



Title	石油化学に於ける触媒の研究
Author(s)	堤, 繁
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 116-126
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22487
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P116-126.pdf



石油化学に於ける触媒の研究

堤 繁

(大阪大学工学部応用化学教室)

さきに著者は我国に石油化学工業を実施する場合に、我国の国情に適する方法を採用すべき事を主張し、一つの私案を提出した。

その主眼とする所は

- 1) 原料油を徹底的にガス化して出来るだけオレフィン含有量の多いガスをつくる。
- 2) 生成した分解ガス中のプロピレンとエチレンとを出来るだけ分離せず合成に使用する。
- 3) 若しエチレンを使用する場合には分解ガス中のプロピレン又はそれ以上の高級オレフィンを反応によつて撰択的に除去して後エチレン、水素及びメタンの混合物となし、これから適當の方法によりエチレンを分離する。

このような方法を採用する理由は、我国の石油工場の容量は米国に比べてその規模小さく、石油工場の廢ガスを対照として石油化学工業を実施する事は經濟的に成立し難いと思われるからである。又プロピレンとエチレンの分離には相當の費用を必要とし、コスト高となる恐れがあるので、この操作を出来る限り省略せんとするものである。

I. 分解ガスの製造

昭和29年1月より毎時3ℓの石油分解のパイロットプラントを操業し、所期の目的を達した。これは灯油(EP 290°C)又は軽油(EP 350°C)を原料とし、875°C、200~300mmHgの減圧下の下に特殊な触媒を用いて行うもので、出来た分解ガスの組成は

プロピレン及びブチレン	15~20%
エチレン	30~35%
水素	20~25%
メタン(少量のエタン)	30~35%

で1ℓの油当り700~800ℓを生成する。

減圧の採用は特に沸点高き油を分解する場合に絶対必要で、そうでなければ収量良くオレフィンを生成せしめる事は難かしい。

II. 石油分解ガスによるベンゼンのアルキル化

最初ベンゼンをエチレンでエチレン初圧40 kg/cm²、275~300°Cでアルキル化した。触媒としてCuO-H₃PO₄、NiO-H₃PO₄及びCdO-H₃PO₄系触媒を検討したが、CuO-H₃PO₄系触媒のみ活性で、他は不活性であつた。

CuO:H₃PO₄の最適モル比は1:1.5で、エチルベンゼンの最高収量は89.2%で、そのときのエチレンのベンゼンに対するモル比は0.261であつた。モノエチルベンゼンの生成を目的とする場合には、このモル比を0.3以下に保つ必要がある。

次に石油分解ガスによるベンゼンのアルキル化を行つた。その結果は次の第1表の如くである。

第1表 石油分解ガスによるベンゼンのアルキル化
触媒 $\text{CuO} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 : 1.5$ (6g) ガス初圧 40 kg/cm^2

反応温度	250°C		300°C	
	反応前	反応後	反応前	反応後
ガス組成				
プロピレン	7.8	0	7.6	0
エチレン	30.0	6.8	31.8	0
水素	24.5	35.2	25.3	42
パラフィン	27.8	41.8	31.1	45
窒素	9.6	15.9	3.8	12.7

この実験は87%硫酸により石油分解ガスを洗滌し、ブチレン及びプロピレンの一部を除去したガスを原料としたもので、87%硫酸はこの目的には濃すぎるようであるが、便宜上この濃度を用いた。

この結果の詳細を第2表に示す。

第2表 エチレンと石油分解ガスによるベンゼンのアルキル化の比較

原料ガス	反応温度 (°C)	初圧 (kg/cm^2)	終圧 (kg/cm^2)	反応後ガスの組成 (エチレン%)	エチレン變化率 (%)
エチレン	275	40	14	40.4	80
	300	41	5	10.0	99.2
石油分解ガス	250	40	24	6.8	86.2
	300	40	19	0	100

即ちエチレン単独の場合よりもプロピレンが共存する石油分解ガスの方がエチレンの反応率大であり、キューメンと同時にエチルベンゼンを収量よく合成する事に成功した。プロピレン及びエチレンの反応率は夫々100及び92%ではモノエチルベンゼン及びキューメンの収量は夫々94.3%及び97.0%であつた。これは重合の場合と同様に反応性大なるプロピレンの存在の下にエチレンとベンゼンとの結合が促進せられた事を示す。

