



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	固体リン酸触媒および懸濁固体リン酸触媒によるプロピレンの水和反応
Author(s)	上牧, 修; Uemaki, Osamu; 藤川, 昌久 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 55, 97-110
Issue Date	1970-03-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40976
Type	departmental bulletin paper
File Information	55_97-110.pdf



固体リン酸触媒および懸濁固体リン酸触媒 によるプロピレンの水和反応

上 牧 修*

藤 川 昌 久*

久 郷 昌 夫*

(昭和44年8月28日受理)

The Vapor-Phase Hydration of Propylene — The Catalytic Hydration of Propylene by the Solid Phosphoric Acid Catalysts and the Suspended Solid Phosphoric Acid Catalysts —

Osamu UEMAKI

Masahisa FUJIKAWA

Masao KUGO

(Received August 28, 1969)

Abstract

The hydration of propylene was investigated with solid phosphoric acid catalysts and suspended solid phosphoric acid catalysts which were prepared by suspending the solid phosphoric acid catalysts in organic solvents; the various effects of operating conditions on the reaction, such as the temperature, the pressure, the propylene-to-water mole ratio, and the catalyst life were studied.

The results showed that the yield of conversion increased with the rise of pressure and maximum values were obtained at 150–170°C, where possibly the liquid water exerted an effect to produce a decrease of activity of the solid phosphoric acid catalysts. However, the suspended solid phosphoric acid catalysts maintained a high activity and selectivity under these conditions as illustrated by the fact that they were available for the hydration of olefines to alcohols favored at lower temperature as well as higher pressure.

1. 緒 言

低級オレフィンを硫酸法で対応するアルコールに転化する方法は良く知られた技術の一つであり、アセトンの製造原料として有用なイソプロピルアルコールのプロピレンからの合成も石油化学技術の最初のものの一つとして、硫酸法によって始められた。しかしこの硫酸法は転

* 応用化学科 第一講座

化率が大きいという利点はあるが、濃硫酸が反応装置を腐食させることや生成したエステルの加水分解のために濃硫酸を希釈しなければならず、その再使用にあたり硫酸の濃縮を必要とすることなど、種々の欠点を有している。このような理由から硫酸法に代ってオレフィンと水蒸気から触媒の存在下で直接アルコールを合成する、いわゆる直接水和法が多くの研究者によって検討されてきた。

この直接水和法は原料オレフィンの高純度と高い反応圧を必要とし、また反応平衡の関係からオレフィンのワンパス転化率は低いが、反応ガスを循環すれば収率も上り、硫酸の使用による種々の欠点が除かれる。従来オレフィンの直接水和法の研究においては、触媒の使用によってオレフィンのワンパス転化率をできるだけ高くすることに重点がおかれ、これまでに多数の触媒が開発されてきた。すなわち金属硫酸塩、金属酸化物、ヘテロポリ酸、鉍酸類触媒がその主なものであり¹⁾、そのうち固体リン酸触媒が活性、選択性、寿命の点で最もすぐれていることが明らかにされている²⁾。しかしこの固体リン酸触媒は水蒸度の存在する水和反応では、条件により水蒸気分圧が飽和圧以上となり、凝縮水が生成する結果これによって反応中に粉末状となって反応ガスの触媒層の通過を困難にして長時間の運転を不可能にしたり、また凝縮水へリン酸が溶出するため触媒の活性が急速に低下したりするほか、反応装置の腐食もかなり大きいことが認められている。したがって水和反応に固体リン酸触媒を使用する場合には、化学平衡の上から生成系に不利な低圧、高温の反応条件を採用しなければならないこととなる。この理由からたとえ液状水が存在する条件下においても、固体リン酸触媒のすぐれた活性を維持できる形式の触媒を開発することがこの研究の目的である。

すなわち、本研究は液状水の存在下においても固体リン酸触媒の有する長所が保持される方式の触媒の開発を目的としているが、まず第一に固体リン酸触媒を用いてプロピレンの水和反応実験をおこない、比較的低い反応温度における固体リン酸触媒の特性とプロピレンの転化率に及ぼす反応諸条件の影響を明らかにした。次いでこの固体リン酸触媒を高沸点の有機溶媒中に懸濁させる懸濁固体リン酸触媒を開発し、この懸濁触媒を用いてプロピレンの水和反応実験をおこなって、懸濁固体リン酸触媒が低温、高圧程有利なプロピレンの水和反応に対して極めて有効であることを確かめた。

2. プロピレン水和反応の平衡転化率

プロピレンの水和反応における主生成物は iso-プロピルアルコールで、副生成物として少量の n-プロピルアルコールが生成する。この気相反応の平衡定数に関しては Stanley ら³⁾、Runge ら⁴⁾の研究があり、平衡定数 K_p は次式で与えられている。

$$\log K_p = \frac{1950}{T} - 6.06 \quad (\text{Stanley ら})$$

$$\log K_p = \frac{1890}{T} - 5.697 \quad (\text{Runge ら})$$

したがって上式を用いてこの反応におけるプロピレンの平衡転化率と、生成 iso-プロピルアルコールの濃度を求めることが可能である。Stanley らの式を用いてプロピレンと水蒸気のマール比を 1.0 として計算した反応温度とプロピレンの平衡転化率の関係および反応温度と生成 iso-プロピルアルコールの濃度の関係を Fig. 1 と Fig. 2 に示す。これらの図より到達できる最高の転化率と生成 iso-プロピルアルコール水溶液の濃度とを推定することが可能である。

