



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	気相法によるBeckmann転位の研究（第1報）：シクロヘキサノンオキシムからカプロラクタムの合成（I）
Author(s)	松田, 敏雄; Matsuda, Toshio; 本橋, 忠一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 55, 129-140
Issue Date	1970-03-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40975
Type	departmental bulletin paper
File Information	55_129-140.pdf



気相法による Beckmann 転位の研究 (第1報)

— シクロヘキサノンオキシムからカプロラクタムの合成 (I) —

松田 敏雄* 本橋 忠一** 高橋 謙二*

土屋 史郎* 高田 善之***

(昭和44年7月15日受理)

Beckmann-Umlagerung in Gasphase (I)

— Synthese von Caprolactam aus Cyclohexanon-oxim —

Toshio MATSUDA, Chuichi MOTOHASHI, Kenji TAKAHASHI,
Shiro TSUCHIYA und Yoshiyuki TAKATA

(Eingegangen am 15. Juli 1969)

Zusammenfassung

Katalytische Wirkung von sowohl japanische Säureerde und Kieselgur als Silicagel, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure und Metalloxyde auf japanischer Säureerde und Kieselgur als Träger auf Umlagerung von Cyclohexanon-oxim in Caprolactam wurde untersucht.

Japanische Säureerde und andere Verbindungen auf japanischer Säureerde als Träger zeigt die schwache katalytische Wirkung auf Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanon-oxim in Caprolactam und die Ausbeute von Caprolactam war sehr niedrig.

Kieselgur und andere Verbindungen auf Kieselgur als Träger auch ergab niedrige Ausbeute von Caprolactam, aber zeigte Borsäure-Kieselgur eine höhere Ausbeute. Der Katalysator, der durch Angaben von 20% der Borsäure an Makkari-Kieselgur dargestellt wurde, ergab Caprolactam bei 300°C in 67%iger Ausbeute.

1. 緒 言

我国で最も大量に生産されている合成繊維は6-ナイロンであり、6-ナイロン合成の直接の原料はカプロラクタムである。

カプロラクタムの一般に用いられている製造法はシクロヘキサノンにヒドロキシルアミン又はヒドロキシルアミンスルホン酸を反応させてオキシムにし、次に濃硫酸又は発煙硫酸を作用させて Beckmann 転位によりカプロラクタムにする方法である。此の方法ではヒドロキシ

* 合成化学工学科 高分子化学講座

** 住友化学工業 KK 新居浜工場勤務

*** 日本曹達 KK 二本木工場勤務

程度にする。シクロヘキサノンオキシムをAに仕込み、電気炉で加熱して熔融させ装置内に流し込む。同時に常圧の窒素ガス 800 ml を約1分間を要して通し、シクロヘキサノンオキシムの蒸気を触媒層に送り込み反応させる。次に系内に残留する生成物を捕集する為に窒素ガスを毎秒 2.4 ml の流速で1時間通す。生成物は冷却器の下部Fに取付けた受器及びドライアイス・エタノールの寒剤で冷却したトラップで捕集する。受器及びトラップ中の生成物をエタノールで洗い出し、エタノール溶液を蒸発する。残留物の量から捕集率を求める。又ガスクロマトグラフィーにより捕集物中のカプロラクタムを定量し、含有率を求めた。

