



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



ピリジン塩基類の空気接触酸化について(第1報)

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小松, 藤男 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3003

ピリジン塩基類の空気接觸酸化について (第1報)

小松 藤 男

On the Air Catalytic Oxidation of Pyridine Bases (1)

Fujio Komatsu

Abstract

To make study of the utilization on the pyridine bases, the author synthesized pyridine by the air catalytic oxidation of α -picoline using V_2O_5 as the catalyst, simplified in one process the synthetic way that had been prosecuted from the oldest time by the two processes of the oxidation and the dry distillation, and used the salt bath or sulphur-bath for control of the catalyst furnace to industrialize this way intermediately. But pyridine could be only produced in yields of 10,30% of theory. Secondly using the Nernst's approximate equation, calculated the logkp, the author showed this reaction thermodynamically to be possible.

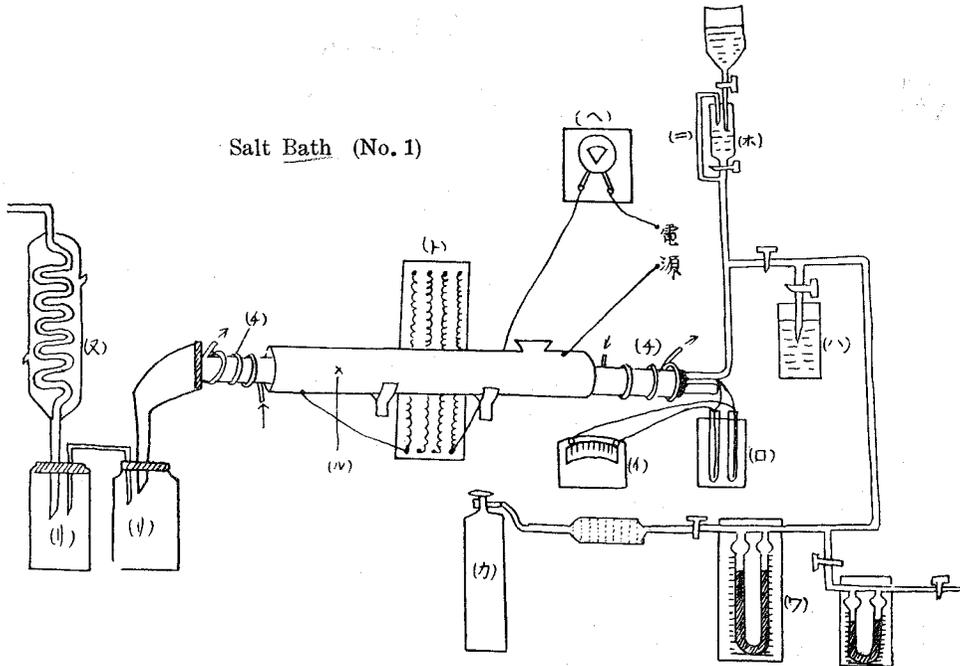
I. 緒 言

Pyridine bases の利用法については、精製分離が困難なために、現今に至るまで余り研究されていなかつた。本実験はこれらの鹽基類の利用に主眼を置き、まづ接觸空気酸化⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾による Pyridine bases の脱メチル化の方法によつて、古來二段階で合成された方法、すなわち $KMnO_4$ およびその他の酸化剤によるカルボン酸の合成⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾と、 CaO による乾餾とによつて、Pyridine を合成する方法を一段階に行わしめて、利用價值の高い Pyridine を合成するにあつた。その一例を示せば、

- (1) Kiprianov and Shostak, J. Applied Chem. (U.S.S.R.) 11. 471 (1938)
- (2) Maxted, J. Soc. Chem. Ind., 47. 101 T (1938)
- (3) Maxted and Dunsby, J. Chem. Soc., 48. 1439 (1928)
- (4) Maxted and Hassid, J. Soc. Chem. Ind., 50. 399 (1931)
- (5) Milas and Walsh, J. Am. Chem. Soc., 58. 1389 (1935)
- (6) Neumann, Z, Elektrochem. 41. 589 (1935)
- (7) 日本化學總覽 1932 (261)
- (8) 日本化學總覽 1932 (392)

