最近のε-プロラクタム製造法の展望

Current Development on the Preparation of Caprolactam

真 瀬 晃*
Akira MASE

I. ま え が き

ナイロンの中間物であるε-カプロラクタムの製造は最近数年の間に非常な発展を示した化学工業の一つと思われる。それと同時に製造法についても、製造工程の改良についても日進月歩であつて、多数の発表が行われてきた。それらについてはご承知の方も多く、重複するようでもあるが、一応現在のε-カプロラクタム製造の概要をまとめ、発展の一端をうかがいたいと思う。この拙文が少しでも読者諸賢の参考となれば、筆者の幸いこれにすぎない。

原料面より見ると石炭酸、ベンゼン、アニリンが工業的には用いられているようであるが、そのうち大部分は石炭酸より製造されているのが現状である。ベンゼンの場合は米国にて行われていて、わが国においても一部企業化が進められている。アニリンよりの方法はドイツで行われているが、これではアニリンの価格が問題で現在普通行われている製造法の場合、酸化鉄が副生するので、これの商品価値がないと有利な方法とはいえない。結局日本の現状では今後しばらく原料として考えられるのは石炭酸とベンゼンであろう。石炭酸も合成石炭酸を用いる関係でやはりベンゼンがベースとなるのであるが、純ベンゼンの需給状態は現在においてもやや不足していて、またその使用の第一位を占めるものは合成石炭酸用で、約37%を占めている。今後ナイロンが増産になれば、これにつれてベンゼンの需要が増加するので、さらに増産が必要となろう。合成石炭酸は現在わが国ではスルホン化法により製造されたものであるが、石油化学の進展とともにクメン法によるものが企画されていて、遠からず国産のクメン法石炭酸が出現すると思われる。この場合当然副生アセトンの需要が問題になるので、アセテート工業との組合せにより量産がきめられるであろう。

以上はすべて石炭酸にしても、アニリンにしても、ベ

ンゼンを原料とする点よりみると、これらは大きく分けてベンゼンを原料とする方法と見なしうる。この他、アセチレンからのレップ合成による方法も考えられているが、現状では中試験の段階で工業規模の生産には至らず今後の問題であろう。またフルフラールよりの方法もあるが、中試験の段階までにもなっていないようである。

II. ベンゼンを原料とする方法

ベンゼンを原料とする場合の概略は第1図のごとくなる。

第 1 図

(1) 石炭酸法 石炭酸 → シクロヘキサノール → シクロヘキサノン → シクロヘキサノン・オキシム → ε-カプロラクタムであつて工業的に行われている方法である。最初の石炭酸よりシクロヘキサノールへの水添はニッケル触媒による常法にて加圧液相でも、常圧気相でも、温度 180~200°C で問題なく行うことができる。これでは石炭酸の純度の良いものを用いることが工程を円滑に進めるために必要である。たとえば、合成石炭酸がスルホン化法につくられた場合には微量のイオウ化合物——特にチオフェノール——の含有量に注意して管理せねばならぬ。また常圧気相法の場合には反応温度を抑え (90~160°C) 副反応の生成を少なくするために溶剤 (メタノール、エタノール、シクロヘキサノール)

* 東亜合成化学工業株式会社 (名古屋市港区昭和町)

ル等)を使用し、連続水添を行う方法もある¹⁾。シクロヘキサノールよりシクロヘキサノンへは脱水素または空気酸化によるが、脱水素の場合には触媒として沈殿銅、しんちゅう等を用いた気相反応であるが、反応温度は高く吸熱反応であるため、反応器の形状、材質等にはいろいろと考慮も払われている²⁾。沈殿触媒を用いた場合には反応温度 300~350°C、反応率 60%であるが、しんちゅうでは 450°C、75~85%の反応率である。さらにしんちゅう触媒の場合には活性が低下すると、酸化を行わしめることにより、賦活することができ、触媒寿命は相当長いと見なされる。触媒としては上記以外にラネー型のもが発表されたが³⁾、これによると反応温度は 250~350°C という低温で、反応率は 70~80%である。この触媒は Cu-Al 合金を主体とし、これに Zn, Ni 等を添加したものをアルカリにて処理したものであるが、これに関しては触媒組成、処理法、再生法等につき詳細に研究されている。液相にて水添触媒を用いて脱水素をする方法もあるが、工業的には気相法に比べて有利ではない。空気酸化は Zn-Fe (Fe 10%) 触媒を用いて常圧気相で行うが、変化率は 70~75%とされている⁴⁾。

