HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	石炭タール中の窒素化合物に關する研究 ： 第二報. 接觸氣相空氣酸化による2-ピコリンよりピリヂンの製造に就いて
Author(s)	伊藤, 光臣
Citation	北海道大學工學部彙報, 5, 256-274
Issue Date	1951-11-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40475
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_256-274.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

石炭タール中の窒素化合物に關する研究

(第 二 報)

(接觸氣相空氣酸化による 2- ピコリンよりピリヂンの製造に就いて)

伊 藤 光 臣

(昭和25年10月30日)

Studies on the Nitrogen-Compounds in Coal Tar.

(Preparation of pyridine by the catalytic air oxidation of α-picoline in vapor-phase)

Mitsuomi Iro

Abstract

This report covers my foundamental experiments for the industrial preparation of pyridine by catalytic air oxidation of α-picoline in vapor phase, which being recovered from crude benzole.

Experiments were carried out in an iron U-reaction tube immersed in a electrically heated niter bath to ensure precise temperature control. Both vanadium pentoxide-pumice catalyst, non-promoted and promoted with molybdenum trioxide, were used.

Based on the analytical data of reaction products, yield of pyridine produced and amounts of unreacted and perfectly oxidized picoline were calculated, nature and molecular structure of by-products were also discussed. By these results, optimum reaction conditions, *i.e.* reaction temperature, space velocity, air ratio, etc. were determined.

Conclusion of my study may be summarized as follows:-

I) The promoted catalyst ($V_2O_5 : MoO_3 = 5 : 1$ by wt.) gave the best results. With this catalyst, maximum yield of pyridine (55% of theory) was attained under optimum conditions. The optimum conditions were as follows:- React. temp.: 440—450°C, Space Velocity: 0.06—0.07g of sample/c.c. catalyst/hr., Air Ratio (actual air volume/ theoretical air volume): 3—9.

II) It seemed that the main by-products were composed of polymerization and condensation products. The former were considered to be dipyridyls and dipicolyls and

high molecular resinous substances and the latter were condensed products of α-picoline derivatives having active methyl group with pyridylaldehydes, which were intermediates of oxidation.

Furthermore, in these condensation products, a new compound of unknown stucture was discovered. Its molecular formula, according to elementary analysis and molecular weight determination, was $C_{12}H_{10}O_2N_2$. This compound seems to have two pyridine nucleus in it's molecule. But the determination of structure is under investigation.

目　　次

Ⅰ 緒　言…… 257
Ⅱ 試　料…… 258
Ⅲ 觸　媒…… 258
Ⅳ 裝　置…… 260
Ⅴ 實驗並に考察…… 261
實　驗 Ⅰ…… 261
實　驗 Ⅱ…… 262
1) 空間速度の影響…… 262
2) 空氣比率の影響…… 265
3) 反應溫度の影響…… 266
4) 觸媒層中の溫度分布に關する考察…… 267
5) 觸媒の比較…… 268
Ⅵ 生成物に關する考察…… 270
Ⅶ ピリヂンの定量…… 271
Ⅷ 總　括…… 273

Ⅰ 緒　　言

筆者は前にガス輕油よりピリヂン系鹽基性油の回收に就いて檢討を行い，本誌に報告した[1]。その報告にて明かなる如く，ガス輕油より得られる鹽基性油は比較的ピリヂン溜分が少く，α-ピコリンその他の高沸點成分に富んで居る。其の後の現場的研究によつて乾溜ガス中のアムモニヤ回收に於ける硫安製造の母液中に硫酸に吸收せられたピリヂン分が比較的多く[2]，現在ではピリヂンの生產は全國各工場とも，この方法にて行はれつゝある狀況である。こゝに於て近く現在のピリヂンの需要に對する供給は略滿足するに足る生產に至るであろうことは喜ぶべきことである。然し乍ら，尙タール中に含まれる鹽基性油は多くの有機合成用試藥或いは溶劑としての用途が考えられるのに對し，その利用法が確立せざるため，余り回收せられざる現狀にある。

---

1) 北大工學部彙報 第2號 (昭.24)

2) 石橋，榎：コールタール (昭25. 6) p.8.

こゝに於て筆者は先ず，ピリヂンに次いで比較的分離し易いα-ピコリンの利用を考へ，陰性基に對しα位のメチル基が酸化され易く[3]，且同位置のカルボキシル基が脱落し易い[4]ことは既に知られて居るので活性メチル基を有するα-ピコリンに就いて接觸氣相空氣酸化によつてα位のメチル基を酸化，同時に脱炭酸を行わしめることに依つてピリヂンに變換せしめることを考え，種々の條件について實驗を行つた。

ピコリン類の空氣酸化については米國の Robert W. Lewis が1944年，詳細な報告[5]をしているが，觸媒がヴァナヂン酸金屬鹽類であるため反應溫度が低く，脱炭酸を行はず，ピコリン酸の生成に止め收量も悪く工業的な收量には程遠い狀態であつた。又日本特許に脱炭酸を含めた特許が昭和24年取られたが[6]詳細なる報告に接せず，筆者は實驗室的に稍滿足すべき結果を得たのでデーターをまとめこゝに報告する次第である。

II 試　　料

試料は主として富士製鐵輪西工場にてガス輕油より採取せる鹽基性油を數回分溜し沸點溜分を取り 128～130°C の試料とし，又瀧川化學製市販品をも同樣溜分について實驗した。

試料は蒸溜試驗によつて初溜 127°C, 128～130°C にて 99%溜出，乾點 131°C のもので，比重 D_4^{16} 0.9491，屈折率 $n_D^{17.1}$ 1.5037 である。

初溜數滴について過鹽素酸（65%）にて結晶を生成せず，ピリヂンは殆ど含有せずと考えられる。

因みに純α-ピコリンと稱せられるものゝ性狀[7]は次の如きものである。

K. P. 129°*(korr)*	D_4^{25}: 0.9410	$n_D^{16.7}$: 1.5244
K. P. 129.5°C / 763mmHg	D_4^{14}: 0.9497	$n_D^{17.1}$: 1.5024

III 觸　　媒

觸媒は酸化と同時に脱炭酸せしめる目的のために活性溫度を 400°C 以上に求め V_2O_5 を主體とし，擔體に輕石を用いた。

又後になつて MoO_3 の助觸媒としての効果を驗した。製法は常法によりメタヴァナヂン酸アンモンの飽和溶液に灼熱せる精製輕石を投入，その儘攪拌し乍ら蒸發乾涸の方法にて觸媒を輕石上に附着せしめ，550°C で 9hr. 加熱 NH_4VO_3 を分解し V_2O_5 とした。

V_2O_5 の附着量は豫め灼熱恒量とした輕石 100cc の重量を秤量し觸媒附着燒成後の增量を以てした。

3) 小田良平：有機合成協會誌 7 (5. 6號)
4) 後藤格次：化學の領域 增刊 4 p. 10
5) R. W. Lewis, O. W. Brown: Ind. Eng. Chem. (1944) 36, p. 891
6) 永廻　登：特公 昭24—4018號
7) Beilstein: Handbuch der Org. Chem.