III. エチルベンゼンの脱水素によるスタイレンの合成

エチルベンゼンの脱水素によるスタイレンの合成は従来水蒸気の存在の下に常圧下で行われているが、本研究では銅-クロム触媒を用い、500~700°Cにて減圧下で行い、1回の通過によるスタイレンの収量は50~60%で、外国の文献の37%より遙かに良い結果を得た。

用いた銅-クロム触媒はH. Adkins法により調製し、醋酸で活性化したもので、これを予め反応温度附近で水素で還元する必要があるが、そうでないと炭酸ガスの生成多く、触媒の寿命が短い。35 cm触媒層(68g)を用いてエチルベンゼン流速27 cc/hr, 反応温度600°Cの場合、スタイレンえの變化率並びに成品中のスタイレン含有量は夫々46.1~50.9%, 59.3~63%であつた。

IV. キューメンの利用

石油分解ガスによりベンゼンをアルキル化してキューメンとエチルベンゼンの同時合成法に成功したが、キューメンの利用法として、これを酸化してフェノールを合成する方法、又これを接触分解してスタイレンと α -メチルスタイレンとを合成する研究を行った。

A. フェノールの合成

キューメンの酸化は次の如く行つた。

キューメン	60 g (1/2 mole)
水	300 cc
炭酸曹達	4 g } PH 10.5
ステアリン酸曹達	1 g (乳化剤)
過酸化ベンゾイル	0.1 g (Initiator)

上記の液を 85~90°C に保ちつつ酸素を 180 cc/min の流速で 17 hr 通じ、反応後炭酸ガスを通じて弱酸性となし、石油エーテル (B.P 50°C 以下) で抽出し、炭酸加里で乾かし、石油エーテルを追出し、キューメンヒドロパーオキサイドを含む溶液を得た。なお、このヒドロパーオキサイドは 25% の苛性曹達溶液でナトリウム塩として沈澱され、これに炭酸ガスを通ずると遊離する。

前記のヒドロパーオキサイド溶液を 13% 硫酸 20 cc と煮沸し、分解の進行と共に生成されるアセトン蒸溜採取した。

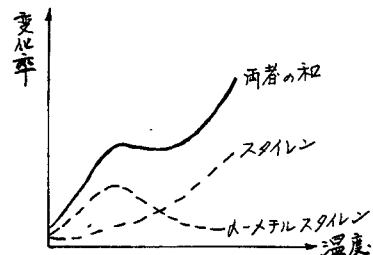
50~60°C 溜分	5 cc	2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンにより約 0.29 g のアセトンを含んでいた。
60~90°C 溜分	6 cc	

分解残留物はエーテルで抽出し、少量の安息香酸と B.P 179~81°C のフェノール 18.2 g (m.P 41°C)、アセトフェノン 0.42 g を得た。結局キューメン 60 g から 20.7 g のフェノールと 5.95 g のアセトンを得られ、未反応として回収されたキューメンは 2.85 g であり、反応したキューメン 31.5 g で、これからの理論フェノール生成量は 24.7 g であり、従つてフェノールの理論収率 83.8% を収め得た。

B. キューメンの接触分解

岩井氏はキューメンをカオリン系触媒を用い 650°C で 2 倍量の水蒸気を添加して接触分解しているが、その場合の生成物中のスタイレン含有量 32.2~39.5%、 α -メチルスタイレン 7.8~9.4% であつた。

著者はエチルベンゼンの脱水素によるスタイレンの合成に用いた銅-クロム触媒を用い、600~700°C で減圧下にてキューメンを接触分解した所、スタイレンの生成は 670~680°C 附近で最高値を示し、一方 α -メチルスタイレンはこれより低い 650°C 前後で最高値を示した。そして両者の合計が次の図の如き曲線を示す。



工業的な見地より次の条件が撰択された。

第3表 スタイレン及び α -メチルスタイレンの生成条件

	スタイレンを主とするとき	α -メチルスタイレンを主とするとき
温度	670~680°C	650°C 前後
圧力	500 mmHg	500 mmHg
究極収率	約 50%	46~48%

生成物中のスタイレンと α -メチルスタイレンの分析は次の方法に依つた。先ず生成物中のタール分を減圧下で除去し、蒸溜分についてブロム価を測定し、スタイレンは mP 74°C の臭化物として秤量定量し、その差より α -メチルスタイレンの収量をきめた。

即ちタールを除いた試料 1~2 g を精秤し、10 cc のクロロフォルムにとかし、氷水で冷却し乍ら少し着色するまで臭素液を滴下し、15 mmHg、40°C 以下でクロロフォルムと飽和炭化水素を除去する。