さて Fig. 1 および Fig. 2 から明らかのように、プロピレンの水和反応は低温、高圧において有利であることがわかるが、しかし図中の値は平衡時における値であり、実際には反応速度および触媒活性の温度や圧力に対する依存性が転化率に大きな影響を与えることが考えられる。従来の研究においてもオレフィンの水和反応では低い反応温度を採用した場合には反応器内に液状の水が生じ、触媒の活性が低下する結果、転化率が減少することや、あまり高い圧力を採用するとオレフィンの重合によって油状物質が生成し、やはりアルコールの収率が低下することが認められており¹⁾、プロピレンの水和反応においても iso-プロピルアルコールの収率に対し、平衡値における傾向とは別に最適な反応条件が存在しているものと思われる。

3. 実験装置および実験方法

反応器および実験装置のフローシ-

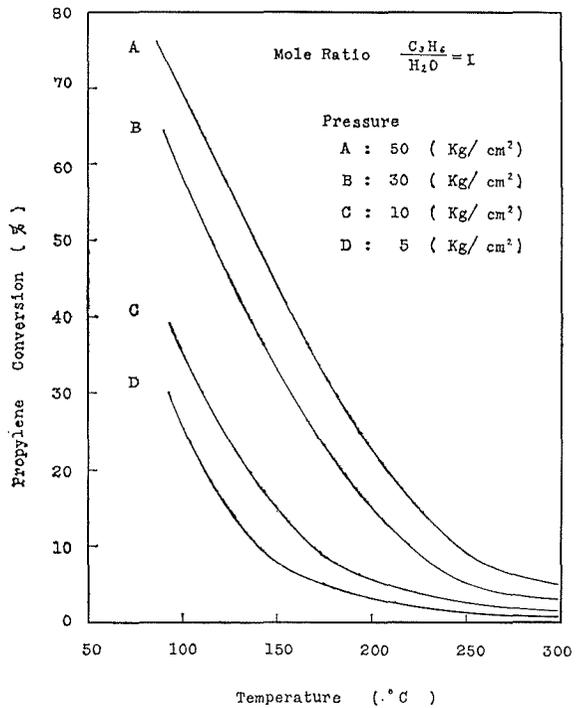


Fig. 1. Effect of Pressure and Temperature on Equilibrium Propylene Conversion.

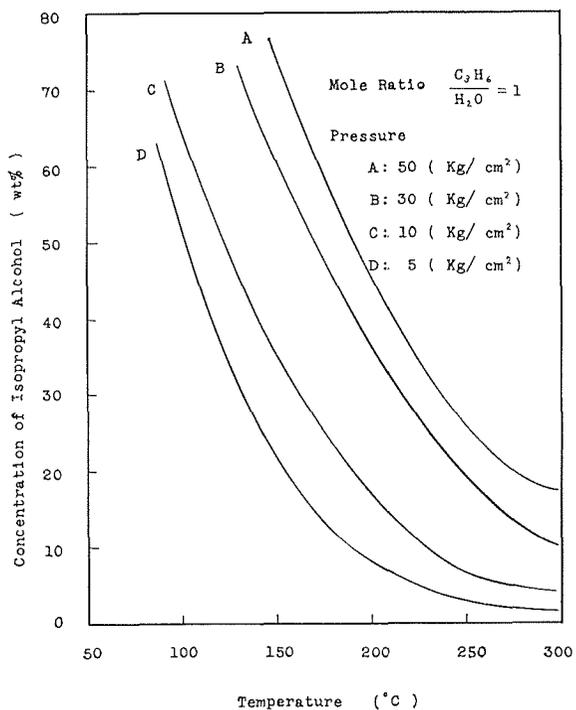


Fig. 2. Effect of Pressure and Temperature on Equilibrium Concentration of Isopropyl Alcohol.

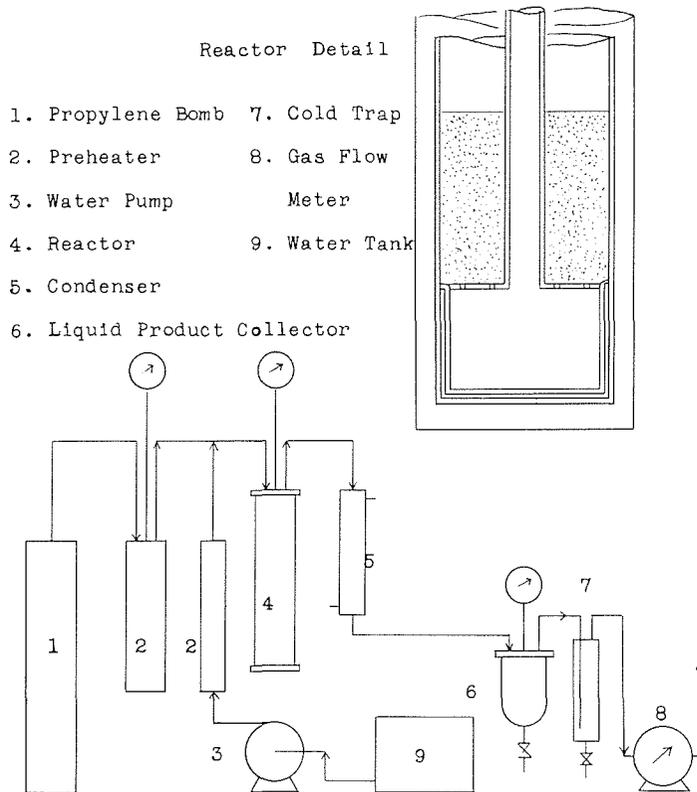


Fig. 3. Schematic Flow Sheet of Experimental Apparatus and Reactor Detail.