但し，この際の NH_4VO_3 は市販品を直ちに用いたるも，Bunsen の沃素滴定法[8] に依れば，燒成時間 9hr. で略一定の V_2O_5 量となり，燒成後の滴定によると 99% の純度を示している。擔體に附着せしめた後の分析値と附着比を比較すると次の如くなる。

觸媒	擔體(輕石)量		V_2O_5 附着量及び比率		分析値	分析比
No.	cc	g	g	%	%	%
1	100	22	3.00	12.0	11.3	94.2
2	〃	〃	8.56	28.0	27.0	96.4
3	〃	〃	5.03	18.6	18.3	98.4
4	〃	〃	5.19	19.1	18.4	96.3
5	〃	〃	7.29	24.9	24.0	96.4

V_2O_5 の附着量即ち實量の活性に對する比較は收量が悪く殆ど出來なかつたゝめ，上記の觸媒を用いて行つた實驗は生成物の定性に用いた。從つて反應條件の決定のための觸媒は主として次の 5 種類のものを用いた。

觸媒 No.	擔體 重量(g)	觸媒重量附着量及び比率 g	觸媒重量附着量及び比率 %	助觸媒
6 V_2O_5	輕石 22 (5～6mesh)	7.0	24.1	ナシ
7 〃	〃 〃	5.5	20.0	ナシ
8 〃	〃 〃	7.0	24.1	MoO_3 (½)
9 〃	〃 〃	7.5	25.4	MoO_3 (⅕)
10 〃	Alminium 153	5.4	3.4	ナシ

但し，No. 6 の觸媒は約 100 時間定性試驗を行つた後，活性が或る程度低下せるも安定なる活性を示す狀況の觸媒として用いられた。

最後の Al を擔體とせる觸媒については徑 3 mm の Al 線 (96.6 % Al.) を長さ約 5 mm に切り，これを約 135cc とり，$1N$-$NaOH$ soln. 600c.c. に浸し，90°C に 5 分間加熱し，充分水洗後，乾燥加熱し以後輕石の場合と同樣に處理して V_2O_5 を附着せしめた。上記の方法は Al. アマルガムを作る際と同樣の方法にて，顯微鏡下表面腐蝕が丁度良かつた條件である。

5 g の Al 粒にて試驗した結果は，5～15 分 Alkali 處理で 2～3 % の附着量を得た。

燒成後 10 mesh. の篩にて充分にふるい，機械的に脫落するものを或程度脫落せしめた後のものを觸媒として用いた。

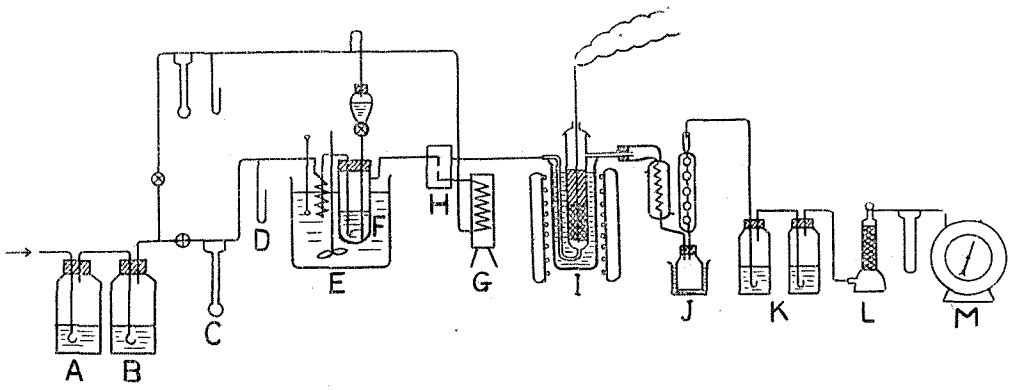
8) Treadwell: Analytical Chemistry. 7th. Ed. (Quantitative) p. 563. 566

Ⅳ 實驗裝置

裝置は，第1圖に見らるゝ如きもので次の三部より成る。

1) 試料一空氣混合氣體生成裝置

Air compressor より送られる空氣を conc. $NaOH$ aq. 及び濃硫酸に依り，炭酸ガス及び水分を除去し，一次空氣と二次空氣に分け夫々流量計によつて計量して，一次空氣は恒溫槽内で豫熱され，その中に入れた試料容器中に泡出せしめることによつて，その溫度に相當する蒸氣壓の割合で試料を飽和し更に混合器内で豫熱せる二次空氣を混ずることに依り適當な混合比として反應管に送る。



第 1 圖 空氣酸化裝置圖

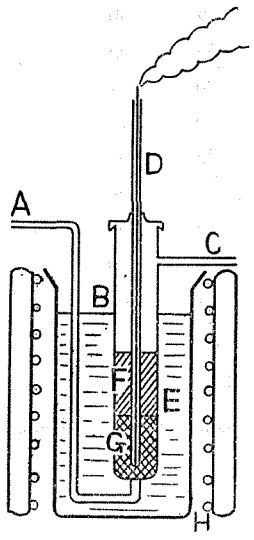
A：NaOH Sol., B：H_2SO_4, C：流量計, D：壓力計, E：恒溫槽, F：試料瓶 G：二次空氣豫熱器, H：混合器, I：反應器, J：凝縮液受器, K：硫酸吸收器, L：活性炭吸着器, M：ガスメーター

2) 反 應 裝 置

Maxted[9] に依つて行はれた接觸空氣酸化裝置と同樣のもので，但し反應管は第2圖の如き一方が細い U 字型をなし，鐵製のガス管を熔接して製した。細い部分は混合氣導入管で同時に豫熱部の役をなし，太い部分には下部に輕石を充塡して豫熱部とし，その上にアルミの多孔板をもつてしきりをして觸媒を充塡した。反應管の内面はアルミ箔にて内張し，加熱法は反應熱の除去のために熔融混合鹽浴 (KNO_3 ; $NaNO_2$ = 1 : 1) を熱媒として電氣爐を用いて間接

9) E. B. Maxted: J. Soc. Chem. Ind., 47, 104 T (1928)

加熱とした。觸媒中にはシリカ管を挿入し熱電對により觸媒中の溫度分布狀況を知るようにした。



第 2 圖 反 應 管

A：試料混合氣導入管
B：反 應 管　　C：反應混合氣排出管
D：熱電對保護管　　E：溶融鹽浴
F：觸 媒 層　　G：豫 熱 部
H：電熱コイル

反應管寸法 (単位mm)

反　應　管	No. 1	No. 2
管　　徑	25	36
管　　長	360	480
導 入 管 徑	10	10
排 出 管 徑	10	10
浴　　深	300	300
豫 熱 部	80	80

3)　生成物捕集裝置

生成物は後述の如く甚だ複雜であるが，變化率の分析を容易にするために次の如くした。反應管を出た反應混合氣は蛇管凝縮器にて冷却し反應物の大部分を凝縮し受器にとり，尙廢ガスを 30° Bé の硫酸中に泡出せしめることによつて鹽基性油のミストを吸收し尙その後の廢ガス中に含まれる酸性並びに中性有機物を活性炭に吸着し，ガス・メーターに通じて廢ガス量を計量しガス分析に供した。

