



キナルジンの空気接触酸化

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-23 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小松, 藤男 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3114

キナルジンの空気接触酸化

小松藤男

Air Catalytic and Non-catalytic Oxidation of Quinaldine

Fujio Komatsu

Abstract

Quinaldinic acid was synthesized from quinaldine, one of the high temperature tar base, for determination of microquantities of copper, and quinoline aldehyde was obtained as by-product. The synthesis was carried out by non-catalytic and catalytic air oxidation at 350~600°C, under the presence of vanadium pentoxide, mixtures of vanadium pentoxide and molybdenum trioxide, and calcium and cadmium metavanadate with pumice stone as carrier. It determined the amounts of reaction temperature, space velocity, mole ratio of their mixtures, in relation to yields of the product and by-product. Consequently, each maximum yield was 6% for no catalyst at 450°C, 60% for vanadium pentoxide using steam at 410°C, 37% for their mixtures using steam at 400~410°C, 20% for $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$ at 400°C and 11% for $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ at 405°C.

Furthermore utilizing Nernst's approximation equation, calculated the equilibrium constant K_p and the author showed the selective partial oxidation of this reaction thermodynamically to be possible.

[1] 序 論

本実験は高沸点タール塩基の利用の一端として行なわれたもので、 α -picoline¹⁾の空気接触酸化の場合と同様に、キナルジンの空気接触酸化においては、適当な条件の下に、キナルジン酸およびキノリンアルデヒド又はキノリンが得られるであろうとの推察の下に、銅の微量定量に用いられるキナルジン酸の収量の増大を目的として行なわれたものである。

1) Kiprianov and Shostak: J. Applied Chem. (U.S.S.R.) **11**, 471 (1938).

Maxted: J. Soc. Chem. Ind., **47**, 101 T (1938).

Maxted and Dunsby: J. Chem. Soc., **48**, 1439 (1928).

Maxted and Hassid: J. Soc. Chem. Ind., **50**, 399 (1931).

Milas and Walsh: J. Am. Chem. Soc. **58**, 1389 (1935).

Neumann Z. Electro Chem. **41**, 589 (1935).

小松藤男: 室工大研報, **1**, 338 (1952).

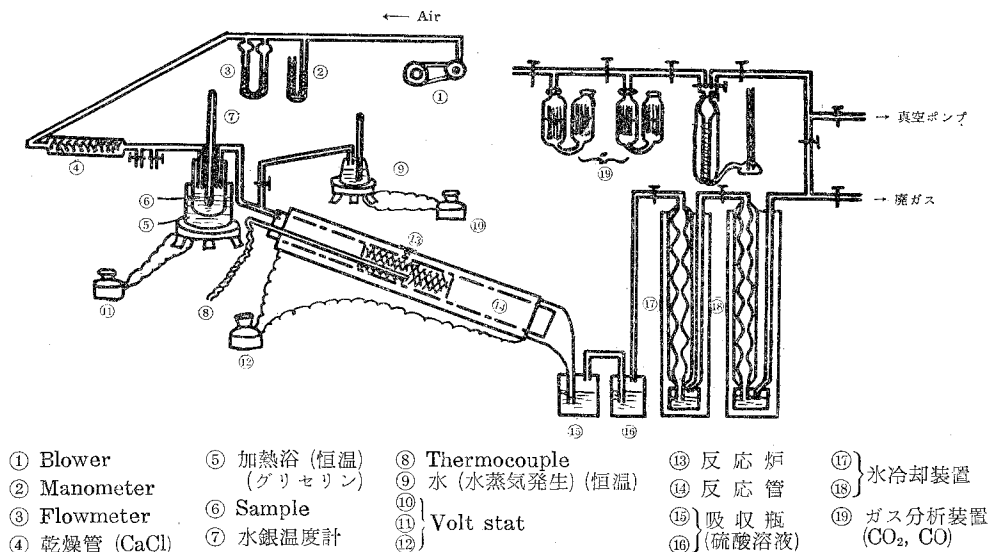
Wilhelm Mathes, Walter Sauermilch und Theo Klein: Chem. Ber. **84**, 452 (1951).

1952年, 石黒氏ら²⁾によれば, キナルジンの空気酸化に V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 を触媒とし, $450\sim 480^\circ C$ の反応温度において, キナルドインと少量のキノリンアルデヒドが生成されるが, キノリン-2-カルボン酸は生成されないことを報告しているし, また 1954 年には, Wilhelm Mathes, Walter Sauermilch³⁾ がアルデヒドの良好収量条件としては, 担体としての Silica gel にその 10% (重量) の MoO_3 を触媒とし, Al 製反応管により, 空間速度 400, 理論空気量 7.5 倍, $410^\circ C$ の反応温度で水蒸気を用い, 40~50% のアルデヒドを得ているが, カルボン酸の生成にふれていないし, 又その物理化学的データや, 無触媒酸化におけるアルデヒドおよびカルボン酸の収率にもふれていない。従つて, 本実験では, 無触媒の場合, V_2O_5 触媒で軽石を担体とする場合, V_2O_5 と MoO_3 との混合触媒の場合, および Cd, Ca のメタバナデート塩触媒の場合に, カルボン酸とアルデヒドとの生成量の関係を反応温度, 空間速度, 理論空気量比を変えて求めた。やや良好な結果を得たので, それについて報告すると共に, キナルジンの気相酸化によるキノリアルデヒド, キノリン-2-カルボン酸, キノリン等の生成の可能性を Nernst の近似式⁴⁾を用いて平衡恒数を計算し示した。その結果についても報告する。

[2] 実験の部

(1) 装 置

実験装置は第 1 図に示される。すなわち試料溜に試料を恒温に保ち, これに直接乾燥空気



第 1 図 実験装置

2) Wilhelm Mathes and Walter Sauermilch: Chem. Ber. 87, 1179 (1954).

石黒武雄・内海 勇: 薬誌. 72, 861~865 (1952).

3) Wilhelm Mathes and Walter Sauermilch: Chem. Ber. 87, 1179 (1954).

4) 小泉正夫: 化学平衡原論. 160 頁.; 清浦・佐藤・永廻共著: 工業化学計算 上巻. 146 頁.