トを Fig. 3 に示す。プロピレンは反応圧が 10 [kg/cm²] 以下の実験ではポンベより直接反応器へ、また反応圧がそれ以上の場合には途中オートクレーブで加熱され、所定の圧力に加圧されて反応器へ送り込まれる。一方貯蔵タンクで計量された水はボッシュ型ポンプで加圧、流量を調節されたのち予熱されて水蒸気となり、プロピレンと所定の割合で混合されて反応器内へ送られる。反応器内には触媒の仕込みと取り出しを容易にするため、Fig. 3 に示すように銅製の内筒 (34 mm) が取り付けられている。なお内筒の底部には反応ガスを触媒層へ均一に分散させるために、12 個の 0.4 mm の孔があけられている。固体リン酸触媒または懸濁リン酸触媒はこの内筒に充填される。反応器を出た生成 iso-プロピルアルコール、未反応プロピレンおよび水蒸気は凝縮器およびトラップへ導かれ、ここで iso-プロピルアルコールと水蒸気は凝縮して受器に集められる。一方トラップを出た未反応プロピレンは流量計で計量されたのち系外へ排出される。

生成 iso-プロピルアルコールの分析には PEG 1000 を充填剤、水素をキャリアーガスとするガスクロマトグラフを用い、アセトン標準物質とする内部標準法で定量をおこなった。

固体リン酸触媒はケイソウ土 (北海道真狩産) 50 g とグラファイト 15 g の混合物に 200 g の 85% 正リン酸と 90 g の水を加えて糊状としたものをアルミニウム製多孔板 (孔径 5 mm) で

成型し、これを150°Cで10時間乾燥後、さらに200°Cで2時間空気にて加熱処理して製造した。懸濁固体リン酸触媒は約0.8 mm以下に破碎した上記の固体リン酸触媒40 gを有機熱媒体(カネクロールおよびネオ SK 油)100 mℓに懸濁させて作成した。なお懸濁触媒を用いる実験の場合には反応ガスの偏流を防ぎ、触媒の懸濁状態を一定に保つため、触媒層に約0.3 mmのガラス球を充填した。懸濁固体リン酸触媒の充填量は特にことわらない限り、溶媒100 mℓに固体リン酸触媒40 gを懸濁させ、さらにこれにガラス球を加えて総量が200 mℓ(層高約22 cm)となるように調節した。また固体リン酸触媒を用いる実験では上記の成型触媒を実験条件にしたがって所定量充填した。

実験条件は反応温度70~220°C、反応圧力10~50 [kg/cm²]、プロピレン対水蒸気のモル比C₃H₆/H₂O 0.5~4である。懸濁触媒の溶媒として使用したカネクロールとネオ SK 油の性状をTable 1に示す。

Table 1. Properties of the Organic Solvents

Neo SK Oil			Kanechlor		
density:	0.806	(g/cm ³) (280°C)	density:	1.37	(g/cm ³) (100°C)
	0.749	(g/cm ³) (360°C)		1.17	(g/cm ³) (300°C)
viscosity:	1.0	(c.p) (100°C)	viscosity:	4.2	(c.p) (100°C)
	0.6	(c.p) (200°C)		0.5	(c.p) (300°C)
	0.3	(c.p) (300°C)			

4. 実験結果および考察

4.1 固体リン酸触媒によるプロピレンの水和反応

エチレンの水和反応における固体リン酸触媒の活性、選択性、寿命などに関しては多くの研究がなされており^{2),5)}、液状水の存在下での活性の低下や強い腐食性などの欠点を有しているが、固体リン酸触媒はエチルアルコールの合成用触媒としてすでに工業的に使用されている。しかしエチレンの水和反応よりさらに低い反応温度が平衡上有利なプロピレンの水和反応では、プロピレンの転化率に少しでも有利な条件を選ぶためには、液状水の存在下で反応をおこなわなければならない。従来プロピレンの水和反応の有効な触媒として、液状水の影響の比較的少ないWO₃やTiO₂-Sb₂O₅などの金属酸化物と混合酸化物触媒およびイオン交換樹脂触媒などが報告されている^{6),4)}。しかし金属酸化物触媒は一般に活性が低く、反応を有利におこなうには200気圧以上の高圧を必要とする欠点を有しており、またイオン交換樹脂触媒は高い温度では触媒自身が分解するうえ、n-オレフィンの水和反応に対しては活性が低く、むしろiso-オレフィンの水和に適していることが報告されている。リン酸と同程度の活性を示すケイタングステン酸は極めて水に溶解やすく、液状水の存在下では活性を失って永久に回復しないという欠点を有している^{8),7)}。一方リン酸触媒によるプロピレンの水和反応に関する研究は少なく、

リン酸をシリカゲルに浸漬した触媒でリン酸の濃度とプロピレンの転化率を求めた Runge ら⁴⁾の実験がある程度で、詳細に最適条件を検討したものは見当たらない。

本実験では懸濁固体リン酸触媒による実験に先立ち、固体リン酸触媒による一連のプロピレン水和反応実験をおこない、プロピレンの転化率と実験諸条件の関係を求め、その最適条件についての検討を試みた。

なお予備実験によって触媒粒径が5 mm 以下であり、また反応ガスの流量が20 [ℓ/min, NTP] 以上であれば反応ガスの拡散速度 (内部拡散および外部拡散) が反応の律速段階とならないことを確かめ、粒子径は5 mm 以下、ガス流速はそれ以上で固体リン酸触媒による水和反応実験をおこなった。