シクロヘキサノンオキシムの合成はシクロヘキサノンとヒドロキシルアミンを混合し、アルカリまたはアンモニアで中和すればよい。ヒドロキシルアミンの製造は、亜硫酸塩と亜硝酸塩と SO₂ によると、硝酸の電解還元による場合とがあるが、工業的には多く前者の方法が行われている。この方法では亜硫酸アンモニウムを用いる代りに炭酸アンモニウムを含む亜硝酸アンモニウム溶液に直接 SO₂ を吹込み、ヒドロキシルアミンを得るものである⁵⁾。普通はこのヒドロキシルアミン生成反応では SO₂ はガス状で使用するが、これで液体亜硫酸を用いると、ヒドロキシルアミンの生成時間は約 1/10 ほどに短縮できる⁶⁾。また亜硝酸アンモニウムの製造には直接アンモニア水に N₂O₃ を吹込む方法と炭酸アンモニウム溶液に N₂O₃ を吹込む方法とがある。硝酸の電解還元の場合には陽極の消耗が激しいので、これを防止する方法が発表されている⁷⁾。亜硝酸アンモニウムの代りに亜硝酸カルシウムを用いることも可能であるが⁸⁾、まだ工業的には行われていないようである。オキシム化ではシクロヘキサノンを2回ヒドロキシルアミンで処理し、最初はシクロヘキサノン過剰、次はヒドロキシルアミン過剰で反応せしめ、オキシム分離がヒドロキシルアミン過剰であると高純度のオキシムを高収率で得ることができるとしている⁹⁾。

ベックマン転位によるオキシムのラクタム化では転位剤として硫酸が用いられ、他のものは使用されていな

シクロヘキサノン製造装置

い。硫酸は 97%以上を用い、温度は 100~120°C であるが、オキシムを含水のまま発煙硫酸で行っているものもある。すなわち I. G. では 24% の発煙硫酸による溶融オキシムとの連続転位にて粗ラクタムを得ている¹⁾。この反応は発熱で相当激しいので反応を制御するために、反応に不活性な溶剤 (たとえば C₆H₁₂, CS₂ 等) を使用する方法も提案されている¹⁰⁾。またニトロベンゼンと 60% 発煙硫酸を用いて 25°C の低温で転位せしめる方法もある¹¹⁾。最近の新しい研究としては液体亜硫酸中でのベックマン転位反応で¹²⁾、これは転位剤に SO₃ を用い、温度は常温 (20°C)、モル比 1:1 (オキシム:SO₃) で、90%以上の収率でカプロラクタムを得ている。これには反応を -30°C にて行っているものもある¹³⁾。ベックマン転位後の反応液はこれをアルカリまたは NH₃ にて中和して粗ラクタム液を得て、さらに真空蒸留により精製ラクタムとするのであるが、ポリアミド原料としては、不純物の含有しない高純度のものが要求されている。カプロラクタム中に含まれる不純物については十分明らかにされていないが、最近粗ラクタム中より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を分離、確認している¹⁴⁾。しかし実際の工業生産の場合には副反応以外の装置、材料等よりくる不純物もあつて、相当複雑なものであろう。それで一般には精製が考えられているようで、いろいろの方法が発表されている。

粗カプロラクタムより溶剤 (ベンゼン 55% とシクロヘキサノ 45% の混合物) で抽出をなし、次にこの抽出液を酸化剤 (N/500 KMnO₄ または 0.05% H₂O₂) または還元剤 (NaHSO₃, Na₂SO₃ 溶液) で処理すると、不

