

# 氨氧化法製備3-腈吡啶和苯甲腈

理學院 化學系

洪志明 許春峰 陳朝棟 王澄霞

## 前 言

3- 腈吡啶 (3- cyanopyridine) 是合成具有抗癲病之維生素 B 類菸鹼醯胺 (nicotinamide) 及菸鹼酸 (nicotinic acid) 的原料; 苯甲腈 (benzotrile) 為製備抗生素 homosulfamine 之原料。此二原料, 通常採用氨氧化法 (ammoxidation), 分別由 3- 甲基吡啶 (3- picoline) 及甲苯 (toluene) 來製造, 但在國內迄今尚未用此法來裝備。國內製藥工業所需之此二原料, 仍然大都仰賴由國外進口。在國內目前僅有本研究室從事氨氧化之研究工作 (註一)。本研究採用氨氧化法, 以中國石油化學公司所使用之 Sohio 41 催化劑, 將 3- 甲基吡啶和甲苯製成 3- 腈吡啶和苯甲腈, 以期將來能在國內自製。

## 文獻檢討

文獻上利用氨氧化反應, 把 3- 甲基吡啶、氨、空氣之混合氣體, 在高溫下用催化劑催化成 3- 腈吡啶<sup>(2-18)</sup>; 亦有同時通入水蒸氣一起反應者<sup>(19-24)</sup>; 尚有以二氧化硫為氧化劑者<sup>(25)</sup>。以氨氧化法, 由甲苯製造苯甲腈, 有用甲苯、氨、空氣為反應物者<sup>(26-45)</sup>; 有以甲苯、氨、空氣、水蒸氣為反應物者<sup>(46-54)</sup>; 有以甲苯、氨、二氧化硫為反應物者<sup>(55-57)</sup>, 亦有以甲苯、氮為反應物者<sup>(58-61)</sup>。

由文獻得知, 用氨氧化法可將 3- 甲基吡啶或甲苯, 經一個反應步驟, 製成 3- 腈吡啶和苯甲腈。這種方法所用之原料容易取得, 如果找到適合的催化劑及反應條件, 應是很理想的方法, 可應用於工業上大量生產。

## 研究方法



# 討 論

## 1 反應溫度對反應結果的影響

Sohio 41 催化劑是以二氧化矽為擔體，此種擔體之催化劑一般使用的溫度是在 500 °C 以下<sup>(64)</sup>，故可使用 Pyrex 玻璃製之反應器。改變溫度所得的反應結果，列於表 1 及表 2。得知反應之最佳溫度，甲苯約 420°C，3- 甲基吡啶約為 480 °C。

表 1 反應溫度對甲苯之氨氧化反應的影響

甲苯注入 速率, mL/min	催化劑 mL	空 氣 L/min	氨 氣 L/min	反應溫度 °C	苯甲腈產率 %
0.16	15	1.1	0.1	505	8.
0.16	15	1.1	0.1	487	8.2
0.16	15	1.1	0.1	470	8
0.16	15	1.1	0.1	446	10.1
0.16	15	1.1	0.1	421	15.2
0.16	15	1.1	0.1	408	0
0.16	15	1.1	0.1	390	0

反應時間為 30 分鐘

表 2 反應溫度與催化劑用量對 3- 甲基吡啶氨氧化反應的影響

3- 甲基吡啶 注入速率, mL/min	催化劑 mL	空 氣 L/min	氨 氣 L/min	反應溫度 °C	3- 甲腈吡啶 產率, %
0.31	10	1.0	0.17	438	7
0.31	10	1.0	0.17	455	11.4
0.31	10	1.0	0.17	480	13
0.16	12	1.0	0.3	495	12.8
0.16	12	1.0	0.3	480	21.1
0.16	12	1.0	0.3	470	20.5
0.16	12	1.0	0.3	455	18.8
0.16	12	1.0	0.3	417	5
0.16	12	1.0	0.3	399	0
0.10	12	1.0	0.25	455	22.4
0.10	12	1.0	0.25	480	25.6
0.07	15	0.8	0.25	480	35.2
0.07	15	0.8	0.25	495	23.3

反應時間 30 分鐘

## 2 反應時間對反應結果的影響

在先前的研究中，對 4- 甲基吡啶的氨氧化反應時間，以 30 分鐘最適宜<sup>(62)</sup>。故對 3- 甲基吡啶的反應時間仍設定為 30 分鐘，因反應時間過久，則催化劑會失活 (deactivation) 而使產率降低，對於甲苯的反應時間改變對反應結果的影響，列於表 3，可知最佳反應時間仍為 30 分鐘。