2.2 生成物の分析

受器及びトラップ中に捕集された生成物のエタノール溶液からエタノールを除き、残留物をクロロホルムに溶解して試料にした。

生成物中のカプロラクタムをガスクロマトグラフィーにより定量した。

条件は次のようである。

ガスクロマトグラフ： 島津-3AH

カラム： ポリエチレングリコール 25% (担体はセライト), 径 3 mm, 長さ 2 m

カラム温度： 180°C

キャリアーガス： 水素, 1.6 kg/cm²

ブリッジ電流： 80 mA

感度： 2 mV

サンプリング： 3 μl

retention time： シクロヘキサノンオキシム 4.5 分, カプロラクタム 17 分

得られたピークの高さを、予かじめ求めておいた検量線と比較してカプロラクタム及びシクロヘキサノンオキシムの定量を行なった。

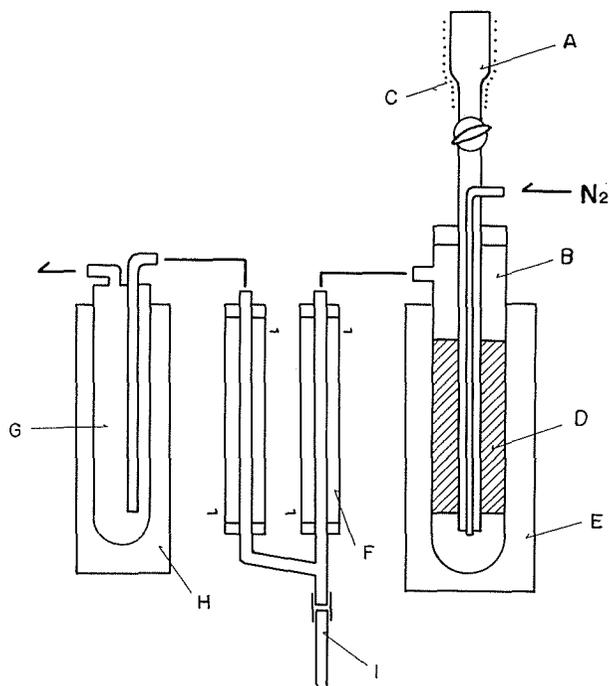


図-1 実験装置

A	オキシムの貯槽	F	冷却器
B	反応管	G	トラップ
C	予熱器	H	ドライアイス-アルコール
D	触媒	I	受器
E	電熱器		

2.3 触媒の調製

触媒成分と担体とを十分に混合し、成型する為に必要な最少量の水を加えて十分にねり合わせ、ペーストにした。厚さ3mmのポリ塩化ビニールの板に直径3mmの孔をあけて造った成型板の孔にペーストを押し込み、60°Cで2時間乾燥した。直径3mm、高さ3mmの円柱状に成型した触媒を成型板から押し出して使用した。

3. 実験と結果

初めに珪藻土と酸性白土について、シクロヘキサノンオキシムをカプロラクタムにする触媒作用の強さを調べた。次に酸性白土と珪藻土を担体にした硫酸、リン酸、シリカゲル、ホウ酸、金属酸化物、金属塩化物等について触媒作用を試験した。

3.1 珪藻土

珪藻土はその産地により性状に若干の差があるので、関東化学株式会社製の試薬の珪藻土と担体として特に優秀な真狩珪藻土（北海道真狩産）の2種について触媒作用を試験した。

(1) 珪藻土（関東化学製の試薬）

珪藻土20g、水23mlを混合して成型した。反応温度とカプロラクタムの収率との関係を求める為に、反応温度を300°C、350°C、400°Cと変えてシクロヘキサノンオキシムを反応させた。その結果を表-1に示す。

表-1 反応温度とカプロラクタムの収率*

反応温度 (°C)	捕集率 (%)**	含有率 (%)***	収率 (%)
300	12.0	47.5	5.7
350	20.3	47.5	9.7
400	20.0	50.0	10.0

* 触媒：珪藻土12g、シクロヘキサノンオキシム：2g

** 捕集率：受器及びトラップ中に捕集された生成物の原料に対する百分率

*** 含有率：捕集された生成物中のカプロラクタムの含有率

カプロラクタムの収率は300°Cでは約6%であるが、温度の上昇により収率が上昇し、350°Cと400°Cでは約10%を示した。

次に塩酸処理をして精製した珪藻土について触媒活性を調べた。

珪藻土25gを6-N塩酸50mlと2時間かきまぜて濾過、水洗し、十分に塩酸を除去した後に乾燥した。この塩酸処理珪藻土20gに水23mlを加えて成型した。

この触媒を用いて350°Cでシクロヘキサノンオキシムを反応させたが、捕集率23.3%、含有率30.5%、収率7.0%でカプロラクタムを得た。

塩酸処理により珪藻土はオキシムをラクタムにする触媒作用が低下することが明らかになった。

(2) 真狩珪藻土

真狩珪藻土は通常の珪藻土よりも更に多孔質であり、水とねっただけでは成型品が非常に崩れ易いので石膏を混合して成型した。

真狩珪藻土 12 g, 焼石膏 8 g, 水 52 ml を混合して成型した。

この触媒 8 g を反応管にいれ、350°C でシクロヘキサノン 2 g を反応させた。捕集率 35.7%, 含有率 30.0%, 収率 10.8% であった。

この触媒中 8 g に珪藻土約 4.8 g を含有しており、この量でカプロラクタムを収率 10.8% で生成したことになる。通常の珪藻土触媒では珪藻土 12 g からカプロラクタムを収率 9.7% で生成している。石膏を単なるバインダーと考えると真狩珪藻土は通常の珪藻土よりかなり触媒作用が強いことになる。

