

低環境負荷・併産品フリーの クメン法プロピレンオキサイド製造プロセスの 開発と工業化

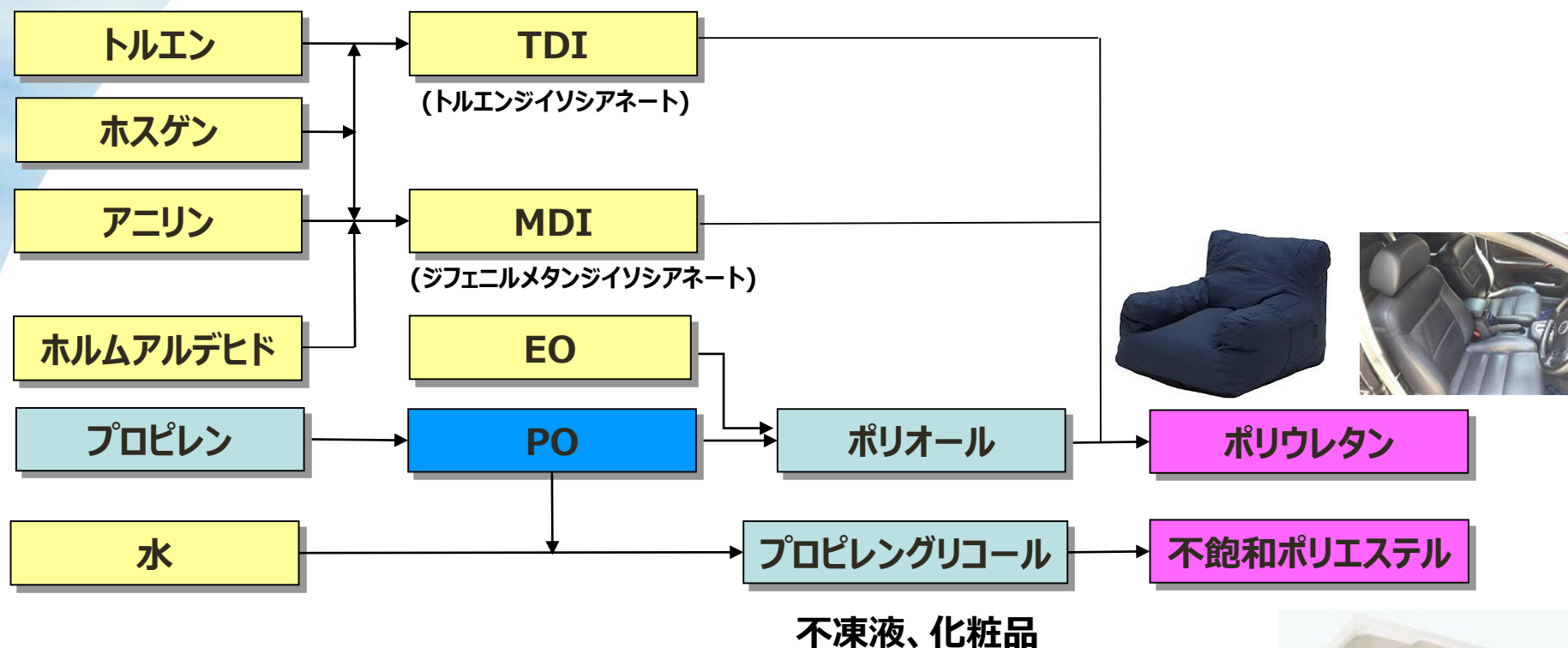
住友化学株式会社

2020年12月22日

発表内容

- ① プロピレンオキサイド（PO）の用途と需要
- ② POの既存製法
- ③ 住友化学のクメン法PO（住友Ti触媒/プロセス）
- ④ クメン法と過酸化水素法（HPPO法）との比較
- ⑤ まとめと今後の展望