(ワ) flow meter

(カ) 空氣充填用 Bombe



(ロ) Sulphur Bath による装置

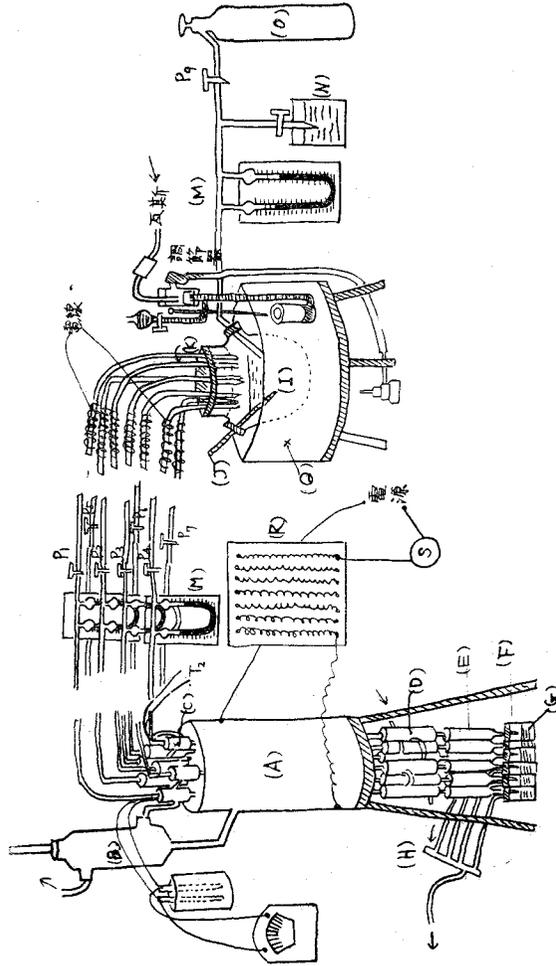
この装置は Al 製で熱の傳導が良好であるが、中間工業試驗的に Sulphur を用いている場合がほとんどなく、とくに安價な點をも考慮し使用した。直徑 1.4cm, 7本の反應管を備う。(No. 4) (No. 2) に略圖する。

(A) 反應爐 4kw の電熱線を asbestos で被覆す。(B) 冷却槽 (Sulphur の沸騰を防止す)
 (C), (D) 冷却管 (E) 受器 (F) 捕集瓶 (硫酸溶液 50% を 100 c.c. 宛注加せしめる。)
 (G) 硫酸溶液 (H) 廢氣管 (I) 恒溫槽 (水浴) における 1. L 入れの容器に Sample を仕込む。

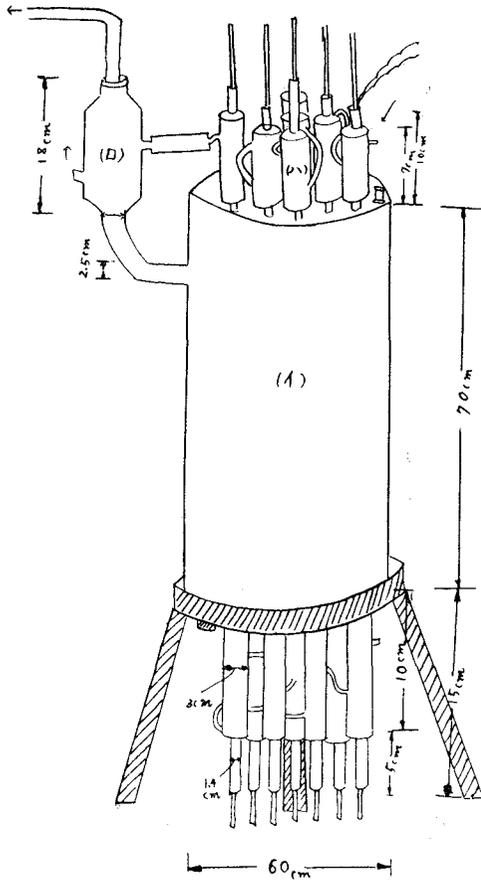
(Q) 水浴 (J) 溫度計 (L) Gas Burner (K) 7本の Glass Tube を cork 栓に通す。(M) Flow meter, 水, 硫酸溶液, Glycerine を入れておく。

(N) 水 (O) 空氣入 Bombe

Sulphur bath (No. 2)



