

キノリンの空気接触酸化(第3報) : 高沸点タール塩基類の酸化利用(第8報)

その他(別言語等)のタイトル	Air Catalytic Oxidation of Quinoline (3) : Oxidation and Utilization of the High Temperature Tar Bases (8)
著者	小松 藤男, 伊藤 伍郎, 穂坂 既一
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	3
号	3
ページ	397-414
発行年	1960-06-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3132

キノリンの空気接触酸化 (第3報)

高沸点タール塩基類の酸化利用 (第8報)

小松藤男・伊藤伍郎・穂坂既一

Air Catalytic Oxidation of Quinoline (III)

[Oxidation and Utilization of the High Temperature Tar Bases (8)]

Fujio Komatsu, Gorou Ito and Kiichi Hozaka

Abstract

In the previous reports, in order to synthesize nicotinic acid with quinoline, by means of the air oxidation, experiments using catalysts mixed with Sn (VO₃)₄ and SnO₂, and no catalyst, had been carried out. But the life of catalysts was rather short, though the yield was considerably great. It was difficult and not so effective to recover nicotinic acid by using sulfuric acid solution as the absorbing solution.

A purpose of this experiment was to make its recovery effective by use of water in place of sulfuric acid solution as the absorbing solution and to manufacture nicotinic acid using V₂O₅ and MoO₃ as catalysts to increase the yield for industrial purpose. Furthermore, by research into carrier, mole ratio of V₂O₅/MoO₃, adhered quantities of catalysts for carrier, quinoline velocity, length of catalyst layer and grain of carrier, the present writer found for yield the optimum condition of reaction temperature to be 450°C; space velocity, 5000; below 1 mole% of quinoline concentration and less than 3g/hr. of quinoline flow velocity in a reaction tube with 2.5 cm diameter.

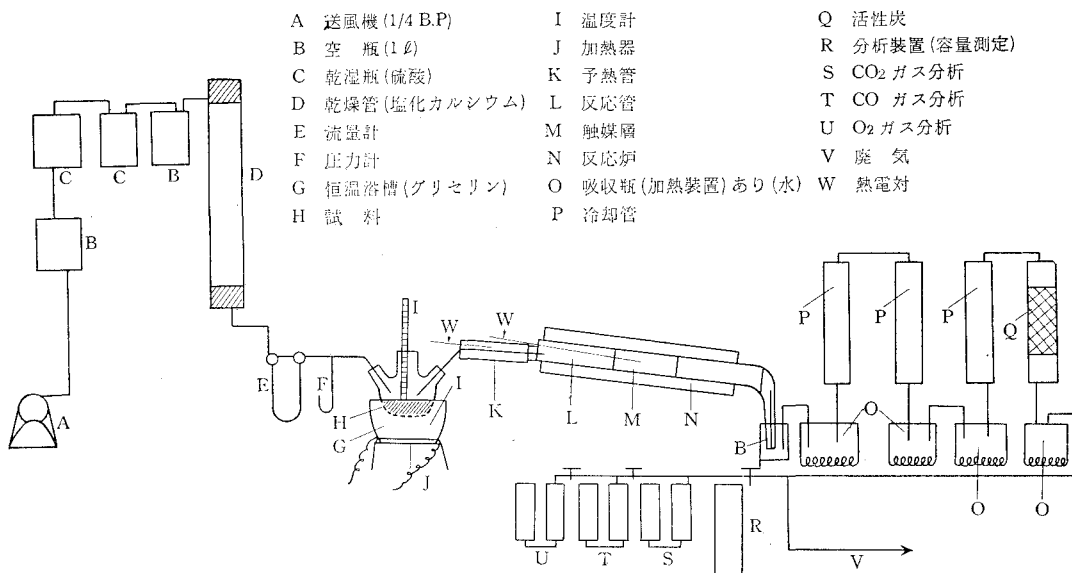
I. 緒 言

第2報¹⁾に於いては、キノリンの無触媒並びにバナジン酸塩触媒による空気酸化によつて、ニコチン酸の製造又はピリジンの生成の可なり良い結果を得ることを述べたが、特に Sn-(VO₃)₄ 触媒では、可なり良取率のニコチン酸を得るが、触媒寿命に僅か乍ら欠点があつた。本実験では、一般に炭化水素その他の工業的気相酸化に用いられ、寿命の長い V₂O₅-MoO₃ 系触媒について²⁾、ニコチン酸取率の上昇を考慮の上、将来工業的気相酸化合成のための基礎的データをを得るために、次の様な点に留意して、反応条件を検討した。即ち従来ニコチン酸の回収液は 10~20% 硫酸溶液を用いていたが、今回は、水によつて置き換え、中和による回収操作を短縮した点にある。更に、触媒担体、V₂O₅+MoO₃ のモル比、触媒附着量、キノリン濃度、反応温度、空間速度の影響、触媒層長、触媒粒度に関して行ない、良好な条件を得た。それらに就いて述べる。

II. 実験の部

A. 実験装置

実験装置は第2報に用いた装置をそのまま用いた。第1図aに示される。



第1図a 実験装置

従つて実験操作も同様、不透明石英管を用い (直径 2.5 cm, 長さ 1 m), 充分乾燥された空気とキノリン蒸気とを $V_2O_5 + MoO_3$ 触媒層に通し, 反応生成物及び未反応物は, 従来, 20~10% 硫酸溶液によつて吸収回収されていたが, 今回は熱水に於いて回収し, 更に活性炭によつて捕集を完全に行わせ, 廃気ガスはガス分析装置に直結し, その都度分析を行つた。

B. 実験試料

i) 試料 238°C 溜分で 99.0% キノリンを用いた。即ちタール精製キノリン^{*)}と合成キノリンでは, この場合は殆んど酸化に影響をあたえないので, タールキノリンを用いた。

ii) 触媒 軽石, 珪藻土に対して, 一定の割合の V_2O_5 と MoO_3 の混合物を附着させ, 触媒として使用した。この触媒の製法は, メタバナジウム酸アンモニウムとモリブデン酸アンモニウムを夫々一定量の水に溶解させ, 溶解しにくい程度の場合には, 若干の硫酸を添加する。この溶液に担体を入れ, 加熱濃縮させ, 乾燥後, 450°C にて約 3 時間, 空気中にて灼熱してつくつた。その性状並びに組成を第 1 表に示す。担体の空間率*, 気孔率** の測定は脚注に

* 葛岡: 化学工学実験法 p 32 (昭和 25 年)

** 吉木: 耐火物工学 p 36 (昭和 18 年)

示す文献によつた。

第 1 表 使用触媒 (担体に関する研究)