V 實驗並びに考察

實　　驗 I

反應管 No. 1 を用い觸媒 No. 1～No. 5 (使用量 30cc～70cc) に就いて各回 4～6hr. の實驗を行つたが，反應管の觸媒容量が 30～50c.c. にて試料の空間速度 0.15～0.5g/cata.c.c/hr. の範圍の實驗を行つた結果は表の如くで空間速度の小なる程良い收率を示した。

尙擔體上の觸媒の濃度に對しては明瞭なる傾向は示さゞるも 20% 以上にて好結果を得るように思はれた。

この實驗で空間速度は觸媒 1c.c. 當り 1 時間に通過した試料の瓦數を以てし，空氣比率は試料が全部カルボン酸に酸化されるに要する理論空氣量に對する實際使用せる空氣量の倍率を以て示した。

又反應溫度については，觸媒層の溫度は長時間の操作故多少變動して居るため觸媒層の溫度分布を數回測定しその平均をとつて觸媒層中の最高溫度を反應溫度の目安とした。

第 1 表

實驗番號	觸媒 No.	空間速度 g/c.c./hr.	空氣比率	觸媒內最高溫度 °C	ピリヂン收率 %	完全燃燒 %	未反應 %	高分子其の他 %
19	1	0.17	× 9	440	10	5	55	30
21	3	0.2	× 8	445	15	15	35	35
26	4	0.4	× 2.6	550	6	41	30	23
33	5	0.45	×10.4	450	20	3	60	17
39	〃	0.25	× 9.3	440	21	7	35	37
41	〃	0.16	× 9.3	445	27	10	25	38
42	〃	0.17	× 9.3	455	26	15	25	34
43	〃	0.17	× 9.3	478	20	26	20	34
44	〃	0.17	× 9.3	415	10	4	61	25

尙この實驗に於てピリヂン及び未反應物以外の副生物が相當量得られた。

生成物の分析に就いては後章に詳述する。第1表の結果については考察を省略し，實驗 II との比較に供するため掲げて置いた。

實 驗 II

實驗 I に於て反應管の觸媒容量の小なるため空間速度を 0.16 以下にすることが困難であつたので管徑を大きくして反應管の No. 2 を用い主として空間速度 0.04～0.1g/ c.c. /hr. 間に就いて實驗を行つた結果概ね 45～55 %の收量を得るに至つた。

觸媒は定性試驗のために 100hr. 位使用した觸媒 No. 6 及び新たに作られた No. 7，助觸媒として MoO_3 を用いた場合の觸媒 No. 8，9，更にアルミニウムを擔體として製せる觸媒 No. 10 を各 100c.c. 宛用い 6～8hr. の實驗を行つた。

長時間の操作を行うため多少の條件の變動があつたが，表には條件の變動の少い實驗のみを擧げ考察に供した。

以下各表及び各圖によつて各種條件による實驗値を說明する。

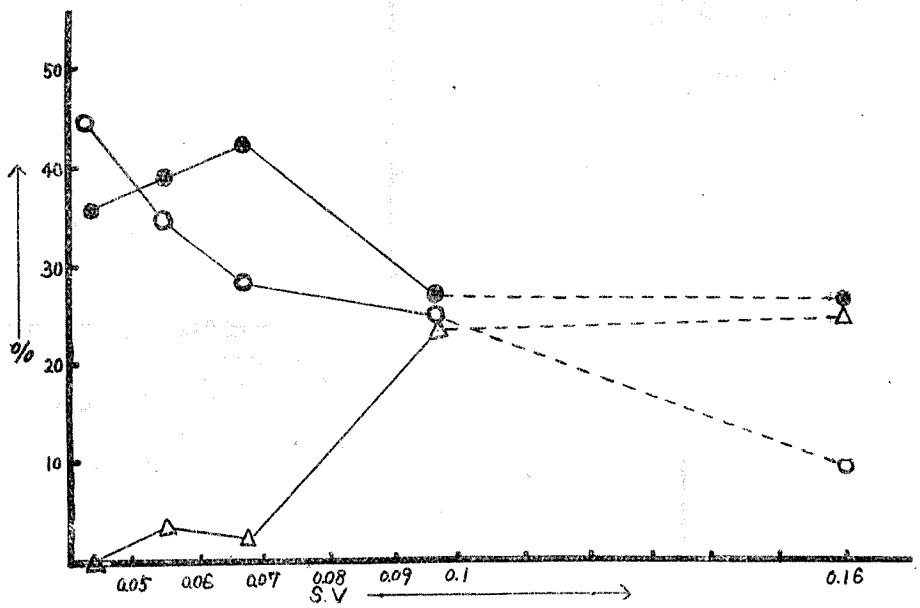
1) 空間速度の影響

第 2 表 空間速度の影響に關する實驗結果
(反應溫度 440～450°C に就いて)

實驗番號 EX	觸媒番號	空間速度 g c.c./hr.	空氣比率	ピリヂン收率 %	未反應 %	完全燃燒 %	縮合物 %
79	No. 6	0.043	× 9.5	36.2	negl.	45.5	
80	〃	0.053	× 8.5	39	4.6	35.0	
78	〃	0.067	× 9.5	42.5	2.0	28.4	
51	〃	0.097	× 8.7	27	24.0	25.0	
41	No. 5	0.16	× 9.3	27	25.0	10.0	

（第二表續き）

實驗番號 EX.	觸媒番號	空間速度 g/c.c./hr.	空氣比率	ピリヂン收率 %	未反應 %	完全燃燒	縮合物 %
91	No. 7	0.045	×10.2	17.9	negl.	49.3	
87	〃	0.065	× 7.0	50.0	3.9	19.3	
84	〃	0.072	× 9.0	52.5	6.2	13.4	
88	〃	0.094	× 8.5	21.9	38.1	14.5	
99	No. 8	0.06	× 7.5	25	negl.	42.5	
94	〃	0.065	×10.3	36.8	negl.	22.8	
96	〃	0.093	× 8.5	20.8	17.6	15.3	10.8
102	No. 9	0.059	× 7.8	55.0	negl.	32.2	
105	〃	0.075	× 6.0	46.5	5.2	23.1	
106	〃	0.094	× 4.8	13.9	16.8	12.0	10.0
109	〃	0.094	× 8.4	24.4	23.4	15.0	



