無水マレイン酸製造法の進歩

伊 藤 正 雄*

Advances in the Production of Maleic Anhydride

Masao Ito*

Maleic Anhydride is produced through an oxidation in a catalytic vapor phase of various hydrocarbons, and Benzene and C_4 Hydrocarbons are usually its feedstock in commercial production.

A catalyst having vanadium oxides as an active component acts an important role in the process of oxidating hydrocarbons into Maleic Anhydride. In order to find out a catalyst having a higher selectivity against Maleic Anhydride, a study on the oxygen transfer mechanism over the surface of catalyst in the course of oxidation procedure was first carried out, and the oxidation kinetics was also developed for determining the optimum conditions for reaction.

Process for commercial purpose employs two types of reactor ; one being a fixed bed type and the other a fluidized bed type. In the following, comparison of these two types and characteristic features of several commercial processes for Maleic Anhydride production are also dealt with.

1. はじめに

マレイン酸は、1834年 J. Pelouze が、リンゴ酸の加熱によって生成することを発見した。今日では、リンゴ酸は、工業的に生産される無水マレイン酸を原料として製造されており、その変遷に興味深い。工業的な無水マレイン酸の製造法に関しては、1919年、J. Weiss と C. Downs が、酸化バナジウム 触媒 (V_2O_5) を用い、ベンゼンの接触酸化に初めて成功して、今日のベンゼン法への道を開いた。

無水マレイン酸は刺激性の強い常温では固体の針状結晶で水とは容易に反応してマレイン酸の水溶液となる。

反応性の大きい二重結合や無水酸の形のカルボキシル基を持ち化学的に活性な興味ある物質である。このような反応性や酸としての性質を利用して合成樹脂、紙サイズ剤、塗料、農薬、食品添加剤、土質改良剤、溶剤などの

化学原料とし、多様な用途が開発されている。中でも不飽和ポリエステル樹脂原料としての伸びが著しい。この樹脂は近年、住宅機材、自動車、船舶、化学装置などの原材料として需要の伸びているガラス繊維強化プラスチック (FRP) に使用され、この需要にささえられて無水マレイン酸の生産量も伸びてきた。生産量の大巾な伸びと共に、生産の単位も数百～数千トン/年から数万トン/年へと拡大し製造法も従来のファインケミカル工業から装置工業へと変化し、それに対応して種々の改良や進歩が計られてきた。ここでは原料、触媒、プロセス設計についてその跡をふり返って見たい。

2. 無水マレイン酸の原料

無水マレイン酸は、種々の炭化水素の酸化による製造が可能であり、その原料は、製造技術の開発のみならず、その供給事情によっても変るものと考えられる。

J. Weiss らが、ベンゼンの接触酸化法の特許を出して以来、無水マレイン酸原料の主役はベンゼンであり、今日においてその地位は変わらない。しかし石油化学工業の発展により、 C_4 炭化水素が大量安価に入手できる状況となり、 C_4 留分を原料とする製造プラントが、1970年、本格稼働を開始、原料面での新しい展開が見られるに至った。一方ベンゼン自体もまた、従来の石炭乾留工業の副産品から石油化学工業の副産物へと、その供給事情は、変化している。また米国においては、豊富な天然

* 三菱化成工業(株)有機事業部 ()

* Mitsubishi Chemical Industries Limited. ()

ガス資源を背景に、*n*-ブタンを原料とする製造法の研究が活発に行われており、今後はベンゼン、*C*₄留分(*n*-ブテン、ブタジエンなど)、*n*-ブタンが原料供給事情の盛衰を背景に互いに競合してゆくものと思われる。これらのものについては、後に詳述することにし、ここでは、その他の原料についても簡単にふれておこう。

2.1. アセチレン アセチレンと水あるいはエチレンの酸化(ワッカー法)でアセトアルデヒドを作り、これをアルドール縮合し、さらに脱水してクロトンアルデヒドをつくる。これを接触酸化し無水マレイン酸を得る方法がある。

戦前ドイツで工業化されたと伝えられるが詳細は不明である。アセトアルデヒドのコストとクロトンアルデヒドからの無水マレイン酸の収率によっては、第三の原料となり得るのではないかと報告がある²⁾。

2.2. シクロペンタジエン シクロペンタジエンの接触酸化によって無水マレイン酸が生成することは古くから知られている。

松本らは、 V_2O_5 - MoO_3 系の触媒を用いてシクロペンタジエンの気相接触酸化を行い、反応温度433°Cで最高収率95 wt% (63.9 mol%)を得ている。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ 比は1:1が最適であると報告している^{3,4)}。

