



キノリンの液相接触酸化

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-21 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/10258/3042

キノリンの液相接触酸化

小 松 藤 男

Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Quinoline

Fujio Komatsu

Abstract

The author attempted to synthesize nicotinic acid from quinoline, one of the high temperature tar base, for the use of vitamins. The synthesis was carried out by oxidation of quinoline with sulfuric acid under the presence of catalysts, such as mercuric sulfate, vanadium pentoxide or their mixtures. It determined the amount of oxidizing agents to be used, contact times, and reaction temperatures in relation to yields of the product. Maximum yield was 85% for mercuric sulfate.

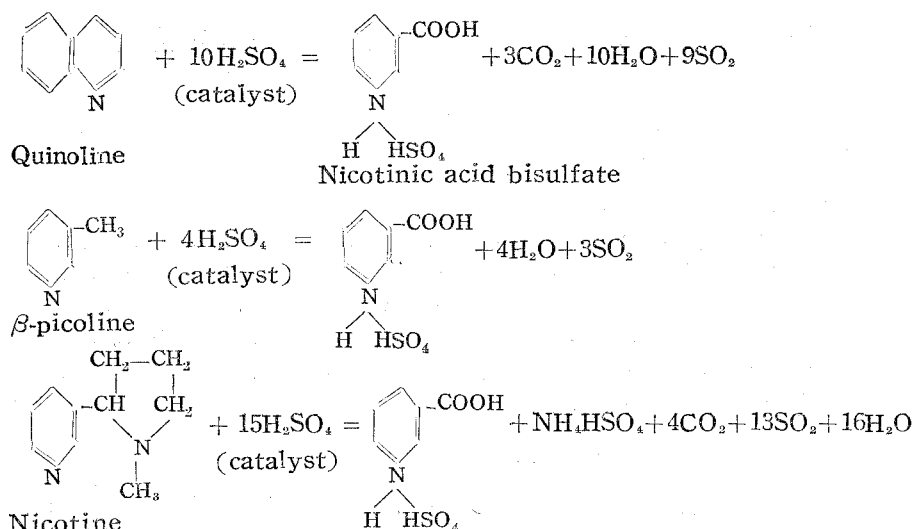
I 序 言

最近タール塩基の利用研究が盛んに行われているが、その高沸点溜分特にキノリン類に就いては余り行われていない。併しキノリンの液相酸化に就いては、若干触媒及び酸化剤を変えてニコチン酸を合成した報告がある。即ち硫酸を酸化剤とし、セレンを触媒とする方法¹、硫酸及び硝酸を酸化剤とし、硝酸第一水銀及び硫酸銅を混合触媒とする方法²等があるが、その詳細は特許にふれて明白でない。著者は第一表に示す様に、ニコチン及びβ-ピコリンに95%硫酸を酸化剤とし、硫酸第二水銀を触媒としてニコチン酸を生ずる報告³より、之をキノリンに適用し、更に余り研究されていない五酸化バナジウムを触媒とする場合、及び硫酸第二水銀と五酸化バナジウムとの混合触媒を用いた場合にも、可なりその接触効果ある事を知つたので、その触媒量、反応温度範囲、接触時間と収率との関係との関係を調べ、その良好条件として、

- 1) 硫酸第二水銀に関しては、キノリン43g, 硫酸第二水銀 11g, 95%硫酸 366g, 反応温度 250~260°C, 接触時間30分, 全反応時間40分で収率85%
- 2) 五酸化バナジウムに関しては、キノリン43g, 五酸化バナジウム20g, 95%硫酸366g, 反応温度270~290°C, 接触時間30分, 全反応時間39分, 収率43.8%
- 3) 硫酸水銀及び五酸化バナジウム混合触媒に対しては、良好条件はつかみ得なかつたが、