を通して空気と試料蒸気とを、または更にこれに水蒸気を通して、反応管(直径 2.5 cm, 長さ 100 cm, 磁製管)にて反応させる。生成物および未反応物の大部分は吸収瓶(30% 硫酸)に捕集され、更に氷冷却吸収瓶で捕集される。また一方気体はガス分析装置において適宜分析される。

(2) 実験試料および触媒

(イ) 実験試料

試料キナルジンは特級合成品のもの、および高沸点タール塩基溜分より、精製分離⁵⁾した溜分すなわち b.p. 247.0~247.6°C のものを用いた。

(ロ) 触媒

使用した触媒は V_2O_5 、 $MoO_3 + V_2O_5$ およびメタバナデート塩である。

1. V_2O_5 はバナジン酸アンモンを水に溶解し軽石に附着させ、灼熱して 400°C 附近の温度でアンモニアおよび水分とを完全に除去して作った。 MoO_3 も同様、モリブデン酸アンモンを水に溶解、軽石に附着し、アンモニアおよび水分を除去させるため、約 400°C に灼熱させたものを用いた。

2. $Cd(V_2O_7) \cdot H_2O$ ⁶⁾

20 g のメタバナジン酸アンモンを沸騰水 500 cc に溶解した溶液に、20 g の $Cd(NO_3)_2$ を 500 c.c. の温水に溶解した溶液を加え、生ずる黄白色のバナジン酸カドミウムの沈澱を約 20 l の蒸溜水で洗滌濾過し、100°C に乾燥し、10~20 mesh にして用いた。

3. $Ca(V_2O_7)$ ⁷⁾

12 g の $CaCl_2$ 無水物を 500 c.c. の蒸溜水に溶解し、20 g のメタバナジン酸アンモンを蒸溜水 500 c.c. に溶解した溶液にこれを加え、生じた白色沈澱物 $Ca(V_2O_7)$ を蒸溜水 20 l で濾過洗滌し、100°C に乾燥して 10~20 mesh にして用いた。

(3) 分析法

30% 硫酸に吸収された反応生成物および未反応物の分析は第 2 図に示される。得られるものの大部分は未反応キナルジンおよびキナルジン酸、キノリンアルデヒドおよび CO_2 、 CO 、 H_2O であるが、稀にキノロン成分に相当するもの m.p. 194~196°C のもの若干並びに、キノリン溜分のものが僅かながら得られている。キノリンの場合は未反応物の中に稀に入ってくる傾向があり、蒸溜でキナルジンと分離する。

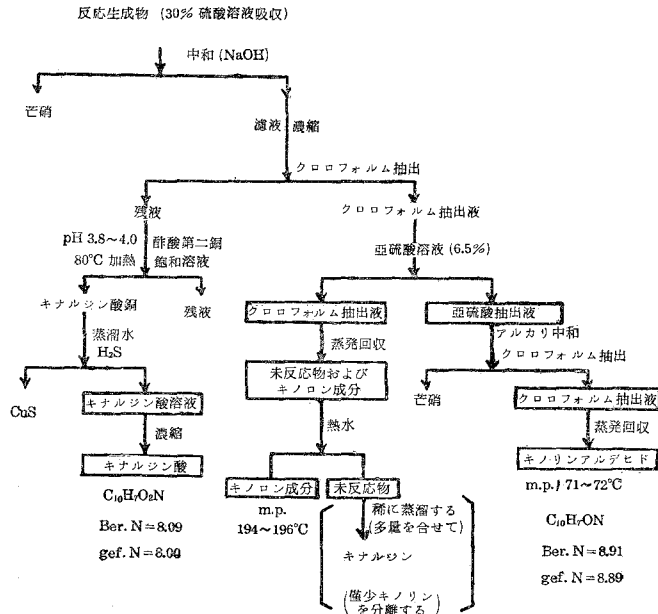
5) 小松藤男：室工大研報。2 (1957) 投稿中。

W. A. Van Dorp and S. Hoogewerf: Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas. 3, 344 (1885).

6) J. J. Berzelius: Acad. Handl. Stockholm 1 (1831).

7) A. Scheuer: Zeit anorg. Chem. 16, 304 (1898).

Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry (J. W. Mellor) IX. 767.

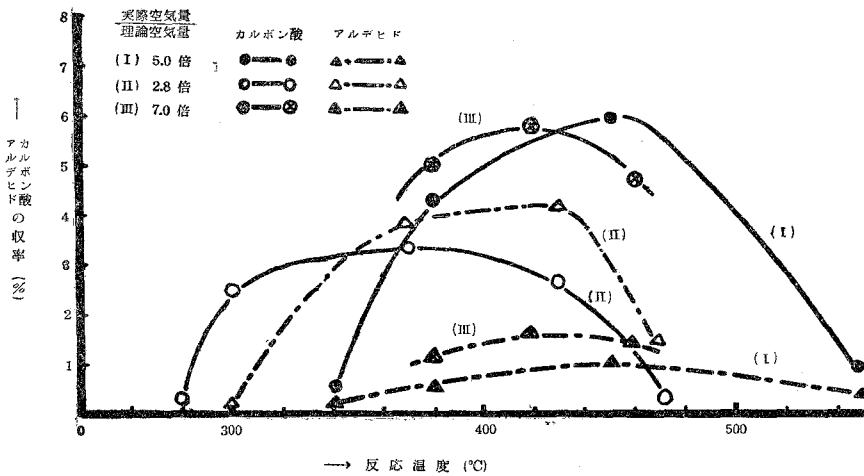


第 2 図 分 析 法

[3] 実 験 結 果

(イ) 無触媒の場合

無触媒の場合において、キナルジン酸を得るために必要な理論空気量に対して色々空気量を変えて、すなわち、理論空気量比を変えて、反応温度と収率との関係を示せば、第 3 図の如くなる。カルボン酸の収率は最高 6%，アルデヒドは約 4% であつた。また理論空気量比小



