピレンオキサイドとクミルアルコールとを含有する反応混合物から該プロピレンオキサイドを含有する混合物を分離し、該クミルアルコールを含有する残留混合物を得る工程である。

[0031] エポキシ化工程で得たプロピレンオキサイドとクミルアルコールとを含有する反応混合物から、プロピレンオキサイドを含有する混合物とクミルアルコールを含有する残留混合物とに分離する方法としては、蒸留を挙げることができる。蒸留の条件としては、圧力は通常100～5000kPa-G、好ましくは100～3000kPa-G、塔頂温度は通常-50～150℃であり、好ましくは-40～130℃である。また、蒸留方法としては、蒸留塔を用いる方法が挙げられ、複数の蒸留塔を用いて蒸留する方法を用いてもよい。

[0032] 分離された該プロピレンオキサイドを含有する混合物中のプロピレンオキサイドの含量は、該混合物 100 重量%あたり、通常 99 重量%以上である。

。

[0033] 一方、クミルアルコールを含有する残留混合物中のクミルアルコールの含量は、該残留混合物 100 重量%あたり、5～80 重量%であることが好ましく、5～60 重量%であることがより好ましく、5～40 重量%であることが特に好ましい。

[0034] クミルアルコールを含有する残留混合物中には、クミルアルコール以外の含有成分として、クメン、アセトフェノン、エチルベンゼン、フェノールおよびシメン等が含まれる。

[0035] プロピレンオキサイド精製工程

一実施形態では、本発明のプロピレンオキサイドの製造方法はプロピレンオキサイド精製工程を含んでいる。本発明に係るプロピレンオキサイド精製工程は、分離工程で分離されたプロピレンオキサイドを含有する混合物を蒸留することにより、精製されたプロピレンオキサイドを得る工程である。

[0036] 分離工程で得たプロピレンオキサイドを含有する混合物には、通常、不純物として、水、炭化水素、酸素含有化合物が含まれている。炭化水素としては炭素数 3～7 の炭化水素を例示することができる。酸素含有化合物としてはメタノール、アセトアルデヒド、アセトン、プロピオンアルデヒド、ギ酸メチル等を例示することができる。

[0037] これらの不純物を除去する方法として、公知の蒸留技術を適宜組み合わせてよいが、水、炭化水素及び酸素含有化合物を効率的に除去する観点から、炭素数 7～10 の炭化水素を抽剤とする抽出蒸留とその他の蒸留を組み合わせで精製することが好ましい。

[0038] 抽剤である炭素数 7～10 の炭化水素としては、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン等の直鎖状飽和炭化水素、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,2-ジメチルヘキサン、2,3-ジメチルヘキサン等の枝分かれ状飽和炭化水素を例示することができる。

なお、これらの抽剤は、単一でもこれら化合物の混合物でもどちらでも使用できる。

[0039] 抽出蒸留塔およびその他の蒸留塔の型式と運転条件、抽剤の使用量等は要求される製品の品質により適宜決定することができる。

[0040] 4) クメン変換工程

本発明に係るクメン変換工程は、上記分離工程で得たクミルアルコールを含有する上記残留混合物中のクミルアルコールをクメンに変換し、クメンを含有する反応混合物を得る工程である。

一つの態様において、前記クメン変換工程は、触媒の存在下、上記分離工程で得たクミルアルコールを含有する上記残留混合物中のクミルアルコールを脱水して α -メチルスチレンを含有する混合物を得、次いで、触媒の存在下、 α -メチルスチレンを含有する上記混合物と水素とを接触させて、上記混合物中の α -メチルスチレンと水素とを反応させることにより、クメンを含有する反応混合物を得る工程である。本態様において、触媒の存在下、分離工程で得た残留混合物中のクミルアルコールを脱水し、 α -メチルスチレンを含有する混合物を得る工程を「脱水工程」と記載し、触媒の存在下、 α -メチルスチレンを含有する混合物と水素とを接触させ、上記混合物中の α -メチルスチレンと水素とを反応させることにより、クメンを含有する反応混合物を得る工程を「水添工程」と記載することがある。

