

明 細 書

発明の名称：高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、 ϵ -カプロラクタムの製造方法に関し、特に、シクロヘキサノンオキシムのベックマン転位で得られた不純物を含む粗 ϵ -カプロラクタムから、高品質の ϵ -カプロラクタムを収率良く得る方法に関する。

本願は、2011年12月28日に、日本に出願された特願2011-287373号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ϵ -カプロラクタムは、ナイロン-6の製造中間体として重要な化合物であり、各種の製造方法が知られている。例えば、シクロヘキサノンオキシムを発煙硫酸等の酸性媒体存在下でベックマン転位させることにより、大量に製造される。しかし、この方法は、付加価値が少ない大量の硫酸を副生するという問題を有している。

[0003] これを改良する方法として、固体触媒を用いた気相ベックマン転位反応による ϵ -カプロラクタムの製造方法が公知である。気相ベックマン転位反応に用いる固体触媒としては、ホウ酸系触媒、シリカ・アルミナ触媒、固体リン酸触媒、複合金属酸化物触媒、ゼオライト系触媒等が提案されている。しかしながら、この方法で得られる ϵ -カプロラクタムは種々の不純物を含有しているため、通常、晶析、抽出、蒸留、水添等の種々の方法によって精製されている。

[0004] 特許文献1には、溶融した粗 ϵ -カプロラクタムと冷却した有機溶媒とを併注混合することにより、 ϵ -カプロラクタムを晶析させ、これを固液分離して精製 ϵ -カプロラクタムを製造する方法が開示されている。また、 ϵ -カプロラクタムの回収率を高める方法として、晶析後の母液からさらに複数の晶析を行うことの効果についても言及されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-3472号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 溶融した粗 ϵ -カプロラクタムと冷却した有機溶媒とを併注混合することにより、 ϵ -カプロラクタムを晶析させ、これを固液分離した際に生じる晶析後の母液をさらに晶析する方法としては、母液から溶媒を蒸発させて濃縮し、目的物の過飽和度を上げることにより母液に溶解した目的物の結晶を析出させる「蒸発晶析」が知られている。蒸発晶析では、気化熱により母液を冷却することができ、冷却のためのエネルギーを抑制することが可能である一方、伝熱面、晶析槽の内壁面、晶析槽内に配置されたバッフルや攪拌翼等のインターナルへの結晶の付着（即ち、スケーリング）が起こりやすい。そのため、晶析後の母液からさらに蒸発晶析を行い、結晶を回収する場合、得られるはずの結晶がスケーリングし、結果として回収率が上がりにくいという問題があるだけでなく、長時間の連続安定運転が難しい。

そのため、蒸発晶析においてスケーリングを抑制する方法が求められていた。

[0007] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、シクロヘキサノンオキシムのベックマン転位で得られた不純物を含む粗 ϵ -カプロラクタムから、蒸発晶析により高品質の ϵ -カプロラクタムを収率よく得ることができる ϵ -カプロラクタムの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の課題を解決するため、本発明は、シクロヘキサノンオキシムをベックマン転位させて得られた粗 ϵ -カプロラクタムと有機溶媒とを混合した溶液から、 ϵ -カプロラクタムを晶析させ、固液分離により前記 ϵ -カプロラクタムと滴下晶析回収母液とを得る精製工程と、

前記滴下晶析回収母液を含む蒸発晶析母液を蒸発晶析させた後、固液分離

により回収 ε -カプロラクタムと蒸発晶析回収母液とを得る回収工程と、を備え、

前記回収工程に先だって、前記滴下晶析回収母液を、前記蒸発晶析回収母液の少なくとも一部もしくは蒸発晶析を行う容器から抜き出された前記蒸発晶析母液の少なくとも一部、または両方と混合して混合液とし、前記容器に前記混合液を導入して前記容器内に貯留された前記蒸発晶析母液と混合する ε -カプロラクタムの製造方法を提供する。

[0009] この方法によれば、滴下晶析回収母液を予め蒸発晶析母液や蒸発晶析回収母液と混合して希釈しておくことで、蒸発晶析を行う容器に滴下晶析回収母液を導入した際に、スケーリングの要因となる性急な結晶の析出を抑制することが可能となる。したがって、 ε -カプロラクタムの回収率を高め、連続運転により生産性を向上させた ε -カプロラクタムの製造方法とすることができる。

[0010] 本発明においては、前記蒸発晶析を行う容器内における液相部に前記混合液を供給することが望ましい。

[0011] この方法によれば、蒸発晶析を行う容器に導入する混合液は、容器内に貯留される蒸発晶析母液と混合したうえで晶析が行われることとなる。したがって、晶析を制御しやすく、スケーリングを抑制することが可能となる。

[0012] 本発明においては、前記回収工程において、前記混合液を前記容器の周方向に向けて供給することが望ましい。

[0013] この方法によれば、容器内部を攪拌するための攪拌翼が不要となり、攪拌翼へのスケーリングを無くすることができる。

[0014] 本発明においては、前記蒸発晶析を行う容器の内壁のうち少なくとも一部を、前記蒸発晶析の操作温度よりも高い温度に加熱することが望ましい。

[0015] 本発明においては、前記蒸発晶析において、溶媒蒸発負荷が液面の面積当たり $100 \text{ kg/m}^2/\text{時}$ 以上 $2000 \text{ kg/m}^2/\text{時}$ 以下であることが望ましい。

[0016] 本発明においては、前記蒸発晶析において、操作過飽和度が 0.1 kg/

m^3 以上 $20\text{kg}/\text{m}^3$ 以下であることが望ましい。

[0017] 本発明においては、前記蒸発晶析において、操作圧力が 10torr 以上 500torr 以下であることが望ましい。

[0018] 本発明においては、前記蒸発晶析において、晶析温度が 0°C 以上 60°C 以下であることが望ましい。

[0019] 本発明においては、前記回収工程において、前記蒸発晶析母液の一部を前記容器から抜き出すと共に、前記蒸発晶析母液の一部を前記容器に再度供給することで、前記容器の外部にて前記蒸発晶析母液を循環させ、前記容器の外部に抜き出される前記蒸発晶析母液の一部が、蒸発晶析において前記蒸発晶析母液から蒸発する溶媒の蒸発量に対して、 10 倍以上 10000 倍以下の量であることが望ましい。

[0020] 本発明においては、前記粗 ϵ -カプロラクタムが、シクロヘキサノンオキシムを原料として固体触媒を用いた気相ベックマン転位により得られたものであることが望ましい。

[0021] 本発明においては、前記精製工程は、液状の前記粗 ϵ -カプロラクタムと、冷却した脂肪族炭化水素溶媒、または冷却した脂肪族炭化水素と前記脂肪族炭化水素より極性の高い少量の有機溶媒とを混合した混合溶媒、を前記液状の粗 ϵ -カプロラクタムより低温の条件で容器内に併注混合することにより晶析を行うことが望ましい。