若しスタイレンのみであれば、直ちに結晶が析出するが、 α -メチルスタイレンが共存する場合には液状となる。これに 80% アルコールを加えると α -メチル・チブロム・スタイレンはアルコールに不溶のため 2 層に分れる。アルコールが少量のときはスタイレンの臭化物が下層の α -メチルスタイレンの臭化物溶液にとけるから、順次アルコールを加えて下層が不変となるまで行ふ。アルコール溶液より 10 mmHg の減圧下でスタイレンの臭化物を析出させ、乾燥秤量する。

この方法により既知の試料を用いて行つた結果は次の如くである。

第4表 スタイレンと α -メチルスタイレンの分析

標準試料 (%)			ブロム價	試料量 (g)	結晶量 (g)	スタイレン (%)	誤差 (%)
キューメン	スタイレン	α -メチル スタイレン					
100	0.0	0.0	0.8	1.8224	0	0	0
62.0	38.0	0.0	58.5	2.0714	1.2714	36.1	-1.9
48.8	20.4	30.8	72.9	1.5212	0.4887	18.9	-1.1
40.2	13.5	46.3	83.9	2.2260	0.5825	15.5	+2.0
34.2	0.0	65.8	89.0	1.8874	0	0	0

銅-クロム触媒によりキューメンより得られた生成物中のスタイレン及び α -メチルスタイレンの原料に対する収量は夫々 13~18% 及び 16~25% で、カオリン系触媒が主としてスタイレンを生成したのに対し、この場合には脱メタンよりも脱水素が主として起り、 α -メチルスタイレンの生成が多かつた。

V. 石油分解ガスよりキューメンを合成し、残りのエチレン・水素及びメタンの混合ガスよりエチレンを濃縮する方法

イソプロピルアルコールとベンゼンを次の割合に硫酸の存在の下に反応させるとキューメンが生成する。

イソプロピルアルコール	60 g (1 mole)
ベンゼン	443 cc (5 mole)
硫酸	60 cc (96%)

硫酸とベンゼンとの混合物を 50°C に加熱し、 烈しく攪拌し乍らイソプロピルアルコールを 1 hr 中に滴下し、 同温度にて更に 1 hr 攪拌を続ける。 この場合に得られた生成物は

Bp 153°C	89 g (74.2%)	キューメン
〃 160°C 以上	4.3 g (3.5%)	ポリ置換体

この場合ベンゼンのモル比を減少させ、 又は硫酸とイソプロピルアルコールの混合物中にベンゼンを滴下するとパラダイソプロピルベンゼンの生成がます。

イソプロピルアルコールとベンゼンとからキューメンを生成する場合には水を生成するから用いた硫酸は稀薄されてその濃度が低下する。

これ等の点を考慮して石油分解ガス中のプロピレンを撰択的に反応せしめてキューメンを合成する研究を行つた。 その結果は次表の如く 84% 硫酸を用い、 45°C で反応せしめる事が最も良い事が判つた。

第5表 石油分解ガスよりキューメンの合成

ベンゼン	443 cc (5 moles)
プロピレン	1 mole
硫酸 (84%)	156 cc

反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	生成物			
		キューメン		ダイソプロピル ベンゼン 200~220°C	キューメン収量 (プロピレンベース) (%)
		148~155°C	155~180°C		
22	9.0	36.0	19.0	5.0	25.9
30	8.5	62.0	32.0	6.0	44.6
45	9.5	113.0	38.0	4.0	81.6
60	9.0	32.0	7.0	4.0	31.6

而してこの場合の廃ガス中のプロピレンの含有量は多くて2% 又はそれ以下で、 これは常圧の下に行つた実験で、 若し1~2気圧の下で行えば、 プロピレンは完全に近く消失するものと思われる。 従つて廃ガスの組成はエチレン 35~40%、 水素 30~35%、 メタン 35~40% で、 これから適当な方法でエチレンを濃縮すれば良い。 プロピレンが共存する場合には両者の分離が困難であるので、 この様な構想の下に研究を行つたのである。

VI. 石油分解ガスよりパラサイメンの合成

Dacron の主原料であるテレフタル酸の合成には従来パラキシレンが用いられているが、 キシレン資源の少ない日本では他にこれの原料を求める必要がある。

当研究室に於ては Platformer から多量産出されると思われるトルエンを原料として、 これをプロピレンでアルキル化してパラサイメンとし、 これを酸化してテレフタル酸を合成する研究を行つた。