触媒番号	メタバシアンモン (g)	ヘプタモリブテン酸アンモン (g)	水 (cc)	担体種類	メッシュ	空間率	気孔率	cc	V ₂ O ₅ /MoO ₃ モル比
A	14.29	10.77	1,000	珪藻土	10	0.45	0.20	100	1 : 1
B	14.29	10.77	1,000	軽石	10	0.40	0.60	100	1 : 1
C	15.4	—	1,500	軽石	10	0.45	0.60	100	1 : 0

C. 分析方法

第 2 報と全く同様、ニコチン酸は pH 3.8~4.0 の溶液にし、70~80°C に加温し乍ら、醋酸銅溶液 (飽和溶液) を加え、沈澱物として回収し、その銅塩より遊り酸を計算の上、収率を求めた。

III. 実験結果並びに考察

1. 触媒担体について

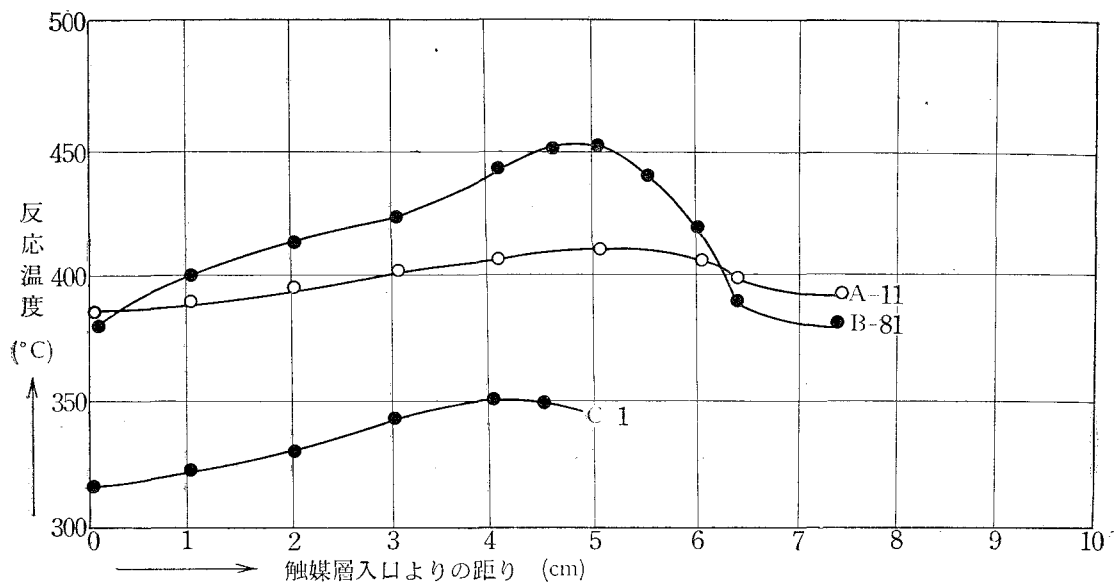
触媒の機械的強度が大きく、成型が容易であり、触媒の脱落が少く、且つ、熱伝導性がよく、収率良好の担体を見出す目的で行なつた。

第 1 表に於いて示された性状の触媒を用いて酸化を行つた場合の条件及び結果を第 2 表に示す。

第 2 表 V₂O₅+MoO₃ 系触媒の担体に関する研究

実験番号	反応温度 (°C)	浴温度 (°C)	キノリン量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン濃度 (モル%)	反応時間 (hr)	ニコチン酸理論収率 (%)
A-1	350	330	6	93.6	4,680	1.1	2	35.0
A-2	350	335	9	70.2	3,510	2.1	2	23.5
A-3	350	320	3	46.8	2,340	1.1	2	60.7
A-4	400	375	6	93.6	4,680	1.1	2	45.5
A-5	405	380	9	70.2	3,510	2.1	2	40.3
A-6	405	385	3	46.8	2,340	1.1	2	67.5
A-7	450	435	6	93.6	4,680	1.1	2	50.4
A-8	450	430	9	70.2	3,510	2.1	2	41.5
A-9	450	425	3	46.8	2,340	1.1	2	70.3
A-10	410	385	3	46.8	1,560	1.1	2	69.0
B-1	350	318	6	93.6	4,680	1.1	2	44.0
B-2	350	320	9	70.2	3,510	2.1	2	25.5
B-3	355	315	3	46.8	2,340	1.1	2	73.0
B-4	380	345	6	93.6	4,680	1.1	2	47.0
B-5	380	335	3	46.8	2,340	1.1	2	75.8
B-6	400	355	6	93.6	4,680	1.1	2	51.0
B-7	405	368	9	70.2	3,510	2.1	2	36.0

実験番号	反応温度 (°C)	浴温度 (°C)	キノリン 流量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃度 (モル%)	反応時間 (hr)	ニコチン 理論収 率 (%)
B-8	405	350	3	46.8	2,340	1.1	2	79.5
B-9	425	385	6	93.6	4,680	1.1	2	53.5
B-10	428	375	3	46.8	2,340	1.1	2	80.4
B-11	440	380	3	46.8	2,340	1.1	2	81.0
B-12	450	400	6	93.6	4,680	1.1	2	55.9
B-13	450	405	9	70.2	3,510	2.1	2	35.0
B-14	450	385	3	46.8	2,340	1.1	2	82.0
B-15	480	420	6	93.6	4,680	1.1	2	50.2
B-16	490	485	3	46.8	2,340	1.1	2	70.5
B-81	450	380	3	147.0	4,900	0.352	2	80.0
C-1	350	315	6	93.6	4,680	1.1	2	42.0
C-2	350	310	3	46.8	2,340	1.1	2	70.0
C-3	400	352	6	93.6	4,680	1.1	2	40.0
C-4	408	350	3	46.8	2,340	1.1	2	71.3
C-5	402	365	9	70.2	3,510	2.1	2	33.4
C-6	425	383	6	93.6	4,680	1.1	2	42.0
C-7	425	375	3	46.8	2,340	1.1	2	72.0
C-8	450	400	6	93.6	4,680	1.1	2	45.8
C-9	450	382	3	46.8	2,340	1.1	2	72.5
C-10	450	402	9	70.2	3,510	2.1	2	35.3
C-12	480	418	6	93.6	4,680	1.1	2	35.0
C-13	490	430	8	46.8	2,340	1.1	2	45.0



