カプロラクタムの製造方式とその経済性について

Comparison of Manufacturing Processes of Caprolactam with
Economical Study

服 部 達 也*

Tatsuya HATTORI

I. 序

日本におけるナイロンは主として ϵ -カプロラクタムを原料とするナイロン6である。ラクタムの製法として現在工業的に行われ、またはその可能性があると考えられる方式には次のような種類がある^{1,2)}。

オキシム法 (ベンゼン法, フェノール法)

ニトロシクロヘキサン法

Reppe 法 (ブタンジオール法, プテンジオール法)

フルフラール法

アジピン酸法

ブタジエン法

本報では、すでに大規模に工業化されているオキシム法を主として、上記各種方式について、技術的問題、原料の問題、全般的な経済性 (コスト) 等に関する検討を行い、一般の参考に供したいと考える。

II. オキシム法

ベンゼンまたはフェノールを出発原料とし、シクロヘキサノン、シクロヘキサノンオキシムを経てカプロラクタムとする方式は、欧米および本邦において大規模に実施されている。主原料たるベンゼンまたはフェノールは、従来のタール工業によるのみならず、最近急激に増加してきた石油化学工業より多量に生産されるようになった。また一方の重要原料たるアンモニア、硫酸、 SO_2 、ならびに多量に副生する硫酸は化学肥料工業と不可分の関係にあり、硫酸工業がラクタム製造を兼ねることはその合理化に極めて大きな意義を持つものといえる。

1. 製造工程の概要 ベンゼン法 (ベンゼンより出発) およびフェノール法 (フェノールより出発) の両者について

i. ベンゼンよりシクロヘキサノンの製造

硫酸処理により精製したベンゼンを気相、 175°C で Ni 触媒で水素添加し、収率 98% でシクロヘキサンとする^{19,52)}。

シクロヘキサンを液相、加圧下で $150\sim 170^\circ\text{C}$ で、ナフテン酸コバルトを触媒として空気により酸化すれば、シクロヘキサノールおよびシクロヘキサノンのほぼ等量の混合物を得る。このさい約 20% のアジピン酸を副生し、また一部は CO 、 CO_2 等に分解する。1 pass の反応率は比較的低く、したがって未反応シクロヘキサンを循環使用する必要がある。

この第一次酸化生成物を、シンチュウ触媒で $400\sim 420^\circ\text{C}$ で脱水素すれば、シクロヘキサノールはシクロヘキサノンに転化する。生成物を真空精留によりアジピン酸等と分離すれば、純度約 95% のシクロヘキサノンを得る^{3,10,20,41,42)}。シクロヘキサノンの収率はシクロヘキサン基準で約 60% である。

ii. フェノールよりシクロヘキサノンの製造

フェノールを循環シクロヘキサノールと混合し、気相、 130°C で Raney Ni 触媒により水素添加してシクロヘキサノールとし (収率 97%)、これを前記 i の場合と同様に脱水素し、収率 90% でシクロヘキサノンとする。この方法ではアジピン酸を副生しない²¹⁾。

* 新日本窒素肥料調査部 (東京都千代田区丸ノ内)

以上 i, ii の工程は 図 1 (A, B) に示した。

iii. ヒドロキシルアミンの製造

(A) ベンゼン法

(B) フェニール法

図 1 シクロヘキサノン製造工程

SO₂ をアンモニア水に吸収せしめて約 20% の亜硫酸アンモン溶液 (少量の遊離 NH₃ を含む) とし、

別にアンモニアの酸化によって得られるニトロゼガス

を (NH₄)₂SO₃ 溶液に 0~10°C で通じて、亜硝酸アンモン混合溶液とする。

このさい少量の NH₄NO₂ が副生する。この混合溶液に 0°C で SO₂ を吹込み、ヒドロキシルアミン硫酸塩を生成せしめる。同時にこれと等モルの硫安が副生し、また一部はスルファミン酸アンモン (NH₄SO₃NH₂) となる。