次に塩酸で処理した真狩珪藻土について、触媒活性を試験した。

真狩珪藻土 20 g を 6-N 塩酸 160 ml と 2 時間かきまぜて濾過し、水洗して乾燥した。この珪藻土 12 g, 焼石膏 8 g, 水 52 ml を混合して成型した。

触媒量 8 g, シクロヘキサノンオキシム 2 g を用い、35°C で捕集率 52.8%, 含有率 9.0% でラクタムの収率 4.8% であった。

真狩珪藻土の場合も塩酸処理により触媒活性がかなり低下することが明らかになった。

更に水酸化ナトリウム水溶液で処理した真狩珪藻土についても触媒活性を試験した。

真狩珪藻土 15 g を 3-N 水酸化ナトリウム水溶液 160 ml と 2 時間かきまぜて濾過し、水洗した後に乾燥した。この珪藻土 8 g, 焼石膏 5.3 g, 水 32 ml を混合して成型した。

触媒量 7 g, シクロヘキサノンオキシム 2 g を用い 350°C で反応させた。捕集率 33.0%, 含有率 9.0%, 収率 3.0% であった。

珪藻土はアルカリ処理により触媒活性をかなりに減少することを認めた。

(3) ま と め

シクロヘキサノンオキシムは珪藻土触媒及び真狩珪藻土触媒により 350°C でカプロラクタムを約 10% の収率で生成した。しかし真狩珪藻土触媒の方が触媒活性は強いようである。珪藻土、真狩珪藻土ともに塩酸処理によりかなり触媒活性を低下した。これは含有されている微量の金属等が除去されることによるものであろう。又珪藻土はアルカリ処理により触媒活性が相当に低下した。

3.2 酸性白土

酸性白土 (関東化学株式会社製試薬) 25 g に水 20 ml を加えて成型した。

酸性白土を触媒にした場合の結果を表-2 に示す。

酸性白土はシクロヘキサノンオキシムからカプロラクタムを生成する反応に対して殆んど触媒作用を示さないことが明らかになった。

表-2 反応温度とカプロラクタムの収率*

反応温度 (°C)	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
300	64.0	1.0	0.6
350	62.2	1.0	0.6
400	78.7	1.5	1.2

* 触媒：酸性白土 8 g, シクロヘキサノンオキシム：1 g

3.3 硫酸触媒

硫酸は Beckmann 転位に屢々用いられる試薬であり、カプロラクタムの工業的な製造にも用いられているので、硫酸を酸性白土に吸収させた物について触媒活性を試験した。

酸性白土 25 g に所定濃度の希硫酸 20 ml を加えて成型し、所定量の硫酸を含有する触媒を調製した。

硫酸含量が 16.7% の酸性白土を触媒として 300°C, 325°C, 340°C の温度でオキシムを反応させて、触媒活性を試験した。その結果を表-3 に示す。

表-3 反応温度とカプロラクタムの収率*

反応温度 (°C)	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
300	53.1	6.0	3.2
325	56.1	8.0	4.5
340	54.2	10.0	5.4

* 触媒：硫酸含量 16.7%, 担体は酸性白土, 触媒量：8 g, シクロヘキサノンオキシム：1 g

次に硫酸含量を変化させて、硫酸含量とカプロラクタムの収率との関係を求めた。その結果を表-4 に示す。

表-4 硫酸含量とカプロラクタムの収率*

硫酸含量 (%)	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
10.7	63.5	5.0	3.2
16.7	56.1	8.0	4.5
21.9	51.0	10.0	5.1
28.6	53.7	15.0	8.3

