

特 輯

編輯者 註 : 다음글은 Uitrogen No.108

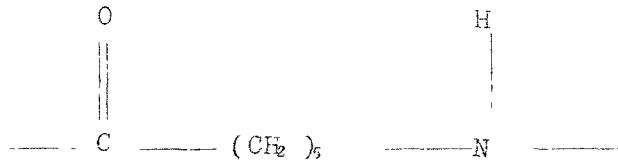
July/August 1977 에서 발췌 번역

소개하오니 業務에 參考하시기 바랍

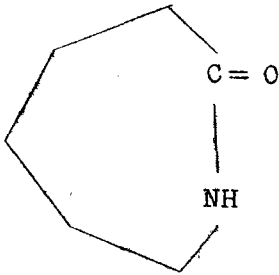
니다.

카프로락탐합성 : 硫安副産物減縮

나일론으로 알려진 여러가지 形態의 Polyamide 樹脂中에서도 大部分의 先進國에서 가장 널리 使用되는 것은 nylon-6 로서 그 化學方程式은 다음과 같다.



人工織物섬유 ( artificial textile fibre ) 및 여러가지 形態의 製品 ( moulded articles ) 生産에 使用되는 이 nylon-6 는 Cyclic amide caprolactam 의 重合 ( Polimerization ) 에 의해 形成된다.



이때는 적당하게 上昇되는 溫度에서 약한 酸性條件下에 있게 된다.

傳統的으로 Caprolactam 그 自体는 Cyclohexanone 와 hydroxy-

lamine 을 응축시켜 만들어 낸 Cyclohexanone oxime 을 Beckmann 再處理工程으로 觸媒시킨 黃酸에 의해 製造된다. 여기서 hydroxylamine 은 Raschig 工程에 의해서 生産되는 바 이 工程에 投入되는 基本的인 要素는 암모니아와 硫黃개스 ( Sulphur dioxide ) 이다.

hydroxylamine 그 自体는 不安定하기 때문에 等質의 ( equimolar ) 의 硫安 뿐만 아니라 黃酸염의 形態로 Raschig 工程에서 生産된다. 이러한 混合過程을 거쳐 원래의 hydroxylamine 을 遊離시키기 에 充分할 만큼의 암모니아를 oximation stage 에서 供給한다. 또다른 mole 의 硫安이 이 단계에서 形成된다. 上述한 바와 같이 Bedamann 再處理工程은 酸性條件을 필요로 하며 Caprolactam 은 황산염과 같이 生産된다.

이렇게 生産된 것을 遊離시키고 이것을 分離하고 精鍊시키기 위해서는 酸性混合으로 中和된다. 여러가지 副產物이 混合 產出되는 것을 피하기 위해서, 또한 암모니아는 hydroxylamine 生産을 위해 原料로서 어떠한 경우에도 필요로 하기 때문에 암모니아는 이 中和段階에서도 使用된다.

그러므로 反應溶液 ( reaction liquor ) 으로부터 硫安이 分離되는 過程에는 2 개의 단계 ( Point ) 가 存在한다.

즉 Cyclohexanone 의 oximation 과 Caprolactam 生産物의 recovery 가 그것이다. hydroxylamine Sulphate 가 生成되는 동안 oximation 段階에서 形成된 물은 生産된 Caprolactam ton 당 약 2.8ton 이다.

약 1.7ton 의 더 적은량이 Caprolactam 生産단계에서 얻어진다.

農學的인 観点에서나 貯藏上의 安定性이나 取扱上의 용이성 및 使用後 그 効果面에서 질소질肥料가 특히 우수하다는 點에도 불구하고 硫安은 최근에 들어서면서 尿素나 硝安과 같이 高分解産物이라는 위치에서 그 자리를 양보하고 있다.

특히 이러한 現象은 開發途上國보다 이러한 것들이 보다 높은 評價를 받는 先進國에서 더욱 그러한 실경이다.

실제에 있어 先進國에서의 硫安消費의 減少는 지난 몇년 동안 開發途上國의 消費增加로 전체적으로는 어느程度 均衡을 이루고 있었다. 이에 따라 先進國들은 國內消費減少를 대신하여 더욱 더 많은 양을 국제시장에 出荷하게 되었다. 그러나 開發途上國의 需要增加로 國際市場은 需給이 均衡을 이룸과 동시에 價格은 지난 몇달 동안 그 어느때보다도 安定的인 趨勢를 보였다.

