Pilot Plant Test of the Distillation of ϵ -Caprolactam*

Seiya Otani**

To establish the continuous distillation system of crude lactam obtained by the neutralization of isomerized cyclohexanoneoxime, a pilot plant test was carried out.

Based on the preliminary consideration of crude lactam, the first column test was made to separate water cut, lactam cut and residue and it was observed that a continuous operation is possible by discharging about 3% of residue to feed and that the concentrated crude lactam is preferable from the standpoint of yield.

To scale up the above system, Kestner and wetted wall type evaporators were used and the overall heat transfer coefficients were measured. The results show Kestner type to be better than the wetted wall type because of the completeness of the evaporation. The consequent continuous distillation of lactam cut was carried out and lactam of a quality and distillation yield better than the batch system was obtained in this continuous system.

§1 緒 言

シクロヘキサノンオキシムをベックマン転位反応で異性化後、中和して得た粗 ϵ -カプロラクタム（以後ラクタムと略称する）水溶液には、通常60~70%のラクタムを含み残りの大部分は水であるが、不純物として硫安、炭化物のほか微量のシクロヘキサノン、アニリン、オクタヒドロフェナジン、 δ -カプロラクトンなどの有機不純物が分離され報告されている¹⁾。このような粗ラクタムから純度99.9%以上のいわゆる fibre grade のラクタムを精製分離する方法としては真空蒸留を2回行なう方法(PB Report)、粗ラクタムを亜硫酸鉄で処理する方法²⁾、過酸化物を加えて蒸留する方法³⁾、溶剤で抽出後 BaO などあるいはイオン交換樹脂で処理する方法^{1, 7)}、多段再結晶法¹⁰⁾その他多くの方法が報告されており^{2-4, 8)}、化学的処理、抽出、イオン交換、再結晶、蒸留あるいはこれらの操作が組合わされている。筆者は比較的簡単な蒸留操作を適用し試験装置によりその連続化方式ならびにスケールアップの検討を行なったのでその概要を報告する。

§2 ラクタム精留の問題点とその連続化方式の考察

ラクタムの精留に当って特に問題となることは次の諸点と考えられる。

1) 粗ラクタム中に含まれる不純物は前述のように少量ではあるが、各種あるようでそれらの沸点がラクタムに近似しており、しかも原料、前工程の変動によりその量、質ともに変動している。したがってまづ蒸留物質の気液平衡関係を求めこれから精留装置を設計する通常の化学工学の手法は、この多成分系の分析が定量的にきわめて難しいため困難であり勢い経験的な操作に頼ることになる。この場合沸点差を利用して分離する方法は実際上製品品質に影響を与える留分との沸点差が小さいため困難であるので、通常の回分式蒸留では留出物の不純物を刻々分析して留分を切替えるなどの方法がとられるが、操作が複雑で製品品質も変動しやすい。

2) ラクタム自身熱により変質したり重合しやすく、特に粗ラクタム中の残渣分に入るべき酸性物質（粗ラクタムのアルカリ中和滴定により検出されるが物質そのものについては不明である）はラクタム重合を促進するので高度の真空下で沸点を低下させ、できるだけ短時間内に均一加熱して蒸留分離することが望ましい。

3) 蒸留して得たラクタムも変質重合や汚染のないよ

* Received on January 18, 1963

** 東洋レーヨン(株) Toyo Rayon Co. Ltd., Tokyo, Japan

Fig. 1 Vapor pressure of ϵ -caprolactam

う操作したり材質の選定を要する（ラクタムの m. p. は 68°C で常温では固体である）。また蒸留残渣分にはラクタムが 20~50% 含まれるが、一般には軟化点が 100°C 以上で固化しやすくかつ燃焼しやすいので取扱いに注意を要する。

さて上記のような特質を持つ粗ラクタムの蒸留分離では、まず粗ラクタム分と水分の分離は両者の沸点差が大であるため比較的容易であるが（ラクタムの蒸気圧曲線の実測結果を Fig. 1 に示す）、粗ラクタムからラクタムを蒸留精製するのに 1 本の精留塔で行なうことは圧損失が増し高真空蒸留が困難となること、原液中の残渣分となるべきものが塔内を閉塞することおよび蒸留中の重合を促進する酸性物質は予め除去すべきことなどから考えて不適当である。したがって数段の塔に分けて連続的に精留することが必要であるがこの場合 Fig. 2 に示す二つの方式が考えられる。

Fig. 2 の第 1 の方式はまづ考えられる方式であるが、原液中の高沸点分ならびに残渣分となるべき不純物が製品を留出させる塔まで随伴するので原液品質変動に伴い製品品質が変動しやすいことのほか、前述の塔内における残渣分による閉塞や蒸留中の重合増加の問題があり採用するのに問題がある。これに対し第 2 の方式はかかる欠点が除かれているがとくに第 1 塔における残渣分の連続分離がその取扱いの困難性から考えて円滑に行なわれるかの疑問がある。そこで次に述べるような第 1 塔に関する試験を行なった。

