技術報告

カプロラクタム製造工程における特殊材料 使用の技術開発経験*

藤 川 三 郎**

Application of Special Materials in ϵ -Caprolactam Manufacturing Process*

Saburô Fujikawa**

1. 結 言

当社のカプロラクタム製造方式は、「石炭酸法」と「直接酸化法」とを併用している。製造工程のうちベンゾールより石炭酸を製造する工程と、ベンゾールより直接酸化法によってシクロヘキサノンを製造する工程は、当社が独自で開発した技術であり、適当な工業材料を発見するのにかなりの苦心があった。また石炭酸よりシクロヘキサノンを經由してカプロラクタムを製造する工程は、インベント社から技術導入したが、先方の指定する材料がなかったり、あるいは先方でも満足な成績が得られていなかった場合もあり、適当な国産材料に落着くには相当の苦心を要した。しかし幸いすべての問題が解決され現在は順調に生産を続けている。

カプロラクタムの製造工程は多くの化学反応を含み、各種の化学薬品を種々の条件下で取扱う上、製品は 10^{-3} ~ $10^{-5}\%$ の不純物が問題になる程の高純度を要するので、製造工程で使用する材料は、次の諸点を具備しなければならない。

- 1) 取扱い薬品に対して十分な耐食性があること。
- 2) 取扱い薬品を不純にする成分を溶出ししないこと。
- 3) 取扱い薬品に対して有害な接触化学反応をおこさないこと。
- 4) 十分な機械的強度があること。
- 5) 適当な熱特性（熱膨張係数、熱伝導率など）をもつこと。
- 6) 加工および保守が容易であること。
- 7) スケールが付着しないこと。
- 8) 経済的であること。

* Received on May 31, 1963

** 宇部興産株式会社宇部カプロラクタム工場 Ube Caprolactam
Factory, Ube Industries Ltd., Ube, Japan

9) その他。

それ故製造工程には、有機および無機の各種特殊材料が使用されている。

2. カプロラクタム製造工程に使用される材料

カプロラクタム製造時に取扱う化学薬品と、工業材料との関係を表1に示す。この表に示した材料は、緒言で述べた選定条件にはほぼ適合しているが、一応の目安とされたい。なぜならば実際の場合には材料の選定にも使用にも、いろいろな残された問題がある。以下これらについて気付いた点を若干述べてみる。

1) 二種以上の化学薬品が混合する場合について

混合薬品においては、おのおのの成分薬品よりも強い腐食性が現われることがあり、逆におのおのの腐食性が抑えられることもある。したがって材料の最終的選定には実際の液による試験がぜひとも必要である。厳密には実際の使用状況に近い形態のテストピースによって、行なわねばならない。一般にメーカーより与えられるテストピースは、金属材料、ライニング品、塗装品をとわず、きわめて美しい表面をもち、材質的にも非常に恵まれた条件下に製作されたものが多く、これによる試験結果は一応の参考になるが、鵜呑みにすると過ちを冒すおそれがある。

2) 操業条件により材料を変更し得ることについて

耐食性が良好のために高価な材料のみを使うのは上手な方法ではない。現場では適当に操業条件を整えて、安価な材料で済ませ得ることが多い。たとえば湿った亜硫酸ガスの配管にはカーベイト、グラスライニング、ポリエステル、ステンレス鋼などが考えられるが、いずれも経済面だけでなく技術面でも問題がある。この場合、濃硫酸による乾燥装置を用いて乾いたガスとし、長さ何千

表11 カプロラクタム製造工程において使用される工業材料

分類	物質名	材料名	SS	FC	Al	Cu	SUS-27	SUS-33 (SUS-33)	SSゴム張り	SSエポキシ張り	SSガラス張り	不透水性黒鉛	磁器	ポリエステル	テフロン	フuran樹脂	その他
酸	硫酸 (濃および希)		タンク・配管	ポンプ (高圧用)												目地	
	ベンゼン・スルホン酸		装置・配管		タンク (<60°C)		装置・配管	装置・配管			装置・配管	コンデンサー	床	床	バックキック	目地	
アルカリ	石炭酸		装置・配管	装置 (含Ni) 燃料機 (タラタイル)	タンク (25%)		配管	装置・配管	タンク (13%)						バックキック		塩ビ・配管
	水酸化ナトリウム		配管	ポンプ (含Cr)													
	アンモニア水溶液		配管	ポンプ													
重硫酸ガス (乾)			配管	ブローワー													
重硫酸ガス (湿)			装置・配管	コンプレッサー				装置・ブローワー						装置・配管			
水素	アンモニア (ガス)		装置・配管	コンプレッサー	装置		ブローワー										
	ニトロセガス		装置・配管				装置・配管										ネオプレン・バックキック
	ベンゼン		装置・配管	ポンプ													
	シクロヘキサン		装置・配管	ポンプ													
	シクロヘキサノール		装置・配管	ポンプ													
溶剤	シクロヘキササン		装置・配管	ポンプ		装置											
	ベンゼン		装置・配管	ポンプ				装置・ポンプ	装置・配管								
	石炭酸ナトリウム		装置・配管	ポンプ													
	重硫酸ナトリウム		装置・配管	ポンプ				ポンプ 遠心分離機									
	炭酸アンモニウム		装置・配管	ポンプ	タンク・配管		ポンプ・配管		タンク								
その他	亜硝酸アンモニウム		装置・配管	ポンプ (含Cr)		装置・配管	装置・ポンプ										
液	ヒドロキシアルミン							ポンプ	装置・配管				塔充填物	床		目地	ネオプレン・バックキック
炭酸	ジスルホン酸アンモニウム							ポンプ	装置・配管				塔充填物	床		目地	エターナル・排気管
	ヒドロキシアルミン硫酸塩							ポンプ	装置・配管				装置・配管	床		目地	ネオプレン・バックキック
	シクロヘキサノール							装置・配管	タンク・ポンプ								
	硫酸アンモニウム							装置・配管	タンク・ポンプ								
	カプロラタム							装置・配管	タンク・ポンプ								