先ずキューメン合成の場合と同様トルエンとイソプロピルアルコールとを硫酸の存在の下に反応せしめ、 パラサイメン合成の最適条件を求めた。

トルエン 3 moles, イソプロピルアルコール 1 mole, 硫酸 1.91 moles を用い 100°C で反応せしめ、硫酸の濃度を種々変更せしめた所、パラサイメンの収量は硫酸の濃度により次の如く変化した。

第6表 トルエンとイソプロピルアルコールよりパラサイメンの合成

硫酸濃度 (%)	パラサイメン収量 (%)	硫酸濃度 (%)	パラサイメン収量 (%)
96	63.7	80	73.8
90	69.7	75	76.7
85	72.5	70	53.0

上表から判る様に 80% 硫酸を用いた場合に最高のパラサイメン収量を示した。而してイソプロピルアルコールとトルエンとから生成する水の量を考えると 80% 硫酸は最後に 74% になるものと考えられる。

上記の結果を基としてキューメンの場合と同様にトルエンを硫酸の存在の下に石油分解ガスでアルキル化して約 80% の収量でパラサイメンを得た。

VII. パラサイメンの利用

パラサイメンを利用する方法として、これを酸化してテレフタル酸を合成する研究と、接触分解してパラメチルスタイレンと α -パラジメチルスタイレンの生成に就て実験を行った。

A. テレフタル酸の合成

次の条件の下にオートクレーヴを用い酸素加圧の下にパラサイメンの酸化を行った。

第7表 パラサイメンの酸化

Exp. No.	パラサイメン (cc)	NaOH (g)	H ₂ O (cc)	ステアリン酸曹達 (g)	触媒 (g)	圧力 (kg/cm ²)	温度 (°C)	反応時間 (hr)
1	40	1* ₁	100	0.15	B.P.O* ₂ 0.025	50	70	20.5
2	20	10	66	0.15	B.P.O 0.025	40	120	13.5
3	20	10	66	0.15	B.P.O 0.025	40	160	12.5
4	20	15	66	0.15	B.P.O 0.1	40	180	13.5
5	40	30	132	0.3	B.P.O 0.2	20	160	8.0
6	20	15	66	0.15	B.P.O 0.1	10	160	9.25
7	20	10	66	0.15	コバルトナフテネート 0.3	40	160	18.2
8	20	15	66	0.15	銅粉 B.P.O 1 0.1	20	160	16.75
9	40	30	132	0.3	Fe ₂ O ₃ 3	20	160	15.25
10	40	30	132	0.3	Fe ₂ O ₃ 3	20	180	32.2
11	40	30	132	0.3	V ₂ O ₅ 3	20	160	8.0

*₁ Na₂CO₃ 使用

*₂ 過酸化ベンゾイル

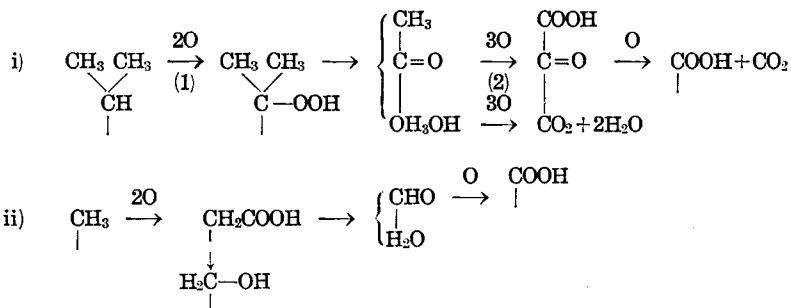
次の第8表はテレフタル酸及びパラメチルアセトフェノンの収量並びに吸収% (理論数に対する)を示す。

第8表 パラサイメンの酸化生成物

Exp. No.	パラメチルアセトフェノン (%)	テレフタル酸 (%)	酸素吸収率 (%)
1	7.8	4.7	22.5
2	4.3	31.4	31.5
3	10.8	50.0	70.0
4	—	16.8	200.1
5	2.45	44.0	81.0
6	3.35	29.5	57.0
7	1.6	34.0	80.0
8	4.05	43.5	80.0
9	10.4	62.0	81.0
10	0.546	18.0	83.0
11	1.97	4.82	35.4

前諸表に示した如く、触媒としては Fe_2O_3 が良く、温度は 160°C が適当で、1回の酸化で原料に対し 62%、反応したパラサイメンに対し、82%の収量でテレフタル酸を得た。コバルトナフテネートは酸化触媒として提案されているが、本目的に対しては余り適当でない。 V_2O_5 は殆んど不活性に近い。