[0022] 本発明においては、前記液状の粗 ϵ -カプロラクタムが、溶融した粗 ϵ -カプロラクタム、または溶融した粗 ϵ -カプロラクタムと脂肪族炭化水素溶媒との混合溶液、もしくは、溶融した粗 ϵ -カプロラクタムと脂肪族炭化水素および前記脂肪族炭化水素より極性の高い少量の有機溶媒を混合した混合溶媒との混合溶液、であることが望ましい。

[0023] 即ち、本発明は以下に関する。

[1] シクロヘキサノンオキシムをベックマン転位させて得られた粗 ϵ -カプロラクタムと有機溶媒とを混合した溶液から、 ϵ -カプロラクタムを晶析させ、固液分離により高品質の ϵ -カプロラクタムと滴下晶析回収母液と

を得る精製工程と、

前記滴下晶析回収母液を含む蒸発晶析母液を蒸発させて ϵ -カプロラクタムを晶析させて、固液分離により回収 ϵ -カプロラクタムと蒸発晶析回収母液とを得る回収工程と、を含む高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法であって、

前記製造方法は、前記回収工程に先だって、前記滴下晶析回収母液を、前記蒸発晶析回収母液の少なくとも一部、蒸発晶析を行う容器から抜き出された前記蒸発晶析母液の少なくとも一部、または前記蒸発晶析回収母液の少なくとも一部と前記蒸発晶析母液の少なくとも一部の両方の液、と混合して混合液とすること；および

前記容器に前記混合液を供給して前記容器内に貯留された前記蒸発晶析母液と混合することを含む ϵ -カプロラクタムの製造方法。

〔2〕前記回収 ϵ -カプロラクタムを、前記粗 ϵ -カプロラクタムに添加することを含む〔1〕に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。

〔3〕前記蒸発晶析を行う容器内は気相部と液相部を有しており、前記液相部に前記混合液を供給す〔1〕又は〔2〕に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。

〔4〕前記回収工程における前記容器への前記混合液の供給において、前記混合液を前記容器の周方向に向けて供給する〔3〕に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。

〔5〕前記蒸発晶析を行う容器の内壁のうち少なくとも一部を、前記蒸発晶析の操作温度よりも 20°C ～ 60°C 高い温度に加熱する〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。

〔6〕前記蒸発晶析において、溶媒蒸発負荷が液面の面積当たり $100\text{ kg/m}^2/\text{時間}$ 以上、 $2000\text{ kg/m}^2/\text{時間}$ 以下である〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載の ϵ -カプロラクタムの製造方法。

〔7〕前記蒸発晶析において、操作過飽和度が 0.1 kg/m^3 以上、 20 kg/m^3 以下である〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の高品質の ϵ -カ

プロラクタムの製造方法。

〔８〕前記蒸発晶析において、操作圧力が１０ｔｏｒｒ以上、５００ｔｏｒｒ以下である〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載の高品質のε-カプロラクタムの製造方法。

〔９〕前記蒸発晶析において、晶析温度が０℃以上、６０℃以下である〔１〕～〔８〕のいずれか１つに記載の高品質のε-カプロラクタムの製造方法。

〔１０〕前記回収工程は、前記蒸発晶析母液の一部を前記容器から抜き出し、前記蒸発晶析母液の一部を前記容器に再度供給することによって、前記容器の外部にて前記蒸発晶析母液を循環させることをさらに含み、

前記容器の外部に抜き出される前記蒸発晶析母液の量が、蒸発晶析において前記蒸発晶析母液から蒸発する溶媒の蒸発量に対して、１０倍以上、１００００倍以下である〔１〕～〔９〕のいずれか１つに記載の高品質のε-カプロラクタムの製造方法。

〔１１〕前記粗ε-カプロラクタムが、シクロヘキサノンオキシムを原料として固体触媒を用いた気相ベックマン転位により得られた粗ε-カプロラクタムである〔１〕～〔１０〕のいずれか１つに記載の高品質のε-カプロラクタムの製造方法。

〔１２〕前記精製工程は、液状の前記粗ε-カプロラクタムと；冷却した脂肪族炭化水素類、または冷却した脂肪族炭化水素類と前記脂肪族炭化水素類より極性の高い有機溶媒とを混合した混合溶媒と；を晶析温度より４０℃～８０℃低い温度で容器内に併注混合することにより晶析を行うことを含む〔１〕～〔１１〕のいずれか１つに記載の高品質のε-カプロラクタムの製造方法。

〔１３〕前記液状の粗ε-カプロラクタムが、溶融した粗ε-カプロラクタム；溶融した粗ε-カプロラクタムと脂肪族炭化水素類との混合溶液；または、溶融した粗ε-カプロラクタムと、脂肪族炭化水素類および前記脂肪族炭化水素類より極性の高い有機溶媒を混合した混合溶媒と、の混合溶液；で

ある〔1〕～〔12〕のいずれか1つに記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、蒸発晶析におけるスケーリングを抑制することができ、シクロヘキサノンオキシムのベックマン転位で得られた不純物を含む粗 ϵ -カプロラクタムから高品質の ϵ -カプロラクタムを収率良く、安定的に得ることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の一実施形態である製造方法を連続プロセスで実施する場合のフロー図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る晶析槽および固液分離機を含む工程のフロー図である。

[図3A]本発明の一実施形態に係る晶析槽の水平方向の断面図の一部である。

[図3B]本発明の別の実施形態に係る晶析槽の水平方向の断面図の一部である。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明の一実施形態である高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法は、シクロヘキサノンオキシムをベックマン転位させて得られた粗 ϵ -カプロラクタムと有機溶媒とを混合した溶液から、 ϵ -カプロラクタムを晶析させ、固液分離により高品質の ϵ -カプロラクタムと滴下晶析回収母液とを得る精製工程と、

前記滴下晶析回収母液を含む蒸発晶析母液を蒸発して ϵ -カプロラクタムを晶析させた後、固液分離により回収 ϵ -カプロラクタムと蒸発晶析回収母液とを得る回収工程と、を含む高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法であって、

前記製造方法は、前記回収工程に先だって、前記滴下晶析回収母液を、前記蒸発晶析回収母液の少なくとも一部、蒸発晶析を行う容器から抜き出された前記蒸発晶析母液の少なくとも一部、または前記蒸発晶析回収母液の少な

くとも一部および前記蒸発晶析母液の少なくとも一部の両方の液、と混合して混合液とすること；および前記容器に前記混合液を導入して前記容器内に貯留された前記蒸発晶析母液と混合することをさらに含む高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法である。

[0027] なお、本明細書において、「滴下晶析回収母液」とは、精製工程において ϵ -カプロラクタムを晶析させ、固液分離した結果生じる液相部分のことである。

「蒸発晶析回収母液」とは、回収工程において蒸発晶析を行い、固液分離した結果生じる液相部分のことである。以下の明細書中においては、「蒸発晶析回収母液」を「リサイクル液」と称することもある。

「高品質の ϵ -カプロラクタム」とは、含有されるシクロヘキサノンオキシムやMTHI、OHP等の塩基性化合物が特定濃度以下である ϵ -カプロラクタムである。より具体的には、 ϵ -カプロラクタム中に含有されるシクロヘキサノンオキシムの濃度が、 ϵ -カプロラクタムに対して、10 ppm未満；1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-オクタヒドロフェナジンの濃度が10 ppm未満；3-N-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロベンズイミダゾールの濃度が25 ppm未満となる ϵ -カプロラクタムのことを意味する。

