



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	石炭タール中の窒素化合物の研究（第一報）：石炭タール鹽基の採取
Author(s)	伊藤, 光臣; Ito, Mitsuomi
Citation	北海道大學工學部彙報, 2, 111-127
Issue Date	1949-09-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40451">https://hdl.handle.net/2115/40451</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_111-127.pdf



# 石炭タール中の窒素化合物の研究 (第一報)

## 石炭タール 鹽基の採取

助教授 伊藤光臣

(昭和23年12月20日)

### Studies on the Nitrogen-Compounds in Coal Tar

(Recovery of the basic oils)

Mitsuomi Ito

#### Abstract

The recovery of basic oils from coal tar, especially the extraction of pyridine bases from crude benzol was studied. The sample coal tar was offered by the Wanishi iron works.

Based on the experimental results, some improvements were suggested on the commercial pyridine extraction method.

The contents of this report may be summarized as follows:

- 1) Crude pyridine recovered from the crude benzol was amounted 0.16%.
- 2) Crude pyridine contained 8% of the commercial product, which boiled below 140°C.
- 3) Fractional separation of pyridine bases from basic oil sulphates by partial addition of ammonia was advisable for industrial purpose. Impurities (neutral oils, polymers, sulfonated resinous products etc.) and the worthless high boiling bases first separated out as oily layer by partial neutralization. After the removal of these substances, perfect neutralization was conducted to obtain crude pyridine. This stepwise separation could reduce the amount of crude mass to be treated in the following purification.
- 4) The use of ammonium sulphate as the preliminary dehydrating agent was recommended by the author. By so doing, the consumption of sodium hydroxide could be diminished to 30% of the usual amount.

#### 目 次

I. 緒 言	112
II. 概 説	112
III. ガス軽油よりピリジン系鹽基性油の採取	115
1) 抽 出	115
2) 鹽基性油の回收	115
3) 精 製	117
IV. 採取に對する考察	119
V. 脱水剤の検討	120
VI. 不純物の除去	123
VII. 部分置換による高沸點鹽基の分離	123
VIII. 總 括——結 語	126

## I. 緒 言

石炭タール成分の研究は非常に古くより行はれて居り、現在に至るまで知られたる成分丈でも200種程度<sup>1)</sup>に上つて居る。其等の成分は有機合成化学は勿論、總ゆる化学工業に對して甚だ重要なものであることは論を俟たない。然し乍ら工業的に生産されて居るものは僅かに十數種に過ぎず、幾多の有用成分が未利用の儘低廉なる製品として燃料、塗料、防銹劑等に用ひられて居る現状である。就中有機合成原料として、又溶劑として極めて重要なピリヂンを含む鹽基性油の生産は殆んど行はれて居らず、僅かに日鐵八幡製鐵所に於いて採取せられて居るが23年度9月の生産實績は僅か純ピリヂン0.1t<sup>2)</sup>と云ふ狀況である。その他の工場にては既成工業にも拘らず殆んど検討を加へられず、諸種の隘路に妨げられて手をつけ兼ねて居る狀況である。多くの石炭資源を有する本道に於いて乾溜工業の多角化としてタール中の有用成分の完全利用を是非共必要とする現在、筆者は日鐵輪西に於いて行はれたタール鹽基の採取試験と並行してその検討を行ひ、若干の結果を得たので未だ試験研究の域を出でざるもこの機會に發表する次第である。

## II. 概 説

石炭の高温乾溜副産物中に於ける鹽基性油は殆んど含窒素化合物であるが、それを分類するとアンモニヤ、ピリヂン、キノリン、アクリヂン及びそれらの同族體、メチルアミン、アエリン等の脂肪族及び芳香族第一級アミンであつて、この他に含窒素化合物として微量のシアン化物、アンモニウム化合物等の他、第二級アミンで寧ろ弱酸性を有するピロール、インドール、カルバゾール及びそれらの同族體が含まれて居る。

之等の含窒素化合物中アンモニヤはガス液中にアンモニヤ水として分離される他、ガス中に含まれるものは、アンモニヤ飽和器に於いて硫酸アンモンとして回収されて居ることは周知の事である。第一級及び第三級アミンの鹽基性油はタール、ガス、ガス液、ガス輕油中に分配され、タール各溜分並びにガス輕油中の鹽基性油は夫々酸性油を抽出後酸處理によつて回収することが出来、又ガス及びガス液中の鹽基性油は一部ガス輕油中に、一部硫安母液中に、且微量不純物として硫安中に含まれ前記のものと略同様手段にて回収を行ひ得る。弱酸性を示す第二級アミンのピロール、インドール類<sup>3)</sup>は夫々の沸點附近のタール溜分よりアルカリ熔融により回収され、カルバゾール類は粗アンストラセン<sup>4)</sup>よりアルカリ熔融により分離される。其の他の微量成分は水洗滌並びに脱硫行程に於いて除去されて居る。

此處で筆者の目的とするのは第三級アミンとして、主として輕油、中油、硫安母液等に含まれ

1) 有機化学の進歩、第6輯、P. 186.

2) 商工省調査.

3) R. Weißberger: Ber. 43 (1910), 3529.

4) Graebe: Ann. 202 (1880), 22.

