図 5 透気率と空隙率, $P \propto (v)^{3.51}$

○: 1 cm 厚さ試験体, ●: 2 cm 厚さ試験体, △: 3 cm 厚さ試験体

ける流量に換算した。 $\Delta P/L$ および q の関係を示すと図 4 のとおりである。またそれぞれの対数をとって対数曲線を作ると、 q は $(\Delta P/L)^{1/2}$ に比例することがわかる。各厚さの試験体について測定の結果は、 l の値は 0.75~0.93 であった。すなわち圧力が低いときは透気量はほぼ圧力に比例するが、圧力が増加するにつれ、透気量の増加率は少なくなる。

4.4 透気率と空隙率

透気率 P と空隙率 v との関係は 4.3 の結果より、それぞれの対数をとって相関関係を求めると、図 5 のとおりである。すなわち透気率 P は空隙率 $(v)^m$ に比例し、 m の値は 3.51 となった。

シクロヘキサンの液相自動酸化およびその接触的脱水素により製造したシクロヘキサノン留分中に存在する微量不純物

(昭和 42 年 2 月 10 日 受理)

高光 永明・角田 博孝^{*1}

シクロヘキサンの液相空気酸化によってシクロヘキサノンを製造する工程には、酸化生成物中に含有するエステル類および脂肪酸類を除去するアルカリ処理、シクロヘキサノールの接触的脱水素および中性油の分留の一連の工程が付随している。しかし、これらの処理工程において得られたシクロヘキサノン留分はなお最終生成物 (ϵ -カプロラクタム) の品質に影響を与える不純物を含有するので、著者らは液保持量の低い分留効率が高い蒸留装置、分取ガスクロマトグラフ装置、ガスクロマトグラフ装置、赤外吸収スペクトル装置その他を使用してこれらの不純物を調査し次に示す成分を検出した。

n -アミルアルコール、シクロペンタノール、カプロアルデヒド、メチル- n -ブチルケトン、エチル- n -ブチルケトン、ジ- n -プロピルケトンおよびシクロペンタノンの 7 種類の成分を確認した。そのほか、シクロヘキセン、ベンゼン、ジエチルケトン、 n -ブチルアルコールおよびメチル- n -アミルケトンなどの 5 種類の成分も存在することが推定された。

1 緒 言

6-ナイロンの原料であるカプロラクタムの製造工程の一つにシクロヘキサンの直接酸化法がある。そのさい得られるシクロヘキサノン中には微量の不純物が存在し、この微量不純物はカプロラクタムの品質を低下させる。したがって不純物の除去が必要であり、その除去法を確立することが望ましい。

すでに不純物として n -アミルアルコールが確認されているが、これ以外にもガスクロマトグラムより数種類の未知不純物の存在が明らかである。これら不純物はシクロヘキサンを酸化するとき副生するものと考えられる。したがってシクロヘキサノンを工業的規模で製造し未反応シクロヘキサンを循環使用する場合、これらの不純物のある種のものは蓄積されるであろう。製造工程から考えて不純物の最もつかみやすい B 塔 (アノール脱水素工程前の

脱アノール・アノン塔) 留出液および F 塔 (脱水素工程後の一連の分留塔の一つ) 中間留分を検索用試料として実験を進めた。B 塔留出液および F 塔中間留分の不純物濃度は非常に異なるが、含有不純物間の比率はあまり異なっていない。

2 成分検索用分取試料の準備

2.1 ガスクロマトグラフ分析同定用試料

B 塔留出液 (以下 B アノンと略記) 2 l を精密蒸留塔 (東京科学精機製試作, 実測段数 17 段) で還流比 90:1, 常圧で精留し、初留 50 ml を 10 ml ずつ 5 回に分けて取り出し、それぞれ B-1, B-2, B-3, B-4, B-5 と命名しガスクロマトグラフ分取用試料とした。なお B-1~B-5 のガスクロマトグラムは大差なくピーク面積が異なる程度であるので、後述のようにガスクロマトグラフ分取には B-1 ないし B-5 の中のいくつかについてのみ記載した。

