



イソキノリンの空気接触酸化(第2報) : 高沸点タール塩基類の酸化利用(第9報)

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小松, 藤男, 小園, 善保, 小森, 英夫, 桜井, 和寿 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3133

イソキノリンの空気接触酸化 (第2報)

高沸点タール塩基類の酸化利用 (第9報)

小松藤男・小園善保・小森英夫・桜井和寿

Air Catalytic Oxidation of Isoquinoline (II)

[Oxidation and Utilization of the High Temperature Tar Bases (9)]

Fujio Komatsu, Zempo Kozono, Hideo Komori and Kazutoshi Sakurai

Abstract

In the previous reports, in order to synthesize pyridine or cinchomeric acid using isoquinoline, by means of air oxidation, experiments using catalysts mixed with V_2O_5 and MoO_3 , or catalysts mixed with $Sn(VO_3)_4$ and SnO_2 , had been carried out.

But in using sulfuric acid solution as the absorbing reagent, the recovery of these was incomplete and it was difficult to calculate these material balance.

A purpose of this experiment was to make the recovery more effective by use of water in place of sulfuric acid solution as the absorbing solution and to investigate the analytical method and the material balance. From the results, by the most active catalysts mixed with $Sn(VO_3)_4$ and $3SnO_2$, the present writer found that it was best to manufacture pyridine monocarboxylic acid by oxidation.

He also investigated the optimum reaction condition for yield of cinchomeric acid or pyridine monocarboxylic acid. Furthermore, he discovered that the manufacture of pyridine monocarboxylic acid from isoquinoline was possible thermodynamically by calculation of the equilibrium constant.

1. 序 論

前報¹⁾に於いて、主として $MoO_3+V_2O_5$ 系触媒及び $Sn(VO_3)_4+3SnO_2$ 触媒についての空気酸化に関して報告したが、前者に就いては、ピリジンを、後者については、シンコメロン酸を主体として、反応条件を求めたが、今回は後者に就いて、触媒寿命の良好なものを見出し、それらについて、酸化実験を行なつた。従来、反応物の回収については、10~20% 硫酸溶液を用いていたが、反応物の回収に不備な点が多かつたので、水による回収によつて改良し、それに附随して分析法並びに物質収支の検討を行つて、始めて、シンコメロン酸以外に、前報に於いて未だ見出されていなかったイソニコチン酸、ニコチン酸等のモノカルボン酸の生成されることを知つた。従つて、イソニコチン酸、ニコチン酸等のピリジンモノカルボン酸を主体とするか、又はシンコメロン酸の様にピリジンジカルボン酸を主体とするかによつて、その反応

条件の異なることを知った。著者等は従つて、シンコメロン酸について、反応条件の検討を行ない、担体に対する触媒附着量、最適反応温度、最適試料濃度、空間速度、触媒担体粒度、触媒寿命について求めた。又、同様に、ピリジンモノカルボン酸についての反応条件の検討を行い、最適試料濃度、最適反応温度、並びに最適空間速度について求めた。最後にイソニコチン酸、ニコチン酸が、イソキノリンの酸化によつて生成されることは、シンコメロン酸の生成や、ピリジンの生成²⁾と同様、熱力学的に可能であることを述べた。

2. 実験の部

A) 実験装置

装置はキノリン酸化の場合や、前報に於いて用いたものと全く同様で異なる点は、硫酸溶液回収瓶が水溶液回収瓶に変はつている点である。用いた反応管は不透明石英管(径 2.5 cm, 長さ 80 cm)を用いている。

B) 実験試料

i) 試料

本実験に用いたイソキノリンは 241°C の沸点を有するもので、ペーパークロマトグラフ*によつて定量した結果 99.8% 程度のもので、直接高沸点タール塩基類より硫酸塩にして、エタノールの溶解度差³⁾を利用して分離したものである。

ii) 触媒

本実験に用いた触媒は一番効果的に考えられた $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒についてである。その製法及び性状は第 1 表に示される。

第 1 表 使用触媒 (触媒附着量の影響)

触媒番号	メタバナジン酸錫 (g)	酸化錫 (g)	水 (cc)	担					体	
				種類	メツシュ	気孔体	空間率	容積 (cc)	$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4/\text{SnO}_2$ (モル比)	触媒量/ 担体量 (g/cc)
WC	5.453	4.797	1000	軽石	10	0.40	0.45	100	1/3	0.1025
Wb	2.128	1.872	1000	軽石	10	0.40	0.45	100	1/3	0.0407
Wc	4.256	3.744	1000	軽石	10	0.40	0.45	100	1/3	0.0800
Wd	8.512	7.488	1000	軽石	10	0.40	0.45	100	1/3	0.1600

iii) 担体

既にキノリンの気相酸化に於いて、僅かな脱索性や、反応温度分布の平滑でない点や、反応温度と浴温との差が甚だしい欠点を無視し、収率の面より珪藻土よりも、軽石を用いた方が

* 日本化学会に発表の予定

有利なので、本実験も、之に従つて軽石を担体として限定し、他の種類については行はなかつた。

C) 分析及び回収方法の検討

i) 概 要

予備の実験即ち前報に於いては、イソキノリンよりシンコメロン酸の収率を主体として行つたため、物質収支の検討を行つていながつたが、物質収支を検討する意味から、必然的に分析方法及び回収方法を改良する必要がある、本節では、特にシンコメロン酸、フタル酸以外に検討されていながつたピリジンモノカルボン酸 (イソニコチン酸及びニコチン酸) について回収方法、分析法を変えて行なつた。

ii) 各種酸化生成物の回収方法

予備の実験に於ける分析並びに回収方法は、回収に要した捕集液は硫酸溶液であるが、可成りのアルカリによる中和及びそれに附随して起る酸化生成物の逃散等で甚だ分析に困難を來たし、物質収支がとれず、新しい必要な有効酸化生成物を逃散した欠陥があり、今回はその点を解消する目的を以て、先づ捕集液は熱水によつて代つた。その回収並びに分析の最も主要な点は、

① シンコメロン酸の水に不溶な点を利用した。

② フタル酸、ピリジンモノカルボン酸の水に於ける溶解度を利用し、熱水によつて溶解させ、捕集した。

③ イソニコチン酸、ニコチン酸及びフタル酸は低温に於いて、硝酸鉛による鉛塩沈澱として、フタル酸について起り、イソニコチン酸、ニコチン酸は起き難い。

④ イソニコチン酸、ニコチン酸は、pH 3.8~4.1⁴⁾ で、80~90°C で約1時間加熱し、両者が醋酸第二銅によつて、完全に銅塩になつて沈澱する。

⑤ ④の結果、両者の銅塩を硫化水素によつて遊りさせたイソニコチン酸、ニコチン酸の定量は BrCN 及び p-methyl aminophenol⁵⁾ sulphate の、その試料に対する König reaction によつて黄色に発色したものを波長 400 m μ の下で、分光光度計 (DU ベックマン型) にかけて、ニコチン酸を定量して、④の結果からの鉛塩を遊り酸に換算した総計より、ニコチン酸を差引いたものがイソニコチン酸となり、従つて間接にイソニコチン酸を定量する。何れも 1/10N の苛性ソーダ溶液で滴定しても殆んど誤差がない。

⑥ シンコメロン酸については更に pH 1.8~2.0 で銅塩によつて精製して求めた。

⑦ イソニコチン酸、ニコチン酸の回収には、実際の分析の結果を考慮し、又同程度にそれらが出来るので、水に於ける溶解度を利用し、低温に於いては、余り差がないが、温度上昇と共に、ニコチン酸の溶解度がイソニコチン酸のそれよりも増大が甚だしく、それらについて

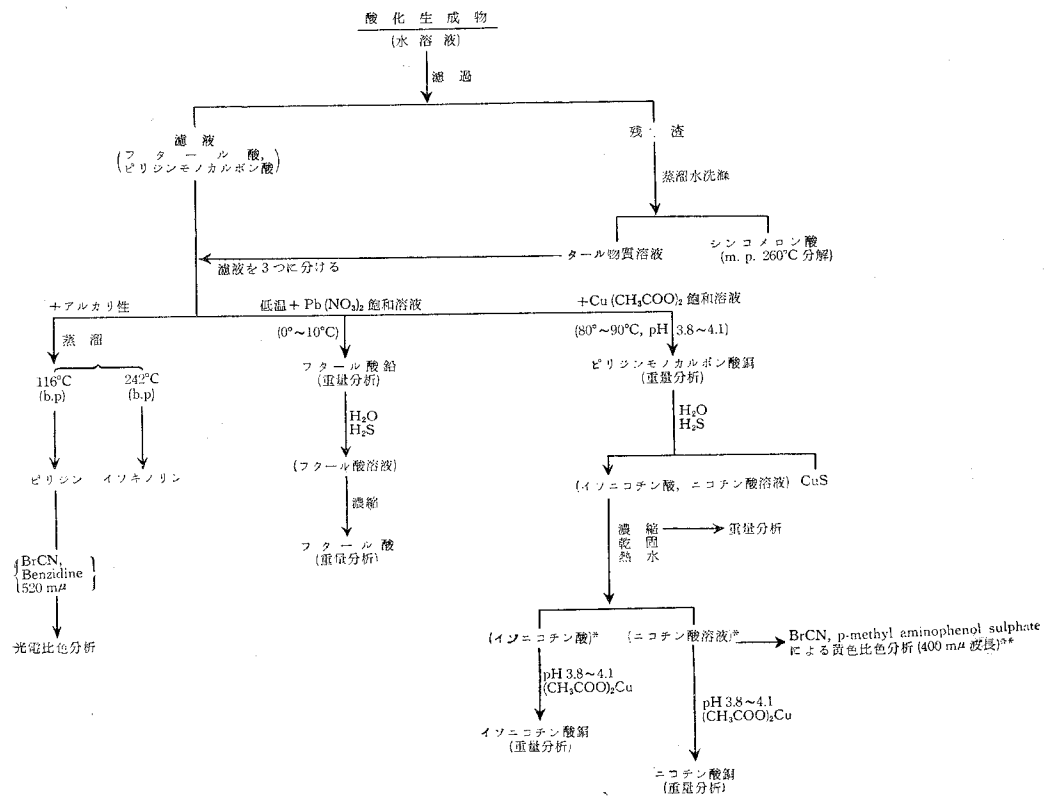
実測した結果を利用した。即ち

温度 (°C)	ニコチン酸溶解度 (g/100 cc)	イソニコチン酸溶解度 (g/100 cc)
98	12.8	2.4
90	10.5	2.1
80	8.2	1.8
70	6.8	1.4

又相互溶解度により、単独溶解度は若干変化⁷⁾するが、余り影響はないので、単独溶解度により、先づ遊り酸を蒸発乾涸し、熱水 80~90°C により、含まれているニコチン酸の飽和度に達する程度にまで溶解すると、殆んどイソニコチン酸のみに相当する部分が得られる。