그러나 1974 以前의 몇年 동안에는 硫安市場이 아주 위축되어서

硫安生産企業들은 黄酸을 肥料生産을 위해 판매하려 하기 보다는 황산을 그대로 얻기 위하여 이를 灰化시켜 ( incineration ) 질소의 價値를 희생시켜 硫安을 副産物로 生産하도록 하는 것이 經濟的으로 더 매력적이게 하였다.

따라서 硫安의 同時生産 ( Co-production ) 을 피하고 아무런 利潤性도 없는 灰化의 市場化라는 다른 어떤 浪費的인 방법의 필요성을 피할 工程法이 關心의 對象이 되기에 이르렀다.

아주 높은 硫安副産物 産出率과 같이 가장 이익이 많은 분야 중의 하나는 Caprolactam 産業이다.

이에 따라 여러가지 方法이 案出되어 왔다. 이들 중에는 Inventa AG<sup>1-2-3</sup> 과 BASF AG<sup>3-4</sup> 에 의한 工程이 있는 바 이것은 질소산화물중 수소 ( hydrogen ) 를 触媒환원 ( catalytic reduction ) 시킴으로서 hydroxylamine 를 生産하는 方法이며 전에는 Toyo Rayon Co.였던 Toray Industries 社와 Snia Viscosa 社가 채택하고 있는 工程은 nitrosation reaction 을 사용하여 hydroxylamine Salts 의 필요성을 함께 피하는 工程이다.

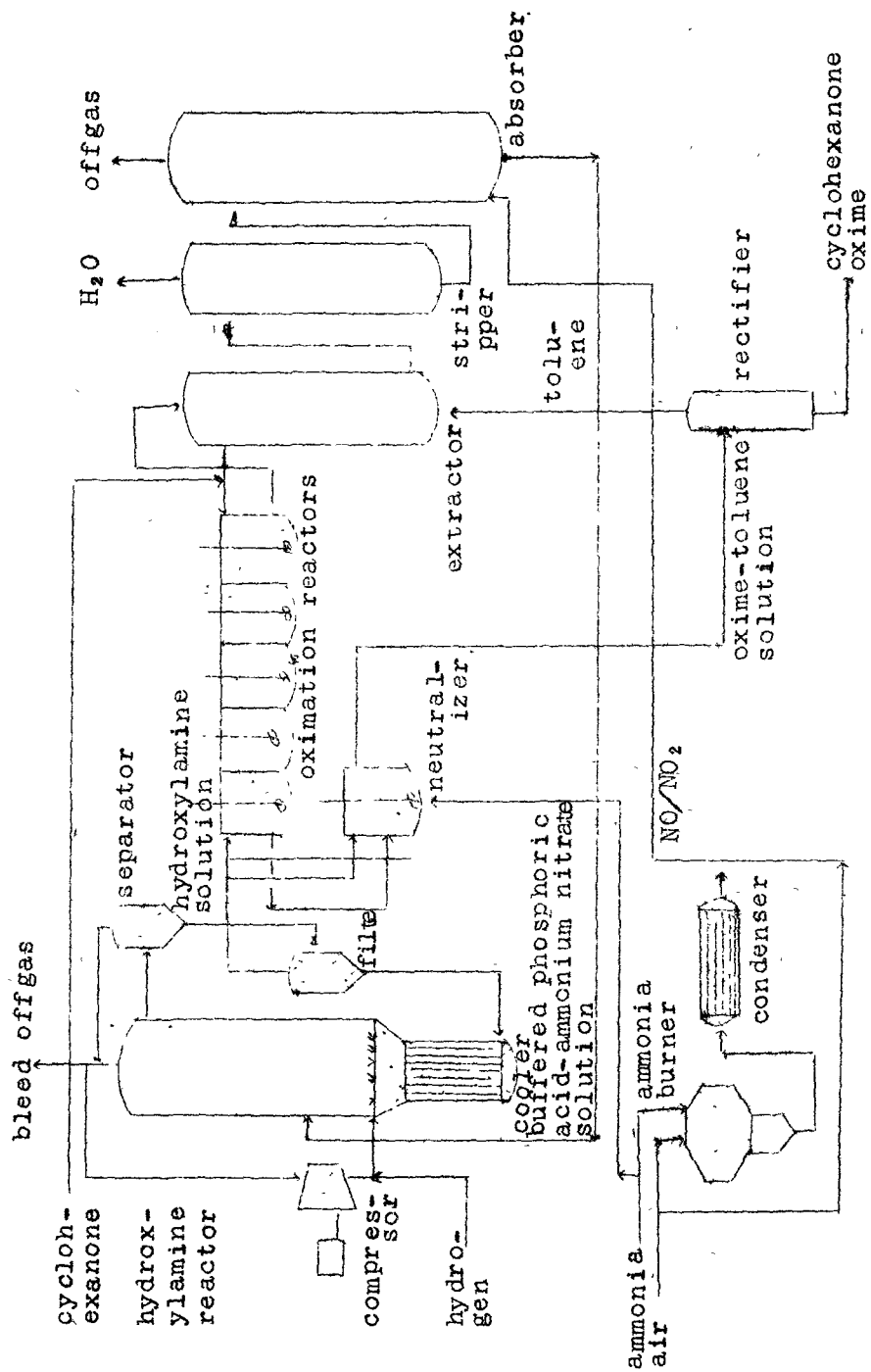
이밖에도 Techni-Chem<sup>1</sup>과 Kanebo<sup>5-6</sup> 工程이 있다.