[0041] また、別の一つの態様において、本発明に係るクメン変換工程は、触媒の存在下、上記分離工程で得たクミルアルコールを含有する上記残留混合物と、水素とを接触させ、上記残留混合物中のクミルアルコールと水素とを反応させることにより、クメンを含有する反応混合物を得る工程である。該クメン変換工程を「水素化分解工程」と記載することがある。

[0042] クメン変換工程が脱水工程と水添工程とからなる場合について以下に説明する。

[0043] 脱水工程は、触媒の存在下、分離工程で得たクミルアルコールを含有する残留混合物中のクミルアルコールを脱水し、 α -メチルスチレンを含有する

混合物を得る工程である。

[0044] 脱水工程において使用される触媒（以下、「脱水触媒」と記載することがある。）としては、硫酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸等の酸や、活性アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナ、ゼオライト等の金属酸化物を挙げることができる。反応効率を向上させる観点から、固体触媒存在下で行うことが好ましく、活性アルミナを用いることがより好ましい。

[0045] 脱水工程における脱水反応は通常、クミルアルコールを脱水触媒に接触させることにより行われる。一実施形態においては脱水反応に引き続いて水添工程において水添反応を行なうため、水素の存在下、クミルアルコールを脱水触媒に接触させてもよい。脱水反応は溶媒を用いて液相中で実施できる。溶媒は、反応原料および生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は、使用されるクミルアルコールを含有する残留混合物中に存在する物質であってもよい。例えば、クミルアルコールを含有する残留混合物が、クメンを含有する場合には、このクメンを溶媒とし、他の溶媒を用いないことができる。脱水反応温度は通常50～450℃であるが、150～300℃が好ましい。脱水反応圧力は通常10～10000kPa-Gであり、好ましくは500～4000kPa-Gであり、より好ましくは1000～2000kPa-Gである。

[0046] 水添工程は、触媒の存在下、脱水工程で得た α -メチルスチレンを含有する混合物と水素とを接触させ、上記混合物中の α -メチルスチレンと水素とを反応させることにより、クメンを含有する反応混合物を得る工程である。

[0047] 水添工程において使用される触媒（以下、「水添触媒」と記載することがある。）としては、周期律表10族または11族の金属を含む触媒を挙げることができ、具体的にはニッケルを含む触媒、パラジウムを含む触媒、白金を含む触媒、銅を含む触媒を挙げることができる。芳香環の核水添反応の抑制、高収率の観点からニッケルを含む触媒、パラジウムを含む触媒または銅を含む触媒が好ましい。ニッケルを含む触媒としてはニッケル、ニッケル・アルミナ、ニッケル・シリカ、ニッケル・カーボンが好ましく、パラジウム

を含む触媒としては、パラジウム・アルミナ、パラジウム・シリカ、パラジウム・カーボンが好ましく、銅を含む触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナが好ましい。これらの触媒は単一でも用いることができるし、複数のものを用いることもできる。

[0048] 水添工程における水添反応は、 α -メチルスチレンと水素とを水添触媒に接触させることにより行われる。一実施形態においては脱水反応に引き続いて水添反応を行なうが、この態様では、脱水反応において発生した水の一部を油水分離等によって分離してもよいし、分離せずに α -メチルスチレンとともに水添触媒に接触させてもよい。水添反応に必要な水素の量は α -メチルスチレンと等モルであればよいが、通常、原料中には水素を消費する α -メチルスチレン以外の成分も含まれているため、過剰の水素が必要とされる。また水素の分圧を上げるほど反応はより速やかに進むことから、通常、水素/ α -メチルスチレンのモル比は $1/1 \sim 20/1$ に調整され、好ましくは $1/1 \sim 10/1$ であり、より好ましくは $1/1 \sim 3/1$ である。水添反応後に残存した過剰分の水素は反応液と分離した後にリサイクルして使用することもできる。水添反応は、溶媒を用いて液相中で、または気相中で実施できる。溶媒は、反応原料および生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は、 α -メチルスチレンを含有する混合物中に存在する物質であってもよい。例えば、 α -メチルスチレンを含有する混合物がクメンを含有する場合には、このクメンを溶媒とし、他に溶媒を用いないことができる。水添反応温度は通常 $0 \sim 500^{\circ}\text{C}$ であるが、 $30 \sim 400^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。水添反応圧力は通常 $100 \sim 10000 \text{ kPa-G}$ であり、好ましくは $500 \sim 4000 \text{ kPa-G}$ であり、より好ましくは $1000 \sim 2000 \text{ kPa-G}$ である。