プロピレンオキサイド(PO)の用途と需要



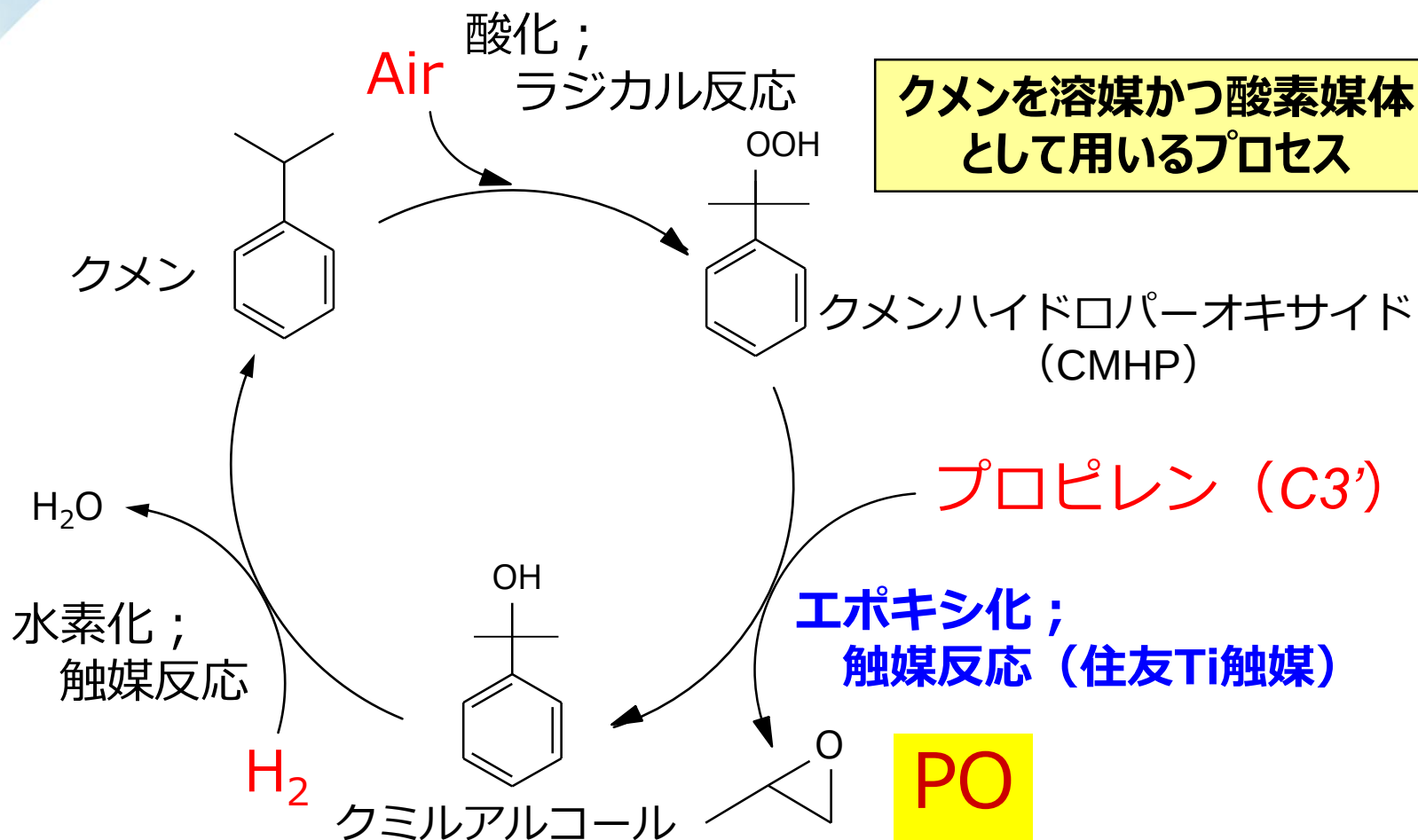
- 世界需要 ; >10,000kT/y
- 成長率 ; 3~4% (アジアにおける旺盛な需要)

POの既存製法

	プロセス名	プロセスの特徴	種別
第1世代 (1930～)	塩素法	・大量の CaCl₂廃水	単産法
第2世代 (1970～)	・PO/スチレンモノマー(SM) ・PO/ <i>t</i> -ブチルアルコール(TBA)	・POに対し2倍以上の 併産品	併産法
第3世代 (2003～)	クメン法	・安定した品質（国内外評価） ・高収率かつエネルギー消費少	低環境 負荷 単産法
	H ₂ O ₂ (HPPO)法	・H ₂ O ₂ の使用・取扱いに特別な配慮が必要	

- 塩素法は現在も約40%を占めるが、最近では環境に対する規制強化の動向により、新設による実施が難しくなっている
- 2015年以降の新設プラント（>20万T/年）では、第3世代の製法が半分以上を占める