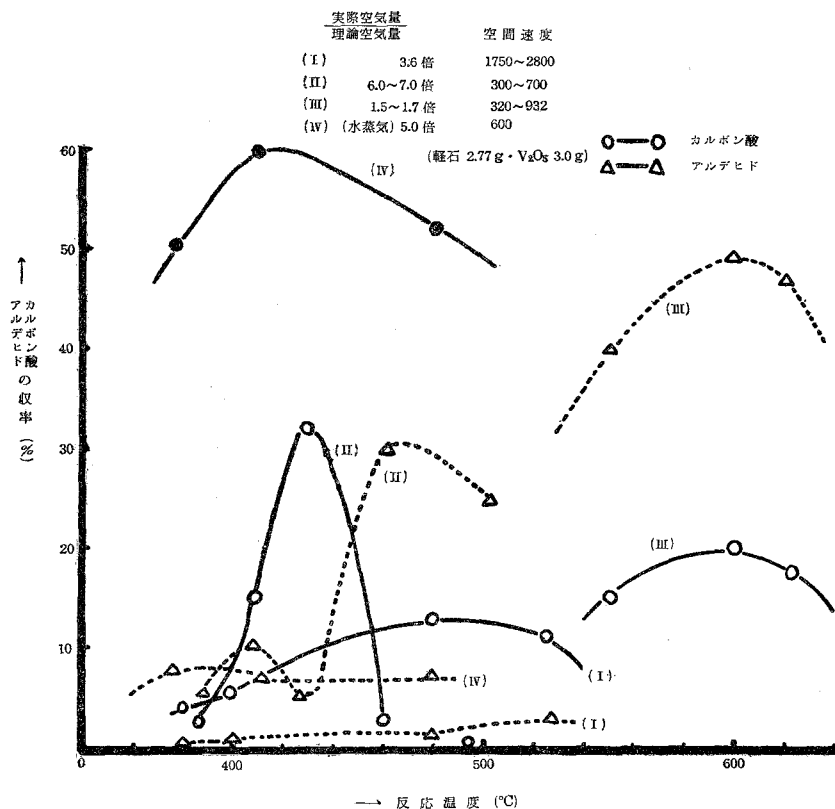
第 3 図 無触媒における反応温度と収率

のとき、すなわち 2.8 附近では、反応温度 370°C のとき、カルボン酸の収率は最高であり、この場合アルデヒドの生成は割合に容易であり、420°C でアルデヒドの最高収率を示す。理論空気量比増大と共に、すなわち約 5.0 附近のとき、カルボン酸の最高収率を示す反応温度は高温に移動し、約 450°C 附近である。しかし理論空気量比 7.0 附近では、カルボン酸の最高収率を示す温度が 420°C となり低下する。従つて理論空気量比が 7.0 以上では最高収率はあまり変化せず、かつ生成物が捕集されず逃散する可能性があり、また捕集するに更に装置を必要とするためあまり効果的ではない。またアルデヒドは空気量増大と共にあまり生成しないことが分つた。

(□) V_2O_5 触媒

軽石 10 mesh 程度のもの 2.74 g に V_2O_5 3.0 g 附着させたものを用いた。軽石はあまり粒度の小さいものでは、タール状のものが触媒に附着し活性化が低下するので、10 mesh 附近のものを用いたわけである。

実際空気量/理論空気量が 1.0~7.0 倍附近、空間速度 320~2500 附近までのものについて行

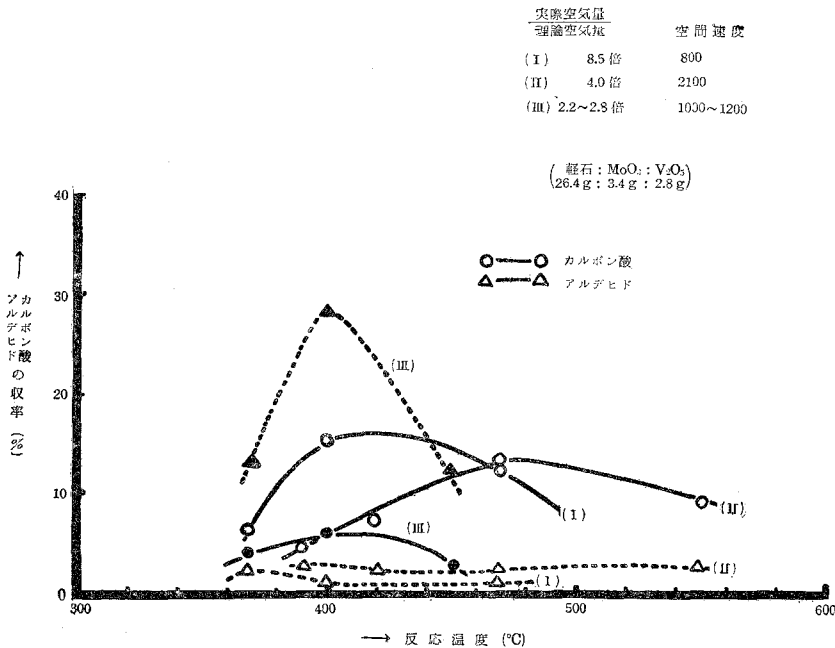


第 4 図 V_2O_5 触媒における収率と反応温度

なつた結果は第4図の如くである。空気量比1.7倍、空間速度320の条件の場合の如く、空気量の少ない場合に高温600°C附近で約20%のカルボン酸の最高収率を、約58%のアルデヒドの収率を示し(III)、逐次空気量増大と共に、反応温度が低温部430°Cに移り、7倍位でカルボン酸の最大収率32%、アルデヒドはカルボン酸収率最大のときに最小収率を示し、また増大する傾向を示し(II)、カルボン酸の良好条件の領域が狭く、排ガスの組成が約14.2%のCO₂、15.5%のCOおよびN₂その他であり、カルボン酸、アルデヒドの分解が激しいことを示し、従つて、この激しい発熱反応を水蒸気を通し除熱稀釈させてやると、(IV)の如く、カルボン酸の収率最大60%程度で、アルデヒドの収率は7~8%附近のものが得られ、よい結果を示している。この場合は空気量比5倍、水蒸気(水に換算)0.1ℓ低温410°C附近で行なわれ、CO₂約9.0%、CO 23.0%である。従つて水蒸気により、-COOHの分解が阻止されているのがほぼ分るし、またR-COHの分解R-H+COの反応が進行されているのが分つた。

(ハ) 混合触媒 (MoO₃/V₂O₅ ≐ 4/3)

実際空気量/理論空気量が2.2~8.5倍、空間速度800~1800の範囲で、混合触媒としては、坦体軽石:MoO₃:V₂O₅=26.4:3.4:2.8(g比)のものを用い、カルボン酸およびアルデヒドの収率と反応温度との関係を第5図に示す。第5図で分る如く、空気量小なる場合(III)では、アルデヒドの生成の方がカルボン酸の生成より大で400°C附近がいずれも最高収率を示し、ガス組