第1図b 触媒層内温度の分布状態

又各触媒を用いた場合の触媒層内の温度分布につき、一例を第1図bに示す。第2表で分る様に、珪藻土担体では、反応温度と浴温との差は比較的少なく、比較的に温度分布が平滑に近く、又脱落は殆んどないが、収率は若干低下する。それに比し、軽石は反応温度と浴温との差が比較的大で、約50°C以上に及ぶ場合がある事、及び、担体の脱落は僅か乍らある事が欠点である。併し乍ら、収率は若干珪藻土の場合よりも上昇する。即ち後者は収率上昇による発熱量の増大に起因すると思われる。前者及び後者では、何れも特質があるが、収率の面を特に強調して軽石を使用することにした。

2. 触媒組成の反応に及ぼす影響

担体として軽石を収量の点より採用したので、之を用い、一般に用いられている $V_2O_5 + MoO_3$ 系触媒について行つた。特に本節では V_2O_5/MoO_3 モル比変化に於ける反応の影響を研究した。

A. 触 媒

V_2O_5 , MoO_3 の軽石に於ける附着の場合に、予め、水に於けるそれらの溶解量が希望以上に溶解しないので、第3表の如く、範囲は限定された。勿論蓚酸によつて、溶解量は増大し、軽石に対する附着量のより一層の増大は求め得る訳であるが、蓚酸の反応に対する影響等もありうるため、蓚酸は殆んど添加しなかつた。即ちベソゾールの接触酸化による無水マレイン酸製造の場合には、 V_2O_5 に MoO_3 を触媒に併用する際、触媒調整のため、蓚酸を用いているが、収率を上昇させる傾向を持ち、又、無水フタル酸製造では、触媒活性を幾分低下させる傾向を持ち甚だその作用機作が複雑である。従つて出来るだけその影響をさけた。今回は、第3表に於ける様に V_2O_5/MoO_3 モル比は1:1, 1:0, 1:2, 2:1と変化して行なつた。

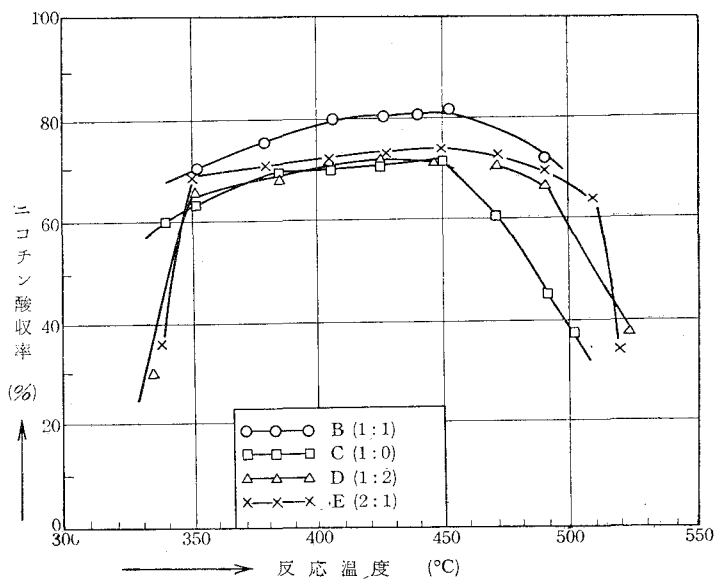
第3表 使用触媒(触媒組成の反応に及ぼす影響)

触 媒 号	メタバナジン酸 ア ン モ ン (g)	ヘプタモリブ デン酸アンモン (g)	水 (cc)	担体軽石 (cc)	メツシュ	V_2O_5/MoO_3 モ ル 比
B	14.39	10.77	1,000	100	10	1 : 1
C	15.40	0	1,000	100	10	1 : 0
D	5.91	8.93	1,500	100	10	1 : 2
E	10.41	3.23	1,000	100	10	2 : 1

B. 実験条件と結果

上記の触媒を夫々200cc用い、空間速度2,340一定にし、反応温度を変化させて行なつた結果が、第4表、第2図に示される。図表より略々明らかな様に、反応温度に対する収率のやや一定の温度領域がある。又 V_2O_5 量の多い程、低温にその収率一定領域がずれる。その上、 V_2O_5/MoO_3 モル比=1:1よりも極端に大であつても、小であつても、収率は減少する傾向を示

す。1:1モル比に於けるニコチン酸収率の略々一定なる温度領域は390~470°Cで割合に広い範囲に亘っている。従つて、収率、温度領域等の結果より、 V_2O_5/MoO_3 モル比の触媒を利用した。



第2図 触媒組成の反応に及ぼす影響

第4表 $V_2O_5+MoO_3$ 系触媒 (触媒の組成の反応に対する影響)

実験番号	反応温度 (°C)	キノリン量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン濃度 (モル%)	空気量/キノリン (ℓ/g)	反応時間 (hr)	ニコチン酸収率 (%)
B-18	350	2.5	46.8	2,340	0.93	18.7	2	68.5
B-3	355	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	70.0
B-5	380	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	75.8
B-8	405	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	79.5
B-10	428	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	80.4
B-11	440	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	81.0
B-14	450	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	82.0
B-16	490	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	70.5
B-17	490	6.0	46.8	2,340	2.1	7.8	2	40.5
C-2	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	64.0
C-4	405	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	70.3
C-7	425	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.0
C-9	450	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.5
C-12	490	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	45.0

実験番号	反応温度 (°C)	キノリン 流量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃度 (モル%)	空気量/ キノリン (ℓ/g)	反応時間 (hr)	ニコチン酸 収率 (%)
C-13	385	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	70.3
C-14	470	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	60.5
C-15	500	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	38.0
C-16	340	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	60.5
D- 1	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	67.0
D- 2	355	2.8	46.8	2,340	1.02	16.7	2	66.5
D- 3	350	3.2	46.8	2,340	1.17	14.6	2	66.7
D- 4	385	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	68.5
D- 5	400	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	70.0
D- 6	425	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.0
D- 7	450	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.0
D- 8	470	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.5
D- 9	490	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	67.0
D-10	520	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	37.5
D-11	335	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	30.0
E- 1	335	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	45.0
E- 2	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	69.0
E- 3	380	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	70.0
E- 4	405	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.5
E- 5	425	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	72.5
E- 6	448	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	73.5
E- 7	470	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	72.0
E- 8	490	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	69.0
E- 9	510	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	63.5
E-10	520	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	34.0
E-11	520	4.0	46.8	2,340	1.46	11.7	2	34.2
E-12	520	3.5	46.8	2,340	1.28	13.3	2	34.0

3. 触媒の担体に対する附着量の影響

前述した様に附着量の増大によつて、反応に対する影響を調べたが、水に対する溶解度に限度があることと、それを増大するには、稀酸を用いるべきであるが、影響による因子を考慮し、第5表の程度に止めた。