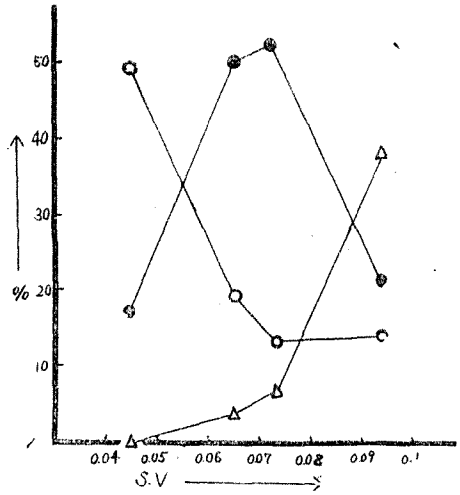
第 3 圖 空間速度の影響（觸媒No. 6）

（黒丸は收率，白丸は完全燃燒，三角は未反應，以下各圖共同じ）

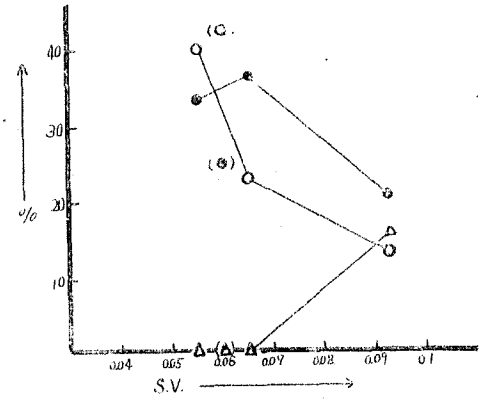
空間速度の影響を比較的收量の良い條件にて即ち反應溫度 440～450°C 空氣比率×8.0～×9.5に於ける實驗値を比較して見ると第 2 表及び第 3 圖乃至第 6 圖に判る如く觸媒 No. 6 では 0.08以下の空間速度にて40%以上の收量を得られ 0.067 を最高として居り，それ以下では再び收量が下る狀況である。この山は各觸媒について見られるが概ね 0.06 ～ 0.07 間にて最高收量を示して居る。

又未反應 α-ピコリンの回收量について見ると各觸媒共 0.09 附近を境にして殆んど無視し得る位に減少しそれと同時に完全燃燒量が急激に增加して居る。第 5 圖の（ ）の中は條件

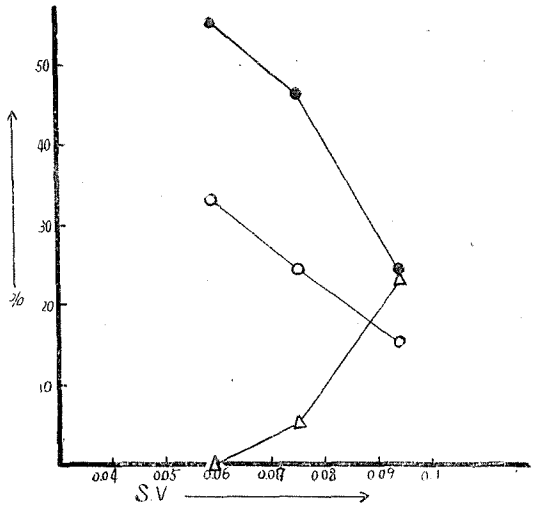
のやゝ異つた實驗のため不規則な位置を占めている。



第 4 圖 空間速度の影響（觸媒No. 7）



第 5 圖 空間速度の影響（觸媒No. 8）



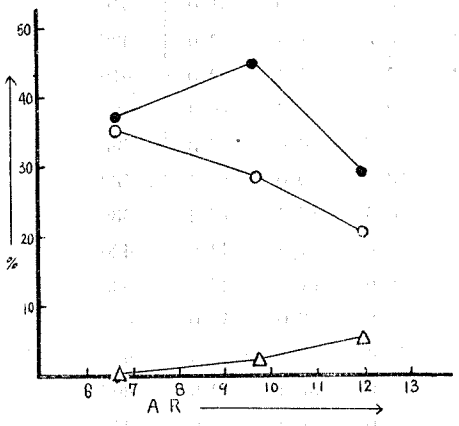
第 6 圖 空間速度の影響（觸媒No. 9）

2)　空氣比率の影響

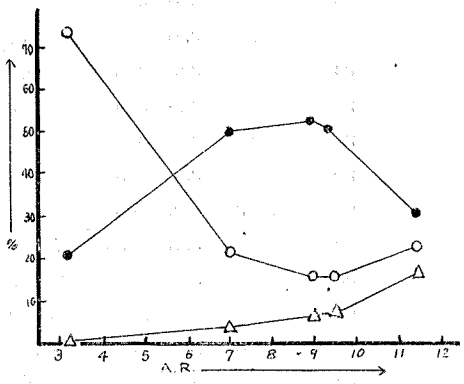
第　3　表　空氣比率を變化せしめる場合の實驗値

(R.T. 440～450°C について)

實驗番號 EX.	觸媒番號 No.	空間速度 g/c.c /hr.	空氣比率 ×	ピリヂン收率 %	未反應 %	完全燃燒 %
82	6	0.063	× 6.7	37.2	negl.	35.4
78	〃	0.067	× 9.7	42.5	2.0	28.4
62	〃	0.071	×12	29.0	5.35	20.0
92	7	0.07	× 3.2	21.0	negl.	73.5
87	〃	0.065	× 7.0	50.0	3.9	21.1
84	〃	0.072	× 9.0	52.5	6.2	15.4
83	〃	0.07	× 9.3	50.3	6.8	15.0
90	〃	0.058	×11.4	30.6	16.5	22.0
99	8	0.06	× 7.5	25.0	negl.	42.0
94	〃	0.063	×10.3	36.8	〃	22.9
105	9	0.077	×6.06	46.5	5.2	23.0
104	〃	0.059	×7.75	55.0	negl.	32
108	〃	0.0773	× 8.4	30.0	10.0	20.0
109	〃	0.094	× 8.4	24.4	23.4	10.0
106	〃	0.094	× 4.8	13.9	16.8	12.0



第　7　圖　空氣比率の影響（觸媒No. 6）



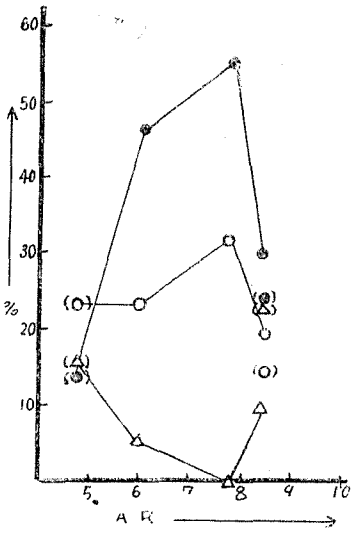
第　8　圖　空氣比率の影響（觸媒No. 7）

空氣比率の影響を反應溫度 440～450°C, 空間速度 0.06 ～ 0.07g/c.c./hr. について見るに第3表及び第7圖乃至第9圖に見られる如く各觸媒を通じて 8～9 倍の附近が最適と思はれる。

觸媒 No. 9 は反應が非常に穩和で高收率の割合に操作が樂であつた。

完全燃燒は收量と正反對の傾向を示し又好條件の場合には大體に於てピリヂン收率の½以下であることが見うけられる。

第9圖の（　）內の實驗値も第6圖の場合と同樣，條件の異なつた場合で傾向が稍不規則



第 9 圖 空氣比率の影響（觸媒No. 9）

である。

3） 反應溫度の影響

未反應α-ピコリンの量は空氣比率の多い程增して居るのも完全燃燒の場合と同樣當然な結果と思はれる。

反應溫度の影響を見ると第4表及び第10圖に示す如く，大體に於て 440～450°C に觸媒内の最高點をもつて來たとき收量が最大になつている。完全燃燒は當然期待される如く反應溫度を上げるに從い急激な上昇を示している。

