

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

シクロヘキセン法シクロヘキサノール製造プロセス 1)~8)

旭化成 (株) 永原 肇

はじめに

DuPont 社によりナイロン-66 が初めて工業化されたのが 1935 年、I.G.によりナイロン-6 が工業化されたのが 1937 年であるので、ナイロンの歴史は 80 年近くになる。両者ともベンゼンを出発原料とし、シクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物を経てそれぞれの最終原料（アジピン酸、ε-カプロラクタム）へと誘導される(図 1)。

シクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物はケトン、アルコールの混合物という意味でKAオイルと呼ばれており、全世界での 2013 年実需は推定で約 660 万トンで、そのうちアジピン酸向けが約 200 万トン、ε-カプロラクタム向けが約 425 万トンを占めると推定される⁹⁾。一方、公表されているKAオイル生産能力は約 1,000 万トン⁹⁾に上るのだが、この事情については後述する。

KAオイルの重要性は過去、現在を問わず変わらないが、その製法となると、シクロヘキサノール酸化法が未だ主流で、原燃料ロス、要処理廃棄物が比較的多く、従来より長く石化プロセスの懸案事項の一つに上げられてきた。

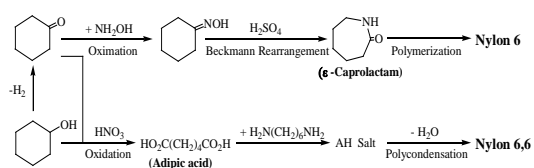


図-1 KA オイルからナイロンの合成ルート

「シクロヘキセン法シクロヘキサノール製造プロセス」は、この懸案に対する一つの解答であり、それまでのKAオイル製造法とは根本的に異なる製造法である。

本技術は、旧旭化成工業株式会社（現旭化成株式会社）において研究、開発され、1990 年に同社水島製造所において生産能力 6 万トン/年のプラントが完成、その後複数回の増設を経て、2013 年現在同 17 万トン/年の生産能力で安価、クリーンな製造プロセスとして稼働を続けている。

KAオイルの製造法

2013 年現在工業的に使用されているKAオイル類の製造プロセスを大別すると本技術以外では図 2 のようになる。

フェノール水素化プロセスは歴史が最も古く、世界各地でプラントが稼働している。シクロヘキサンの空気酸化法は未だに最も多く採用されている汎用プロセスである。

プロセスの内容は各社工夫がなされ、いくつかは大別されるが、総じて過剰酸化による副生成物の増加を抑えるため、シクロヘキサン転化率を 10%程度以下に抑えている。空気酸化によるKAオイルの製造法には、共通する問題がある。即ち、空気酸化反応に由来する原料の 10~20%に及ぶ副生物の発生であり、この処理のために必要な設備の複雑さである。一般に空気酸化の副生

物は多種多様で、沸点も様々であり、ガス状副生物には毒性・異臭の問題も内在している。空気酸化ゆえの安全対策も必須である。但し、一方では副生物の一部を有効な化学品、例えば 1,6-ヘキサジオール等のジオール類に変換し、プロセストータルの経済的パフォーマンスを向上させる努力もなされている。