-
- 1 Milbauer : I. Chem. Obzor., 11, 1, 65, 132, 138, 208 (1936)
Lauro, M. F. : Ind. End. Chem., Anal. Ed., 3, 401 (1931)
Bradstreet, R. B. : Chem. Rev., 27, 331 (1940)
Weidel, H. : Ann., 165, 330 (1873)
 - 2 Max. B. Mueller ; U. S. 27, 2513 099 (1950)
Ibid., 2, 449, 906 (1948)
 - 3 Sapper (to Badische Anilin und Soda-Fabrik) ; German. Patent, 91, 202 (1896)
C. F. Woodward, C. O. Badgett and Jerome, G. Kaufman ; Ind. End. Chem., 36, 544 (1944)

稍良好と思われる条件として、キノリン 43g, 五酸化バナジウムと硫酸水銀との重量比が, 20 : 10, 反応温度 250~260°C, 接触時間 30 分, 全反応時間 40 分, 収率 46% であったので, その概要について報告する。



第 1 表 反 応 例

II 実 験 の 部

1 実験装置及び操作

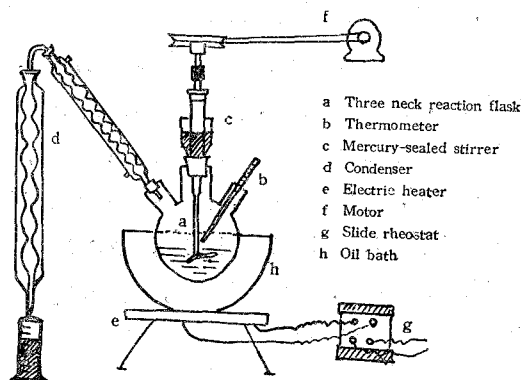
実験装置として第一図の様な装置を用いた。即ち反応容器として, 500c.c 入三口コルベンを用い, 一方口にコンデンサーをつけ, 反応生成の水分を秤量出来る様にメスシリンダーに連結し中央には, 攪拌装置, 他方口には, 温度計をつけ, 硫酸水銀, 硫酸, キリノン⁴を添加し, 反応温度 240~300°C 内で行われた。

2 試 料

関西タール会社より購入の粗製キノリンをウイドマー精溜器で精溜し, 238°C 溜分をとり, 塩酸-塩化亜鉛の複塩とし, 更にアルカリで分解蒸溜したものを使用した。

3 触媒及び酸化剤

硫酸第二水銀⁴……酸化第二水銀に当量の硫酸(95%)を加え煮沸し得た硫酸第二水銀を硫酸にて脱水乾燥粉碎し, 約 50 mesh 程度のものを利用した。



第 1 図 実験装置

4 J. W. Mellor ; Compre. Treas. Inorg. and. Theor. Chem., 4, 969 (1929)
M. Geiseler ; Brandes, Arch., 14, 115 (1833)
C. Matignon ; Chem. Ztg., 29, 986 (1905)

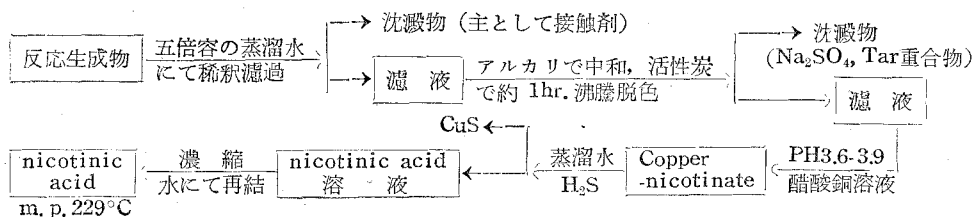
五酸化バナジウム……メタバナジン酸アンモンを400°C附近で加熱し、空気を吹込み、アモニア、水分を除去し、約50meshのものを利用した。