Sulphur bath (No. 4)



(2) 原料および觸媒

(イ) 原料

Pyridine bases 中, α -Picoline について研究せんがために, 東京瓦斯會社より購入せる 118°~130°C 溜分の Tar bases 中より分離した。すなわち, これら溜分中より, conc. HClO_4 溶液で Pyridine perchlorate の白色沈澱を生ぜしめ, Pyridine の痕跡を除去し, 127°C—131°C 溜分を數回 Widmer 精溜器で精溜し, これを試料に用いた。129°C に精溜せるものは計算量の HCl 溶液を加え, HgCl_2 を加熱下に投入し, m.p. 152°C の $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot 2\text{HgCl}_2$ を確認し, これを H_2S を通し Hg を HgS の形で定量, つぎの實驗値を得た。

Hg: 計算値 (59.63%) 實驗値 (59.57%)

$$D_4^{25} = 0.9613$$

で文献とほとんど一致した。

(ロ) 觸媒

(a) 單一觸媒

V_2O_5 を調整するために, NH_4VO_3 を 100 g とり, 蒸溜水 400c.c. 添加して加熱,

容易に溶解せざるために, NH_3 水 (20%) 100c.c. と蒸溜水 500c.c. とを加え, さらに強熱す。これに擔体として 10~20 ヲツの輕石 200 g を投入加熱し, 蒸發脱水せしむ。さらに NH_4VO_3 の NH_3 を分解除去するために, 反應管に充填し, 500°C にて 4 時間加熱し, 充分 NH_3 を除去これを粉碎し, 觸媒として用う。

(b) 複合觸媒 ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$)

NH_4VO_3 と $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とを適當の比にして前記同様, 蒸溜水および NH_3 水を相當量加えて行つた。その溶解度を示せば,

$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$	15°C	100°C	(水 100g 中の溶解度)
	62.5g	72.4g	
NH_4VO_3	0.51g	—	

(c) 空気量は flow meter で検定す。空気は compressor で 150 気圧に充填し、500~600L/hr で約15時間、保ち得る。

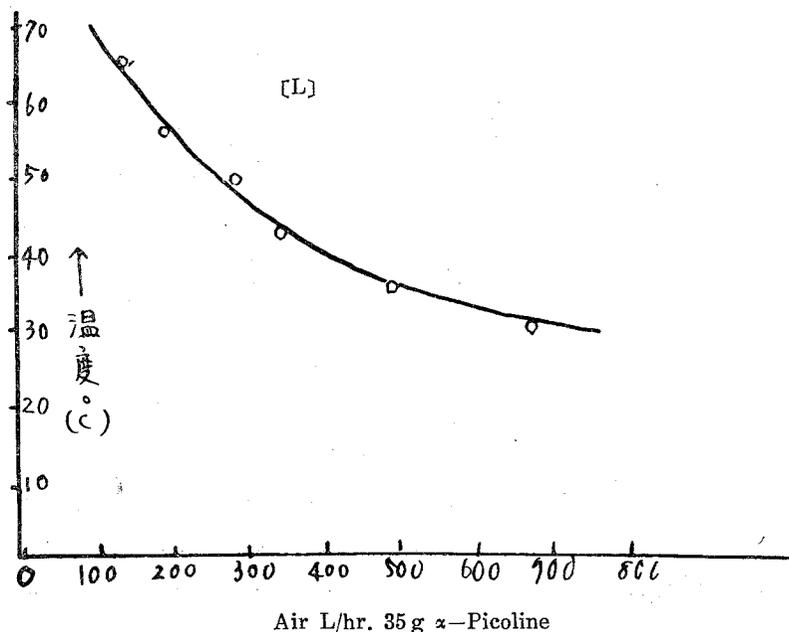
(d) 反応爐 (Sulphur bath)

B.P. 445°C なる硫黄浴を使用するため 400°C 附近の反応に用いて、適當であることと安價で入手し易い點、また Al を用いてあるために熱傳導良く、觸媒中に金屬を加える必要がなくなる點において良好である。昇華硫黄 10kg 添入する。