[0049] 脱水反応および水添反応は、スラリーまたは固定床の形式で有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、脱水反応および水添反応は、回分法、半連続法、連続法等の反応形態によ

って実施できる。脱水反応と水添反応には別々の反応器を用いてもよい、単一の反応器を用いてもよい。連続法の反応器には、断熱反応器及び等温反応器があるが、等温反応器は除熱をするための設備が必要となるため、断熱反応器が好ましい。

[0050] 水素化分解工程は、触媒の存在下、分離工程で得たクミルアルコールを含有する残留混合物と、水素とを接触させ、上記残留混合物中のクミルアルコールと水素とを反応させることにより、クメンを含有する反応混合物を得る工程である。水素化分解反応は、クミルアルコールを含有する残留混合物と水素とを触媒に接触させることにより行われる。水素化分解工程において使用される触媒（以下、「水素化分解触媒」と記載することがある。）としては周期律表10族または11族または12族の金属を含む触媒を挙げることができ、具体的にはコバルトを含む触媒、ニッケルを含む触媒、パラジウムを含む触媒、銅を含む触媒、亜鉛を含む触媒を挙げることができる。副生成物の生成を抑制する観点からニッケルを含む触媒、パラジウムを含む触媒または銅を含む触媒が好ましい。ニッケルを含む触媒としてはニッケル、ニッケル・アルミナ、ニッケル・シリカ、ニッケル・カーボンが挙げられ、パラジウムを含む触媒としてはパラジウム・アルミナ、パラジウム・シリカ、パラジウム・カーボン等が挙げられ、銅を含む触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等が挙げられる。水素化分解反応は、溶媒を用いて液相中で、または気相中で実施できる。溶媒は、反応原料および生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるクミルアルコールを含有する残留混合物中に存在する物質であってもよい。例えばクミルアルコールを含有する残留混合物がクメンを含有する場合には、このクメンを溶媒とし、他に溶媒を用いないことができる。水素化分解反応に必要な水素の量はクミルアルコールと等モルであればよいが、通常、原料中には水素を消費するクミルアルコール以外の成分も含まれているため、過剰の水素が必要とされる。また水素の分圧を上げるほど反応はより速やかに進むことから、通常、水素／クミ

ルアルコールモル比は1／1～20／1に調整され、好ましくは1／1～10／1であり、より好ましくは1／1～3／1である。水素化分解反応後に残存した過剰分の水素は反応液と分離した後にリサイクルして使用することもできる。水素化分解反応温度は通常0～500℃であるが、50～450℃が好ましく、150～300℃がより好ましい。水素化分解反応圧力は通常100～10000kPa-Gであり、好ましくは500～4000kPa-Gであり、より好ましくは1000～2000kPa-Gである。水素化分解反応は、スラリーまたは固定床の形式で有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、水素化分解反応は、回分法、半連続法、連続法等の反応形態によって実施できる。

[0051] クメンを含有する反応混合物中のクメンの含量は、クメンを含有する該反応混合物100重量%あたり、通常90重量%以上である。

[0052] 5) クメン回収工程：

本発明に係るクメン回収工程は、クメン変換工程で得たクメンを含有する反応混合物を蒸留することにより、シメン濃度が100重量ppm以上10000重量ppm未満であるクメンとシメンとを含有する回収混合物（該シメン濃度は、クメン回収工程で得られる該クメンとシメンとを含有する回収混合物の重量を基準として計算される）を得る工程である。