c) 硫酸……(95%) 精製硫酸を用いた。

4 分析法⁵

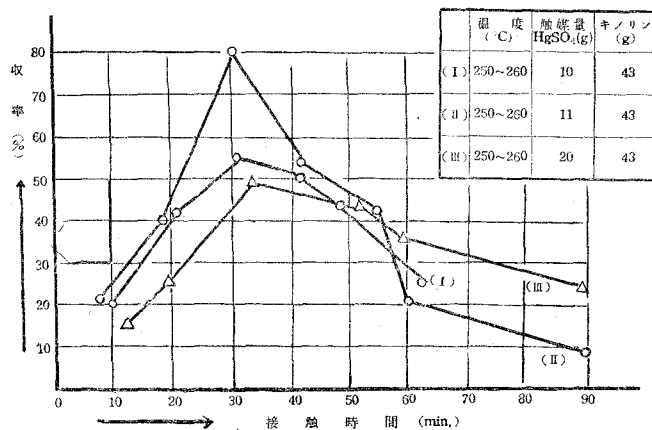
分析要領は第二表の様に行つた。

第2表 分析法



Ⅲ 実験結果

硫酸第二水銀触媒に関しては、第二図より第五図までに示される。即ち第二図では収率と接触時間との関係を示し、良好条件は(Ⅱ)で、250°~260°C, 硫酸第二水銀 11g, 接触時間30分の時、最高収率85%あつた。又(Ⅰ)(Ⅱ)(Ⅲ)何れも接触時間30分の時、収率が良好である事が分つた。



第2図 HgSO₄触媒 接触時間と収率

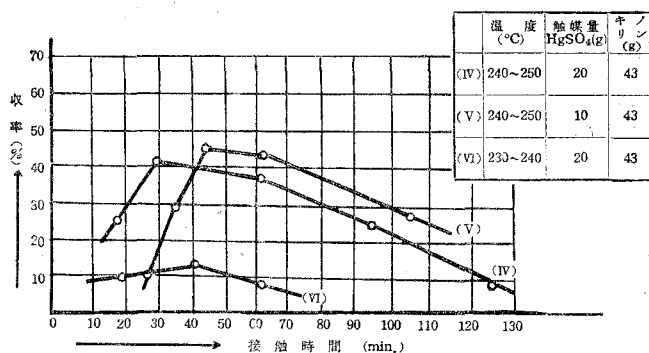
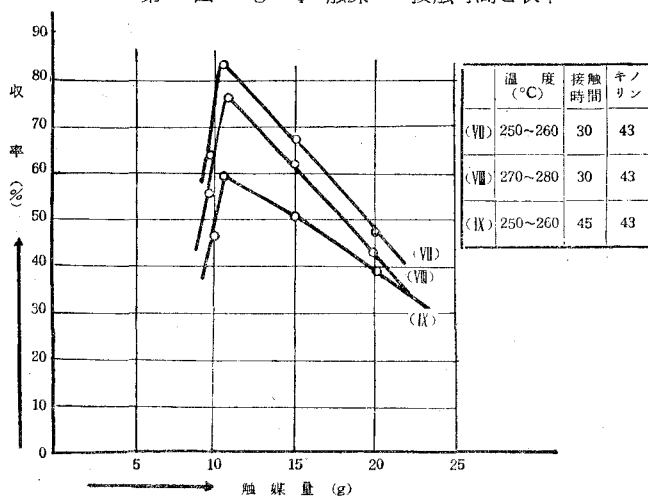
水銀20gの場合、接触時間30~40分の時良収率を示す。

第四図は収率と触媒量との関係を示す。即ち(Ⅶ)の場合、250°~260°C, 接触時間30分で触媒量11gの時最高収率(85%)で、(Ⅷ)の場合、270~280°C, 接触時間30分で触媒量11gの

第三図は反応温度240°~250°C及び230~240°Cの条件の場合、接触時間と収率との関係を示し、(Ⅳ)……240~250°Cで触媒硫酸第二水銀20gの場合、接触時間が30分の時最高収率を示し、(Ⅴ)……240~250°Cで触媒硫酸第二水銀10gの場合、接触時間40~50分の時最高収率を示し(Ⅵ)……230~240°Cで触媒硫酸第二