純物は抽出液から分離されるので、最後に溶剤を除去することにより精製カプロラクタムを得る方法¹⁵⁾、また同様な工程であるが、粗カプロラクタムを溶剤(C_6H_6 , CCl_4 , CH_3NO_2 等)に溶かし、これを酸化剤($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 , O_3 等)で酸化し、カプロラクタムから分離した不純物を除去し、その後で 0.5% NaOH を加えて真空蒸留をして精製カプロラクタムを得る方法¹⁶⁾、真空蒸留の場合に過酸化水素、またはアルカリ金属、アルカリ土類金属の過酸化物を加え¹⁷⁾、あるいは酸化性を有する無機塩、金属酸化物を加える方法¹⁸⁾、カプロラクタム溶液を陽イオンと陰イオンの交換樹脂(Dowex-50 と Dowex-2 を使用している)を通す方法¹⁹⁾等がある。また I. G. では真空蒸留を 2 回行っていて、その最後の蒸留の場合には 1~2% の NaOH を加えているが、これも精製工程と考えられる。これら純度の高いカプロラクタムを得るための努力は今後ますます進められるであろう。

(2) ベンゼン法 ベンゼンを水添してシクロヘキサノールとなし、これの酸化によりシクロヘキサノールとシクロヘキサノンを得る方法を一般にベンゼン法といっている。酸化方法としては液相空気酸化によると、放電酸化による場合があるが、工業的には液相空気酸化が行われている。これは現在おもにアメリカにて行われ、石炭酸よりも価格の安いベンゼンを用いる点で魅力があるが、副生するアジピン酸の利用も十分考慮に入れる必要があろう。このシクロヘキサンの液相空気酸化は中間体として Cyclohexane hydroperoxide が生成し、自動酸化により進行するものであるが、この反応機構、反応条件等については詳細に研究されている²⁰⁾。すなわち加圧液相酸化で触媒としては Co, Mn, Ni 等の可溶性金属有機酸塩が用いられるが、普通ナフテン酸コバルトが使用されている。反応条件は 140~150°C, 10atm 以下で行って、収率を 85~90%にするには変化率を 10% 以下に押えねばならない。

無声放電酸化によるシクロヘキサノール、シクロヘキサノンを合成する場合は、原料シクロヘキサンの放電管通過量当り変化率 15% の場合、生成物中のシクロヘキサノール、シクロヘキサンの和の含量は 85% の好収率を得ていて、その時のエネルギー収量は 25kW・hr/kg となつている²¹⁾。この反応機構についても詳細に研究が行われていて²²⁾、反応は Peroxide Process に従った連鎖反応で、その反応速度は電流密度と酸素濃度によるものであることを明らかにしている。これでもアジピン酸の副生することは液相空気酸化と同様である。

(3) アニリンよりの方法 アニリンを原料とする

方法にはシクロヘキサノールを得る場合と、シクロヘキサノンオキシムを得る場合とがある。シクロヘキサノールにする方法はドイツで Bayer, および B. A. S. F. の一部にて現在行われているが、石炭酸法に比較して有利とはいえないようである。すなわち Bayer の場合にはアニリン製造のときの副産物である酸化鉄が販売できるので、比較的製造原価が安く得られるためだと思われる。これについての I. G. の発表は⁴⁾アニリンに対してシクロヘキサノールの収率は 98%としている。方法は水添と加水分解を分けないで一工程で行っている。触媒には軽石に還元ニッケルの付着したものを用い、アニリンを水蒸気と水素とともに温度 200~220°C で触媒上を通すことにより行われる。シクロヘキサノールへの変換率は 65% で、残りの未反応アニリンおよび生成するシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンは蒸留により分離して循環使用する。このシクロヘキシルアミンの接触加水分解については常圧気相、加圧液相、常圧液相のそれぞれの場合につき由良氏らの報告がある²³⁾。