第 一 表<sup>5)</sup>

Nitrogenized Compounds		Formula	m.p. °C	b.p. °C
I. Basic	Ammonia .....	NH <sub>3</sub>		
	Methyl amine, ethyl amine etc. ....			
	Anilin .....	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	-8	182
	Toluidines .....	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	.....	197~199
	Pyridine .....	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Liquid	115.5
	<i>α</i> -Picoline .....	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	"	129.5
	<i>β</i> -Picoline .....	"	"	143.5
	<i>γ</i> -Picoline .....	"	"	142~144
	<i>αα</i> -Lutidine .....	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	"	142
	<i>αβ</i> -Lutidine .....	"	"	162~163
	<i>αγ</i> -Lutidine .....	"	"	157
	<i>αβ<sub>1</sub></i> -Lutidine .....	"	"	(?)
	<i>βγ</i> -Lutidine .....	"	"	163.5~164.5
	<i>ββ<sub>1</sub></i> -Lutidine .....	"	"	169~170
	<i>γ</i> -Ethylpyridine .....	"	"	164~166
	<i>αγ<sup>α</sup></i> -Collidine .....	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	"	171~172
	<i>α<sup>1</sup>βγ</i> -Collidine .....	"	"	165~168
	Parvoline (?) .....	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	"	188
	<i>αβγβ<sup>1</sup></i> -Tetramethyl pyridine .....	"	"	232~234
	Coridine .....	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N	"	211
	Rubidine (?) .....	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N	"	230
	Viridine (?) .....	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N	"	251
	Leucoline (Quinoline) .....	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	"	239
	Isoquinoline .....	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	28	236
	Chinaldine ( <i>α</i> -Methyl quinoline) .....	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	Liquid	238~239
	Eridoline ( <i>γ</i> -Methyl quinoline) .....	"	"	252~257
	Cryptidine (Dimethyl quinoline) .....	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N	"	274
Tetracoline (?) .....				
Octacoline (?) .....				
Acridine .....	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	107	above 360	
2-Methyl acridine .....	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N	134		
4-Methyl acridine .....	"	88		
2,4-Dimethyl acridine .....	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N	71		
Hydro acridine .....	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N	107		
II. Not Basic	Indol .....	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	52	253~254
	Pyrrrol .....	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	Liquid	153
	Ammonium cyanide .....	CN-NH <sub>2</sub>		
	Methylic cyanide (acetnitrile) .....	CH <sub>3</sub> -CN	"	79
	Benzonitrile .....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	"	191
	Methylic isocyanide .....	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	"	59.6
	Carbazol .....	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N	238	355
	Phenyl <i>α</i> -naphthyl-Carbazol .....	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N	225	above 440
	Phenyl <i>β</i> -naphthyl-Carbazol .....	"	230	
	Ammonium Sulphide .....	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S		
" Sulphocyanide .....	(NH <sub>4</sub> )NCS			
" Chloride .....	NH <sub>4</sub> Cl			

5) Lunge: Coal tar and Ammonia Part I, P. 206.

るピリジン系鹽基性油である。

ピリジン及びその同族體は石炭タールに於いて石炭酸等の酸性油と化學的結合<sup>6)</sup>を形成して概ね 180~190°C 附近に蒸溜されるものと、一方水分と共沸<sup>7)</sup>により 92~98°C で溜出されるものがあり、従つてタール輕油及び中油とガス液、ガス輕油等に主として含まれる。その含量は試料により一様ではないが、タール中に 0.05~0.1%、輕油中に 1~3%、中油に 5% とされて居る。好例とは云へぬが参考として獨逸の 1 例を示すと、Gas 量で 280,000 m<sup>3</sup>/kg の能力を有するコークス爐<sup>8)</sup>に於いて

總鹽基性油量	63 kg/Tg	100%
タール中に	23 kg/Tg	35.5%
ガス液中に	35 kg/Tg	55.5%
ガス輕油中に	5 kg/Tg	8%

更にガス液中のアンモニヤを飽和器にて回収して

殘廢液中に	3.8 kg/Tg	10%
硫安母液中に	1.6 kg/Tg	4.5%
硫安中に	0.5 kg/Tg	1.2%
廢ガス中に	2.8 kg/Tg	80%
計		95.7%

現在普通の乾溜工場にてはガス液はアンモニヤを追い出して飽和器に送り、乾溜ガスと共に廢ガスはベンゼン吸収塔に送られて居る。従つてこの廢ガス中の鹽基性油は大部分硫安母液及びガス輕油に吸収せられるものと思はれる。吾邦の乾溜工場に於ける定量のデータは無きため分配状況は不明であり、且、石炭中の窒素が如何なる形で乾溜生成物中に分配されるかは、石炭の質と乾溜條件により決定出来ぬ問題であると考へられる。此の鹽基性油の回収に當り先づ分布を知ることが第一の眼目ではあるが、諸種の惡條件のため未だ斯かるデータを發表し得ぬ事は甚だ遺憾である。

従つて現在乾溜工場で當面の緊急的需要に對し輕質鹽基性油を先づ生産すべく、タール輕油、ガス輕油を原料として生産を行はれんとされて居ることは尤なことであり、更に發展して完全なる分離に至るのが止むを得ぬことと思はれる。且本研究に於いてもピリジンの含量最も多いと考へられるガス輕油について鹽基性油採取の實驗を行つた所以である。

今簡単に鹽基性油の回収の概要を述べると、脱酸せる原料について計算量の硫酸を用ひて硫酸ピリジン鹽となし酸層に抽出し、これをアルカリにて分解して硫酸を硫酸アルカリとして残し、それによつて鹽析せられたる鹽基性油は上部に分離せられる故分液して含水粗鹽基とする。この含水粗鹽基は脱水して目的の製品に應じて蒸溜を行ひ分溜して精製す。

6), 7) Lange: Coal tar and Ammonia, Part. II, P. 846.

8) Krempt, R. Räder: Die Chemische Fabrik, 1940, Nr. 4 [S. 65~68].

タール製品臨時日本標準規格第356号\*によると、純ピリデン並びに工業用ピリデンは次の規格に合格することを要す。

第 二 表

純 ピ リ デ ン			
比 重 (15/4°C)	0.980 ~ 0.990		
分 溜 試 験	112~117°C の間に 95% 容量以上溜出すること		
澄 明 度 試 験	蒸留水を以て 5 倍に稀釋したるとき澄明なる事		
色 相	無色乃至淡褐色		
工 業 用 ピ リ デ ン			
	一 號	二 號	三 號
分 溜 試 験	14°C	160°C	200°C
90%容量以上溜出温度			
水 分	10%容量以下	10%容量以下	10%容量以下
鹽基分(脱水試料に付)	96%容量以上	96%容量以上	96%容量以上

### III. ガス軽油よりピリデン系鹽基性油の採取

ベンゼン吸収塔にて回収せられたるガス軽油を試料として、ピリデン系鹽基性油の回収について日鐵輪西製鐵所乾溜工場に於いて行はれた試験結果に基いて各工程の説明と検討を行ふ。