DSM 社의 여러 가지 工程法

硫安産出率이 낮은 工程中 가장 널리 알려진 것은 DSM 社의 HPO ( hydroxy lamine phosphate oxime ) 工程이다. 이 工程은 DSM 社의 英國支社인 Nipro (U.K.) Ltd. 社의 Flixborough 工場을 비롯하여 DSM 社의 여덟 개 支社에서 使用되고 있는 工程이다. ( 이 工場은 1974 年 1 月 대폭발로 전체가 파괴되었던 바 調査結果 그 원인은 工程上이나 設計上の 잘못이 아닌 修理上の 잘못으로 밝혀졌었다. 이 대폭발로 Cyclohexane oxidation section 으로부터 可燃性 Cyclohexane 증기가 대량 流出되었었다 )

HPO 工程은 Caprolactam 工場의 總硫安産出物을 約 60 % 程度 減少시켜 4.5 ton 에서 約 1.7~1.8 ton 程度로 되겠끔 하였다. 몇년전 DSM 社는 綫性反應混合이 中和되는 Beckmann 재처리 단계를 수정하여 발표하였다. 그러나 이것은 ammonium hydrogen sulphate 가 Caprolactam 의 抽出後 sulphur values 를 회복하고 그 工程을 위해 Oleum 을 재생성시키도록 灰化할 때 한해서만 可能하게 된다. Bisulphate Lactam 工程<sup>10-11-12</sup> 은 연료비용이 크게 增加하고 硫安市場狀況이 개선되면서 크게 變化되었다. 그러나 DSM 社는 이 工程의 연료비 감축을 위해 繼續 노력하고 있다고 한다.

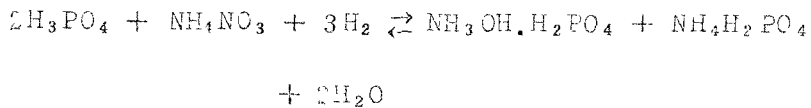
Fig. 1 : DSM HPO Process



## HPO 工程

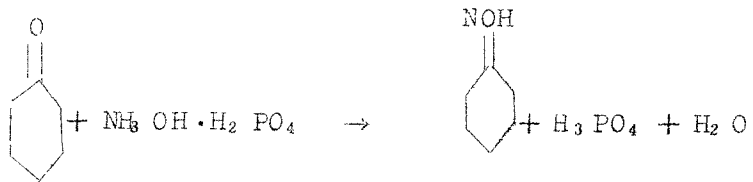
### (1) 질산염 감소

Inventa 및 BASF의 ammonium sulphate-free oxime 工程과 마찬가지로 hydroxylamine은 HPO 工程에서 nitrate ions의 촉매수소첨가 (Catalytic hydrogenation)에 의해 만들어진다. (圖 - 1 參照) 이 catalyst는 烱緩 및 硝安을 포함한 buffer 溶液의 浮遊狀態로 보판된다. 이 溶液속에는 Sparged column reactor 속에서 수소 (hydrogen)가 混入되며 이때 烱화 같은 反應이 일어난다.