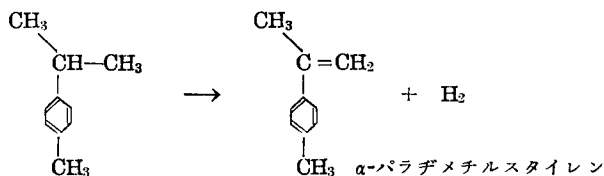
パラサイメンの酸化機構としては次の如く考えられる。

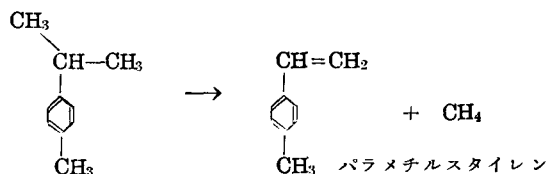


低温度ではパラサイメン中のイソプロピル基が優先的に酸化され、高温度ではイソプロピル基とメチル基との酸化速度が接近する。而してB.P.Oは主として(1)、 Fe_2O_3 は(2)の反応を促進するものと思われる。

B. パラサイメンの接触分解

パラサイメンを高温度で分解すれば次の二つの反応が予想される。





パラサイメンをキューメンの接触分解又はエチルベンゼンの脱水素の場合と同様に銅-クロム触媒を用いて 600~700°C にて 500 mmHg 附近の減圧下に於て接触分解し、低温度 (600°C 附近) には α -パラチメチルスタイレンの生成多く、670~700°C の高温度ではパラメチルスタイレンの生成が増加した。

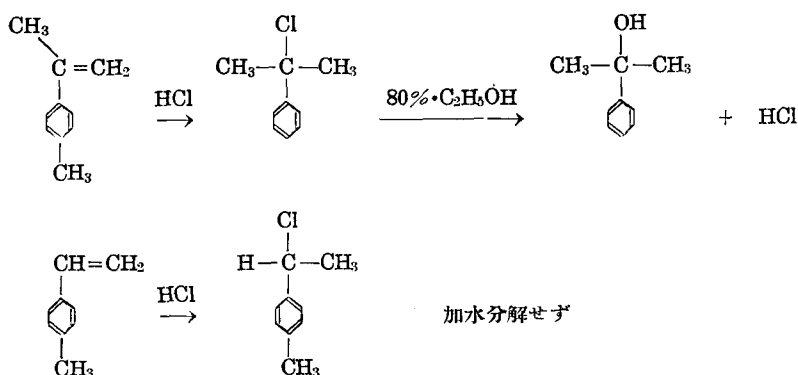
600~650°C, L.S.V. 0.9~1.5 cc/hr/cc cat. では α -パラチメチルスタイレンの収量 68~72%, 又 670°C 附近では L.S.V. 0.3 cc/hr/cc cat. では、パラメチルスタイレンの収量 27~29% であつた。