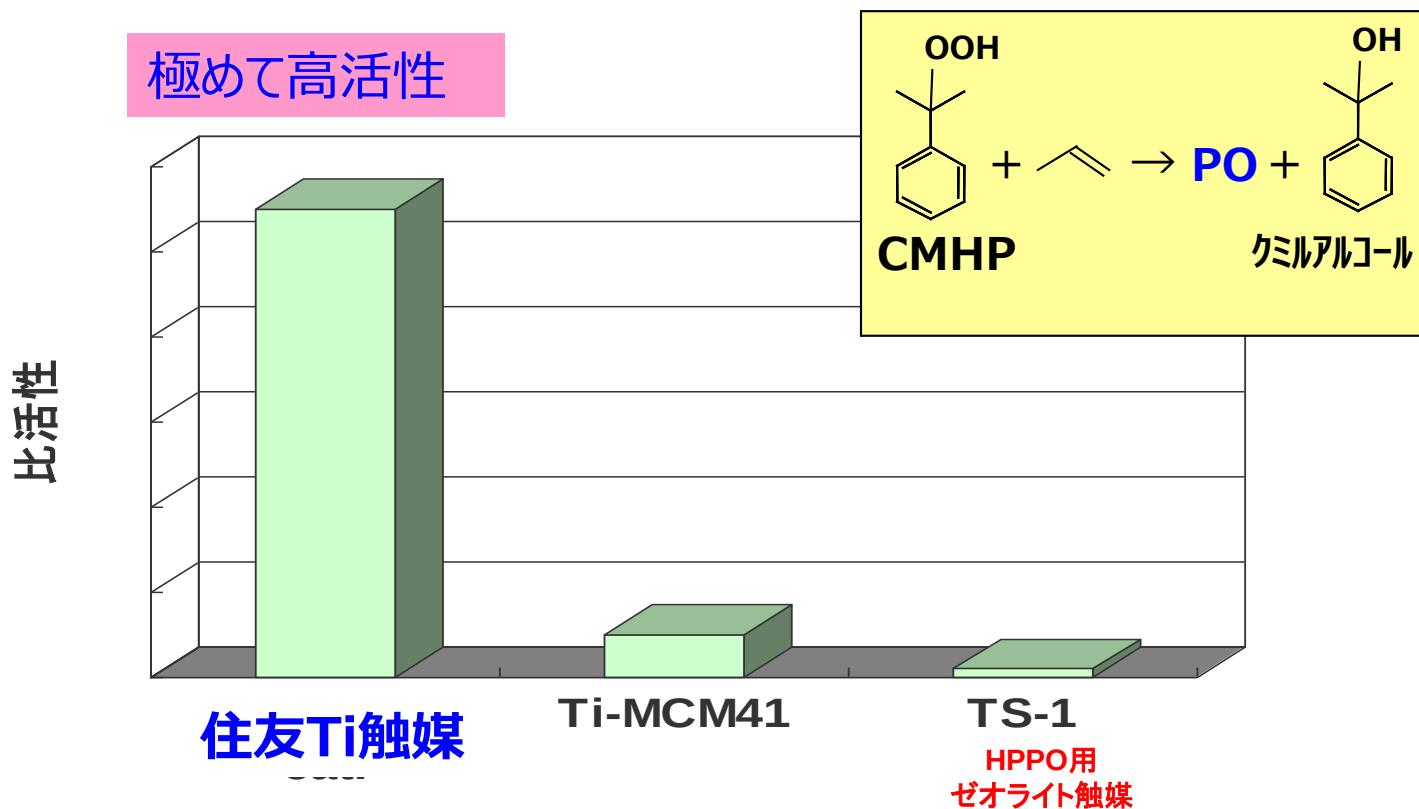
クメン法PO製造プロセス



高性能触媒とプロセス開発技術の融合により工業化

住友Ti触媒 – エポキシ化活性 –

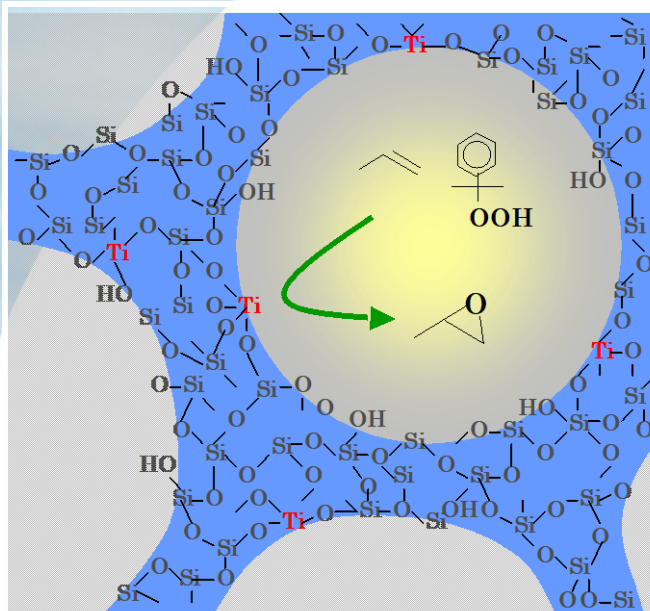
反応基質であるプロピレンとCMHPが効率的に反応できるよう構造設計



➤ 他のTi触媒に比べ圧倒的に高いエポキシ化活性