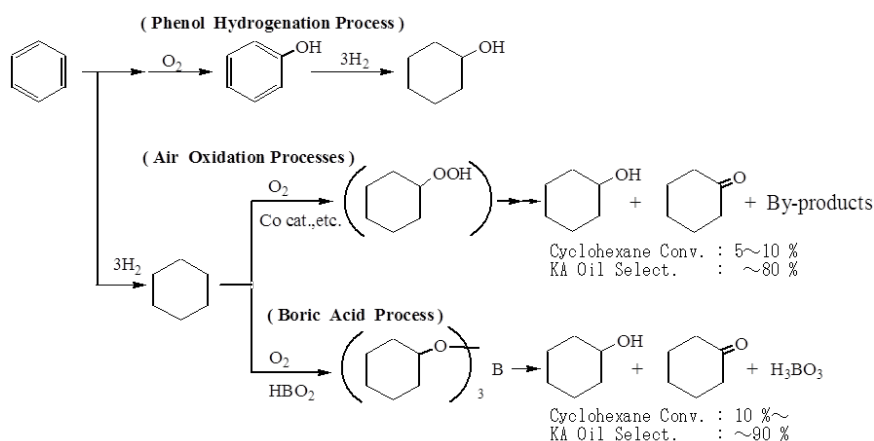


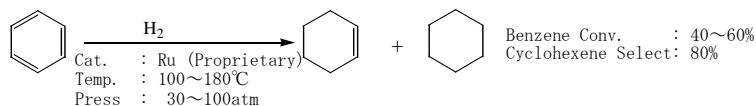
図2 KAオイル類の主な製造プロセス（従来法）

シクロヘキセン法シクロヘキサノール製造プロセス

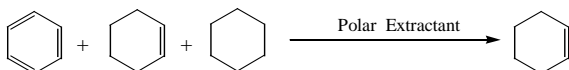
本プロセスは上述の問題点を根本的に解

決したものである。本プロセスの各工程の概要を図3に示した。

(1) Partial Hydrogenation



(2) Extractive Distillation



(3) Hydration

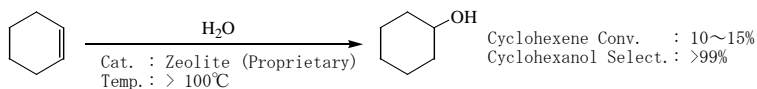


図-3 シクロヘキセン法の各工程の概要

a. ベンゼンの部分水素化反応工程³⁾

ベンゼンの水素化反応は、一般的な方法では完全水素化物であるシクロヘキサンを得るのみで、部分水素化物であるシクロヘキセンは全く得られない。この理由の一つは、反応が熱力学的にシクロヘキサンの生成に有利だからである。また、一般的な水素化触媒は芳香族炭化水素の水素化よりもオレフィンの水素化に強く働くため、ベンゼ

ンの水素化反応をシクロヘキセンで止める部分水素化反応は極めて困難であった。

この困難さを克服したもの、即ち本技術の重要な特徴の一つが、その反応場にある。反応は液相で行うが、図4に示すように、系は気相（水素）－油相（原料及び生成物）－水相－固体（触媒など）の4相から成り立っていて、これが高選択部分水素化反応に必須の反応場である。触媒は水相に存在

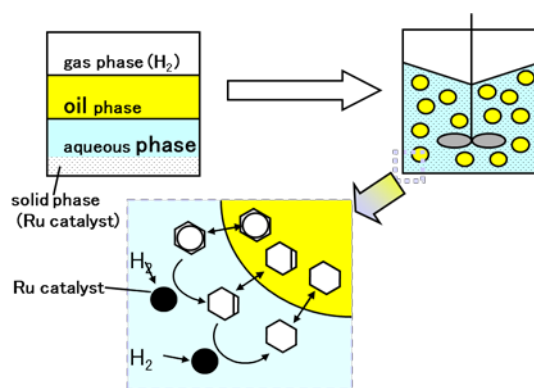


図4 部分水素化反応場の概念図

し、反応基質（ベンゼン、水素）は水相に溶解して反応が進行する。従って、4相間における原料、生成物の溶解、拡散、抽出の各物質移動過程が存在し、経験的にはこれらが十分に速いことが反応の選択性を高めるのに重要である。具体的には、温度、水素圧力、油水比率、混合状態などが反応に影響する。工業プラントへの適用においては、反応器設計、水素導入方法、攪拌方法、油水分離装置設計などがエンジニアリングとして解決すべき重要な課題であった。本技術では、水相を連続相、油相を分散相とし、100～180℃、3～10Mpaで、完全混合状態で反応を行う。触媒を水相に存在させるということは、反応生成物と触媒の分離を油水分離

で完結できるということであり、工業的に極めて重要な意味がある。

ベンゼンの部分水素化触媒として用いることができる主金属種はルテニウムである。本技術で使用される触媒は、金属ルテニウム超微粒子であり¹⁰⁾、平均結晶子径が数十～200Åの一次粒子からなっている。また、シクロヘキセンの選択性を高めるためには助触媒の添加が必須で、亜鉛化合物が顕著な効果を示す。さらに本技術では、水相に別の不活性粉体（分散剤）を添加する¹¹⁾。これは主触媒の安定性を向上させる効果があり、主触媒、助触媒と合わせ、本技術の大きな特徴となっている。

