シクロヘキサンの液相酸化によって生成する シクロヘキサノンの品質について*

松 波 泰 造**

by Taizo Matsunami**

Regarding the Qualities of Cyclohexanone Produced by Liquid Phase Oxidation of Cyclohexane*

Summary : The qualities of cyclohexanone and cyclohexanol, produced from cyclohexane, by method of liquid phase oxidation, were investigated by gas chromatography and ultra-violet absorption spectrography, in order to confirm whether the cyclohexanone obtained from oxidation process could be used for the production of nylon 6.

Experiments were performed with both saponified and unsaponified samples and the following results were obtained:

1. The gas chromatographic results of cyclohexanone and cyclohexanol produced by oxidation showed no difference from that of cyclohexanone and cyclohexanol produced from phenol.
2. The data indicated by the ultra-violet absorption spectrographic test of cyclohexanone produced by oxidation proved different from that of cyclohexanone produced from phenol by 230 m μ wave length.
3. After saponification, or the rectification of the samples, the ultra-violet absorption spectrographic results were found to be the same.

1. 緒 言

筆者はシクロヘキサンの液相酸化の際にシクロヘキサノン・シクロヘキサノールとともに C₆ 以下の一塩基性脂肪酸および二塩基性脂肪酸が生成することを知った¹⁾。ゆえに酸化生成物から有機酸ならびに有機酸のエステルを除去する処理を行なった後、精密蒸留によってシクロヘキサノン・シクロヘキサノール留分をとり、この留分の品質をフェノール法のものと比較した。

すなわちシクロヘキサンの液相酸化によって得られるシクロヘキサノン・シクロヘキサノール留分はフェノール法から得られるものと異なる不純物を含んでいるので特別な精製法を用いなければ ϵ -カプロラクタムの原料として用いられないのではないかと懸念があったので²⁾、この点を検討するためガスクロマトグラフおよび紫外線スペクトルを用いて実験を行なった。

以下その結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

○ 酸化シクロヘキサノン・シクロヘキサノール

注1) シクロヘキサンの液相酸化によってシクロヘキサノン・シクロヘキサノールを製造する場合の最適反応条件と考えられる、反応温度 150°C、反応圧 14 atm、全反応率 9 mol% の条件でパイロットプラントを運転して得られた試料で石油誌、4,620 (1961) の実験に使用したと同一のものである。

* 昭和 36 年 5 月 21 日受理

** 宇部興産株式会社

パイロットプラントで得られた反応生成物^{注1)} (全反応率約 9 mol%) を 5% カセイソーダ溶液を用いて 120°C でケン化し、水洗後ウィットマー型蒸留装置を用いて未反応シクロヘキサノン分 (～140°C) を追出した。140°C 以上の留分は島津製高温ポドビルニク精密分留装置を用いて前留分 (～140°C)、主留分 (140～164°C)、後留分 (164～170°C)、カマ残 (170°C 以上) に分け、主留分を酸化シクロヘキサノン・シクロヘキサノールとした。

○ 酸化精シクロヘキサノン

酸化シクロヘキサノン・シクロヘキサノールをさらに精密蒸留しシクロヘキサノン純度が 98 wt% になるように分留した。

○ 酸化未ケン化シクロヘキサノン

パイロットプラントで得られた反応生成物から 5% カセイソーダ溶液を用いて有機酸をとりのぞき、水洗後ウィットマー型蒸留装置を用いて未反応シクロヘキサノン分 (～140°C) を追出した。140°C 以上の留分は島津製高温ポドビルニク精密分留装置を用いて前留分 (～140°C)、主留分 (140～164°C)、後留分 (164～170°C)、カマ残 (170°C 以上) に分け、主留分をさらに精密分留し、酸化未ケン化シクロヘキサノンを得た。

○ 酸化未ケン化精シクロヘキサノン

酸化未ケン化シクロヘキサノンをさらに精密分留したものである。

○ フェノール法シクロヘキサノン

宇部興産株式会社宇部カプロラクタム工場製の粗シクロヘキサノン、精留シクロヘキサノンをそれぞれ試料とした。これら試料の純度は

粗シクロヘキサノン 85%

精留シクロヘキサノン 99.3%

○ フェノール法シクロヘキサノール

宇部興産株式会社宇部カプロラクタム工場製の精留シクロヘキサノールを試料とした。

○ エステル類

シクロヘキシルギ酸エステル、シクロヘキシル酢酸エステル、シクロヘキシル酪酸エステルはシクロヘキサノールとそれぞれの酸とを常法によってエステル化し、精留によって分留しエステル価と沸点の合致する留分を試料とした。ギ酸・酢酸は試薬を用いた。