4.1.1 固体リン酸触媒の活性の経時変化

反応圧10 [kg/cm²], 反応温度155°C, プロピレン対水蒸気のモル比1の条件下で水和反応実験をおこない活性の経時変化をしらべた。その結果を Fig. 4 に示す。図から明らかなように触媒の活性は上記の反応条件下では、反応時間の経過とともに急速に低下することが認められ、反応開始後1時間でのプロピレン転化率は開始時の1/3以下に減少している。このようにプロピレン転化率が低下するのは、155°Cの水の飽和蒸気圧が約5 [kg/cm²]であることから上記の条件下では水蒸気の一部が反応器内で凝縮して液状水となり、触媒中のリン酸を水に溶し出すためと考えられる。このことは実験終了後反応器より取り出した固体リン酸触媒が糊状に変化していたこと、および反応器内に約30 mℓの水が残存していたことより確認された。このように平衡上低温、高圧が有利なプロピレンの水和反応に低温を採用することは水の凝縮をまねき、触媒の活性の低下をもたらすので平衡上不利であっても、水蒸気の凝縮しないより高い反応温度と低圧を採用してリン酸触媒の活性が維持されるような反応条件をやむを得ず選ぶことも考えられるが、前に述べたように液状水の存在下においてもリン酸触媒の活性が失なわれないような方式の触媒を開発する方がより有効と思われる。

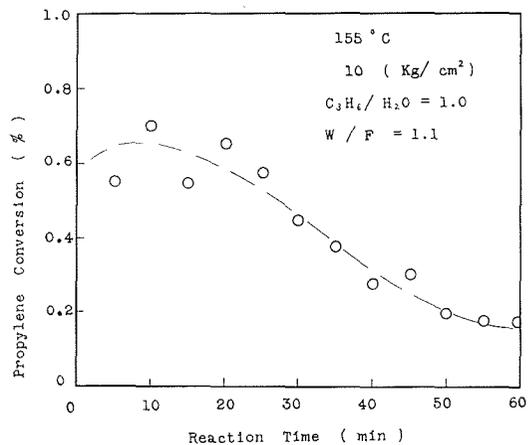


Fig. 4. Effect of Reaction Time on Propylene Conversion.

4.1.2 プロピレン転化率の反応温度に対する依存性

さきに述べたように固体リン酸触媒を用いた実験では、反応圧が10 [kg/cm²]の場合でも、反応温度が155°C以下では反応器内に生成する凝縮水のため、触媒の活性は反応時間の経過とともに著しく低下する。しかし反応温度が180°C以上になると液状水の生成は認められず、触

媒の活性は低下しない。したがってプロピレン転化率の反応温度に対する依存性をしらべる場合にはなるべく液状水の影響が現われない条件下で実験をおこなうこととし、液状水の影響が現われ易い条件下では反応初期におけるプロピレンの転化率を求めた。得られたプロピレン転化率と反応温度関係を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。なお Fig. 6 には比較のために後にのべる懸濁固体リン酸触媒による実験結果をもあわせて示した。

Fig. 5 および Fig. 6 から明らか

かなように、プロピレンの転化率は反応圧、モル比に関係なく反応温度の上昇とともに増加するが、150~170°C で最大値を示し、それ以上の反応温度では温度の増加とともに減少する傾向を示す。すなわち 150°C 以下の低い反応温度では、プロピレンの転化率は平衡上有利ではあるが触媒の存在下でも反応速度が遅いためプロピレンの転化率が小さく、一方 180°C 以上の高い温度では、触媒の活性は大きく、反応速度も十分に速いと考えられるが、Fig. 1 に示される

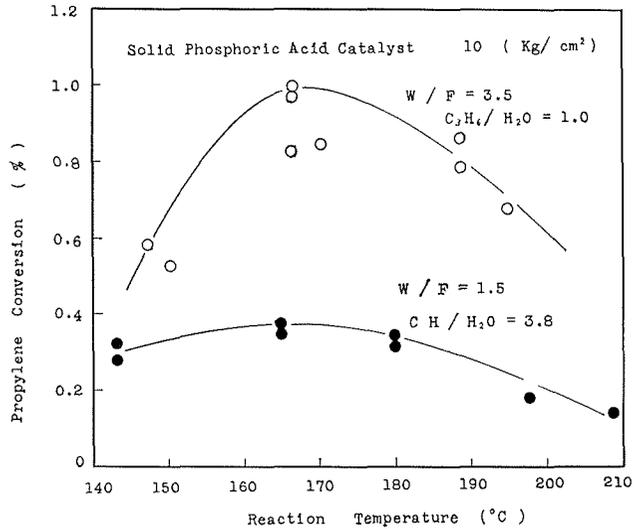


Fig. 5. Effect of Reaction Temperature on Propylene Conversion (1).