[0053] クメン回収工程において得られるクメンとシメンとを含有する回収混合物中のシメン濃度は、クメン回収工程において、蒸留に要するエネルギーが過大とならないために、100重量ppm以上であり、好ましくは110重量ppm以上であり、より好ましくは120重量ppm以上であり、更に好ましくは130重量ppm以上である。クメン回収工程において得られるクメンとシメンとを含有する混合物中のシメン濃度は、酸化工程においてより効率的にクメンハイドロパーオキサイドを製造し、更にエポキシ化工程においてより効率的にプロピレンオキサイドを製造するために、10000重量ppm未満であり、好ましくは5000重量ppm以下であり、より好ましくは3000重量ppm以下であり、更に好ましくは1000重量ppm以下

である。なお、上記シメン濃度は、クメン回収工程で得られる該クメンとシメンとを含有する回収混合物の重量を基準として計算される。

[0054] クメン回収工程においてシメン濃度が100重量ppm以上10000重量ppm未満であるクメンとシメンとを含有する回収混合物を得る方法としては、クメン変換工程で得たクメンを含有する反応混合物を蒸留する際に、少なくとも一部のシメンを分離する方法が挙げられる。好ましくは、クメン変換工程で得たクメンを含有する反応混合物から0.025重量%以上のシメンを除く方法が挙げられ、より好ましくは、クメン変換工程で得たクメンを含有する反応混合物から0.04重量%以上のシメンを除く方法が挙げられ、更に好ましくは、クメン変換工程で得たクメンを含有する反応混合物から0.2重量%以上のシメンを除く方法が挙げられる。なお、上記シメン重量割合は、上記クメン変換工程で得た上記クメンを含有する反応混合物に含有されるシメンの重量を基準として計算される。

[0055] クメン変換工程で得たクメンを含有する反応混合物を蒸留する条件としては、通常、理論段数10～100段、圧力-100kPa-G～10000kPa-G、温度0～500℃の範囲内で操作される。好ましくは理論段数10～95段、圧力-100kPa-G～5000kPa-G、温度0～400℃の範囲内であり、より好ましくは理論段数10～90段、圧力-100kPa-G～3000kPa-G、温度0～300℃の範囲内である。

実施例

[0056] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

[0057] 各実施例のシメン濃度はガスクロマトグラフ（GC）を用いて以下の方法により測定した。

[GC測定条件]

GC装置：島津GC2014

カラム：DB-WAX（30m、0.25mmφ、0.25μm）

カラム温度：

50℃で10分間保持した後、4℃／分の速度で220℃まで昇温し、次に

220℃で48分間保持する。

気化室温度／検出器温度：220℃／230℃

検出器：水素炎イオン化検出器

キャリアガス：ヘリウム

圧力：83.7 kPa

全流量：104.0 mL／分

カラム流量：1.00 mL／分

パージ流量：3.0 mL／分

線速度25.4 cm／秒

注入方式／スプリット比：スプリット注入／100：1

注入量：1.0 μL

シメン濃度 分析方法

(1) 検量線作成

[溶液調製]

30 mL ガラス容器に、p-シメン1 gおよびクメン19 gを秤量した後によく混合し、標品母液を得た。

20 mL ガラス容器に、標品母液2 gを採取し、そこに内部標準物質としてn-テトラデカン0.1 gを添加し、標準溶液1を作製した。

20 mL ガラス容器に、標品母液1 gおよびクメン4 gを採取し、そこにn-テトラデカン0.1 gを添加し、標準溶液2を作製した。

20 mL ガラス容器に、標品母液0.2 gおよびクメン1.8 gを採取し、そこにn-テトラデカン0.1 gを添加し、標準溶液3を作製した。

20 mL ガラス容器に、標品母液0.02 gおよびクメン1.98 gを採取し、そこにn-テトラデカン0.1 gを添加し、標準溶液4を作製した。

[GC測定]

標準溶液1、2、3および4を前項のGC測定条件で測定し、縦軸を標品重量と内部標準物質の重量比、横軸を標品と内部標準物質のGC面積比とした検量線を作成し、該検量線の傾きfを求めた。

(2) シメン濃度の含有量測定

[試料溶液調製]

20 mL ガラス容器に試料 2 g、n-テトラデカン 0.1 g を秤量した。

[GC測定]