シクロペンタジエンは石油化学の副産物であり、ある程度の量的まとまりがあれば、無水マレイン酸の原料となり得ると思われる。またシクロペンタジエンは、ベンゼンに比べ炭素数が1個少いだけ、*C*₄の誘導体である無水マレイン酸原料としては、化学量論的に有利となる事情もある。

2.3. 芳香族炭化水素(ベンゼンを除く) 篠山は、種々の芳香族炭化水素の接触酸化機構を研究し、ベンゼン系炭化水素を高温下で接触酸化すると、側鎖が順々に-COOHに酸化された後、順次脱炭酸して、必ず安息香酸を経てベンゼンが生じ、さらに高度の酸化を受けて無水マレイン酸が生成すると推定している⁵⁾。

工業的には、*o*-キシレンやナフタリンを酸化して無水フタル酸を製造する際、副生する無水マレイン酸が重要である。無水フタル酸用に使われる原料や触媒などにより副生量は異なるが、*o*-キシレンを用いた場合、約6%のマレイン酸が生成するといわれる。これを無水マレイン酸として経済的に回収する方法を、UCB S.A.のE. Weyensが発表している⁶⁾。無水フタル酸工場で副生する無水マレイン酸は全世界で年間10万トンに達し、無水マレイン酸生産量の20%に当ると述べている。

3. ベンゼン法

3.1. ベンゼンの酸化反応 ベンゼンを気相接触酸化すると、ベンゾキノンを経由して無水マレイン酸が生成する。しかしキノンなどの中間酸化物はごく微量であり、総括的には図1のような並発逐次反応で表わすことができる。

Fig. 1

各ステップの反応式は〔1〕,〔2〕,〔3〕で示される。

1960年, American Cyanamid CompanyのJ. K. DixonとJ. E. Longfieldは、工業的な適用範囲に限定して言えば、図1の各ステップは、見掛け上1次反応として取扱えるとし、無水マレイン酸の収率を与える〔4〕式を示している⁷⁾。

$$\frac{\text{MAA}}{\phi_0} = \frac{k_1}{k_3 + (k_1 + k_2)} [e^{-(k_1 + k_2)t} - e^{-k_3t}] \dots\dots\dots [4]$$

ここに

MAA: 生成した無水マレイン酸の濃度 [mol/l]
 ϕ_0 : ベンゼンの初濃度 [mol/l]
 k_1 : 反応〔1〕の1次反応速度定数 [sec⁻¹]
 k_2 : 反応〔2〕の1次反応速度定数 [sec⁻¹]
 k_3 : 反応〔3〕の1次反応速度定数 [sec⁻¹]
 t : 接触時間 [sec]

また無水マレイン酸の収率が最大となる最適接触時間は〔5〕式で示される。

$$t_{\text{opt}} = \frac{1}{k_3 + (k_1 + k_2)} \ln \frac{k_1}{k_1 + k_2} \dots\dots\dots [5]$$

J. K. Dixonらはそれまでの実験データ(Hammer, Steger Halsonら)を整理して $k_1/(k_1 + k_2) \div 0.7$ を得た。これは反応〔3〕を無視した時、酸化収率が70 mol%に達し得ることを意味している⁷⁾。

Monsant 社の B. Dmuchovsky らは、 V_2O_5 - MoO_3 系の触媒によるベンゼンの酸化反応速度を研究し、表 1 の反応速度常数を得ている⁸⁾。

Table. 1

	log A [sec^{-1}]	Ea [Kcal/mol]
k_1	11.7	35 ± 2
k_2	8.4	26 ± 2
k_3	0.4	4.9 ± 0.5

ただし $k = A \exp(-Ea/RT)$

B. Dmuchovsky らは、図 1 の反応機構で計算される結果と彼らの実験データがよく一致することを示している。

以上は、被酸化物であるベンゼンの挙動を中心にした取扱い方であるが、酸化剤である酸素の挙動に注目した考え方も重要である。代表的なものとし、触媒表面に吸着された酸素を媒介して反応が進むとする Langmuir-Hinshelwood の機構がある。反応は次の如く行われる。
ベンゼン+酸化された触媒→生成物+還元された触媒
還元された触媒+ O_2 →酸化された触媒