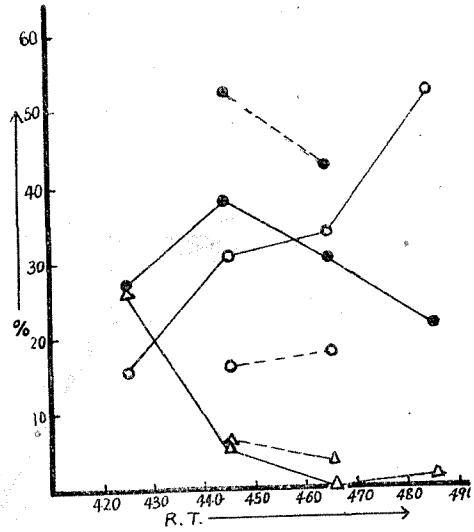
これらの實驗中に目立つことは調製後直ちに用いられた新しい觸媒 No. 7 の溫度の調節が非常に困難であつて試料の送入を一時中止して溫度を調節せねばならぬことが多いがそれ丈活性は强く良好な收量を示している。又此の場合空間速度を比較的多くした場合逆に反應溫度の高い 460～470°C の場合が良い收率を示していることが注目される。

尙助觸媒を用いた No. 8, No. 9 の觸媒を用ひる時は後節にも述べてある如く溫度調節が容易であり，特に No. 9 の場合には最高收率を示している。

第4表に於て浴溫を見るに觸媒 No. 7 は反應溫度を 440～450°C に保つためには 380°C台の浴溫にせねばならぬことが分るが上述のことはこの點でも判る。

第 4 表 反應溫度を變化せしめたる時の實驗値

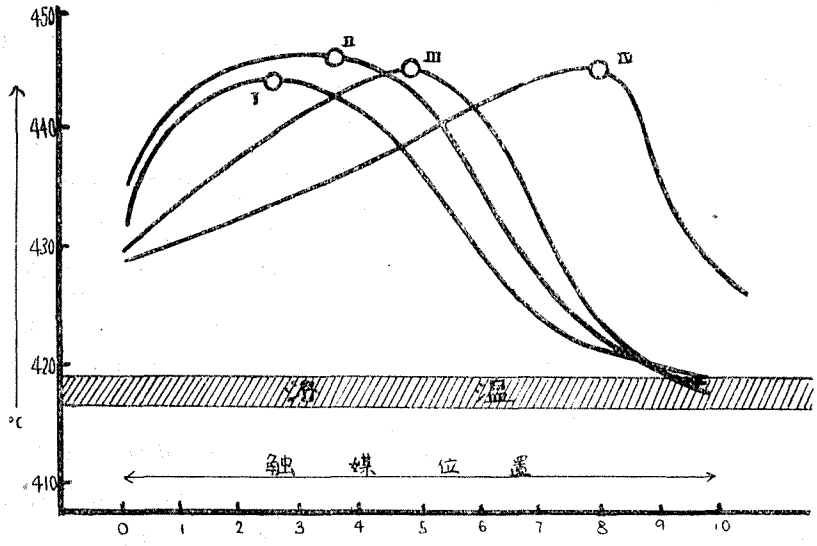
實驗番號 EX. No.	觸媒番號 Cata. No.	反應溫度 °C	空間速度 g/c.c./hr.	空氣比率 ×理論	ピリヂン收率 %	未反應 %	完全燃燒 %	浴溫度 °C
65	No.6	420～430	0.069	10	26.7	26.5	15.5	410
69	〃	440～450	0.074	8.76	38.0	5.0	31.0	416
73	〃	460～470	0.071	9.13	30.8	negl.	33.0	425
55	〃	480～490	0.087	9.42	23.4	1.4	52.0	415
84	No.7	440～450	0.072	9.0	52.5	6.2	15.4	389
85	〃	460～470	0.076	8.5	42.5	4.6	16.8	388
86	〃	440～450	0.095	7.9	18.4	40.0	15.3	382
89	〃	460～470	0.096	7.9	36.3	17.3	15.4	385
99	No.8	440～450	0.06	7.5	25.0	negl.	42.5	420
102	〃	460～470	0.059	7.75	25.0	negl.	47.5	430
100	〃	440～450	0.076	6.0	37.9	5.0	35.0	425
95	〃	460～470	0.073	9.5	35.4	2.5	25.4	435
104	No.9	440～450	0.059	7.75	55.0	negl.	32.5	405
103	〃	460～470	0.061	7.5	35.0	negl.	33.0	420



第 10 圖　反應溫度の影響
觸媒 No. 6（實線）及び No. 7（點線）

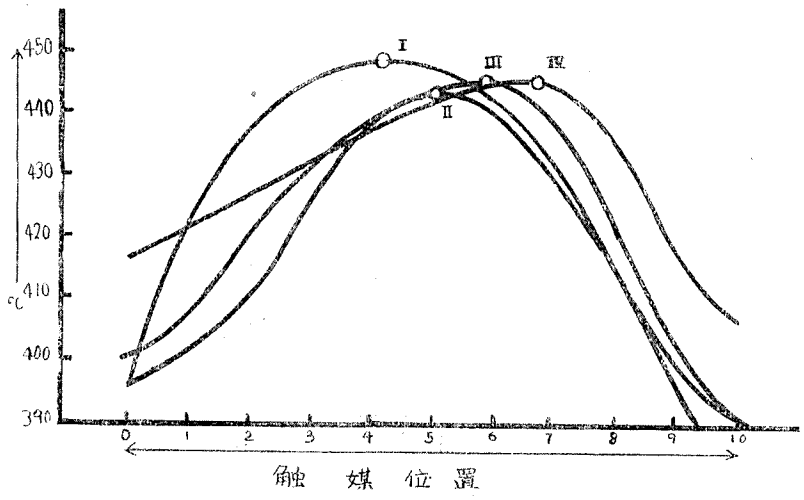
4)　觸媒層内の溫度分布についての考察

上述の實驗に於て反應溫度は觸媒層中の最高溫度を以て示したことは前に述べたが觸媒層内の溫度分布は如何になつているかを見るに第11圖及び第12圖の如きものであつて空氣比率と空間速度に相當影響され，その形狀に依つて收量及び實驗操作の難易が推定される。



第 11 圖　空間速度の變化に伴う觸媒層内の溫度分布
（○印は最高溫度位置）
Ⅰ：觸媒 No.6，R.T.＝440～450°C，A.R.＝×8～9　S.V.＝ 0.043 (EX. 79)
Ⅱ：S.V.＝0.067 (EX.78)　Ⅲ：S.V.＝0.074 (EX. 69) Ⅳ：S.V.＝0.09 (EX. 51)

第11圖は觸媒層内の溫度分布を空間速度に就いて比較せるもので各曲線の實驗値は前の各表中に擧げてある。空間速度の少い程觸媒層内の最高溫度は前方に偏り，多い程後方に偏る，而して大概中央附近に最高點を示すものが收量の最高を示して居ることが注目される。



第 12 圖　空氣比率の變化に伴う觸媒層内溫度分布
觸媒：*No.* 7，　R.T.：440～450°C，　S.V.:0.06～0.07，　浴溫:380～400°C
Ⅰ：A.R.=3.2 (EX. 92)　Ⅱ：A.R.=7.0 (EX. 87)　Ⅲ：A.R.=9.0 (EX. 83)
Ⅳ：A.R.=11.4 (EX. 90)