表 3 反應時間對甲苯氨氧化反應的影響

反應時間 min	催化劑 mL	空氣 L/min	氨氣 L/min	反應溫度 ℃	苯甲腈產率 %
10	15	1.1	0.1	421	13
15	15	1.1	0.1	421	13.2
20	15	1.1	0.1	421	12
25	15	1.1	0.1	421	14.4
30	15	1.1	0.1	421	15
35	15	1.1	0.1	421	13.2
40	15	1.1	0.1	421	7
45	15	1.1	0.1	421	5

甲苯注入速率為 0.16mL/min

## 3 催化劑用量對反應結果之影響

本研究所用之流動床反應器的容積一定，故僅考慮催化劑粉末之量與氣體流速的關係。流動床的原理是利用流動的氣體來支撐催化劑，使之在空氣中飄浮。如催化劑量少，雖用小氣流就可將它吹起飄浮，但因催化劑量太少而使催化作用不完全，產率亦不高。如催化劑量多，則需較大的氣體流速，方能將它吹起，但流速亦不能太大，否則會將催化劑吹出反應器外，積集在冷凝管處而將其堵塞。故以本實驗所用的流動床反應器，所能使用的最大氣體流量為 1.1 L/min 左右，催化劑的最大用量為 15 毫升。改變催化劑用量對反應結果的影響，列於表 2 及表 4 中，得知以使用 15 毫升時，產率最佳。

## 4 反應物用量比對反應結果之影響

對於  $V_2O_5/Al_2O_3$  系統的催化劑，文獻上曾報告，氮與氧在某些比例混合進行氨氧化反應時，有引起爆炸的危險<sup>(65)</sup>。在固定床的反應，因而不調整氧與氮的比例。使用流動床的反應器，對氮氧的比例未作嚴格的限制，可作較大範圍的改變，因在反應時所產生的熱，不斷地被氣體帶出反應器外，不致在反應器內造成局部過熱而有爆炸之危險<sup>(65)</sup>。改變反應物、氮及空氣之注入速率，所得結果列於表 5

及表 6 中。

表 4 催化劑用量對甲苯氮氧化反應結果之影響

甲苯注入 速率, mL/min	催化劑 mL	空 氣 L/min	氮 氣 L/min	反應溫度 ℃	苯甲腈產率 %
0.16	5	1.1	0.1	421	2
0.16	10	1.1	0.1	421	6
0.16	12	1.1	0.1	421	7.3
0.16	15	1.1	0.1	421	15.2
0.16	24	1.1	0.1	421	0

反應時間 30 分鐘

表 5 反應物比例改變對甲苯氮氧化反應結果的影響

3- 甲基吡啶注 入速率, mL/min	催化劑 mL	空 氣 L/min	氮 氣 L/min	反應溫度 ℃	3- 腈吡啶 產率, %
0.16	15	1.1	0.1	421	15.2
0.16	15	0.6	0.1	421	9.3
0.16	15	0.6	0.6	421	5
0.16	15	1.1	0.6	421	7
0.07	15	1.1	0.1	421	41.5
0.07	15	0.6	0.1	421	0
0.07	15	1.1	0.6	421	4

反應時間 30 分鐘

由表中得知最佳反應物莫耳數比為：

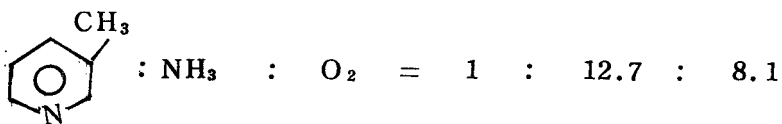
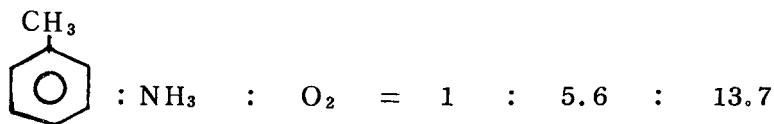


表6 反應物比例改變對 3- 甲基吡啶氨氧化反應結果之影響

3- 甲基吡啶注 入速率, mL /min	催化劑 mL	空 氣 L/min	氨 氣 L/min	反應溫度 °C	3- 腈吡啶 產率, %
0.31	10	1.0	0.17	480	13.0
0.16	12	1.2	0.2	480	18.1
0.16	12	1.0	0.3	480	21.1
0.10	12	1.0	0.25	480	25.6
0.07	15	0.80	0.25	480	35.2
0.25	12	1.4	0.3	495	0
0.16	12	1.2	0.2	495	0
0.16	12	1.4	0.2	495	0
0.16	14	0.8	0.25	495	23.1
0.07	15	0.8	0.25	495	23.3
0.07	15	0.65	0.25	495	31
0.07	15	0.95	0.25	495	28