[B] をベンゼン濃度、 θ を酸素で占められている活性点の割合、 β をベンゼン 1 モルに対する酸素の量論と比すると

$$\begin{aligned} -d[B]/dt &= k_r [B] \theta \\ -d[O_2]/dt &= k_a [O_2]^n (1-\theta) \end{aligned}$$

定常状態では $-\beta d[B]/dt = -d[O_2]/dt$

故に $\beta k_r [B] \theta = k_a [O_2]^n (1-\theta)$

θ を消去すると、ベンゼンの反応速度は [6] 式で示される。

$$-\frac{d[B]}{dt} = \left(\frac{1}{k_r [B]} + \frac{\beta}{k_a [O_2]^n} \right)^{-1} \dots\dots\dots [6]$$

J. Mars と D.W. van Krevelen がナフタリンの接触酸化にこの式が適用できることを最初に示したが、林らは、ベンゼンの酸化にも適用できると報告している⁹⁾。しかしながら一般的には、工業的に実施されるような高い反応率の範囲や炭酸ガスや一酸化炭素への酸化が並発するような場合には未だ充分な適合性がない。実際の反応装置でもっと複雑な反応が行われるためと思われるが、ベンゼンの挙動のみでなく、触媒表面上の酸素の挙動に注目すべきことは、触媒作用の基礎的な研究からいえることであり。今後この方面での研究がさらに進められ、反応器の設計や反応条件の選定に利用できるよう手法の確立されることを期待したい。

3.2. 触媒 ベンゼン法の無水マレイン酸製造触媒は、Weiss 以来、数多くの特許が出願されているが、酸化作用の中核は、一貫してバナジウムの酸化物であっ

た。酸化バナジウムの酸化作用については、松浦他多数の専門諸氏により詳細なレビューが発表されているので、それらを参照願いたい^{10,12)}。ここでは酸化バナジウム系の触媒の性質を理解するのに役立つと思われる点を定性的にのべて見たい。

酸化バナジウムは、反応中触媒表面において

のごとく可逆的な酸化還元を繰返している。 V_2O_5 は触媒表面に吸着されたベンゼンにより還元され V_2O_{5-x} となり、 V_2O_{5-x} は気相中の酸素と反応して V_2O_5 になる。この触媒表面上での酸化還元作用を通じて、気相中の酸素がベンゼンに伝達され、酸化反応が起る¹²⁾。

多羅間らは、酸化バナジウムの酸化還元速度を研究し V_2O_5 触媒でベンゼンの酸化を行う場合、触媒組成が主として V_2O_5 の状態に保れている条件で反応を行う方が無水マレイン酸の選択率が高いことを認めた。そして高温度においても V_2O_5 への還元が起り難い安定な触媒を得よう助触媒や担体を選ぶべきとしている¹¹⁾。

工業的に用いられる触媒は、 V_2O_5 を主成分とし、助触媒として Mo, W, Sn, Bi, P, Ag, Cu, Na, B, Ti 等の金属酸化物が用いられる。工業的に特に重要なものは V_2O_5 - MoO_3 系でこれに少量の P_2O_5 , Na_2O などが添加されている。

V_2O_5 - MoO_3 系について S.K. Bhattacharyya と N. Venkataraman は、 V_2O_5/MoO_3 の比が 2.3:1 のとき最高の無水マレイン酸収率を得ている¹³⁾。

多羅間らは V_2O_5 - MoO_3 が固溶相を作ること認め、 V_2O_5 - MoO_3 系が無水マレイン酸生成により選択性を示すのは、この固溶相の生成が V_4^{+} を生じ適当な還元状態を保つことと、 V_2O_5 の結晶構造が安定化され、 V_2O_5 が還元されにくくなるためと考えている¹⁴⁾。

最近、S.A.V.A. (Societă Alumino Vento Per Azioni) の A.D. Cio, と G. Zettel は Vanadium Complex を活性種とする高収率の触媒を開発したと報じている¹⁵⁾。

3.3. 反応条件 使用される触媒により、最大のマレイン酸収率が得られる最適反応条件があるが、工業的には必ずしもこのような意味での最適条件が選ばれるのではなく、プロセス全体での総合的な経済性を追求する視点から決められるべきである。技術的には触媒寿命、除熱法、生成物の回収法、品質などの、また経済的には原料や用役の価格などの要因を考慮しなければならない。歴史的に見ても、これら関連技術の進歩によって反応条件が変化してきたことがうかがえる。たとえば原料空気中のベンゼン濃度は今日では 1.2~1.3 mol% と爆発下限界 (常温で 1.4 mol%) ぎりぎりに設定される傾