メートルもの大口徑配管を普通鋼板を巻いたもので済ませた例がある。しかしこのような方法を採用する場合は、運転の開始および停止時のみでなく、停電、断水、あるいは誤操作があった時も、操業条件が不良範囲に入らないように万全の策を講じておかなければならない。

3) 部分材料の重要性について

機械や装置の主要部分にはよい材料が見つかったても、強度や加工性の問題で部品によい材料がないことがある*。いかに小さい部品でも損傷すれば全部の能力を殺すので、主要部分と同様に慎重に考えねばならない。溶接棒やパッキンなどは選定も大切であるが、その選定品が工事業業者により確実に使用されているか否かの監視が必要である。業者が当方の支給したパッキンを使用せずに、勝手に手持品を使用したために清澄であるべき石炭酸が微黄色を帯びて、原因追求に苦勞したことがあった。

4) 材料の耐用性向上について

よい材料を選んででも使用法が悪いと寿命を縮め、効果をあげ得ない。以下に材料使用上の注意事項をあげる。

- i) 材料個々の使用制限条件を守ること。
- ii) 外部の環境を整備すること。
- iii) 運転条件を一定に保つこと。
- iv) 適切な時期に保全を行なうこと。

3. 適当な材料を見い出すまでの苦心例

現場における工業材料に関する問題は、発生から解決までさまざまな経過をたどる。次に我々が適当な材料を見い出すのに苦心した2例を挙げて参考に供したい。

【例1】アルカリ溶融反応釜

本装置は石炭酸製造工程で下記の反応を行なわせる。

この反応は320~360°Cの溶融アルカリ中で行なわれ、装置に対しては加熱冷却が繰り返されるので、腐食がはなはだしく、材料の研究すべき余地が大きい。

釜本体は、内径2220m/m、高さ2500m/m、肉厚50m/m(側壁)~70m/m(底)で重量約9tの大型鋳物で

* 例えば次のような事例である。

ある気液接触反応槽の場合、槽本体はグラスライニングで十分な耐蝕性があるが、多孔板はグラスライニングで製作することができない。というのは、多孔板の両面をグラスライニングしようすると、焼成時に鉄組織中の水素その他のガスの抜け口がなく、ライニング面にピンホールを生ずるからである。そこで他の材料を物色してみると、

1. 普通の金属材料では耐蝕性がなく
 2. 特殊の金属材料では加工性に問題があり
 3. ポーラステフロンでは寸法安定性および強度に問題があり、
 4. 磁器または不透過性黒鉛では強度的に不安がある。
- このような事例を「主要部分にはよい材料が見つかったも、部品によい材料がないことがある」と表現したのである。

ある。

材料として、当初次のものを選定した。

釜本体、釜カバー——普通鑄鉄

攪拌羽根——ダクタイル鑄鉄

連結シャフト——SUS-27

放出弁——鑄鉄(本体)、ニッケル鋼(弁)

温度計鞘管——SUS-32

この中で特に問題となったのは、釜本体であって数十ないし百数十パッチの使用で、底部内面に樹枝状の小亀裂が現われ、しだいに枝を伸ばしながら深くなり、遂には外部まで貫通する。また溶融アルカリに触れる部分は一様に表面が侵食され、末期には肉厚が10~20m/m減少する。釜取替えのためには、前後に炉の冷却、加熱もあつて約5日間を要し、直接の資材費以外に減産による損失も大きい。当初は、釜の寿命が約200パッチであり、パラツキも大きかったので、我々は少なくとも500パッチもつものを得たいと考えた。まず鑄鉄の組成成分に着目して、Ni, Cr, Ti, Zr, Sb, Alなどを選び使用したが、明瞭な効果が得られなかった。それゆゑ組成成分よりも鑄造条件に問題があると考えて、組成は普通鑄鉄のまま、溶解温度、鑄造温度、鑄型方法を変えて製作したが、やはり満足な結果は得られず、結局この問題は徹底的な基礎研究を行なう必要があった。