### (2) Oximation

흡수되지 않은 수소 (hydrogen)는 catalyst suspension으로부터 분리되어 개순된다. catalyst suspension으로부터 濃縮되어 分離된 溶液속의 hydroxylamine phosphate는 反應機 (reactor)로 再순환되어 다음에는 Oximation reactor chain으로 연결된다. 여기에서 이것은 Cyclohexanone과 toluene의 混合物과 접촉하게 되며 이때 다음과 같은 反應이 일어나게 된다



이 단계에서 cyclohexanone이 그 oxime으로의 轉化는 약 98 % 完了된다. Oxime과 少量의 未轉化 cyclohexanone을 包含한 solvent phase는 다음에 separate reactor로 들어가 여기에서 약간씩 흐르는 hydroxylamine phosphate 溶液과 약간의 ammonia와 접촉하여 主 oximation reactor(1-2)에서 얻는것 보다 좀더 높은 값(4.5)의 PH를 發生시킴으로서 oximation은 完了된다. 여기서부터 oxime 溶液은 精溜( rectification ) column으로 보내어져서 여기에서 toluene은 移動되고 회복된다. 그러면 oxime은 이 工場의 再處理部門으로 진입될 準備가 된다.

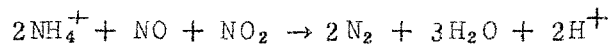
## (2) Buffer 溶液再循環( Buffer solution recycle )

hydroxylamine reactor로 재순환하기에 적합하도록 하기 위해서는 oximation reactor series를 떠나는 물같은 溶液(aqueous liquor)은 그 鹽酸性分을 회복하고 有機質性質( traces of organic materials )을 제거시키기 위해서 處理되어야만 한다. 여기서 有機質의 性質은 수소첨가 觸媒( hydrogenation catalyst)의 힘을 줄일 수도 있다.

따라서 우선적으로 남아있는 cyclohexanone이나 oxime를 除去시키기 위해서 rectification column으로부터 精鍊된 toluene과 접촉하도록 하여야 한다. 그러면 그것은 oximation reaction되는동안형 성된 물을 移動시키도록 해야 한다. 마지막으로 이것은 흡수관을 통과하며 여기에서 nitrogen oxide가 첨가된다. 이것



은 phosphate buffer에서 nitrate ion 濃縮을 회복시키며 hydroxylamine reactor에서 side reaction의 결과로 또는 中和 reactor (neutralization reactor)에서 첨가된 ammonia로 인해 그 溶液속에 있을 수 있는 剩餘 ammonia를 파괴시키는 역할을 행한다.



商業的인 目的을 위한 sparged column 類型的 reactor 選擇을 소개하는 상세한 기초조치 本문은 최근에야 발견되었다.

caprolactam 製造工程으로부터 저의 모든 硫安副産物을 除去시키는것 以外에 HPO工程은 sulphur dioxide를 必要없게 한다. 이는 곧 旧式 Raschig 工法和 같은 양식이다. nitrogen oxides가 흡수되는 보다 効率的인 이 工程法은 이 plant로부터 硫費과 nitrogen oxide 放出을 減少시킴으로써 이들은 보다 나은 工法이라고 인정되고 있다.

HPO oxime 설비를 가진 caprolactam 工場現況은 아래의 表에서 보여 주는 바와 같다.

HPO Oxime 工 程 을 설 비 한 Caprolactam 工 場 現 況

所 有 者	国 名	施設容量 (t.p.a. caprolactam)	稼 動 日 字
Ube Industries Ltd.	日 本	70,000	1972
Nipro Inc.	美 国	70,000	1972
Nipro(U.K.)Ltd.	英 国	70,000	1973 ( 1974 年과과 )
Chung Tai Chemical	대 만	50,000	1976
Industries Corp.		50,000	1976
DSM	네델란드	70,000	1976
Nipro Inc.	美 国	70,000	1976
Nitrocarbono	브 라 질	35,000	1977

Bisulphate Lactam 工 程

Bisulphate Lactam 工 程 의 基 本 的 인 論 理 은 伝 統 的 인 Beckmann 再 处 理 工 程 과 같 다. 다 만 基 本 的 인 差 異 点 은 従 来 의 工 工 程 에 서 는 酸 混 合 이 硫 安 을 産 出 해 내 도 록 充 分 히 中 和 되 는 반 면 에 - 이 때 硫 安 은 水 性 局 面 ( aqueous phase ) 및 Ca-prolactam 이 benzene 속 에 서 除 去 될 수 있 는 有 機 質 局 面 ( organic phase ) 속 에 남 아 있 다. 새 로 운 工 程 에 서 는 酸 이 ammonium hydrogen sulphate (  $\text{NH}_4 \text{HSO}_4$  ) 에 한 해 서 만 中 和 된 다. 하 나 의 溶 液 phase 만 이 存 在 하 며 이 로 부 터 산 출 물 은 가 볍 게 염 소 처 리 된 hydrocarbon 으 로 추 출 된 다. ammonium bisulphate

liquor은 증기에 의해서 濃縮되며 oleum이 再生成될 수 있는 sulphur oxides를 산출해 내도록 灰化된다.