「蒸発晶析母液」とは、回収工程において蒸発晶析を行う対象全体の液であり、蒸発晶析を行う容器（後述の晶析槽7）に貯留される液のことである。蒸発晶析母液には、回収工程の前段の工程である精製工程で生じる滴下晶析回収母液と、回収工程で生じ循環使用する蒸発晶析回収母液と、が含まれる。

[0028] また、本明細書において、「粗 ϵ -カプロラクタム」とは、 ϵ -カプロラクタムの製造工程にて得られる目的物である高品質の ϵ -カプロラクタムと、夾雑物（即ち、反応溶媒、未反応原料、副反応生成物等）と、を含む混合物である。以下の説明は、粗 ϵ -カプロラクタム（以下、「粗ラクタム」と略記することがある。）として、シリカ・アルミナ、メタロシリケート、シ

リカライト等のゼオライト系触媒（固体触媒）を用いて、シクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位により得られた反応混合物を例示して行うが、本発明を適用し得る粗ラクタムとしてはこれに限定されるものではない。

[0029] 図1は、本発明の一実施形態である製造方法を連続プロセスで実施する場合の一例を示すフロー図である。図1で説明するフロー図には、晶析槽1、固液分離機2、晶析槽3、固液分離機4、結晶洗浄機5、溶解槽6、晶析槽7、固液分離機8、および冷却設備9が含まれる。

以下、順に説明する。

[0030] （精製工程）

まず、溶解槽6にて、溶融した粗ラクタムを有機溶媒と混合し、溶融粗ラクタムと有機溶媒とを混合した溶液を調整する。

粗ラクタムには、製法により一義的ではないが、溶媒として使用したメタノールや未反応のシクロヘキサノンオキシムの他、シクロヘキサノン、シクロヘキセノン、*n*-ヘキサニトリル、5-ヘキセニトリル、メチルラクタム、1, 3, 4, 5-テトラヒドロアゼピン-2-オン、1, 5, 6, 7-テトラヒドロアゼピン-2-オン、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-オクタヒドロフェナジン（以下、OHPと略称することがある）、3-N-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロベンズイミダゾール（以下、MTHIと略称することがある）等のアミン類等種々の副生物が含まれている場合がある。

[0031] 例えば、気相ベックマン転位法により得られた粗ラクタム中には、通常、 ϵ -カプロラクタムに対してシクロヘキサノンオキシムの濃度が10 ppm以上；1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-オクタヒドロフェナジンの濃度が10 ppm以上；3-N-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロベンズイミダゾールの濃度が25 ppm以上；ならびに1, 3, 4, 5-テトラヒドロアゼピン-2-オン、1, 5, 6, 7-テトラヒドロアゼピン-2-オンおよびこれらの構造異性体（以下、カプレノラクタム類と略称する）の濃度が25 ppm以上で含有されている場合があるが、これらの不純物のうちカ

プレノラクタム類を除いては、本発明の晶析法を適用することによりワンパスで一挙に除去精製することが可能である。

[0032] なお、ゼオライト系触媒を用いる気相ベックマン転位反応によって得られた粗ラクタムは、メタノール等の溶剤、各種の低沸点の副生物、および各種の高沸点の副生物を含有している。そこで、晶析効率を上げる目的で、溶解槽6における溶解前に、必要に応じてこれらの溶剤や副生物の一部または全部を除去する予備蒸留等を実施しておくことが好ましい。

[0033] 溶解槽6で用いられる有機溶媒としては、晶析後の溶液に多量のラクタムが残存しないようにすることで回収率を高めるため、極性の低い脂肪族炭化水素類が推奨される。

[0034] このような脂肪族炭化水素類としては、炭素数6～12の直鎖状脂肪族炭化水素類、炭素数6～12の分岐状脂肪族炭化水素類、および炭素数6～12の脂環式炭化水素類等が挙げられる。より具体的には、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン等の直鎖状脂肪族炭化水素類；メチルヘキサン、イソオクタン、ネオヘキサン等の分岐状脂肪族炭化水素類；メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素類；および石油ベンジン（JIS K 8594に規定。ヘキサンやイソヘキサン等の混合物）のような脂肪族炭化水素類の混合物が挙げられる。

前記脂肪族炭化水素類としては沸点が、 ϵ -カプロラクタムの融点（69℃）以上であり、且つ ϵ -カプロラクタムの沸点（267℃）未満である脂肪族炭化水素類が好ましい。具体的には、*n*-ヘプタン、イソオクタン、石油ベンジン等が挙げられる。

さらに、前記脂肪族炭化水素類としては、沸点が ϵ -カプロラクタムの融点以上であり、且つ約150℃以下である脂肪族炭化水素類がより好ましく、具体的には、シクロヘキサン等が挙げられる

[0035] これらは単独で用いてもよいが、二種以上の脂肪族炭化水素類、あるいはこれらと均一に混和することが可能な、より極性の高い有機溶媒との混合溶

媒として用いてもよい。即ち、前記混合溶媒としては、本発明の目的である不純物を除去できる範囲において、上述の脂肪族炭化水素類に、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；トリクレン等のハロゲン化炭化水素類；プロピルエーテル、イソプロピルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸イソプロピル等のエステル類；エタノール、イソプロパノール等のアルコール類等を混合し、沸点が、 ϵ -カプロラクタムの融点以上、且つ ϵ -カプロラクタムの沸点未満である混合溶媒を用いることができ；好ましくは沸点が、 ϵ -カプロラクタムの融点以上、且つ約150℃以下である混合溶媒を用いることができる。

[0036] これらの溶媒の中では、極性が低く、近接した沸点の近い溶媒の組み合わせが推奨される。この場合、連続操業において、溶媒組成に変動があっても ϵ -カプロラクタムの溶解度の変化が少なく、晶析収率への影響が少ないことから、溶媒の濃度管理が容易になる。このような溶媒の組み合わせとしては直鎖状脂肪族炭化水素類と脂環式炭化水素類が好ましく、なかでもn-ヘプタンとシクロヘキサンとの組み合わせが好ましい。

[0037] なお、上述のように溶解槽6において溶融粗ラクタムと有機溶媒とを混合することなく、溶融粗ラクタムのみを用いて、後段の晶析を行うこととしてもよい。しかし、溶解槽6で溶融粗ラクタムと有機溶媒とを混合した溶液を用いて晶析を行う方が、オキシム含有量の低い結晶ラクタムを得ることができるので好ましい。

[0038] 溶解槽6で調整された混合溶液は、晶析槽1に供給される。晶析槽1においては、上記溶解槽6で調整された混合溶液と、冷却設備9で冷却された有機溶媒（以下、冷溶媒と称することがある。）と、を併行して供給することで晶析を行う。

[0039] この冷溶媒としては、上述の溶解槽6で粗ラクタムとの混合に用いた有機溶媒と同様の有機溶媒を冷却して好適に用いることができる。なお、 ϵ -カプロラクタムの溶解度が高い溶媒（即ち、極性が高い溶媒）でなければ、粗ラクタムとの混合に用いた有機溶媒と冷溶媒とが異なる種類の溶媒であって