シクロヘキシルアミンの酸化によるシクロヘキサノンオキシムの合成は、数種の酸化剤により研究されている。酸化剤として過酸化水素の場合は²⁴⁾、触媒としてタングステン酸ナトリウムを用い、水溶液にて温度 15°C で反応せしめ、さらに 0°C に冷却してシクロヘキシルアミン-シクロヘキサノンオキシムの結晶を得て、これよりオキシムを分離し、残りのアミンは元に戻して循環使用する。これでシクロヘキサノンオキシムの収率は約 97%である。カラー試薬による酸化では²⁵⁾、シクロヘキシルアミンと弱アルカリ性で反応させるとシクロヘキシルアミンに対して約 85%、過酸化水素に対して約 75% の収率でシクロヘキサノンオキシムが得られる。これではカラー試薬は過酸化水素の硫酸酸性溶液であるが、硫酸の電解酸化より得られたものでは副反応が起り、良結果を得ていない。KMnO₄ による酸化²⁶⁾ではホルマリン存在下、弱酸性水溶液で反応せしめて、オキシムの収率は約 70~80%である。この方法は直接にオキシムが得られる点で興味深い。現在ではまだ工業化も計画されていないようである。

(4) ニトロシクロヘキサノールよりの方法 シクロヘキサノールよりニトロシクロヘキサノールを経てシクロヘキサノンオキシムを合成する方法であるが、直接ニトロシクロヘキサノールよりカプロラクタムにすることも可能である。第一の工程はシクロヘキサノールのニトロ化であるが、これには液相法と気相法とがある。液相法の場合は²⁷⁾、シクロヘキサノールと HNO₃ (32%) をオートクレーブ中で 120°C で反応せしめて、ニトロシクロヘキサノールとアジピン

酸およびその他の副生物を得ている。ニトロシクロヘキサンの収率は 58% としている。気相法では 50~60% の硝酸を用いて、シクロヘキサンと硝酸のモル比は 2 で、反応温度 390°C 付近において、変化率 5~6%, 収率 50~60% であるが、同時に低級ニトロ化合物も生成する。ニトロシクロヘキサンよりシクロヘキサノンオキシムへの還元は還元剤による方法と接触還元による方法とがある。還元剤による場合はニトロシクロヘキサノンのアルカリ金属塩をヒドロキシルアミンにて還元する方法²⁸⁾、酸性で硫化水素で還元する方法²⁹⁾、また塩酸と酸化第一スズを加え、これで Zn 粉、あるいは Mg 粉にて還元する方法³⁰⁾等がある。接触還元の場合は触媒として Ag-Zn-Cr 酸化物を用い、105°C, 150atm でシクロヘキサノンオキシムの収率 70% を得ている²⁷⁾。

ニトロシクロヘキサンより直接カプロラクタムを合成するには、ニトロシクロヘキサンのナトリウム塩を 20% の発煙硫酸にイオウ華を溶かした中に入れ、冷却後これをアルカリで中和するとカプロラクタムが得られる³¹⁾。また気相で固体の脱水触媒上を通してカプロラクタムに変えることもできる³²⁾。触媒としては borophosphoric acid, silica, silicotungstic acid が用いられ、温度 315°C, 接触時間 7~8sec, 空間速度 200 でカプロラクタムの収率は 35% である。

このニトロシクロヘキサンよりの方法は興味深い方法であるが、現状では実験室的段階に止まり、工業化までは考えられていないようである。ただニトロシクロヘキサノンが容易に危険性なく製造しうることが可能になったときは注目すべき方法であろう。

(5) ニトロシクロリドを用いる方法³³⁾³⁴⁾ シクロヘキサンとニトロシクロリドより光化学反応によりシクロヘキサノンオキシムを合成する方法である。

光源としては高圧水銀灯、ケイ光灯であるが、タングステンランプも使用されている。温度は低温にて反応を行わせて、オキシムへの収率は 70% ぐらいである。また途中オキシムを分離せずに反応生成物をそのまま硫酸によるベックマン転位をして、消費したシクロヘキサンに対し、80~85% の収率でカプロラクタムを得ている。この場合所要電力はカプロラクタム 1 kg 当り 16~20