本実験では分析のみを主として行い、回収して得られたイソニコチン酸の部分は、純品

第 2 表 分析及び回収法



* BrCN, p-methyl aminophenol Sulphate によるニコチン酸の正確な分析から、その量の飽和水溶液の計算より回収として、熱水を用いる。従つて、熱水量はその時により異なる。この操作は数回繰返す。

** Harold J. Fister: Manual of Standardized Procedures for Spectrophotometric Chemistry.

の m.p. と殆んど同じであり、共融しても、m.p. の低下を起さなかつた。(317°C 於いて融解する。) 又、ニコチン酸は水による抽出後更に蒸発乾涸し、m.p. 237°C のものを得た。これらについての元素分析結果は次の如くである。

ニコチン酸			イソニコチン酸		
		N %			N %
C ₆ H ₆ O ₂ N	(Gef.)	11.20	C ₆ H ₅ O ₂ N	(Gef.)	11.10
	(Ber.)	11.38		(Ber.)	11.38

分析方法を第2表に示す。

未反応物質及び生成されるピリジン溜分は、一部、蒸溜し、b.p. の差より分け、イソキノリンは硫酸塩にして重量分析又はペーパクロマトグラフにより決定する。

又ガス分析は予備的実験と同様の方法で行つた。本節では、水の吸収による捕集によつて回収及び分析に良好な結果を与えた。

3. 実験結果 (Sn(VO₃)₄系触媒)

既に予備的実験に於いて、シンコメロン酸収率の面より、Sn(VO₃)₄+3SnO₂/担体, (WC); Sn(VO₃)₄+SnO₂/担体, (WD); (第3表) が効果的であることが分つたので、両者の比較を行ない、下記につき検討を行なつた。

(i) 触媒組成の影響, (ii) 触媒附着量の影響, (iii) 触媒担体粒度の影響, (iv) 反応時間, (v) 反応条件の検討 (反応温度, 試料濃度, 空間速度の影響), (vi) 物質収支。

第3表 使用触媒

実験番号	メタバナジン酸錫 (g)	酸化錫 (g)	水 (cc)	担体						
				種類	メッシュ	気孔率	空間率	容積 (cc)	Sn(VO ₃) ₄ /SnO ₂ (モル比)	触媒量/担体 (g/cc)
WC	5.453	4.797	1000	軽石	10	0.4	0.45	100	1/3	0.1025
WD	6.736	1.974	1000	軽石	10	0.4	0.44	100	1/1	0.0871

i) 触媒組成の影響

既に (Sn(VO₃)₄, SnO₂ 夫々の単元触媒では、キノリン酸化同様、収率悪く、今回は、その複合触媒について行なつたものである。その結果を第4表に示す。

a) WD について

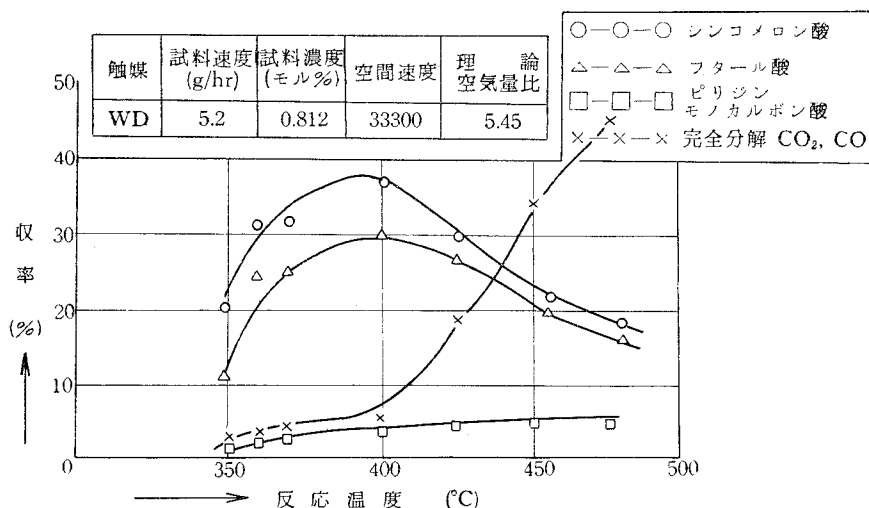
(I) 反応温度とシンコメロン酸収率との関係

空間速度 33300 一定, 空気流量 110.2 l/hr 一定, 理論空気量比 5.45 一定, 試料濃度 0.812 モル% の場に、最高収率を示す反応温度は 400°C, シンコメロン酸収率 37%, フタル酸収

第4表 モル組成の影響

実験 番号	反応 温度 (°C)	試料 速度 (g/hr)	空流 気量 (ℓ/hr)	試料 濃度 (モル%)	理論 空気量比	空 間 速 度 (cc/hr/cc)	シ ン コ メ ロ ン 酸 収 率 (%)	フ タ ー ル 酸 収 率 (%)	ピ リ ジ ン モ ノ ン 酸 収 率 (%)	シ ン カ ル 酸 収 率 (%)	完 全 解 分 (%)	反 応 率 (%)
WD 1	350	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	20.0	11.0	2.0	2.0	2.0	35.0
WD 2	360	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	31.0	25.0	2.5	3.5	62.0	
WD 3	380	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	31.5	25.0	3.0	4.5	63.5	
WD 4	400	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	37.0	30.0	3.6	5.1	75.7	
WD 5	425	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	29.5	27.0	4.0	19.0	79.5	
WD 6	455	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	21.0	20.5	4.5	35.0	81.0	
WD 7	485	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	18.0	16.5	4.0	45.0	83.5	
WD 8	400	5.2	60.0	1.480	2.95	6000	9.5	9.2	3.0	3.8	25.5	
WD 9	400	5.2	80.0	1.110	3.93	8000	10.0	9.5	2.5	5.0	27.0	
WD 10	405	5.2	110.2	0.812	5.45	8000	38.5	31.0	3.5	6.0	79.0	
WD 11	405	3.0	110.2	0.470	9.42	33300	23.5	21.4	5.8	35.0	85.7	
WD 12	400	3.0	110.2	0.470	9.42	8000	24.0	21.0	5.0	37.0	87.0	
WD 13	405	5.2	110.2	0.812	5.45	6000	38.7	31.2	3.4	6.5	79.8	
WD 14	450	5.2	110.2	0.812	5.45	8000	25.5	23.2	5.6	37.0	91.3	
WD 15	352	5.2	110.2	0.812	5.45	8000	24.5	13.4	3.7	4.5	46.1	
WC 6	352	4.7	73.5	1.080	4.0	20000	7.0	12.0	8.0	1.2	28.2	
WC 5	356	4.7	93.0	0.86	5.1	28000	13.0	7.5	12.0	2.0	34.5	
WC 4	355	4.7	106.0	0.76	5.8	28000	25.0	19.0	11.0	2.3	57.3	
WC 1	355	4.7	165.0	0.49	9.0	20000	7.0	10.0	6.8	32.5	56.3	
WC 04	355	4.7	106.0	0.76	5.8	8000	27.4	20.5	12.5	10.0	70.4	
WC 12	400	3.7	57.9	1.09	4.0	21000	12.0	10.0	7.0	4.0	33.0	
WC 11	400	3.7	71.0	0.89	4.9	28000	20.0	16.0	11.0	5.1	52.1	
WC 10	400	3.7	73.7	0.86	5.1	28000	25.0	20.0	15.5	5.5	66.0	
WC 9	405	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	47.0	28.0	8.1	5.0	88.1	
WC 7	405	3.7	144.5	0.44	10.0	21000	23.0	18.0	6.0	39.0	86.0	
WC 24	400	3.7	82.4	0.77	5.7	8240	47.5	29.4	9.0	6.0	91.9	
WC 25	400	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	50.0	29.0	9.5	6.5	95.0	
WC 18	453	5.1	69.5	1.25	3.5	21000	8.5	10.0	5.5	13.2	38.2	
WC 17	450	5.1	104.3	0.84	5.2	30300	17.0	20.0	8.1	12.0	57.1	
WC 16	458	5.1	124.3	0.70	6.25	30300	35.0	18.0	7.0	27.5	87.5	
WC 13	454	5.1	179.0	0.49	9.0	21000	15.0	5.0	2.0	66.5	88.5	
WC 013	450	5.1	104.3	0.84	5.2	8000	20.5	24.0	11.0	23.0	78.5	

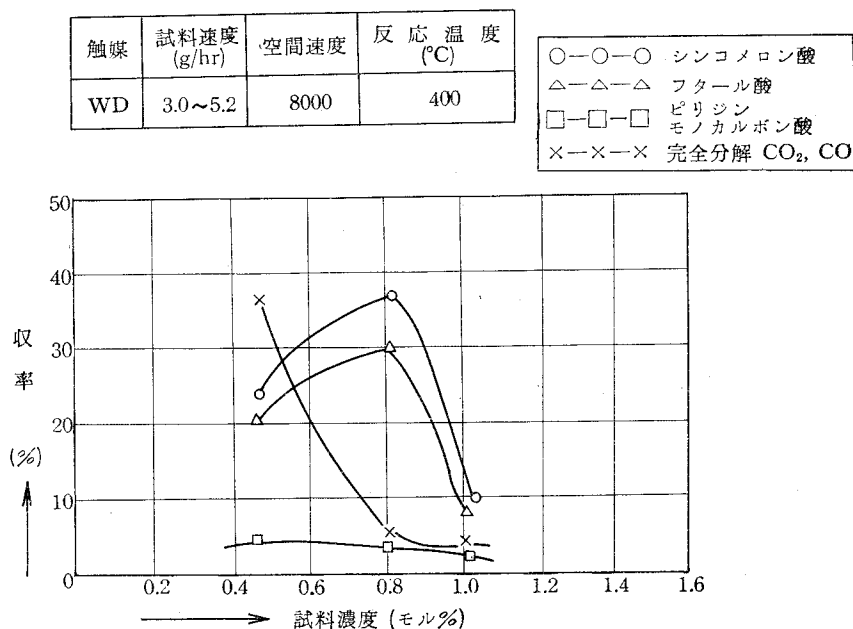
率 75.7% を示し、反応率 75.7% である。(実験番号 WD 1~WD 7), その結果は第 1 図に示される。



第1図 Sn(VO₃)₄+SnO₂ 触媒
反応温度と収率

(2) 試料濃度とシンコモロン酸収率との関係

最適温度 400°C 一定, 空間速度 8000 一定, 最高収率を示す最適試料濃度は 0.812% (モル) である。即ち理論空気量比 5.45 に相当する。最高収率 38.5%, フタル酸収率 31.0%, ピリジンモノカルボン酸 3.5%, その反応率 79.0% である。(実験番号 WD 9, WD 10, WD 12)。その