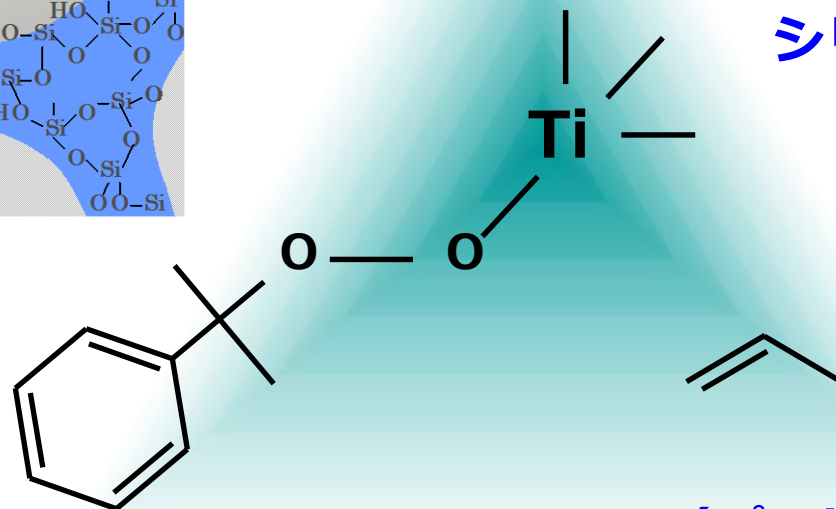
住友Ti触媒 – 高活性の三要素 –

➤ 世界初のメソポーラス系Ti触媒の実用化



4配位Ti

(高活性4配位Tiが
シリカ骨格に高分散)



疎水性

(プロピレン親和性が高い)

メソ細孔

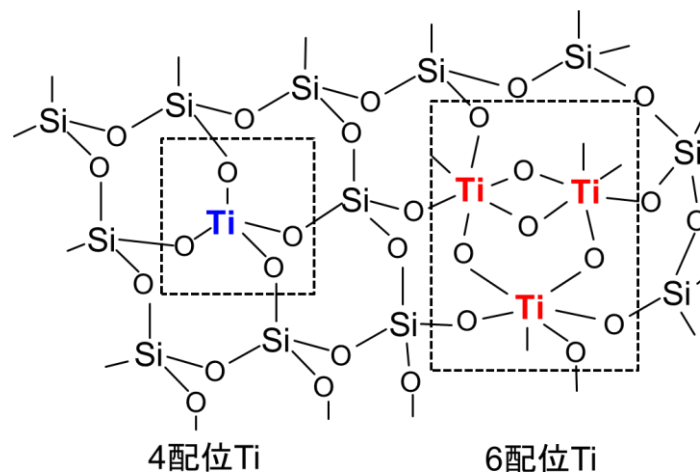
(大きな分子の反応に有効なメソポーラス構造)