試料溶液を前項の GC 測定条件で測定し、試料中のシメン濃度を下式に従って求めた。

Ws : 試料の重量 (g)

Wis : n-テトラデカン (内部標準物質) の重量 (g)

As : シメンのピーク面積カウント数

Ais : n-テトラデカン (内部標準物質) のピーク面積カウント数

f : シメン検量線の傾き

$$(\text{シメン濃度}(\%)) = f \times (As / Ais) \times (Wis / Ws) \times 100$$

[0058] [実施例 1]

本明細書記載の方法に従って、酸化工程、エポキシ化工程、分離工程およびクメン変換工程を実施した。

[0059] 酸化工程において、クメンとシメンを含有する混合物と空気とを接触させ、上記混合物中のクメンと、上記空気中の酸素とを反応させることにより、クメンハイドロパーオキシドを含有する反応混合物を得た。次に、エポキシ化工程において、チタン含有ケイ素酸化物触媒存在下、上記酸化工程で得た上記クメンハイドロパーオキシドを含有する反応混合物と、プロピレンとを接触させ、上記反応混合物中のクメンハイドロパーオキシドと、プロピレンとを反応させることにより、プロピレンオキシドとクミルアルコールとを含有する反応混合物を得た。次に分離工程において、上記エポキシ化工程で得た上記プロピレンオキシドとクミルアルコールとを含有する反応混合物から該プロピレンオキシドを含有する混合物を分離し、該クミルアルコールを含有する残留混合物を得た。次いで、クメン変換工程において、触媒の存在下、上記分離工程で得たクミルアルコールを含有する上記残留混合物中のクミルアルコールを脱水し、 α -メチルスチレンを含有する混合物

を得、次いで、触媒の存在下、 α -メチルスチレンを含有する該混合物と水素とを接触させ、上記混合物中の α -メチルスチレンと水素とを反応させることにより、クメンを含有する反応混合物を得た。その結果、酸化工程で使
用したクメンとシメンを含有する混合物と比較して、クメン変換工程後のク
メンとシメンを含有する反応混合物中のシメン濃度は2重量ppm増加した
。

[0060] 次に、下記の条件でクメン回収工程を行う。

クメン回収工程：クメン変換工程後のクメンとシメンを含有する反応混合物
を、含有するシメンの内2重量%（該シメン重量割合は、上記クメン変換工
程で得た上記クメンを含有する反応混合物に含有されるシメンの重量を基準
として計算される）が除去される条件で蒸留することにより、クメンとシメ
ンとを含有する回収混合物を得る。

[0061] クメン回収工程にて得られるクメンとシメンとを含有する回収混合物を、
酸化工程における酸化反応に用いるクメンとシメンとを含有する混合物の9
9重量%となるように用いて、シメン濃度が定常になるまで酸化工程、エポ
キシ化工程、分離工程、クメン変換工程、クメン回収工程を実施する。定常
時にクメン回収工程で得るクメンとシメンとを含有する回収混合物中のシメ
ン濃度はクメンとシメンとを含有する回収混合物に対し100重量ppmで
ある。

[0062] 〔実施例2〕

本明細書記載の方法に従って、酸化工程、エポキシ化工程、分離工程およ
びクメン変換工程を実施した。

酸化工程においてクメンとシメンを含有する混合物と空気とを接触させ、
上記混合物中のクメンと、上記ガス中の酸素とを反応させることにより、ク
メンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物を得た。次に、エポキシ
化工程においてチタン含有ケイ素酸化物触媒存在下、上記酸化工程で得た上
記クメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物と、プロピレンとを
接触させ、上記反応混合物中のクメンハイドロパーオキサイドと、プロピレ

ンとを反応させることにより、プロピレンオキサイドとクミルアルコールとを含有する反応混合物を得た。次に分離工程において、上記エポキシ化工程で得た上記プロピレンオキサイドとクミルアルコールとを含有する反応混合物から該プロピレンオキサイドを含有する混合物を分離し、該クミルアルコールを含有する残留混合物を得た。次いで、クメン変換工程において、触媒の存在下、上記分離工程で得たクミルアルコールを含有する上記残留混合物中のクミルアルコールを脱水し、 α -メチルスチレンを含有する混合物を得、次いで、触媒の存在下、 α -メチルスチレンを含有する該混合物と水素とを接触させ、上記混合物中の α -メチルスチレンと水素とを反応させることにより、クメンを含有する反応混合物を得た。その結果、酸化工程で使用したクメンとシメンを含有する混合物と比較して、クメン変換工程後のクメンとシメンを含有する反応混合物中のシメン濃度は2重量ppm増加した。