* 反応温度：325°C, 触媒：担体は酸性白土, 触媒量：8 g, シクロヘキサノンオキシム：1 g

酸性白土に硫酸を吸収させた物は単独の酸性白土と比較するとかなり触媒活性が強くなっており、硫酸含量の増加とともにカプロラクタムの収率も上昇している。しかし触媒活性はかなり弱いことが明らかになった。

3.4 シリカゲル触媒

シリカゲルのみでは成型が困難なので、酸性白土及び珪藻土を担体として成型し、触媒活性を試験した。

酸性白土 15 g, シリカゲル (岸田化学株式会社製試薬 60~80 メッシュ) 10 g, 水 20 ml を混合して成型した。

この触媒について、反応温度とカプロラクタムの収率との関係を求めた。その結果を表-5 に示す。

表-5 反応温度とカプロラクタムの収率*

反応温度 (°C)	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
300	37.5	12.0	4.5
350	31.1	24.0	7.5
400	44.8	36.0	16.3
460	23.8	25.5	6.7

* 触媒: シリカゲル 10 g, 酸性白土 15 g, 触媒量: 8 g, シクロヘキサノンオキシム: 1 g

酸性白土のみでは殆んど触媒活性を示さないが、シリカゲルを加えることによりかなり収率が上昇することを認めた。特に 400°C ではカプロラクタム収率が 16% に達し、かなりの良い結果を示した。

次に珪藻土を担体にしてシリカゲルを混合した触媒について触媒活性を試験した。

珪藻土 10 g, シリカゲル 10 g, 水 17 ml を混合して成型した。

触媒 12 g, シクロヘキサノンオキシム 2 g, 反応温度 350°C でカプロラクタムの収率は約 10% であった。珪藻土のみでも約 10% の収率でカプロラクタムを生成しているので、珪藻土にシリカゲルを混合しても触媒活性に殆んど影響しないことが明らかになった。

3.5 リン酸触媒

シクロヘキサノンオキシムはリン酸又はポリリン酸等の作用によりカプロラクタムを生成するので、リン酸を酸性白土及び珪藻土に付着させた触媒について、その触媒活性を試験した。

酸性白土 25 g, 所定濃度のリン酸水溶液 20 ml を混合して成型した。

このリン酸触媒について、リン酸含量とカプロラクタムの収率との関係を求めた。その結果を表-6 に示す。

表-6 リン酸含量とカプロラクタムの収率*

リン酸含量 (%)	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
9.1	67.7	0.5	0.3
13.3	61.5	1.0	0.1
28.1	55.6	1.5	0.8

* 反応温度: 350°C, 触媒: 担体は酸性白土, 触媒量: 8 g, シクロヘキサノンオキシム: 1 g

酸性白土を担体にしたリン酸触媒は触媒活性は極めて低く、酸性白土のみを触媒にした場合と殆んど差が無かった。

次に珪藻土を担体にしたリン酸触媒について触媒活性を試験した。

珪藻土 20 g, 所定濃度のリン酸水溶液 20 ml を混合して成型した。

このリン酸触媒について、反応温度とカプロラクタムの収率との関係を求めた。その結果を表-7に示す。

表-7 反応温度とカプロラクタムの収率*

反応温度 (°C)	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
300	29.9	27.5	8.2
350	33.6	26.5	8.9
400	28.5	35.0	10.0

* 触媒：リン酸含量 11%，担体は珪藻土，触媒量：12 g, シクロヘキサノン
オキシム：2 g

触媒中のリン酸含量とカプロラクタムの収率との関係を表-8に示す。

表-8 リン酸含量とカプロラクタムの収率*

リン酸含量 (%)	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
11.0	33.6	26.5	8.9
29.0	49.3	36.0	17.8
42.8	61.6	27.0	16.6

* 反応温度：350°C, 触媒：担体は珪藻土，触媒量：12 g, シクロヘキサノン
オキシム：2 g

珪藻土にリン酸を付着させた物も、リン酸含量が 11% 程度では珪藻土のみの場合と差が無いが、リン酸含量が 30% 付近になると約 18% の収率でカプロラクタムを生成した。リン酸含量が多くなるとリン酸-珪藻土触媒は触媒活性を示すことが明らかになった。