(3) 実験操作

(イ) Sulphur bath による實驗

恒温槽 Q は瓦斯調節により、一定温度に保たしめる。精度は $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 程度である。つぎに一定量の α -Picoline を仕込み、理論量の 5~10 倍程度の空気を送り、温度と蒸發量との關係を實驗的に求めた 400°C 附近では理論量の 5 倍程度の空気を吹き込み、約 5°C ~ 10°C 上昇した。7本の反應管の流量を一定にするために、G における泡沫の程度より、 P_1 ~ P_7 までの cock の調節を行つた。約 7~8 時間、反應せしめ、これらの反應生成物を CaCO_3 にて



- (9) Constam and White, Amer. Chem. J., 29, 4 (1903)
 (10) 江口, Bull. Soc. Chim., 2, 176 (1927). 2, 2279 (1928)
 (11) Heap Jones and Speakman, J. Amer. Chem. Soc., 43, 1921 (1936)
 (12) Bailey and McElvain, J. Amer. Chem. Soc., 43, 1921 (1936)
 (13) Othmer, Ind. Eng. Chem., 18, 456 (1946)
 (14) Othmer, Ind. Eng. Chem., 90, 168 (1948)
 (15) Lidstone, J. chem. Soc., 60, 243 (1940)

中和せしめ、さらに CaSO_4 を濾過、殘液に NaOH 濃厚液を加え、アルカリ性とし、固形アルカリを加え、脱水せしむ。遊離した鹽基を粗蒸溜し、過鹽素酸濃厚溶液⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾を加え、Pyridine perchlorate を沈澱濾過し、風乾して秤量しPyridine を求めた。また Pyridine perchlorate を加熱分解するか、またはアルカリにて分解し、直接 Pyridine を秤量したが、理論値の 1% 程度減少して得られた。〔L〕圖では1時間 35g の α -picoline の飛散するに要する温度と空氣量とを實驗的に求めた。

(ロ) Salt bath による實驗

この裝置では溜出液は condenser で凝縮するのみで、中和の必要なく、これを粗蒸溜し、求むる溜分 $110^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$ のものに conc. HClO_4 を加え、上記同様の操作を繰返した。ただし、 $92^\circ\text{C}\sim 94^\circ\text{C}$ で溜出する水加物は強アルカリで分解し、遊離する Pyridine を蒸溜し秤量した。この實驗では、picolinic acid の臭が盛に出るが、抽出するまでには行かなかつた。

(4) 實驗結果

(イ) Salt bath による實驗

その一例を示せば、觸媒層約 10cm、觸媒 V_2O_5 、擔體輕石 10~20 メツシ、觸媒全容積 67.5c.c. α -picoline 5g/hr, air 45L/hr, 反應温度 400°C , 反應時間 10hr. その物質收支を示せば、

原料 50g	{	反應生成物 10g	{	不明成分.....4.8g (結晶性アルカリに對し)
				水分.....4.0g
				Pyridine1.2g ($115^\circ\text{C}\sim 116^\circ\text{C}$)
				未反應物 35g (α -picoline $128^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$)
				飛散せしもの 5g

收率 2.82% であつた。上記と同様の條件で温度のみを變えた結果は、 V_2O_5 觸媒

(a) {	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	$T^\circ\text{C}$
	(0)	(0)	(2.82)	(5.10)	(0)	(yield) (%)

觸媒の種類を變えた場合、 $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 3 : 1$ mol 比

(b) {	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	$T^\circ\text{C}$
	(0)	(0)	(5.32)	(6.14)	(0)	(yield) (%)

(c) {	$\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 2 : 1$ mol 比	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	$T^\circ\text{C}$
		(0)	(0)	(3.22)	(4.54)	(0)	(yield) (%)

(d) {	$\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 3$ mol 比	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	$T^\circ\text{C}$
		(0)	(0)	(2.11)	(3.41)	(0)	(yield) (%)

(e)	{	$V_2O_5 : MoO_3 = 5 : 1$ mol 比					
		300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	T°C
		(0)	(2.12)	(3.03)	(2.50)	(0)	(yield) (%)
(f)	{	$H_2O : C_6H_7N = 1 : 1$ mol 比 C_6H_7N 5g/hr.					
		$V_2O_5 : MoO_3 = 3 : 1$					
		300°C	350°C	400°C	420°C	450°C	470°C T°C
		(0)	(2.52)	(6.31)	(8.51)	(3.05)	(0) (yield) (%)

