

キシレン・ニトロ化の実験的考察

竹中 保*・磯部 孝治*・三井 志郎*

1. はじめに

芳香族ニトロ化合物はダイナマイトの成分として、かなりの重要な地位を占めている。従来、芳香族ニトロ化合物としては、トルエンおよびナフタリンのニトロ化合物が主として用いられてきたが、石油化学の製品としてのキシレンの存在も原料として無視できなくなっている。芳香族ジニトロ化合物をダイナマイト成分として用いる場合に保安の面からはニトログリセリンを鈍化するという利点が存在する¹⁾。また、生成ダイナマイトの完爆性を高めニトログリセリン含有量を減らし得る利点が存在する。ニトロ化合物製造工程の面から見ると、固体のニトロ化合物として扱うより、液状のニトロ化合物として扱う方がプロセスとして有利であり、またニトロ化合物の蒸気に作業者をさらさないで済むので、薬害の立場からも有利である。

このような液状ニトロ化合物の製造に対してキシレンのニトロ化はかなりの意味をもつてくる。すなわち、ジニトロ-*m*-キシレンは3種、ジニトロ-*o*-キシレンは4種、ジニトロ-*p*-キシレンは3種の異性体が知られている²⁾。したがって、混合キシレンのニトロ化で得られるジニトロキシレン混合物は多種の異性体を含み、必然的に凝固点の低い混合物の得られることが期待される。

キシレンからジニトロキシレンを製造するに当って、具体的には2つの問題点が存在する。第1は特に-*o*-および-*m*-キシレンの側鎖メチル基はトルエンのメチル基に較べて硝酸酸化を受け易いことである。この問題については既に田村ら³⁾が論じている。第2はキシレンのモノニトロ化段階で起る変色(charring)の問題である。現象としての変色⁴⁾は、トルエン、ナフタリン、ベンゼン等の硫酸混酸によるニトロ化において、硫酸濃度が高い場合に硝酸濃度がある程度以下に下ると起ることが知られている。この変色の初期の段階では硝酸を追加することによつて変色を元に戻すことが可能であるが、変色の度が先に進みすぎると硝酸の追加によつて元に戻すことはできなくなる。ま

た、ニトロ化された芳香族化合物では普通変色は見られない。変色を与える物質について Battegay¹⁾ は、ベンゼンのニトロ化における変色では、つぎの錯化合物の生成を提案している。



Orlova⁶⁾ らは、トルエンのニトロ化における変色では、つぎの暗色錯化合物の生成を示している。



芳香族ジニトロ化合物の製造におけるモノニトロ化では、ジニトロ化合物製造の中間体を得るという意味の他に、ジニトロ化廃酸中に含まれるジニトロ化合物および硝酸をできるだけ多く回収するという意味が存在する。TNT 製造工程におけるモノニトロ化操作が廃酸洗浄と呼ばれるのはこの意味からである。一方、反応器の酸による腐食の面から見ると、モノニトロ化段階での廃酸濃度は硫酸分として少くとも70%以上が望ましい。このような点で、キシレンのモノニトロ化においても変色の問題は重要である。

当報告では、回分式反応における変色の条件およびモノニトロキシレンによる廃酸洗浄の可能性について検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1 混酸

ジニトロ化工程よりの廃酸(HNO₃ 2.5%, 75.3%) 86部と希硝酸(59%) 14部とを混合して調製した。この生成混酸の組成は HNO₃ 10%, H₂SO₄ 65%, H₂O 25% である。

2.2 キシレン

工業用の混合キシレンを用いた。

組成は *o*-キシレン11%, *m*-キシレン50%, *p*-キシレン 19%, エチルベンゼン 20% である。

2.3. 実験手順

2.3.1. キシレンのモノニトロ化

実験は 20°C の恒温水槽中に浸した、攪拌機、温度計および滴下ビューレットをつけた 2l 容量の三口フラスコ中で行なつた。620g の混酸を予めフラスコに入れ、300r.p.m. の速さで攪拌し、混酸の温度を 40°C とした。これにビューレットから 2ml ずつのキ

昭和43年8月15日受理

* 日本化学株式会社 厚狭作業所 山口県厚狭郡山陽町

キシレンを注加した。キシレンを注加すると温度が上昇し、また赤味を帯びる。しかし数10秒ないし数分後には温度および色相は正常に戻る。正常に戻ってから再び2mlのキシレンを注加して、以上の過程を繰返した。この時に各2ml注加から正常に戻るまでの時間(sec)および硝酸濃度の変化を測定した。また、反応の最後の項に反応条件によつては変色が起るので、変色が始まつた時の硝酸濃度を測定した。同様の実験をトルエンについても行なつた。