5 T. Earl, Jordan; Ind. End. Chem., 44, 332 (1952)

J. W. Mellor; Compre. Treas. Inorg and Chem., 4, 969 (1929)

第 3 図 HgSO₄ 触媒 接触時間と収率第 4 図 HgSO₄ 触媒 触媒量と収率

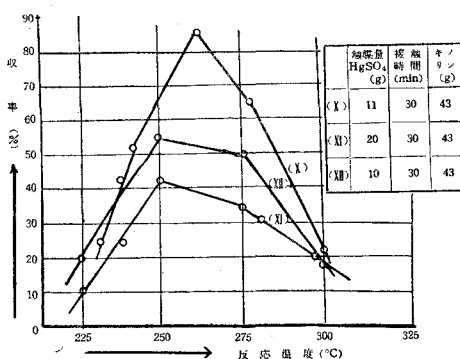
第六図は収率と接触時間との関係を示し

(I) ... 250~260°C, 触媒 V₂O₅ 20g の場合, 接触時間 30 分の時最高収率 (40%) を (II) ... 270°C~290°C, 触媒 V₂O₅ 11g の場合, 接触時間 30 分の時最高収率 (30%) を, (III) ... 270~290°C, 触媒 V₂O₅ 20g の場合, 接触時間 30~35 分の時最高収率 (30%) をを示す。

第七図は収率と接触時間との関係を示す。即ち (IV) ... 270~290°C, 触媒量 11g の場合, 接触時間 30 分の時が最高収率 (28%) を, (V) ... 270~290°C, 触媒量 5g の場合, 接触時間 30 分の時最高収率 (10%) で, 何れも接触時間が 30 分の時, 良好な収率を与えている事が分る。

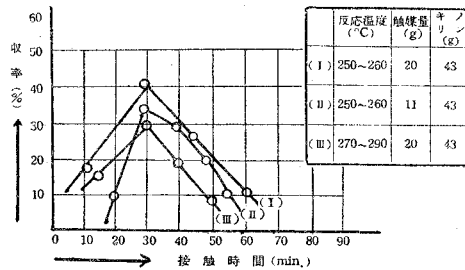
時, 最高収率 (80%) を, (IX) の場合, 250~260°C 接触時間 45 分, 触媒量 11g の時最高収率 (61%) を示す。従つて触媒量が 11g の時が何れの場合も収率が最大である事を示す。

第五図は収率と反応温度との関係を示す。即ち (X) ... HgSO₄ 11g, 接触時間 30 分の場合, 250~270°C に於て最高収率 (85%) を, (XI) ... HgSO₄ 20g, 接触時間 30 分の場合, 250~260°C に於いて良好な収率 (45%) を, (XII) ... HgSO₄ 10g, 接触時間 30 分の場合, 250~260°C に於て良好な収率 (55%) を示す。従つて反応温度は 250~270°C の範囲がよい様に思われる。V₂O₅ 触媒に関しては第六図より第九図までに示される。

第 5 図 HgSO₄ 触媒 反応温度と収率

第八図は収率と反応温度との関係を示す。

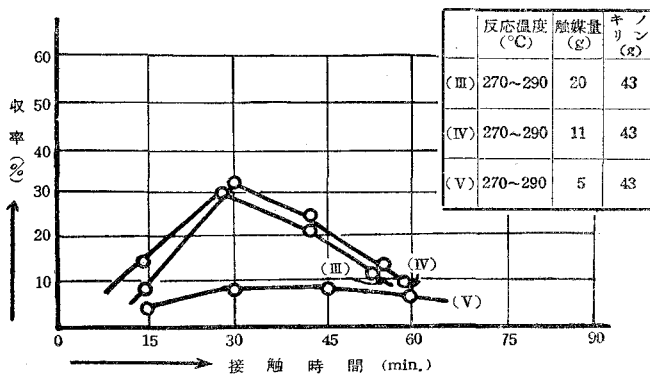
即ち(VI)…触媒 20g, 接触時間 30分の場合、反応温度が250°C附近で最高収率を、(VII)…触媒20g接触時間 15分の時、反応温度 270°C附近で最高収率を、(VIII)…触媒 20g, 接触時間50分の場合、反応温度 260°C附近で最高収率を、又(IX)…触媒10g, 接触時間 30分の場合、反応温度 275°C附近で最高収率を示す。