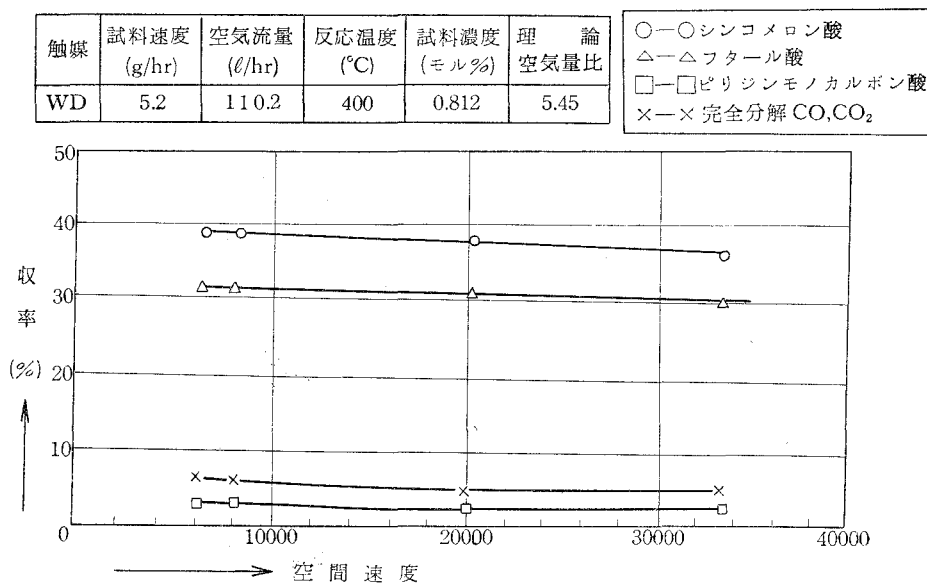


第2図 Sn(VO₃)₄+SnO₂ 触媒
試料濃度と収率

結果は第2図に示される。

(3) 空間速度とシンコメロン酸収率との関係

以上の結果より、反応温度 400°C、理論空気量比 5.45 (試料濃度 0.812 モル%)、空気流量 110.2 l/hr の時、シンコメロン酸収率の最高を示す空間速度は 6000 であるが、殆んど 8000 の場合と大差がなく、その収率は、それぞれ 38.5%、38.7% である。従つて最適空間速度は 8000 ~ 6000 程度である。(実験番号 WD 4, WD 10, WD 13)。その結果は第3図に示す。



第3図 Sn(VO₃)₄+SnO₂ 触媒
空間速度と収率

WD 触媒はシンコメロン酸の最高収率 38.5% で、その時附随する副産物として、フタル酸 31.0%、ピリジンモノカルボン酸 3.5% で、反応率 79.0% を示す。

(b) WC について

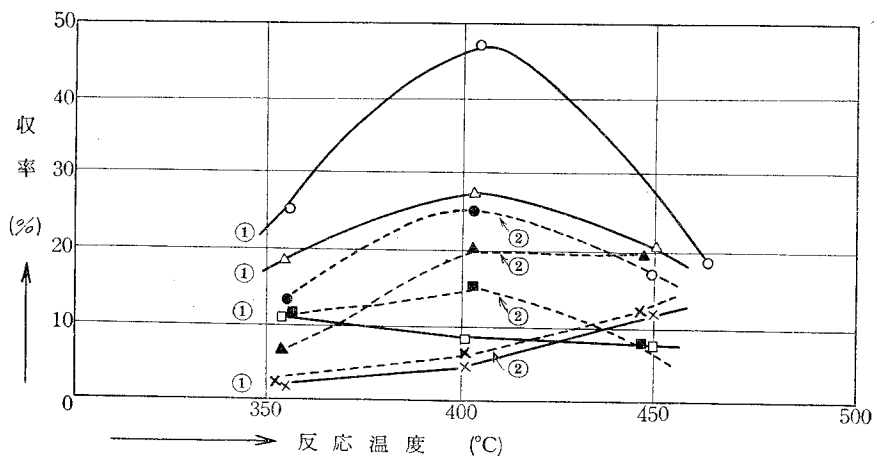
(1) 反応温度 28000~30300, 稍一定, 試料濃度 0.86~0.84 モル% 及び 0.77 モル%, 夫々一定, 空気流量 82.4~106 l/hr の範囲では, 最高収率を示す反応温度は何れも 400°C であり, シンコメロン酸, フタル酸, ピリジンモノカルボン酸の収率は, 夫々, 25%, 20%, 15% 反応率 66.0%; (実験番号 WC 3, WC 10, WC 17; WC 4, WC 9, WC 16, WC 17;) その結果は第4図に示される。

(2) 試料濃度との収率との関係

空間速度 28000~21000 稍一定, 試料速度一定, 最適温度 400°C に於いて, シンコメロン酸の最高収率を示す試料濃度は 0.77 モル% 即ち理論空気量比 5.7 に相当する。シンコメロン

触媒	空間速度	滴下速度	理論空気量比
① WC	28000 ~30300	3.7~5.1	5.7~5.8
② WC	8000 ~30300	3.7~5.1	5.1~5.2

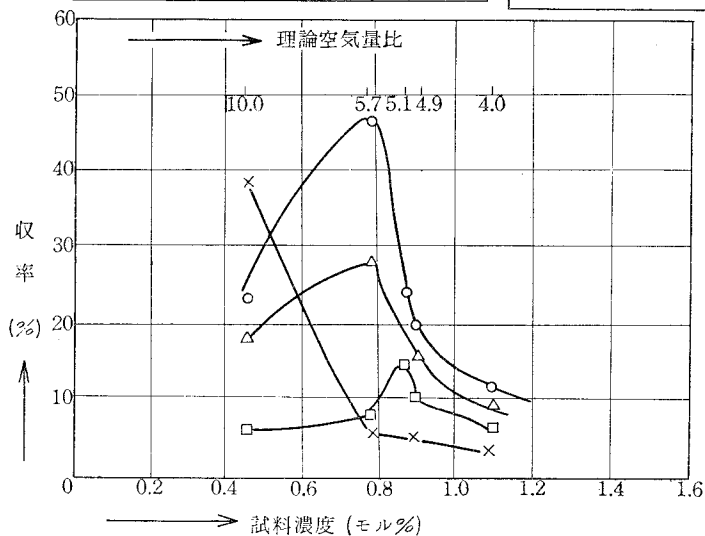
- シンコメロン酸
- △—△—△ フタル酸
- ピリジンモノカルボン酸
- ×—×—× 完全分解 CO₂, CO



第4図 Sn(VO₃)₄+3SnO₂ 触媒
反応温度と収率

触媒	空間速度	試料速度 (g/hr)	反応温度 (°C)
WC	28000 ~21000	3.7	400

- シンコメロン酸
- △—△—△ フタル酸
- ピリジンモノカルボン酸
- ×—×—× 完全分解 CO+CO₂

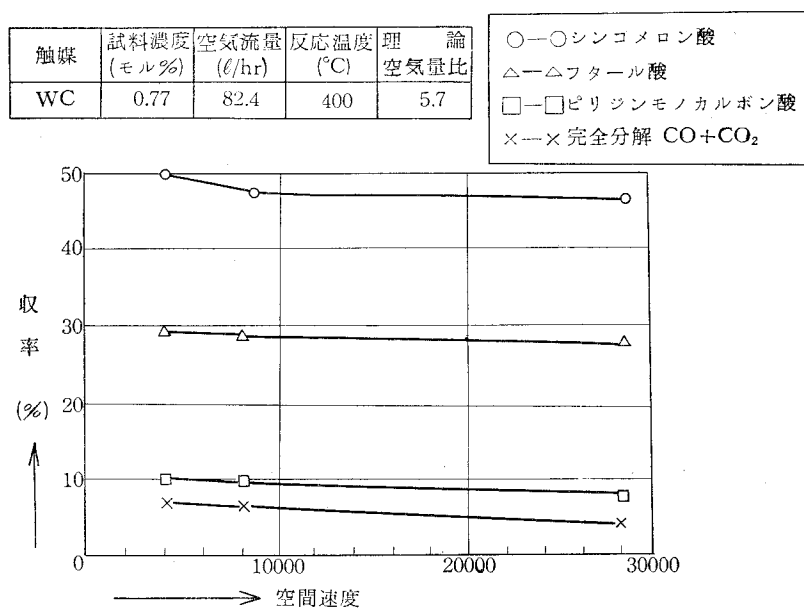


第5図 Sn(VO₃)₄+3SnO₂ 触媒
試料濃度 (又は理論空気量比) と収率

酸収率 47.0%, フタル酸 28.0%, ピリジン 8.1% 反応率 88.1% である。(実験番号 WC 12, WC 11, WC 10, WC 9, WC 7) その結果は第 5 図に示される。

(3) 空間速度と収率との関係

従つて以上の結果, 最適条件を用い, 反応温度 400°C, 理論空気量比 5.7 (試料濃度 0.77 モル%), 試料速度 3.7 g/hr のとき, シンコメロン酸の最高収率を示す最適空間速度は 4120 である。シンコメロン酸, フタル酸, ピリジンモノカルボン酸, 反応率は, 夫々, 50.0%, 29.0%, 9.5%, 95% になる。(WC 9, WC 24, WC 25), これらの結果は第 6 図に示される。



第 6 図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
空間速度と収率

(c) 比較検討

以上の結果を総合すると, WD, WC は何れも最適反応温度は 400°C で, 又最適理論空気量比は, 夫々 5.45; 5.7; と近接している。最適な空間速度は 8000~4100 の間にある。従つてこの条件で比較すると, WC の方が, シンコメロン酸の収率が甚だよく, 利用面からすれば, シンコメロン酸, フタル酸, ピリジンモノカルボン酸の総計的収率 88.5% の利用価値のものを得, WD は 73% に相当する。この点から, WC 即ち, $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ を主体として実験を進めた。

ii) 触媒附着量の影響

用いた触媒は第 1 表に示されたものである。 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4/\text{SnO}_2 = 1:3$ が反応の収率の面より良好であつたので, 之について軽石に附着する量の影響を検討した。併し, 触媒量/軽石 (g/cc)

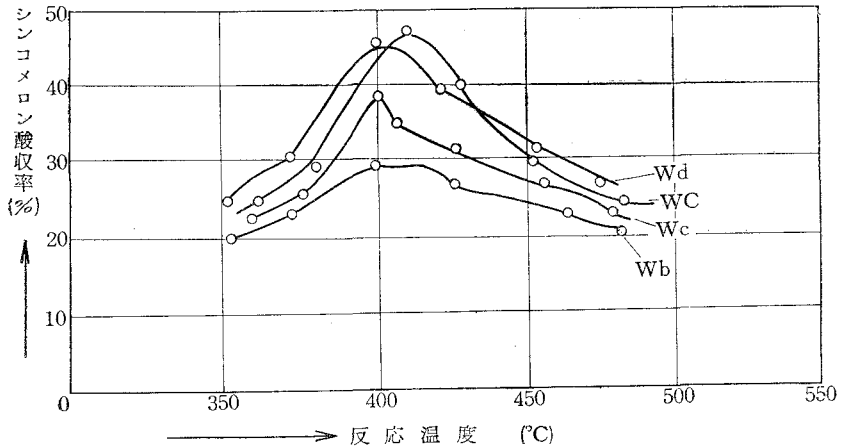
が0.16以上については、反応の収率の面から、余り影響がない事から、之の程度に止めた。実験結果は第5表に示される。又第7図、第8図、第9図、第10図、第11図に説明される。