反應時間 30 分鐘

在反應時，如通入的氨過多，則因氨燃燒生成大量的水，同時放出大量的燃燒熱，而可能將反應物燃燒成 NO、NO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>O 和碳的微粒等物質，把催化劑的活化中心阻塞，使催化劑失活。所生成的水如太多，會在反應器的上端凝結，催化劑受潮後結成塊狀，無法在反應器內飄浮，迫使反應中止。水量較少時，可藉在反應器露於爐外部分包紮石棉線保溫，以使產生的水蒸氣能順利排出，防止水蒸氣在反應器內凝結。前面所列的文獻中，在氨氧化反應時須通入水蒸氣，尤其是 V-Ti 氧化物型之催化劑，其通入水蒸氣的目的是要控制產物之專一性 (selectivity)，但本研究所用之 Sohio 41 催化劑則無此必要。

催化劑用量減少時，產生水的量增多，產物之產率也降低。溫度會影響到「活化氧」的濃度。溫度過高，燃燒的產物增多，且放出的熱量也增大，催化劑會失活而使產率降低。但溫度低，則活化氧供給太慢，反應結果也不好。

本研究室曾用相同的反應設備與催化劑，進行 4- 甲基吡啶的氨氧化反應得 4- 腈吡啶<sup>(1, 62)</sup>。但本研究的結果，3- 腈吡啶和苯甲腈的產率均比 4- 腈吡啶為低。這種現象可能的解釋是在反應過程中，反應物必須先和催化劑形成  $\pi$ - 錯合物 ( $\pi$ -complex)<sup>(62)</sup>。對苯環和吡啶環而言，吡啶環上的電子雲密度比苯環大，因而較易形成  $\pi$ - 錯合物，故苯甲腈的產率較低。至於 3- 甲基吡啶雖然具有吡啶環，而反應之產率仍低，其可能原因是 3- 甲基吡啶分子較不對稱，不易進入催化劑的活

化中心，進入後也可能因分子形狀的不對稱而較不易形成  $\pi$ -錯合物。形成  $\pi$ -錯合物後需脫去甲基上的一個氫，此時因方位的關係，較不易和氮原子接觸。

## 實驗部分

### 一、儀器設備

本研究所用儀器設備如下：

1. 空氣流量計、氮氣流量計、欣川公司出品，浮動閥式，其最大刻度為 1 L/min，最小刻度為 0.1 L/min。
2. 空氣壓縮機， $\frac{1}{4}$  馬力，鉅源公司出品，CS-51 型。
3. 液體注射推進器，Sage Instruments，Model 341A 型。
4. 直式電磁控制電熱式高溫反應爐。
5. Pyrex 玻璃製流動床反應器。
6. Perkin-Elmer Model 735B 紅外線光譜儀。
7. JEOL FX-100 核磁共振光譜儀。
8. Varian Series 2800 氣相色層分析儀，分離管柱填充料為 SE-30。
9. 溫度校正用橫河電機製作製 Type 2727 型溫度更正電位計，以 CA 熱電偶測量。
10. Spectra-Physics Mini grater 數字型積分器。

以上之空氣流量計、氮氣流量計、液體注射推進器、高溫反應爐之溫度計均經校正過。

### 二、反應物之純化

空氣經空氣壓縮機壓縮後，流經濃硫酸洗氣瓶，再流經氫氧化鈉及氯化鈣乾燥塔，通入反應器使用。

氮氣由鋼瓶流出後，經濃氨水洗氣瓶，再流經氫氧化鈉乾燥塔後使用。

甲苯用濃硫酸洗，至硫酸層無黑色止（溫度不得超過 30℃），再用水洗，以氯化鈣脫水，過濾，再用鈉脫水，蒸餾，收集 bp 110-110.5℃之甲苯備用。

3-甲基吡啶以固體氫氧化鈉脫水後，蒸餾、收集 bp 144-146℃之 3-甲基吡啶備用。

### 三、催化劑的活化

取 Sohio 41 催化劑粉末 15 毫升，放入流動床反應器內，通入空氣使它在反應器內飄浮，控制空氣流量，不可讓催化劑飄出反應器外，置反應器在高溫爐中加熱至 500℃，持續 1 小時後進行反應：