もよい。

具体的には、例えば、溶解槽 6 で調整された液状の粗 ϵ -カプロラクタム（すなわち、溶融粗ラクタム、または溶融粗ラクタムと有機溶媒との混合溶液；具体的には、溶融粗ラクタム、溶融粗ラクタムと脂肪族炭化水素類との混合溶液、または溶融粗ラクタムと脂肪族炭化水素類および前記脂肪族炭化水素類より極性の高い有機溶媒を混合した混合溶媒との混合溶液が挙げられる。）と、

冷却した脂肪族炭化水素溶媒、または冷却した脂肪族炭化水素および前記脂肪族炭化水素より極性の高い有機溶媒を混合した混合溶媒と、を前記液状の粗 ϵ -カプロラクタムより低温で、容器内に併注混合することにより晶析を行う。

また、溶解槽 6 に、精製工程で得られる固液分離後の液相、結晶洗浄後の液相、および回収工程で得られる回収ラクタムをリサイクルすることによって供給しても構わない。

[0040] 晶析槽 1 に供給される冷溶媒の量や温度は、目標とする結晶の回収率を実現するために予め定めた晶析温度に応じて規定される。即ち、供給される冷溶媒には、晶析槽 1 に供給された粗ラクタム（溶融粗ラクタム、または溶融粗ラクタムと有機溶媒との混合溶液）の温度と晶析温度との差分の熱量、および、析出する結晶の結晶化熱、を相殺できる除熱能力が求められる。したがって、冷溶媒の量や温度は、冷溶媒の顕熱が、これらの熱量を相殺するように規定される。

なお、ここでいう「低温」とは、晶析温度よりも、好ましくは $20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 低い温度の溶媒であり、より好ましくは、 $40^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 低い温度の溶媒である。

[0041] 晶析に際し適用する溶媒の量は、精製に用いる粗ラクタムに対して、約 1 / 2 質量倍～約 5 質量倍、好ましくは約 1 質量倍～約 4 質量倍である。上記範囲を越えて用いても使用量に見合う晶析効果は得られず、溶媒回収に要する費用が増大する。他方、溶媒の量が上記範囲より少ない場合には十分な品

質の結晶を回収できないことがある。

[0042] 晶析温度は、約 10℃～ラクタムの融点（68℃）未満、好ましくは約 30℃～約 60℃、より好ましくは約 40℃～約 60℃である。晶析温度は、目標とする結晶の回収率の達成と、除熱必要量の削減（即ち、工程の運転エネルギーの削減）と、を両立するため、晶析温度での液相のラクタム溶解度を考慮し、所定の結晶回収率が設定できる上限温度近くに設定することが好ましい。また、このような晶析温度とすると、不純物を分離しやすくなるため好ましい。

[0043] さらに、晶析槽の外壁の温度は、晶析槽の外壁にスケーリングを起さないようにするため、外壁を晶析槽温度と同温度～晶析物を過度に再溶解しない程度に僅かに高い温度に設定するとよい。具体的には外壁を晶析温度よりも数℃高い温度、より具体的にはラクタムの晶析温度＋約 5℃以下、より好ましくは＋1℃以下に設定することにより、器壁へのスケーリング生成を抑制することが出来る。または、晶析槽の外壁を断熱構造とするとよい。

[0044] 晶析槽 1 においては、液状の粗 ϵ -カプロラクタム（溶融粗ラクタム、または溶融粗ラクタムと有機溶媒との混合溶液）は、冷溶媒と共に一定速度で連続的に混合（併注混合）され、結晶析出を伴いながら、所定の晶析温度に保持される。

[0045] この場合、晶析に使用される粗ラクタムと溶媒の比率は同じであっても、上述のように冷溶媒として使用する溶媒の一部を用いて予め粗ラクタムに添加して希釈溶液とし、この溶液を結晶が析出しない範囲で冷却するとともに、残余の冷溶媒を併注して晶析処理を行う晶析方法が好ましい。これにより、予め希釈溶液を適用しない方法に比較し、得られた結晶中に残留する特定不純物、特にシクロヘキサンオキシム含量を低減することができる。

[0046] 晶析槽 1 では、結晶化に必要な時間を確保することにより（即ち、熟成時間を与えることより）、晶析した結晶が分散したスラリーの濃度を安定化させることが出来る。このようなスラリー濃度安定化のための時間は 5 分以上が好ましい。

- [0047] 晶析槽 1 において連続式で晶析を行う工程を採用する場合、晶析槽 1 の平均滞留時間を延ばすためには、晶析槽 1 の容量を大きくする必要がある。そのため、結晶品質、および経済性の観点から適当な時間が選択される。スラリーの濃度の安定化に必要な時間は、5 分間～60 分間で十分であるため、このような範囲で管理することが好ましく、20 分間～40 分間であることがより好ましい。
- [0048] 晶析槽 1 で得られた ϵ -カプロラクタムの結晶を含むスラリーにおいては、液体サイクロン等の固液分離機 2 を使用して、スラリーに含まれる結晶を沈降分離し、微細な結晶を含む一部の液相を分離し、その後、相対的に大きい結晶を含む残部の液相を再度晶析してもよい。具体的には、残部の液相を晶析槽 3 に導入し、この残部に再び冷溶媒を注加して残部を冷却し、ラクタムを晶析させてもよい。この場合、固液分離機 2、晶析槽 3 を用いずに晶析槽 1 のみで晶析させて ϵ -カプロラクタムを回収した場合と比較して、収率（析出量）を増加させることが可能となる。
- [0049] この場合、晶析槽 1 における晶析での収率を下げるができるため、晶析槽 1 で得られる結晶に不純物が含まれにくくすることができる。また、晶析槽 3 においては再度冷溶媒が加えられるため、晶析対象となる溶液の不純物濃度を低減することができ、晶析槽 3 で得られる ϵ -カプロラクタムの結晶の品質向上に有効である。
- [0050] 固液分離機 2 において、スラリー中より除去する有機溶媒の量は特に制限されないが、通常、液相の 10%～70%であり、その量は結晶品質により決定される。晶析槽 3 における晶析方法は晶析槽 1 と同じであり、例えば晶析槽を保温し、冷溶媒を併注混合すればよい。なお、晶析槽 3 における晶析温度は約 30℃～60℃の範囲で実施されるが、晶析槽 1 での温度条件よりも低く設定される。
- [0051] 晶析槽 1 および晶析槽 3 で得られるスラリーは、固液分離機 4 に導入される。固液分離機 4 では、固液分離することにより、導入されたスラリーを、 ϵ -カプロラクタム結晶を含む固相と、不純物を含有する液相とに分離する事

が出来る。この場合、晶析槽 1 から固液分離機 4 までの工程はスラリー温度が下がらないよう保温して運転されるが、必要に応じて、加温機能、あるいは冷却機能を有していてもよい。