第5表 触媒附着量の影響

触媒番号	反応温度 (°C)	試料速度 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	空回速度 (cc/hr/cc)	シニコ メロン 論収率 (%)	フター ル酸 理収 率 (%)	ピ モ ボ 論 収 率 (%)	シ ン カ ル 収 率 (%)	完 全 分 解 率 (%)	反 応 率 (%)
WC 04	355	3.7	82.4	0.77	28000	25.5	19.3	10.5	2.5	57.8	
WC 9	405	3.7	82.4	0.77	28000	47.0	28.0	8.1	5.0	88.1	
WC 019	450	3.7	82.4	0.77	28000	30.5	20.5	6.7	32.5	90.6	
WC 19	378	3.7	82.4	0.77	28000	29.5	21.0	15.0	4.2	69.7	
WC 21	424	3.7	82.4	0.77	28000	39.5	25.4	8.4	15.0	88.3	
WC 22	485	3.7	82.4	0.77	28000	25.1	21.0	4.5	41.0	91.6	
WC 026	405	3.7	82.4	0.77	3000	50.5	28.0	9.5	6.7	94.7	
WC 027	405	5.0	82.4	1.47	3000	40.0	20.5	8.9	7.0	76.4	
WC 028	405	2.0	82.4	0.41	3000	30.5	17.0	4.0	28.5	80.0	
Wb 1	350	3.6	82.4	0.75	28000	21.4	15.5	5.0	1.5	43.4	
Wb 2	400	3.6	82.4	0.75	28000	30.9	21.8	3.2	3.7	59.6	
Wb 9	455	3.6	82.4	0.75	28000	25.0	16.0	2.0	26.0	69.0	
Wb 4	370	3.5	82.4	0.73	28000	24.5	17.0	9.0	3.2	53.7	
Wb 5	425	3.5	82.4	0.73	28000	28.0	19.5	5.1	19.0	71.6	
Wb 6	480	3.5	82.4	0.73	28000	22.0	20.5	1.5	30.0	74.0	
Wb 7	400	3.5	82.4	0.73	3000	33.1	19.0	4.2	5.0	61.3	
Wb 8	405	2.0	82.4	0.41	3000	24.0	13.0	2.2	25.0	64.2	
Wc 1	355	3.5	82.4	0.73	28000	23.3	17.0	7.2	2.0	49.5	
Wc 2	405	3.5	82.4	0.73	28000	35.5	25.5	6.0	4.2	71.2	
Wc 3	455	3.5	82.4	0.73	28000	28.9	18.5	4.5	30.0	81.9	
Wc 4	375	3.5	82.4	0.73	28000	25.5	19.0	13.1	3.5	81.1	
Wc 5	425	3.6	82.4	0.75	28000	32.1	22.2	7.0	13.0	74.3	
Wc 6	475	3.6	82.4	0.75	28000	23.7	21.0	3.5	35.5	83.7	
Wc 7	400	3.6	82.4	0.75	3000	40.1	23.5	6.0	6.0	75.6	
Wc 8	405	2.0	82.4	0.41	3000	27.5	16.5	3.0	27.0	74.0	
Wd 1	350	3.7	82.4	0.77	28000	25.0	19.5	10.1	3.0	57.6	
Wd 2	400	3.7	82.4	0.77	28000	47.5	29.0	8.0	5.1	89.6	
Wd 3	450	3.7	82.4	0.77	28000	31.0	20.0	7.0	31.9	89.9	
Wd 4	370	3.5	82.4	0.73	28000	30.0	22.0	14.5	4.5	71.0	
Wd 5	420	3.5	82.4	0.73	28000	40.5	25.0	8.5	15.5	89.5	
Wd 6	470	3.5	82.4	0.73	28000	26.0	20.9	5.0	40.0	91.9	
Wd 7	400	3.5	82.4	0.73	3000	50.0	29.0	9.2	7.0	95.2	
Wd 8	400	2.0	82.4	0.41	3000	31.5	15.8	5.5	27.0	79.8	

触媒番号	試料速度 (g/hr)	空気量 (ℓ/hr)	空間速度	試料濃度 (モル%)
WC	3.7	82.4	28000	0.77
Wb	3.6~3.5	82.4	28000	0.75~0.73
Wc	3.6~3.5	82.4	28000	0.75~0.73
Wd	3.7~3.5	82.4	28000	0.77~0.73

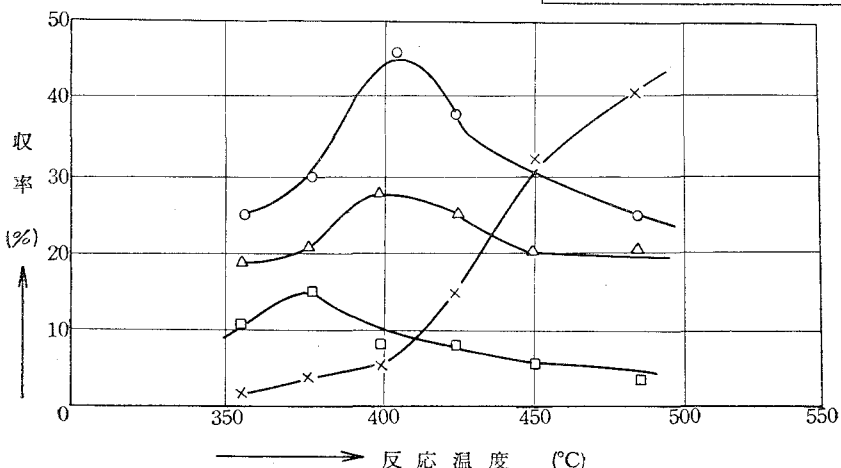
○—○ シンコメロン酸



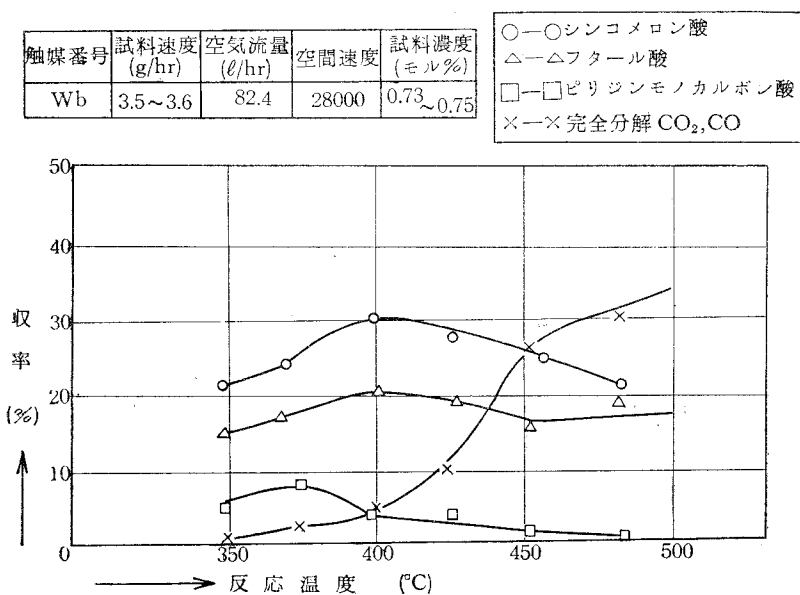
第7図 Sn(V₂O₅)₄+3SnO₂触媒
反応温度とシンコメロン酸収率
(触媒附着量の影響)

触媒番号	試料速度 (g/hr)	空気量 (ℓ/hr)	空間速度	試料濃度 (モル%)
WC	3.7	82.4	28000	0.77

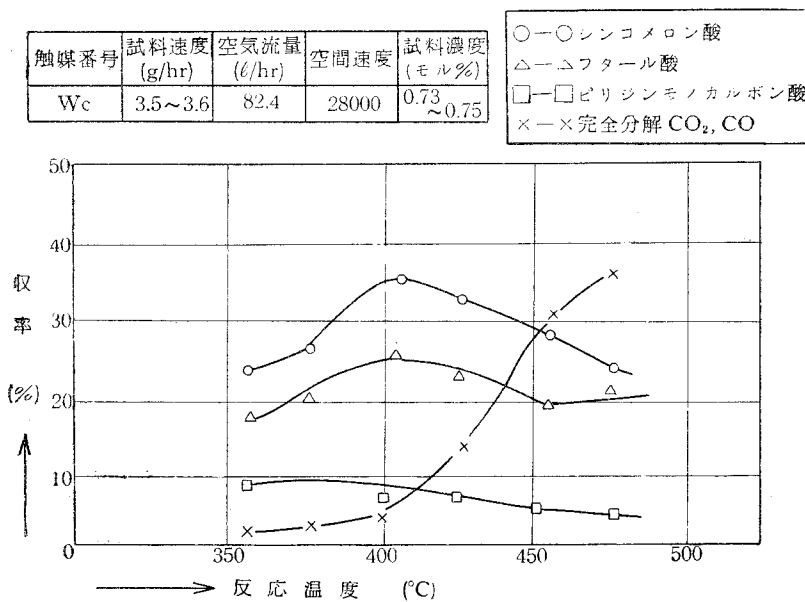
○—○ シンコメロン酸
△—△ フタル酸
□—□ ピリジジモノカルボン酸
×—× 完全分解 CO, CO₂



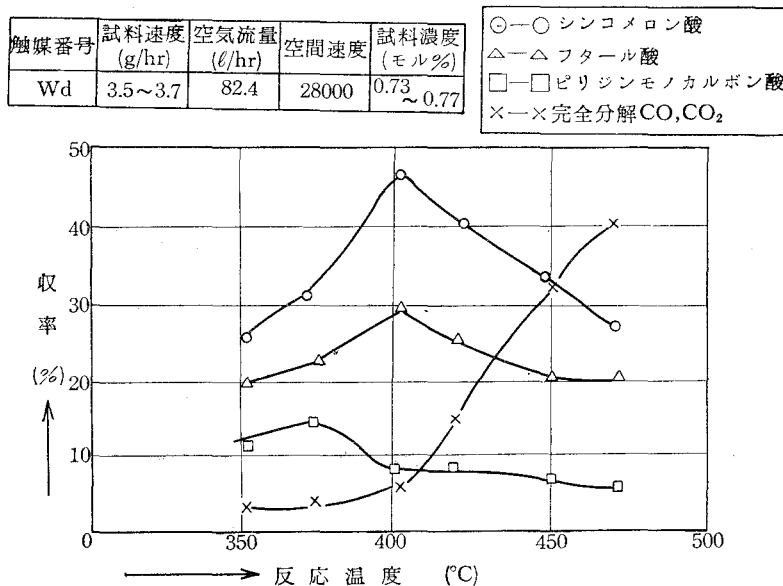
第8図 Sn(V₂O₅)₄+3SnO₂触媒 (WC)
反応温度と収率
(触媒附着量の影響)