生成ヒドロキシルアミン溶液は 100°C で加水分解した後次のオキシム製造工程に使用する²²⁾。

iv. シクロヘキサノンオキシムの製造 シクロヘキサノンにヒドロキシルアミンを pH=3~6 で作用せしめれば、シクロヘキサノンオキシムの結晶が生成し、母液からは別途に硫安が回収される。収率はシクロヘキサノン基準で 95%、ヒドロキシルアミン基準で 85~90%^{13,71,72)}。

v. ε-カプロラクタムの製造

オキシムを濃硫酸 (H₂SO₄ はオキシムの 2~3 mol 倍使用) の中で 100~120°C で処理すれば、Beckmann 転位 (発熱反応) によりカプロラクタムとなる。

転位生成物は冷却後安水で中和し (硫安生成)、粗製ラクタム油を硫安溶液より分離する。このさい多量の硫安溶液 (循環) を添加して中和を行うのが適当である。

粗製ラクタム油は含有される還元性物質を酸化し、硫安溶液中に溶存するラクタムを溶剤で抽出した後、真空精留により精製する。ラクタム収率は 90~93%^{23~28)}。

硫安溶液よりは水分を蒸発せしめて硫安を回収する。

vi. 硫安の回収 ラクタム分離後の硫安溶液 (v) より硫安を回収する操作は問題ないが、オキシム製造工程 (iv) で分離される硫安溶液は 2~10% NH₄NO₂, 1~5% NH₄SO₃NH₂ を含み、これをそのまま濃縮する場合 NH₄NO₂ の分解により爆発を起した実例があり、また硫安中に NH₄SO₃NH₂ が残存して農作物に有害作用をおよぼす。オキシム廃液は、アンモニア水またはメタノール水中における硫安の溶解度が低いことを利用して安全に大部分の硫安を結晶として分離することができる^{1,5,29)}。

以上 iii~vi の工程は 図 2 に示した。

図 2 オキシム法によるカプロラクタム製造工程図

表 1 オキシム法によるカプロラクタムの推定原価 (円/t)

(ラクタム 10,000 t/年)

方 式		ベンゼン法		フェノール法		摘 要
建設費 (百万円)		1,500		1,200		原料製造および付帯設備を 含まず
項目および単価		原単位	円/t	原単位	円/t	
原 材 料 費	ベンゼン 50~80円/kg	1.38 t	69,000~110,400	—	—	総合効率 50%(ラクタムに対し) 76%(") 副生水素を排除した量 自家製アンモニア最低 15,000 円/t より購入アンモニア最 高 45,000円/t まで 自家製 自家製
	フェノール 150~250円/kg	—	—	1.10 t	165,000~275,000	
	水 素 10円/M ³	1,100 M ³	11,000	620 M ³	6,200	
	アンモニア 15,000~45,000円/t	2.0 t	30,000~90,000	2.0 t	30,000~90,000	
	SO ₂ 7,000円/t	1.5 t	10,500	1.5 t	10,500	
	濃 硫 酸 他	2.4 t	19,200	2.4 t	19,200	
			32,000		30,000	
小 計			171,700~272,700		260,900~430,900	
補 材 料 費	電 気 3 円/kWH	2,500 kWh	7,500	1,800 kWh	5,400	
	水 蒸 2 円/M ³	1,600 M ³	3,200	1,200 M ³	2,400	
	汽 油 1,000 円/t	27 t	27,000	16 t	16,000	
小 計			37,700		23,800	
労 務 費 (1,200円/日)		実働 60 名	2,600	実働 50 名	2,200	360日/年
修 繕 費			7,500		6,000	建設費の 5%(年額)
減 建 設 の 他 経 費	価 値 却 却 却		22,500		18,000	" 15%(")(6年定額)
	金 金 金		15,000		12,000	" 10%(")
	利 金 金		4,500		3,600	" 3%(")
副 生 品	アジピン酸 120円/kg	0.2 t	-24,000	—	—	} 単価は製造原価に相当する値
	硫 安 14,000円/t	5.6 t	-78,400	5.6 t	-78,400	
小 評			-102,400		-78,400	
製 造 原 価			159,100~260,100		248,100~418,100	