#### (1) 抽出作業

酸の種類として安價にして入手し易き硫酸を用ひることは當然である。硫酸の濃度はスルホン化油又は重合油等の生成を出来る丈除き且比重の差を利用して分離を容易ならしめるため 30°Be の硫酸を用ひ、豫め定量によつて定められた鹽基性油 (0.8%) に對して



の反應式に従ひ、計算量を加へ、攪拌静置後分離する。この試験にはベンゼン硫酸洗滌器を利用された(第三表参照)。

#### (2) 鹽基性油の回収

ピリデン鹽基の硫酸鹽をアルカリにて分解し、硫酸をアルカリ鹽として中和するのであるが、此の際のアルカリとしては生石灰等が考へられるが相當の發熱を起し、且生成物が器壁等に附着析出し分離に困難を生ずるのみならずその處理に手數がかかる。此れに比較してアンモニアガスを液安ポンベより用ひる場合比較的高價なるも、硫酸アンモン溶液となつてアンモニア飽和器に送れば兩者共完全に回収されるのみならず後に述べる脱水作用、完全溶解等に依り處理も容易で利用價値が高い。アンモニアガスを硫酸ピリデン分解槽の底部より泡出せしめ硫酸を中和する。

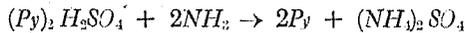
\* 昭和 23 年タール製品の規格改定されたるも本實驗實施中の規格にて發表す。

第三表 抽出試験

No.	軽油 ton	作業 温度 °C	硫酸 (比重1.26) m <sup>3</sup>	硫酸ピリヂン			攪拌 時間 min	静置 時間 hr.	收率 %
				容 量 m <sup>3</sup>	比 重	重 量 kg			
1	(13,536)	20	(0.166)				20	3	
2	14,880	24	0.183	0.470	1.210	568.7	〃	〃	
3	(15,160)	〃	(0.186)				〃	30	
4	13,271	22	0.163	0.375	1.225	459.4	〃	18	
5	14,577	23	0.179	0.578	1.080	624.2	〃	〃	
6	13,695	〃	0.168	0.257	1.100	282.7	30	〃	
7	14,885	〃	0.183	0.282	1.140	321.5	〃	4	
8	14,135	24	0.184	0.113	1.220	137.9	〃	24	
9	14,507	23	0.178	0.264	1.180	311.5	〃	3	
10	12,521	24	0.150	0.280	1.150	322.0	40	24	
11	14,460	〃	0.178	0.222	1.200	266.4	〃	3	
12	13,940	12	0.164	0.282	1.200	338.4	30	4	
13	13,320	〃	0.163	0.263	1.180	310.3	40	18	
14	13,911	15	0.172	0.207	1.200	248.4	〃	3	
15	13,911	〃	0.172	0.246	1.200	294.0	〃	18	
16	14,880	11	0.182	0.250	1.200	300.0	〃	3	
17	13,320	13	0.163	0.207	1.160	240.1	〃	18	
18	14,577	10	0.179	0.207	1.150	238.1	〃	〃	
19	14,361	4	0.177	0.207	1.150	238.1	〃	2	
20	14,027	3	0.172	0.207	1.180	244.3	〃	3	
21	12,957	6	0.163	0.320	1.160	371.2	〃	18	
計	266,144		3.273	5.237		6,117.2			2.3

第四表 鹽基性油の回收

No.	硫酸ピリヂン			アンモニヤ		含水粗ピリヂン			ア モ ニ ヤ %	含水粗 ピリヂン %	中和時間 hr.
	容 量 m <sup>3</sup>	比 重	重 量 kg	容 積 増 加 量 m <sup>3</sup>	重 量 kg	容 量 m <sup>3</sup>	比 重	重 量 kg			
1	0.375	1.15	431.25	0.028		0.188	1.10	206.8		48.0	27
2	0.282	〃	324.30	0.019		0.133	〃	124.3		38.3	25
3	0.375	〃	431.25	0.038		0.132	〃	145.2		33.6	7.5
4	0.470	〃	540.50	0.056		0.169	〃	185.9		34.4	8.0
5	0.282	〃	324.30	0.033		0.113	〃	124.3		38.3	5.0
計	1.784	〃	2051.60		200	0.715	〃	786.5	10.0	38.5	



硫酸が中和されるに従ひ、ピリジン鹽基は水層に溶解する硫酸アンモンにより鹽析され遊離して上層に分れ、分解反應の経過並びに終點はピリジン臭並びにアンモニヤ臭が發するに至つて判別せらる。硫酸の溶解度は 42.2/10°C, 50.8/100°C にて、結晶を析出するに至らず、その儘底部より分離し得る。使用に要したアンモニヤの量は硫酸ピリジン溶液の約 10% である。斯くして分離回收せられたるピリジン鹽基は未だ相當に含水せるもそのまま硫酸ピリジンに對して 4) % vol, 輕油に對して 0.72% vol の收率を示して居る (第四表參照)。

### (3) 精 製

斯くして得られたる含水粗ピリジンについて第一次の蒸溜を行ひ 140°C 迄をとり、粗ピリジンとして爾後の脱水精製行程に移す。

第五表 第一次蒸溜

No.	含水粗ピリジン /	初溜温度 °C	全溜出量 /	粗ピリジン /	全溜出量 %	粗ピリジン %
1	66.6		21.5	16.0	32.3	24.0
2	54.6	90	15.5	15.2	28.4	27.8
3	57.2	92	18.3	10.8	32.0	18.8
4	61.7	85	34.9	12.2	56.6	19.7
5	64.2	85	17.3	13.3	27.6	20.7
6	66.6	85	16.0	13.0	24.0	19.5
7	83.3	93	37.2	16.9	44.7	20.2
8	66.6	92	17.7	13.8	26.8	20.7
9	59.4	95	22.0		37.2	
10	73.6	95	29.7		40.4	
計	653.8		230.1	111.2	平均 35.2	平均 21.4