第9図 Sn(VO₃)₄+3SnO₂ 触媒 (Wb)
 反応温度と収率
 (触媒附着量の影響)



第10図 Sn(VO₃)₄+3SnO₂ 触媒 (Wc)
 反応温度と収率
 (触媒附着量の影響)



第11図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒 Wd
 反応温度と収率
 (触媒附着量の影響)

これらの触媒につき反応温度と収率との関係によつて検討した。

反応条件範囲は, WC, Wb, Wc, Wd 触媒について, 夫々試料速度 3.5~3.7 g/hr, 空気流量 82.4 ℓ/hr, 空間速度 28000 一定, 従つて, 試料濃度 0.73~0.77 の間に於いて行つた結果, 何れも反応温度 400°C 附近がよい事が分つた。その中 WC, Wd はシンコメロン酸の収率は殆んど近接し, 最高収率を示す。従つて触媒附着量は増大して, 収率は増大するも, 触媒/担体濃度 0.1025 が限度と考えられる。それ以上では余り効果的ではないことが分つた。(実験番号 WC 04, WC 9, WC 019, WC 19, WC 21, WC 22; Wb 1, Wb 2, Wb 3, Wb 4, Wb 5, Wb 6, Wb 7, Wb 8; Wc 1, Wc 2, Wc 3, Wc 4, Wc 5, Wc 6; Wd 1, Wd 2, Wd 3, Wd 4, Wd 5, Wd 6)。

iii) 触媒担体粒度の影響

使用した触媒は前項の結果, 最適な触媒量/担体濃度 0.1025 を一定とした場合につき, 粒度 5~7, 10, 20 メッシュにつき行つた。20 以上では, 反応収率は良好であるが, つまりやすく, 圧がかゝりやすく, 実験に困難性を来たしたので止めた。又, 5 メッシュより大では, 収率の極端な低下で, 精しくこの点については行はなかつた。

使用した触媒は第 6 表に示す。

第6表 使用触媒 (担体粒度の影響)

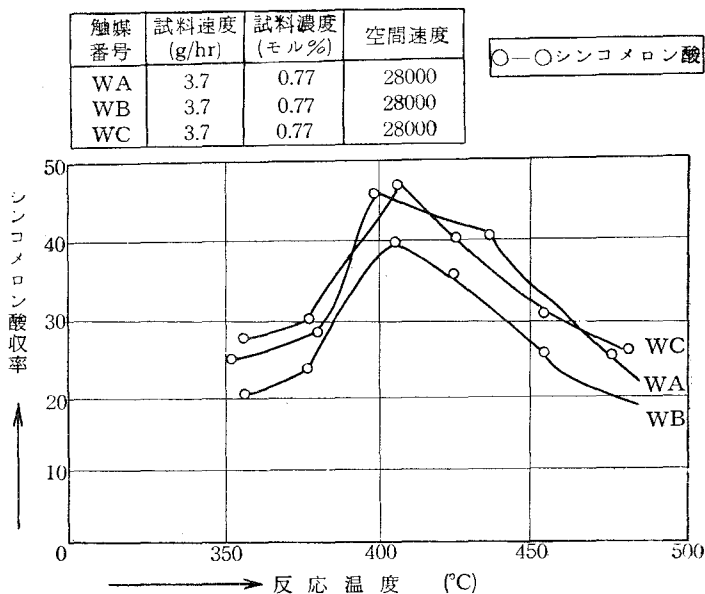
触媒番号	メタバナジン酸錫 (g)	酸化錫 (g)	水 (cc)	種類	担体				Sn(V ₂ O ₇) ₄ /SnO ₂ (モル比)	触媒量/担体 (g/cc)
					メツシェ	気孔率	空間率	容積 (cc)		
WA	5.453	4.797	1000	軽石	20	0.40	0.45	100	1/3	0.1025
WB	5.453	4.797	1000	軽石	5~7	0.40	0.45	100	1/3	0.1025
WC	5.453	4.797	1000	軽石	10	0.40	0.45	100	1/3	0.1025

この実験結果は第7表に示される。

第7表

触媒番号	反応温度 (°C)	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	空間速度 (cc/hr/cc)	試料速度 (g/hr)	シンコメロン酸理論収率 (%)	フタル酸収率 (%)	ピリジンモノカルボン酸率 (%)	完全分解率 (%)	反応率 (%)
WA 1	350	82.4	0.77	28000	3.7	25.8	20.0	9.8	3.5	59.1
WA 2	380	82.4	0.77	28000	3.7	29.9	21.5	15.8	4.5	71.7
WA 3	400	82.4	0.77	28000	3.7	46.8	28.9	8.5	5.0	89.2
WA 4	428	82.4	0.77	28000	3.7	39.8	26.0	8.7	17.0	91.5
WA 5	450	82.4	0.77	28000	3.7	31.5	22.0	6.0	31.0	90.5
WA 6	475	82.4	0.77	28000	3.7	25.5	23.0	4.0	40.0	92.5
WA 7	400	82.4	0.77	28000	3.7	50.0	29.0	10.0	6.1	95.1
WB 1	355	82.4	0.77	28000	3.7	20.0	16.5	6.5	2.0	45.0
WB 2	375	82.4	0.77	28000	3.7	23.5	18.2	9.8	4.0	55.0
WB 3	405	82.4	0.77	28000	3.7	40.0	22.5	7.2	5.5	75.2
WB 4	425	82.4	0.77	28000	3.7	36.0	20.5	6.8	10.9	74.2
WB 5	455	82.4	0.77	28000	3.7	25.0	17.5	5.0	29.5	77.0
WB 6	478	82.4	0.77	28000	3.7	20.7	20.0	3.8	37.5	82.0
WB 7	400	82.4	0.77	28000	3.7	40.5	23.0	7.0	5.0	75.5
WC 04	355	82.4	0.77	28000	3.7	25.5	19.3	10.5	2.5	57.8
WC 19	378	82.4	0.77	28000	3.7	29.5	21.0	15.0	4.2	69.7
WC 9	405	82.4	0.77	28000	3.7	47.0	28.0	8.1	5.0	88.1
WC 21	424	82.4	0.77	28000	3.7	39.5	25.4	8.4	15.0	88.3
WC 019	450	82.4	0.77	28000	3.7	30.5	20.5	6.7	32.5	90.6
WC 22	485	82.4	0.77	28000	3.7	25.1	21.0	4.5	41.0	91.6
WC 026	405	82.4	0.77	28000	3.7	50.5	28.0	9.5	6.7	94.7

反応条件範囲は、反応温度 350~485°C, 試料速度 3.7 g/hr, 空気流量 82.4 ℓ/hr, 試料濃度 0.77 モル %, 空間速度 28000 である。



第12図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
反応温度と収率
(媒触担体粒度の影響)

即ち第12図に於いて分る如く、それぞれ20, 10メッシュのWA, WCは収率の面からは殆んど余り変わらず、反応温度400°Cに於いて最高収率(シニコメロン酸)を示す。従つて、圧の出来るだけ僅少にして行かう点と収率の減少しない点を考慮し、適当な担体の大きさは、10メッシュ程度と考えられる。(実験番号WA1, WA2, WA3, WA4, WA5, WA6; WB1~WB6; WC04, WC19, WC21, WC019, WC22;)。

iv) 反応時間の影響

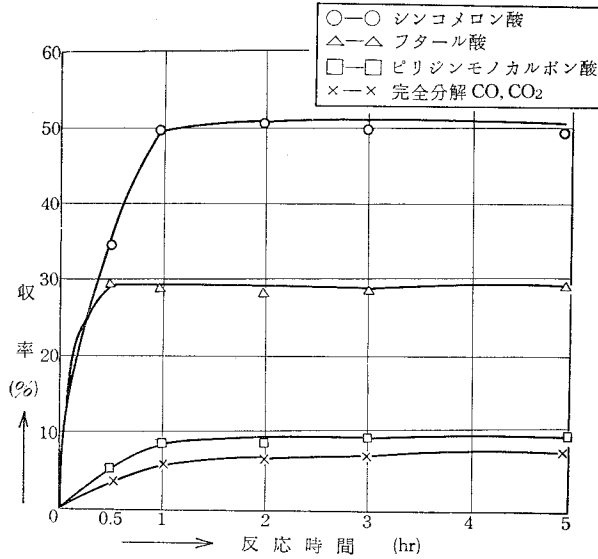
此処で使用した触媒は第8表に示す。

第8表 使用触媒 (反応時間の影響)

触媒番号	メタバナ ジシ酸錫 (g)	酸化錫 (g)	水 (cc)	種 類	担 体					
					メッシュ	気孔率	空間率	容 積 (cc)	$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$ / SnO_2 (モル比)	触媒量/ 担体 (g/cc)
WC	5.453	4.797	1000	軽石	10	0.40	0.45	100	1/3	0.1025
We	13.221	16.027	1000	軽石	5~10	0.40	0.45	100	1/3	0.3425

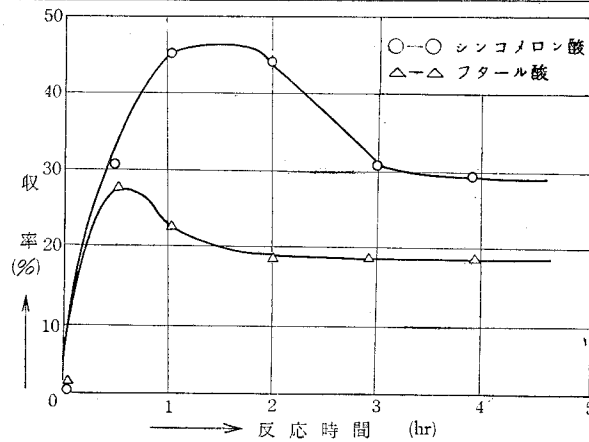
短時間内の触媒の寿命を見る尺度として行つたもので、寿命の長いものが望ましいが、余り長時間の測定は、時間の都合上出来なかつたが、その結果を第13図、第14図、第9表に示す。