A. 触 媒

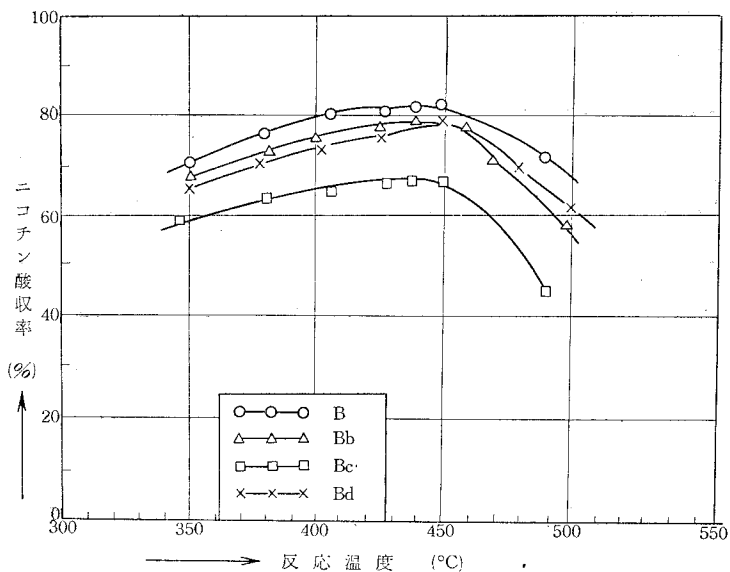
第5表で分る様に、使用触媒については、先ず担体は前と同様軽石を用い、 V_2O_5/MoO_3 のモル比1:1として、担体一定量100 ccに附着させる $V_2O_5+MoO_3$ のモル数を変化させて行なつた。

第5表 使用触媒 (附着量の影響)

触媒番号	メタバナジン 酸アンモン (g)	ヘモリブデン 酸アンモン (g)	水 (cc)	軽石担体 (cc)	メッシュ	V_2O_5/MoO_3 (モル比)	V_2O_5+ MoO_3 /担体 (モル/cc)
B	14.29	10.77	1,000	100	10	1 : 1	0.1229/100
B-b	11.90	8.96	1,000	100	10	1 : 1	0.1022/100
B-c	3.47	2.69	1,000	100	10	1 : 1	0.0316/100
B-d	9.30	7.00	1,000	100	10	1 : 1	0.0798/100

B. 実験条件と結果

各々の触媒は 20 cc を使用し、空間速度 2,340 cc/hr/cc を一定として、反応温度を変化させて、その附着量のニコチン酸の収率に及ぼす影響を調べた。その結果を第3図、第6表に示す。



第3図 触媒附着量の反応に対する影響

図表より分かる様に、附着量の減少により、その収率が減少し、その附着量が 1/4 に減少しても、滴下速度 3 g/hr の範囲では、350~450°C に限定すると、平均して 75% 程度から 60% 程度に収率は低下するのみである。触媒附着量の増大はニコチン酸の収率を増大させる傾向にあるが、触媒番号 B の附着量以上に調整は困難であることから、この最大量のもの即ち、触媒番号 B のものを今後使用した。

第6表 触媒附着量の反応に対する影響 (使用触媒 20 cc)

実験番号	反応温度 (°C)	キノリン 流量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃度 (モル%)	空気量/ キノリン (ℓ/g)	反応時間 (hr)	ニコチン酸 理論収率 (%)
B- 1	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	76.0
B- 5	380	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	75.8
B- 8	405	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	79.5
B-10	428	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	80.4
B-11	440	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	81.0
B-14	450	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	82.0
B-16	490	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	70.5
B-b- 1	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	68.5
B-b- 2	380	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	72.0
B-b- 3	400	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	75.0
B-b- 4	425	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	77.5
B-b- 5	440	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	79.3
B-b- 6	460	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	78.5
B-b- 7	480	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	70.0
B-b- 8	500	2.5	46.8	2,340	1.1	15.6	1	59.5
B-b- 9	500	3.0	46.8	2,340	0.93	18.7	1	56.0
B-b-10	440	6.0	46.8	2,340	2.1	7.8	1	54.0
B-b-11	450	9.0	73.8	3,690	2.1	8.2	2	39.0
B-c- 1	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	61.5
B-c- 2	380	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	64.3
B-c- 3	405	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	65.5
B-c- 4	428	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	66.4
B-c- 5	440	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	67.5
B-c- 6	450	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	68.0
B-c- 7	490	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	45.0
B-c- 8	450	6.0	46.8	2,340	2.1	7.8	2	50.0
B-c- 9	480	9.0	73.8	3,690	2.1	8.2	2	30.0
B-c-10	350	9.0	73.8	3,690	2.1	8.2	2	35.0
B-c-11	400	9.0	73.8	3,690	2.1	8.2	2	36.0
B-d- 1	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	67.0
B-d- 2	380	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.5
B-d- 3	400	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	73.5
B-d- 4	425	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	75.0
B-d- 5	450	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	80.5
B-d- 6	480	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	69.0
B-d- 7	500	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	60.0