(注) 原材料単価については、原価に大きい影響を与えるのものについてその変動を考えた。

図3 オキシム法カプロラクタム原価の原料価格による変動

2. 経済的考察 カプロラクタム生産 10,000 t/Y の場合 (ただし同一工場にて一貫生産を想定) における推定原単位および原価計算値は表1のごとく, また主要原料価格の変動による原価の変動は図3に示した。

前述のように, ラクタム製造は一方で多量のアンモニアおよび硫酸を使用し同時に多量の硫酸を副生するゆえ, 工場立地的に見て硫酸工業と密接に関連して行われることが有利であることはいうまでもないことであり, また最近特にメリットの低下した硫酸工業がラクタム製造を兼ねることによって合理化の意義が大いに発揮されることとなる。

他方ベンゼン法とフェノール法を比較すれば, 前者がシクロヘキサノン製造においてやや複雑ではがって建設費が高くなる不利はあっても, 経済的に見てフェノール法よりも遙かに有利であることは原価から明らかである。ベンゼン法はアジピン酸が副生するが, 今後これが需要が増加すれば本法の利益はさらに伸びるであろう。一方フェノールはその価格の低下があまり期待されず, 最近石油化学工業として本邦でも充足したキューメン法による場合も, 多量に副生するアセトンの需要開拓に大きな問題があり, フェノールの将来性については楽観を許さないものがあると考えられる。

III. ニトロシクロヘキサノ法

シクロヘキサンをニトロ化し, これよりオキシムを経てカプロラクタムとする方式は興味ある製法である。

しかしながらこの方法は, 爆発の危険性あるニトロ化合物を取り扱うため設備および操業上に特別の処置をとらなければならない不利があり, また多量に副生するアジピン酸の需要にも大きな問題があるゆえ, 本邦における企業化はきわめて困難と考えられる。以下にそのごく概略を述べることにする。

1. ニトロシクロヘキサンの製法 シクロヘキサンのニトロ化は, 4~5 Atm, 120~5°C, 液相で 35% HNO_3 を使用して行われる (HNO_3 / C_6H_{12} のモル比 4/3 以下)。この場合多量の

アジピン酸のほか, 修酸, コハク酸, シクロヘキサノール, シクロヘキサノン, その他の含N化合物等を副生し, 分離精製が困難となる。アジピン酸は高温で硝酸に可溶 (シクロヘキサノンに不溶) で, 硝酸溶液相よりアジピン酸結晶を分離することができる。

ニトロ化合物の爆発防止のため, 反応は比較的小さい単位で行う必要があり, このため設備費が相当増大することは免れないと考えられる^{6, 58, 59)}。

2. シクロヘキサノンオキシムの製造 ニトロシクロヘキサンをメタノール等の溶剤に溶解し, 100~150 Atm, 70~100°C の H_2 で Ag-Zn-Cr 触媒で処理すれば, オキシムを生成する^{7, 30, 60~63)}。

オキシムは前項IIと同様にしてラクタムとする。ニトロシクロヘキサノより直接ラクタムを得る方法は収率がきわめて低い。

3. 経済的考察 本法によるラクタムの収率は比較的低く, ラクタム t 当りベンゼン 2.5~3 t, 硝酸 1.5~2 t を必要とし, また副生アジピン酸の量はラクタムと等量またはそれ以上と推定される。ラクタムのコストはベンゼン, 硝酸, 副生アジピン酸等の価格によって大巾

に変動するが 200~350 円/kg と推定される。本邦における企業化は前述のような理由により到底望めないであらう。

IV. Reppe 法

Reppe 法によりアセチレンとホルマリンより ブチン

(アタンジオール法)

(フテンジオール法)