第五表に於いて初溜 92°C 以下の溜分は特に水分と共沸によるベンゼン、ナフタレン等の中性油分なることが認められた。ピリジン及びその同族體は周知の如く水分と約 42%, 即ち 3 分子の水との共沸混合物を作り、92~93°C より鹽基性油は溜出し始める。第五表に於いては 140°C 迄の溜分をとりて粗ピリジンとせるも、若し前記中和分解操作に於いて充分なる脱水能力を有せざるアルカリを用いたる場合には含水粗ピリジンには 50% 以上の水分を含む故に、第一次蒸溜に於いて沸點 140°C 以下の鹽基性油、即ち  $\alpha$ -ピコリンまでは 100°C 以下にて全部溜出し、100°C にて蒸溜を止むれば含水量 50% 迄の粗ピリジンを得べく若干の脱水を行ひ得ることとなる。又第五表に於ける全溜出量は 140°C 迄に溜出せる全量であるが、靜置するに著色すると共に 2 層に分れて来る。この時の上層を以つて粗ピリジンとして居るのである。

此の實驗値には或る程度疑問の點が含まれ、蒸溜狀況が詳かでないのと、分析を充分に行はれ

て居ない爲究明出来ぬが、実験室的検討した結果は、アンモニア性水と共沸により溜出せる中性油層とに鹽基性油が分配して2層を形成した結果と思はれる。従つて蒸溜の際には共沸中性油層は除くべきであることは明らかである。

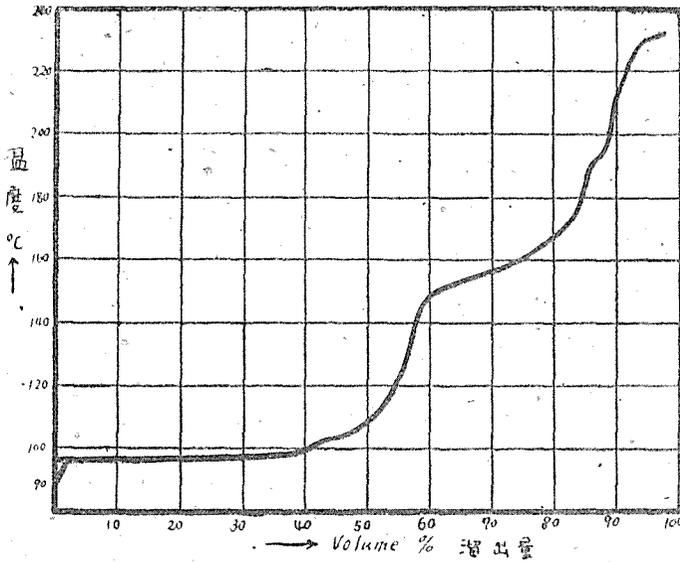
斯くして得たる粗ピリヂンは含水粗ピリヂンの平均 21.4% にして尙 40% 程度の含水を示す。依つてこれについて脱水を繰返し精溜して精製する。脱水は固型苛性ソーダを用ひるのが常法であり、苛性ソーダ溶液の比重 1.15 以上のものには殆んどピリヂンは溶解せず、又比重 1.4 以上になると粘度を増して遊離鹽基との分離が圓滑に行かぬ爲に、表に出て居る如く脱水の結果 23~35%、比重 1.25~1.35 に留むる如く行つたのである。

脱水は幾度にも分けて行ふことにより効率よく、蒸溜は精溜塔を用ひなかつた爲脱水蒸溜を繰返へすことにより 140°C 以上を除去し、第四次の蒸溜にて初溜 112°C 以上となり依つて製品とした。試料別に行つた実験結果は第六表に示される。

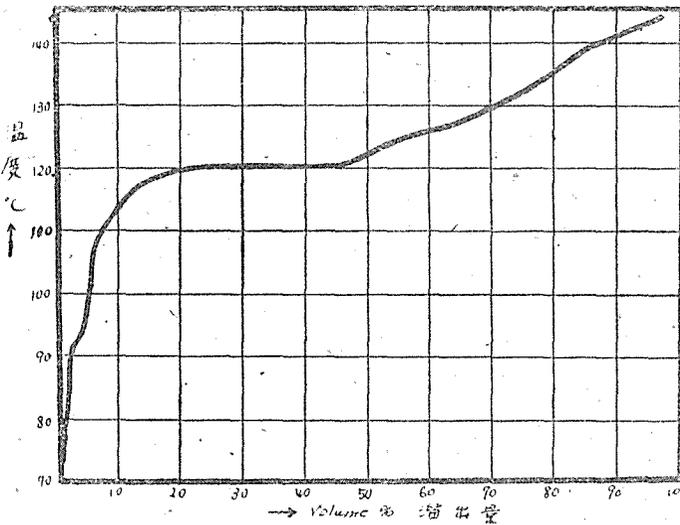
第六表 脱水精製

		試 料					
		1	2	3	4	5	6
粗ピリヂン	cc	1000	1000	1000	4000	1000	1000
(比重)		(1.03)	(1.01)	(1.02)	(1.02)	(1.02)	(1.04)
第一次脱水苛性ソーダ使用量	g	100	110	100	100	100	100
(NaOH 溶液比重)		(1.33)	(1.33)	(1.35)	(1.25)	(1.23)	(1.27)
脱水後鹽基量	cc	750	750	830	640	700	730
第二次蒸溜初溜温度	°C	95	97	94	94	94	90
溜出鹽基量 (~140°C)	cc	275	360	415	280	365	455
第二次脱水苛性ソーダ使用量	g	17	100	40	60	40	40
(比重)		—	—	(1.31)	(1.41)	(1.37)	(1.35)
脱水後鹽基量	cc	230	240	320	180	280	360
第三次蒸溜初溜温度	°C	98	108	95	103	99	95
溜出鹽基量 (~140°C)	cc	140	100	200	75	180	255
第三次脱水苛性ソーダ使用量	g	17	4	32	10	15	41
脱水後鹽基量	cc	95	95	155	67	155	130
第四次蒸溜初溜温度	°C	116	115	113	117	118	100
溜出鹽基量 (製品) (工業用 一號ピリヂン)	cc	81	83	137	52	81	100