2.3.2 モノニトロキシレンのニトロ化

モノニトロキシレンによる廃酸洗浄の可能性を知るために、次の実験を行なつた。キシレンのモノニトロ化と同じ装置を用い、oil to acid方式の仕込法を用いてモノニトロキシレンを反応させ、ジニトロキシレン生成量、硝酸の消費率等を調べた。

2.4 分 析

試料約10gを採取し、これを精秤後250mlのメスフラスコに入れ、蒸留水で希釈して、正しく250mlとする。この溶液5mlをピペットでガラス製蒸発皿に採取し、N/10苛性ソーダ溶液で滴定し、総酸分とする。更にこの溶液はヨード法により低級硝酸分を測定する。次に同様に採取した試料を湯浴の上におき、硝酸分、低級硝酸分を蒸発させた後同様に滴定し、硫酸分を算出する。総酸分より硫酸分、低級硝酸分を差引き硝酸分とした。

3. 結果と考察

3.1 キシレンのモノニトロ化

実験の部で述べたように2mlずつのキシレンを40°Cの混酸中に仕込み、温度および色相が正常に戻るまでの時間とキシレン添加量の関係をFig. 1に示した。同じ図に対応する硝酸濃度減少の様子を示した。

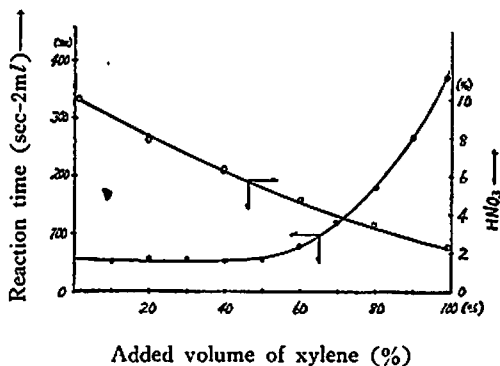


Fig. 1 Plots of the reaction time and of nitric concentration vs. added xylene.

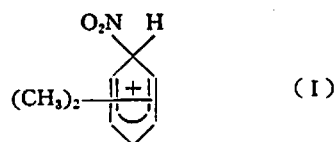
Mixed acid: HNO_3 -10%, H_2SO_4 -65% Added volume of xylene at one time: 2ml Nitric acid ratio: 1.3

約1/2のキシレンを添加するまでは、2mlのキシレンが反応し終るに要する時間は約50秒でほぼ一定である。硝酸分が減少して酸相中での反応速度はかなり減少していると考えられるにもかかわらず見かけの速度が一定である原因は、おそらく、この間の反応の律速段階がキシレンの酸相中への拡散過程であるためであろう。

キシレンの添加量が50%を越えると反応時間はだんだん延びてくる。これは酸相中の反応速度が油相-酸相間のキシレンの拡散速度より遅くなり、律速段階が酸相中に溶解したキシレンの均一反応に移行していくためと考えられる。

2mlずつのキシレンを注加していく際に温度が上昇するのは反応熱によるものであることは容易に理解できる。しかし、キシレン注加と同時に赤褐色の発色をし、漸次黄色物質に変化していく現象の解釈は容易ではない。この現象の理由として、つぎの2つのことを一応考えることができる。

第1は Battegay や Orlova らの錯体が先づ生成して、これが硝酸と反応してニトロ化合物を与える過程である。第2はニトロニウム・イオン機構⁷⁾によるニトロ化の中間体と考えられるジメチルシクロヘキサジエニル陽イオン(I)の濃度が検知できる程度に高まることが考えられるが、その証明は今後に残されている。



ニトロ化の難易について定性的に見る方法として、ニトロ化限界⁸⁾を⁹⁾見る方法があるが、この方法をキシレンに適用するとFig. 2が得られた。他の研究者の結果も参考のために同じ図に示した。反応の条件は異なるが、田村ら³⁾による*p*-キシレンの環ニトロ化の1%等生成速度曲線とかなりよい一致を示している。これらの結果は*o*-キシレンや*p*-キシレンが異相系のニトロ化ではトルエンやナフタリンよりかなり速さが遅いことを示している。均相系のニトロ化では*o*-キシレンや*p*-キシレンのニトロ化速度はベンゼンの1,000倍以上といわれている¹¹⁾。これに対して、トルエンの基質相対速度はベンゼン基準で27¹²⁾、ナフタリンのそれは約350¹³⁾である。均相系と異相系での反応性の逆転の主因は、おそらく油相酸相比、油相-酸相間の基質の分配係数の差異であろう。