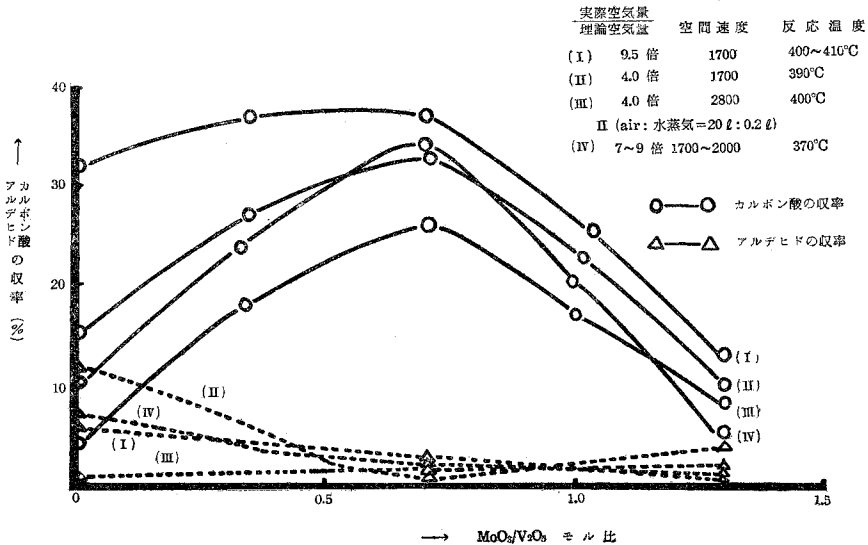
第5図 混合触媒収率と反応温度 (MoO₃/V₂O₅ ≐ 4/3)

成は CO_2 10.0%, CO 18.3% を示している。しかし空気量がやや増大するにつれて, (II) の如く, 空気量比 4.0 では, 470°C 付近でカルボン酸の収率が最大となり (約 13%), (III) よりも急激に増大し, アルデヒドの生成は逆に小となり, ガス分析の結果も (III) に比較し, CO_2 8.9%, CO 23.5% の如く, $-\text{COOH}$ の分解は阻止され, $-\text{COH}$ の分解が増大している。また空気量比 8.0 の如く大にし, 空間速度を大にすれば, カルボン酸の良好収率 (約 15%) は低温部 $400\sim 410^\circ\text{C}$ 付近に移動するが, アルデヒドの収率は (II) よりも僅少となる。ガス組成も CO_2 5.4%, CO 22.1% 程度に止まる。従つて, 混合触媒によつて空気量を 4~8 倍にすれば, 反応温度が低下し, カルボン酸の収率が上昇されてくることが分つた。

(二) $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ 比と収率

空気量比は (ハ) の結果より, 4~9.5 程度で, 空間速度 1700~2800, 反応温度 $390\sim 410^\circ\text{C}$ 付近の範囲で $\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ のモル比を変えて行なつた結果, そのカルボン酸およびアルデヒドの収率と $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ のモル比との関係を第 6 図に示す。

(I) (II) (III) (IV) はいずれも水蒸気を空気:水=20:0.2 の割合で添加した場合でいずれも, $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 \doteq \frac{2}{3}$ 付近でカルボン酸の最大収率を示している。但し (I) は空気量が相当大なる場合で, $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ が $0\sim \frac{2}{3}$ までの収率は急激に増大していないが, 他の (II), (III), (IV) では, そのモル比の影響は大であることが分つた。またカルボン酸の収率最大るとき, アルデヒドは対照的に最小収率を示している。従つて $\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5 \doteq 2:3$ で, 水蒸気添加の場合に, カルボン酸の分解を阻止し, アルデヒドの分解の増大していることも, この図よりガス分析 CO_2 7.5%, CO 25.5% の結果からも分つた。



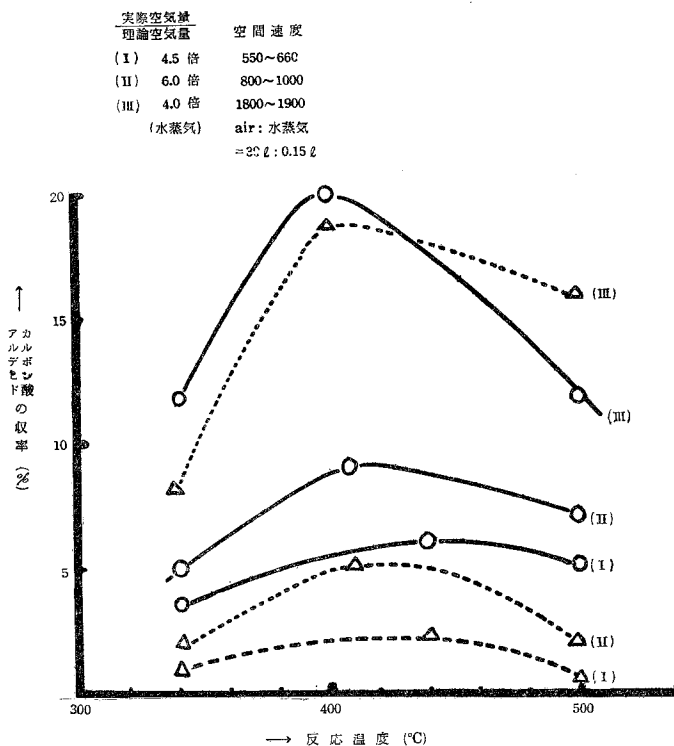
第 6 図 $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ 比と収率

(ホ) $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$ 触媒

空気量比 4.0~6.0 および水蒸気添加の場合、空間速度 550~1900 の範囲の場合において $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$ 触媒を用いた場合の反応温度と収率との関係を第 7 図に示す。担体は用いず、粒度は 10 mesh のものを用いた。この粒度は前記担体を用いた場合と同様タール状のものが附着し、活性化を妨げるため、細粒度のものは用いなかた。その結果 (I) (II) (III) いずれも、カルボン酸の最高収率は反応温度 400~420°C であること、また (III) は水蒸気を特に添加した場合で、カルボン酸およびアルデヒドの生成が (I) (II) より比較して非常に大である。またガス分析の結果