第7表 キノリン濃度変化による影響

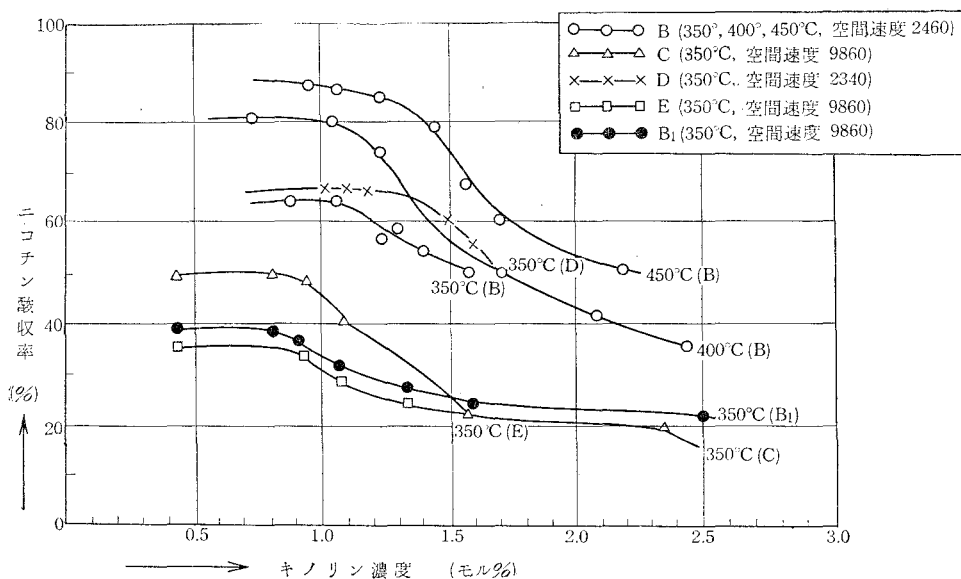
実験番号	反応温度 (°C)	キノリン 流 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃 (モル%)	空気量/ キノリン (ℓ/g)	反応時間 (hr)	ニコチン 酸 収 率 (%)
B-20	350	3.0	98.6	9,860	0.801	32.86	2	38.6
B-21	350	6.0	98.6	9,860	1.580	16.43	2	23.8
B-22	350	9.0	98.6	9,860	2.350	10.95	2	22.9
B-23	350	2.5	98.6	9,860	0.425	39.44	2	38.3
B-24	350	3.5	98.6	9,860	0.935	28.10	2	36.5
B-25	350	4.0	98.6	9,860	1.069	24.65	2	30.5
B-26	350	5.0	49.2	9,860	1.333	19.72	2	27.5
B-27	400	3.0	49.2	2,460	1.040	16.40	2	80.1
B-28	400	2.0	49.2	2,460	0.707	24.60	2	80.4
B-29	400	3.5	49.2	2,460	1.220	14.05	2	75.0
B-30	400	4.0	49.2	2,460	1.390	12.30	2	59.0
B-31	400	5.0	49.2	2,460	1.690	9.84	2	50.4
B-32	400	6.0	49.2	2,460	2.080	8.32	2	42.0
B-33	450	2.7	49.2	2,460	0.940	18.20	2	86.8
B-34	450	3.0	49.2	2,460	1.040	16.40	2	87.0
B-35	450	3.5	49.2	2,460	1.220	14.20	2	85.0
B-36	450	4.1	49.2	2,460	1.430	12.00	2	79.0
B-37	450	4.5	49.2	2,460	1.560	10.93	2	68.5
B-38	450	5.0	49.2	2,460	1.690	8.32	2	61.0
B-39	350	2.5	49.2	2,460	0.870	19.68	2	65.0
B-40	350	3.0	49.2	2,460	1.040	16.40	2	66.0
B-41	350	3.5	49.2	2,460	1.220	14.05	2	57.0
B-42	350	4.0	49.2	2,460	1.390	12.30	2	54.0
C- 2	350	3.0	46.8	2,340	1.090	15.60	2	64.0
C-20	350	3.0	98.6	9,860	0.801	32.86	2	47.3
C-21	350	2.5	98.6	9,860	0.425	34.44	2	49.0
C-22	350	3.5	98.6	9,860	0.935	28.10	2	49.1
C-23	350	4.0	98.6	9,860	1.069	24.65	2	40.5
C-24	350	6.0	98.6	9,860	1.580	16.43	2	22.9
C-25	350	9.0	98.6	9,860	2.350	10.95	2	20.9
D- 1	350	3.0	46.8	2,340	1.090	15.60	2	67.0
D- 2	350	2.8	46.8	2,340	1.020	16.71	2	66.5
D- 3	350	3.2	46.8	2,340	1.170	14.62	2	56.9
D-20	350	4.0	46.8	2,340	1.460	11.70	2	60.5
E-19	350	3.0	98.6	9,860	0.801	32.86	2	38.0
E-20	350	2.5	98.6	9,860	0.425	39.40	2	34.5
E-21	350	3.5	98.6	9,860	0.935	28.10	2	34.8
E-22	350	4.0	98.6	9,860	1.069	24.65	2	29.0
E-23	350	5.0	98.6	9,860	1.333	19.72	2	25.0

4. 反応条件の検討

前節に於いて本反応に適用出来ると考えられた軽石担体を用い、主として V_2O_5/MoO_3 のモル比 1:1 組成の触媒を用いた。比較参考のために、そのモル比 1:2, 2:1, 1:0, の場合についても、1:1 モル比に準じて実験を行ない、又担体の大きさは、触媒層の圧損失を考慮して、主として 10 メッシュのものを用いた。ニコチン酸収率のキノリン濃度変化による影響、反応温度並びに空間速度、触媒層長、担体粒度による影響について検討を行なつた。

A. キノリン濃度の影響

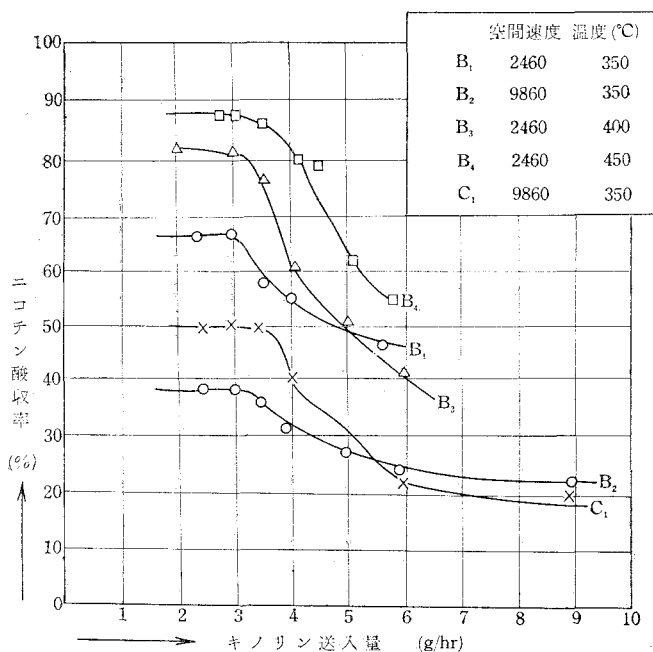
触媒 B, C, D, E (第 3 表) について、それぞれ空間速度 2,340; 9,860, 反応温度 350~450°C で、キノリン濃度 0.425~2.35 モル % の間で変化させて実験を行なつた。その結果は第 7 表, 第 4 図に示される。



第 4 図 キノリン濃度の影響

第 7 表に於いて、350°C に就いては、実験番号 B-20~B-26; B-39~B-42; C-20~C-25; D-1, D-2, D-3, D-20; E-19~E-23; 400°C に於いては、B-27~B-32, 450°C に於いては B-33~B-38 である。

この表で分る様に、キノリンの低濃度の場合にニコチン酸収率は殆んど一定で、高濃度になると、発熱反応が甚だしく、収率は減少する。この事は V_2O_5/MoO_3 の組成モル比変化に拘らず起きる傾向を示し、又、反応温度 400°C, 450°C に於いても、350°C に於けると同様な結果を示している。之を毎時当りの試料送入力と収率との関係で示すと、第 5 図に示される。