### 四、實驗操作

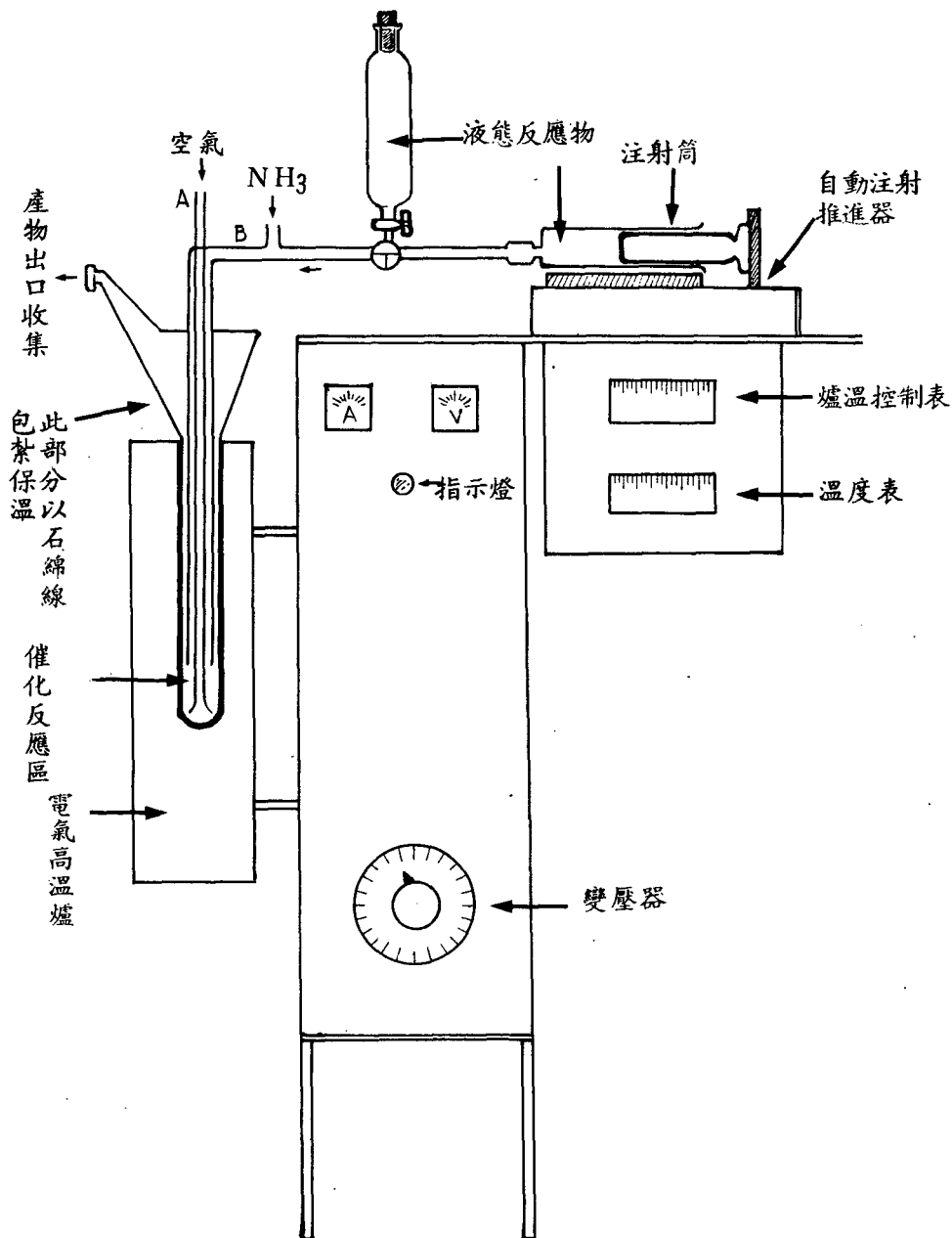
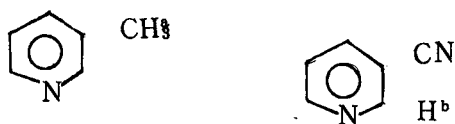


圖 1 反應裝置圖

### 1 3- 脞吡啶的製備

如圖 1，把流動床反應器置於高溫反應爐中，並如圖示，將所需儀器裝置妥當。取催化劑粉末 (Sohio 41) 15 毫升置於反應器之外管內，放入內管並由 A 管通入空氣，使催化劑在反應器內飄浮，加熱至 500℃，並在出口處接蛇形冷卻管。由上方之漏斗把 3-甲基吡啶裝到注射筒內。加熱 1 小時使催化劑活化後，把溫度降

為 480 °C，由 B 管通入氨和 3- 甲基吡啶，此時空氣的流量為 0.8 L/min，氨的流量為 0.25 L/min，3- 甲基吡啶注入的速率為 0.07 mL/min。3- 甲基吡啶通入 30 分鐘後停止注入，氨氣流量減為 0.01 L/min，空氣仍以原流量繼續加熱 30 分鐘後停止，關閉電源停止加熱。在蛇形冷卻管收集到的產物，以乙醚萃取（20 mL × 3），乙醚萃取液以無水硫酸鎂乾燥後蒸去乙醚，得殘留液體 9.1 克，為 3- 甲基吡啶和 3- 腈吡啶混合物，IR 光譜中有 C≡N 吸收（2200 cm<sup>-1</sup>）說明含有 3- 腈吡啶。以此殘留液作 PMR 光譜分析，測量其含量比，並與標準光譜（<sup>66</sup>，<sup>67</sup>）作比較。3- 甲基吡啶之甲基的三個質子（H<sup>a</sup>）之吸收訊號在 δ 2.27 ppm 處出現。3- 腈吡啶之 H<sup>b</sup>