	CO_2	CO	(平均値)
(I)	13.3%	21.4%	
(II)	10.2%	22.7%	
(III)	8.5%	20.0%	

(III) は (I) に比較しカルボン酸の分解阻止の結果があらわれている。



第 7 図 $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$ 触媒反応温度と収率

(ヘ) $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 触媒

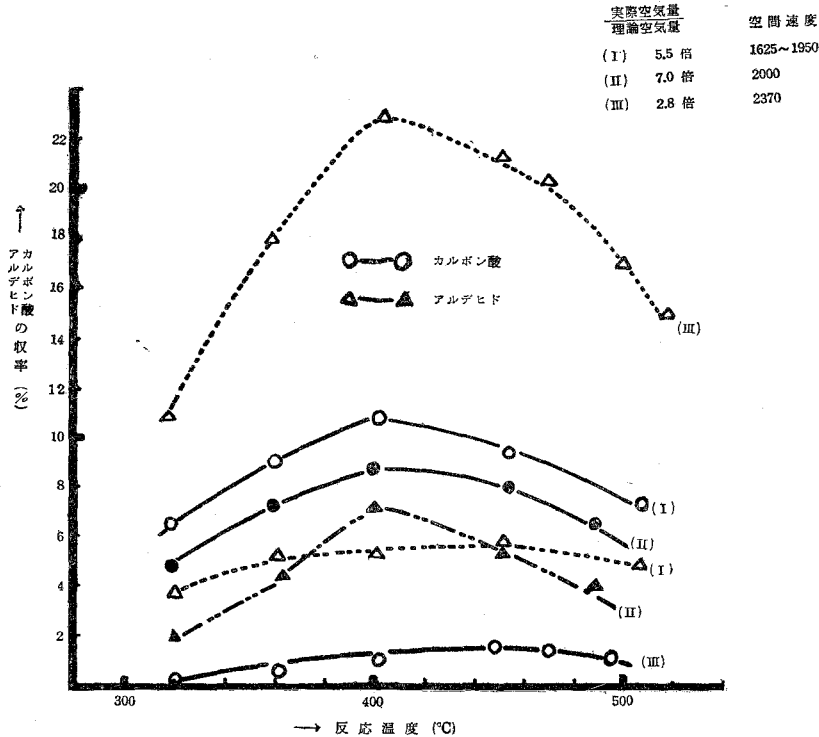
担体を用いず、10 mesh 程度の粒度にして用いた。 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 触媒の場合、空気量比 2.8~7.0 空間速度 1980~2370 の領域で、カルボン酸、アルデヒドの収率と反応温度との関係について

は第8図で示される。

空気量比小 (2.8 倍) の場合 (III) には、カルボン酸の収量悪く、最高 1% 附近で反応温度は 400~410°C であり、またアルデヒドは最高 23% を示す。空気増大と共に、漸次、カルボン酸の収率が増大し、アルデヒドが減少し、その収率の関係が (III) の場合と (II)(I) の場合と反対になつてくるが、その良好な収率を与える反応温度は 400°C 附近であることが分る。しかし、 V_2O_5 単元触媒、 V_2O_5 および MoO_3 の混合触媒に比較し、カルボン酸の収率は大幅落ちるのはガス分析結果からも

	CO_2	CO
(III)	30.0%	2.5%

CO_2 が非常に増大し、 $-RCOOH$ の分解を促進していることが分る。すなわち $Ca(V_2O_7)_2$ は $V_2O_5 + CaO$ によつて、 V_2O_5 は $R-CH_3 \xrightarrow{O_2} R-COOH$ の作用を促進し、 CaO は $R-COOH \rightarrow R-H + CO_2$ の作用を促進している様に推察される。



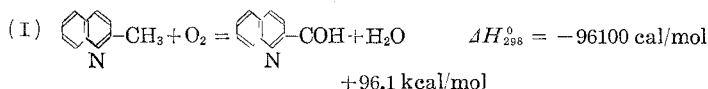
第8図 $Ca(V_2O_7)_2$ 触媒反応温度と収率

[4] 反応機構 (熱力学的考察)

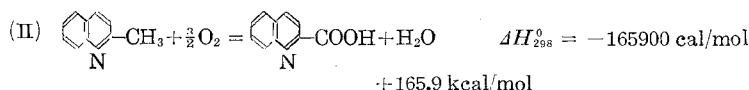
無触媒および V_2O_5 , $V_2O_5 + MoO_3$, メタバナデート塩触媒によるキナリジンの空気接触酸

化は、種々の条件を変え、選択的酸化によつて、キナルジン酸およびキノリン-2-アルデヒドが得られたので、これらの反応の起きる可能性を、Nernst の近似式によつて平衡恒数を計算し、示した。

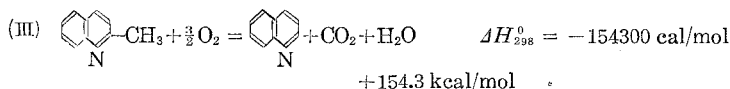
キノリン-2-アルデヒドの得られる場合



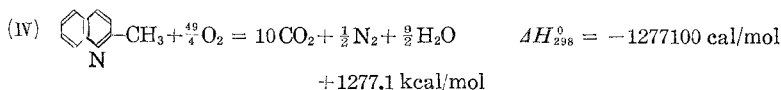
キナルジン酸の得られる場合



キノリンの得られる場合



完全酸化の場合



(I)(II)(III)(IV) の平衡恒数は、Nernst の近似式すなわち

$$\log K_P = -\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{4.573 T} + 1.75 \sum n_j \cdot \log T + \sum n_j C_j$$

$$\left[\begin{array}{lll} K_P: \text{平衡恒数} & \Delta H_{298}^{\circ}: \text{熱含量} & \sum n_j: \text{生成系と原系との mol 数の差} \\ T: \text{絶対温度} & C_j: \text{常用化学恒数} & \end{array} \right]$$

を用いて平衡恒数と温度との関係を示せば

$$(I) \quad \log K_P = \frac{96100}{4.573 T} + 0.73, \quad K_P = \frac{P_{QA} \cdot P_{H_2O}}{P_{QD} \cdot P_{O_2}}$$

$$(II) \quad \log K_P = \frac{165900}{4.573 T} - 0.875 \log T - 0.67, \quad K_P = \frac{P_{QC} \cdot P_{H_2O}}{P_{QD} \cdot (P_{O_2})^{3/2}}$$

$$(III) \quad \log K_P = \frac{154300}{4.573 T} + 0.875 \log T + 2.54, \quad K_P = \frac{P_{QL} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}}{P_{QD} \cdot (P_{O_2})^{3/2}}$$

$$(IV) \quad \log K_P = \frac{1277100}{4.573 T} + 3.94 \log T + 15.2, \quad K_P = \frac{(P_{CO_2})^{10} (P_{N_2})^{1/2} (P_{H_2O})^{9/2}}{P_{QD} \cdot (P_{O_2})^{49/4}}$$