粗ピリヂン並びに工業用一號ピリヂン蒸溜試験の結果は第一圖及び第二圖に示される。



第一圖 粗ピリジン蒸溜曲線



第二圖 工業用一號ピリジン蒸溜試験

#### IV. 採取に對する考察

上記試験より現在の一般工場事情として隘路となるべき點を考ふるに、第一に、脱水劑として多量の苛性ソーダを用ふることである。これに對しては生成した苛性ソーダ溶液を濃縮して再度の使用を考へることになるが、段々に空中の  $CO_2$  を吸ひ  $Na_2CO_3$  となる許りでなく、そのため濃縮釜を要し、且熱源に大きな損失を伴ひ、アルカリ入手難の今日不經濟なことである。従つて若しその溶液の儘他に流出出来れば最も都合が良いのである。幸なことにタール工場に於いては必ず酸性油

をも回収する故にそのまま、或ひは水蒸氣にて含有鹽基を追ひ出して酸性油抽出に用ひることが出来るのである。然しアルカリは相當多量になり、必ずしも常に脱酸に廻せぬ場合が出来る場合には、代用すべき脱水劑を探ることが問題となるのである。

次に不純物の混入であるが、前記試験中にも見らるる如く中性油の機械的な混入は又或る程度止むを得ず、更にタール輕油或ひは中油を原料とせる場合には相當量の中性油、特にナフタレン、アントラセン等の固型油が懸濁となつて混入することが多く、斯かる際には前記の如く單に脱水蒸溜では中性油は除去し得られない。従つて製品特に純ピリヂンを生産するためには重大な支障となるわけである。これに對しては精製蒸溜に移す前に除去することを考ふべきである。

今一つの問題は前記結果より分る如く、抽出物に對して製品の歩止りが餘りに小なることである。従つて脱水精製を行ふべき處理量が多くて装置の容量が大なることを要し、その割に製品の量の少ないことも甚だ不經濟なことである。これに對してはなるべく低沸點鹽基のみを抽出するか、或ひは精製工程前に然るべき處理をして不必要な分を除去し得れば良いことになる。

此等の二、三の隘路に關して検討を加へ、次節以下に發表する如き結果を得た。

## V. 脱水劑の検討

ピリヂン鹽基の脱水は、苛性アルカリによつて容易に行はれることは既に述べたことであるが、所謂結晶水の如く限定されたる量でなく且非常に多量に存在するものなる故化學的な脱水力を有するものは必要でない。従つて脱水劑として用ひられる條件を列記すると次の如きものが考へられる。

1. 鹽基性油と反應せざる事
2. 溶解度が大なる事
3. 水溶液に對する鹽基の溶解度が脱水劑の濃度に比して可及的小なる事
4. 脱水劑の回収又は處理が容易で、損失の小なる事
5. 脱水に於いて發熱量小なる事
6. 比重の差が充分にして分離の容易なること
7. 廉價にして入手容易なる事

但し脱水力が試料の含水量によつて異なる問題が起るが、この場合非常に多量にある水分の脱水であつて根跡の水分と云つたやうな場合、即ち純ピリヂンを生産する場合の脱水劑の探究は自から又別な問題である。斯かる場合には酸化バリウム、生石灰、その他の化學的に水加反應を起すものや苛性アルカリを繰返して用ひるか、又は多少の損失をも見越して含有水分の電解等も考へられる<sup>9)</sup>。因にピリヂンに於いては金屬ナトリウムは用ひることが出来ない。これはナトリウムによりピリヂンが重合して綠色粘稠なデピリデルアルカリ化合物<sup>10)</sup>  $Na-N \langle \text{ } \rangle = \langle \text{ } \rangle N-Na$  が生ずるからである。

9) I.C.S. (1908), P. 538.

10) Sidgwick's: Organic Chemistry of Nitrogen, P. 537.

筆者は先に食鹽によつて鹽析を行ひたる結果、脱水力充分ならざるも相當に水分を分ち得ることを知つた。従つて前記條件より考へて無機鹽を試みて大體次の如き結果を得た。

試料	ピリヂン鹽基 (~140°C)	50 g
	水	50 g
	温度	室温 13°C

結晶により溶解速かならざるものあり、これらに對しては加温し、室温に迄放冷す。

第七表 無機鹽の脱水試験 (I)

條 件	試 料						
	NaCl	KCl	NaNO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub> (4H <sub>2</sub> O)	KNO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
使用量 (g)	13	13	23	16	25	37	21
脱水量 (g)	35	38	37	32	33	38	38
試料濃度 %	26.4	25.5	35.3	32.8	43.2	49.4	36.0
試料溶解度	26.39/20°C	25.6/20°C	45.4/15°C	33.2/32.5°C	53.5/40°C	73.6/0°C	42.2/10°C

第七表によつて見ると大體一樣なる脱水量を示し、然もその際の試料の濃度は溶解度の略80~90%を示して居る。これより考へるにその脱水力は皆一種の鹽析作用で、寧ろ溶解度の小なるものは脱水力大なる感じを受けるのであるが、實驗によると溶解度の小なるものは脱水の結果試料濃度が低く鹽基を溶解する可能性が大となる結果になつて居る。又一面結晶により溶解速度が遅い點もあり、比重の點でも分離に困難を感じるものもある。

更に30%程度の含水ピリヂン鹽基に對し、同量の試料による實驗を行つた結果、第八表に擧げた如き結果を得た。

第八表 無機鹽の脱水試験 (II)

試料	粗ピリヂン	30 g	
NaOH による脱水試験結果		含水量 (33%) 10 g	
脱水劑	使用量 g	脱水量 g	状 況
NaOH (1回目)	5	8	これにて略含水量10gとす
NaOH (2回目)	2	2	
NaCl	2	2.5	0.5 g 未溶解, 分離不完全
KCl	2	0	溶解不完全にて分離不能
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	2.5	0.5 g 未溶解, 分離不完全
NaNO <sub>2</sub>	2	0	全部溶解するも鹽析せず
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	4	鹽析容易, 分離容易
CaCl <sub>2</sub>	2	0	全部溶解するも分離不能