[0063] 次に、下記の条件でクメン回収工程を行った。

クメン回収工程：クメン変換工程後のクメンとシメンを含有する反応混合物を、含有するシメンの内1重量%（該シメン重量割合は、上記クメン変換工程で得た上記クメンを含有する反応混合物に含有されるシメンの重量を基準として計算される）が除去される条件で蒸留することにより、クメンとシメンとを含有する回収混合物を得た。

[0064] クメン回収工程にて得られるクメンとシメンとを含有する回収混合物を、酸化工程における酸化反応に用いるクメンとシメンとを含有する混合物の99重量%となるように用いて、シメン濃度が定常になるまで酸化工程、エポキシ化工程、分離工程、クメン変換工程、クメン回収工程を実施した。定常時にクメン回収工程で得るクメンとシメンとを含有する回収混合物中のシメン濃度はクメンとシメンとを含有する回収混合物に対し200重量ppmであった。

[0065] [実施例3]

クメン変換工程後のクメンとシメンを含有する反応混合物を、含有するシメンの内0.2重量%が除去される条件で蒸留する以外は実施例1と同様に

実施する。定常時にクメン回収工程で得るクメンとシメンとを含有する回収混合物中のシメン濃度はクメンとシメンとを含有する回収混合物に対し 1 0 0 0 重量 p p m である。

[0066] 〔実施例 4〕

クメン変換工程後のクメンとシメンを含有する反応混合物を、含有するシメンの内 0. 0 4 重量%が除去される条件で蒸留する以外は実施例 1 と同様に実施する。定常時にクメン回収工程で得るクメンとシメンとを含有する回収混合物中のシメン濃度はクメンとシメンとを含有する回収混合物に対し 5 0 0 0 重量 p p m である。

[0067] 〔比較例 1〕

クメン変換工程後のクメンとシメンを含有する反応混合物を、含有するシメンの内 0. 0 2 重量%が除去される条件で蒸留する以外は実施例 1 と同様に実施する。定常時にクメン回収工程で得るクメンとシメンとを含有する回収混合物中のシメン濃度はクメンとシメンとを含有する回収混合物に対し 1 0 0 0 0 重量 p p m である。

[0068] 〔実施例 5〕

＜酸化工程＞

下記の条件で酸化反応を行った。

[0069] 実施例 2 で得たクメンとシメンとを含有する回収混合物とクメンとを混合し、混合物 A を作製した。該混合物 A の重量を基準として計算されたシメン濃度は 1 0 0 重量 p p m であった。

1 L ガラス製オートクレーブを反応釜とした連続流通反応装置を用い、以下の実験を行った。混合物 A 5 1 3 g および p H = 9 に調整した炭酸ナトリウム水溶液 1 2 g を入れた反応釜に、混合物 A を 1 2 6 g / 時間、p H = 9 に調整した炭酸ナトリウム水溶液を 5. 3 g / 時間および空気を 2 7 0 N m L / 分でそれぞれ供給し、液およびガスを抜き出しながらか釜内の液量が一定となるように圧力 0. 6 M P a - G で連続流通反応させ、クメンハイドロパーオキシドを含有する反応混合物を得た。反応が定常化した状態での反応

温度は112.5℃であり、クメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物中のクメンハイドロパーオキサイド濃度はクメンハイドロパーオキサイドを含有する該反応混合物に対して16.1重量%であった。

[0070] <エポキシ化工程>

次に下記の条件でエポキシ化反応を行った。

[0071] 上記酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物60gおよびプロピレン33gを、特許3797107号公報の方法で製造したチタン含有ケイ素酸化物触媒0.5g存在下で100℃、1.8MPa-Gの条件で1.5時間反応させ、プロピレンオキサイドとクミルアルコールとを含有する反応混合物を得た。クメンハイドロパーオキサイドの転化率は94%であった。