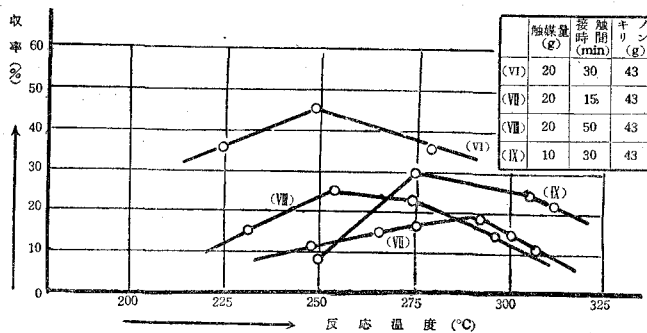
第6図 V_2O_5 触媒 接触時間と収率

その最高収率を与える反応温度範囲は、250~280°C附近である。

第九図は収率と触媒量との関係を示す。即ち(X)…反応温度270~290°C, 接触時間 30分の場合、触媒20gのとき、最高収率(36%)を、(XI)…反応温度 270~290°C, 接触時間 50分の場合、触媒 10gのとき、最高収率(12%)を、(XII)…反応温度 270~290°C, 接触時間 15分の場合、触媒 15gのとき、最高収率(18%)を、(XIII)…反応温度 250~260°C, 接触時間 50分の場合、触媒 20gのとき最高収率(9%)を示す。



第7図 V_2O_5 触媒 接触時間と収率

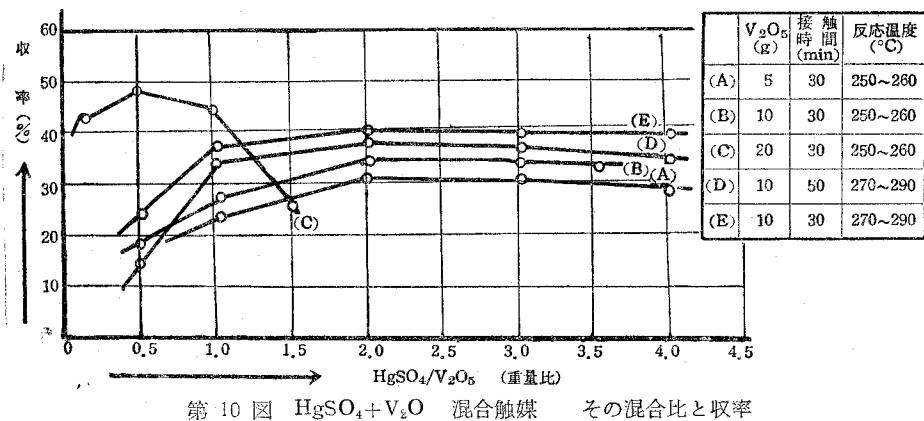
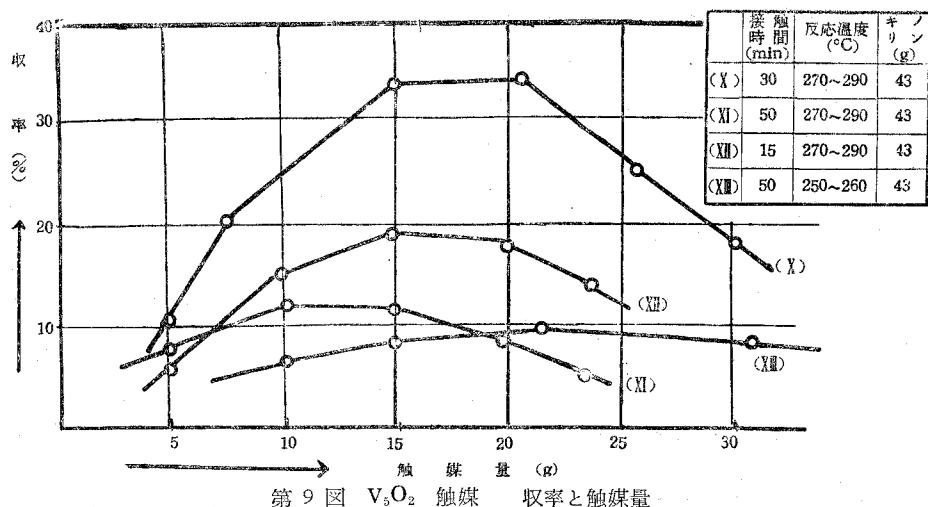