向にある。これはマレイン酸を反応生成ガスから分縮法で直接的に捕集する技術の成功と関連している。直接捕集法は反応ガス中の無水マレイン酸濃度が、一定のレベルに達しないと技術的にも経済的にも成功しない。J.Z. Miller は、理論捕集率を〔1〕で示している¹⁶⁾。反応収率が高く空気/ベンゼン比が小さいほど捕集率が向上する。

〔1〕 無水マレイン酸捕集率 $= (1 - RV/2.25C)$

ここに R: 空気/ベンゼン比 (重量比)
V: 無水マレイン酸の蒸気圧 (mmHg)
C: 無水マレイン酸収率 (wt%)

これが可能となるには、触媒の改良や捕集技術の進歩はもちろん、安全工学上の進歩や保安計装システムの信頼性の向上が後援となっていることも見逃せない。

一方ベンゼン濃度が高くなれば、反応熱の除去や触媒寿命の面で反応条件や反応器の改良が必要となるのは当然の成行であろう。STY (Space Time Yield) は若干犠牲にしても、触媒単位重量当りの熱負荷を軽減し、触媒寿命の延長が計られる傾向にあるといえよう。これが工業的に可能となったのは、Deggenedorfer Werft und Eisenbau GmbH に代表される固定床反応器の大形化の成功が背景となっていると推量する。

4. C₄ 法

4.1. C₄ 炭化水素の酸化反応 C₄ 炭化水素の内、無水マレイン酸原料として有効なものは、*n*-ブタン、1-ブテン、2-ブテン、1,3-ブタジエンであり、側鎖を持つイソブタン、イソブテンは構造的に無水マレイン酸への転化はむづかしい。無水マレイン酸の生成する反応式は〔1〕,〔2〕,〔3〕で示される。

化学量論上は、無水マレイン酸製造に最も適した原料炭化水素である。

R.H. Bretton らは、V₂O₅ 触媒を用いて種々の C₄ 炭化水素の酸化機構を研究し、炭化水素のフリーラジカルと酸素との反応により酸化作用が営まれるとした¹⁷⁾。触媒を X、炭化水素を RH で示すと、次の〔4〕,〔5〕,〔6〕の各ステップが繰返されるとしている。

触媒表面に炭化水素が吸着され、脱水素反応が生じし、炭化水素のフリーラジカルが生成し、これが分子状の酸素と反応してパーオキシドが生成し、触媒上の水素をうばって酸化物が生成する。無水マレイン酸の生成につ

いてはふれていない¹⁷⁾。

DuPont の T.C. Bissot と K.A. Benson は、CoMoO₄ 触媒を用いて *n*-ブタンの酸化を行い、反応が *n*-ブテンを経由して進み、*n*-ブタンが *n*-ブテンに脱水素される段階が律速であると述べている。反応速度は *n*-ブタン濃度に 1 次であった¹⁸⁾。

ICI の R.J. Sampson と D. Shooter は、V₂O₅-P₂O₅ 系の触媒による *n*-ブテンの酸化機構を推定し、図 2 のようにブタジエンを経由するルートとクロトンアルデヒドを経由するルートが考え得るとしている¹⁹⁾。

Fig. 2

これに対し相らは Petro-Tex 社の特許に基づく P-V 系触媒による *n*-ブテンの酸化を研究し、ブテンから無水マレイン酸が生成する反応は、ブタジエン、フランを経由するとし、各ステップの選択率を示している。これによれば、フランから無水マレイン酸への選択率が律速になっている^{20,21)}。

Fig. 3

C₄ 炭化水素の酸化機構については、未だ諸説があり今後の研究に待つところが大きい。D. Shooter らがいうように 2 つのルートの可能性があり、いずれを通るかは使用される触媒や反応条件によって変るべきものと思われる。このどちらのルートをねらうかが触媒開発の目標設定の分れ目になると考えられるので、今後の研究の進展に注目したい。