質子吸收訊號在 δ 8.93 ppm 處出現。計算此二訊號積分線之高度比值，並考慮其質子數之比，知殘留液中 3- 腈吡啶和 3- 甲基吡啶之含量比為 1 : 2.6。3- 腈吡啶之產率為 35.2 %。

## 2 苯甲腈之製備

方法同上，反應爐溫設定在 430 °C，甲苯注入速率為 0.07 mL/min，空氣流速 1.1 L/min，氨氣流速 0.1 L/min。收集的產物處理方法同上，得到甲苯和苯甲腈混合液 1.40 g。IR 光譜中 2200 cm<sup>-1</sup>（C≡N）之吸收，說明其中有苯甲腈存在。用氣相層析儀分析定量，所用條件如下：管柱溫度：125 °C；FID 偵測溫度：215 °C；注入器溫度：205 °C；訊號衰減（at tenuate）：32；靈敏度：amp./nN）：10<sup>-9</sup>；注入液體量：0.04 μL。甲苯之滯留時間為 158 秒，苯甲腈為 302 秒，因不同的化合物有不同的檢出感度，故須先決定校正因素，再由訊號面積比計算其含量比，知混合物中苯甲腈的含量為 25.28 g，即 0.3535 g（0.00343 莫耳），甲苯消耗量為 0.761 g（0.00827 莫耳），故苯甲腈的產率為 41.5 %。

## 3 改變反應條件對反應結果之影響

改變反應溫度、催化劑用量、反應物通入速率，進行甲苯和 3- 甲基吡啶的氨氧化反應，改變的條件及反應結果列於表 1 - 6 中。操作過程同上。

## 參考文獻

1. C. H. Wang, F. Y. Hwang, J. M. Horng and C. T. Chen, *Heterocycles*, **12**, 1191 (1979).
2. E. S. Zhdanovich, I. B. Chekmareva, and N. A. Preobra-zhenskii, *Zh. Obshch. Khim.*, **31**, 3272 (1961); *Chem. Abstr.*, **57**, 2183a (1962).
3. R. S. Aries, U. S. 3,029,245, 10 Apr 1962, Appl. 23 Oct 1959; *Chem. Abstr.*, **57**, 11116b (1962).
4. F. Moulin and K. J. Boosen, Ger. Offen 2,435,334 (Cl. CO77d), 20 Feb 1975, Swiss Appl. 11,550/73, 10 Aug 1973; *Chem. Abstr.*, **82**, 170721w (1975).
5. A. F. D'Alessandro, U. S. 2,861,999, 25 Nov 1958.
6. D. J. Hadley and B. Wood, Brit. 777,746, 26 Jun 1957; *Chem. Abstr.*, **51**, 18012a (1957).
7. B. Buszynska, *Prezem. Chem.*, **49** (5), 275 (1970).
8. R. Prasad and A. K. Kar, *Chem. Age, India*, **26** (5), 375 (1975); *Chem. Abstr.*, **83**, 178733t (1975).
9. V. L. Emel'yanov, R. T. Kutzhanov, I. I. Kan, A. D. Kagarlitskii, and B. V. Surorov, *Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Khim.*, **26** (1), 37 (1976); *Chem. Abstr.*, **84**, 136374s (1976).
10. Pyridium Corp., Brit. 671,763, 7 May 1952; *Chem. Abstr.*, **47**, 1746c (1953).
11. J. Okada, S. Morita, and Y. Miwa, *Yakugaku Zasshi*, **92** (12), 1451 (1972); *Chem. Abstr.*, **78**, 71072w (1973).
12. M. Takaishi, K. Fujii, and T. Matsui, Japan 70 13,572 (Cl. 16 E431), 15 May 1970; *Chem. Abstr.*, **72**, 3634b (1970).
13. F. Porter, M. Erehak, and J. N. Cosby, U. S. 2,510,605, 6 Jan 1950.
14. S. N. Golooka, B. V. Suvorov, O. P. Khlebrikov, A. D. Kagarlitskii, Yu. G. Efremov, and L. I. Tertsev, USSR 521,269 (Cl. CO7d, 213/57), 15 Jul 1976, Appl. 2001508, 04 Mar 1974; *Chem. Abstr.*, **86**, 5139w (1977).
15. S. K. Ray, P. Bhattacharya, G. S. Murty, and H. S. Rao, *Proc. Symp. Chem. Oil Coal*, 409 (1969) (Pub. 1972); *Chem. Abstr.*, **80**, 135739v (1974).
16. T. Luessling, H. Schaefer, and W. Weigert, Ger. Offen 2,039,494 (Cl. BOlj, CO7cd), 10 Feb 1972, Appl. P. 20 39 497.2, 08 Aug (1970); *Chem. Abstr.*, **76**, 112936k (1972).
17. Yu. M. Bykov, G. K. Kryukov, E. M. Guseinov, V. A. Yankovlev, and Yu. N. Solntsev, *Khim. Farm. Zh.*, **6** (8), 30 (1972); *Chem. Abstr.*, **77**, 139752e (1972).