第12圖は同樣に第3表の實驗の觸媒 No. 7 を用いた場合で空氣比率による變化を示したもので，當然豫期せらるゝ如く空氣比率の少いものは前方で急激に溫度が上昇し實驗は頗る困難となる。空間速度の場合と同樣大體最高點が中央に位するものが矢張り收量が良くなつて居る。

5）　觸媒の比較

各觸媒の活性に依つて同一條件で比較することは無理があるが實驗値を通覽すると No. 7 及び No. 9 が非常に良い收量を示して居る。然し乍ら No. 7 は活性が高いと同時に蓄熱が多く屢々反應を中斷せねば反應溫度の調節が出來なくなり實驗が困難であると共に活性條件がシヤープである特徵があつた。又 No. 6 は實驗値を取り始める前に定性試料を得るために約 100 時間以上使用せるもので比較的安定した活性を示すことから見れば No. 7 の觸媒も一定時間使用後は活性が稍落ちて安定化するのではないかとも考へられる。

觸媒 No. 8，No. 9 は酸化モリブデンを助觸媒に用いたが No. 8 は MoO_3 の量が多すぎたため活性が低く反應は溫和で著るしい溫度上昇は示さなかつたがそれ丈收量も低く表はれて居る。又 No. 9 は No. 6 に匹敵する實驗狀況を示し實驗中も反應熱の蓄熱による障害をあまり受けず高收量を得ることが出來た。

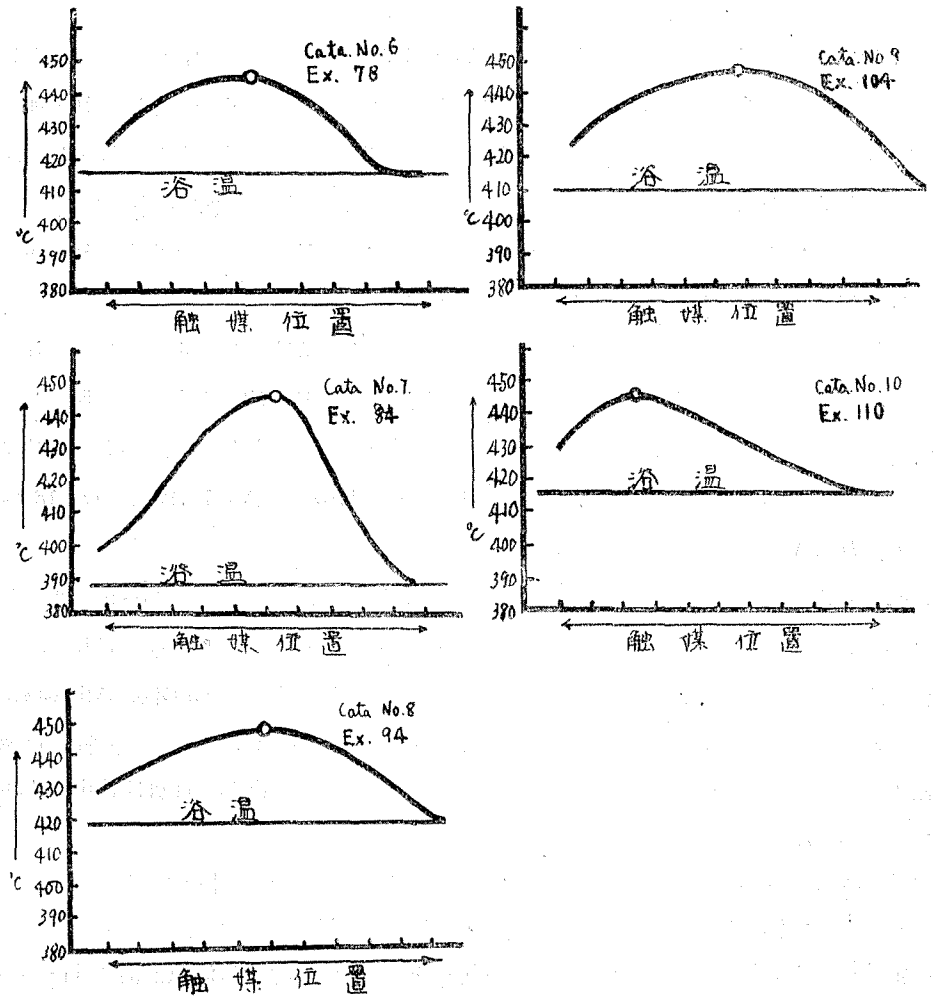
尙擔體としてアルミニウムを用いた場合には蓄熱も少く實驗操作は容易であるが輕石擔體の場合に比較して觸媒 V_2O_5 の量も少く且又實空間が遙かに狹少である爲か良好なる收量は得

られず最高收率34%に過ぎなかつたがこれは實驗數が少く條件の探索に依つては更に良い結果を期待し得るものと思われる。

第 5 表　アルミニウム擔體を用いた場合の實驗値

實驗番號 EX.No.	觸媒 Cata. No.	反應溫度 °C	空間速度 g/c.c./hr.	窒氣比率 ×Theor.	ピリヂン收率 %	未反應 %	完全燃燒 %
110	10	440～450	0.078	×8.35	34	negl.	30
111	10	440～450	0.056	×8.1	24.3	negl.	45

第5表の實驗値より見れば他の觸媒では良い條件があまり良好ではなく又觸媒量及び空間の狹少より考へて空間速度少なる方が良いと期待さるゝのに逆の結果が表はれて居ることと完全燃燒の量が比較的多いことが注目される。



第 13 圖　觸媒內溫度分布

觸媒内の溫度分布は第13圖に示す如く著しく前方に最高點がすれて居ることが目立つて居り浴溫は比較的高く出來ること等より V_2O_5 自體の活性が強いことと擔體の熱傳導の良好さが理解される。擔體の比較及びアルミニウム粒の擔體としての檢討はいずれ後の機會に發表したいと思う。

亦各觸媒に就いて分布曲線を比較して見るとその形狀及び浴溫度との距離に依つて各觸媒の特徵が表はれて居る。

第13圖は各觸媒に就いて最高收率を上げた實驗の觸媒層溫度分布圖で V_2O_5 のみの觸媒No. 6.No. 7 に比して MoO_3 を助觸媒として用いたもの No. 8～9 は浴溫が高くなり觸媒層の活性の比較が出來る。

Ⅵ 生成物に關する考察

生成物は實驗裝置に依つて冷却凝縮物，硫酸吸收物，活性炭吸着物，廢ガス等に分けられるが，第一段の凝縮液には生成ピリヂン，未反應ピコリンの他に第6表に擧げられる如き縮合物等高分子のものが含まれ活性並に條件の弱い場合に後述の橙色結晶が著しく析出して居た。

次の吸收液は大部分がピリヂン，α-ピコリンであつて縮合物その他は極僅少である。

然し乍ら活性炭に吸着される部分には非結晶性の高分子量の物質も多少含まれて居り，大體の定性を行う可く凝縮物について次の如き操作を行つて見た。

特に結晶の多いものについてピリヂンを添加して完全に溶液にして水を少し宛添加すると再び結晶が出初めるそれを加溫して再び冷却すると比較的容易に濾過出來るので斯くして濾取せる結晶をリグロインにて再結晶を行ひ m.p.151～152°C の橙色針狀の結晶を得た。分子量は Rast 法に依つて214，元素分析の結果は $C=64.2$ $H=4.67\%$ $N=12.93\%$ $O=18.2\%$ であつて $C_{12}H_{10}N_2O_2$ に相當するものと思はれる。