4.2. 触媒 C₄ 法の酸化触媒に関して数多くの特許が出されているが、バナジウム系とモリブデン系の 2 つに大別できる。V 系触媒は、バナジウムの酸化物を主体とし、これに Mo, W, Co, Fe, Zn, Ag, Cu, Li, K, P などの金属酸化物が助触媒として添加されている。Mo 系触媒は、モリブデン酸化物を主体とし、Co, B, Bi, Sb, Te などが添加されている。現在工業的に使われているのは、V₂O₅-P₂O₅ 系の触媒である。

神村は、V-P 触媒では、単に V と P とをある比率に調合するだけでなく、バナジウムの原子価を 5 価より低くすることが必要であるとしている²²⁾。

相は、V-P 触媒と V-Mo 系触媒の酸化作用を比較研

究し、V-P 触媒は酸化活性は低いが無水マレイン酸への選択率がきわめて高いと述べている。その原因が、V-P 触媒の場合 *n*-ブテンからブタジエンへの脱水素反応の選択率の大巾な向上にあることを確めた²¹⁾。

V-P 系触媒の構造と活性について、多羅間らの基礎的な研究がある²³⁾。

以上のように、 C_4 炭化水素酸化触媒の作用機構については、未知の事項が多く、今後の研究の進歩によって、さらに高い選択率をもつ触媒の開発される可能性が大きいと考える。

4.3. 反応条件 反応条件の選定については、基本的にはベンゼン法と同じである。留意すべき条件は、 C_4 法の場合一般的に工業的に使用し得る原料の純度が低いことであろう。たとえばナフサ分解炉で副生する C_4 留分中、無水マレイン酸に転化し得る成分含有量は、せいぜい 70% 止りであり、残部は反応層で一酸化炭素や炭酸ガスにまで酸化される。そのため触媒層への熱負荷が大となり触媒劣化を早めたり、また必要以上の大量の空気で稀釈したりする必要が生じる。三菱化成では、これらの問題を解決するため、流動床反応器の C_4 酸化法への適用を試み、その工業化に成功した²⁴⁾。

もちろん純度の高い原料を用いた場合には、反応式〔1〕〔2〕〔3〕からも明らかなように、原料 1 モル当りの反応熱はベンゼンのそれよりも小さく、ベンゼン法の固定床反応器で得た技術をもってすれば、充分工業化し得ると考える。日油化学 (株) は、BASF の開発した、固定床反応法の技術を導入して操業中である。したがって流動床を選ぶか固定床を選ぶかは、原料の供給事情、用役の価格などの外因条件によって変り得ると思うが反応条件の選定の点では、流動床法が固定床法に比し、大きなフレキシビリティを持っているといえる。原料 C_4 の量が限定されるなど、反応収率を特に重視すべきときは、固定床に近い反応条件を選ぶことにより高い収率が得られ、収率が若干低下しても用役や設備を含めた、総合コストが重要な場合は、それに適した条件で操作できる。工業的プロセスでは、当然後者の立場で条件を選ぶべきものと考ええる。

5. 工業的製造法

無水マレイン酸の製造法については、数多くの自社開発による工場が操業しており、その中には優れた技術的発明があると考えられるが、ここではすでに文献等に発表されているプロセスについて、その特長を概観し、プロセス設計上の進歩をふり返って見たい。

5.1. SD 法 ベンゼン法のプロセスとして、有名

であり全世界の無水マレイン酸プラントの 2/3 が、本法を採用していると伝えられる。図 4 にフローシートを示す²⁵⁾。

触媒は V_2O_5 - MoO_3 系統のオーソドックスなもので無水マレイン酸の回収法に特長がある。すなわち反応器で生成したガスは、3 基の熱交換器で逐次冷却されるが、特に第 3 の冷却器は、無水マレイン酸の融点 (53°C) より少し高い温水で冷却し、反応ガス中の無水マレイン酸の 50~60% を液状で凝縮させ回収する。残りの生成物は、洗浄塔で水に吸収させマレイン酸水溶液として回収する。マレイン酸水溶液は、直接脱水塔に供給して α -キシレンの共存下で、フマル酸への転位を最少限におさえながら脱水を行わせる。脱水塔の部分は回分的に操作し、フローの単純化を計っている。

1956 年、Petroleum Processing に発表された SD 法のフローシートでは、無水マレイン酸の液状捕集の部分単なるタールの分離法として示されており、この部分は後の改良と思われる²⁶⁾。

キシレンと水が共沸するという性質を利用して、マレイン酸水溶液から、一挙に脱水反応まで行わせるというアイデアは、1950 年頃より特許に見られるが²⁷⁾これを工業的なプロセスとして完成させたことにより SD 法の名が世界的に高まったと思われる。