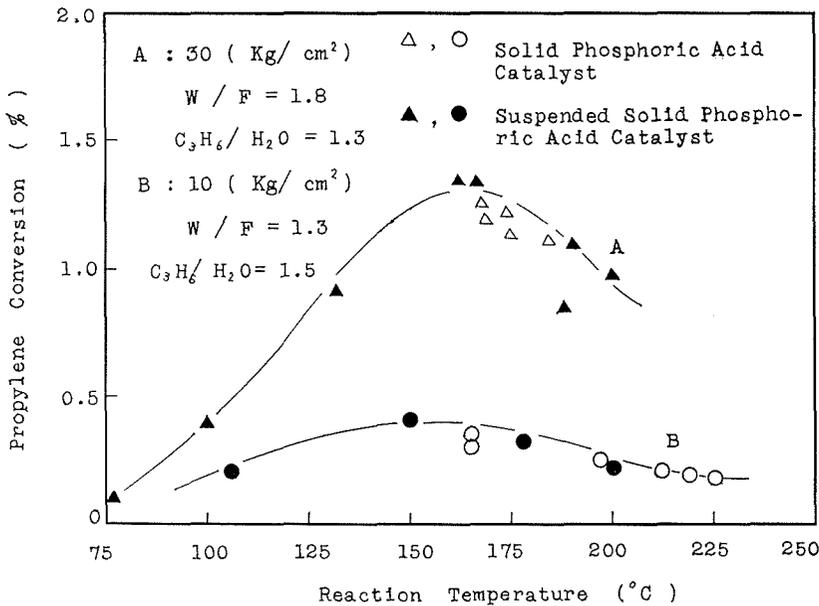


Fig. 6. Effect of Reaction Temperature on Propylene Conversion (2).

ように平衡上プロピレン転化率に不利であり、これらの二つの効果の重ね合わせの結果として最大転化率を与える温度が現われるものと考えられる。しかし実験によって得られた転化率はいずれも平衡転化率の1/10~1/20程度であることから、最大転化率を与える温度が現われる原因としては単に反応速度と平衡転化率の影響ばかりでなく、反応ガスの吸着および脱着速度の影響も含まれているものと考えられる。

なおプロピレンの水和反応における主生成物は iso-プロピルアルコールであり、副生成物として少量の n-プロピルアルコールが生成するが、その量は iso-プロピルアルコールの 1/25 以下であり、しかも本実験条件下では副生成物の量は反応温度に殆んど依存しないことが認められ、反応圧が 30 [kg/cm²] 以下では、プロピレン転化率の減少に及ぼす副生成物の影響は無視できる。

以上の実験結果および後に示す懸濁固体リン酸触媒による結果よりプロピレンの水和反応の温度は 150~170°C が適当と考えられ、このことは Muller らのケイタングステン酸触媒による実験で得られた最大収率を与える温度 170~180°C という報告⁸⁾とも一致している。

4.1.3 プロピレン転化率の反応圧およびモル比に対する依存性

プロピレンの水和反応における転化率の圧依存性は、Fig. 1 に示される平衡転化率の計算結果より明らかな如く、高圧程有利であることが予想され、Fig. 7 に示す実験結果によってもそれが確かめられる。Fig. 7 から明らかなように反応圧の増加とともにプロピレンの転化率は急激に上昇しており、加圧の有効性がうかがわれる。本実験では装置の関係上、反応圧が 50 [kg/cm²] 以上の実験はおこなわなかったが、さらに高い圧力下での実験をおこない、副生成物

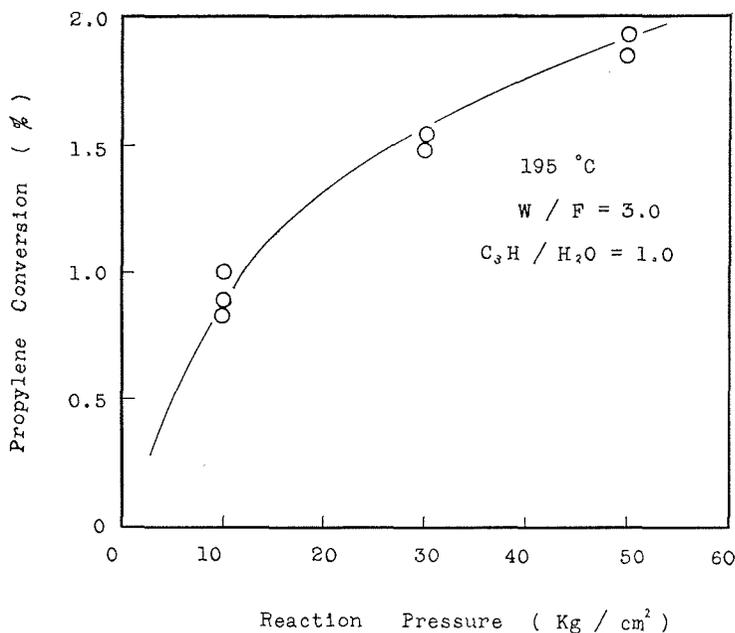


Fig. 7. Effect of Reaction Pressure on Propylene Conversion.

の影響などを検討した上で最適な反応圧に関する知見を得ることが重要と思われる。

また反応温度 180°C, 反応圧 10 [kg/cm²] の条件下で水蒸気量を 9 [mol/hr] に保ち, プロピレンの供給量 F を変化させて, C_3H_6/H_2O (モル比) の値を 1~4 に変え, プロピレンの転化率に及ぼすモル比の影響をしらべた。その結果 $C_3H_6/H_2O=1$ のときのプロピレン転化率は 0.8~0.9%, $C_3H_6/H_2O=3.5$ のときの転化率は 0.38%, $C_3H_6/H_2O=4$ のときの転化率は 0.35% であり, モル比の増加によって当然生成 iso-プロピルアルコール水溶液の濃度は増加するが, プロピレンの転化率は逆に減少する傾向を示し, モル比が 3 以上では転化率の変化割合は小さくなることから, 一回通過のプロピレン転化量の大小よりモル比は 1~2 が適当と考えられる。