[実施例6]

<酸化工程>

下記の条件で酸化反応を行った。

[0072] 実施例2で得たクメンとシメンとを含有する回収混合物とシメンとを混合し、得られる混合物の重量を基準として計算されたシメン濃度が1000重量ppmとなるように、混合物Bを作製した。

混合物Aを混合物Bに換え、反応が定常化した状態での反応混合物中のクメンハイドロパーオキサイド濃度が実施例5と同程度となるように反応温度を調整したこと以外は実施例5と同様に酸化反応を実施した。その結果、反応温度は114.5℃であり、クメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物中のクメンハイドロパーオキサイド濃度はクメンハイドロパーオキサイドを含有する該反応混合物に対して15.3重量%であった。

[0073] <エポキシ化工程>

次に下記の条件でエポキシ化反応を行った。

[0074] 上記酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物を使用する以外は実施例5と同様にエポキシ化反応を実施した。その結果、クメンハイドロパーオキサイドの転化率は92%であった。

[0075] 〔実施例 7〕

＜酸化工程＞

実施例 2 で得たクメンとシメンとを含有する回収混合物とシメンとを混合し、得られる混合物の重量を基準として計算されたシメン濃度が 5 0 0 0 重量 p p m となるように、混合物 C を作製した。

混合物 A を混合物 C に換え、反応が定常化した状態での反応混合物中のクメンハイドロパーオキサイド濃度が実施例 5 と同程度となるように反応温度を調整したこと以外は実施例 5 と同様に酸化反応を実施した。その結果、反応温度は 1 1 6 ℃であり、クメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物中のクメンハイドロパーオキサイド濃度はクメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物に対して 1 5 . 7 重量%であった。

[0076] ＜エポキシ化工程＞

次に上記酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物を使用する以外は実施例 5 と同様にエポキシ化反応を実施した。その結果、クメンハイドロパーオキサイドの転化率は 9 1 % であった。

[0077] 〔比較例 2〕

＜酸化工程＞

実施例 2 で得たクメンとシメンとを含有する回収混合物とシメンとを混合し、得られる混合物の重量を基準として計算されたシメン濃度が 1 0 0 0 0 重量 p p m となるように、混合物 D を作製した。

混合物 A を混合物 D に換え、反応が定常化した状態での反応混合物中のクメンハイドロパーオキサイド濃度が実施例 5 と同程度となるように反応温度を調整したこと以外は実施例 5 と同様に酸化反応を実施した。その結果、反応温度は 1 1 6 . 3 ℃であり、クメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物中のクメンハイドロパーオキサイド濃度はクメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混合物に対して 1 5 . 5 重量%であった。

[0078] ＜エポキシ化工程＞

次に上記酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドを含有する反応混

合物を使用する以外は実施例 5 と同様にエポキシ化反応を実施した。その結果、クメンハイドロパーオキシドの転化率は 87% であった。

[0079] 上記実施例 5、実施例 6、実施例 7 および比較例 2 は、酸化工程において、クメンとシメンとを含有する混合物中のシメン濃度が異なっている場合であって、反応が定常化した状態での反応混合物中のクメンハイドロパーオキシド濃度がいずれも同程度となるように調整した場合の酸化反応温度を示している。上記実施例 5、実施例 6、実施例 7 および比較例 2 の結果から、実施例の方が同等の滞留時間で同等の濃度のクメンハイドロパーオキシドを得るときの反応温度をより低くすることができ、酸化反応速度がより速いことがわかる。

[0080] 以上説明したとおり、本発明により、原料として用いるクメンをリサイクルしてプロピレンオキシドを製造する方法において、酸化工程におけるクメンの酸化反応速度、およびエポキシ化工程におけるクメンハイドロパーオキシドの転化率を向上させ、より効率的にプロピレンオキシドを製造することができるという優れた特徴を有するプロピレンオキシドの製造方法を提供する。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明は、プロピレンオキシドの工業的製造に利用することができる。