以上の本技術の特徴、反応条件、及び電子

顕微鏡写真などから部分水素化反応の微視
 的反応場を模式的に描いたのが図 5 であ

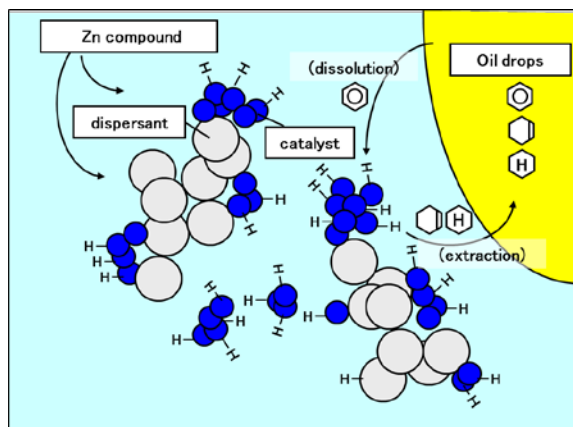


図 5 部分水素化反応場の微視的概念図

また、図 6 には、本技術のバッチ反応の一
 例を示した。シクロヘキセンの選択率は高
 く、収率は 60%以上を得ることが可能であ
 り²⁾、他の生成物はそれ自体有用な生産物
 であるシクロヘキサンのみである。実際の

プラントでの反応はバッチ式ではなく、連
 続で行われるため、生産性、経済性を考慮
 した最適点で生産が行われている。また、
 本反応の反応機構の詳細や反応速度式につ
 いては既報¹²⁾を参照されたい。

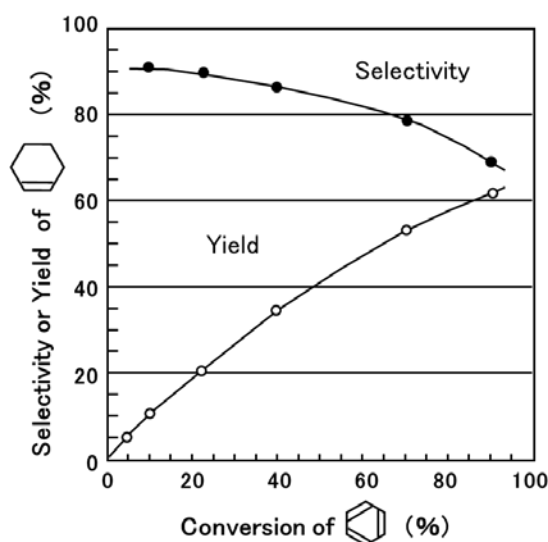


図 6 部分水素化反応例 (バッチ反応)

b. 抽出蒸留分離工程

部分水素化反応工程から出てくるものは、
 原料ベンゼン、シクロヘキセン、シクロヘキ

サンの混合物である。部分水素化反応が極
 めてきれいな反応であるので、その他の副
 生物はほとんどないが、3成分の沸点が極

めて近く (80.1~83.3°C)、さらには、ベンゼンとシクロヘキセン、ベンゼンとシクロヘキサンが共沸組成物を形成するため、通常の蒸留操作では分離できない。

そこで本技術では極性溶媒を用いた抽出蒸留分離を行う。溶媒としてはN,N-ジメチルアセトアミドもしくはアジポニトリルを用いる¹³⁾。これらは3成分の比揮発度を大きく変化させることができ、共沸を排除できる。分離の方法は、3成分を、i) ベンゼンと(シクロヘキセン+シクロヘキサン)に分け、再度抽出蒸留によってシクロヘキセンとシクロヘキサンを分ける方法、ii) (ベンゼン+シクロヘキセン)とシクロヘキサンに分け、再度抽出蒸留によってベンゼンとシクロヘキセンを分ける方法の2通りがあり、どちらも可能である。

尚、抽出溶媒が回収リサイクルされるベンゼンやシクロヘキセン等に混入すると主反応に悪影響する場合があるので注意を要する。

c. シクロヘキセンの水和反応工程

シクロヘキセンはオレフィンであるから、酸触媒の存在下に水と反応してシクロヘキサノールを与える。しかしながらこの反応はイソブテンやプロピレンのような鎖状低沸点オレフィンの水和反応と比べて著しく困難である。その理由はシクロヘキセンが

有する独特の性質と関係が深く、一つにはシクロヘキセンが安定なため使用する酸触媒に比較的高い酸強度が要求されること、また、シクロヘキセンの水和反応の化学平衡が反応温度近傍でシクロヘキセン側に著しく片寄っていることなどがあげられる。

このような事情から本技術では、通常の酸水溶液やイオン交換樹脂ではなく、固体強酸として知られるゼオライトを水和触媒として選択した。水和反応は、ゼオライトを水に懸濁させ、シクロヘキセンをオイル相として分散させて反応を行う。大量のゼオライトを水に分散させて反応に使用する例は他にはなく、部分水素化反応と同様、特殊な反応系である。