図 4 Reppe 法によるカプロラクタム製造工程

ジオール (1,4-) を製造し、これより 図 4 のような工程を経てカプロラクタムを得る方式は、ブタンジオール法もブテンジオール法も工程が極めて長くしたがって総合収率が低いこと、建設費が高いこと、塩素化合物を中間体とする不合理があること、原価が高いこと等の理由により、たとえ今後技術面において可能性が確立されても、一般に企業化することは到底不可能であろう⁸⁻¹²⁾。

製造工程の概略は 図 4 に示した¹³⁾。

カプロラクタムの収率はブタンジオール法においてもブテンジオール法においてもアセチレン基準で約 45%、ホルムアルデヒド基準で 50~55% と推定される。

ラクタムのコストは両方式とも 400~550 円/kg と推定され、この点から考えても他法に比して極めて不利と言わざるを得ない。

V. フルフラール法

フルフラールを出発原料とし、フラン、テトロヒドロフランを経て、以下 Reppe 法のブタンジオール法 (IV) と同様にしてカプロラクタムを製造することができる。しかしこの方式は、Reppe 法の場合と同様に、工程が長いこと、総合収率が低いこと、塩素化合物を中間体とする不合理があること、特に本邦では安価なフルフラールを豊富に入手し難いこと。したがって原価が高くならざるを得ないこと等の理由により、企業化は殆んど不可能であろう。

製造工程の概要は次の如くである^{16,17,40,50)}。

カプロラクタムの総合収率はフルフラール基準で約 55% と推定される。ラクタムの原価は、フルフラールその他の価格によって大巾に変動するが、たとえフルフラール価格がアメリカなみの 100 円/kg に低下してもラクタム原価は 500 円/kg 前後と推定され、この点だけでもきわめて不利と言わざるを得ない。

別にフルフラールを原料とする方法として、パレロラク톤を経由する方式が考えられるが、ヨード化合物を中間体とすること等の不利があり、実験室的なものとしが考えられない。

VI. アジピン酸法

シクロヘキサノール、シクロヘキサノンまたはテトロヒドロフランよりアジピン酸を製造し、アジポニトリル

を経てカプロラクタムとする方法があるが、アジポニトリル → ラクタムの工程は前記 Reppe 法 (IV)、フルフラール法 (V) と同様で技術的にも問題があるものと考えられ、またラクタムの原価についても相当の好条件がそろわなければオキシム法に匹敵することは困難と推定され、したがってこの方式の企業化は実現の可能性がきわめて少ないであろう。

しかしこの方式を利用してヘキサメチレンジアミン (ナイロン 66 の原料) を製造することは有利と考えられるので、以下にアジピン酸およびアジポニトリルの製造について述べることにする。

1. アジピン酸の製造

この工程としては

a. シクロヘキサノールの硝酸による酸化

b. シクロヘキサノンの硝酸による酸化

c. テトロヒドロフランを原料とする方法

等が考えられるが、原料および工程の上から見てシクロヘキサンの 2 段酸化が最も有利であろう。

すなわち、II, 1, i の前半におけると同じく、第一段でシクロヘキサンを空気で酸化してシクロヘキサノールおよびシクロヘキサノン混合物 (少量のアジピン酸を生成) とし、第二段で 60% 硝酸により 110~5°C で NH_4VO_3 + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を触媒として酸化する。アジピン酸の収率はシクロヘキサン基準で 60~65%⁵¹⁾。

2. アジポニトリルの製造 反応機構は次のごとく 320~340°C, H_3PO_4 , シリカゲル等を触媒とし、理論量の 4 倍の NH_3 を作用せしめてアジポニトリルを生成せしめる。

反応においてはアジピン酸の環化重合が起りやすく、

図 5 シクロヘキサン → アジピン酸 →
アジポニトリル 製造工程図

また 300°C 以下および 380°C 以上では脱水反応が進行しにくい¹⁸⁾。

以上 1, 2 の工程は 図 5 に示した。

3. 經濟的考察

ベンゼンを出発原料としてカプロラクタムまでの工程では、ラクタムの総合収率はベンゼン基準で 35% 程度となり、この収率の低いことが原価上の不利を免れない。ラクタムの原価は 300~400 円/kg と推定されるゆえ、オキシム法（フェノール法）に対しては好条件がそろえば匹敵しうが、同じベンゼンを出発原料とするオキシム法（ベンン法）に対してはかなり不利である。