第5図 キノリン送入量の影響

第5図より、空間速度には関係なく、 V_2O_5/MoO_3 モル比1:1のとき、キノリン送入量3 g/hr 以上になると、ニコチン酸の収率が急激に低下してくる。併し、 V_2O_5/MoO_3 モル比変化によつては、3.5 g/hr 以上から、その収率の低下する場合もある。これは触媒による反応速度の差異より生ずるものと考えられる。従つて、此の反応装置に於いては、この様な結果を生ずるが、工業的装置に於いては、触媒層を長くし、線速度が大の場合には、滴下速度の適応量は変つてくると思われる。

B. 反応温度の影響

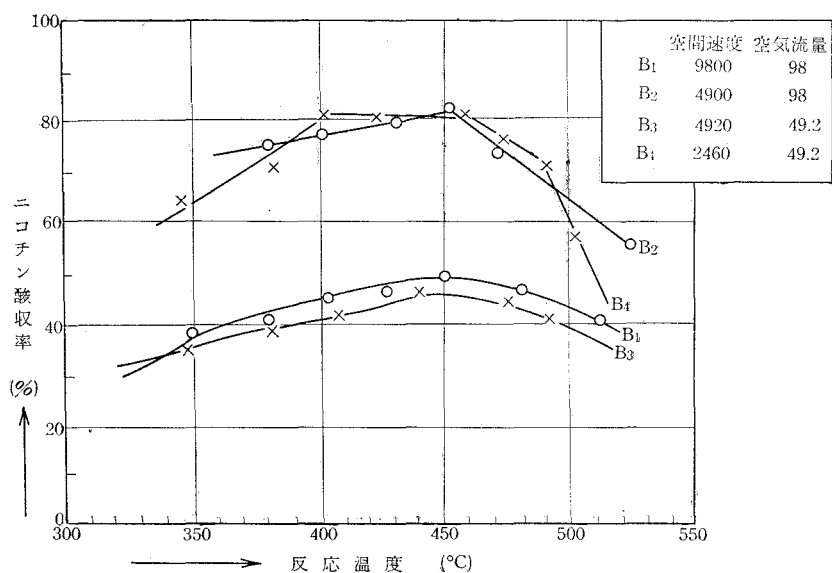
上記の事実より滴下速度3~2.5 g/hr、空気流量49.2~98 l/hrの範囲に於いて、触媒Bについて、夫々空間速度2,460, 4,920, 9,800 cc/hr/ccとして、反応温度345~510°Cの間で変化させて、反応温度の収率に及ぼす影響を調べた。その結果を第8表、第6図に示す。

実験番号 B-20, B-46, B-47, B-48, B-49, B-50, B-51; B-40, B-53, B-27, B-35, B-56, B-57, B-58, B-59; B-60, B-61, B-62, B-63, B-64, B-65; B-66, B-67, B-68, B-69, B-70 である。

実験結果から分ることは、空間速度4,900、空気流量98 l/hr; 及び空間速度2,460、空気流量49.2 l/hr のとき、それぞれのニコチン酸の収率は400~460°Cの反応温度に亘つて略々一定を示し、約80%である。

第8表 反応温度による影響

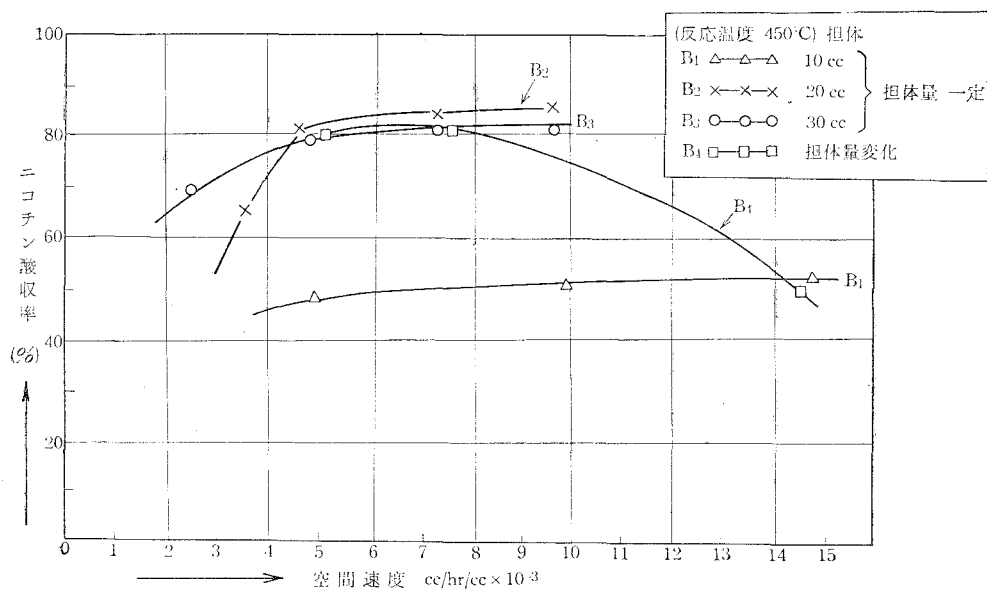
実験番号	反応温度 (°C)	キノリン 流 量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃 度 (モル%)	空気量/ キノリン (ℓ/g)	反応時間 (hr)	ニコチン 酸 収 率 (%)
B-20	350	3.0	98	9,800	0.801	32.86	2	38.5
B-46	380	3.0	98	9,800	0.801	32.86	2	40.5
B-47	405	3.0	98	9,800	0.801	32.86	2	45.0
B-48	425	2.5	98	9,800	0.441	39.20	2	46.5
B-49	450	2.5	98	9,800	0.441	39.20	2	50.3
B-50	480	2.5	98	9,800	0.441	39.20	2	47.3
B-51	510	2.5	98	9,800	0.441	39.20	2	40.2
B-40	345	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	2	65.0
B-53	380	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	3	75.8
B-27	400	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	2	80.1
B-55	423	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	3	80.2
B-56	455	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	1	81.5
B-57	470	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	1	75.5
B-58	490	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	1	70.5
B-59	500	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	1	58.1
B-60	350	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	1	37.5
B-61	380	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	1	39.0
B-62	405	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	1	43.2
B-63	440	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	1	47.0
B-64	475	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	1	44.5
B-65	490	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	1	40.0
B-66	400	3.0	98	4,900	0.801	32.86	1	77.5
B-67	430	3.0	98	4,900	0.801	32.86	1	80.5
B-68	450	3.0	98	4,900	0.801	32.86	1	82.0
B-69	470	3.0	98	4,900	0.801	32.86	1	74.5
B-70	380	3.0	98	4,900	0.801	32.86	1	76.0
B-71	350	3.0	98	3,000	1.740	10.00	1	20.0