§3 第 1 塔の蒸留連続試験

3・1) 試験装置

① Crude lactam	A 1st column
② Water cut	B 2nd column
③ Fore cut	C 3rd column
④ Main cut	D 4th column
⑤ After cut	V Vacuum pump
⑥ Residue	

a	Water condenser in 1st system
	Lactam condenser in 2nd system
b	Fore cut condenser
c	Main cut condenser
d	After cut condenser
e	Water condenser in 2nd system

Fig. 2 Simplified flow of lactam distillation

① Crude lactam	⑥ Evaporator
② Lactam cut	⑦ Lactam condenser
③ Water cut	⑧ Lactam receiver
④ After cut and residue	⑨ Water condenser
⑤ Electrical heated	⑩ Water receiver
Dowtherm A heater	⑪ Vacuum pump

Fig. 3 Pilot plant of 1st column

概略を Fig. 3 に示す。

3・2) 試験方法

蒸留原液としては中和粗ラクタム（ラクタム 60~70%，硫酸約 1%，その他の不純物 1~2% を含む水溶液）およびこれを真空蒸発して得た濃縮粗ラクタム（ラクタ

ム 80~85%, 硫酸約 0.6%, その他の不純物 0.7~1.5% を含む水溶液) を使用し, 通常これらの原液の pH は 4.5~5.5 と酸性であるので苛性ソーダを加えて pH 7 まで中和しておく。この原液を蒸発缶内に供給して電熱で加熱部ジャケットのダウサム A 伝熱媒体を沸騰させて加熱し, 真空度約 5mmHgabs. に保持して蒸発を行なった。蒸発したラクタムと水蒸気混合ガスはまず 50°C の温水を通したコンデンサーでラクタム分を凝縮させ, ついで -20°C の冷凍ブラインを通したコンデンサーで水を凝縮させ, 残余の不凝縮ガスは真空ポンプで排気した。蒸発缶内液は缶内で沸騰循環するが残渣分が缶内に蓄積し粘度が大になった所で下部から残渣分を排出する。かくして長時間運転を続け各留分の分析を行ない, とくに残渣分の時間的変化を追跡してほぼ一定に達したならば長時間連続運転可能と認めラクタム収支を求めた。各留分の分析については下記のようなのである。

留出ラクタム分: K 値 ($KMnO_4$ 消費量をシクロヘキサノンオキシムに換算した値で一般には還元性不純物を示す一つの尺度である) および透光率 (ラクタムを 200°C, 2hr 加熱して蒸留水を基準とした透光率でラクタムの品質を示す一つの特性値である。)

留出水分: ラクタム分 % (ラクタムを硫酸存在下加熱加水分解して ϵ -アミノカプロン酸とし, pH を中性に調節した後ホルマリンを加え酸度をアルカリで滴定するいわゆるホルモール法による。)

残渣分: ラクタム %, K 値および硫酸 % (キエルダール法による。)

3・3) 試験結果

Fig. 4 Change of each material content in residue (Feed: neutralized crude lactam)

3・3・1 原液が中和粗ラクタムの場合

連続運転 100hr の代表例を示すと次のようである。

1) ラクタム収支

運転スタート時および終了時の分を含めると

原液中 ラクタム 100%	スタート時留出水中ラクタム	: 0.01 %
	連続運転時 "	: 8.8 %
	留出ラクタム分	: 83.5 %
	連続運転時残渣中ラクタム	: 3.0 %
	終了時 "	: 1.5 %
	損失 "	: 3.2 %

連続運転中のみの収支に注目すると

原液中 ラクタム 100%	留出水中ラクタム	: 9.2 %
	留出ラクタム分	: 87.7 %
	残渣中ラクタム	: 3.1 %

2) 留出ラクタム分品質

原液中の K 値 1.4~1.5% に対し, 留出ラクタム分の K 値 0.06~0.17%, 透光率 65~83% であった。

3) 残渣分分析値の時間的変化

Fig. 4 に示すように約 60hr で平衡に達しており長時間連続運転が可能と判断される。

4) 加熱部総括伝熱係数 U

$$U = \frac{Q}{A \cdot \Delta t} \quad \text{において}$$

$A = 0.333 \text{ m}^2$, $\Delta t = 133^\circ \text{C}$ でありまた Q も 5mmHgabs. における蒸発潜熱はラクタム 130kcal/kg, 水 600kcal/kg, 原液比熱 0.80kcal/kg°C から熱収支により 1540 kcal/hr と求められる。したがって $U = 34.8 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ \text{C}$