18. B. V. Suvorov, A. D. Kagarlitskii, D. Kh. Sentsev, V. M. Kagasov, Yu G. Efremov, G. V. Voroniu, A. F. Timofeev A. I. Loiko, and Yu. N. Solntsev, USSR 271,495 (Cl. BOlj), 26 May 1970, Appl. 31 Jan 1968; *Chem. Abstr.*, 73, 113425t (1970).
19. G. R. Elion and A. E. Klink, U. S. 3,981,879 (Cl. 260-264.9, CO7d 213/57), 21 Sep 1976, Appl 633,057, 18 Nov 1975; *Chem. Abstr.*, 86, 5321r (1977).
20. G. R. Elion and A. E. Klink, U. S. 3,970,657 (Cl. 260-264.9 CO7d 213/57), 20 Jul 1976, Appl. 633,055, 18 Nov 1975; *Chem. Abstr.*, 86, 5320q (1977).
21. G. R. Elion and A. E. Klink, U. S. 3,970,659 (Cl. 260-264.9 CO7d 213/57), 20 Jul 1976, Appl. 632,935, 18 Nov 1975; *Chem. Abstr.*, 86, 5319p (1977).
22. G. K. Kryukov, E. M. Guseinov, and V. A. Yakovlev, *Khim. Farm. Zh.*, 7 (1), 26-31 (1973) (RUSS); *Chem. Abstr.*, 78, 110243z (1973).
23. V. L. Emel'yamov, R. T. Kutzhanov. I. I. Kan, A. D. Kagarlitskii, and B. V. Suvorov, *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.*, 26 (1), 37-9 (1976) (RUSS); *Chem. Abstr.*, 84, 136374s (1976).
24. B. V. Suvorov, V. A. Yankonlev, A. D. Kagarlitskii, E. M. Guseinov, R. T. Kutzhanov, I. I. Kan, and O. B. Ubedeva, *Khim. Farm. Zh.*, 10 (4), 83 (1970); *Chem. Abstr.*, 85, 108493g (1976).
25. F. Huebentt, F. Flock, and H. Hofman, Ger. Offen 1,518,245 (Cl. CO7cd, BOij), 27 May 1970, Appl. 04 May 1962.
26. S. Sakuyama, K. Oda, and J. Ohara (Japan Catalytic Chem. Ind. Co., Osaka), *Chem. Eng. Progr.*, 60, 48-9; *Chem. Abstr.*, 62, 475e (1965).
27. O. Yoshiro, Y. Sawaki, and K. Sakanish (Univ. Nagoya, Japan), *Kogyo Kagaku Zasshi*, 67, 1542-5 (1964) (Japan); *Chem. Abstr.*, 61, 1465a (1964).
28. J. P. O'donnell and R. M. Butler, U. S. 3,462,476 (Cl. 260-565; C 07c), 19 Aug 1969, Appl. 21 Mar 1966; *Chem. Abstr.*, 71, 101574m (1969).
29. S. D. Mekhtiev and R. G. Rizaev, *Azerb. Khim. Zh.*, 1965 (18-23) (RUSS); *Chem. Abstr.*, 63, 13111h (1965).
30. VEB. Leuna-Werke "Walter Ulbricht", Fr 1,509,496 (Cl. C 07c), 12 Jan 1968, Appl. 26 Jan 1967; *Chem. Abstr.*, 70, 57476j (1969).
31. S. D. Mekhtiev, G. N. Suleimanov, R. Yu. Mageramova, and A. Sh. Novruzova (USSR), *Sb. Tr-Inst. Neftekhim. Protsessoo Akad. Nank. Az. SSR*,

7, 96-108 (1976) (RUSS); *Chem. Abstr.*, 86, 139580h (1977).

32. T. Oga and H. Ichinokawa, Ger Offen 1,803,184 (Cl. C07c, B. Olj), 03 Dec 1970, Appl. 15 Oct 1968; *Chem. Abstr.*, 74, 53293g (1971).

33. R. G. Ismailor, S. D. Mekhtiev, and G. N. Azerb, *Zh. Khim.*, 1969 (3), 9-12 (RUSS); *Chem. Abstr.*, 72, 43071c (1970).

34. California Research Corp., Brit. 746,916 (Cl. C07c), 15 Jan 1964, U. S. Appl. 6 Dec 1961; *Chem. Abstr.*, 60, 15791c (1964).