第6図 反応温度による影響

第9表 空間速度の影響

実験番号	触媒層長 (cm)	反応温度 (°C)	キノリン量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン濃度 (モル%)	空気量/キノリン (ℓ/g)	反応時間 (hr)	ニコチン酸理論収率 (%)
B-49	3	450	2.5	98	9,800	0.441	39.20	2	50.3
B-72	3	450	3.0	147	14,700	0.352	65.33	2	52.0
B-73	3	450	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	2	48.0
B-74	3	455	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	2	46.5
B-75	3	440	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	2	47.0
B-76	6	440	2.5	98	4,920	0.441	39.20	2	80.5
B-68	6	450	2.5	98	4,920	0.441	39.20	2	82.0
B-77	6	455	2.5	98	4,920	0.441	39.20	2	78.1
B-78	6	450	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	82.3
B-79	6	460	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	77.2
B-80	6	445	3.0	70	3,500	0.739	23.33	2	65.0
B-81	9	450	3.0	147	4,900	0.352	49.00	2	80.0
B-82	9	460	3.0	147	4,900	0.352	49.00	2	76.5
B-83	12	450	3.0	196.8	4,920	0.263	65.60	2	79.5
B-84	9	450	3.0	220.5	7,350	0.235	73.50	2	80.0
B-85	9	450	3.0	75	2,500	0.688	25.00	2	69.0



第7図 空間速度の影響

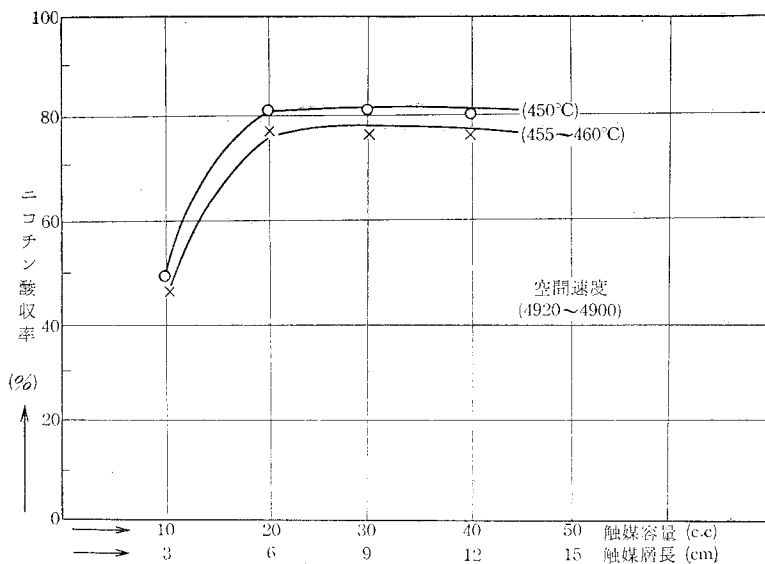
C. 空間速度の影響

触媒 B について、触媒量 10 cc, 20 cc, 30 cc, 40 cc の場合につき、夫々一定にしたとき、前述の結果より、収率のよい反応温度 450°C 前後に於いて、線速度の変化によつて、空間速度のニコチン酸収率に及ぼす影響を調べた。又線速度一定、即ち空気流量 147 l/hr として、触媒容量 10 cc, 20 cc, 30 cc, 40 cc と変化させることによつて、空間速度のニコチン酸収率に及ぼす影響を調べた。これらの結果は、第 9 表、第 7 図に示される。第 9 表に於いては、B-49, B-72, B-73; B-68, B-78, B-80; B-81, B-84, B-85; B-72, B-78, B-81 の実験である。

触媒量を一定とした場合、空間速度を増加するにつれて、ニコチン酸の収率も増加し、空間速度 5,000 cc/hr/cc 前後で収率は一定してくる。流量一定、触媒量を変化した場合では、触媒量増大と共に、収率も増大し、即ち空間速度小と共に、収率が増大し、空間速度 7,00~5,000 の間に於いて、殆んど収率は変化しない。この事は、触媒層内温度分布が略々触媒層入口から 4.5 cm 前後のところでは最高温度を示しているの、反応がこの部分で大部分進行していると考えられ、線速度を一定にすれば、触媒層長が 5~15 cm 程度では、ニコチン酸の収率に殆んど変化がなくなると考えられる。

D. 触媒層長の影響

触媒 B を用い、反応温度 450°C 附近に於いて、線速度一定の実験結果を参照して、線速度と触媒量との変化により、空間速度 4,920~4,900、ほぼ一定にして行つた実験結果は、第 9 表に於いて示される。実験番号 B-74, B-77, B-82 である。この結果は第 8 図に示される。



第 8 図 触媒層長の影響

第8図より明かな様に、触媒容量10 ccより20 ccに増大と共に、ニコチン酸の収率が上昇する。従つて20 cc以上では、殆んど収率は余り上昇しない。装置の関係上、触媒容量を増大させ、且つ流量を増大させる実験は出来なかつたが、併し、線速度の影響は前節の様に、ニコチン酸の収率に若干関係されると考えられる。

E. 触媒担体粒度の影響

使用触媒は第10表に記した。

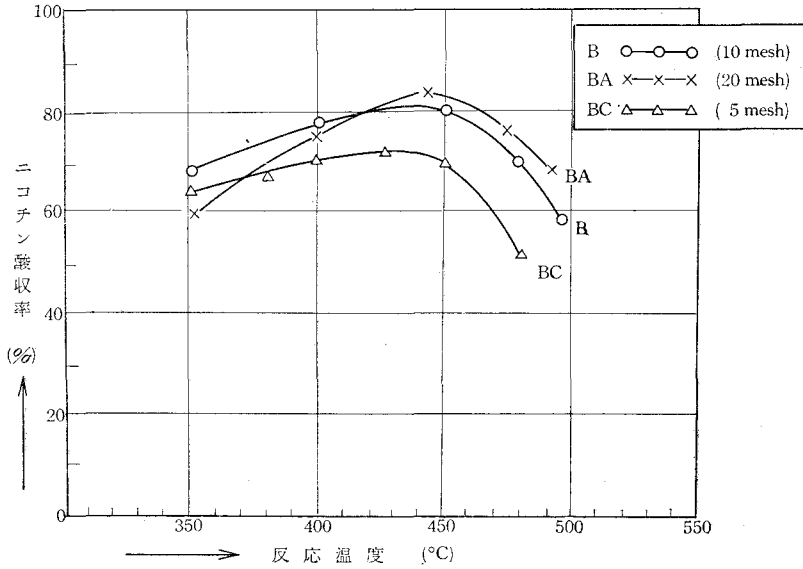
第10表 使用触媒 (触媒の担体粒度の影響)