斯かる溶解度の夫々異なるものに對して一樣なる試験は餘り比較にはならぬが、第八表にては (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が優秀なる成績を示す。即ち含水量小なるに從ひ溶解度少なるものは溶解度に相當する脱水を行ひ得ず、又溶解度大なるものは逆に鹽基を鹽析し得ざる結果となつて居る。

上記2表にて脱水力を云々するは早計なるも、前記諸條件に照らし硫酸アンモンは乾溜工場に於ける副産物として必ず生産されるものであり、入手は容易、然も使用

後溶液は飽和器に送り再び回収され特別に回収装置を要せず、諸種の點より有利なる條件を備ふ。従つて硫酸アンモンを用ひることに依つて苛性アルカリを代用せる實驗を行つた。

先づ第一次蒸溜溜分に對し  $KOH$  と  $(NH_4)_2SO_4$  との脱水を比較するに (第九表) の如き結果を得た。

第九表 脱水比較試験

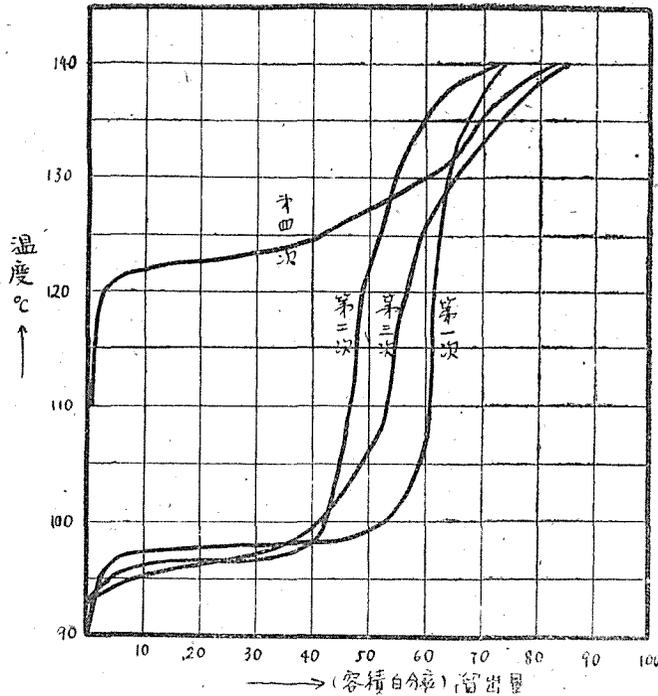
試料	第一次蒸溜溜分 (92~190°C)	
	200 g	含水量 50%
	$KOH$	$(NH_4)_2SO_4$
使用量	50 g	50 g
水層 (比重)	147 g (1.2756)	132 g (1.2132)
ピリヂン層 (比重)	101.5 g (0.9774)	116 g (0.9887)
脱水量	97 g	82 g
脱水%	97%	82%
脱水力	100%	84.5%

即ち 50% 含水量程度の場合は同量の硫酸で 84.5% の脱水力を有す、従つて少くとも第一次脱水の苛性アルカリを節約し得ることになる。

精製工程に當てはめると第一次、第二次迄は苛性アルカリの代用を行はしめ、最後の脱水を苛性アルカリを用ひて約 70% の節約を行ひ得た。次に硫酸アンモンを用ひた脱水精製試験 (第十表、第三圖) に示す。

第十表 粗ピリヂン脱水精製

	蒸溜	脱水		
第一次	試料 粗ピリヂン	15 kg	試料 140°C 以下溜分	800 g
	初溜	78°C	脱水劑 $(NH_4)_2SO_4$	200 g
	92°C 以下溜分	20 cc	鹽基層	503 g
	92~140°C	990 cc	水層	495 g
	140°C 以上溜分	440 cc		
第二次	第一次脱水後鹽基	503 g	第二次蒸溜 140°C 以下溜分	370 g
	初溜	90°C	脱水劑 $(NH_4)_2SO_4$	50 g
	140°C 以下溜分	370 cc	鹽基層	330 g
	140°C 以上溜分	720 cc	水層	82 g
第三次	第二次脱水後鹽基	330 g	第三次蒸溜 140°C 以下溜分	286 g
	初溜	92°C	脱水劑 $(NH_4)_2SO_4$	10 g
	140°C 以下溜分	286 cc	鹽基層	269 g
	140°C 以上溜分	26 cc	水層	19.8 g
第四次	第三次脱水後鹽基	208 g	$(NH_4)_2SO_4$ 脱水後	269 g
	初溜	100°C	脱水劑 $KOH$	50 g
	140°C 以上溜分 (製品)	180 g	鹽基層	208 g
	140°C 以下溜分	23 g	水層	100 g



第三圖 精製蒸溜曲線

## VI. 不純物の除去

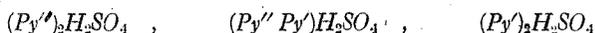
硫酸ピリヂンを直ちに  $NH_3$  に依つて分解すると、機械的に混入される懸濁の他若干溶け込む所のベンゼン及び重合物質その他スルフォン化物等が混入される。前記せる如く含水粗ピリヂンを蒸溜する際、水及びピリヂンの共沸點  $92^\circ C$  以下の溜分があることがこれを物語り、且前掲第二圖の一號ピリヂンの製品にすら精溜により  $70^\circ C$  の初溜を見る。懸濁せる分は或る程度迄蒸氣コイル等にて加温することによつて分離し得るが完全は期し難い。此れに對し硫酸ピリヂンを濃縮することにより若干分離出來、更にアンモニヤにて部分中和を行ひ最初に析出する不純物を除く方法が文献<sup>1)</sup>に見られた。此れを試験するに最初 2% の不純物を定量し得た試料について 0.01% 迄減少し得ることが出來た。この實驗は試料を鹽酸に溶解し、エーテルに中性油を移行しエーテルを蒸溜により追ひ出すことによつて定量した。

## VII. 部分置換による高沸點鹽基の分離

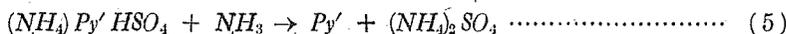
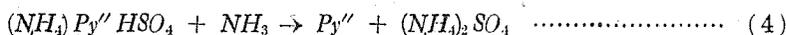
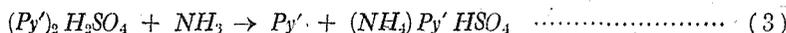
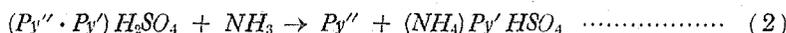
前記せる如く粗ピリヂンに比較して製品たるべき收量が僅少なことは企業價値を低め、事前處理により精製の歩止りを上げ得ることが目的である。此の爲前記不純物除去の際に多少の不溶性

1) Lange: Coal tar and Ammonia. P. 898.  
Ger. Ps. 34947, 36372.