住友Ti触媒の特徴－4配位Ti－

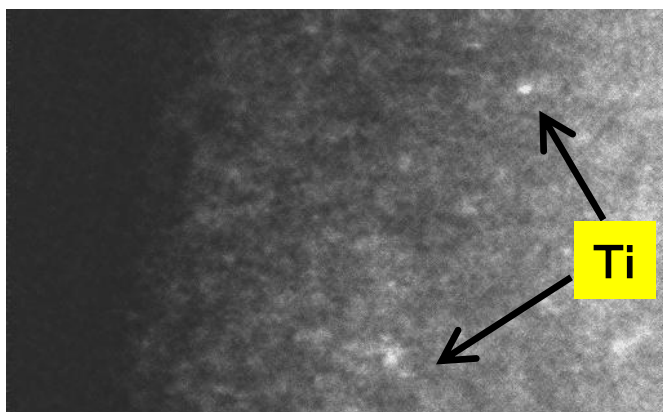
Ti の配位状態：

4配位 → 活性点

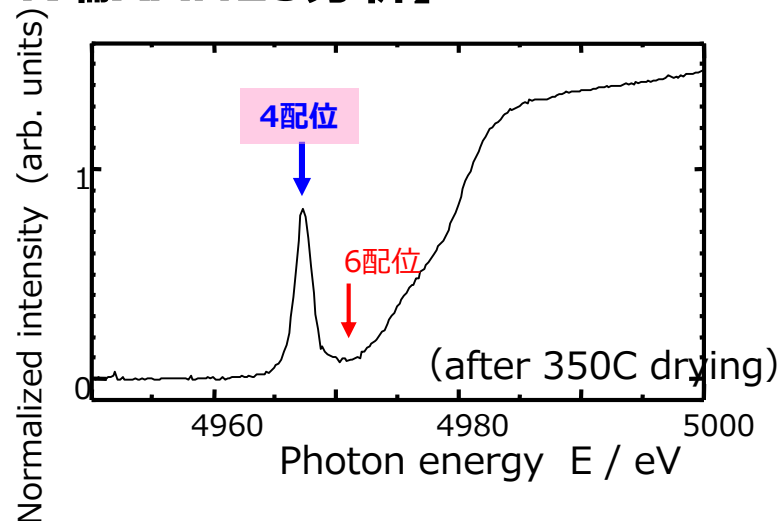
6配位 → 不活性



【高分解能STEM像】



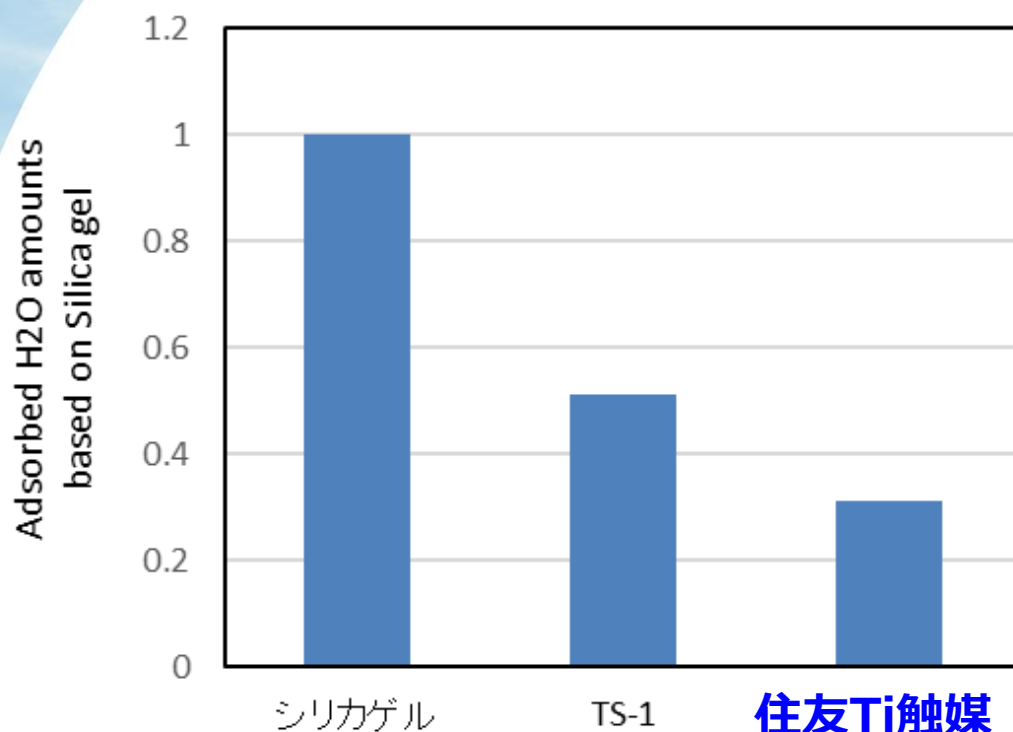
【Ti K端XANES分析】



➤ 住友Ti触媒中のTi種は4配位で高分散

住友Ti触媒の特徴－疎水性－

【水吸着特性】 シリカゲル、TS-1（ゼオライト）とのH₂O吸着量の比較



低
↓
疎水性
プロピレン親和性向上
PO+水→PGによるロスを抑制
高

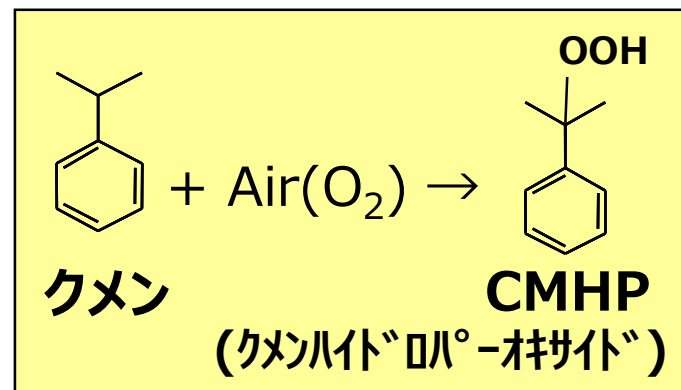
加水したクミルアルコール／クメン溶液中に
触媒を室温下18h浸漬させ、触媒上に吸着
したH₂O量を測定