kW·hr とされている。この方法は工程が少なく、原料的には有利な方法と思われるが、反応に光を用いるので、電力を多量に消費する点が工業化では問題であろう。

(6) Schmidt 反応を利用する方法 シクロヘキサノンに窒化水素酸を作用せしめ、Schmidt 反応によりカプロラクタムを合成するのである。

窒化水素酸は一般には窒化ナトリウムに酸を作用すれば得られるが、この場合はシクロヘキサノンと NaN_3 と水の混合物に硫酸を 50°C 以下の低温で徐々に滴下して 83% の好収率でカプロラクタムを得ている³⁵⁾。最近液体アンモニアを利用して NaN_3 より NH_4N_3 が高収率で製造でき³⁶⁾、さらにこの NH_4N_3 を用いての Schmidt 反応によつて 80% の収率でカプロラクタムが得られたことが報告されている³⁷⁾。 NaN_3 の代りに NH_4N_3 を用うればボウ硝の代りに硫酸アンモニウムが副生するので工業的には有利であろう。この方法が工業的に行いうるかどうかは窒化ナトリウムの価格によりきまると思われ、その安価な製造ができれば非常に有望な方法となるであろう。

なおこれに関連した方法として、亜硝酸塩とヒドラジンとシクロヘキサノンおよび無機酸を同時に反応せしめ

第 2 図

てアジドを分離しないでカプロラクタムを得ることもできる³⁸⁾。

III. アセチレンよりの方法

レップ法によるアルキノール合成にて造られるブチンジオールまたはプロパギルアルコールよりカプロラクタムを合成するのであるが、これには数種の方法があり、第2図のごとくなる。

(1) ブチンジオールを経る方法 第一法としてはブチンジオールを水添してブタンジオールとなし、これを脱水によりテトラヒドロフランとする。テトラヒドロフランは塩素置換をすることによりジクロルブタンを得て、これにシアンを作用せしめると、アジポニトリルとなる。アジポニトリルはさらに部分加水分解およびエステル化をしてシアノバレリアン酸エステルとし、次に還元と脱アルコールによりカプロラクタムを得るのである。第二法としてはブチンジオールの水添をブチンジオールにとどめ、これにシアンを作用させてジシアノブテンとし、さらに水添によりアジポニトリルを得て以下第一法と同様にしてカプロラクタムを得るのである。これらの方法ではアジポニトリルまでは80~90%の収率で各工程とも得られるようであるが、次のシアノバレリアン酸エステルへの工程は70~75%の収率である。これにはアジポニトリルに塩酸を作用せしめてアジポニトリル塩酸塩を得、これに水を加えてシアノバレリアン酸アミド塩酸塩として、これとアルコールによりエステルを得る方法と³⁹⁾

アジポニトリル塩酸塩にアルコールを作用せしめ、シアノバレリアン酸イミノエーテル塩酸塩として、これを加水分解する方法とがある³⁹⁾。

最後の還元、脱アルコールによるラクタム化はアンモニアを存在せしめ、溶剤を用いてCo系触媒で水素で還元してアミノカプロン酸エステルとなし、これを不活性ガス中で加熱して脱アルコールするとカプロラクタムが得られる。

この工程での収率は90%である⁴¹⁾。第三法としてテトラヒドロフランにCOを作用せしめてバレロラクトンを得、これにNaCNを反応せしめてシアノバレリアン酸にするのであるが、COによるラクトン化が困難なようで、別法としてジクロルブタンにNaCNを作用させて、クロロバレロニトリルとし、これを水と反応せしめてバレロラクトンにする方法がある⁴²⁾。

(2) プロパギルアルコールを経る方法 プロパギルアルコールの脱水素重合によりヘキサジインジオールとなし、これを水素還元してヘキサンジオールを得る。次にこの脱水素によりカプロラクタムが得られ、さらにアミノ化によつてカプロラクタムとするのである。この方法ではヘキサンジオールまでは相当好収率で得られるが、次の脱水素によるラクトン化と最後のアミノ化は容易には行いえないようである。このうちアミノ化については触媒にヨウ素またはヨウ化物を用いてアンモニアと反応を行うと収率は向上する⁴³⁾。