VII. ブタジエン法

ブタジエンを出発原料とし、 230°C でコー

クスを触媒として過剰の Cl_2 を作用せしめると、
1,4-ジクロル-2-ブテンと 3,4-ジクロル-1-ブテン
のほぼ等量総合物を生成する。収率 90%^(54, 55)。

これを IV (Reppe 法のブテンジオール法) と同様にしてジシアノブテン^{56,57)}, アジポニトルを経てカプロラクタムとすることができる。

しかしこの方式も IV, V, VI の場合と同様の意味において、企業化が実現される可能性はないであろう。(ラクタム 原価は 300~500 円/kg と推定される。)

VIII. アジピン酸およびヘキサメチレンジアミンの製造について

ナイロン 66 が日本において将来大規模に發展する可能性については、現在のところ明確に予想することは困難であるが、その原料たるアジピン酸およびヘキサメチレンジアミンは後記のように有利に企業化し得る見込みがある。

アジピン酸は前記 (VI, 1) のように、ベンゼンよりシ

表2 アジピン酸およびヘキサメチレンジアミンの推定原価(円/t)

製 品		ア ジ ピ ン 酸		ヘキサメチレンジアミン	
生 産 量 t/Y		14,400		4,800	
建 設 費 (百万円)		800		400	
項 目 お よ び 単 価		原 単 位	円/t	原 単 位	円/t
原 材 料 費	ベンゼン 50~80円/kg	0.89 t	44,500~71,200	—	—
	アジピン酸	—	—	1.8 t *	187,400~235,400
	水素 10円/M ³	800 M ³	8,000	1,000 M ³	10,000
	アンモニア 30,000円/t	—	—	0.4 t	12,000
	硝酸他 35,000円/t	0.28 t	9,800 5,000	—	15,000
小 計			67,300~94,000		224,400~272,400
補助材料費	電 気 3円/kWH	500 kWH	1,500	500 kWH	1,500
	水 2円/M ³	600 M ³	1,200	600 M ³	1,200
	蒸 汽 1,000円/t	15 t	15,000	6 t	6,000
	小 計		17,700		8,700
労 務 費 (1,200円/日)		実働 20 名	600	実働 15 名	1,400
補 修 費			2,800		4,200
減 価 償 却 費 建 設 の 他 経 費			8,400 5,600 1,700		12,500 8,300 2,500
製 造 原 価			104,100~130,800*		262,000~310,000

(注) 摘要事項については表1と同様。

クロヘキサンを経てその2段階酸化により製造するのが有利と考えられる。(本添ではその説明は省略する)ヘキサメチレンジアミンはアジピン酸より製造されるアジポニトリル (VI, 2) を水添して得られる。

反応はメタノール、トルオール等を溶剤とし、等量の液安と混合して 100~300 Atm, 85~100°C で Co-Ni 触媒により行われる。反応生成物はアンモニアおよびトルオールを順次蒸留で分離した後、真空精留によりヘキサメチレンジアミンが白色結晶で得られる。収率は 95%以上 (アンポニトリル基準)⁷⁰⁾。

ナイロン 66 の 10,000 t/Y を前提とし、次の Material Balance

アジピン酸収率 60% (ベンゼン基準)

ヘキサメチレンジアミン収率 70% (アジピン酸基準)

74% (アンモニア基準)