3.2 キシレン・モノニトロ化における変色

混酸中での芳香族炭化水素のニトロ化で変色が起る

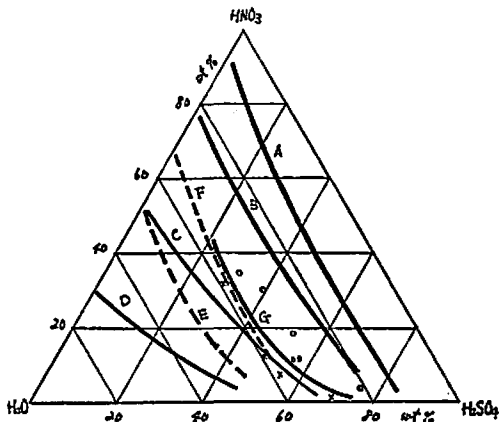


Fig. 2 Limits of nitration of aromatics in the mixed acid.

- A : nitrobenzene⁹⁾ B : dinitronaphthalene⁹⁾
 C : mononitronaphthalene⁹⁾ D : naphthalene⁹⁾
 E : toluene¹⁰⁾ and *m*-xylene³⁾ F : *p*-xylene³⁾
 G : xylenes (this work)

条件として硝酸濃度がある程度低くなつた場合が一つの条件として知られている。この様子は Fig. 3 に示した。この結果からキシレンの方がトルエンより変色し易いこと、および硝酸比を増すことによつて廃酸中の硝酸濃度を増し、変色をおさえ得ることがわかる。

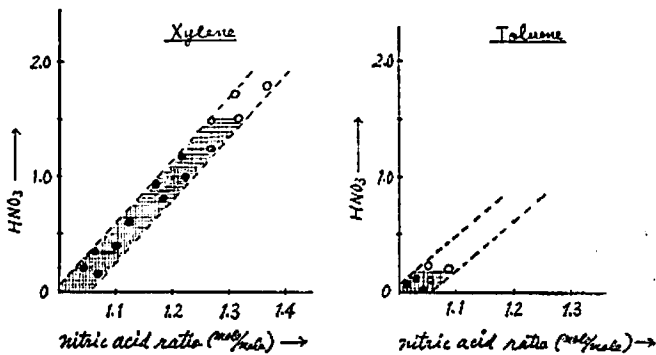


Fig. 3 HNO₃ concentration in waste acid vs nitric acid ratio.

- charring ○ not charring
 Mixed acid : HNO₃-10%, H₂SO₄-65%
 Reaction temperature : 40°C

Fig. 4 は変色限界と混酸組成の関係を示したものである。この結果のみからは、従来の常識に反して硫酸濃度の低い方が変色し易いことが示されている。

3.3 モノニトロキシレンによる廃酸洗浄

次にモノニトロキシレンの希薄な混酸 (HNO₃ 2~3%, H₂SO₄ 69~70, H₂O (その他) 27~29%) によるニトロ化の実験を行つた。(Fig. 5)

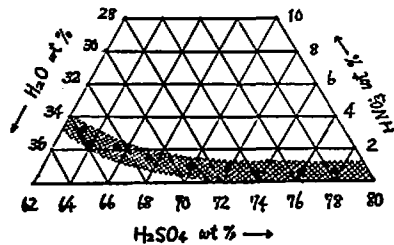
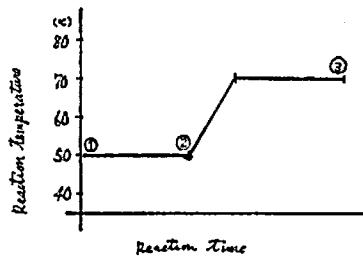
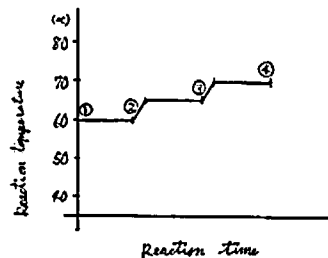


Fig. 4 Limit of the charring of xylenes in the nitration by mixed acid.