➤ 一般に疎水性が高いことが知られているTS-1よりも高い疎水性を達成

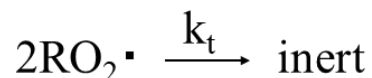
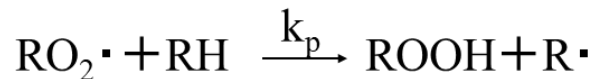
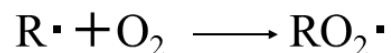
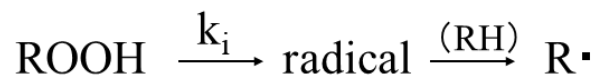
クメン法POプロセス－酸化工程－

【特徴】

- 無触媒下の自動酸化
 - 他の製法で使用する過酸化物に比べ反応速度大
 - H_2O_2 や他の有機過酸化物に比較してCMHPはより安定
- **高安定性、高転化率、高収率（省エネに寄与）**



【ラジカル反応の速度定数(文献値)】



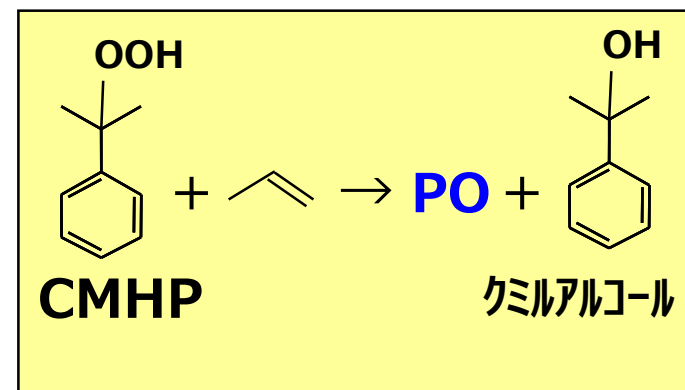
Comp.	k_p	$2k_t$	$k_p/(2kt)^{0.5}$	yield(%)
Cumene	0.72	0.04	35.6	84.8
Ethylbenzene	2.4	20	5.30	low

Rate constant at 60°C (L/mol·sec)、yield at $d[\text{O}_2]/dt=10^{-4}$ (L/mol·sec)

クメン法POプロセス－エポキシ化工程－

【特徴】

- クメンを溶媒とする非水系の反応
→ **高いPO収率**
- シンプルな固定床反応器とエポキシ化
反応熱の効率的な回収を達成
→ **エネルギー使用量の削減**



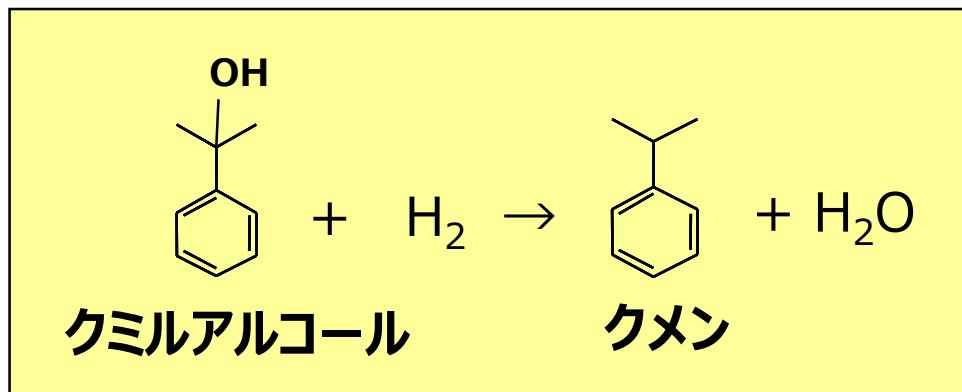
【HPPO法との条件比較】

	クメン法	HPPO法 ¹⁾
溶媒	クメン (非水)	水/メタノール混合
反応温度	>> 50℃ (CMHPの高い熱安定性) ⇒ 熱回収がしやすい	50℃程度に制限 (H₂O₂分解抑制 と推測) ⇒ 熱の有効利用に制限
その他		H₂O₂の分解 で発生する O₂の除去工程 が 後段に必要