となる。 P は蒸気圧を示し、添字はその物質を指し、QD: キナルジン, QL: キノリン, QA: キノリンアルデヒド, QC: キナルジン酸を意味する。

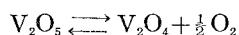
平衡恒数を工業的または研究的に用いられる温度範囲で求めると、第1表となる。

第 1 表

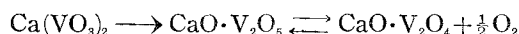
log K_P	T°						
	300	400	500	600	700	800	900
(I)	70.7	53.7	42.6	35.7	30.7	27.8	24.0
(II)	118.1	88.2	69.9	57.8	48.8	42.0	39.3
(III)	116.6	89.0	72.3	61.3	53.3	47.2	43.5
(IV)	957.9	725.4	585.8	492.1	426.4	376.6	336.8

この表で分る如く、 $\log K_P$ は 300~900 °K 程度の温度では (+) で十分大であり、この反応が熱力学的に可能であることが分る。しかし低温では平衡恒数は大となるが、一方反応速度が小となるので、この点については、更に一層の活性度を増す様な触媒を用いて出来るだけ低温で行ないうる様にすべきと推察される。

また V_2O_5 触媒作用としては、 V_2O_5 触媒層上を 400°C 附近で空気なしで、キナルジンを通して、アルデヒドおよびカルボン酸が僅かながら出来る点を考えても、次の平衡が存在するものと考えられる。



またメタバナデート塩についても、たとえば Ca 塩を例にとると



であると推察される。

[5] 結 論

(1) 無触媒では、カルボン酸の生成良好条件は 420~450°C、理論空気量の 5~7 倍、アルデヒドの良好収率条件は、420°C 附近、理論空気量 2.8 倍程度である。

(2) V_2O_5 触 媒

(i) カルボン酸は 410°C 附近、水蒸気を用い、理論空気量の 5 倍程度、空間速度 600 の場合が良好収率を与える。

(ii) 420°C 以上の高温では、理論空気量の 7~8 倍であつても、アルデヒドが増大する傾向がある。

(3) MoO_3 と V_2O_5 との混合触媒

(i) 400°C 附近、理論空気量の 2 倍程度では、アルデヒド生成が大である。

(ii) 400°C 附近、理論空気量 8 倍附近では、カルボン酸の生成が大である。

(4) $MoO_3/V_2O_5 = \frac{2}{3}$ モル比、空気：水 = 20 : 0.2、410~400°C の時、カルボン酸は良好な収

率を示す。

(5) $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$ 触媒では 410°C 附近, 空間速度 1800 理論空気量比 4 倍のとき, カルボン酸の収率が良好である。

(6) $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ では, (イ) 空気量小では, アルデヒド生成が 400°C 附近で最高であり, カルボン酸は小となる。(ロ) 空気量大では, 逆の関係となり, (ハ) 極端に空気量大であれば, カルボン酸の分解を伴なう。

(7) 熱力学的にキナルジンの酸化によつて, キノリン, キナルデヒド, キナルジン酸生成の可能なることが分る。

最後に色々と分析に御援助戴いた東工大有機化学教室, 松本基太郎氏, 実験の一部を担当した金津普二君に感謝の意を表し, 最後に本研究につき終始御指導戴いた室工大教授佐藤久次氏に深甚なる感謝の意を表す。

(昭和 32 年 4 月日本化学会十年々会講演)

(昭和 33 年 4 月 30 日受理)

一 覽 表

一 覽

	キナルジン 滴下速度 (g/hr)	時間 (hr)	触媒 種類 (モル比)	担体 容積 (c.c.)	水(水蒸気) 滴下速度 (c.c./hr)	反応温度 (°C)	使 用 空 気 量 (ℓ/hr)	空間速度 c.c./ (hr)(c.c.)	-COOH生 成に対する 使用空気量/ 理論空気量
1	3.4	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 3:2	80	—	370	50	625	12.50
2	6.2	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 3:2	112	—	400	67.5	575	8.85
3	4.8	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 3:2	105.7	—	400	40	378	7.08
4	11.0	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 3:2	30.9	—	450	30	969	2.32
5	11.8	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 3:2	31.0	—	410	40	1290	2.76
6	7.4	1	V ₂ O ₅ 4.14g } 軽石 4.78g }	138	—	460	65	472	7.47
7	5.3	1	V ₂ O ₅ 4.14g } 軽石 4.78g }	138	—	425	40	289	6.42
8	7.8	1	V ₂ O ₅ 2.36g } 軽石 2.08g }	59.0	—	410	55	932	5.99
9	11.1	1	V ₂ O ₅ 2.36g } 軽石 2.08g }	59.0	—	600	20	340	1.52
10	4.6	1	V ₂ O ₅ 2.05g } 軽石 1.74g }	49.8	100	410	30	602	5.50
24	5.1	1	V ₂ O ₅ 0.46g } 軽石 0.49g }	14.3	—	480	25	1750	4.16
25	10.0	1	V ₂ O ₅ 0.46g } 軽石 0.49g }	14.3	—	370	40	2800	3.50
26	10.4	1	V ₂ O ₅ 0.46g } 軽石 0.49g }	14.3	—	400	40	2800	3.28
41	4.6	1	V ₂ O ₅ 1.35g } 軽石 1.59g }	45.4	100	380	27.8	612	5.00
42	4.6	1	V ₂ O ₅ 1.35g } 軽石 1.59g }	45.4	98	480	27.8	612	5.00
43	11.1	1	V ₂ O ₅ 2.30g } 軽石 2.00g }	58.8	—	550	20	340	1.52
44	11.0	1	V ₂ O ₅ 2.30g } 軽石 2.00g }	58.8	—	620	20	340	1.52
45	5.1	1	V ₂ O ₅ 0.37g } 軽石 0.43g }	12.3	—	525	21.6	1756	3.60
46	7.8	1	V ₂ O ₅ 2.31g } 軽石 2.08g }	59.0	—	390	55	932	5.99
59	4.6	1	V ₂ O ₅ 0.37g } 軽石 0.43g }	12.3	200	370	20	1620	9.48
15	5.3	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 4:3	15.4	208	390	25	1620	4.00
16	1.8	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 2:3	15.4	174	370	20	1620	9.48
17	8.4	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 3:4	13.8	184	380	25	1815	2.53

表 No. 1.