この値は通常使用される加熱器の U に比して低いが, この原因は熱媒にダウサム A を用いていることおよび被加熱液の粘度が大であることにありと思われる。

3・3・2 原液が濃縮粗ラクタムの場合

連続運転 130hr の代表例を示すと次のようである。

1) ラクタム収支

運転スタート時および終了時の分を含めると

原液中 ラクタム 100%	スタート時留出水中ラクタム	: 0.01 %
	連続運転時 "	: 5.1 %
	留出ラクタム分	: 91.0 %
	連続運転時残渣中ラクタム	: 2.7 %
	終了時 "	: 1.2 %

連続運転中のみの収支に注目すると

原液中 ラクタム 100%	留出水中ラクタム	: 5.2 %
	留出ラクタム分	: 92.0 %
	残渣中ラクタム	: 2.8 %

2) 留出ラクタム分品質

原液中の K 値 0.8~1.9% に対し, 留出ラクタム分の K 値 0.04~0.37%, 透光率 52~85% であった。

3) 残渣分分析値の時間的変化

Fig. 5 に示すように約 80hr で平衡に達しており長時間

Fig. 5 Change of each material content in residue (Feed: concentrated crude lactam)

間連続運転が可能と判断される。

4) 加熱部総括伝熱係数 U

3・1の4)と同様に求めると $U=29.1 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ であった。

3・4) 考 察

以上の試験結果から下記の事柄が考察される。

1) 考えられた第2の蒸留方式で供給原液量に対し約3%の残渣分を排出していれば長時間連続運転が可能と判断される。排出が3%より少ないと缶内に残渣が蓄積して缶内液の粘度が上昇するため連続蒸発運転が不能であった。

2) 得たラクタム分品質は良好で、次の第2、第3塔で低沸点分および残りの高沸点分を分離すればほぼ良好な品質の製品ラクタムが得られると考えられる。

3) 蒸留原液としては中和粗ラクタムよりも濃縮粗ラクタムを用いた方が、濃縮工程のラクタム損失を考慮してもこの量は小さいので、ラクタム収率が高く有利である。

4) ただしこの場合も留出水中に含まれるラクタムを減らすこと、残渣中のラクタムを減らすことを加熱器 U の向上とともに考える必要がある。

§4 蒸留装置形式の検討

前節の試験で原液の水分、ラクタム分、残渣分の3者を大分する連続分離器として、さらに短時間に加熱蒸発できかつ加熱部 U の大きいことが必要であることを述べた。この目的に沿った装置としては Thin film evaporator さらに分子蒸留装置などが考えられるが、本試験

Fig. 6 Pilot plant of Kestner type evaporator

Fig. 7 Pilot plant of wetted wall type evaporator

では比較的簡単に作製できる Kestner 型および濡壁型蒸発器を使用して試験を行なった。

4・1) 試験装置、方法

Fig. 6, 7 に装置概要を示す。

Kestner 型は管径 2", 長さ 4m の平滑単管を用い、濡壁型ではこの場合とくに精留を目的としていないので発生蒸気と液は並流とし中心部に固定プロペラを設けて蒸気が内部で接線方向に回転できるよう考慮した。濡壁塔の内径は 0.2m, 長さ 0.76m である。(伝熱面積は Kestner 型 0.629 m^2 , 濡壁型 0.612 m^2 となり両者はほぼ等しい)。

加熱はジャケットに $10 \text{ kg/cm}^2 \text{G.}$ の蒸気を通して行ない、総括伝熱係数測定のため蒸気ドレンの量ならびに温度を測定して、そのエンタルピーを求め蒸発器に関する

Fig. 8 Overall heat transfer coefficient and residue ratio vs. flow rate of feed

Fig. 9 Overall heat transfer coefficient and concentrated degree vs. flow rate of feed

る熱収支から加熱量 Q を算出した。原液はギアポンプを用いて供給し流量の一定化を図った。真空度は10mm Hg abs. 以下に保ったが、参考のため行なった中和粗ラクタムの濃縮では50~60mm Hg abs. に保持した。その他については §3・2 に記したと同様な方法をとった。

4・2) 試験結果

1) 蒸留の場合 (原液は濃縮粗ラクタムを使用)

原液流量と加熱部総括伝熱係数 U および残渣率 (残渣流量/原液流量)との関係を図示すると Fig. 8 のようになる。これから得られた U は §3 の外部加熱自然循環型の U の2倍以上であることが判る。また原液流量増加に伴い U は増加しているが、一方残渣率は Kestner 型ではほぼ一定なのに対し濡壁型では増加し蒸発が十分行なわれていないことがみられる。この点から Kestner 型の方が適当と考えられる。なお連続70hrの運転を行なったが装置内の残渣分による詰りは認められなかった。