¹⁾特許情報からの推定

➤ HPPO法に比べ高収率かつ省エネルギーなプロセス

クメン法POプロセス－水素化工程－

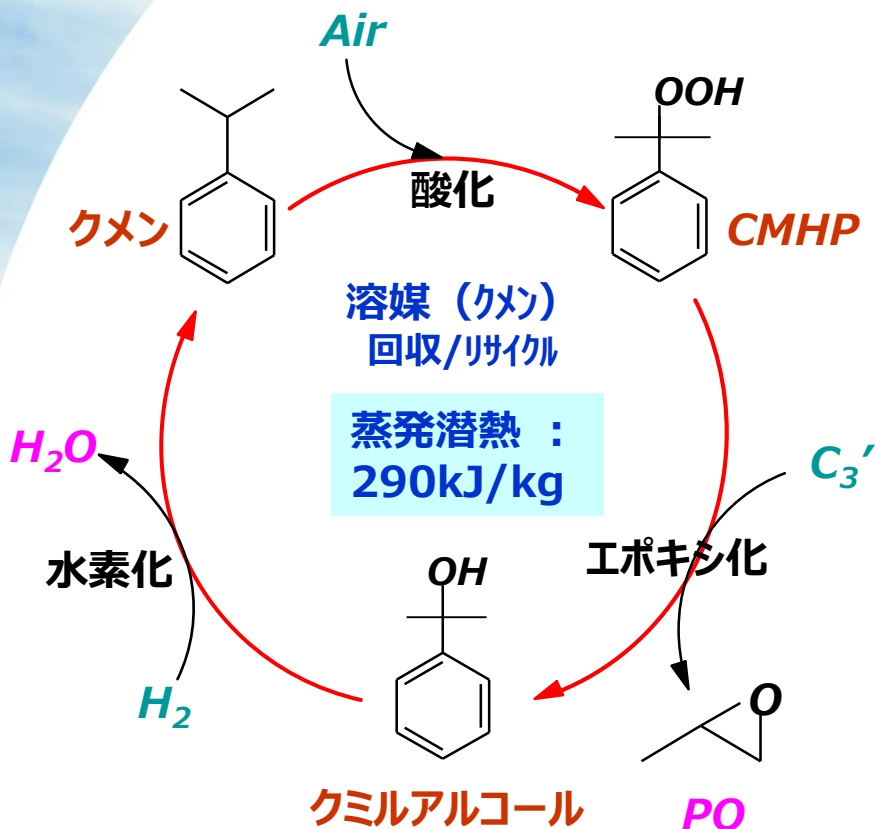


【特徴】

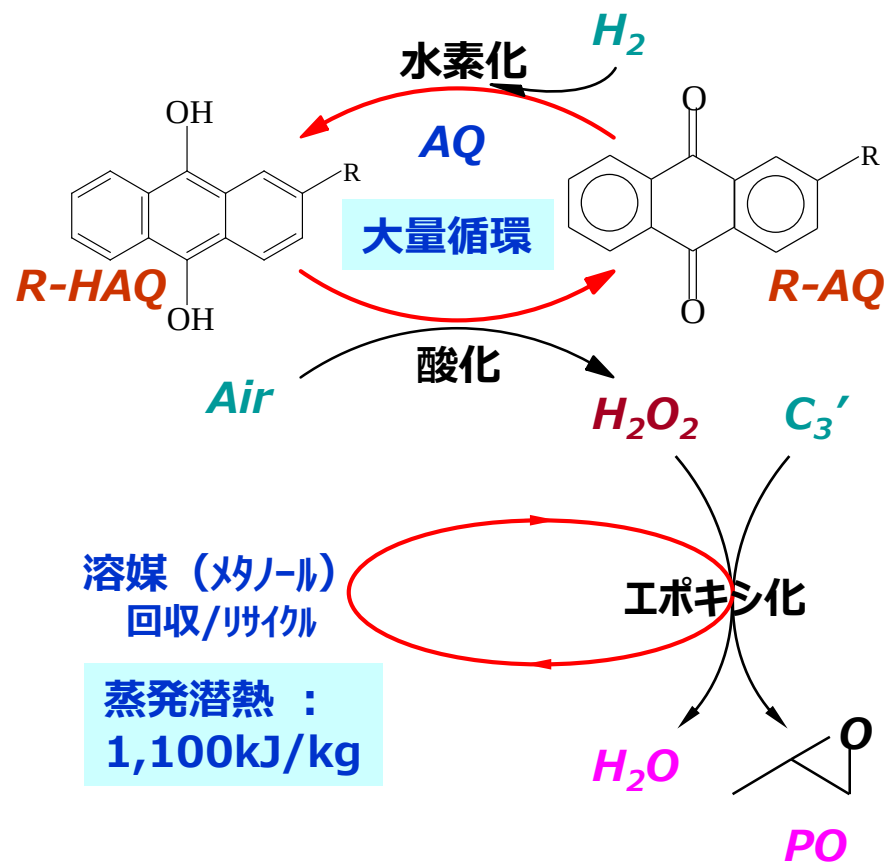
- 高活性・高選択性の貴金属触媒を使用
→ **ほぼ定量的にクメンを回収、酸化工程にリサイクル**
- シンプルな固定床反応器と水素化反応熱の効率的な回収を達成
→ **エネルギー使用量の削減**