-COH 生成に対する 使用空気量/ 理論空気量	未反応物 (g)	-COOH (キナル ジン酸) (g)	-COOH 収率(理論) (%)	-COH キノリン アルデヒド (g)	-COH 収率(理論) (%)	(30分後)		備 考
						CO ₂ (%)	CO (%)	
18.70	0	0.206	4.80	0.024	0.64	15	6.5	軽石 19.36 (g) MoO ₃ 2.52 (g) V ₂ O ₅ 2.09 (g)
13.25	0	0.338	4.20	0.015	0.24	2.5	15	軽石 27.60 (g) MoO ₃ 3.46 (g) V ₂ O ₅ 2.86 (g)
10.62	0.050	0.890	15.00	0.005	0.95	5.4	22.1	軽石 26.4 (g) MoO ₃ 3.46 (g) V ₂ O ₅ 2.86 (g)
3.47	0.080	0.252	1.90	1.551	12.90	7.5	16	軽石 5.32 (g) MoO ₃ 0.70 (g) V ₂ O ₅ 0.577 (g)
4.32	0.396	0.874	6.10	3.723	28.90	8.5	15	軽石 5.32 (g) MoO ₃ 0.70 (g) V ₂ O ₅ 0.577 (g)
11.20	0.041	0.209	2.30	4.119	31.80	8.05	20.0	
9.60	0.035	2.100	32.80	0.294	5.05	10	20	
9.00	0.962	1.350	14.30	0.947	11.20	14.2	15.5	
2.30	1.236	2.710	20.20	6.300	52.20	15.4	11.6	
8.35	0.035	3.290	59.30	0.385	7.60	9.0	23.0	
6.25	0.050	0.720	11.70	0.090	1.76	6.7	20.0	
5.10	0.020	0.480	3.97	0.010	0.09	7.05	18.50	
4.90	0.010	0.540	4.64	0.020	0.17	9.0	13.5	
7.72	trace	2.780	50.00	0.379	7.50	11.0	17.5	
7.72	trace	2.920	52.50	0.374	7.40	14.0	10.0	
2.30	trace	2.090	15.50	4.870	40.00	14.7	10.0	
2.32	trace	2.180	18.00	5.680	47.00	10.0	12.5	
5.40	trace	0.680	11.00	0.140	2.50	12.5	10.0	
8.94	0	0.230	2.50	0.420	5.10	7.5	12.5	
14.15	trace	0.550	10.00	0.302	6.00	7.5	15.0	
6.05	0.070	0.354	5.40	0.233	4.00	7.0	19.5	軽石 3.32 (g) MoO ₃ 1.52 (g) V ₂ O ₅ 1.40 (g)
14.20	0.023	0.748	34.40	0.002	0.10	6.5	21.5	軽石 4.75 (g) MoO ₃ 1.07 (g) V ₂ O ₅ 2.05 (g)
3.80	0.104	0.192	1.90	0.042	0.46	8.0	20.0	軽石 2.37 (g) MoO ₃ 1.07 (g) V ₂ O ₅ 1.02 (g)

— 覧

	キナルジン 滴下速度 (g/hr)	時 間 (hr)	触 媒 種 類 (モル比)	担 体 容 積 (c.c.)	水(水蒸気) 滴下速度 (c.c./hr)	反 応 温 度 (°C)	使 用 空 気 量 (ℓ/hr)	空 間 速 度 c.c./ (hr)(c.c.)	-COOH生 成に対する 使用空気量/ 理論空気量
20	21.1	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 4:3	14.3	—	400	84	5880	3.40
21	7.9	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 4:3	14.3	—	470	30	2100	3.22
22	3.3	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 4:3	15.9	—	370	30	1880	7.72
23	2.4	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 4:3	12.3	—	370	25	2030	8.85
47	11.8	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 4:3	31.0	—	375	40	1290	2.76
48	7.9	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 4:3	14.2	—	410	30	2100	3.22
49	7.9	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 4:3	14.2	—	470	30	2100	3.22
50	7.9	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 4:3	14.2	—	550	30	2100	3.22
51	11.8	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 4:3	31.0	—	400	40	1290	2.76
52	11.0	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 4:3	30.8	—	450	30	969	2.32
53	1.8	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 2:3	12.3	200	400	20	1620	9.48
54	1.8	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 2:3	12.3	200	370	20	1620	9.48
55	5.3	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 2:3	8.9	250	400	25	2800	3.28
56	5.3	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 4:3	15.4	250	390	25	1620	4.00
57	7.9	1	MoO ₃ :V ₂ O ₅ 4:3	14.3	300	400	30	2100	3.22
12	8.1	1	無 触 媒		—	370	25	—	2.62
13	8.1	1	無 触 媒		—	420	25	—	2.62
14	9.9	1	無 触 媒		—	470	25	—	2.15
27	3.2	1	無 触 媒		—	450	20	—	5.32
28	3.5	1	無 触 媒		—	380	20	—	4.85
29	6.6	1	無 触 媒		—	300	25	—	3.22
30	4.5	1	無 触 媒		—	530	25	—	4.72
37	3.5	1	無 触 媒		—	380	28.8	—	7.00

表 No. 2.