(ロ) Sulphur bath

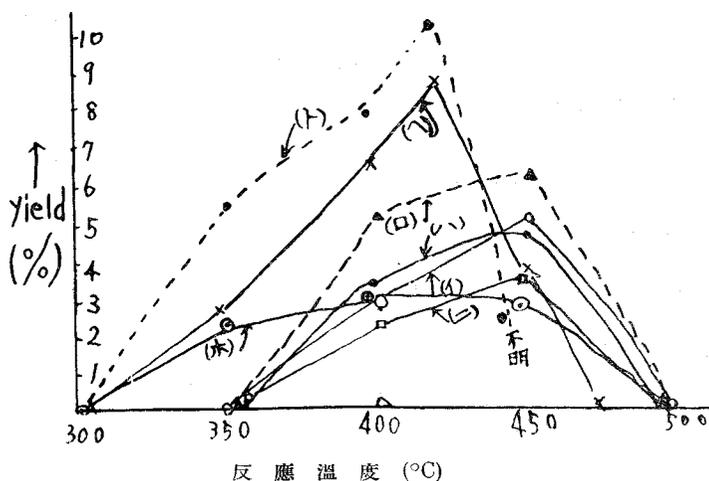
(f) と同様の条件の下で行つた すなわち7本の反応管の各々について、上記の条件を適用し、結局7倍量の charge を行つた。

(g)	{	$V_2O_5 : MoO_3 = 3 : 1$ $C_6H_7N : H_2O = 1 : 1$					
		300°C	350°C	400°C	420°C	445°C	450°C
		(0)	(5.40)	(7.54)	(10.30)	(2.41)	— (反應の途中爆發) を起し記録なし)

Space velocity 一定, $V_2O_5 : MoO_3 = 3 : 1$ の觸媒, 軽石 67.5c.c. 水蒸氣添加の場合, 收率が上昇した。水蒸氣が反應熱の稀釋に利用されると同時に觸媒の働きがあるように思われる。つぎに Salt bath よりも Sulphur bath を用いた場合にやや收率が良好になつている。これは同一条件にても Al 製であることと反應管の小徑であることにより, 反應が均一に, そ

して温度分布が一樣で熱傳導が良好になつていることに歸因する。觸媒, その他の条件を変えて行つた研究は今後にあるが, いままでの實驗からは $V_2O_5 : MoO_3 = 3 : 1$ mol 比, 反應温度 420°C, $C_6H_7N : H_2O = 1 : 1$ mol 比, air 45L/hr. 5g. α -picoline, 軽石 67.5c.c (反應管1本) が良好であつた。

反應温度と收率との關係



III 反應機構

α -, β -, γ -Picoline, 2:6 lutidine, 2:4:6-Collidine 等につき, 平衡恒数を求めて, この實驗の可能性を研究した, 熱力學第三法則より導かれた Nernst の近似式⁽¹⁰⁾を用いると,

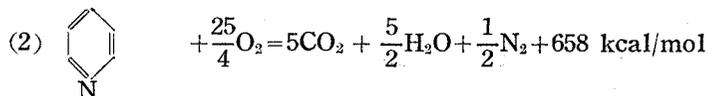
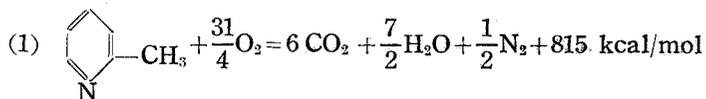
$$\log K_p = W_p/4.573T + 1.75 \log T \sum n_j + \sum n_j C_j$$

C_j : chemical constant, n_j : mol 數

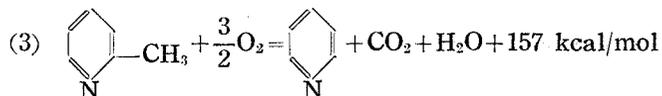
Wp: heat of reaction Kp: equilibrium constant

T: absolute temperature.