まず溶融カセイソーダ浴中に、各種配合の成分を有する鑄鉄の試片を浸漬し、一定時間ごとに浸食減量を求め、組成成分および鑄造条件をそれぞれ変えることにより得られる、材質の顕微鏡組織と侵食度との関係を調べた。

その結果を要約すると

1) 鑄鉄の基地は、白鑄鉄、フェライト鑄鉄、およびパーライト鑄鉄のうち、パーライト鑄鉄が最も耐アルカリ性に富む。

2) 従つて鑄鉄の組成成分は、基地をパーライト組織のみとする範囲のものが好ましい。

たとえば次のような組成がよい。

C	多くする。	3.6~3.8%
Si	少ない方がよい。	1.3~1.5%
Mn	多いとカセイソーダを褐色にする。	

<0.8%

P 少ない方がよい。 <0.1%

S 少ない方がよい。 <0.1%

3) 焼鈍はパーライト基地の一部を、フェライト基地に変えるので、却つてよろしくない。

4) 合金元素の効果は、大体下記の通りである。

Ni 3%位添加すると、耐食性がきわめてよくなる。

Cr 0.3%位がよく、それ以上ではかえつて悪くなる。

Mn 明確な傾向が得られない。
 Ni+Sb よい。
 Ni+Ti Tiの量が多いほどよい。
 Zr+Ti Zr 0.16%, Ti 0.14%が最良(宇部鉄工所特許出願中)

Al フェライト組織を析出するのでよくない。

5) 溶解温度が1500°C以上であると、基地がパーライト組織になりやすく、耐用性がよい。しかしこの場合Siが多いとシリコフェライトの析出が多くなり耐食性が悪くなる。

6) 鋳造温度は全炭素量が3.5%以下の場合には、低いほどよい。全炭素量が3.5%を越えると、黒鉛の析出状態に余り変化がなくなり、耐食性もほぼ一定である。

7) 冷却速度については、黒鉛の析出量を大きくする条件が望ましい。

8) 肉厚は薄すぎると鉄炭化物、厚すぎるとフェライトが多くなり、いずれも侵食が大きくなるので、その中間に最適値がある。

これらのデータを活用して当社宇部鉄工所で製作した釜は、遂に優秀な成績をあげるようになり、現在では平均約800バッチの寿命をもつに至った。

[例2] 加水分解槽

これはヒドロキシルアミン製造工程に用いられる装置で、次の反応を行なわせるものである。

反応は105~110°Cで行なわれ、内容液は腐食性の強い酸性液である。この槽の材質について、インベント社は「120°C以上の温度に耐えるゴムライニングを推薦するが、1~2年使用するとゴムが硬化して亀裂が生じるので、ライニングだけをやり直す」といい、先方も必ずしも満足していないようであった。とにかく示された仕様で、国内のゴムメーカーに照会したところ、「100°C以下なら引受けられるが、それ以上では全く自信がな

い」とのことで、ゴムライニングを引当にすることはできなかった。そこでグラスライニングに目標を変え、A社のテストピースを試験したところよい成績を得たので、これを採用した。その結果は使用開始後8~12カ月で、マンホール周辺の曲部その他にガラス飛びが生じ、使用不能となった。その頃、ゴムメーカーのB社、C社が「実際の使用温度が105~110°Cならば、天然硬質ゴムライニングでやれると思う」というので試みたが、やはり8~12カ月で数個のフクレおよび亀裂を生じ、使用不能となった。そこで再びグラスライニングに戻り、D社のものを使用したところ、十分な寿命があることがわかり、現在では大部分をD社製のグラスライニング槽にしている。A社とD社のグラスライニングの寿命の差は、主として釉薬の組成によるものと考えている。一方ゴムライニングもその後種々の改善が行なわれ、フレキシブルハードゴムあるいはブチルゴムのライニングは、2.5~3年使用できるようになり、現在では一部にB社およびC社のものを使っている。現在の我々の判定は、寿命の点からグラスライニングを良としているが、ゴムライニングも安価であり、現地における部分補修が容易であることから、捨て難い特長があると思われる。

4. 結 言

以上カプロラクタムの製造工程における特殊材料の選定と使用の問題について我々の経験を述べさせていただいた。本稿を作成するにあたって現場の工業材料問題は、事例にはこと欠かないが、基礎理論にまで遡っていないことが多く、単なる事実の羅列におわり、まとめにくいことを痛感した。箇条書きにしたものも、果して必要な項目が揃ったか、あるいは適当な材料を見出し得た事例も、単なる試行錯誤に過ぎなかったのではないかと気にかかる点が多い。しかし、今後これらの事例が集大成され、工業材料技術が確立されるならば、実用上の効用は誠に多大なものがあると思う。