35. H. Nakazawa and H. Kawasak (Tokuyama Soda Co., Ltd.) Japan 68 22,590 (Cl. 16c 65), 28 Sep 1968, Appl. 04 Jul 1965; *Chem. Abstr.*, 70, 77630h (1969).

36. J. H. David and B. Wood (To Distilless Co., Ltd.) U. S. 2,838, 558, 10 Jul 1958; *Chem. Abstr.*, 52, 17191c (1958).

37. H. Nakazawa and H. Kawasak (Tokuyama Soda Co., Ltd.) Japan 69 17,376 (Cl. 16c 65), 31 Jul 1969, Appl. 04 Jul 1961; *Chem. Abstr.*, 71, p112664s (1969).

38. T. Ohara, M. Niomiya, T. Nakamura, and T. Ono (Kippon Shokubai Kagku Kokyo Co., Ltd.), Japan 74 34,673 (Cl. C07c, B. Olj), 01 Apr 1971, Appl. 70 120,124,228 Dec 1970; *Chem. Abstr.*, 82, 125132u (1975).

39. T. Luessling and H. Schaefer, Ger. Offen 1,948,715 (Cl. B. Olj), 01 Apr 1971, Appl. 26 Sep 1969; *Chem. Abstr.*, 75, p19991u (1971).

40. H. Riegel and M. Sze, Ger. Offen 1,961,253 (Cl. C07c), 09 Jul 1970, U. S. Appl. 09 Dec 1968; *Chem. Abstr.*, 73, p67638u (1970).

41. T. Oga and H. Ichinokawa, Ger. Offen 1,290,125 (Cl. C07c, B. Olj), 06 Mar 1969, Japan Appl. 06 Nov 1963; *Chem. Abstr.*, 71, p49624m (1969).

42. G. F. Hardy (To Allied Chemical & Dye Corp), U. S. 2,828,325, 25 Mar 1958; *Chem. Abstr.*, 52, p14686i (1958).

43. T. Sato and N. Ota, (Japan, Bureau of Industrial Tech.), Japan 70 09,733 (Cl. 16c 65), 08 Apr 1970, Appl. 24 Feb 1965; *Chem. Abstr.*, 73, p76909f (1970).

44. K. Suzuki and I. Anazawa, *Sekiyu Gekkai Shi*, 12 (5), 372-4 (1969) (Japan); *Chem. Abstr.*, 71, 112589w (1969).

45. R. V. Norton (Sun Ventures. Inc.), Ger. Offen 2,421,491, U. S. Appl. 357,145, 04 May 1973; *Chem. Abstr.*, 82, p111802a (1975).

46. K. Smeykal and K. K. Moll, Ger Offen 58,298 (Cl. C07c), 20 Oct 1967, Appl. 25 Aug 1966; *Chem. Abstr.*, 69, 67132n (1968).

47. K. Smeykal and K. K. Moll, Brit. 1,124,457 (Cl. C 07c), 21 Aug 1968,

Appl. 03 Mar 1967; *Chem. Abstr.*, 70, p3581w (1969).

48. B. V. Suvorov, G. N. Gutsalyuk and N. R. Bukeikhanov (Inst. Khim. Nauk. Alma-Ata, USSR), *Izv. Akad. Nauk. Kaz., SSR, Ser Khim.*, 22 (2), 87-8 (1972) (RUSS); *Chem. Abstr.*, 77, 61485y (1972).

49. K. Sennewald and W. Vogt, U. S. 3,370,081 (Cl. 260-465), 20 Feb 1968, Ger. Appl. 17 Aug 1963; *Chem. Abstr.*, 69, 35786n (1968).

50. Kh. I. Areshidze, G. O. Chivadze, Ts. I. Naokidashvili. and V. V. Khakhnelidese (Inst. Fiz. Org. Khim. Im. Melikishvili, Tiflis, USSR), *Neftekhimiya*, 17 (1), 37-43 (1977) (RUSS); *Chem. Abstr.*, 86, 198427j (1977).

51. A. D. Kagarlitskii, R. V. Suvorov, and S. R. Rafikov, *Zh. Prikl. Khim.* 36 (8), 1848-52 (1963); *Chem. Abstr.*, 64, 2001d (1966).

52. K. I. Areshidze, G. O. Chivadze, and T. I. Naskidashvili. (Inst. Fiz. Org. Khim. Im. Melikishvili, Tbilisi, USSR), *Bul. Inst. Politeh. Iasi*, 20 (1-2), 85-94 (1974) (USSR); *Chem. Abstr.*, 82, 11731b (1975).

53. M. Edison, S. P. A. Neth. Appl. 6,611,998 (Cl. BOlj), 28 Mar 1967, Ital. Appl. 22 Sep 1965; *Chem. Abstr.*, 67, 43563m (1967).