2.2 分取試料

分取ガスクロマトグラフ装置 (柳本製 GCG-2 型) により、F

*1 Nagaaki TAKAMITSU, Hirotaka SUMIDA 宇部興産株式会社中央研究所: 宇部市大字小串。

塔中間留分およびBアノン(B-1 および B-5)のそれぞれをあらかじめ大きく分取しそのおのおのについて成分ごとに分取した。例えばF塔中間留分については、始め大きく四つに分け、この四つのグループをF-1, F-2, F-3, F-4とし、それをさらに分取して、F-2-1, F-2-2, F-2-3 というように細かく分取した。

2・2・1 F塔中間留分の分取 F塔中間留分の分取の一例、F-3のガスクロマトグラムを図1に示す。

図1 F-3のガスクロマトグラム

カラム: PEG 6000, 14 mmφ×2 m, 試料送分量: 0.02 g, 温度: 125℃, 感度: 8 mV, 175 mA, キャリヤガス: H₂, 150 ml/min, チャート速度: 10 mm/min

F-3は図1に示したようにアミルアルコールとシクロヘキサノンの間に不純物のピークが現われるが、不純物とシクロヘキサノンの保持時間が接近している。まずアミルアルコールのピーク以前のものとアミルアルコールとシクロヘキサノンおよび不純物を分取し、おのおのをF-3-1, F-3-2, F-3-3とし、F-3-3からさらに不純物を分取し、不純物をF-3-3-2とした。F-3送分量12 gに対し不純物F-3-3-2は約0.2 gであった。

2・2・2 Bアノンの分取 先に述べたB-1 および B-5の中、B-1のガスクロマトグラムと分取の例を図2に示す。

図2 B-1のガスクロマトグラム

カラム: PEG 6000, 14 mmφ×5 m, 温度: 140℃, キャリヤガス: H₂, 300 ml/min, チャート速度: 10 mm/min, 試料送分量: 1.5 g, 感度: 256 mV, 175 mA

図2に示したように分取した。全送分量15.0 gに対し各留分の留出量はB-1-1(約1.0 g), B-1-2(約3.3 g), B-1-3(約6.3 g), B-1-4(約0.1 g), B-1-5(約1.0 g), 計11.7 gであり、回収率約80%であった。この中B-1-5はシクロヘキサノン、B-1-3の大部分はアミルアルコールと思われる。

3 実験方法

3・1 予備実験

3・1・1 各種呈色反応 アルデヒドの存在は既にシッフの試薬、

銀鏡反応で確かめられていたので、エステルおよびカルボン酸についてのみ呈色反応^{1,2)}を試みたが存在は認められなかった。

3・1・2 ガスクロマトグラフ分析 実験は試験管に試料0.5~1 mlを取り、同定しようとする純物質を1~2滴落しよく振り混ぜてPEG 6000およびシリコンDC-ステアリン酸(以下シリコンDCと略記)を分配剤とする2種類のカラムを用いて同定を行った。この実験はまずPEG 6000カラムを用い、推定が適中して注目のピークが大きくなった場合、シリコンDCカラムについても同じことを繰返した。ガスクロマトグラフの条件は、試料送分量、約0.02 ml, ガス, He 30 ml/min, 温度 130℃, 感度 8, 16 または 32 mV, ガス入口圧 0.5 kg/cm²である。

推定物質添加前のガスクロマトグラムには図3, 4に示すように左から順次ピークに番号をつけた。同定実験の結果は表1に一括して示す。

図3 Bアノン(B-3)のガスクロマトグラム

カラム: PEG 6000, 3 mmφ×3 m, 温度: 130℃, キャリヤガス: He 30 ml/min, チャート速度: 10 mm/min, 試料送分量: 0.02 ml, 感度: 32 mV

図4 Bアノン(B-2)のガスクロマトグラム

カラム: シリコン DC 550-ステアリン酸 3 mmφ×3 m, 温度: 130℃, キャリヤガス: He 30 ml/min, チャート速度: 10 mm/min, 試料送分量: 0.02 ml, 感度: 32 mV

3・1・3 試薬処理

(1) フェニルイソシアネート処理³⁾

フェニルイソシアネートは容易に水酸基と結合してフェニルウレタンとなる。したがって試料をフェニルイソシアネートにより

- 1) 船久保英一, “有機化合物確認法中巻”, 養賢堂(1953) p. 2.
- 2) 文献 1) の p. 152.
- 3) 船久保英一, “有機化合物確認法中巻”, p. 168.