	①	②	③
HNO ₃ %	2.5	2.2	0.6
H ₂ SO ₄ %	69.6	69.4	69.8
H ₂ O%	27.9	28.4	29.6

A



	①	②	③	④
HNO ₃ %	1.5	1.4	1.3	1.1
H ₂ SO ₄ %	69.6	69.6	69.4	69.3
H ₂ O%	29.1	29.0	29.3	29.6

B

Fig. 5 Temperature profiles in the nitration of mononitroxylenes

モノニトロキシレンに上記混酸を加え、攪拌しつつ昇温してその反応状況をチェックのため、酸並びに生成物の変化を調べた。先づ 50°C で30分間攪拌し、その前後における酸の濃度を調べたが殆んど変化はない。これを 70°C に昇温後30分攪拌したものは硝酸分が半分以下となり、明らかにニトロ化が進行したものと考えられる。この反応時間を短縮した場合どうなる

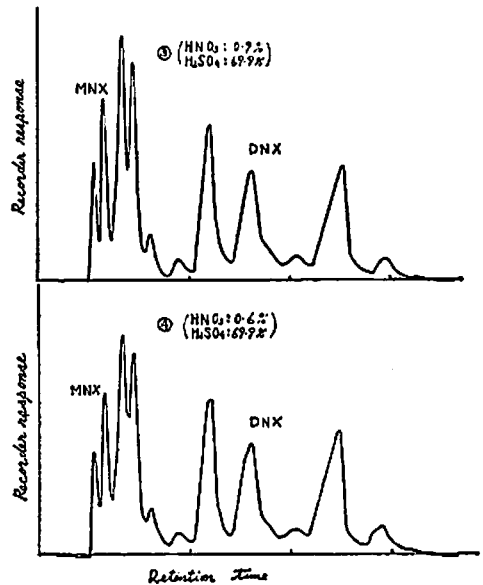
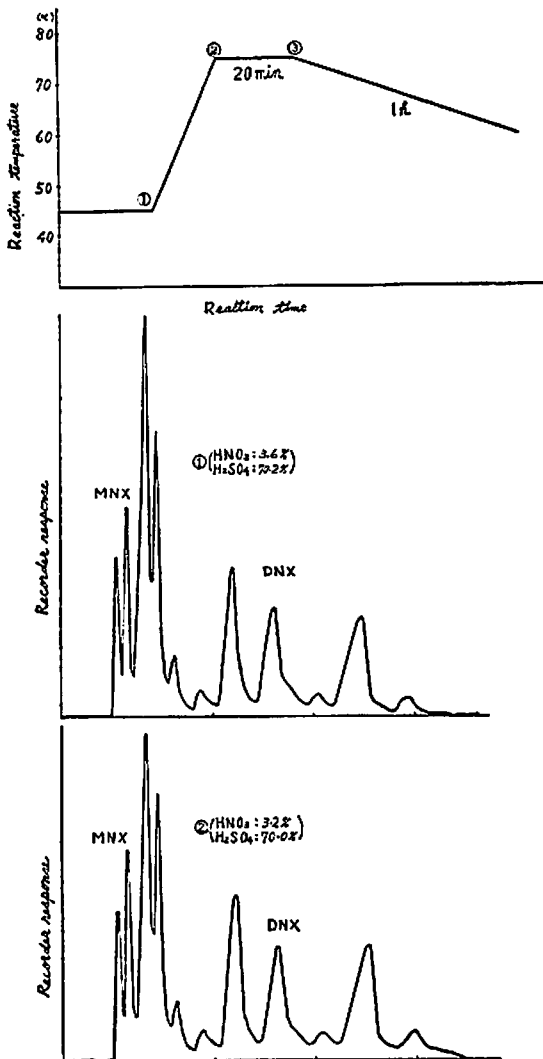


Fig. 6 Gas-chromatograms of the reaction products from the nitration of mononitroxylenes under the conditions shown above.

文 献

- 1) 山末, 長谷川, 工火協, **29**, 125 (1968).
- 2) T. Urbánski, "Chemistry and Technology of Explosives", Vol. I Pergamon Press, 1964, p. 398
- 3) 田村, 吉田, 巖波, 工火協, **29**, 139 (1968)
- 4) 山末, 吉田, 工火協, **20**, 28 (1959); 山末, 吉田, 岩井, 工火協, **25**, 2 (1964)
- 5) M. Bategay, Bull. soc. Chem. France, **43**, 109 (1928); C. A., **22**, 1961 (1928)
- 6) E. Yu Orlova and S. S. Romanova, Zur, prikl. Khim., **10**, 1491 (1958); C. A., **53**, 6119 (1959)
- 7) R. G. Gillespie and D. G. Millen, Quart. Rev., **2**, 277 (1948)
- 8) J. A. Hetherington and I. Masson, J. Chem. Soc., 1933, 105.
- 9) 巖波, 工化協昭和32年秋季研究発表会
- 10) 巖波, 吉田, 鈴木, 工火協, **24**, 260 (1963)
- 11) G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood and J. C. Euans, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3687 (1962)
- 12) C. K. Ingold, E. D. Huyhes, *et al.*, Nature, **158**, 448 (1946); J. R. Knowles, R. O. C. Norman and G. K. Radda, J. Chem. Soc., 1960, 4885
- 13) M. J. S. Dewar *et al.*, J. Chem. Soc., 1956, 3581
- 14) J. G. Tillett, J. Chem. Soc., 1962, 5142; A. D. Mesure and J. G. Tillett, *ibid.*, 1966, B, 669.