Fig. 4 S.D. Process

5.2. RUHRÖL 法 西独生れのベンゼン法プロセスである。図 5 にフローシートを示す²⁸⁾。ドイツ人らしい徹底した合理性を追求する設計思想がユニークである。すなわち反応で生成した無水マレイン酸は、可能な限り無水マレイン酸として反応ガスから直接回収し、残余のもの (全生成量の約 10%) は、マレイン酸水溶液として回収した後、複雑な脱水のルートをさけて、フマル酸原料にしてしまう方法を採用している。無水マレイン酸の回収率を高めるため、原料空気は脱湿し、捕集器での水の露点を下げて、無水マレイン酸の融点以下で固体捕集を行っている捕集器は、フタル酸製造法で実績のあるスイッチコンデンサーを採用している。

また活性炭吸着法で、未反応ベンゼンの回収を行っているので、大気汚染の心配はない。

無水マレイン酸とフマル酸の需給バランスに制約されるのが欠点である。

Fig. 5 RUHRÖL Process

5.3. Alusuisse/UCB 法 Alusuisse 社の開発したベンゼン酸化プロセスと U.C.B.SA の開発した脱水精製プロセスを組合せたもので、収率の高いことがセールスポイントになっている。図 6 にフローシートを示す²⁹⁾。

反応初期における酸化歩留り 92 wt%，脱水精製歩留り 97.5 wt%，一貫歩留り 89 wt% である²⁹⁾。30ヶ月間の平均歩留りは、一貫で 86 wt% である³⁰⁾。

プロセス設計は、過去の経験技術をきめ細く積重ねたという印象を受ける。

Fig. 6 Alusuisse/UCB Process

5.4. BASF 法 BASF は、ベンゼン法の自社技術も有しているが、ここでは C_4 法を紹介する。図 7 にフローシートを示す³¹⁾。プロセス設計は、全てベンゼン法の技術を踏襲したと考えられ、原料と触媒が C_4 用に変ったプロセスといえるが、廃ガスの処理をしている点と、無水マレイン酸の直接捕集をしていない点異なる。 C_4 法では反応で生成する水の量がベンゼン法より多量で、直接捕集法が経済的でないためと考えられる。

Fig. 7 BASF Process

5.5. 三菱化成法 本法は、BASF 法と同じ C_4 炭化水素を原料とするプロセスである。流動床反応器を採用している点がユニークである。図 8 にフローシートを示す³²⁾。流動床法のため、下記の点で固定床法よりも優れた特長を持つプロセスである。

- 1) 空気/ C_4 比が小さいため動力や廃ガス処理が経済的に行われる。
- 2) 反応熱をボイラー水で直接冷却しているため、除熱の効率が低い。
- 3) 反応温度が均一であり、触媒作用や触媒寿命の延長に極めて良い結果をもたらす。
- 4) 負荷の変化に強く、状況に対応して常に最適な運転条件が適定できる。

今後さらに研究が積重ねられ、代表的な無水マレイン酸製造法への発展が期待できるプロセスである。

Fig. 8 Mitsubishi Process

6. おわりに

無水マレイン酸の工業的生産が開始されて、すでに30年近いが、その進歩のあとをふり返って見ると、酸化触媒の開発、回収法、脱水精製法などの数多くの改良、研究の積み上げの上に今日の技術がなっていることが解る。 C_4 法の工業化が比較的短時日に達成されたのも、

ベンゼン法の長い歴史にささえられて、可能になったといえる。またベンゼン法の進歩にしても、大形反応器の製作技術の進歩や計器の進歩など、数多くの周辺技術にささえられて達成されたものである。流動床反応の工業化に際しては、技術的な可能性を拓くという希望が、多くの困難を克服する力となった。われわれの投じたこの一石が今後の無水マレイン酸製造法の進歩に、少しでも、役立てば幸いと考える。(昭和51年2月17日受理)