IV. フルフラールよりの方法

フルフラールよりカプロラクタムの合成は現在工業化は行われていないと思われる。しかし資源的には豊富なものであるので、今後注目される時期も遠くはないであろう。

第 3 図

テトラヒドロフランへの工程は現在Du Pont社でアジポニトリル製造を行つている方法で問題はなく、フランへの接触分解は85~90%の収率で、フランからテトラヒドロフランへの水添はほぼ理論的収率で行うことができる。ジヒドロピランを経てバレロラクトンへの工程では、テトラヒドロフルフリルアルコールよりジヒドロピランへは活性アルミナによる気相脱水により収率約80%であり、ジヒドロピランより1,5-ペンタンジオールへの高压接触還元は水の存在下に銅クロム酸化物を触媒

として収率 85%を得ている。ペンタンジオールの脱水素によるバレロラク톤の合成では銅クロム酸化物触媒で気相により収率 90%である⁴¹⁾。

V. む す び

カプロラクタムの製造も以上幾多の方法があるが、工業的に現在行われているのは数種の方法にすぎない。しかし他の方法もその工業化が可能となり、すぐれた製造法となるのも遠い将来のことではないかもしれない。現在では安価な原料を用い、工程を短縮する製造法の研究が続けられており、同時に品質をさらに向上せしめるべく努力が払われている。今後わが国において豊富に得られる原料により有利な方法で工業化が可能となる日の到来するのを切望するしだいである。

文 献

- 1) 特公, 昭 27—4480
- 2) 日特, 197,201
- 3) 太田, 佐藤: 工化 **56**, 153, 250, 330, 424, 495 (昭 28)
- 4) PB, 7416
- 5) 特公, 昭 26—4616
- 6) 阿部, 内ヶ崎, 伊藤: 工化 **58**, 100 (1955)
- 7) 特公, 昭 30—7716
- 8) 特公, 昭 28—6275
- 9) Swiss P. 266,095
- 10) U. S. P. 2,573,374
- 11) Brit. P. 728,004
- 12) 戸倉, 浅見, 多田: 非水研報 **5**, 57 (昭 30)
- 13) Brih. P. 732,899
- 14) A. Schäffler, W. Ziegenbein: *Chem. Ber.* **88**, 767 (1955)
- 15) 特公, 昭 30—3363
- 16) 特公, 昭 30—3539
- 17) 日特, 202,749
- 18) 特公, 昭 26—2723
- 19) 特公, 昭 30—7070
- 20) 太田, 手塚: 工化 **57**, 641 (1954); 太田: 有合化 **12**, 341 (1954)
- 21) K. Sugino, E. Inoue: *Bull. Chem. Soc. Japan* **24**, 93 (1951)
- 22) 井上: 電化 **23**, 668 (昭 29)
- 23) 由良: 中尾, 後藤: 工化 **55** 337 (昭 27)
- 24) 特公, 昭 30—617
- 25) 岡村, 桜井: 高分子化学 **8**, 296 (昭 26)
- 26) 岡村, 桜井, 田辺: 同上 **9**, 279 (昭 27)
- 27) C. H. Grundmann: *Angew. Chem.* **62**, 556 (1950)
- 28) Fr. P. 977, 099
- 29) Brit. P. 684,369
- 30) Brit. P. 710,142
- 31) Fr. P. 977,095
- 32) U. S. P. 2,634,269
- 33) M. A. Naylor: *J. Org. Chem.* **15**, 115 (1954)
- 34) 伊藤: 高分子 **4**, 60 (1955)
- 35) 渡辺: 工化 **56**, 100 (昭 28)
- 36) 河上, 渡辺: 名工技試報 **4**, 24 (昭 30)
- 37) 渡辺, 河上: 名工技試報 **4**, 78 (昭 30)
- 38) 日特, 193,947
- 39) 特公, 昭 29—1277
- 40) 特公, 昭 29—1276
- 41) 特公, 昭 30—5330
- 42) P. B, 25,553
- 43) 日特, 206,991
- 44) 八浜: 繊維科研年報 No.5, 85 (1951)