これは酸化に依つて生成せるピリヂルアルデヒドと活性メチルを有するα-ピコリンとの縮合物 α，α'-ヂピリヂルエチレンに水酸基が導入された化合物ではないかと考へられる。

但し水酸基の位置は明瞭でない。尙この他活性炭吸着物質中に青黒色不定形化合物が得られた。これはアルカリに良く溶解し群青色を呈し，酸には殆んど不溶であるが眞紅の色調を示し，兩方とも非常に不安定で著色後間もなく退色し黄色となる。斯かる性質は核中に水酸基が導入されて居る結果とも考へられる。

之等の物質に就いては更に研究を續けて居り後の機會に發表する積りである。

これによつて縮合反應と核水素の酸化が副反應として行はれて居るものと考へる。

凝縮液中の上記結晶を除いた後ピリヂン等低沸點のものを溜去し減壓蒸溜を行つた結果 10mmHg で 60°C 位より溜出物があり，冷却管中に白色結晶が見られた。この結晶に就いて

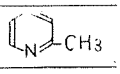
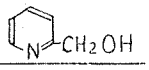
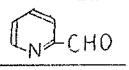
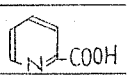
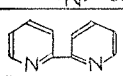
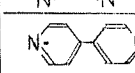
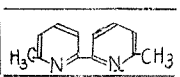
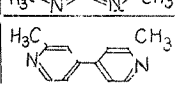
$FeSO_4$ による Skraup test[10]を行つた結果橙赤色の呈色反應を示し融點 134～135°C でピコリン酸であると考へたので第7表に示す如き方法で青紫色のピコリン酸銅鹽として確認した。これに依つて脫炭酸されないカルボン酸が殘ることも知られた。

又 100°C 以上の溜分は稍黃色の粘調なる溜出物に就いて Skraup Test を行つて見た所深紅色の色調を呈した。これは α, α′-ヂピリヂル又は α, α′-ヂピコリル類であることが文獻[11]に依つて知り得た。

これに依つて見ると，この反應中に熱分解重合が多少行はれて居ることが明らかである。

斯かる副反應生成物に就いて充分なる定量試驗及びその生成條件の檢討を行はなかつたが，第6表に擧げた如きものが生成すると思はれる。

第 6 表　生成物性質表

性質 / 物質	分子式 (分子量)	示性式	m. p. (°C)	b. p. (°C/760mm Hg)	結晶	溶解度	$FeSO_4$ Skraup test	ピクラート
α-ピコリン	C_6HN_7 (93)		—	128～129	—	H_2O / Alc. / Ether } 易溶	none	黃色針狀 m.p. 169°C
ピリヂン	C_5H_5N (79)		—	115.5	—		none	橙色針狀 m.p. 167°C
α-ピリヂルカルビノール	C_6H_7NO (109)		—	113°/16 mmHg	—	H_2O 易溶 / Alc. (冷)不溶 (溫)溶	none	黃金色針狀 m.p. 159°C
α-ピリヂルアルデヒド	C_6H_5NO (107)		—	70°/16 mmHg	—	H_2O / Alc. / Ether } 易溶	none	黃色針狀 m.p. 102°C
α-ピコリン酸	$C_6H_5NO_2$ (113)		134～135	Subl.	白色板狀	H_2O 易溶 / Alc. / Ether 不溶	橙黃色	—
α, α′-ヂピリヂル	$C_{10}H_8N_2$ (156)		69.5	272.5	白色	H_2O 不溶 / Alc. / Ether 溶	深紅色	橙茶色 155°C
γ, γ′-ヂピリヂル	$C_{10}H_8N_2$ (156)		144	305	白色	H_2O (熱)冷(溶)不溶	—	—
α, α′-ヂ-α-ピコリル	$C_{12}H_{12}N_2$ (184)		—	—	—	—	深紅色	—
γ, γ′-ヂ-α-ピコリル	$C_{17}H_{12}N_2$ (184)		84	303～306	黃色板狀	H_2O 可溶	none	—
?	$C_{12}H_{10}N_2O_2$ (214)	?	151～152	—	橙色針狀	H_2O 不溶 / Alc. / Ether 可溶	none	—
樹脂狀物	?	?	—	—	黑色透明	ピリヂン可溶	none	—

Ⅶ　ピリヂンの定量

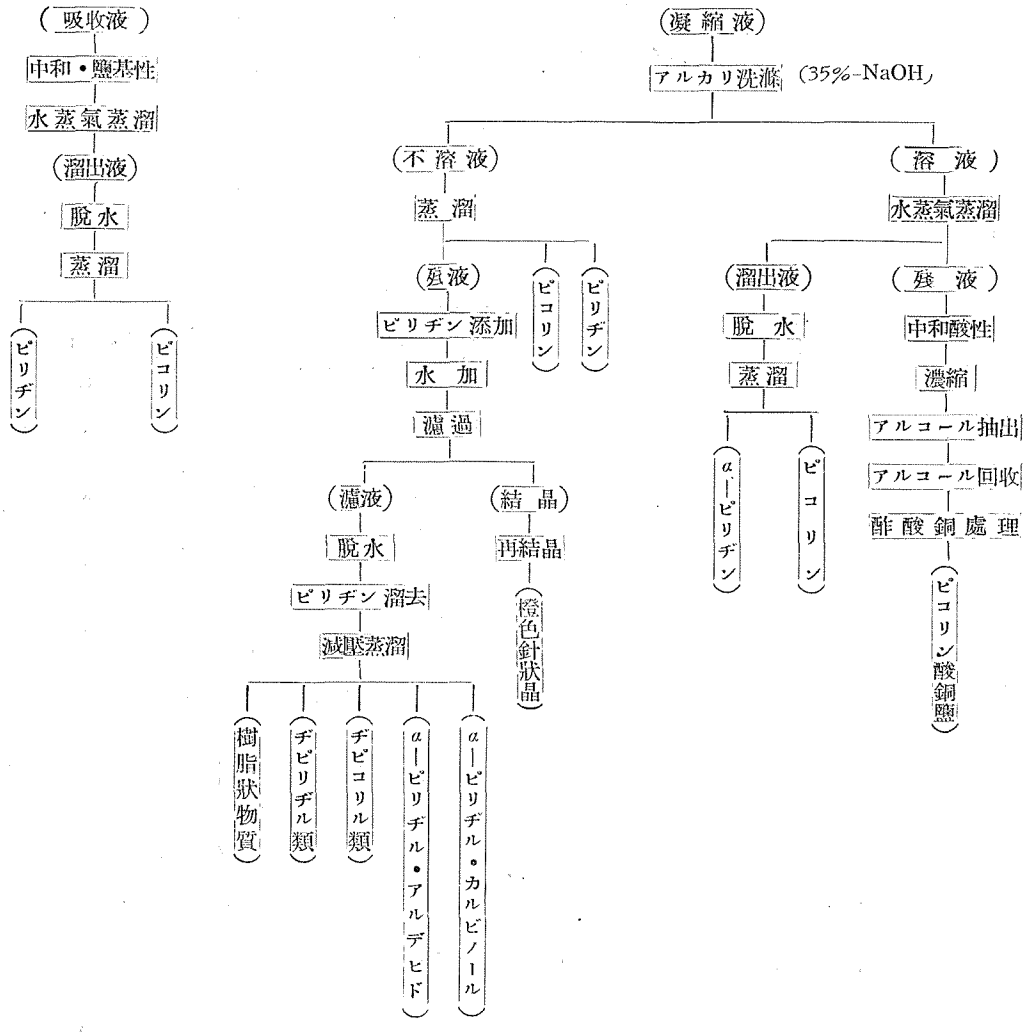
各實驗に就いては凝縮液と吸收液とを合し $NaOH$ に依り硫酸を中和し充分にアルカリ性とした後水蒸氣蒸溜に依りピリヂン及び α-ピコリンを最早やピリヂン臭及び味のなくなる