図7に反応系、プロセスの概念図を示した。これも液-液-固の3相系の反応であり、シクロヘキセンは低濃度ではあるが水相に溶解し、一部は触媒上でシクロヘキサノールとなり、再度油相であるシクロヘキセン相に速やかに抽出される。これからシクロヘキサノールを蒸留によって容易に取り出すことができる。油相、水相には各成分の分配平衡が存在し、水中及びゼオライト上(ゼオライトの表面及び細孔内)ではシクロヘキセンとシクロヘキサノールの間の反応平衡が存在する¹⁴⁾。

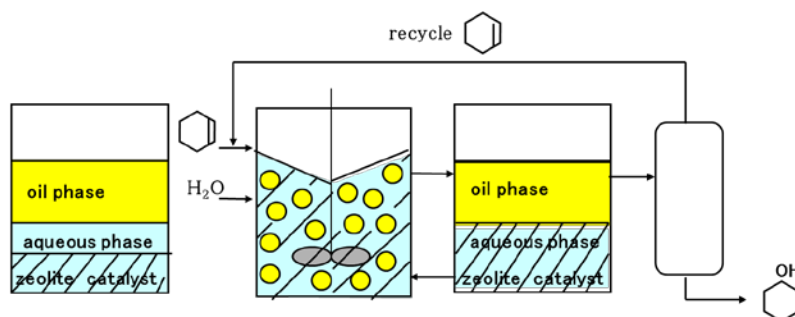


図7 水和反応プロセスの概念図

水和触媒として使用するの、特殊な製法によって得られる、高シリカ／アルミナ比の十員環細孔を有する ZSM-5 系ゼオライト微結晶である¹⁴⁾。この触媒は形状選択性に優れるため副反応がほとんどなく、高シリカゆえに酸強度が高く、かつ細孔内疎水性を有するため反応点近傍のシクロヘキセン濃度が高くなり、反応を加速する。また微粒であるため、反応に関与できる酸点も多い。反応条件は、現実的な反応速度を得るには、少なくとも 100℃以上の反応温度を必要とする。反応温度を高めれば反応は速くなるが、シクロヘキサノールへの平衡転化率が低下すること、および、触媒の活性低下が速くなることもあって、工業的にはこれらを考慮した最適な反応温度を選ぶ。1パスのシクロヘキセン転化率は 10～15%、シクロヘキサノール選択率は 99%以上を得ることができ、副反応は殆どない。

ちなみに一般的な水溶性の酸触媒を用いると、反応は進行するが生成したシクロヘキサノールのほとんどが水相に溶解してしまい、図 7 のようなプロセスは組めず、シクロヘキサノールを水相から取り出すのはとても困難である。単なる蒸留は逆反応があって不可能であり、結局は有機溶媒で水相からシクロヘキサノールを抽出せねばならず、経済的にもプロセス上も好ましい結果は得られない。

上述のように、ベンゼンの部分水素化反応及びシクロヘキセンの水和反応は共に触媒の存在場所及び反応場が水相、原料及び生成物は油相であり、単純な油水分離という方法で反応系と生成物系を分離するという極めてまれなプロセスとなっている。触媒が安定に水相に留まれるか、油水分離が

長期間にわたり安定的にできるか（油水界面は乱れないか）、油水間の原料及び生成物の物質移動が速度論的に解明できるか等がプロセス成立の鍵であり、これらが逐一解明、実証され、本法の工業化につながった。

本プロセスの特徴と経済的効果

本プロセスは冒頭に述べたように、それまでの製法とは多くの点で異なる。工業技術としての相違点を空気酸化法を例にとり、おおまかにまとめると以下のようなになる。

1. 炭素収率

シクロヘキセン法	>99%
空気酸化法	<90% (推定)
副生物の有効利用度により異なる	
2. 水素の消費量

シクロヘキセン法	は空気酸化法の 2/3
----------	-------------
3. 安全性

シクロヘキセン法	暴走は無く安全
空気酸化法	安全配慮多
4. 副生物

シクロヘキセン法	ほとんどなし
空気酸化法	～20%が要処理
5. 生成物

シクロヘキセン法	高純度シクロヘキサノール
空気酸化法	KA オイル

本プロセスは本質的に省資源、省エネルギー、無公害プロセスである。生成物の一つに完全水素化物であるシクロヘキサンを含むが、これを脱水素してベンゼンを得ることは容易であり、経済的観点から最良の方法を選択すればよい。

本技術の工業化実績により、旭化成は「大河内記念技術賞」、「日本化学会化学技

術賞」、「触媒学会技術賞」、「化学工学会賞」などを受賞している。

研究開発～工業化、及びそれから

本プロセスの研究開発は旧旭化成工業株式会社(現旭化成株式会社、旭化成ケミカルズ株式会社)石油化学研究所(現化学・プロセス研究所)で行われた。1979年より調査・基礎研究が開始され、触媒とプロセスという「鶏と卵」の関係を行き来しつつ、ベンチ、パイロット研究を経て1990年に工業化された。