[0052] 固液分離は、減圧濾過、加圧濾過等、通常の晶析に用いられる濾過器を使用して行うことが出来るが、連続的に濾過するためには、遠心濾過器、連続掻き取り式遠心濾過器、遠心分離型デカンター等を用いるとよい。特に連続掻き取り式遠心濾過器や遠心分離型デカンター等では、連続的に結晶をリンスすることが可能で、結晶に付着した不純物を含有する液相を洗浄し、結晶の品位をより向上させることが出来るので、好ましい。

[0053] 固液分離機 4 で分離した ε -カプロラクタムの結晶（固相）は、この結晶を洗浄する結晶洗浄機 5 に供給され、洗浄される。これにより、結晶表面に付着した不純物を除去することができ、洗浄しない ε -カプロラクタムの結晶に比較し、より純度の高い ε -カプロラクタム（高品質の ε -カプロラクタム）の結晶を得ることができる。固液分離機 4 で分離した ε -カプロラクタムの結晶（固相）は、前記結晶を洗浄する結晶洗浄機 5 に供給され、洗浄されることが好ましいが、固液分離のみで ε -カプロラクタムの結晶の純度が満足できるのであれば、結晶洗浄機 5 は省略しても構わない。

[0054] 洗浄に用いられる有機溶媒は、 ε -カプロラクタムの溶解度が低い溶媒が好ましく、上述の極性の低い炭化水素類を用いることができる。
具体的には、溶解槽や晶析槽へ供給する溶媒と同じ溶媒を用いることが好ましい。

[0055] なお、本発明の一実施形態としては、固液分離機 4 と結晶洗浄機 5 とが別体の装置である場合を記載しているが、同じ装置が固液分離機 4 と結晶洗浄機 5 との機能を有してもよい（すなわち、固液分離機が結晶洗浄部を有してもよい）。

[0056] また、より純度の高い ε -カプロラクタム（高品質の ε -カプロラクタム）を得るために、固液分離機 4 による固液分離と、結晶洗浄機 5 による結晶洗浄と、を複数回繰り返してもよく、更に固液分離と結晶洗浄のサイクルの

間に結晶洗浄溶媒を添加して、結晶をリパルプ洗浄する工程を追加してもよい。
 [0057] また、溶解槽 6 における粗ウタムの溶解から結晶洗浄機 5 における結晶

の洗浄までの各工程は、連続式で行うこともよく、バッチ式（回分式）で行うこともよい。生産効率を高めることができるため、連続式で行うことが好ましい。

[0058] 固液分離機 4 で分離された有機溶媒を含有する液相、および結晶洗浄機 5 から排出される有機溶媒を含有する液相は、溶解槽 6 で粗ウタムを溶解する有機溶媒として一部使用してもよい。

[0059] （回収工程）

固液分離機 2、固液分離機 4 および結晶洗浄機 5 から排出される液相のうち、溶解槽 6 で使用しない液相については、この液相を再晶析することにより結晶を回収することで容易に結晶の回収率をあげることができる。もちろん、晶析以外の蒸留、抽出、化学処理、活性炭処理等、公知方法を組み合わせて結晶を回収してもよい。回収した結晶は、上述の精製工程へリサイクルする方法を採用することで効率よく粗ウタムから高品質のエーカプロウタムの結晶を回収することが出来る。

[0060] より具体的には、溶解槽 6 で使用しない液相（滴下晶析回収母液）は晶析槽 7 に導入される。晶析槽 7 における晶析法では、減圧下における蒸発晶析が採用される。省エネルギー的観点から、蒸発晶析の前に、多重効用缶等を用いて滴下晶析回収母液から溶媒をある程度留去しておくともよい。

[0061] 蒸発晶析の場合、溶媒は蒸発分離されるため、図示しないが、晶析槽 7 より排出される有機溶媒は不純物の除去された精製有機溶媒であることから、これを晶析槽 1 への冷溶媒、或いは晶析槽 3 に用いる溶媒、あるいは結晶洗浄機 5 に適用する洗浄用溶媒等として再使用することができる。

[0062] 晶析処理後のスラリーは固液分離機 8 に導入され、固相としてのエーカプロウタムの結晶（回収ウタム）と、不純物が濃縮された液相に分離される。固液分離機 8 から排出された回収ウタムは溶解槽 6 に導入され再利用

される。

[0063] 他方、固液分離機 8 から排出される液相は、図示しない溶媒回収工程で蒸留処理し、有機溶媒を回収すると共に不純物は残渣として分離される。図示しないが、固液分離機 8 から排出される液相中の ϵ -カプロラクタムを回収することで更に ϵ -カプロラクタム収率が向上する。回収方法は、晶析、蒸留、抽出、化学処理、活性炭処理等、公知方法を組み合わせて回収してもよい。回収した ϵ -カプロラクタムは、上述の精製工程へリサイクルする方法を採用することで効率よく粗ラクタムから高品質の ϵ -カプロラクタムの結晶を回収することが出来る。

[0064] なお、沸点の異なる混合溶媒を使用すると、回収した溶媒の組成が異なってくるが、溶媒回収工程を含め、回収した溶媒を混合し、濃度を調整後再使用することが好ましい。

[0065] 回収溶媒は晶析槽 1 等に使用する溶媒として循環使用すればよく、本プロセスからの排出物は溶媒回収工程における残渣のみであり、極めて廃棄物の少ない製造プロセスとなる。

[0066] 次いで、図 2、図 3 A、および図 3 Bを参照しながら、回収工程についてより詳細に説明する。

[0067] 図 2 は、本発明の一実施形態に係る晶析槽 7 および固液分離機 8 を含む工程のフロー図である。

晶析槽 7 に導入される滴下晶析回収母液は、前段の晶析槽 1 で晶析する程度に冷却されており、保冷された状態で図 1 に示す固液分離機 4 において固液分離されることから、ほぼ飽和するほどの高濃度溶液となっている。そのため、このような高濃度の滴下晶析回収母液を減圧環境下である晶析槽 7 に導入すると、滴下晶析回収母液から溶媒が蒸発することで即座に飽和し、結晶が析出することとなる。このような性急な結晶の析出が行われると、晶析槽 7 内でのスケーリングの原因となり、結晶回収率が低下する、ライン等の閉塞により連続運転ができなくなる、等の不具合が生じやすい。

[0068] そこで、本発明の一実施形態に係る晶析槽 7 においては、以下のような構

成により、晶析槽 7 内でのスケーリングを抑制している。

[0069] まず、晶析槽 7 の内部は、晶析された結晶を含むスラリー（蒸発晶析母液）が貯留されている部分（液相部 7 a）と、液相部 7 a の上方の空間（気相部 7 b）とを有する。晶析槽 7 は、水平方向の断面視円形の形状を有しているが、気相部 7 b の直径は液相部 7 a の直径よりも大きくなっている。液相部 7 a、および気相部 7 b はジャケット構造となっており、ジャケット部に熱媒を供給することで加熱されている。すなわち、上記構造を有することにより、晶析槽 7 の内壁のうち少なくとも一部は、蒸発晶析の操作温度よりも高い温度に加熱されている。そのため、この内壁における ε -カプロラクタムのスケーリングが抑制される。