10) Sidgwick: Organic Chemistry of Nitrogen. p. 533.

11) H. Meyer und A. Hoffnann-Meyer: J. pr. Chem. 1921, **162**, 287

まで溜出せしめ固型 $NaOH$ に依つて脱水し蒸溜試験及び過鹽素酸法にてピリヂン生成量並に未反應ピコリンを定量した。

第 7 表 生成物分析系統表



蒸溜にはエングラー蒸溜フラスコを用い 117°～127°C の中間溜分に就いて過鹽素酸法に依りピリヂン量を定めピリヂン溜分と合してピリヂン生成量とした。

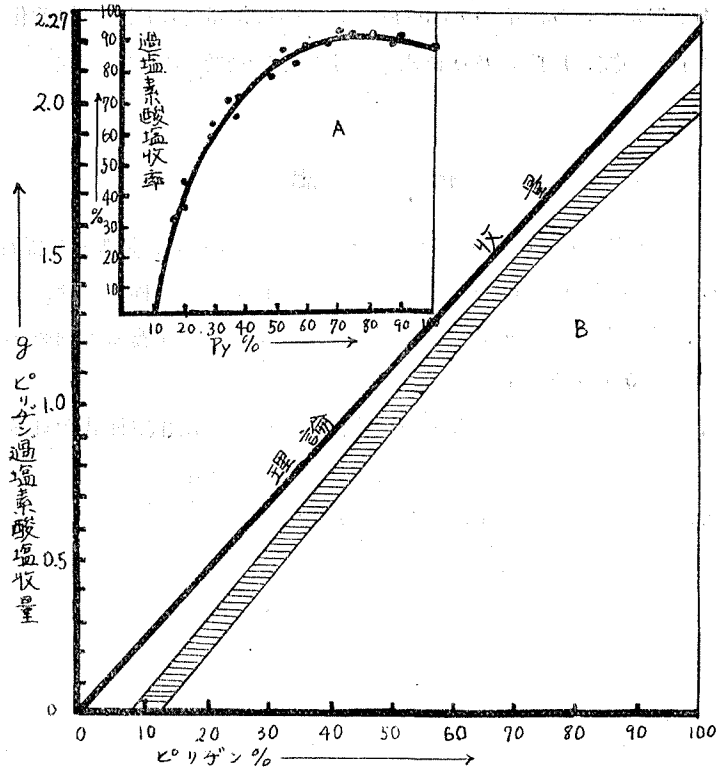
ピリヂン過鹽素酸鹽は 60% 過鹽素酸（市販）を蒸溜して得た 65 % 過鹽素酸によりメチルオレンヂを指示藥として生成物 1c.c. を精確に秤量し無水アルコール 1c.c. を加へミクロビユレットより直接滴定しグラスフイルターにて濾過更に 1c.c. の無水アルコールにて洗滌，80°C にして一晝夜乾燥後秤量した。試料中のピリヂン純度と結晶收率をグラフに取ると第 14 圖 A の如くなり，純度 80 % 以上は結晶生成が多く無水アルコールを更に 2c.c. 用いた故若干收率が惡くなり，15% 以下は溶解損失にて結晶が充分に析出しなかつたので大體30%～70%の範圍に適

用し得るので上記中間溜分の定量に用いた。

この圖表を試料 1g に對する結晶の收量に換算して第14圖 B の如き圖を作製し理論値に比較すると溶解損失 0.2～0.15g ± 2.5 % の確度の範圍に實驗値が分布して居る。

從つて實驗收率もこの程度の誤差の範圍のものである。

第　14　圖



Ⅷ　總　　括

ピリヂンの製造を目的としたα-ピコリンの接觸氣相空氣酸化反應を五酸化ヴァナジウムを主體とする觸媒を用い實驗室的な實驗を行つた結果次の如き結果を得た。

1．　輕石を擔體とした五酸化ヴァナジウム觸媒及び酸化モリブデンを助觸媒とした觸媒に依つてα-ピコリンはメチル基のカルボン酸への酸化と同時に脫カルボン酸反應を起しピリヂンを製造することが出來る。

2．　觸媒層内の溫度分布は各條件に依つてその形狀を異にするが最高溫度を示す位置が中央附近に來る如き條件と，浴溫の成る可く高い溫度に保持出來る觸媒が良い結果を與へた。

3．　ピリヂン收量は生成物と水との共沸溜分の脫水せるものについて精溜とピリヂン過鹽素酸鹽生成に依る重量分析に依つて行い確度は ± 2.5 % であつた。

4．　酸化モリブデンを助觸媒として主觸媒五酸化ヴァナジウムの⅓程度混じて輕石上に25

%附着せしめた觸媒によつて最も良い收率(55%理論)を得た。此の場合最適條件は反應溫度:440～450°C, 空間速度: 0.06～0.07g 試料/c.c. 觸媒/hr, 空氣比率: 理論空氣量の 8～9 倍であつた。

5. 生成物の分析に依り，副生物としてヂピリヂル，ヂピコリル類を高分子樹脂狀物質中にSkraup Test により檢出し，又 $C_{12}H_{10}O_2N_2$ なる融點 151～152°C の黃色結晶が活性の低い觸媒並に條件の場合に相當量（10%程度）得られ，更に微量の酸，鹽基に依つて變色する無定形高分子化合物を得た。これに依つて副反應として熱分解重合反應，低級酸化反應及びその生成物（アルデヒド）の縮合反應，及び核水素の水酸基置換等が生起して居るものと考へられる。

後　　記

此の實驗はタール鹽基の α-ピコリン溜分よりピリヂンの工業的製造の基礎實驗としては甚だ不充分なものであるが，此の種の反應としては一應收率もこの程度ではないかと考へられ一括して報告する次第である。ピリヂンの需要が更に高まりタール鹽基の回收が更に增產された曉に，何等かの役に立てば幸いである。

最後に本研究に試料を提供された富士製鐵輪西製鐵所，瀧川化學株式會社並に實驗に協力された助手佐藤秀夫，石川昭男兩氏に深く感謝の意を表する次第である。

（本研究は文部省科學研究費に依る研究である。）