-COH 生成に対する 使用空気量/ 理論空気量	未反応物 (g)	-COOH (キナル ジン酸) (g)	-COOH 牧率(理論) (%)	-COH キノリン アルデヒド (g)	-COH 牧率(理論) (%)	(30 分後)		備 考
						CO ₂ (%)	CO (%)	
4.98	0.050	1.420	5.58	0.140	0.59	6.1	20.3	軽石 2.37 (g) MoO ₃ 1.07 (g) V ₂ O ₅ 1.02 (g)
4.85	0.010	1.240	13.00	0.020	0.23	6.6	22.5	
11.55	trace	0.240	6.00	0.150	4.26	6.0	24.0	
13.25	trace	0.320	11.00	0.160	6.18	7.5	16.0	
4.12	0	0.640	4.50	1.615	12.50	7.0	11.5	
4.81	0.010	0.700	7.50	0.216	2.50	9.0	19.5	
4.81	0.020	1.240	13.00	0.217	2.50	6.5	20.0	
4.81	0.010	0.860	9.00	0.226	2.60	9.0	21.5	
4.12	0.030	0.855	6.00	3.640	28.00	8.0	18.0	
3.46	0.020	0.331	2.50	1.510	12.50	7.5	17.0	
14.15	0.010	0.817	37.50	0.049	2.50	6.5	20.0	軽石 4.75 (g) MoO ₃ 1.07 (g) V ₂ O ₅ 2.05 (g)
14.15	trace	0.739	34.00	0.039	2.00	7.0	25.5	
4.64	trace	1.666	26.00	0.116	2.00	8.0	26.5	軽石 2.37 (g) MoO ₃ 1.07 (g) V ₂ O ₅ 1.022 (g)
5.65	trace	0.641	10.00	0.232	4.00	8.5	17.5	
4.81	trace	0.76	8.00	0.867	1.00	10.0	18.4	
3.95	0.158	0.298	3.30	0.319	3.80	8.0	20.0	
3.95	2.319	0.272	2.76	0.537	4.17	8.5	21.0	
3.21	1.718	0	0	0.192	1.77	7.0	19.5	
7.95	0.010	0.23	5.95	0.04	1.21	7.1	27.9	
7.26	0.010	0.17	4.02	0.02	0.53	6.0	24.5	
4.85	0.020	0.20	2.50	0.03	0.41	5.4	18.1	
7.10	trace	0.03	0.56	0.01	0.21	5.4	21.6	
10.80	trace	0.217	5.00	0.040	1.20	8.5	19.0	

— 覧

	キナルシン 滴下速度 (g/hr)	時間 (hr)	触媒種類 (モル比)	担体容積 (c.c.)	水(水蒸気) 滴下速度 (c.c./hr)	反応温度 (°C)	使 用 空 気 量 (ℓ/hr)	空間速度 c.c./ (hr)(c.c.)	-COOH生 成に対する 使用空気量/ 理論空気量
38	8.1	1	無 触 媒		—	420	68.5	—	7.00
39	8.0	1	無 触 媒		—	460	67.8	—	7.00
40	3.5	1	無 触 媒		—	340	21.2	—	5.00
11	6.4	1	Cd (VO ₃) ₂ 3.9 g	16.0	115	400	30	1875	3.98
34	5.2	1	Cd (VO ₃) ₂ 3.5 g	45.5	—	340	25	550	4.82
35	6.1	1	Cd (VO ₃) ₂ 3.5 g	45.5	—	500	30	660	4.18
36	4.1	1	Cd (VO ₃) ₂ 3.5 g	37.8	—	410	30	795	6.21
60	6.4	1	Cd (VO ₃) ₂ 3.9 g	16.0	115	340	30	1875	3.98
61	6.4	1	Cd (VO ₃) ₂ 3.9 g	16.0	115	500	30	1875	3.98
62	4.1	1	Cd (VO ₃) ₂ 3.5 g	37.8	—	340	30	795	6.21
63	4.1	1	Cd (V ₃ O) ₂ 3.5 g	37.8	—	500	30	795	6.21
64	5.2	1	Cd (VO ₃) ₂ 3.5 g	45.5	—	440	25	550	4.82
65	11.0	1	Ca (VO ₃) ₂ 7.2 g	15.4	—	320	35	2370	2.61
66	11.0	1	Ca (VO ₃) ₂ 7.2 g	15.4	—	520	35	2370	2.61
67	5.0	1	Ca (VO ₃) ₂ 5.0 g	15.4	—	320	25	1625	5.50
68	5.0	1	Ca (V ₃ O) ₂ 5.0 g	13.7	—	320	27.4	2000	7.00
69	5.0	1	Ca (VO ₃) ₂ 5.0 g	13.7	—	400	27.4	2000	7.00
70	5.0	1	Ca (VO ₃) ₂ 5.0 g	13.7	—	490	27.4	2000	7.00
19	11.0	1	Ca (V ₃ O) ₂ 7.2 g	15.4	—	400	35	2370	2.61
31	5.0	1	Ca (VO ₃) ₂ 5.6 g	15.4	—	300	25	1625	4.25
32	4.2	1	Ca (VO ₃) ₂ 5.6 g	15.4	—	400	30	1950	6.08
33	4.4	1	Ca (VO ₃) ₂ 6.4 g	15.4	—	510	30	1950	5.80
18	5.9	1	Cu (VO ₃) ₂ 7.9 g	15.4	—	430	35	2370	5.05

表 No. 3.

-COH 生成に対する 使用空気量/ 理論空気量	未反応物 (g)	-COOH (キナル ジン酸) (g)	-COOH 牧率(理論) (%)	-COH キノリン アルデヒド (g)	-COH 牧率(理論) (%)	(30分後)		備 考
						CO ₂ (%)	CO (%)	
10.80	trace	0.568	5.80	0.143	1.60	9.0	16.5	
10.80	trace	0.446	4.60	0.114	1.30	3.5	10.0	
7.72	trace	0.020	0.60	0.057	0.15	10.0	14.2	
6.00	0.1089	2.170	28.00	1.343	19.70	8.5	23.0	
6.13	0.010	0.24	3.82	0.050	0.88	8.0	18.2	
6.27	trace	0.36	4.90	0.020	0.30	10.3	15.6	
9.30	trace	0.41	8.28	0.220	4.91	7.4	18.2	
5.64	trace	0.926	12.00	0.562	8.00	8.0	19.5	
5.64	0.010	0.930	12.00	1.120	16.00	7.7	20.0	
8.80	0.010	0.298	5.00	0.090	2.00	7.0	17.5	
8.80	trace	0.347	7.00	0.090	2.00	7.0	18.0	
6.80	trace	0.378	6.00	0.119	2.10	7.5	14.5	
3.69	0.010	trace	—	1.330	11.00	2.9	5.0	
3.69	trace	trace	—	1.800	15.00	12.5	15.2	
7.80	trace	0.394	6.50	0.209	3.30	10.0	18.5	
9.90	trace	0.30	5.0	0.109	2.0	10.5	19.0	
9.90	trace	0.53	8.8	0.385	7.0	7.0	17.5	
9.90	trace	0.39	6.5	0.219	4.0	10.0	15.0	
4.05	0.5012	0.055	0.41	2.804	23.20	30.0	2.5	
6.37	trace	0.290	4.80	0.150	2.76	10.3	18.6	
9.10	trace	0.540	10.70	0.260	5.41	8.5	16.2	
8.70	trace	0.390	7.32	0.240	5.02	7.4	18.6	
7.18	0.1670	0.061	0.87	0.010	0.15	—	—	