第8図 V_2O_5 触媒 反応温度と収率

(D)…の場合には、接触時間 30~50分, V_2O_5 が10~5g, 反応温度250~290°Cで, $HgSO_4/V_2O_5$ $O_5=2$ の時が良収好率を示している。

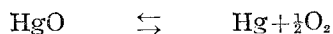
場合、触媒 10gのとき、最高収率(12%)を(XII)…反応温度 270~290°C, 接触時間 15分の場合、触媒 15gのとき、最高収率(18%)を、(VIII)…反応温度 250~260°C, 接触時間 50分の場合、触媒 20gのとき最高収率(9%)を示す。

第十図は硫酸第二水銀及び五酸化バナジウムの混合触媒の場合で、混合比と収率との関係を示す。混合触媒に関しては色々の条件について行えず、その中良好と思われる条件として、(C)…接触時間 30分, 反応温度250~260°C, V_2O_5 20g, $HgSO_4/V_2O_5=1/2$ の良収率を除いては、(A)(B)



IV 考 察 及 び 結 語

(1) 本実験では、 H_2SO_4 の濃度及び触媒の粒度にふれなかつたが、 H_2SO_4 の濃度は実験の途上蒸溜脱水により濃縮されることや、反応容器の膨大及び所要加熱時間の増大、また $HgSO_4$ 触媒を用いた場合、若干の水の存在で HgO と平衡状態⁶をなし、更に $300^\circ C$ 附近では HgO の解離圧が $760mmHg$ に近くなるので、次の平衡が前記に行われた反応温度範囲に於いて成立し、それが触媒作用の起因であらうと推察される。



- 6 J. W. Mellor. *Trea. Inorg. and Chem.*, 4, 969 (1929)
 G. B. Taylor and G. A. Hullet; *Journ. Phys. Chem.*, 17, 757 (1913)
 H. W. B. Rozzeboom; *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas.*, 6, 262 (1887)
 7 E. P. Schoch; *Amer. Chem. Journ.*, 29, 321 (1903)

各触媒による実験結果一覧表

HgSO₄ 触媒

(NoA)

実験番号 No.	H ₂ SO ₄ 95% gr.	Organic Bases gr.	Catalyst g	Reaction Temp (°C)	Reaction Time(min.)	Total Time (min.)	Copper-nicotinate % (Theor)
1	353	43	10	251~263	30	40	57.0
2	347	"	"	250~260	30	"	56.6
3	330	"	"	250~262	30	"	54.0
4	353	"	"	249~259	36	45	49.2
5	353	"	"	251~263	45	54	41.8
6	"	"	"	250~262	20	30	40.0
7	"	"	"	251~263	10	20	15.0
8	"	"	"	270~285	30	40	56.0
9	"	"	"	300~295	30	"	15.0
10	"	"	"	240~245	30	40	20.0
11	"	"	"	241~246	100	110	25.0
12	"	"	non	280~295	250	269	2.5
13	"	"	20	247~261	60	70	34.7
14	"	"	"	251~271	20	30	25.0
15	"	"	"	250~262	90	105	18.9
16	"	"	"	250~270	30	40	45.0
17	"	"	"	249~240	120	129	5.4
18	"	"	"	238~241	41	50	9.4
19	"	"	"	239~240	62	70	} Ca 5.0
20	"	"	"	238~240	20	30	
21	"	"	"	238~240	10	20	non
22	"	"	"	245~275	30	40	85.6
23	"	"	"	251~273	42	51	57.2
24	"	"	"	249~261	51	60	48.3
25	"	"	"	250~271	60	70	23.7
26	"	"	"	249~269	90	100	3.9