触媒	反応温度 (°C)	理論空気量比	試料速度 (g/hr)	試料濃度 (モル%)	空間速度
WC	400	5.7	3.7	0.77	4120



第13図 Sn(VO₃)₄+3SnO₂ 触媒 (WC)
反応時間と収率

触媒	反応温度 (°C)	理論空気量比	試料速度 (g/hr)	試料濃度 (モル%)	空間速度
WC	400	5.9	4.1	0.74	25600



第14図 Sn(VO₃)₄+3SnO₂ 触媒 (We)
反応時間と収率

第9表 反応時間と収率

触媒番号	反応温度 (°C)	試料速度 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	シンコメロン酸理論収率 (%)	空間速度 (cc/hr/cc)	反応時間 (hr)	シンコメロン酸理論収率 (%)	フタール酸理論収率 (%)	ピリジノンカルボン収率 (%)	完全分解率 (%)	反応率 (%)
WC 26-1	405	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	0.5	35.5	30.0	5.0	5.0	75.5
WC 26-2	400	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	1.0	50.0	29.0	9.5	6.5	95.0
WC 26-3	400	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	2.0	50.5	28.8	9.5	6.0	94.8
WC 26-4	400	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	3.0	49.7	28.5	9.0	6.5	93.7
WC 26-5	405	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	5.0	49.0	29.0	9.2	6.8	94.0
We 120	400	4.1	94.5	0.74	5.1	25600	4.0	29.0	17.0	—	—	—
We 121	400	4.1	94.5	0.74	5.1	25600	3.0	30.0	17.0	—	—	—
We 122	400	4.1	94.5	0.74	5.1	25600	2.0	44.5	17.5	—	—	—
We 123	400	4.1	94.5	0.74	5.1	25600	1.0	45.0	22.5	—	—	—
We 124	400	4.1	94.5	0.74	5.1	25600	0.5	30.0	27.5	—	—	—

実験条件；反応温度 400°C，試料速度 3.7~4.1 g/hr，空間速度 4120，25600，試料濃度 0.77，0.74 である。

何れも触媒濃度は最適濃度 0.1025 及び 0.3425 の 2 種類，WC，We (何れも触媒番号) とを用いたが，We は WC と殆んど変らぬ結果を示すと考えられたが，併し，We の場合は 5 及び 10 メッシュの混合したものを用いた点及び触媒濃度の大き過ぎる点のため，収率は反応時間 2 時間を最高として，それ以後，減少し，4 時間以後には，29%，それ以後，殆んど一定となつて行く。

即ち触媒濃度が大きで，附着量が一樣でなく，濃厚の一部が剝離したり，メッシュの大なる方が亀裂を生じたりする結果と考えられる。従つて，約 30% 前後の収率で連続運転することになる。この点を考慮して略々 10 メッシュで最適濃度 (触媒) 0.1025 で行つた結果では，1 時間までは急激に上昇し，50% の収率を示し，殆んど 5 時間でも 49% 程度であり，殆んど収率は低下しないことを見出した。之を用いて連続的に気相酸化することによつて，50% 収率は保持出来ると考えられる。(実験番号 WC 26-1，WC 26-2，WC 26-3，WC 26-4，WC 26-5；We 120，We 121，We 122，We 123，We 124；)。

v) 反応条件の検討

$\text{Sn}(\text{VO}_3)_2 + 3\text{SnO}_2$ 触媒について，シンコメロン酸収率の面を主体として，前節によつて得られた結果から，更にシンコメロン酸収率の面に附随して甚だ利用の点から意義のあるピリジノンモノカルボン酸の収率の面を，反応温度，空間速度，理論空気量比 (試料濃度モル%) について検討し，更に物質収支の検討も行つた。

その結果は第 10 表，第 11 表，第 12 表に示す。

第10表 Sn(VO₃)₄+3SnO₂ 反応条件の検討 (1) (収支の検討)

実験番号	反応温度 (°C)	浴温 (°C)	試料速度 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	理論空気量比	空間速度 (cc/hr/cc)	反応時間 (hr)	シンコメロン酸理論収率 (%)	フタール酸収率 (%)	ピリジンモノカルボン酸収率 (%)	完全分解率 (%)	反応率 (%)
WC 1	355	337	4.7	165	0.49	9.0	20000	1	7.0	10.0	6.8	32.5	56.3
WC 2	353	340	4.7	143	0.56	7.8	28000	1	15.0	16.5	7.0	16.5	55.0
WC 3	355	341	4.7	112	0.72	6.1	28000	1	22.0	19.5	8.5	4.0	54.5
WC 4	355	343	4.7	106	0.76	5.8	28000	1	25.0	19.0	11.0	2.3	57.3
WC 5	356	340	4.7	93	0.86	5.1	28000	1	13.0	7.5	12.0	2.0	34.5
WC 6	352	338	4.7	73.5	1.08	4.0	20000	1	7.0	12.0	8.0	1.2	28.2
WC 7	405	381	3.7	144.5	0.44	10.0	21000	1	23.0	18.0	6.0	39.0	86.0
WC 8	401	385	3.7	115.3	0.55	8.1	28000	1	34.0	25.0	7.5	19.5	86.0
WC 9	405	387	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	47.0	28.0	8.1	5.0	88.1
WC 10	400	385	3.7	73.7	0.86	5.1	28000	1	25.0	20.0	15.5	5.5	66.0
WC 11	402	388	3.7	71.0	0.89	4.9	28000	1	20.0	16.0	11.0	5.1	52.1
WC 12	400	380	3.7	57.9	1.09	4.0	21000	1	12.0	10.0	7.0	4.0	33.0
WC 13	454	412	5.1	179.0	0.49	9.0	21000	1	15.0	5.0	2.0	66.5	88.5
WC 14	450	415	5.1	159.0	0.55	8.0	30300	1	17.5	10.0	3.1	55.0	86.2
WC 15	451	425	5.1	139.2	0.63	7.0	30300	1	21.0	16.0	5.8	42.0	84.8
WC 16	458	425	5.1	124.3	0.70	6.25	30300	1	35.0	18.0	7.0	27.5	87.5
WC 17	450	420	5.1	104.3	0.84	5.2	30300	1	17.0	20.0	8.1	12.0	57.1
WC 18	453	424	5.1	69.5	1.25	3.5	21000	1	8.5	10.0	6.5	13.1	38.2

第11表 Sn(VO₃)₄+3SnO₂ 反応条件の検討 (2) (収支の検討)

実験番号	反応温度 (°C)	浴温 (°C)	試料速度 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	理論空気量比	空間速度 (cc/hr/cc)	反応時間 (hr)	シンコメロン酸理論収率 (%)	ケタール酸収率 (%)	ピリジンモノカルボン酸収率 (%)	完全分解率 (%)	反応率 (%)	未反応物 (%)	誤差 (%)
WC 19	378	351	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	29.5	25.0	15.0	4.2	69.7	30.0	(-0.3)
WC 20	390	367	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	40.5	26.2	10.5	4.9	81.9	16.5	(-1.6)
WC 21	424	390	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	39.5	25.4	8.4	15.0	88.0	10.1	(-1.6)
WC 22	485	435	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	25.1	21.0	4.5	41.0	91.6	5.4	(-3.0)
WC 23	550	480	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	10.5	4.0	—	82.0	96.5	0	(-3.5)
WC 24	400	—	3.7	82.4	0.77	5.7	8240	1	47.5	29.4	9.0	6.0	91.9	—	(-)
WC 25	405	—	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	1	50.0	29.0	9.5	6.5	95.0	—	(-)
WC 26	401	—	3.7	82.4	0.77	5.7	2746	1	50.5	28.0	9.8	6.7	95.0	—	(-)
WC 27	340	—	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	7.0	8.0	5.0	2.0	22.0	76.0	(-2.0)
WC 28	335	—	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	1.0	2.0	—	1.0	4.0	—	(-)

第12表 Sn(VO₃)₄+3SnO₂ 反応条件の検討 (3) (空間速度)

(ピリジンモノカルボン酸を主体とする)

実験番号	反応温度 (°C)	試料速度 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	理論空気量比	空間速度 (cc/hr/cc)	シンコメロン酸理論収率 (%)	フタール酸収率 (%)	ピリジンモノカルボン酸 (%)	完全分解率 (%)	反応率 (%)
WC 29	350	3	60	0.858	5.1	28000	12.5	7.1	12.1	1.9	33.6
WC 30	350	6	60	1.702	2.55	28000	5.5	4.5	5.5	1.0	16.5
WC 31	350	9	60	2.533	1.7	28000	1.5	—	—	—	1.5
WC 32	350	3	60	0.858	5.1	6000	13.8	14.0	21.1	1.0	49.9
WC 33	350	3	60	0.858	5.1	3000	15.0	15.6	20.5	1.2	52.3
WC 34	350	3	60	0.858	5.1	2000	14.5	15.0	19.8	1.3	50.6
WC 35	400	3	60	0.858	5.1	28000	25.1	19.7	15.0	5.0	64.8
WC 36	400	3	60	0.858	5.1	6000	28.0	18.0	25.25	7.5	78.7
WC 37	400	3	60	0.858	5.1	3000	28.5	17.5	37.5	8.0	89.5
WC 38	400	3	60	0.858	5.1	2000	28.7	16.0	38.0	9.5	92.2
WC 39	450	3	60	0.858	5.1	28000	16.5	20.5	7.5	15.5	60.0
WC 40	450	3	60	0.858	5.1	6000	18.0	17.5	16.5	28.0	80.0
WC 41	450	3	60	0.858	5.1	3000	18.5	18.0	15.5	30.0	81.0
WC 42	450	3	60	0.858	5.1	2000	19.0	17.5	14.0	31.0	81.5

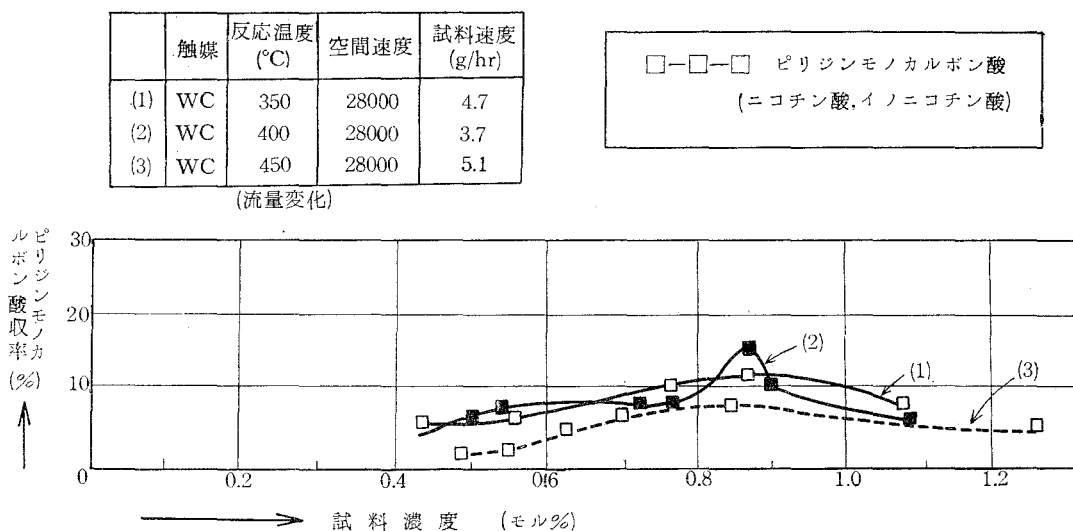
a) 試料濃度と収率との関係

使用した触媒は WC (触媒番号) である。

反応温度範囲 350~450°C, 試料速度 3.7~5.1 g/hr, 空気流量 57.9~179 l/hr, 空間速度 20000~30300 の範囲で行った。