表 1 ガスクロマトグラフ分析 (同定実験) 結果

同定純物質	純物質と図 3, 4 のガスクロマトグラムの保持時間の一致したピーク番号	
	PEG	シリコン DC
<i>tert</i> -ブチルアルコール	1	なし
メチルエチルケトン	1	なし
シクロヘキセン	1	2
メチルプロピルケトン	2	なし
<i>tert</i> -アミルアルコール	2	なし
ベンゼン	2	2
ジエチルケトン	2	3
ピナコリン	2	?
<i>n</i> -ブチルアルコール	3	2
メチル <i>n</i> -ブチルケトン	3	5
カブロンアルデヒド	3	5
<i>sec</i> -ヘキシルアルコール	4	なし
ジ <i>n</i> -プロピルケトン	4	8
エチル <i>n</i> -ブチルケトン	5	9
メチル <i>n</i> -アミルケトン	6	10
<i>n</i> -アミルアルコール	7	4
シクロペンタノン	7	7
シクロペンタノール	8	6
(シクロヘキサノン)	9	12

処理し、試料中のアルコール、フェノール類等の水酸基を持つ化合物と反応して生成した沈殿物を吸引口過し、ロ液をガスクロマトグラフにかけると水酸化化合物のピークは減少あるいは消滅するはずである。PEG 6000 カラムによるガスクロマトグラムのピーク番号 1, 2, 3, 7, 8 が処理前の高さと比較して 1/10 以下になった。この結果から水酸化化合物は 5 種類あるように推定されるが、実際にはウレタン合成のとき生ずる反応熱のため低沸点不純物が蒸発してしまうことも考えられるので、ピーク 1, 2, 3 の減少はフェニルウレタンとして沈殿したためか、反応熱により蒸発したためか判定が困難である。

(2) 50% カセイソーダ処理

試験管に 50% カセイソーダを試料と大体同量加え 3 日間、時々振り混ぜながら室温に放置した。この処理により、エステルおよび一部カルボニル化合物のピークはケン化、アルドール縮合、その他の反応により減少あるいは消滅し、またエステルの分解により新しく酸、アルコールのピークが現われるはずである。実験結果は、PEG 6000 の場合、ピーク 2 の高さが約半分となり、ピーク 3 の高さが 1/10 以下となった。この処理により新しく出来たピークは、空気とピーク 1 の間およびピーク 3 と 4 の間にそれぞれ小さいものが一個ずつ認められた。

3・2 分取試料の原子団別分類

分取試料は赤外吸収⁴⁾により炭化水素、水酸化化合物、カルボニル化合物に三大別し表 2 に示した。

3・3 誘導体の合成と精製

3・3・1 水酸化化合物⁶⁾ 赤外吸収スペクトルから水酸化化合物と推定した分取試料約 0.1 g を試験管にとり、約 1.5 倍重量のフェニルイソシアネートを加え、水冷し結晶を得た。析出する結晶はアルコールより生成したフェニルウレタンおよび水分によって生じたジフェニル尿素である。フェニルウレタンは熱リグロインによく溶けるがジフェニル尿素は溶けないから、結晶の析出した試験管中にリグロインを加え加熱し、熱時吸引口過を行ない、液相を水冷し、析出する結晶をアルコールで融点が一になるまで再結晶して精製フェニルウレタンを得た。