文 献

- 1) J. Welss, C. Downs, *I.E.C.* **12** 228 (1920)
- 2) *ECN*, Sept 7 24 (1962)
- 3) 松本, 松田, 山崎, コールタール **9** 57 (1957)
- 4) 松本, 松田, 岡本, *ibid.* **10** 87 (1958)
- 5) 篠山, 工化 **56** 282 (1953)
- 6) E. Weyens, *Hydrocarbon Processing* Nov. **1974** 132
- 7) J.K. Dixon, J.E. Longfield, *Catalysis* Vol VII (1960); Chap 3 Reinhold, Pub. Co., New York
- 8) B. Dmuchovsky, M.C. Freerks, E.D. Pierron, R.H. Munch, F.B. Zienty, *J. of Catalysis* **4** 291 (1965)
- 9) R. Hayashi, R.R. Hudgins, W.F. Graydon, *Can. J. Chem. Eng.* **41** 220 (1963)
- 10) 多羅間, 松浦, 有合化 **21** (1963)
- 11) 多羅間, 寺西, 工化 **56** 663 (1953)
- 12) 寺西, 化学工業 **1963** 4月 1
- 13) S.K. Bhattacharyya, N. Venkataraman, *J. appl. Chem.* **8** Nov. 728 (1958)
- 14) 多羅間, 寺西, 吉田, 田村, 吉田, 触媒 **3** 187 (1961)
- 15) A.D. Cio', G. Zerrel, *Hydrocarbon Processing* Sept **1971**
- 16) J.Z. Miller, *USP* 2,215,070 (1940)
- 17) R.H. Bretton, S. Wan, B.F. Dodge, *I&EC.* **44** 594 (1952)
- 18) T.C. Bissot, K.A. Benson, *I&EC Product Research & Development* **2** 57 (1963)
- 19) R.J. Sampson, D. Shooter, *Oxidation and Combustion Reviews* Elsevier Pub. Co. 223 (1965)
- 20) 新国, 原田, 相, 鈴木, 触媒 **11** 23p (1969)
- 21) 相 *ibid.* **12** 17p (1970)
- 22) 神村, 化学工学 **37** 1082 (1973)
- 23) 多羅間, 寺西, 田村, 吉田, 触媒 **4** 77 (1962)
- 24) 上野, 神村, 石油学会誌 **16** 632 (1973)
- 25) *Hydrocarbon Processing* **46** Nov. 199 (1967)
- 26) *Petroleum Processing* Nov. 82 (1956)
- 27) *BP* 609,533 (1948); *ibid.* 633,814 (1949)
- 28) *Hydrocarbon Processing* **46** Nov. 198 (1967)
- 29) *ibid.* **52** Nov 146 (1973)
- 30) *Chem. & Process Eng.* (1972) 5
- 31) *Hydrocarbon Processing* **50** Nov. 175 (1971)
- 32) *ibid.* **50** Nov. 176 (1971)

こ だ ま

“Tetrahedron Report” 紹介

75年 (Vol. 31) 18号から *Tetrahedron* 誌の各号の巻頭に、きわめて有用な総説が掲載されるようになった。刷上りで15ページ前後のものと25~30ページのものが多いが、最近の同誌の活字の組み方から見て、*Chem. Revs.* や *Chem. Soc. Revs.* 誌の総説と同等の内容を持ち、*Accounts. Chem. Res.* 誌のものより長いといえる。

雑誌そのものは勤務先図書室で容易に読めるが、出版元ではこれを抜き刷り製本して、“*Tetrahedron Report*”として販布を開始した。Vol. 31 No. 18の総説をNo. 1とし、以下順次雑誌掲載順に刊行中である。

現在までに *Report* として刊行されたのは Nos 1~9である。以下にそのタイトルと著者を列挙する。

1. Conformational states and biological activity of cyclic peptides (Ovchinnikov and Ivanov)
2. Rearrangements of penicillanic acid derivatives (Stoodley)

3. Stereoelectronic control in the cleavage of tetrahedral intermediates in the hydrolysis of esters and amides (Deslongchamps)
 4. Concerning the biosynthesis of vitamin B₁₂ (Scott)
 5. Activation of Grignard reagents by transition metal compounds (Felkin and Swierczewski)
 6. The renaissance in cyclooctatetraene chemistry (Paquette)
 7. A revised transition state spectrum for concerted bimolecular β -elimination (McLennan)
 8. A review of annulation (Jung)
 9. Explorations in the nonclassical ion area (Brown)
- 著者は Brown のような大御所や Paquette のような第一線のトップを含めた充実したものであり、内容も合成的なもの、ライフサイエンスに関係の深いもの、反応機構的なものとバランスがとれている。ほとんどが100以上の文献を含んでおりきわめて便利である。発行者 pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford, England 定価 各冊 \$10.00 (送料を含む)。(竹内敬人)