54. Farbenfabriken Bayer A - G. (by B. Schemhag, A. Hausweiler, K. Schwarzer, and H. Sutter), Ger. Offen 1,141,274 (Cl. 120), 20 Dec 1962, Appl. 20 Aug 1960; *Chem. Abstr.*, 58, p12476d (1963).

55. Hans J. Zimmer Verfahrenstechnik (by F. Huebenett, F. Flock, and H. Rempfer), Ger. Offen 1,161,874 (Cl. C07dc), 30 Jan 1964, Appl. 22 Jul 1969, *Chem. Abstr.*, 60, p9208f. (1964).

56. H. Fritz, F. Frang, and H. Rempfer, Ger. Offer 1,518,245 (Cl. 07cd), BOlj), 27 May 1970, Appl. 04 May 1962; *Chem. Abstr.*, 57, p45179p (1970).

57. W. H. Lind and J. B. Wilkes (To California Research Corp.) U. S. 3, 041,368, 26 Jun 1962, Appl. 25 Sep 1958; *Chem. Abstr.*, 57, p13695c (1962).

58. Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Belg. 671,903, 1 Mar 1966, Japan Appl. 7 Nov 1964; *Chem. Abstr.*, 65, p13622a (1966).

59. Japan Carbide Industries Co., Inc., Brit. 1,075,393 (Cl. C07c), 21 Jul 1967, Japan 30 Jul 1963; *Chem. Abstr.*, 68, p21722f (1968).

60. V. M. Belousov and S. B. Grinenko, USSR 282,311 (Cl. C07c) 28 Sep 1970, Appl. 02 Jan 1969; From Otkrytiya Izobert, *Prom. Obratzsy Tovarnye Znaki*, 47 (30), 31 (1970); *Chem. Abstr.*, 74 p87652p (1971).

61. Badische & Soda Fabrik A - G. (by H. Kroeper, R. Platz, H. Nohe, and R. Schanz), Belg. 632,702, 22 Nov 1963, Ger. Appl. 23 May 1962; *Chem. Abstr.*, 61, p3033a (1964).

62. 黃芳裕，碩士論文，國立台灣師範大學化學研究所（1980）。
63. 中國石油化學公司提供。
64. 雷敏宏（台大化工系教授）信函提供。
65. 陳陵援“觸媒活性衰退和再生”，工業觸媒研討會資料，中國石油公司，中國化學工程學會編印，第213頁，Feb.（1978）。
66. “Sadtler Standard Spectra”，*NMR*, 3278M.
67. “Sadtler Standard Spcetra”，*NMR*, 890M.

## CATALYST 41 SPECIFICATIONS

1. *Particle size distribution:* + 88 microns — 5-30 weight percent  
 — 44 microns — 25-45 weight percent  
 Through 20 mesh — 100 weight percent
2. *Surface area:* Lots of 40,000 pounds or less 20-30 meters squared per gram.
3. *Pore volume:* 0.20-0.30 cubic centimeters pergram
4. *Bulk density (apparent):* 55-70 pounds per cubic foot
5. *Bulk density (compacted):* 65-80 pounds per cubic foot
6. *Attrition resistance:* Not more than 4 weight percent of fines over 5-20 hour period of outlined test.
7. *Caking tendency:* Catalyst shall flow freely with no lumps or caking in evidence.
8. *Catalytic activity index:* The results of the catalytic activity index shall conform to the following levels — weight percent propylene carbon converted to:
 

Acrylonitrile	— not less than	70.0
Acetonitrile	— not more than	5.0
HCN	— not more than	8.0

Above results shall be on the basis of a corrected carbon balance on test runs with carbon balances in the 95-105 percent range; test runs outside this range are not acceptable. Test must be rerun.
9. *Typical chemical analysis:*

	<i>Weight Percent</i>
Potassium	0.07
Iron	3.2
Nickel	2.8
Cobalt	5.1
Bismuth	4.0
Phosphorous	0.3
Molybdenum	20.5
Silicon (and oxygen)	Balance

## **Preparation of 3-Cyanopyridine and Benzonitrile by Ammoxidation**

**Jhy-ming Horng Chuwn-feng Sheu  
Chao-tung Chen Cheng-hsia Wang**

**Department of Chemistry  
College of Sciences**

### **[Abstract]**

3-Cyanopyridine is the intermediate for nicotinamide and nicotinic acid. Benzonitrile is the intermediate for homosulfamine. A procedure has now been established for the laboratory fluidized-bed ammoxidation of 3-picoline and toluene to form 3-cyanopyridine in 35.2% yield and benzonitrile in 41.5% yield. The effects of reaction temperature, mole ratio of reactants, and amount of catalyst were studied.