表 2 分取試料の原子団別分類

分取記号	波数 (cm ⁻¹)	関連基
B-1-1	2950	?
	2870	-CH ₃
	3030	=CH ₂ , >CH
	1440	-C=CH ₂ , -CH ₃
B-5-4	炭化水素と推定	
	2990~2900	>CH ₂ , -CH ₃
	3610~3170	-OH
	997~986	ring vibration
	1067	?
B-1-2-6 B-5-3 F-2-8	環状水酸化化合物と推定	
	2960	-CH ₃
	3360	-OH
	2890	?
B-1-2-2	1050	-C-OH
	脂肪族アルコールと推定	
	1730	>CO
	2940	?
	3460	?
B-1-2-1	2900	?
	カルボニル化合物と推定	
	1730	>CO
	2980	-CH ₃
	2880	-CH ₃
F-2-1	1465	-CH ₃ , >CH ₂
	カルボニル化合物と推定	
	2970	>CH ₂ , -CH ₃
	1730	>CO
	2890	>CH
F-2-5	1450	>CH ₂
	カルボニル化合物と推定	
	2950	-CH ₃
	1710	>CO
	2890	>CH
F-2-7 B-1-2-5	1460	-CH ₃
	カルボニル化合物と推定	
	1740	>CO
	2960	-CH ₃
	1150	-C-O-C-
	1410	-C=C-H
	カルボニル化合物と推定	

3・3・2 カルボニル化合物⁶⁾ 赤外吸収スペクトルからカルボニル化合物と推定した分取試料一滴を 2 ml の 95% アルコール溶液に溶かし、これに 3 ml の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン-硫酸試薬を加え振り混ぜると、溶液はだいたい色もしくは赤色に変わると同時に同じ色の沈殿を生じた。析出した沈殿を吸引口過し、熱アルコールで融点が一になるまで数回再結晶し、きわめて難溶性の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (以下ヒドラジンと略記) を得た。

4 結果および考察

4・1 水酸化化合物

4・1・1 分取試料 B-1-2-6, B-5-3 前記の処理によって mp 45°C のフェニルウレタンを得た。これは *n*-アミルアルコールからのフェニルウレタンと混融試験を試みたところ、融点降下を認めなかった。また B-1-2-6, B-5-3 および *n*-アミルアルコールの赤外吸収スペクトルはまったく一致していた。

4・1・2 分取試料 B-5-4 先にのべたように処理して mp 130°C のフェニルウレタンを得た。これはシクロペンタノールからのフェニルウレタンとの混融試験において融点降下を認めなかった。また B-5-4 とシクロペンタノールの赤外吸収スペクトルは、一部異なるところもあったが比較的よく一致していた。

4) W. West, "Chemical Application of Spectroscopy", Interscience Publishers, Inc., New York (1956) p. 564.

5) 3) と同じ

6) R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, "The Systematic Identification of Organic Compounds", maruzen (1957) p. 111.

4.2 カルボニル化合物

4.2.1 分取試料 B-1-2-1 先にのべたように処理して mp 103 ~104°C のヒドラゾンを得た。これはカプロンアルデヒドからのヒドラゾンとの混融試験において融点降下を認めなかった。また B-1-2-1 とカプロンアルデヒドの赤外吸収スペクトルは比較的よく一致していたが多少異なるところもあった。しかしそれぞれのヒドラゾン誘導体の赤外吸収スペクトルは完全に一致していた。

4.2.2 分取試料 F-2-1 先にのべたように処理して mp 110 ~111°C のヒドラゾンを得た。これは、メチル *n*-ブチルケトンからのヒドラゾンとの混融試験において融点降下を認めなかった。また F-2-1 とメチル *n*-ブチルケトンの赤外吸収スペクトルも比較的よく一致していた。しかし多少異なるところもあるので、それぞれのヒドラゾン誘導体の赤外吸収スペクトルを比較してみたところ完全に一致していた。

4.2.3 分取試料 F-2-4 mp 73~74°C のヒドラゾンを得たが試料微量のためさらに再結晶を行なうことが出来なかった。ガスクロマトグラフ分析よりエチル *n*-ブチルケトンと推定されたので、エチル *n*-ブチルケトンのヒドラゾン (mp 81~82°C) と混融試験を試みたところ融点は 77°C であった。それぞれのヒドラゾン誘導体の赤外吸収スペクトルは完全に一致していた。