なお、「蒸発晶析の操作温度よりも高い温度」としては、例えば、発晶析の操作温度よりも $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 高い温度が好ましく、 $20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 高い温度がより好ましい。

[0070] 晶析槽 7 には、晶析槽 7 内の蒸発晶析母液のうち少なくとも一部を抜き出し、再度晶析槽 7 に導入することで、蒸発晶析母液のうち少なくとも一部を晶析槽 7 の外部において循環させるための外部循環ライン 15 が設けられている。このような外部循環ライン 15 を介した蒸発晶析母液の循環により、滴下晶析回収母液を希釈するとともに、蒸発晶析母液の濃度を均一にし、スケーリングを抑制している。

[0071] 以下の説明においては、外部循環ライン 15 を用いた蒸発晶析母液の循環のことを「外部循環」と称することがある。また、外部循環ライン 15 内を流動する蒸発晶析母液のことを「外部循環スラリー」と称することがある。

[0072] 図 1 における固液分離機 2、固液分離機 4 および結晶洗浄機 5 から排出される液相のうち、溶解槽 6 で使用しない液相（滴下晶析回収母液）は、配管 11 を介して外部循環ライン 15 に導入され、外部循環ライン 15 内を流れる外部循環スラリーとともに晶析槽 7 に導入される。配管 11 は、外部循環ライン 15 のポンプ 14 a のサクシオン側に接続されており、滴下晶析回収母液は、晶析槽 7 に供給する前に、外部循環スラリーと合流し、ポンプ 14

aで混合される。

[0073] 外部循環ライン15には、内部を流動するスラリーを加熱する熱交換器17が配置されている。外部循環ライン15内を流動する外部循環スラリーと配管11を介して外部循環ライン15に導入された滴下晶析回収母液との混合液は、熱交換器17で予備加熱された後、晶析槽7に対して横向き（重力方向に交差する方向）に導入される。

[0074] 図3Aおよび図3Bは、それぞれ本発明の一実施態様における外部循環ライン15が接続された高さ位置における晶析槽7の水平方向の断面図である。

外部循環ライン15は、図3Aに示すように、晶析槽7の内部において、外部循環ライン15の先端15aが晶析槽7の中心7xの方向に向かないように（晶析槽7の周方向に向けて）、晶析槽7に接続される。または、図3Bに示すように、晶析槽7の側面方向（晶析槽7の外周の接線方向）に向けて、晶析槽7に接続される。図3Bに示す構成の場合には、晶析槽7の内部において図3Aに示す先端15aに対応した先端部分はなくてもよい。

[0075] これにより、外部循環ライン15内を流動する外部循環スラリーと配管11を介して外部循環ライン15に導入された滴下晶析回収母液との混合液が晶析槽7に導入されると、晶析槽7の内部に貯留されている蒸発晶析母液は周方向の流れ（図中、湾曲した矢印で示す）を形成する。この流れによって晶析槽7内の蒸発晶析母液を攪拌することができるとともに、外部循環ライン15内を流動する外部循環スラリーと配管11を介して外部循環ライン15に導入された滴下晶析回収母液との混合液を晶析槽7内部の蒸発晶析母液で効率よく希釈することができる。したがって、図3Aおよび図3Bに示す晶析槽7では、内部を攪拌するための攪拌翼が不要となり、攪拌翼へのスケーリングを無くすことができ、晶析槽7内のその他の箇所へのスケーリングも低減される。

[0076] なお、外部循環ライン15内を流動する外部循環スラリーと配管11を介して外部循環ライン15に導入された滴下晶析回収母液との混合液を液相部

7aに導入する場合、外部循環ライン15の先端15aの向きは、晶析槽7の中心7×の方向を向いてもよい。また、先端15aの向きが晶析槽7に対して縦向き（重力方向）に向いても構わない。

[0077] さらに、外部循環ライン15内を流動する外部循環スラリーと配管11を介して外部循環ライン15に導入された滴下晶析回収母液の混合液を、晶析槽7の気相部7bに導入し、晶析槽7内において気相部7bから液相部7aに落下する構成としても使用可能であるが、外部循環ライン15の先端におけるスケーリングを抑制するため、前記混合液は、上述のように液相部7aに導入するほうが好ましい。

[0078] 図2において、晶析槽7の底部には、晶析槽7内で得られた蒸発晶析母液を払い出し、固液分離機8に導入するための配管12が接続されている。配管12には、途中に払い出し用のポンプ14bが設けられており、下流側へ蒸発晶析母液を送液している。固液分離機8では、送られた蒸発晶析母液を固液分離し、回収クラムと液相とが得られる。

[0079] さらに、固液分離機8で生じる液相のうち少なくとも一部（蒸発晶析回収母液：即ち、リサイクル液）は、配管16を介して外部循環ライン15に導入され、再度晶析槽7に導入されて再利用されている。配管16は、外部循環ライン15のポンプ14aのサクション側に接続されており、蒸発晶析回収母液は、晶析槽7に供給される前に、外部循環スラリーおよび滴下晶析回収母液と合流し、ポンプ14aで混合される。

[0080] このような構成においては、外部循環ライン15内では、配管11から晶析槽7に導入される滴下晶析回収母液と、外部循環ライン15を介して循環する蒸発晶析母液（外部循環スラリー）と、配管16を介して再利用されるリサイクル液と、が混合される。これにより、晶析槽7に導入される滴下晶析回収母液は、蒸発晶析母液およびリサイクル液により希釈された混合液となり、高濃度の滴下晶析回収母液が晶析槽7に導入された途端に結晶が析出するおそれが少なくなる。

[0081] なお、図2のポンプ14aのように、外部循環ライン15において配管1

1 および配管 16 が接続される位置よりも下流側に、滴下晶析回収母液を送液するポンプが設けられているとよい。このような配置の場合、このポンプ 14a を通過する際に、滴下晶析回収母液、蒸発晶析母液、およびリサイクル液が混合され、均一なスラリー（混合液）として晶析槽 7 に導入される。不均一なスラリーである場合、例えば、濃いスラリーが晶析槽 7 に導入されると、途端に結晶が析出することもあり、スケーリングの原因となる。そのため、均一なスラリーを導入することにより、このようなスケーリングを抑制することができる。

[0082] なお、晶析槽 7 の運転条件として、晶析槽 7 における溶媒蒸発負荷は、液面の面積当たり $100 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時間}$ 以上、 $2000 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時間}$ 以下であることが好ましい。

晶析槽 7 内の液相部 7a に貯留される蒸発晶析母液のスラリー濃度は、10 質量% 以上、40 質量% 以下であることが好ましい。

蒸発晶析の操作過飽和度は、 $0.1 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以上、 $20 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以下であることが好ましい。

蒸発晶析の操作圧力は、 10 torr (1.3 kPa) 以上、 500 torr (66.7 kPa) 以下であることが好ましい。

蒸発晶析の晶析温度は、 0°C 以上 60°C 以下であることが好ましい。

外部循環ライン 15 を介して循環する蒸発晶析母液の量は、蒸発晶析において蒸発晶析母液から蒸発する溶媒の蒸発量に対して、10 倍以上、10000 倍以下の量であることが好ましい。これにより、蒸発晶析母液の過飽和度が低くなるためスケーリングし難くなる。また、晶析で大きい結晶が得られるようになり、表面積が小さくなることから、得られる結晶への不純物の付着量も低減できる。