HPPO法との比較

クメン法

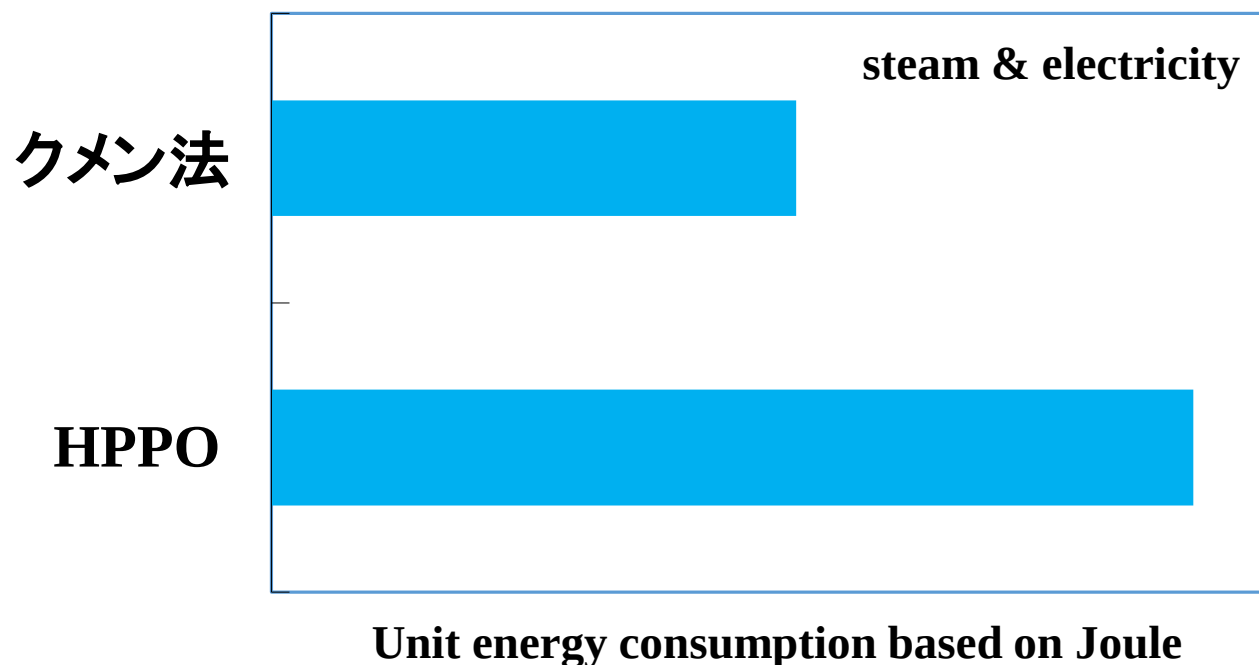


HPPO法



➤ HPPO法に比べ溶媒回収・リサイクルのエネルギー消費が少ない

クメン法とHPPO法のエネルギー原単位比較

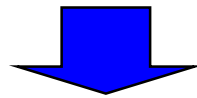


※HPPO法は過酸化水素製造に使用されるエネルギーを考慮

➤ HPPO法に比べて約 4 割エネルギー消費が少ないと推測（当社調べ）

まとめと今後の展望

- ① 併産品を伴わない製造法 ～クメン循環の新概念～
- ② 高いPO収率－高性能エポキシ化触媒を用いる固定床プロセス（世界初のメソポーラス系Ti触媒実用化）
- ③ 従来法に比べ、エネルギー消費、廃棄物、廃水が少ない（酸化・エポキシ化・水素化の各反応熱の有効活用）
- ④ 省エネプロセスのライセンスを通じて、環境負荷低減に貢献
4件のライセンスを成約（現在も海外企業からの問い合わせ多数あり）



今後もグローバル展開を継続

クメン法 世界生産能力: 120万t-PO/年
世界シェア10%超(2023年予想)