触媒番号	メタバナジン 酸アンモン (g)	ヘプタモリブ デン酸アンモン (g)	水 (cc)	軽石担体 (cc)	メッシュ	V ₂ O ₅ /MoO ₃ (モル比)	V ₂ O ₅ + MoO ₃ /担体 (モル/cc)
B	14.29	10.77	1,000	100	10~12	1:1	0.1220/100
BA	14.29	10.77	1,000	100	20~18	1:1	0.1220/100
BC	14.29	10.77	1,000	100	5~7	1:1	0.1220/100

即ち、約10, 20, 5メッシュ附近の大きさの担体を用い、反応に於ける収率に如何に影響があるかを検討した。又、その結果を第11表、第9図に示す。何れも空間速度7,350 cc/hr/cc一定にした。即ち空気量147 l/hr一定、又担体容量は前述に於いて20 ccが最適容量と考えるので、20 ccを用いた。

第11表 触媒担体粒子の大きさの影響

実験番号	反応温度 (°C)	キノリン 流 (g/hr)	空気流量 (l/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃 (モル%)	空気量/ キノリン (l/g)	反応時間 (hr)	ニコチン酸 理論収率 (%)
B-86	350	2.5	147	7,350	0.293	58.80	2	68.0
B-87	400	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	77.6
B-88	450	2.5	147	7,350	0.293	58.80	2	81.5
B-89	480	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	70.5
B-90	450	3.0	200	10,000	0.259	66.66	2	81.8
BA-1	350	2.5	147	7,350	0.293	58.80	2	60.0
BA-2	400	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	75.5
BA-3	445	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	83.5
BA-4	475	3.2	147	7,350	0.376	49.00	2	75.6
BA-5	490	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	68.3
BC-1	350	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	64.0
BC-2	400	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	70.2
BC-3	450	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	69.5
BC-4	480	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	52.0
BC-5	500	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	40.1
BC-6	425	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	72.5
BC-7	380	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	67.2

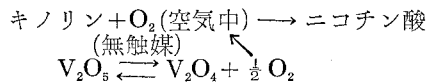


第9図 触媒粒度の影響

一般に各温度に亘つて、比較した場合に、20メッシュの場合が445~475°C間に於いて収率は一番よく、10メッシュ、5メッシュの順に低下し、寧ろ低温350~400°C附近では、10メッシュ、5メッシュ、20メッシュの順に低下している。従つて一番収率の良い温度445~475°Cでは、粒度の細い担体が望まれるけれども、圧がかかつて実験的に困難を来たすことである。そのため、低温で寧ろ収率のよい10メッシュの粒度を選んで方がよい結果となつた。

IV. 理論的考察

ニコチン酸の生成が無触媒酸化に於いて行われ、且又触媒酸化に於いては更に効果的であつた。従つて、この事実より、触媒酸化では、酸化に与る因子は、空気中の酸素並びにV₂O₅の解離平衡にある酸素との両者による作用と考えられる。即ち



又後者の事実を確認するために、キノリンをV₂O₅上に酸素なしに通しても、僅か乍ら、ニコチン酸を生成することである。之等の事実は、トルエンのV₂O₅触媒上で、酸素なしに酸化される場合⁵⁾や、ナフタリンの同触媒上で酸素なしに、無水フタル酸が得られる例⁶⁾、又キナルジンの酸化⁷⁾の場合と全く類似する。

これらの二の因子によつて、ニコチン酸の合成及び完全燃焼の反応が併列的に起きていると考えられる。これらの併列反応については、第4報に述べる予定である。

V. 結 論

1. 収率の面より珪藻土より軽石が担体として良好である。
 2. V_2O_5/MoO_3 触媒組成では、 $400\sim 460^\circ C$ の反応温度に於いて、収率の高い一定値を持つ組成比は 1:1 である。
 3. 触媒附着量は大なる程、増大するが、附着量に制限される。その最大量は $0.1229\text{ g}/100\text{ cc}$ 軽石である。
 4. キノリン濃度は上記触媒を用いると、1% 以上では、収率が急激に低下する。1:1 モル比以外の触媒では、0.8~1.3 モル% 濃度が限界である。
 5. キノリン送入量は、この装置では、速度一定 ($2,460$)、 $350\sim 450^\circ C$ の範囲内では、 $3\text{ g}/\text{hr}$ 以上では収率は急激に低下する。
 6. 空間速度は反応温度 $450^\circ C$ 、上記最適条件では、 $5,000$ 附近で収率が一定する。
 7. 反応温度 $400\sim 460^\circ C$ の範囲に於いて、収率が略々一定に近い山がある。
 8. 触媒層長の影響については、空間速度一定の下では、触媒量、流量変化では、線速度の影響がある。
 9. 担体粒度については、 $350^\circ C$ 、 $450^\circ C$ では、それぞれ 10 メッシュ、20 メッシュが収率の面より良好である。
 10. 総括して、反応温度 $450^\circ C$ 、空間速度 $5,000$ 、キノリン濃度 1 モル% 以下、キノリン流量 $3\text{ g}/\text{hr}$ 以下であることが、この装置 (直径 2.5 cm 、長さ 1 m 反応管) に適する条件と考えられる。(日本化学会、東北、北海道支部、日本分析化学会、東北支部、化学工学協会、関東支部、高分子学会、東北支部にて講演、昭和 34 年 10 月 (秋田大学))
- 最後に御指導下さった佐藤久次教授に感謝の意を表わす。

(昭和 35 年 5 月 12 日受理)

文 献

- 1) 小松藤男：コールタール協会誌 **6**, 49 (1954)
小松藤男：室工大研報 **3**, 283 (1959)
- 2) 松本, 松田, 山崎：タール協会誌 **9**, 57 (1957)
松本, 松田, 山崎：タール協会誌 **9**, 123 166 (1957)
- 3) 小松藤男：室工大研報 **2**, 669 (1957)
- 4) 嶋田吉英：触媒化学 化学増刊号 第 2 号 204 頁 (化学同人)
- 5) 嶋田吉英：触媒化学 化学増刊号 第 2 号 189 頁 (化学同人)
- 6) 嶋田吉英：触媒化学 化学増刊号 第 2 号 189 頁 (化学同人)
- 7) 小松藤男：室工大研報 **3**, 51 (1958)
- 8) 小松藤男：コールタール協会誌 **10**, 575 (1958)