4.1.4 プロピレン転化率の接触時間に対する依存性

プロピレンの転化率の接触時間に対する依存性を示したのが Fig. 8 である。なお接触時間は触媒量 W (触媒層高さ) と C_3H_6/H_2O (モル比) を一定に保ちつつプロピレンと水蒸気の総量 V を変えて

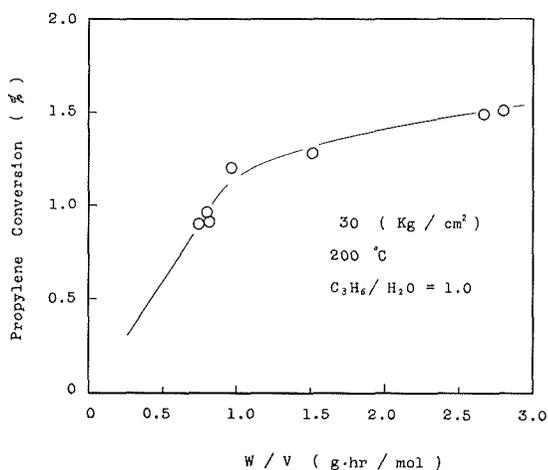


Fig. 8. Effect of W/V on Propylene Conversion.

調節した。図から明らかなように $W/V < 1.5$ ではプロピレン転化率は W/V の増加とともにほぼ直線的に増加しているが, $W/V > 2$ では転化率が平衡値よりはるかは低いにもかかわらず, 転化率の増加割合は急速に減少することが認められ, この結果より W/V の値は 2~3 が適当と思われる。

4.2 懸濁固体リン酸触媒によるプロピレンの水和反応

前節に述べたように固体リン酸触媒を用いてプロピレンの水和反応実験をおこなった結果, 反応圧が高いほどプロピレンの転化率に対し有利であることがわかり, また 150~170°C の反応温度でプロピレンの最大転化率が得られることが明らかとなり, ケイタングステン酸触媒による Muller らの結果とも一致することを確認した。しかし比較的低压の 10 [kg/cm²] の場合においても 180°C 以下の温度では水蒸気の凝縮のため反応器内に液状水が生成し, 反応開始後 30 分程で触媒の活性が急激に低下することが実験によって確かめられ, また固体リン酸触媒がくずれて糊状となり, 反応ガスの通過を困難にすることなどの欠点も認められた。したがってプロピレンの転化率に最も有利な反応温度を採用するためには, 固体リン酸触媒中のリン酸が液状水へ溶出するのを防ぐような性質を有する新しい方式の触媒を開発することが必要である。そこで液状水とリン酸触媒との接触を防ぐために固体リン酸触媒を水に溶解しない炭化水素でつつみこむ方法, すなわち粉末状にした固体リン酸触媒を高沸点の炭化水素油中に懸濁

させる方法を考えた。

この懸濁固体リン酸触媒の有効性を検討するために、この触媒を用いたプロピレンの水和反応実験をおこない、懸濁用の有機溶媒の水和反応に及ぼす影響をしらべるとともに、懸濁固体リン酸触媒の活性の経時変化、プロピレン転化率の反応温度依存性および装置の腐食状態についてしらべた。

4.2.1 有機溶媒の影響

懸濁リン酸触媒を用いた実験では反応物質の移動速度や触媒表面上での吸着現象がさきの固体リン酸触媒の場合とは異なっていることが予想され、また水和反応に及ぼす有機溶媒の直接的な効果も考えられるので、まず溶媒の触媒活性および選択性に及ぼす影響と、溶媒の種類の触媒活性に及ぼす影響をしらべた。なお懸濁固体リン酸触媒の実験では反応系ガスの流量が40 [ℓ/min, NTP] 以上で、ガスの拡散抵抗が無視できることを予備実験によって確かめ、すべての実験はそれ以上のガス流速でおこなった。

本実験では固体リン酸触媒の懸濁用溶媒として熱的な安定性より市販の熱媒体「カネクロール」と「ネオ SK 油」を用いた。まず懸濁固体リン酸触媒によるプロピレンの水和実験に先立ち、リン酸触媒を含まない溶媒のみによるプロピレンの水和実験をおこない、溶媒の水和反応に及ぼす影響をしらべた。その実験結果を Fig. 9 に示す。この図から明らかなようにプロピレンの転化率は極めて小さく、溶媒自身はプロピレンの水和反応になんら触媒作用を示さないことが確かめられた。次いでカネクロールおよびネオ SK 油を溶媒とした二種類の懸濁固体リン酸触媒を作成し、これらを用いて実験をおこなったが Fig. 9 に示されるように溶媒のちがいによる転化率の相違は認められず、また副生成物の量も非常に少なく、溶媒の種類によるプロピレンの転化率の差異は特にないものと思われる。このように溶媒自身の触媒作用は無視で

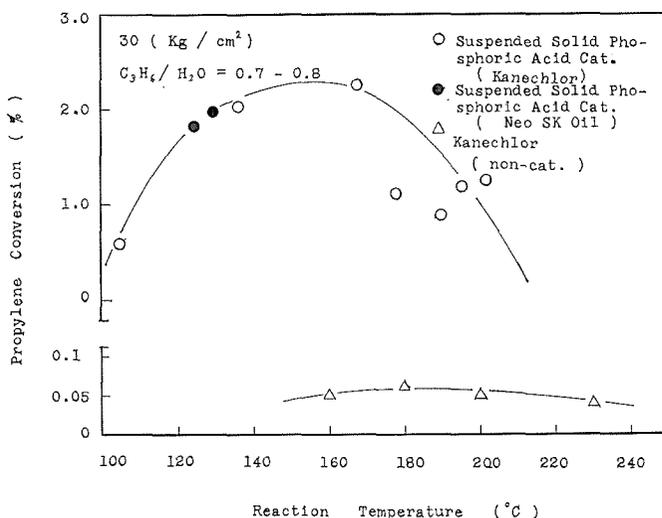


Fig. 9. Effect of the Organic Solvents on Propylene Conversion.