4.2.4 分取試料 F-2-5 mp 76°C のヒドラゾンを得た。これはジ-*n*-プロピルケトンからのヒドラゾンとの混融試験において融点降下を認めなかった。また F-2-5 とジ-*n*-プロピルケトンの赤外吸収スペクトルはほぼ完全に一致していた。

4.2.5 分取試料 F-2-7 mp 139°C のヒドラゾンを得た。このヒドラゾンは、シクロペンタノンからのヒドラゾンと混融試験を試みたところ融点降下を認めなかった。また F-2-7 とシクロペンタノンの赤外吸収スペクトルはほぼ完全に一致していた。

4.3 その他、存在の推定される物質

ガスクロマトグラフ分析の結果 (表1), 12 種類の物質の同定に成功し, この中 7 種類を確認した。残り 5 種類の未確認不純物は各種呈色反応, 各種処理の結果とあわせ考えるとシクロヘキセン, ジエチルケトン, ベンゼン, *n*-ブチルアルコール, メチル *n*-アミルケトンと推定される。なおこの中で, メチル *n*-アミルケトンは B アノン中には存在するが, F 塔中間留分中には存在しなかった。このことは蒸留工程とその蒸気圧から判断しておかしくない。以上のようにして 5 種類の不純物を推定したが, これらはいずれも十分確実ではなく, これらの確認については今後さらに慎重な実験を必要とする。なお前述の確認成分 7 種類の粗アノール・アノン留分中の含量はガスクロマトグラフ分析結果より, それぞれ *n*-アミルアルコール 0.6~0.8, メチル *n*-ブチルケトン+カプロンアルデヒド 0.10~0.15, シクロペンタノール 0.10~0.13, シクロペンタノン 0.10~0.11, ジ-*n*-プロピルケトン, エチル *n*-プロピルケトンのおおの 0.06~0.08% (容量) であったと推定している。

4.4 確認成分の生成機構の考察

シクロヘキサンの液相空気酸化法による ϵ -カプロラクタム原料のアノンの製造工程には, 前述のように可溶性コバルト触媒添加 (2~3 ppm) のもとにおけるシクロヘキサンの液相空気酸化, 酸化生成物のアルカリ処理, シクロヘキサノールの脱水素工程および中性油の分留の諸工程が付随するが, 本稿において述べたアノール・アノン留分中に混在する微量成分の大部分はシクロヘキ

サンの液相空気酸化工程において生成されたものと考えて, 一方, Berezin ら⁷⁾ のアイソトープ法によるシクロヘキサンの空気酸化の速度論的研究から, その酸化主要成分のアノールおよびアノンの生成機構は, シクロヘキサンの 70% がシクロヘキシルペルオキシドを経由することを述べていることより, 以上の主成分以外のマロン酸, コハク酸, グルタル酸, アジピン酸, カプロン酸その他オキシカルボン酸, ラクトン等 (これらはシクロヘキサンの酸化後のアルカリ処理液中に含有される成分であり本稿の成分検索の対照ではない) の生成はもちろん, 本稿において確認した微量成分の生成も, この過酸化物の分解による $RO\cdot$, $RO_2\cdot$ ラジカルよりの生成およびこれらのラジカルの分裂, 分岐を伴う分解および付加により出発原料より炭素数の増減した化合物の生成ならびにラジカル機構を経るエステル化その他の諸反応が生起することによるものと推定されるので, 前述の確認成分の二, 三の例のみについてその生成機構を考察した。このような不純物の副生に関する考察は空気酸化工程の究明にも役立つと考えられる。

4.4.1 カプロアルデヒドの生成 カプロアルデヒドの生成はシクロヘキサンよりペルオキシドを経る次のラジカル分裂, 開環の反応機構が考えられる⁸⁾。

4.4.2 シクロペンタノールおよびシクロペンタノンの生成

4.3 項に記述のようにシクロペンタノールとシクロペンタノンの生成割合より考えて, 次のようにシクロヘキサノンよりシクロペンタノンの生成およびシクロペンチロキシラジカルの不均化反応機構を考える。

このビラジカルの生成機構は Blacet ら⁹⁾ の光化学反応によるラジカル分解の考えを適用した。

7) I. V. Berezin, E. T. Denisov, N. M. Emanuel, "The Oxidation of Cyclohexane", Pergamon press, New York (1966) p. 127.