3.6 ホウ酸触媒

ホウ酸を酸性白土及び珪藻土に付着させた物について触媒活性を試験した。

表-9 ホウ酸含量とカプロラクタムの収率*

ホウ酸含量 (%)	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
3.8	63.7	4.0	2.6
8.1	67.3	7.0	4.7
12.3	64.9	8.0	5.2
16.7	69.1	10.0	6.9

* 反応温度：350°C, 触媒：担体は酸性白土，触媒量：8 g, シクロヘキサノン
オキシム：1 g

(1) ホウ酸-酸性白土触媒

酸性白土 25 g に所定濃度のホウ酸水溶液 20 ml を混合して成型した。

この触媒について、ホウ酸含量とカプロラクタムの収率との関係を求めた。その結果を表-9 に示す。

酸性白土を担体にしたホウ酸触媒は明らかに活性を示し、ホウ酸含量の増加とともにカプロラクタムの収率が増加した。しかしその触媒活性はかなり弱かった。

(2) ホウ酸-珪藻土触媒

珪藻土 (関東化学製試薬) 20 g, 所定量のホウ酸, 水 23 ml を混合して成型した。

ホウ酸含量 20% の触媒を用い、反応温度とカプロラクタムの収率との関係を求めた。その結果を表-10 に示す。

表-10 反応温度とカプロラクタムの収率*

反応温度 (°C)	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
300	68.2	96.0	65.5
350	66.8	90.5	60.4
400	55.0	90.0	49.5

* 触媒: 担体は珪藻土, 触媒量: 12 g, シクロヘキサノンオキシム: 2 g

ホウ酸-珪藻土触媒は今までに試験した触媒に比較して高収率でカプロラクタムを生成したので、次にホウ酸含量とカプロラクタムの収率との関係を求めた。その結果を表-11 に示す。

表-11 ホウ酸含量とカプロラクタムの収率*

ホウ酸含量 (%)	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
0	20.3	47.5	9.7
11.0	50.8	91.0	46.3
20.0	66.8	90.5	60.4
33.3	66.8	96.5	64.4
43.3	66.6	90.5	60.3
50.0	65.5	91.0	59.6

* 反応温度: 350°C, 触媒: 担体は珪藻土, 触媒量 12 g, シクロヘキサノンオキシム: 2 g

ホウ酸含量の増加とともにカプロラクタムの収率は増加し、ホウ酸含量が 33% の触媒は 64% の収率でカプロラクタムを生成した。しかしホウ酸含量が 43% の物はカプロラクタムの収率が 60% に低下した。

(3) ホウ酸-真狩珪藻土触媒

ホウ酸-珪藻土触媒がカプロラクタムの生成に好成績を示したので、担体として優秀性が認められている真狩珪藻土とホウ酸とを組み合わせた触媒について試験をした。

真狩珪藻土 12 g, 焼石膏 8 g, 所定量のホウ酸, 水 52 ml から成型した。

ホウ酸含量 20% の触媒について, 反応温度とカプロラクタムの収率との関係を求めた。その結果を表-12 に示す。

表-12 反応温度とカプロラクタムの収率*

反応温度 (°C)	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
300	70.9	94.5	67.0
350	63.7	94.0	60.8
400	53.9	91.0	49.1

* 触媒: ホウ酸含量 20%, 担体は珪藻土, 触媒量: 8 g, シクロヘキサノンオキシム: 2 g

触媒中のホウ酸含量とカプロラクタムの収率との関係を表-13 に示す。

表-13 ホウ酸含量とカプロラクタムの収率*

ホウ酸含量 (%)	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
0	35.7	30.0	10.7
20.0	63.7	94.0	60.8
33.3	67.8	98.0	66.4
43.0	60.9	92.0	56.1

* 反応温度: 350°C, 触媒量: 8 g, シクロヘキサノンオキシム: 2 g

ホウ酸含量の増加とともにカプロラクタムの収率も増加し, ホウ酸含量 33% の触媒では 66% の収率を示した。

(4) ま と め

酸性白土にホウ酸を付着させた物は, シクロヘキサノンオキシムからカプロラクタムを生成する反応に対して弱い触媒活性を示した。

珪藻土及び真狩珪藻土にホウ酸を付着させた物はかなり強い触媒活性を示し 300°C では約 66%, 350°C で約 60% の収率でカプロラクタムを生成した。

真狩珪藻土を担体にした触媒は珪藻土を担体にした触媒よりも少量で同程度の収率でカプロラクタムを生成した。真狩珪藻土を担体にした触媒の方が通常の珪藻土を担体にした触媒より活性が強いことが明らかになった。