2.2 実験方法

i) ガスクロマトグラフ

島津製 GC-1A 型ガスクロマトグラフ装置を用いた。カラムはポリエチレングリコール No. 6000 の 1.5m のものを使用しキャリアーガスはヘリウムを用いた。

ii) 紫外外部吸収スペクトル

島津製 UV スペクトロメーターを使用し水晶セルを用いて測定した。

3. 結果および考察

i) ガスクロマトグラフ

試料をガスクロマトグラフにかけた結果を表 1 に示した。

表 1

試 料	図 番 号
シクロヘキシルギ酸エステル	図 1
シクロヘキシル酢酸エステル	"
シクロヘキシル酪酸エステル	"
フェノール法シクロヘキサノール	"
酸化生成物の前留分	図 2, 3
" の主留分	図 4, 5
" の後留分	図 6, 7
" のカマ残	図 8, 9

図 1, 図 3 からわかるようにシクロヘキサノンとシクロヘキシルギ酸エステルとは山が接近してあらわれるので微量のエステルがシクロヘキサノン中に含まれている場合にはガスクロマトグラフでは確認し難いが、酸化シクロヘキサノン・シクロヘキサノール留分のガスクロマトグラフでは顕著な不純物のピークは認められなかった。

ii) 紫外外部吸収スペクトル

試料の紫外外部吸収スペクトルをとった結果を表 2 に示した。

未ケン化シクロヘキサノンは酸化シクロヘキサノン・シクロ

図 1

図 2

図 3

ヘキサノールに比べシクロヘキサノン含有量が高いにもかかわらず、酸価・ケン化価が大きく、かつ吸収スペクトルも図 13 と図 14 とを比較してわかるように 230 mμ の波長に特異の吸収が表われる。これは図 18 から推定してシクロヘキサノールの有機酸エステルではないかと考えられる。図 16 から見て 230 mμ に特異の吸収を示す物質は高沸部に存在することがわかり、シクロヘキサノールの有機酸エステルによって未ケン

表 2

試 料	分 析 値			図番号
	シクロヘキサノン	酸 価	ケ ン 化 価	
フェノール法精シクロヘキサノール				図10
フェノール法精シクロヘキサノン	99.3%			図11
フェノール法粗シクロヘキサノン	85.0%			図12
酸化シクロヘキサノン・シクロヘキサノール	52.0%	0.062	3.30	図13
酸化精シクロヘキサノン	98.0%			図17
酸化未ケン化シクロヘキサノン	94.9%	1.2	10.8	図14
酸化未ケン化精シクロヘキサノン	98.7%	0.2	5.1	図15
酸化未ケン化シクロヘキサノン蒸留残	74.4%	6.3	33.7	図16
シクロヘキシルギ酸エステル				図18
シクロヘキシル酢酸エステル				"
シクロヘキシル酪酸エステル				"

図 4

図 8

図 5

図 9

図 6

図 7

図 10

図 11

化シクロヘキサノール中に特異な吸収があらわれると考えて矛盾が起らない。

4 総 括

シクロヘキサノールの液相酸化によって得られたシクロヘキサノール・シクロヘキサノールの品質をガスクロマトグラフならびに

図 12

図 16

図 13

図 17

図 14

図 15

- (1) シクロヘキシル酢酸エステル 0.100 Nalc.
(2) シクロヘキシル酢酸エステル 0.1055 Nalc.
(3) シクロヘキシル酢酸エステル 0.0965 Nalc.

図 18

ヘキサノールの有機酸エステルではないかと考える。

ケン化を行なった酸化精シクロヘキサノンとフェノール法精シクロヘキサノンの吸収スペクトルは全く同じであった。ゆえに筆者はシクロヘキサンの酸化によってε-カプロラクタムの原料に使用するシクロヘキサノン・シクロヘキサノールを製造する場合、酸化生成物を十分ケン化し、精密蒸留すれば従来法と同一品質のものが得られることを確認した。

終りに本研究の発表を許可された会社当局ならびに研究の遂行にあたり御援助いただいた当社ラクタム工場長坂倉駿一氏に厚く感謝の意を表す。

引用文献

- 1) 松波, 石油誌, 8, (8), 620 (1961).
2) 日特公 32-3971, 32-6263, 35-10614

紫外吸収スペクトルによってしらべ、フェノール法によって得られたシクロヘキサノン・シクロヘキサノールと比較した。ガスクロマトグラフでは顕著な不純物を確認しえなかったが紫外吸収スペクトルでは未ケン化シクロヘキサノンに 230 mμ の波長に特異吸収を示す不純物が検出された。これはエステル価、沸点およびエステル類の吸収スペクトルから類推シクロ