既に第 5 図に於いて, 反応温度 400°C について述べたが, 更に 350°C, 400°C, 450°C につき, 空間速度 28000~30300, 試料速度 3.7~5.1 g/hr につき行つた。

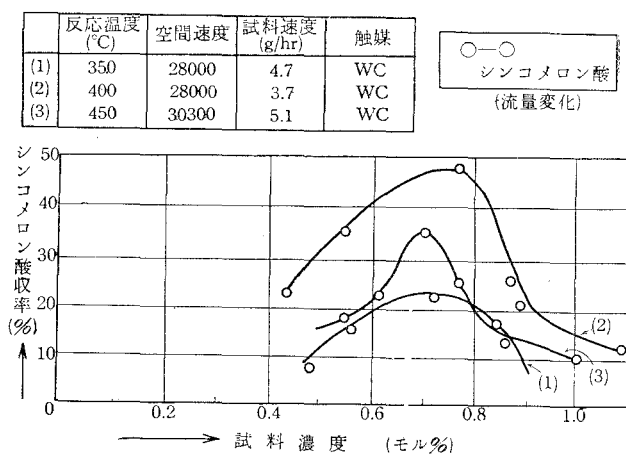
その結果を第 15 図に示す。



第 15 図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
試料濃度とピリジンモノカルボン酸収率

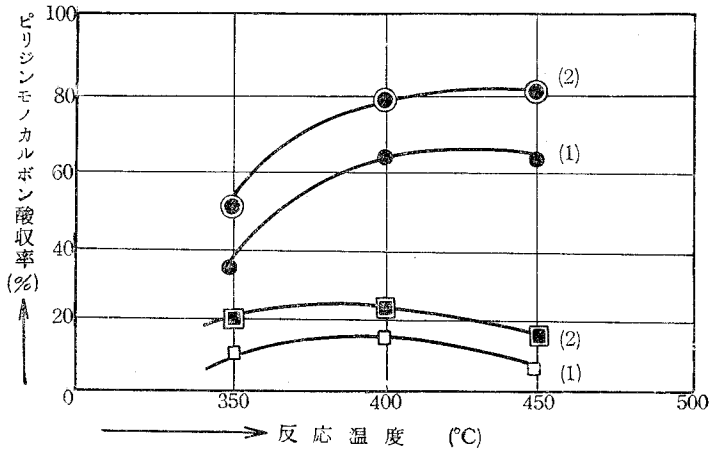
比較検討のため, シンコメロン酸の場合, 第 16 図と対比して考えると, 各温度においてピリジンモノカルボン酸の最大収率を示す濃度は 0.84~0.86 (モル%) 附近即ちシンコメロン酸生成のための理論空気量比 5.1 附近となる。

一方, シンコメロン酸最高収率を示す試料濃度は 0.70~0.77, 理論空気量比 5.7 附近となる。(実験番号 WC1~WC6;



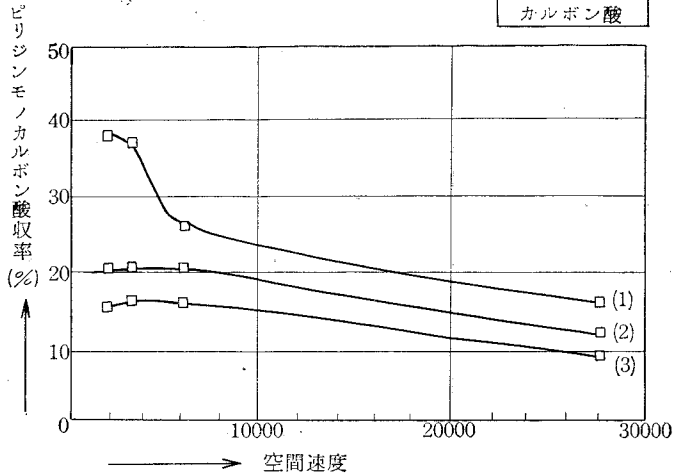
第 16 図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
試料濃度とシンコメロン酸収率

	触媒番号	空間速度	空気流量	試料濃度	●, ● 反応率	■, □ ピリジンモノカルボン酸
(1)	WC	28000	60	0.858		
(2)	WC	6000	60	0.858		



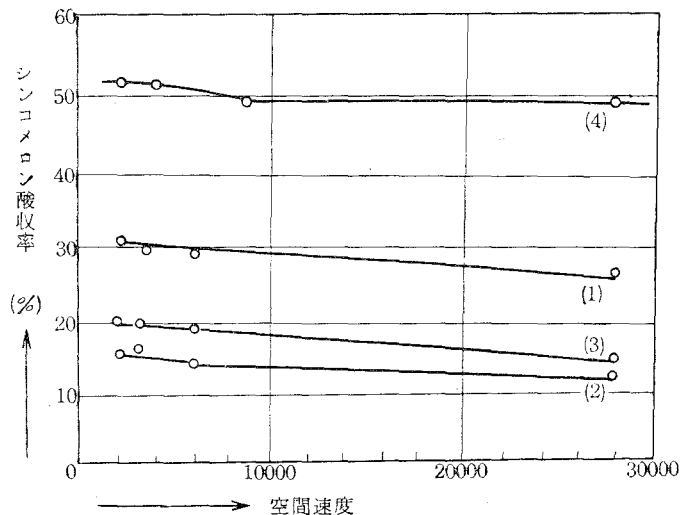
第17図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
反応温度とピリジンモノカルボン酸収率反応率

	触媒番号	空気流量 (l/hr)	試料濃度 (モル%)	反応温度 (°C)	□-□-□ ピリジンモノカルボン酸
(1)	WC	60	0.858	400	
(2)	WC	60	0.858	350	
(3)	WC	60	0.858	450	



第18図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
空間速度とピリジンモノカルボン酸収率

	触媒番号	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	
(1)	WC	60	0.858	400	○—○ シンコメ ロン酸
(2)	WC	60	0.858	350	
(3)	WC	60	0.858	450	
(4)	WC	82.4	0.77	400	



第19図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
空間速度とシンコメロン酸収率

WC7~WC12; WC14~WC18;)。

b) 反応温度と収率との関係

その結果を第17図に示す。

ピリジンモノカルボン酸収率を主たる目的として考慮した場合、前記により、最適理論空気量比5.1の場合には、反応温度 400°C に於いて、その収率は最大値を示す。(実験番号 WC29, WC35, WC39; WC30, WC36, WC40;)。

c) 空間速度と収率

(a), (b)の結果、空間速度の影響を調べるため、反応温度 350°C , 400°C , 450°C につき、試料速度 3 g/hr , 空気流量 $60\ell/\text{hr}$, (試料濃度 0.858 モル%)一定、担体量の変化によつて、空間速度を変えた。その結果は第18図、第19図に示された。

即ち第18図に於いて、最適温度 400°C に於いては、約 3000 の空間速度が適当と考えられる。(実験番号 WC29, WC32, WC33, WC34, WC35, WC36, WC37, WC38; WC39, WC40, WC41, WC42)。従つて担体容量 20 cc が適当と考えられる。即ち 10 cc , 20 cc , 30 cc と増大することにより、モノカルボン酸も増大するが、 20 cc を限度とし、それ以上では殆んど

上昇しない。

第19図は第18図に附随するシンコメロン酸の収率についてであるが、最適温度400°Cでは、6000~2000の空間速度で、収率に影響が余りなく、良好収率を与える。この場合、38%のモノカルボン酸収率を示す。

d) 反応条件の検討に対する考察

a) b) c)の結果、モノカルボン酸を分離した場合に於ける(最適条件に於ける)イソニコチン酸の収率は、そのモノカルボン酸総量の約半量として、20%附近のものが得られることになる。この場合には、全体で反応率92.2%である。その場合、利用面として、約82%の有効成分を示し、その中、ピリジン核を有する部分の総計即ち、シンコメロン酸、イソニコチン酸、ニコチン酸のみの総計66.7%で、シンコメロン酸を熱分解して、更にニコチン酸、イソニコチン酸にすると、約33%程度のイソニコチン酸製造が可能となる。

又シンコメロン酸収率を主体としての条件としては、理論空気量比5.7(試料濃度0.77モル%)、最適温度400°Cに於いて、空間速度4120~2746程度となり、50%のシンコメロン酸収率を示す。その場合に附随する有効成分を入れると、約83%であり、その中、ピリジン核を有する成分55%である。又その反応率は88.1%を示す。従つてシンコメロン酸を得ることを主体とするか、イソニコチン酸を得ることを主体とするかによつて条件は前記の如く異なってくる。

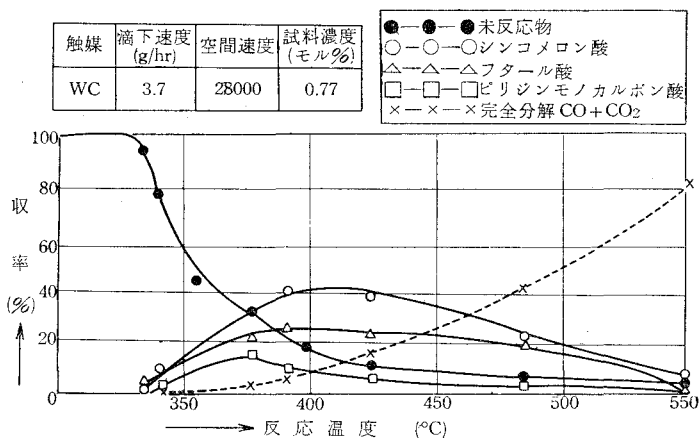
併し乍ら、 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒では、イソニコチン酸生成の場合には、一挙にフタル酸以外に、イソニコチン酸のみを得ることは困難で、必ずシンコメロン酸を附随する。従つてイソニコチン酸製造のみを考慮に入れると、酸化によつて得られるシンコメロン酸の再度の熱分解によつて回収することになる。此点からシンコメロン酸を主体とする条件に於いては、得られる約50%のシンコメロン酸の約半量のイソニコチン酸及びモノカルボン酸として回収した部分のイソニコチン酸との総計が約30%であり、又イソニコチン酸を主体としての条件に於いて、約33%前後の収率であり、何れも同じ程度となる。