2) 濃縮の場合

原液流量と加熱部総括伝熱係数 U および濃縮率 (濃縮流量/原液流量)との関係を図示すると Fig. 9 のようになる。これから原液流量増加に伴い、蒸留の場合と同様に U は増加し、一方濃縮率は Kestner 型ではほぼ一定であるのに対し、濡壁型では増加し蒸発が十分行なわれていないことがみられる。

§5 製品ラクタムまでの連続精留試験

前節までの検討により粗ラクタム分離第1塔の連続化を比較の有利に行ないうる見透しが得られたので、第1塔で得られた低沸点分および1部の高沸点分を含むラク

タム分を第2、第3および第4塔を含む試験装置 (系統図は Fig. 2 の第2の方式に同じで各塔には高さ2mの充填層を設け第2塔では還流比1の還流を行なった)により製品ラクタムまで分離する試験を行なった。この結果をほぼ同規模の回分式蒸留装置の結果と比較すると次のようである。

1) ラクタム収支

代表的な結果を Table 1 に示す。ここで主留は製品ラクタムであり、これ以外の留分からはまたそれぞれラクタムが回収されるが、このおのおのの回収率は100%より低いので実際の総合収率は連続式の方が2%以上高くなり、実際の工業的規模ではさらにこの差は開くと考えられる。

2) 製品ラクタム品質

代表的な結果を Table 2 に示す。試験装置の結果であるので必ずしも十分の品質ではないが、連続法の方が良好でしかも安定している。

§6 結 論

熱により変質、重合しやすい粗ラクタムから収率高く良質のラクタムを分離するため、精留連続化試験を行ない次の結果を得た。

1) まず粗ラクタムの特徴から考えて精留の連続化では水分、ラクタム分および残渣分の3者を大分けし、ついで得られたラクタム分の精製分離を行なうことが適当と考察されたので、大分けする第1塔の試験を外部加熱自然循環型の試験装置により行ない、原液流量に対し約3%の残渣分を排出していれば長時間連続運転可能であ

ること、蒸留原液としては濃縮粗ラクタムを用いた方が収率上有利であること、良好な品質のラクタムが得られる可能性のあることを認め、また加熱部の U を測定しその向上の必要性を述べた。

2) 上記の操作をスケールアップするための試験として Kestner 型および濡壁型蒸発試験装置を用い、 U および残渣率の測定を行なった結果、原液流量 10~60kg/hr に対し $U=100\sim300\text{kcal/m}^2\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$ の結果が得られた。一方残渣率は原液流量変化に対し Kestner 型の方がほぼ一定であることから Kestner 型の方が適当であることを認めた。

なお濃縮の試験では原液流量 50~400kg/hr に対し $U=300\sim650\text{kcal/m}^2\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$ であり蒸留の場合と同様に原液流量変化に対し Kestner 型の濃縮率はほぼ一定なことを認めた。

3) 試験装置により製品ラクタムまで分離する試験を引続き行ない、回分式に比べ本連続精留方式ではラクタム総合収率が2%以上高くラクタム品質も良好であることを認めた。

〔付 記〕 本研究をまとめるに当ってご指導いただいた東

Table 1 Comparison of batch and continuous distillation in lactam balance

	Batch	Continuous
Lactam in crude lactam	100	100
Lactam in water cut	2.1	2.4
Lactam in fore cut	13.4	3.4
Pure lactam (Main cut)	78.2	90.1
Lactam in after cut and residue	2.3	1.4
Total	96.0	97.3
Loss and others	4.0	2.7

Table 2 Comparison of batch and continuous distillation in lactam quality

	Batch	Continuous
$K-V\%$	0.08	0.06
Color %*	83	90

* Transparency of lactam heated at 200°C for 2 hrs is compared with that of distilled water.

大矢木教授、東洋レーヨン(株)相川企画第2部長ならびに装置を設計製作され、あるいは一部の実験を協同で行なった伊藤俊彦、熊沢俊二、遠藤瞭、安田良一の各氏に謝意を表す。また発表を許可された東洋レーヨン(株)に感謝する。

Nomenclature

- A : heat transfer area [m²]
 K -Value: reductive impurities content determined by KMnO_4 titration [wt %]
 Q : transferred heat [kcal/hr]
 Δt : temperature difference [$^\circ\text{C}$]
 U : overall heat transfer coefficient [kcal/m²·hr· $^\circ\text{C}$]

Literature cited

- 1) Dutch P., 78057 (1955)

- 2) Dutch P., 75080 (1954)
- 3) Dutch P., 76809 (1954)
- 4) Dutch P., 78345 (1955)
- 5) Japanese P., 189146
- 6) Japanese P., application, 1953—4479
- 7) Japanese P., application, 1955—7070
- 8) Japanese P., application, 1957—6358
- 9) Schäffler, A., Ziegenbein, W.: *Chem. Ber.*, **88**, 767 (1955)
- 10) U. S. P., 2813858