きるので、溶媒としては熱的に安定なものほど望ましく、本実験においては使用の容易さから主にカネクロールを用いた。なお反応温度が 280°C 以上になると溶媒の反応器外への飛び出しが激しくなるため、実験はそれ以下の温度でおこなった。

以上の基礎実験をもとにカネクロールを溶媒とした懸濁固体リン酸触媒を用いてプロピレンの水和実験をおこない、得られた結果とさきの固体リン酸触媒による実験結果との比較を試みた。実験結果を固体リン酸触媒の場合と比較して Fig. 10 と Fig. 11 に示した。Fig. 10 は反応温度、圧力、モル比を一定に保ちながら触媒量 W を変えた場合の結果であり、Fig. 11 は反応圧、触媒量、モル比を一定に保ちながら反応温度を変えた場合の結果である。これらの図から明らかなように、固体リン酸触媒と懸濁固体リン酸触媒による転化率のあいだには殆んど差異は認められず、両者はほぼ等しい転化率を与えている。

すなわち懸濁用の溶媒はさきに述べたように、プロピレンの水和反応に殆んど影響を及ぼすことなく固体リン酸触媒の活性を十分維持し

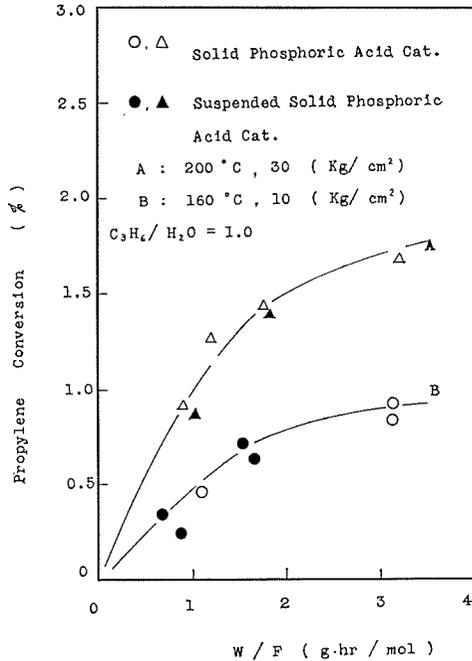


Fig. 10. Comparison of Propylene Conversion by the Solid Phosphoric Acid Catalyst with by the Suspended Solid Phosphoric Acid Catalyst (1).

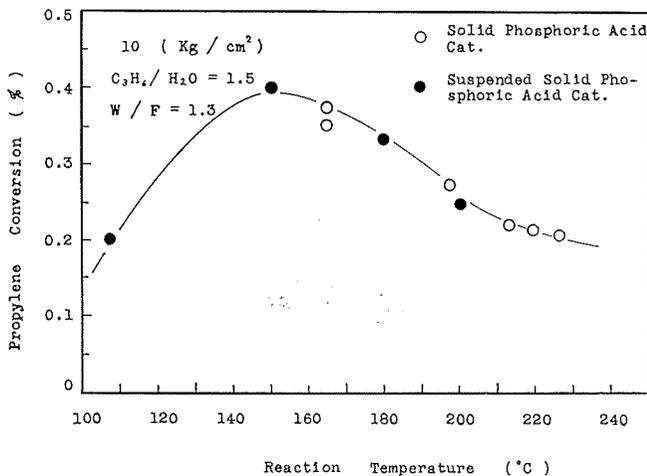


Fig. 11. Comparison of Propylene Conversion by the Solid Phosphoric Acid Catalyst with by the Suspended Solid Phosphoric Acid Catalyst (2).

ていることがわかる。また生成アルコールの分析より両触媒による生成物中の iso-プロピルアルコールと n-プロピルアルコールの割合も等しく、n-プロピルアルコールの生成量は iso-プロピルアルコールの生成量の 1/25 以下であることが認められ、固体リン酸触媒の有すを選択性も十分維持されていることが確かめられた。

4.2.2 懸濁固体リン酸触媒の活性の経時変化

懸濁固体リン酸触媒の活性の経時変化をしらべた実験結果の一例を固体リン酸触媒の場合と比較して Fig. 12 に示す。実験結果はいずれも反応温度 155°C、圧力 10 [kg/cm²] の値であるから反応器内には液状水が存在しているときの転化率と考えられ、したがって懸濁固体リン酸触媒に対しても触媒活性の低下が予想されるが、図から明らかなように反応条件の変動による転化率の変動はあるが、懸濁固体リン酸触媒は反応開始後 10 時間経過した後も良好な活性を維持していることが認められる。なお実験終了後反応器内に 20~30 ml の凝縮水が存在していることが確かめられ、懸濁固体リン酸触媒は液状水の存在にもかかわらず固体リン酸触媒の有する活性を十分に維持していることがわかった。これは小規模な実験室的結果であるが、有機溶媒中に固体リン酸触媒を懸濁させて触媒と水との接触を防ぐことは、リン酸触媒の活性低下の防止に非常に有効であることが明らかとなった。