従つて一挙に酸化によつて、シンコメロン酸又はイソニコチン酸の何れかの成分を多く得るかは、上記の2つの異なる条件に於いて決定されるが、イソニコチン酸製造の面からは、上記の2つの異なる条件の何れでも、イソニコチン酸に換算した収率は殆んど変わらず、熱分解を再度行うか、行なわぬかの経済的要素が入ってくるだけである。

vi) 物質収支の検討

$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒 WCにつき、回収分析の結果、物質収支を行つた。

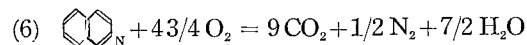
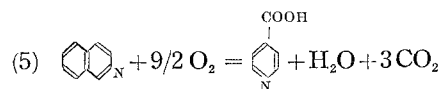
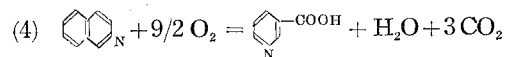
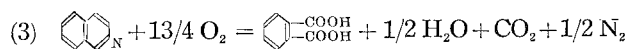
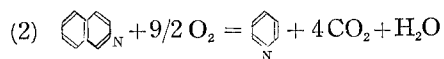
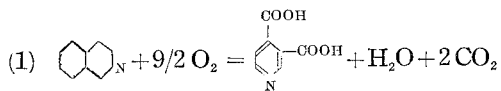
実験条件範囲は試料速度3.7 g/hr, 空気流量82.4 l/hr, 従つて試料濃度0.77モル%, 空間速度2800の場合につき、各温度と収率との関係を第20図, 第10表, 第11表に示される。

第20図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒反応条件の検討 (収支の検討)

(実験番号 WC 19~WC 23, WC 27)。

酸化生成物及び未反応物の物質収支を検討してみると、最高3.5%低く現われる。捕集の不十分による反応生成物の揮発性成分の逃散が考えられる。又 CO_2 、 CO の分析の精度より来る原因及び未反応物の定量の僅少な誤差等の結果に帰因するものと思われる。第20図に示される未反応物%は100%より反応生成物を引いた残部として表わした。

各収率は次の如く表わした。但し反応式は次の如くなる。



$$(1) \text{シンコメロン酸理論収率(モル\%)} = \frac{\text{シンコメロン酸のモル数}}{\text{イソキノリンのモル数}} \times 100\%$$

$$(2) \text{ピリジン理論収率(モル\%)} = \frac{\text{ピリジンのモル数}}{\text{イソキノリンのモル数}} \times 100\%$$

$$(3) \text{ フタル酸理論収率(モル\%)} = \frac{\text{フタル酸のモル数}}{\text{イソキノリンのモル数}} \times 100\%$$

$$(4)+(5) \text{ ピリジンモノカルボン酸理論収率(モル\%)} \\ = \frac{(\text{イソニコチン酸+ニコチン酸}) \text{のモル数}}{\text{イソキノリンのモル数}} \times 100\%$$

MoO₃+V₂O₅ 触媒酸化では、反応生成物は、シンコメロン酸、フタル酸、ピリジン、CO₂、CO、H₂O、N₂ であるが、完全分解率(%)は次の如く表わしうる。

$$(6) \text{ 完全分解率(モル\%)} \\ = \frac{(\text{CO}+\text{CO}_2 \text{モル数})-2(\text{シンコメロン酸モル数}) \\ -(\text{フタル酸モル数})-4(\text{ピリジンモル数})}{9 \times (\text{イソキノリンのモル数})} \times 100\%$$

Sn(VO₃)₄+3SnO₂ 触媒酸化では、反応生成物は、シンコメロン酸、フタル酸、ピリジンモノカルボン酸(ニコチン酸+イソニコチン酸)、CO、CO₂、H₂O、N₂ であるが、その場合の完全分解率は次の如く表わす。

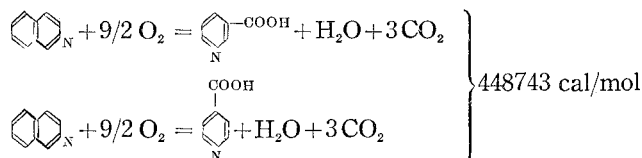
$$(6) \text{ 完全分解率(モル\%)} \\ = \frac{(\text{CC}+\text{CO}_2 \text{モル数})-2(\text{シンコメロン酸モル数})-(\text{フタル酸モル数}) \\ -3(\text{イソニコチン酸モル数}+\text{ニコチン酸モル数})}{9 \times (\text{イソキノリンのモル数})} \times 100\%$$

従つて物質収支 100% にするには、気体のガスクロマトグラフィによる分析及び、揮発性物質の捕集瓶に於ける冷却効果を利用すること、又試料の完全分析並びに生成物の完全分析に留意しなければならぬが、一応この程度に止めた。

4. 熱力学的考察

前報に於いて、既にイソキノリンの空気酸化によつて、無触媒では、シンコメロン酸、及び、フタル酸を、V₂O₅+MoO₃ 触媒では、主として、ピリジン、僅少なからシンコメロン酸、フタル酸を得、それらの生成の熱力学的に可能であることを述べたが、本実験に於いては、Sn(VO₃)₄+3SnO₂ 触媒によつて、ピリジン及びシンコメロン酸の中間体であるピリジンモノカルボン酸(イソニコチン酸+ニコチン酸)を、シンコメロン酸、フタル酸以外に副生する。従つて、ピリジンモノカルボン酸の生成が熱力学的に可能であることを前報同様平衡恒数と温度との関係によつて示す。

次の反応式が成立するとすれば、



この式より、夫々の生成の平衡恒数を遊りエネルギー変化より求める方法*によつて、400~1000 °K に範囲に於いて、 $\log K_p$ は (+) であり、熱力学的に可能である。

第13表 ピリジンモノカルボン酸生成に関する熱力学的データ

$T^{\circ}\text{K}$	298	400	500	600	700	800	900	1000
$-\Delta H_T$	44873	448724	448800	449173	449257	449573	449979	450424
$-\Delta S_T$	11.157	11.027	11.301	11.589	12.532	12.436	12.523	15.057
$-\Delta G_T$	—	444313	443150	442218	440526	439624	438709	435363
$\log K_p$	—	242.7	193.6	161.1	137.5	120.1	106.5	95.1

$$\Delta C_p = 4.172 - 12.663 \times 10^{-3} T + 3.4915 \times 10^{-6} T^2$$

但し

$$\log K_{p(T)} = \frac{-\Delta G_T}{4.575 T}, \quad \Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T(\Delta S_T^{\circ})$$

$$\Delta S_T^{\circ} - \Delta S_{298}^{\circ} = \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT, \quad \Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT$$

T : 絶対湿度 (°K)

ΔG_T : $T^{\circ}\text{K}$ に於ける遊りエネルギー変化

ΔH_T : $T^{\circ}\text{K}$ に於ける熱含量の変化

ΔS_T : $T^{\circ}\text{K}$ に於けるエントロピー増大

ΔC_p° : 恒圧 p に於ける熱容量の差

第14表 シンコロレ酸の生成の熱力学的データ

$T^{\circ}\text{K}$	298	400	500	600	700	800	900	1000
$-\Delta H_T$	447992	447833	447974	448316	448886	449672	450922	452032
$-\Delta S_T$	38.672	37.984	38.374	38.704	40.00	41.104	42.252	43.604
$-\Delta G_T$	—	432639	428787	425094	420886	416789	412902	408428
$\log K_p$	—	236.4	187.4	154.8	131.4	113.8	100.2	89.2

$$\Delta C_p = 11.724 - 32.08 \times 10^{-3} T + 7.86 \times 10^{-6} T^2$$

* 永廻, 佐藤, 清浦: 工業化学計算 (上巻) 35 頁 (昭和 30 年)
Kun, Li: J. Prak. Chem. **61**, 782 (1957)

第15表 フタル酸生成の熱力学的データ

$T^{\circ}\text{K}$	298	400	500	600	700	800	900	1000
$-\Delta H_T$	340560	342120	343957	344058	348400	356523	352875	355128
$-\Delta S_T$	31.283	35.793	39.886	43.613	47.033	50.118	52.853	34.813
$-\Delta G_T$	—	327703	324014	317879	315477	310429	305305	300247
$\log K_p$	—	179.0	141.6	115.8	315477	84.8	74.1	65.7

$$\Delta C_p = -0.026 - 55.97 \times 10^{-3} T + 33.756 \times 10^{-6} T^2$$

従つてイソキノリンより、実験室並びに工業的規模に於ける温度範囲では、空気酸化によつて、ピリジン、シンコメロン酸、フタル酸、及びピリジンモノカルボン酸が生成されることは熱力学的に可能であることが分かる。

5. 結 語

① 回収液として硫酸液の代りに熱水によつた。その結果、分析法の検討により、回収が充分に行なわれ、物質収支がとれる様になつた。

② $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒について、シンコメロン酸収率の面より、

a) 触媒の軽石担体に対する附着量 0.1025 g/cc 以上では収率の上昇は殆んど少ない。

(WC 触媒)

b) 最適反応温度は 400°C である。(WC 触媒)

c) 最適試料濃度は 0.77 モル% (理論空気量比 5.7 に相当する) (WC 触媒)

d) 触媒担体粒度は 10 メッシュ (WC 触媒)

e) 最適空間速度は 4120 (WC 触媒) - 収率 (50% シンコメロン酸)

f) 触媒寿命は 5 時間以上は保持しうる。

これらの良条件でシンコメロン酸 47%、フタル酸 28%、ピリジンモノカルボン酸 8%、完全燃焼率 5% を示す。

③ $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒について、ピリジンモノカルボン酸の収率の面から、

a) 最適試料濃度は 0.84~0.86 モル% (シンコメロン酸生成のための理論空気量比 5.1 に相当す)

b) 最適反応温度は 400°C である。

c) 最適空間速度は 3000~4000 である。

これらの条件で約 38% のモノカルボン酸 (その中、イソニコチン酸は約 20%)、ピリジン核所有成分 66.7%、反応率 92.2% を示す。

④ 物質収支の検討により、最高 3.5% 低く現われる。

⑤ ピリジンモノカルボン酸がイソキノリンの空気酸化によつて生成される事を熱力学的に示した。

本実験に要した費用の一部は昭和 34 年度文部省科学研究費 (各個研究) によることを附記する。(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 (秋田大学) 昭和 34 年 10 月。

(昭和 35 年 5 月 12 日受理)

文 献

- 1) 小松藤男: 室工大研報 **3**, 61 (1958)
- 2) 小松藤男: コールタール協会誌 **10**, 525 (1958)
- 3) 小松藤男: 室工大研報 **2**, 151 (1957)
- 4) Robert W. Lewis and Oliver W. Brown: Ind. Eng. Chem. **36**, 890 (1944)
Max B. Mueller: U.S. 251309, June 27 (1950)
G. Kaufman, C. F. Woodward, C. O. Badgett and Jerome: Ind. Eng. Chem. **36** 544 (1944)
C. F. Woodward, C. O. Badgett and J. J. Willaman: Ind. Eng. Chem. **36** 540 (1954)
- 5) Harold J. Fister: Manual of Standard Procedures of Spectrophotometric Chemistry, No. 10, 11
ニコチン酸の項
- 6) Max B. Mueller: U.S. 2513599, June 27 (1950)
- 7) 小松藤男: 日本化学会に発表予定 (昭和 35 年 7 月)