かを調べてみると, 60°C で10分では HNO₃ 分 0.1% 程度の変化で, 65°C, 70°C でも略同程度の変化を示し, 10分では反応性が判然としないことがわかる。

これに対し 75°C に昇温し20分攪拌後の硝酸分は 3.2% が 0.9% と明らかに反応が進んでおり, このような酸濃度においては 75°C で20分以上の攪拌でジニトロ化反応が進行することがわかる。

ニトロ基が1個芳香環に入ると, 次に入る場合は, 10⁻⁵~10⁻⁶ 程度反応速度が遅くなるといわれているが¹⁴⁾この実験でもそのことがよくわかる。

次に Fig. 6 の各点のジニトロ化状況をガスクロにより検討した。即ち硝酸欠乏状態におけるモノニトロキシレン各異性体の反応性に差があるかどうかをチェックした結果, 各段階のジニトロ化の進行において, 各異性体により反応性に差があるとは思われず, 略一様にジニトロ化するものと考えられる。

Some Experiments on the Nitration of Xylenes

by T. Takenaka, K. Isobe and S. Mitsui

The nitrations of mixed xylenes and of mononitroxylens have been carried out in order to obtain some informations on the charring of xylenes and on the possibility of the washing of waste acid by mononitroxylens. The charring of xylenes occurred more easily than that of toluene and the lower the concentration of sulfuric acid was, the more easily xylenes were charred. The washing of waste acid by mononitroxylens was possible by the reaction at 75°C and nitric acid content of the waste acid could be lowered to 0.6wt%.

(Nihon Kayaku Co., Asa Factory)

ニュース

石炭特別会計を改組 大蔵省方針

大蔵省は、石炭対策特別会計を来年度から「総合エネルギー対策特別会計」(仮称)に改める方針で、そのための法律改正の検討をはじめた。これは、年々10%余りの高率でふえていく原油、重油関税収入の大半が、後ろ向きの石炭対策だけにつき込まれるのを防ぎ、「エネルギーの自立体制」を確立するのに必要な海外石油資源の探鉱や原子力発電技術の開発などにも振向けようというものである。

しかし石炭業界や通産省には、石炭産業の生産規模を思い切つて縮小して、残つた炭鉱は、長期に安定させるため、少なくともいまの特別会計制度を48年度まで維持すべきだとして、大蔵省の意向とは逆に45年度が期限の同特別会計を延長するための法改正を進める動きがある。このため8月ごろから本格化する来年度の予算編成のなかで、石炭特別会計の行方をめぐつて激しい論議がたたかわされる見通しである。

42年度から施行された石炭対策特別会計法では、原油関税収入(1kl当り640円)のうち530円、C重油関税収入(同660円)のうち290円、などが石炭対策特別会計に繰入れられることになっており、43年度の同特別会計の規模は、約6百億円。原、重油関税収入の伸び率は高いので現行の石炭特別会計法を48年度まで固定すれば、44年度から48年度までの5年間に、約4千億円もの資金が石炭産業につき込まれ

ることになる。

通産省は、この資金をもとにして石炭鉱業審議会(植村甲午郎会長)に新たな石炭助成策の答申を求めているが、大蔵省の大勢は、「年産5千万t」といわれた石炭産業の生産規模が年々減つて、原料炭を中心に3千万t程度に縮小することは必至とみている。したがつて、これだけの資金を全部石炭産業に回す必要はないとし、余つた財源は、広い範囲のエネルギー対策に積極的につぎ込むべきだとしている。

とくに日本独自の石油資源をインドネシアやアラビア半島に確保し、国際収支の悪化や原油コストの値上りを防ぐべきだと大蔵省は考えており、来年度以降の石油開発公団に対する政府の出資財源を原、重油関税収入の余剰のなかから確保したい意向である。

石炭対策は、九州、北海道の産炭地のいわゆる過疎問題もからんでおり、石炭特別会計の改組を財政面の効率だけを理由に強行すれば、強い抵抗が出ることも予想される。

このため大蔵省は、通産省や石炭労働者の雇用転換策を担当している労働省などとも協議し、石炭産業と産炭地域に急激なショックを与えないようなかたちで石炭特別会計の改組を進めていく方針である。

(朝日新聞7月11日秋田一雄)