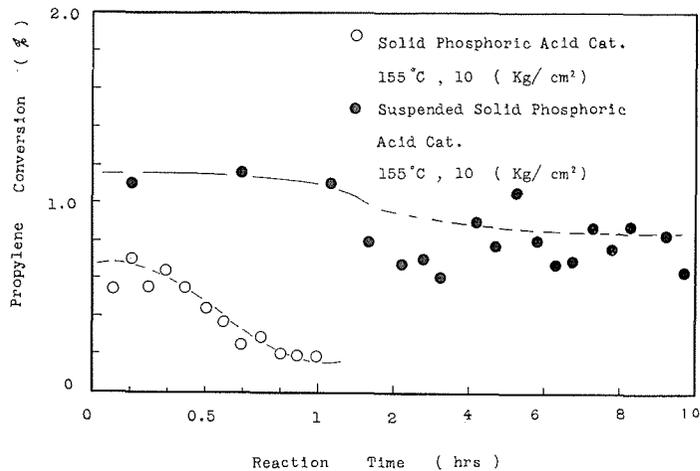


Fig. 12. Effect of Reaction Time on Propylene Conversion.

4.2.3 プロピレン転化率の反応温度に対する依存性

懸濁固体リン酸触媒を用いた場合のプロピレン転化率の反応温度に対する依存性は、さきに示した Fig. 6, Fig. 9 および Fig. 11 より明らかな如く、反応圧 30 [kg/cm²]、モル比 1 の場合には反応温度 100°C で 0.4% の転化率が、また 125°C で 0.9% の転化率が得られており、圧力 30 [kg/cm²]、モル比 0.7~0.8 の場合には反応温度 100°C で 0.6% の転化率が、また 130°C で 2.0% の転化率が得られている。このように懸濁固体リン酸触媒は平衡上有利な低温で比較的高い活性を示すことが認められ、固体リン酸触媒の場合と同様 150~170°C で最大転化率を与

えている。すなわち固体リン酸触媒では液状水の生成を防ぐために低い転化率を与える 200°C 付近の反応温度を採用しなければならないのに対し、懸濁固体リン酸触媒では液状水の影響を殆んど受けないため、プロピレンの水和反応に最適な 150~170°C の温度で反応をおこなうことが可能であり、その有効性が認められる。

4.2.4 懸濁固体リン酸触媒の腐食性

リン酸触媒を用いてオレフィンの水和を工業的規模でおこなう場合、最も大きな問題となるのはリン酸による装置の腐食であり、その原因は液状水に触媒中のリン酸が溶出するためである。本実験では定量的な腐食試験はおこなわなかったが、懸濁リン酸触媒による装置の腐食は全く認められなかった。これは凝縮水の生成によっても触媒の活性が低下しないという結果からも明らかのように、リン酸の溶出が有機溶媒の存在によって妨げられているためと考えられる。なお懸濁固体リン酸触媒においてはリン酸による腐食とは別に有機溶媒による装置の腐食についても考慮する必要があると思われる。

5. 結 論

活性、選択性、寿命ともにすぐれている固体リン酸触媒を平衡上高圧低温程有利なプロピレンの水和反応の触媒として用いる場合、プロピレンの最大転化率を与える反応温度、150~170°C では圧力が 10 [kg/cm²] 程度であっても反応器内に凝縮水が生成するため触媒中のリン酸が水に溶出し、触媒の活性が低下してプロピレンの転化率が著しく減少するうえ、触媒が糊状となって反応ガスの通過を困難にすることなど、触媒としての欠点が生ずることが認められた。

このような固体リン酸触媒の欠点を改良する目的で、液状水の存在下においても固体リン酸触媒のすぐれた活性、選択性、寿命を維持できるような方式の触媒、すなわち高沸点の有機溶媒に粉末状固体リン酸触媒を懸濁させた新方式の懸濁固体リン酸触媒を開発し、この触媒によるプロピレンの水和反応実験をおこなった。その結果、懸濁固体リン酸触媒は液状水の存在下でも固体リン酸触媒の有する高活性、選択性、長寿命性を保持していることが認められ、このことより懸濁固体リン酸触媒を用いる場合には、プロピレンの転化率に最も有利な反応温度 150~170°C を採用することができることを確かめた。また懸濁固体リン酸触媒には腐食性も殆んどないことが認められ、低温でおこなわれるオレフィンからの合成アルコールの製造において本方式の触媒は極めて有効であることが確かめられた。

なお、本実験に協力された箭内勇、篠崎博之の両君に深く謝意を表します。

引 用 文 献

- 1) 荻野義定：石油学会誌，5 (1962)，p. 487.
- 2) 栗林・久郷：工化誌，69 (1966)，p. 1930.

- 3) Stanley H. M., Youell J. E., Dymock J. B.: *J. Soc. Chem. Ind.*, **53** (1934), p. 205.
- 4) Runge F., Bankowski O., Hoffmann G.: *Brennstoff-Chem.*, **34** (1953), p. 330.
- 5) Nelson C. R., Courter M. L.: *Chem. Eng. Progress*, **50** (1954), p. 526.
- 6) Odioso R. C., Henke A. M., Stauffer H. C.: *Ind. Eng. Chem.*, **53** (1961), p. 209.
- 7) Muller J., Waterman H. I.: *Brennstoff-Chem.*, **38** (1957), p. 357.
- 8) Mace C. V., Bonilla C. F.: *Chem. Eng. Progress*, **50** (1954), p. 385.