における場合を考えて見ると、アジピン酸およびヘキサメチレンジアミンの推定原価は表 2 のようになる。

この原価は、原料価格があまり高くなければ十分に企業化しうるものと考えられる。

IX. 総 括

本報においては、ナイロン 6 の原料たる ε-カプロラクタムについて、その各種製法とそれぞれの経済性を検討した。ラクタムの製造方式として現在大規模に工業化されているのはオキシム法で、これはその原料 (ベンゼン、フェノール、アンモニア、硫酸) および副産品 (硫酸) の面においてタール工業、石油化学工業ならびに硫酸工業ときわめて密接な関係があり、特に硫酸工業の合理化に対して大きな意義を持つものといえる。またオキシム法としてはベンゼン法とフェノール法とがあるが、ラクタムの原価から見てベンゼン法が相当に有利であることは否定できない。

その他の諸方式として考えられるニトロシクロヘキサン法、Reppe 法、フルフラール法、アジピン酸法、ブタジエン法等は、いずれも原料面の制約、技術的に困難なこと、工程が長いこと (したがって総合収率が低く、また建設費が高くなる)、特殊の中間体を必要とすること、ラクタム原価が高いこと等の理由により、企業化の可能性は殆どないと言ってもよいと考えられる。

なおナイロン 66 については、日本におけるその将来性

はきわめて予想しにくい、その原料たるアジピン酸およびヘキサメチレンジアミンはベンゼンを出発原料として有利に企業化しうる可能性があるものと考えられる。

文 献

- 岡本, 化学工業別冊 1955 3 月 54~60
- 真瀬, 有合化 14 709~14 (1956)
- 太田, 手塚, 工化 57 641~3, 723~8 (1954)
- 硫酸技術 1955 No 3, 28~31
- 河上, 渡辺, 名工試報 5 73~80, 136~41 (1956); 6 34, 98~103, 127~36, 190~3 (1957); 7 121 (1958)
- Grundmann, Haldenwanger, *Ang. Chem.* 62 556~8 (1950)
- Grundmann, *Ang. Chem.* 62 558~60 (1950)
- 日本化成, 化学工業 3 536~43 (1952)
- 吉河, 山本, 有合化 9 219~24 (1951)
- 村橋, 有合化 13 195~202 (1955)
- 吉河, 有合化 14 541~9 (1956)
- Reppe, *Chem.-Ing.-Technik* 22 273~83, 361~73, 437~42, 527~39 (1950)
- 檜崎, 鈴木, 東工試報 1954, 93~44
- 村橋, 工化 55 525~7, 567~9, 705~8, 766~9 (1952)
- 村橋, 化学機械 16 No 2, 35~46 (1952)
- 庄野, 八浜, 高分子化学 1951. 70~9, 504~6
- 谷山, 工化 55 291~3 (1952)
- 大橋, 工化 44 840~4 (1941)
- 日特公 昭 32-5166
- 昭 32-3971
- 昭 27-4480
- 昭 33-2025
- 昭 26-2723
- 昭 26-6178
- 昭 26-7130
- 昭 27-1777
- 昭 30-3363
- 昭 31-5520
- 昭 30-6668
- 昭 30-4880
- 昭 31-3421
- 昭 28-5672
- 昭 29-1276
- 昭 29-4415
- 昭 30-5330
- 昭 31-3417
- 昭 29-6424
- 昭 32-313
- 昭 31-1871
- 昭 28-4332
- USP 2,223,494
- 2,565,087
- 2,756,258
- USP 2,748,065
- 2,477,573
- 2,518,608
- 47) " 2,570,794
- 48) " 2,695,912
- 49) " 2,532,312
- 50) " 2,634,276
- 51) " 2,557,282
- 52) BP 629,405
- 53) " 698,019
- 54) " 669,338
- 55) " 676,691
- 56) " 646,965
- 57) " 646,966
- 58) DBP 922,649
- 59) DBP 947,162
- 60) " 916,948
- 61) " 917,426
- 62) " 900,094
- 63) " 921,752
- 64) " 857,371
- 65) " 871,005
- 66) " 880,136
- 67) " 890,956
- 68) " 859,884
- 69) " 928,406
- 70) " 848,498
- 71) Swiss P 266,095
- 72) Nederl P 80,703