高沸点鹽基性油が析出することに著目し、更に鹽基性油の性質、即ち高沸点になるに従ひ水に對し溶解難くなる第三級アミンの特性<sup>12)</sup>等を考察する事により次の如き試みを行つた。即ち前節の  $NH_3$  による部分析出を更に擴張して鹽基の析出を數回に分ち蒸溜試験を行つてその沸点範圍を調べた。それによつて明らかに高沸点溜分が先に析出することを認めた。今此の結果の反應機構を考ふるに高沸点溜分(コリデン、バルボリン等)を  $Py''$  とし、低沸点溜分(ピリデン、ピコリン等)を  $Py'$  とすれば硫酸ピリデンは次の形で示すことが出来る。



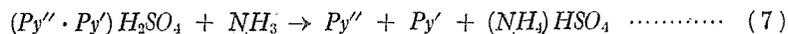
従つて是等の分子を  $NH_3$  にて分解する反應機構は前記結果より次の如く考へられる。



即ち高沸点鹽基は低沸点鹽基より先に分離される。(3)と(4)の反應が何れが先に行はれるかは簡単に推定されないが、若し鹽基の鹽基度の強弱が因子なれば(4)が(3)より先に行はれることも豫想される。

鹽基性油の酸との反應活性を見るに、低沸点鹽基は高沸点鹽基に比し遙かに活性であることから考へると、確かに高沸点鹽基の方が鹽基度が弱い事が豫想されるが、Ingoldの電子理論的に考へるとメチル基はその感應効果の陽性的性質より考へて、 $\alpha, \gamma$ 等の位置にメチル基のある場合はピリデン自體より鹽基度が高いことになる。従つて構造の知れた鹽基性油については前の結論は反對となるが、構造不明なものや側鎖の長いものについては必ずしも上記理論は當てはまらないのではなからうか。又一方水に對する親水性から見ると(第十一表)に擧げた如く、高沸点鹽基程溶解度が小となり鹽となつて始めて水溶性になる事を考へれば、必ずしも前記反應式が(1)より順に行はれずとも遊離せる鹽基は親水性の小なるもの、即ち高沸点鹽基より先に析出することがうなづけることと思ふ。

上記の如き考へより鹽基性油を全部分離するに要する  $NH_3$  量は、中性硫酸アンモン  $(NH_4)_2SO_4$  としての當量を要する筈であるが、次の實驗に依ると酸性硫酸アンモン  $(NH_4)HSO_4$  に相量する  $NH_3$  量にて殆んど大部分析出する。この反應機構は理論的には明確なる説明は出来ないが、次の如き反應が行はれると考へざるを得ない。



12) Sidgwick: Organic Chemistry of Nitrogen, P. 521.

第十一表 鹽基性油性質表

Pyridine Homologues	Boiling Point °C	Specific Gravity	Solubility in water	Azeotropism with water
Pyridine	115.2~115.3	0.9776 (25/4)	Perfect soluble	42% 93.0°C/767 mmHg
2-Methyl Pyridine ( $\alpha$ Picoline)	128~129	0.9404 (25/4)	„	48% 93.5°C/753 mmHg
3-Methyl Pyridine ( $\beta$ Picoline)	143.8	0.9613 (25/4)	„	61%
4-Methyl Pyridine ( $\gamma$ Picoline)	144.2~145	0.9742 (4/4)	„	
2,4-Dimethyl Pyridine ( $\alpha$ , $\gamma$ -Lutidine)	157~159	0.938 (4/4)	very soluble	
2,6-Dimethyl Pyridine ( $\alpha$ , $\alpha^1$ -Lutidine)	142~143	0.942 (0/4)	Perfect soluble	
3,4-Dimethyl Pyridine ( $\beta$ , $\gamma$ -Lutidine)	163.5		„	
2-Methyl-4-ethyl Pyridine ( $\alpha$ Collidine)	179	0.927 (16/4)	soluble	
4-Methyl-3-ethyl Pyridine ( $\beta$ -Collidine)	198	0.936 (22/4)	insoluble	
2,4,6-trimethyl Pyridine ( $\gamma$ -Collidine)	171~172	0.917 (22/4)	soluble	
2,4-diethyl Pyridine ( $\alpha$ Parviline)	188~189	0.986 (22/4)	insoluble	
2,4,5,6-tetramethyl Pyridine ( $\beta$ -Parvoline)	220		„	

(6), (7), (8) の3式中少くとも (6), (7) は先に行はれると思ふ。これは溶液の濃度が原因ではないかと考へられる。

今上記の考へに基いて高, 中, 低, 沸點溜分をとり混合して試験するに

200°C 以上溜分	(Py''')	平均分子量	129	50 g
160~190°C 溜分	(Py'')	„	118	50 g
125~135°C 溜分	(Py')	„	93	50 g

試料、(Py''' + Py'' + Py') 平均分子量 110 ..... 150 g

但し低沸點溜分は純ピリジン不足のためピコリン溜分を以つてした。この試料を完全に溶解するに要した硫酸は 30°Bé-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で 245 g (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 89 g), 更に置換中に硫酸アンモンの結晶の析出するを防ぐため水 50 g を加へた。NH<sub>3</sub> gas を底部より吹き込み重量の増加にて3段階に分け, 分離秤量すると次の如くなる。