Kenneth [I. E. C. 43, 1755 (1951)] が Cr-Al₂O₃ 触媒を用い 593°C で得た結果と著者のそれを次表に比較してみる。

第9表 α -パラチメチルスタイレンの収量

L.S.V.	Kenneth (593°C) (%)	著者 (600°C) (%)
1.0	65	74
0.7	50	67
0.5	38 (外挿法)	63

因みに α -パラチメチルスタイレンとパラメチルスタイレンとの分析は Elliot 法により行つた。その原理は次の如くである。

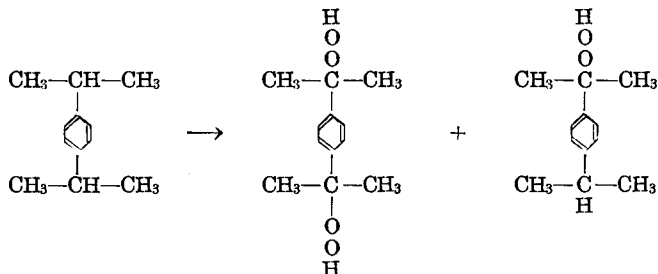


なお、パラサイメンを低温度で酸化してヒドロパーオキシドとなし、これを硫酸で加水分解すれば、反応したパラサイメンの約 60% がパラクレゾールに変化する。

VIII. ダイソプロピルベンゼンよりヒドロキノンの合成

V に記したキューメン合成の場合、ベンゼンに対するプロピレンの使用量を増せばパラチイソプロピルベンゼンの生成が増加する。

このパラチイソプロピルベンゼンを酸素で酸化すれば次の如くチー及びモノヒドロパーオキサイドが出来る。

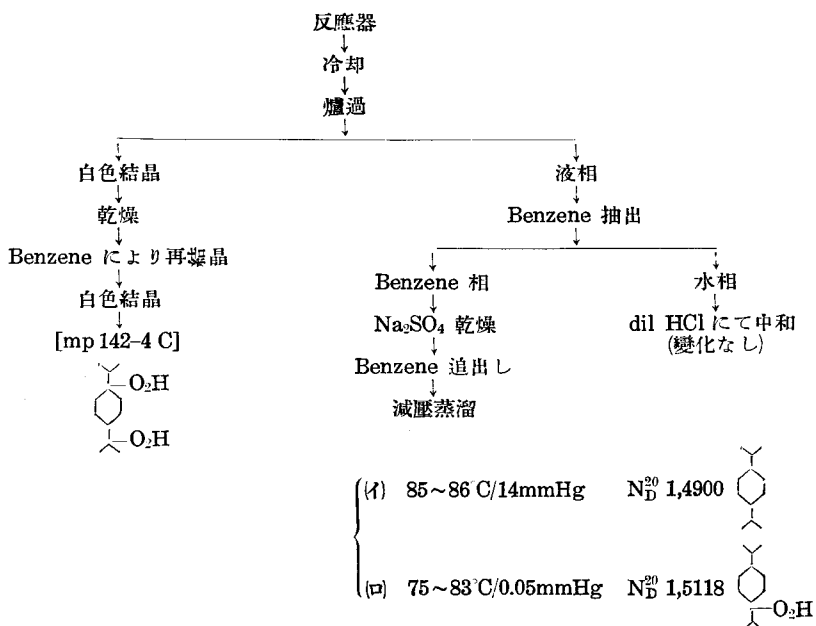


80°C, 常圧の下に酸化した結果, 触媒としては生成物であるチーヒドロパーオキサイドが最も良い結果を得, $-\text{OOH}\%$ は 57.5% に達した。その時の反応物質の混合割合は

チイソプロピルベンゼン	70 g
水	105 cc
酸素流速	500 cc/min
触媒	$\begin{array}{c} \text{---O}_2\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{---O}_2\text{H} \end{array}$ 7 g
Na_2CO_3	2 g
ステアリン酸曹達	0.25 g } pH 9.5~10.2

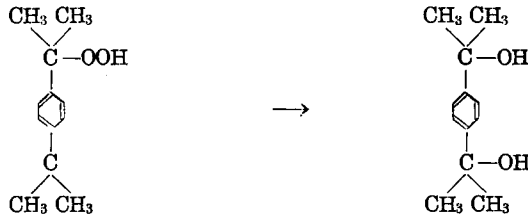
で, 所要時間は 23 hr. である。

生成物は次の如く処理した。

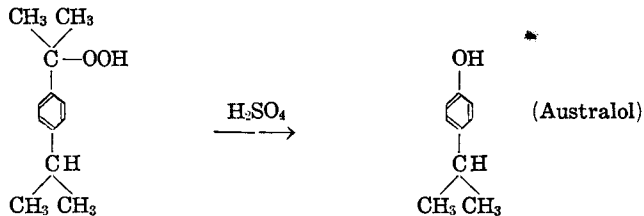


このようにして得たジヒドロパーオキシドを 20% 硫酸で分解し, SO_2 ガスで飽和した水で 5 回再結晶し, mp. $168\sim 173^\circ\text{C}$ のヒドロキノン (文献 172°C) を 60.5% で得た。

又ジヒドロパーオキシドは Na_2SO_3 により還元して $\alpha\text{-}\alpha'$ -ジヒドロオキシパラジイソプロピルベンゼンが定量に近く得られた。



更にモノヒドロパーオキシドを 13% 硫酸で分解すればパライソプロピルフェノール (Australol) が得られる。



XI. その他

エチレンよりの酸化エチレンの合成は 2% の銀を含んだアルミナゲルを用い, 595°C , 減圧下でエチレンを酸化して約 80% の収量で酸化エチレンを得た。

その他石油分解ガスよりのアセチレンの合成芳香族炭化水素合成法は近く工業化される予定である。

次図は本年の 3 月 8 日燃料協会に於て Tsutsumi Process として公表したものの概略行程図である。

我國の國情に適する石油化學工業計畫私案 (30. 1. 20)