[0083] 本発明の一実施形態に係る晶析槽 7 においては、以上のような構成とすることにより、晶析槽 7 内でのスケーリングを抑制して、生産性と結晶の回収率とを向上させることが可能となる。

[0084] このようにして得られる回収 ε -カプロラクタムは、前記粗 ε -カプロラ

クタムに添加され、上述の精製工程にて、粗ラクタムとあわせて精製される。精製工程で得られる高品質の ϵ -カプロラクタム（精製ラクタム）は、含有されるシクロヘキサノンオキシムやMTHI、OHP等の塩基性化合物が特定濃度以下となるように管理されることが好ましい。より具体的には、精製ラクタムに含有されるシクロヘキサノンオキシムの濃度が、 ϵ -カプロラクタムに対して、10 ppm未満；1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-オクタヒドロフェナジンの濃度が10 ppm未満；3-N-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロベンズイミダゾールの濃度が25 ppm未満となるように、結晶洗浄機5の運転条件を管理することが好ましい。

[0085] 粗ラクタムの処理の程度は、上記の不純物含量指標によりコントロールされる。晶析処理による不純物の除去程度は、使用する溶媒の種類、溶媒の量、晶析温度等の晶析条件により調整し得るので予備実験により確認すればよい。

[0086] 各晶析処理は、1回で満足のできる精製ラクタム品質が得られるような晶析処理条件で行われることが望ましいが、高度な精製が必要な場合は、複数の晶析処理を行うことが推奨される。

[0087] また、晶析では除去し難いカプレノラクタム類については、結晶洗浄機5で得られた ϵ -カプロラクタムを、水素添加触媒の存在下、水素と接触させ、カプレノラクタム類を水素添加した後洗浄等行うことにより除去することが可能である。かかる処理により通常カプレノラクタム類を25 ppm未満とすることができる。

本発明の一実施形態における ϵ -カプロラクタムの製造方法は、以上のように行う。

[0088] 以上のような構成の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法によれば、蒸発晶析におけるスケーリングを抑制することができ、シクロヘキサノンオキシムのベックマン転位で得られた不純物を含む粗 ϵ -カプロラクタムから高品質の ϵ -カプロラクタムを収率良く得ることができる。

[0089] なお、本発明の一実施形態においては、外部循環ライン15に配管11、

および配管 16 が接続され、外部循環ライン 15 内で滴下晶析回收母液を、蒸発晶析母液の一部（即ち、外部循環スラリー）と、蒸発晶析回收母液の一部（即ち、リサイクル液）との両方の液と混合することとしたが、これに限らない。

[0090] その他の実施形態としては、外部循環ライン 15 には配管 11 のみが接続し、外部循環ライン 15 内で滴下晶析回收母液と外部循環スラリーとを混合して晶析槽 7 に供給することとし、リサイクル液については、配管 16 を晶析槽 7 に接続することで晶析槽 7 内に供給することとしてもよい。

[0091] または、さらにその他の実施形態としては、配管 11 と配管 16 とを外部循環ライン 15 に接続することなく、配管 11 と配管 16 とを接続させた後に、合流後の配管を晶析槽 7 に接続することとしてもよい。この場合には、配管 11 と配管 16 とが接続することにより、合流後の配管内で滴下晶析回收母液とリサイクル液とを混合して晶析槽 7 に供給することとなる。この場合、配管 11 と配管 16 とが接続する箇所よりも下流側に、滴下晶析回收母液とリサイクル液との混合液を送液するポンプを配置すると、混合液が均一なスラリーとなって晶析槽 7 に導入されるため好ましい。

[0092] 前記他の実施形態における配管 16 や、前記さらにその他の実施形態における配管 11 と配管 16 の合流後の配管には、外部循環ライン 15 に設けられた熱交換器 17 と同様の熱交換器を設け、予備加熱した後に晶析槽 7 に混合液を供給することが好ましい。

[0093] 以上、添付図面を参照しながら本発明に係る好適な実施形態について説明したが、本発明に係る実施形態に限定されないことは言うまでもない。上述した実施形態において示した各構成部材の諸形状や組み合わせ等は一例であって、本発明の主旨から逸脱しない範囲において設計要求等に基づき種々変更可能である。

実施例

[0094] 以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0095] (実施例 1)

(精製工程)

高シリカ型ゼオライト触媒を用い、メタノール共存下で 380℃にてシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応を実施して反応生成物を得た。前記反応生成物から ϵ -カプロラクタムよりも沸点が低い不純物および ϵ -カプロラクタムよりも沸点が高い不純物を蒸留により除去し、粗 ϵ -カプロラクタムを得た。

[0096] 次いで、粗 ϵ -カプロラクタムを 75℃に加熱し、得られた溶融物と、5℃に冷却した *n*-ヘプタン：シクロヘキサン＝3：1（重量比）の混合溶媒とを、ジャケット温度 56℃に保温した晶析槽に同時、且つ連続的に注入した。晶析温度は 55℃、平均滞留時間は 30 分間であった。

[0097] 晶析槽で得られたスラリーを、55℃に保温した遠心分離型デカンター（固液分離機）へ送液して固液分離した後、得られる結晶に約 50℃に保温した上記混合溶媒を散布して連続的に洗浄することで、高品質の ϵ -カプロラクタムの結晶を得た。また、遠心分離型デカンターにおいて分離される液相と、結晶の洗浄に用いられた混合溶媒と、を合わせた溶液を滴下晶析回収母液として得た。

[0098] (回収工程)

次いで、回収工程において蒸発晶析を行う晶析槽に、上記滴下晶析回収母液を供給し、晶析槽に貯留されるスラリーおよび下記蒸発晶析回収母液と混合して蒸発晶析母液とし、蒸発晶析を行った。

[0099] 蒸発晶析においては、蒸発晶析母液の一部を晶析槽から抜き出し、晶析槽の外部に設けられた配管を介して再度晶析槽に供給することで、晶析槽の外部を循環する液（即ち、外部循環液）の流れを形成した。この液の流れにより晶析槽内の蒸発晶析母液を攪拌することとし、晶析槽内には攪拌機は設けないこととした。

[0100] さらに、蒸発晶析することで ϵ -カプロラクタムの結晶が析出した蒸発晶析母液を晶析槽から抜き出し、固液分離して得られる液相（蒸発晶析回収母

液：即ち、リサイクル液）を再度晶析槽に供給することで循環使用した。

[0101] なお、滴下晶析回収母液、外部循環液およびリサイクル液は、晶析槽に供給する前に予め混合して混合液とし、この混合液を晶析槽の周方向に向けて設置した供給ノズルを介して、晶析槽内に貯留する蒸発晶析母液の液中に直接供給した。滴下晶析回収母液の供給速度は $0.5 \text{ m}^3/\text{時間}$ 、外部循環液の循環速度は $9.6 \text{ m}^3/\text{時間}$ 、リサイクル液の供給速度は $1.0 \text{ m}^3/\text{時間}$ であった。