	重量増加量 (g)	析出物 (g)	
第 1 回	5	39	(A)
第 2 回	7	70	(B)
第 3 回	6	47	(C)
計	18	156	

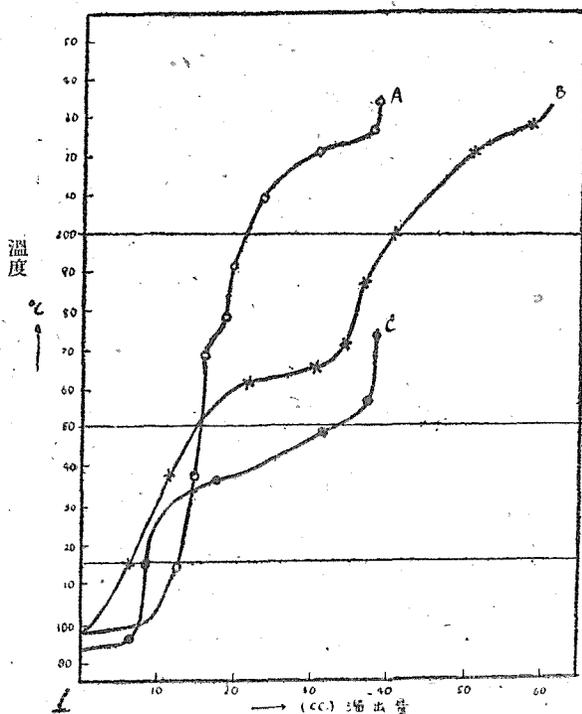
即ち鹽基性油約 1.5 mol に對し硫酸約 1 mol で稍過剰の硫酸を要し, 又鹽基を置換するために 1 mol の NH<sub>3</sub>, 即ち硫酸に對しては 1/2 當量で済んだ結果である。但しこの反應は加熱又は冷却を行はずに行つた。

この各段階析出物について蒸溜試験を行つた結果第四圖の如くなり, 溜分に分けると次の如くなる。

	含水溜分 (~115°C)	115~150°C	150~200°C	200°C~
A.	12.5 cc	3 cc	6 cc	18 cc
B.	6 cc	8 cc	27 cc	22 cc
C.	8 cc	23 cc	7 cc	—

この含水溜分は A 及び B に於いては 99~100°C で大部分水分と考へられ、又 C の含水溜分は初溜 94°C でピコリンの水との共沸溜分と考へられる。

従つて工業的生産に對しては、この高沸点鹽基に對する部分置換をどの程度に行ふかは工場的規模にて行はねばならぬので未だ發表は出來ぬが、前項不純物の除去と共に効果は充分に認め得ることと思はれる。



第四圖 部分置換による鹽基蒸溜曲線

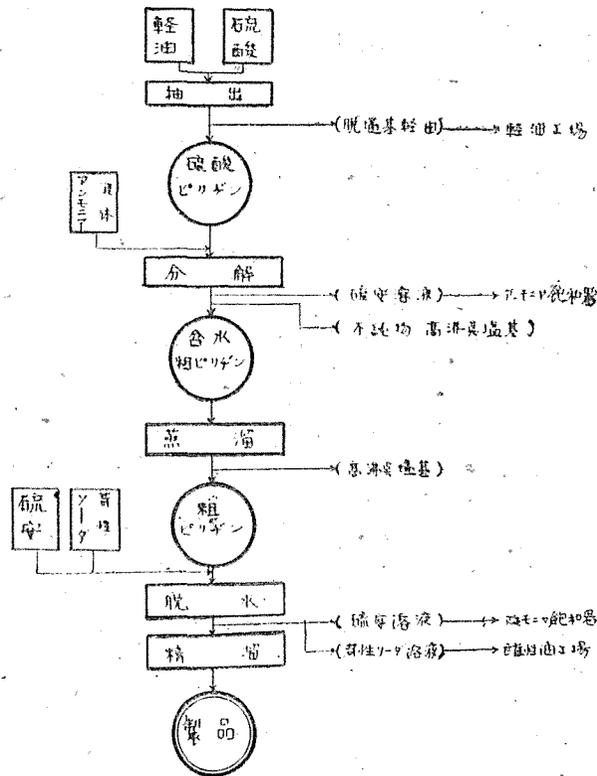
## VIII. 總 括

ピリヂン系鹽基性油の採取の作業工程は第五圖に示す。この各工程、條件、試薬等に就いて検討を行つた結果を總括すると次の如くなる。

- 1) ガス輕油よりピリヂン系鹽基性油を採取した結果、粗ピリヂンとして 0.16% を回収す。
- 2) 粗ピリヂンより工業用一號ピリヂン約 8% を得る。
- 3) 脱水劑の苛性ソーダを硫酸アンモンに依つて代用する事により、苛性ソーダを約 70% 迄

節約することが出来る。

- 4) 硫酸ピリヂンをアンモニヤにて分解する際に部分置換を行ふことに依り不純物並びに利用価値の小なる高沸點溜分を豫め分離除去することに依つて不純物の除去、並びにピリヂン鹽基精製工程の處理量を減少し得る。



第五圖 ピリヂン鹽基採取作業工程圖

### 結 語

本研究は石炭乾溜副生物中の窒素化合物の利用研究の一部として行つたもので、實驗に不充分なる所多きのみならず、斯かる研究は更に工業的規模に於いて行はれねばならぬものであるが、鹽基性油の採取は未だその緒に着いた許りで、斯かるデータを出し得ないのは遺憾であるが、本道資源の高度利用に緊急を要する時、その参考の一端ともなれば幸ひである。

本研究は試料を殆んど日鐵輪西製鐵所に仰いだ許りでなく、特に同工場化成課山内氏にはデータ其の他多大の援助を蒙り、末筆乍ら深甚の感謝を表する次第である。現在北海道に於いて日鐵輪西製鐵所のみならず、瀧川化學の兩乾溜工場にて鹽基性油採取の緒に着いたことを合せて報告し、石炭乾溜副産物利用工業の更に進歩發展せんことを深く祈るものである。