ベンゼンの部分水素化反応の可能性は広く化学者の心をとらえたようで、1970～80年代は日米欧の多くの名だたる化学企業がこの研究開発にしのぎを削った。論文は稀で、特許での競争であった。

本プロセス実現の源は無論、画期的な活性、選択性を有する触媒の発見にあるのだが、背景にはその開発実験力があつた。物質移動が重要な因子である多相系の反応では攪拌の良否で見えてくる現象が大きく変化してしまう。よってある時期から部分水素化反応は全て1Lのオートクレーブで行うこととした。重量約15kgの耐圧オートクレーブを操作する。工業化までに行ったバッチ反応数は5,000を優に超えるだろう。

また早くから流通連続反応装置(ベンチ)を設置し、エンジニアリング部隊が一緒になって反応系の構築に携わった。コンカレント・エンジニアリングである。外に参考にできるプロセスがあまりなく、エンジニアリングにも創意工夫が求められた。振り返れば研究開発陣とエンジニアリング部隊、更には工業化に向けた製造部隊を含めた侃侃諤諤の技術議論の積み重ねが実現への道

を開いたと言えるかもしれない。また、工業技術は主反応だけでは成立しないから、周辺技術、即ち入口(原料)から出口(生成物精製及び廃棄物)までの様々な工程に関し、研究開発陣による実証も求められる。研究開発陣によるパイロット設備の長期にわたる連続運転は過酷を極める時期もあつたが、「入口から出口まで」の開発精神は、真に環境を重んじる企業の化学プロセス開発に必須のものである。

新しい技術はそれがゆえに周囲の理解を得るのも大変である。本法の開発過程では触媒反応の権威といわれる大学の先生から、そんな反応は熱力学的に不可能である、と言われ、周囲に対して開発陣が徹底的な説明を求められたこともある。また、世界の名だたる化学企業ができないのになぜ当社ができるのか、と初めから信用しない人もいた。現存するevidenceの大群で議論していくと新技術はいつの世も劣勢であることが少なくない。技術価値が想像できる人はむしろ少ないのである。これらを一つ一つ乗り越えて、possibilityの議論に何人かが参画するようになると工業化の可能性も見えてくる、それが企業研究開発の一側面であろう。

さてその後について。冒頭に述べたKAオイルの生産能力だが、推定総生産能力約1,000万トンの内、フェノール法が約140万トン(14%)、シクロヘキセン法が中国への技術輸出分を含めて54万トン(5%)、残り約800万トン(81%)はシクロヘキサンの空気酸化法と言われている⁹⁾。現在の実需を大幅に上回る増設の主役は中国である。空気酸化法に分類されている増設分には実はシクロヘキセン法がかなり含まれるとの

分析もあるようだが定かではない。2000年以降、本プロセスと関連する特許、論文が数多く中国より出されており、中には本法のトレースと認識できるものがあることは事実である。

文献

本稿全般にわたって、既報 1)~8)を参考とした。

- 1) 河野正志, 化学と工業, **41**(10),146,1988
- 2) Y.Fukuoka, H.Nagahara, *Prep.of 202th ACS Meeting, Division of Petr. Chem.*, **36**(3),548,1991
- 3) 永原肇, 表面, **30**(11),951,1992
- 4) 河野正志, 石田浩, ゼオライト, **8**(2),12, 1991
- 5) 妹尾鹿造, 中川幸治, 化学経済,**1991**(3), 40
- 6) 妹尾鹿造, 三井修, 山下邦彦, 勝田一誠, 児玉荘平, 化学工学, **57**(6),30,1993
- 7) 福岡陽平, 永原肇, 小西満月男, 触媒, **35**(1),34,1993
- 8) 永原肇, 化学工学会編 環境プロセスエンジニアリング,162,丸善,2006
- 9) PCI nylon Yellow Book 2013 を参考に著者推定
- 10) 旭化成: 特開昭 62-45541, 特開昭 62-45544 など
- 11) 旭化成: 特開昭 62-81332, 特開昭 62-201830, 特開昭 63-17834, 特開昭 63-63627 など
- 12) 福岡陽平, 永原肇, 小野満司, 日化誌, **1990**(11),1223
- 13) 旭化成: 特開昭 58-164524, 特開昭 58-172323
- 14) 河野正志, 福岡陽平, 三井修, 石田浩, 日化誌, **1989**(3),521