で、これを picoline の酸化反應について求めるに、



(1)-(2)



$$Wp = 157000, \sum nj = (1 + \frac{3}{2}) - (1+1+1) = -\frac{1}{2}$$

$$\sum nj C_i = (3.03 + \frac{3}{2} \times 2.8) - (3.07 + 3.2 + 3.6) = -2.64$$

$$\therefore \log kp = \frac{147000}{4.573T} - 0.875 \log T - 2.64$$

$$\text{Picoline } C_j = 0.14 \times \frac{8695.5}{402} = 3.03$$

$$\text{Pyridine } C_j = 0.14 \times \frac{8476.7}{386} = 3.07$$

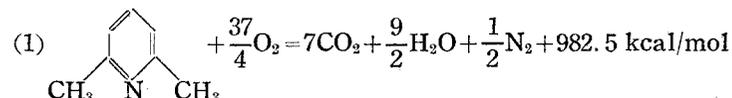
$$\text{一般に } C_j \simeq 0.14 \times \frac{L_s}{T_s} = 0.14 \times \frac{ML_v}{273+t}$$

Ls: 分子蒸發潜熱, t: b.p. (°C)

Ts: b.p の絶對溫度 Lv: 1g當りの蒸發潜熱

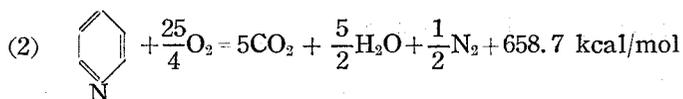
T(kel)	1000	900	800	700	600	500	400
logkp	29.069	32.926	37.734	44.916	52.148	63.663	80.912

2: 6-lutidine

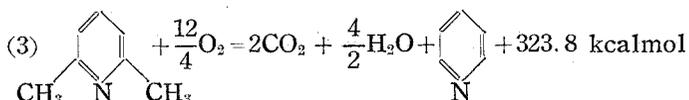


(16) 化學平衡原論

(17) Introduction to Chemical Physics.



(1)-(2)



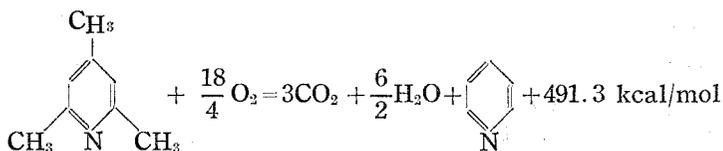
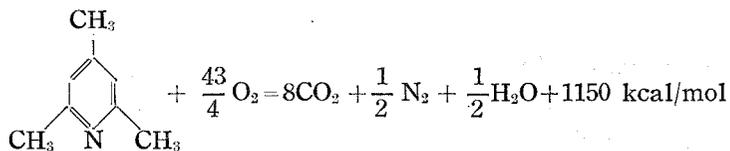
$$\sum nj = +(1+3) - (2+2+1) = -1$$

$$\sum niC_j = +(3.6+2.8 \times 3) - (3.07+2 \times 3.2+2 \times 3.6) = -5.33$$

$$\log K_p = \frac{323800}{4.573T} + 1.75 \log T (-1) - 5.33$$

T (kel)	1000	900	800	700	600	500
logkp	60.6	68.2	78.21	90.7	101.7	131.0
400						
167.0						

Collidine (2:4:6)



$$\log K_p = \frac{49130}{4.573T} - 1.5 \times 1.75 \log T - 8.17$$

T °K	1000	800	600	400
log kp	83.19	103.63	163.6	253

上表の程度の温度では熱力學的に K_p が正である故に、これらの反応はいずれも可能である。β-, γ-Picoline についても同様のことが言えるが、α-Picoline と大差のない値であるため、ここでは省略する。

IV 結 論

すべての条件について行うべきであつたが、Sulphur bath において、水分を不注意に入れたため、工業的試験ができなくなり、さらに事故を起し、一應中止した。一般に NaNO_2 ,

KNO_3 の Salt bath よりも直徑小なる Sulphur bath 装置の方が良い結果を與えている。つぎに U 字管 (鐵製) にて Sulphur bath と同様の大きさ (直徑) の反應管 3 本を有する Salt bath を設計したが、行い得なかつた。

當實驗について色々ご指導をいただいた永廻登教授 (東京工業大學), 松本基太郎助手, ならびに 室蘭工業大學紀要に記載推奨下さつた佐藤久次教授, 進藤益男教授に感謝の意を表する次第である。

(昭和 25 年 10 月 31 日受付)