[0102] 蒸発晶析の操作温度を 39°C 、晶析槽における蒸発晶析母液の滞留時間を266秒間とし、操作圧力を 90 torr (12.0 kPa) としたところ、5日間の連続運転が達成された。

[0103] (比較例1)

精製工程は、実施例1と同様にして行った。

回収工程において、滴下晶析回収母液、外部循環液およびリサイクル液を晶析槽に供給する際には、これらの液をそれぞれ別々に、晶析槽の中心に向けて設置した供給ノズルを介して、晶析槽内に貯留する蒸発晶析母液の液中に供給した。滴下晶析回収母液の供給速度は $0.5 \text{ m}^3/\text{時間}$ 、外部循環液の循環速度は $9.6 \text{ m}^3/\text{時間}$ 、リサイクル液の供給速度は $1.0 \text{ m}^3/\text{時間}$ であった。

[0104] 蒸発晶析の操作温度を 39°C 、晶析槽における蒸発晶析母液の滞留時間を266秒間とし、操作圧力を 140 torr (18.7 kPa) としたところ、数日間の運転が可能であった。

[0105] しかし、操作圧力を 110 torr (14.7 kPa) としたところ、晶析槽の内壁や晶析槽から蒸発晶析母液を抜き出す配管へのスケーリングが増加して、数時間で運転不能となった。

[0106] (比較例2)

精製工程は、実施例1と同様にして行った。

回収工程において、晶析槽内に攪拌機を設けることで、蒸発晶析母液の外部循環を行うことなく蒸発晶析母液を攪拌した。

[0107] また、滴下晶析回収母液とリサイクル液とを、それぞれ別々に晶析槽内の気相部に供給した。滴下晶析回収母液の供給速度は $0.5\text{ m}^3/\text{時間}$ 、リサイクル液の供給速度は $1.0\text{ m}^3/\text{時間}$ であった。

[0108] 蒸発晶析の操作温度を 39°C 、晶析槽における蒸発晶析母液の滞留時間を 266 秒間 とし、操作圧力を 300 torr (40.0 kPa) としたところ、晶析槽内の気相部に原料を供給するライン、晶析槽の内壁、および晶析槽から蒸発晶析母液を抜き出す配管に多量のスケールが付着し、数時間で運転不能となった。

[0109] これらの結果から、本発明の製造方法によれば、蒸発晶析において操作圧力を小さくしてもスケールしにくく、良好に連続運転が可能となることが分かり、有用性が確かめられた。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明によれば、蒸発晶析におけるスケールを抑制することができ、シクロヘキサノンオキシムのベックマン転位で得られた不純物を含む粗 ϵ -カプロラクタムから高品質の ϵ -カプロラクタムを収率良く、安定的に得ることが可能となるので、産業上極めて有用である。

符号の説明

[0111] 1…晶析槽、2…固液分離機、3…晶析槽、4…固液分離機、5…結晶洗浄機、6…溶解槽、7…晶析槽、7a…液相部、7b…気相部、7x…晶析槽の中心、8…固液分離機、9…冷却設備、11…配管、12…配管、13…配管、14a、14b…ポンプ、15…外部循環ライン、15a…配管の先端、16…配管、17…熱交換器

請求の範囲

- [請求項1] シクロヘキサノンオキシムをベックマン転位させて得られた粗 ϵ -カプロラクタムと有機溶媒とを混合した混合溶液から、 ϵ -カプロラクタムを晶析させ、固液分離により高品質の ϵ -カプロラクタムと滴下晶析回収母液とを得る精製工程と、
- 前記滴下晶析回収母液を含む蒸発晶析母液を蒸発させて ϵ -カプロラクタムを晶析させて、固液分離により回収 ϵ -カプロラクタムと蒸発晶析回収母液とを得る回収工程と、を含む高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法であって、
- 前記製造方法は、前記回収工程に先だって、前記滴下晶析回収母液を、前記蒸発晶析回収母液の少なくとも一部、蒸発晶析を行う容器から抜き出された前記蒸発晶析母液の少なくとも一部、または前記蒸発晶析回収母液の少なくとも一部と前記蒸発晶析母液の少なくとも一部の両方の液、と混合して混合液とすること；および
- 前記容器に前記混合液を供給して前記容器内に貯留された前記蒸発晶析母液と混合することを含む ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [請求項2] 前記回収 ϵ -カプロラクタムを、前記粗 ϵ -カプロラクタムに添加することを含む請求項1に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [請求項3] 前記蒸発晶析を行う容器内は気相部と液相部を有しており、前記液相部に前記混合液を供給する請求項1に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [請求項4] 前記回収工程における前記容器への前記混合液の供給は、前記混合液を前記容器の周方向に向けて供給することを含む請求項3に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [請求項5] 前記蒸発晶析を行う容器の内壁のうち少なくとも一部を、前記蒸発晶析の操作温度よりも $20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 高い温度に加熱する請求項1に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。

- [請求項6] 前記蒸発晶析において、溶媒蒸発負荷が液面の面積当たり $100 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時間}$ 以上、 $2000 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時間}$ 以下である請求項1に記載の ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [請求項7] 前記蒸発晶析において、操作過飽和度が $0.1 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以上、 $20 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以下である請求項1に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [請求項8] 前記蒸発晶析において、操作圧力が 10 torr 以上、 500 torr 以下である請求項1に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [請求項9] 前記蒸発晶析において、晶析温度が 0°C 以上、 60°C 以下である請求項1に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [請求項10] 前記回収工程は、前記蒸発晶析母液の一部を前記容器から抜き出し、前記蒸発晶析母液の一部を前記容器に再度供給することによって、前記容器の外部にて前記蒸発晶析母液を循環させることをさらに含み、
- 前記容器の外部に抜き出される前記蒸発晶析母液の量は、蒸発晶析において前記蒸発晶析母液から蒸発する溶媒の蒸発量に対して、 10 倍以上、 10000 倍以下である請求項1に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [請求項11] 前記粗 ϵ -カプロラクタムが、シクロヘキサノンオキシムを原料として固体触媒を用いた気相ベックマン転位により得られた粗 ϵ -カプロラクタムである請求項1に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [請求項12] 前記精製工程は、液状の前記粗 ϵ -カプロラクタムと；冷却した脂肪族炭化水素類、または冷却した脂肪族炭化水素類と前記脂肪族炭化水素類より極性の高い有機溶媒とを混合した混合溶媒と；を晶析温度より $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 低い温度で容器内に併注混合することにより晶析を行うことを含む請求項1に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製

造方法。

[請求項13] 前記液状の粗 ϵ -カプロラクタムが、溶融した粗 ϵ -カプロラクタム；溶融した粗 ϵ -カプロラクタムと脂肪族炭化水素類との混合溶液；または、溶融した粗 ϵ -カプロラクタムと、脂肪族炭化水素類および前記脂肪族炭化水素類より極性の高い有機溶媒を混合した混合溶媒と、の混合溶液；である請求項12に記載の高品質の ϵ -カプロラクタムの製造方法。