8) 堤繁, "酸化の化学とその工業", 南江堂 (1959) p. 55.

9) F. E. Blacet, A. Miller, J. Am. Chem. Soc., 79, 4327 (1957).

4.4.3 *n*-アミルアルコール生成 4.4.1 項において生成したカプロアルデヒドよりペンチルラジカルを経る生成機構を次の著者らの実験結果より考えた。

4.4.3.1 *n*-カプロアルデヒドの液相自動酸化 ベンゼン溶媒中でナフテン酸コバルト触媒存在下に *n*-カプロアルデヒドの液相自動酸化を行ない次のような結果を得た。

1) 反応条件

<i>n</i> -カプロアルデヒド	60 mmol
ベンゼン	2000 "
ナフテン酸コバルト対ベンゼン	0.05%(重量)
反応温度	160°C
反応圧力(ゲージ)	10 kg/cm ²
反応時間	60 min
吹込ガス酸素濃度	20.8%
吹込ガス流速(N. T. P)	Ca. 60 l/hr

注) 反応装置: 通気式磁気カキマゼ型オートクレーブ(内容, 約 500 ml, 同型のガラス容器挿入), 冷却器外一式。

2) 反応生成物組成

<i>n</i> -カプロアルデヒド	2.3 mmol	3.8%
<i>n</i> -アミルアルコール	2.7 "	4.5 "
<i>n</i> -ブチルアルコール	2.5 "	4.2 "
<i>n</i> -プロピルアルコール	2.7 "	4.5 "
一塩基酸	28.3 "	47.2 "
二塩基酸	2.3 "	3.8 "
炭酸ガス	2.2 "	3.6 "
一酸化炭素	2.5 "	4.2 "
エステル, 高次酸化物その他	14.5 "	24.2 "

3) *n*-アミルアルコール同定のガスクロマトグラフ分析

GC 分析条件(島津 GC-2C 型)

カラム: PEG 6000 3mmφ×3m	カーボワックス 3mmφ×3m
温度: 85°C	85°C
キャリアガス: He 20 ml/min	He 20 ml/min
チャート速度: 10 mm/min	10 mm/min
試料送込量: 0.03 ml	0.04 ml

感度: 1 mV, 90 mA

2 mV, 90 mA

保持時間(min)

カプロアルデヒド	13	9
<i>n</i> -アミルアルコール	29	20

注) *n*-アミルアルコール以外の同定成分の保持時間は省略した。

4.4.3.2 *n*-アミルアルコール生成の推定機構 前記の酸化実験は水素引き抜きの困難なベンゼン溶媒中の *n*-カプロアルデヒドの酸化ゆえに, その酸化生成物組成はシクロヘキサン溶媒の場合とかなり異なるが, 以上の結果より *n*-アミルアルコールの生成機構を次のように考えた。

以上のように, シクロヘキサンの空気酸化工程に始まる一連の工程により製造されたシクロヘキサノン留分中の微量不純物に関する知見を得た。これらを除去する対策としては, 適当な分留工程および化学処理工程が必要である。今日においては, 最終製品(ϵ -カプロラクタム)の品質に影響をおよぼさないシクロヘキサノンを生産することが可能となり, 本研究の所期の目的は達成されていることをつけ加えておく。

本研究の発表を許可された会社当局, 終始御指導御鞭撻を賜わった当社中央研究所所長 松波泰造博士, 山田慶照博士, 梅村純郎博士ならびに実験に協力された中野常朝氏に深く感謝致します。