3.7 ホウ酸-リン酸触媒

多量のリン酸を珪藻土に付着させた物は弱い触媒活性を示したので, ホウ酸とリン酸を珪藻土に付着させた物について触媒活性を試験した。

珪藻土 20 g, ホウ酸 10 g, 所定濃度のリン酸水溶液 20 ml を混合して成型した。

この触媒についてリン酸含量とカプロラクタムの収率との関係を求めた。その結果を表-14 に示す。

表—14 ホウ酸—リン酸触媒中のリン酸含量とカプロラクタムの収率*

リン酸含量 (%)	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
5.0	62.3	90.5	56.4
14.3	59.1	86.5	51.0
23	57.1	67.5	38.5

*触媒：珪藻土 20 g, ホウ酸 10 g, 反応温度：350 °C

リン酸の添加によりカプロラクタムの収率は低下しており、リン酸含量の増加とともにカプロラクタムの収率は低下することが明らかになった。

3.8 金属酸化物触媒

珪藻土を塩酸で処理した物は触媒活性をかなり低下した。この原因は珪藻土中に含まれている微量成分、例えば鉄等が除去された為と考えた。このことから金属酸化物について触媒活性を試験するの必要を感じ、珪藻土に金属酸化物を付着させた物について触媒作用を試験した。

金属酸化物としては酸化第二鉄、酸化第二銅、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化マグネシウムを用いた。

珪藻土 (関東化学製) 20 g に金属酸化物 1 g と水 23 ml を混合して成型した。

この触媒を用いた結果を表-15 に示す。

表—15 金属酸化物触媒とカプロラクタムの収率*

金属酸化物	捕集率 (%)	含有率 (%)	収率 (%)
MgO	22.8	25.0	5.7
Al ₂ O ₃	20.4	36.0	7.4
Fe ₂ O ₃	22.3	45.0	10.0
CoO	18.6	36.0	6.7
NiO	22.5	28.5	6.4
CuO	13.3	21.0	2.8
ZnO	23.1	17.0	3.9

* 触媒：金属酸化物 5%, 担体, 珪藻土, 触媒量：12 g, シクロヘキサノン
オキシム：2 g, 反応温度：350 °C

珪藻土に金属酸化物を混合しても、カプロラクタムの収率は向上しないで、逆に収率の低下を来たす物が多かった。

珪藻土のみの場合と殆んど収率が変化しないのは酸化第二鉄のみであり、他の金属酸化物を添加した物ではいずれもカプロラクタムの収率は低下し、特に酸化亜鉛、酸化第二銅の場合には収率低下が著るしかった。

一般に金属酸化物は触媒活性を示さないだけでなく、珪藻土が有する触媒作用を低下させる物が多かった。

4. ま と め

酸性白土と珪藻土ならびに之等を担体としてシリカゲル、硫酸、リン酸、ホウ酸等の酸性化合物と金属酸化物を付着させた物について、シクロヘキサノンオキシムをカプロラクタムにする触媒作用を試験した。

酸性白土及び酸性白土を担体にした物はいずれも活性が低く、カプロラクタムの収率は非常に低かった。

珪藻土及び珪藻土を担体にした場合もカプロラクタムの収率は良くないが、ホウ酸を付着させた物はかなり良い収率を示した。特に真狩珪藻土にホウ酸を 20% 付着させた物は 300°C で 67% の収率でカプロラクタムを生成した。

本研究に際し貴重な真狩珪藻土を下さった本学大塚教授に深謝する。

文 献

- 1) Deutsche Hydrierwerke, ドイツ特許 919,047 (1954). I. G. Farbenind, ドイツ特許 752,574 (1944).
- 2) British Petroleum Co. Ltd. 英国特許 881,927, Chem. Zent. 244 (1964) 15, p. 2316.
- 3) 日本レイヨン株式会社: 日本特許公告, 昭 40-12689.
- 4) Badische Anilin und Soda Fabrik, ベルギー特許 618,745 (1962).
- 5) Dawydoff, W.: Chem. Tech. 11 (1955), p. 647.