V₂O₅ 触媒

(NoB)

No.	H ₂ SO ₄ 95% gr	Organic Bases gr.	Catalyst gr	Reaction Temp (°C)	Reaction Time(min.)	Total Time (min.)	Copper-nicotinate % (Theor)
27	353	43	23	250~269	30	40	43.8
28	"	"	"	251~265	45	54	20.8
29	"	"	"	251~263	51	60	7.8
30	"	"	"	250~268	15	24	15.0

31	353	43	11	252~263	30	40	32.4
32	"	"	"	248~262	37	56	29.2
33	"	"	30	240~250	30	40	15.0
34	"	"	11	240~250	30	40	10.0
35	"	"	30	250~260	50	60	8.0
36	"	"	15	250~261	"	59	6.5
37	"	"	5	270~290	15	24	6.0
38	"	"	11	270~290	"	"	9.0
39	"	"	15	270~290	"	"	18.0
40	"	"	5	"	30	39	9.0
41	"	"	11	"	30	"	30.0
42	"	"	20	"	"	40	35.0
43	"	"	"	"	15	39	16.0
44	"	"	5	"	50	59	9.0
45	"	"	11	"	"	59	10.0
46	"	"	20	"	"	60	9.0

 $V_2O_5 + HgSO_4$ 触 媒

NoC

No	H_2SO_4 95% gr	Organic Bases gr	Catalyst gr V_2O_5 $HgSO_4$	Reaction Temp. (°C)	Reaction Time(min.)	Total Time (min.)	Copper-nicotinate % (theor)
47	353	43	5 5	247~260	30	40	28.7
48	"	"	10 10	250~261	30	40	32.6
49	"	"	10 20	249~260	32	41	37.1
50	"	"	5 10	247~260	30	40	35.0
51	"	"	10 5	247~260	"	"	20.0
52	"	"	5 20	248~262	"	39	30.0
53	"	"	20 5	252~260	"	40	45.0
54	"	"	20 10	252~261	"	"	46.0
55	"	"	20 20	250~262	"	"	45.0
57	"	"	20 5	252~262	50	59	30.0
58	"	"	20 10	"	15	29	17.0
59	"	"	20 20	270~290	30	40	40.0
60	"	"	20 5	"	50	60	35.0
61	"	"	20 10	"	15	24	10.0
62	"	"	10 5	"	50	59	17.0
63	"	"	10 10	"	"	"	30.0
64	"	"	10 20	"	"	"	33.0
65	"	"	5 5	"	"	61	15.0
66	"	"	5 10	"	"	"	32.0

67	"	"	5 20	"	"	"	31.0
68	"	"	20 10	"	30	40	42.0
69	"	"	20 5	"	30	40	36.0
70	"	"	10 20	"	"	40	38.0
71	"	"	10 10	"	"	"	22.0
72	"	"	10 5	"	"	"	21.0

又触媒の粒度は気相反応程度に厳密に行なわず、一応 50meshで行つたので、多少変化はあると思われる。

2)この反応ではキノリン酸、ニコチン酸及び、その分解物が生ずる訳であるが、ニコチン酸の回収の際、濃縮過程に於て、Skraup's Test⁸を行つたが、呈色反応を呈しなかつたので、キノリン酸がニコチン酸に附着していない様に思われる。

3)キノリン酸及びニコチン酸とその分解生成物との平衡状態について明らかにする事が出来なかつたのは、ニコチン酸銅の生成に相当時間を要するため厳密な条件を得る事が出来なかつた。本実験に当り、実験の一部を担当して戴いた堀内利基君に感謝の意を表す。

最後に御指導戴いた佐藤久次教授に感謝の意を表わす。

(日本化学会北海道地方大会函館にて発表。昭和28年11月)

(昭和29年6月19日受付)

⁸ H. Ley, C. Schwarte, and. O. Münnich; Ibid., 1924, 57, 349
Taylor and, Baker; Sidgwicks, Organic Chemistry of Nitrogen, (Oxford) 533 (1937)