### (1) Caprolactam 抽出

다음의 <圖-2>에서 보여 주는 바와 같이 cyclohexanone 및 oleum은 Beckmann 再處理가 일어나는 reactor로 보내어진다. 여기로부터 鹼性溶液은 적절한 量의 20% 암모니아溶液과 함께 處理된 neutralizer를 通過하여 다시금 extractor를 통과시킨다. 여기서 이것은 逆流된 염소처리된 hydrocarbon과 접촉하게 된다.

약 99%의 caprolactam을 함유한 풍부한 有機相 (rich organic phase)의 stripper 속에서 60%의 濃度로 濃縮되어 demineralized water와 접촉하게 되며 이 속으로 caprolactam은 99%의 效率로써 分離하게 된다. 그러면 30%의 水性溶液 (aqueous solution)은 solvent로 환원되어 strip되며 從來의 caprolactam 循環체를 통과한다.

### (2) Bisulphate recovery

카프로라담이 염소처리된 hydrocarbon solvent로 抽出된 후 남아있는 液体溶液 (aqueous solution)은 물속으로 caprolactam이 再抽出된 後 남아있는 鹽은 solvent phase와 함께 증류관 (distillation column)으로 注入된다. 순수 Solvent가



濃縮되며 이 工場의 다른 곳에서 再生된 solvent와 함께 저장 탱크로 보내어진다. ammonium hydrogen sulphate와 수많은 硫酸化된 有機質 不純物 (sulphonated organic impurities)의 찌꺼기는 蒸溜되고 灰化되어 (evaporation and incineration) 黃酸과 oleum을 再生시키도록 sulphur dioxide를 공급한다.

DSM社は 이러한 処理工場의 마지막 部分에 대한 技術을 發展시키지는 않았으나 이러한 類型의 운영을 하도록 자신들의 技術을 제공하는 特許保有者나 契約者들이 있다.

Bisulphate Lactam 工程은 다른 것보다 資本費用이 약간 높고 그 燃料비가 상당히 많이 所要됨으로써 많은 어려움 속에 오늘날의 상황에 적합한게 발전되어 왔다. 그러나 HPO 工程과 함께 結合됨으로써 貯藏, 取扱 및 副産物인 硫酸의 市場性등 caprolactam 製造에 있어 利潤可能性을 낮추는 諸要因은 完全히 제거될 수 있다. 現在 품문으로 처져있는 燃料면에서의 改善이 現實化된다고 하면 毓安을 적당히 處理하는데 있어 특히 어려움을 겪고 있는 오늘날의 상황에서 다시 한번 그것은 매력적인 것으로 될 수 있을 것이다.

References

1. European Chemical News, Caprolactam Supplement, 2 May, 1969
2. European Chemical News, Supplement, 29 September 1972, PP 3-4
3. European Chemical News, 30 April 1976, PP 24-26
4. British Patent Specification No. 1372108
5. Chemical & Engineering News, 9 April 1973, PP. 14-15
6. U.S. Patent Specification NO. 3689477.
7. Nitrogen No. 96, July/August, 1975, PP. 38-41.
8. Damme, J, van Goolen, J.T., and de Rooij, A.H., Chemical Engineering, 10 July 1972, PP. 54-55
9. Loyson, S.J., and Nunnick, G.H.J., Hydrocarbon Processing, November 1972, PP. 92-94.
10. European Chemical News, 22/29 December 1972, P. 21.
11. European Chemical News, I February 1974, P. 19.
12. de Rooij, A.H., de Vries, H.A.W., Heunks, A.M.A., Chemical Engineering, 18 March 1974, PP. 54-55.
13. de Rooij, A.H., Dijkhuis, C., and van Goolen, J.T.J., Chemtech, May 1977, PP. 309-315
14. Sulphur No. 103, November/December 1973, PP. 40-42.