アントラキノン製造技術の変遷について

松 浦 亮*

Historical Development of Anthraquinone Manufacturing Process.

Ryo MATSUURA*

はじめに

アントラキノンはスレン系染料の中間体として古くから使用されてきた。同染料はその色の堅牢性と染色性の良さが高く評価され、その需要は着実にのびてきたが、ポリエステル繊維用の分散染料として着目されるや、同繊維の著しいのびとともにその需要も急増するに至った。

しかし近來安価なアゾ系染料による代替研究が進捗したため、著しいのびは期待されていない実状である。しかし後述するようにアントラキノンが製紙工業において、パルプの蒸解助剤としての効果が認められ、省資源、省エネルギーのための使用法が開発されてきた。パルプの生産量が膨大であるので、この新しい市場の開発によりアントラキノンには新たな展開が期待されている。今回このアントラキノンの製造法の進歩をふりかえってみるとともに、われわれが世界で初めて工業化した製造法と他社法とを比較するとともに、将来の製造法の発展の方向についても略述することにする。

最も古く、アントラキノンはアントラセンをクローム酸混液でほぼ定量的に酸化し製造されたが、コストが高いため、無水フタル酸とベンゼンを塩化アルミニウム触媒を用いるフリーデル・クラフツ法に代った。この方法は塩化アルミニウムの使用量が多く、かつ高価であるため現在はタールから分離したアントラセンを気相接触酸化法によって酸化生成する方法に代り、世界の生産量の大部分は本法によって行われている。後述するように本法は原料アントラセンの供給量に問題があるため、安価多量に存在するナフタリンを原料としてアントラキノンを製造するディールス・アルダー法を工程が複雑困難であるのを克服してわれわれは工業化に成功した。これらのことや、将来のアントラキノンの製造法の展望についてふれてみたい。

* 川崎化成工業（株）（XXXXXXXXXX）

* Kawasaki Kasei Chemicals Ltd.（XXXXXXXXXX）

1. フリーデル・クラフツ法

本法は現在インドその他できわめて少量が製造されている方法で、反応も単純であるので概説にとどめる。

反応は次に示す3つの基本反応からなる。

本製造法には多量の過剰ベンゼンを使用する溶媒法と、無水塩化アルミニウム縮合物をつくるのに、鑄鉄製ボールミル型反応器を使用する、ボールミル反応法の2種があるが、いずれも反応は容易で収率も無水フタル酸に対し96%が期待される¹⁾。

図1にボールミル法のプロセスフローシートを示す。

本法はアントラキノン1molに対し2molの高価な塩化アルミニウムが必要であること、装置の耐食性に問題

に使用された当時でも、ケーキを取り扱う従業者には皮膚傷害があったり、またこの留分には多種類の発がん性物質が含まれていることはよく知られているところであるので、現在タール中から、あえてアントラセンを分離製造しようとする業者は少なく、もっと容易でありかつ有利なカーボンブラックの原料にしてしまうのが実状である。そのためコークスの生産量は膨大であるにもかかわらず、多量のアントラセンを得ることは困難であり、ヨーロッパにおいても、気相接触酸化法の原料アントラキノンの多くをポーランドやソ連にその供給の多くをあおいでいるとのことである。

2.2. アントラセン酸化用触媒の研究 気相接触反応によりアントラセンよりアントラキノン(以下 AQ と略称する)を製造する触媒反応は、生成 AQ からの無水フタル酸や無水マレイン酸への反応が容易でないため、割に容易な反応だとされている。反応式は

で示される。

本反応の触媒の研究については、1923年の C. E. Senseman の発表²⁾以来多くの研究発表がある。バナジウム以外のものを主体とする触媒研究もあるが収率が問題にならないので、ここではバナジウム系触媒の研究について概説する。触媒研究を分類すると次のようになる。

- 1) 五酸化バナジウム(以下 V_2O_5)を単独使用するもの。
- 2) V_2O_5 に他の金属酸化物を添加したもの。
- 3) V_2O_5 にアルカリ金属塩を加えたものに、さらに種々の金属酸化物を添加したもの。
- 4) 流動床用触媒の研究。

である。

V_2O_5 単独では酸化活性が強すぎ、AQ は無水フタル酸、無水マレイン酸、さらに炭酸ガス、水にまで酸化されてしまうので、いかにして活性を適正に調節して中間物の収率をあげるかが眼目である。

以下分類に従って説明することにする。

2.2.1. V_2O_5 を単独で使用する触媒 V_2O_5 といっても、触媒の製造法によって活性は変化する。表面積の大きいものは当然活性は大である。

篠山³⁾によれば担持 V_2O_5 触媒を用い、アントラセンから無水フタル酸に酸化するに必要な空気量を 1.0 と

したとき、空気 0.8、450℃ で AQ の生成は微量で、無水フタル酸は 49.3% も生成する。触媒に酸化スズを加えて活性を抑えると 440℃ 空気 1.0 のとき AQ は 30.5%、無水フタル酸は 21.3% とその選択性は大きく向上している。

ここでは C. E. Senseman²⁾の詳細な研究について概説する。

触媒の担体として、それぞれ軽石、ガラス管、アスベストス板を用いて種々検討しているが、すべて V_2O_5 は担体上で一度溶融させて活性を低下させたものだけを用いている。担体に関係なく共通した結論は、反応温度は 400~425℃ で最高収率が得られ、それ以上に温度をあげると収率は低下するが生成 AQ の純度は向上し、450℃ ではほとんど純粋な AQ を得ることができる。収率は 63.3% theo (74 wt%) である。

反応温度が沸点近くの 350~360℃ では未反応が多く、タール状物を得るが、その中の AQ は 27% にすぎない。また反応ガス濃度は 0.20~0.32 g アントラセン/l 空気 (200~320 g/m³) ときわめて高濃度のときに収率が高く最高 81% theo (95 wt%) を得ている。濃度が 0.15 g/l に低下すると収率は大きく低下する。また反応時間 1~3 時間で収率が低下しているのは、このような高濃度使用のためタール性物質が触媒上に蓄積したためと考えられる。

担体の影響については、軽石で 59%、ガラス管 81%、アスベストス 68% となっている。ガラス管の場合は担持量が他に比べて多いためのようである。

ここで面白いことは、活性の低い溶融 V_2O_5 触媒で、500℃ の反応を行うと、触媒色は褐色から次第に青緑色化し、それにしたがって活性が高くなり、収率もよくなることを認めている。ガラス管に V_2O_5 とアントラセンを入れ、真空にしたのち 400~480℃ 1 時間の処理を行うと V_2O_5 は褐色から青緑色に変化し、AQ が 15~20% 得られたことから、この酸化反応の酸化は触媒面上の酸素によるものであり、還元された触媒は空気により再酸化されるとする、いわゆる触媒の酸化還元機構による酸化反応説を提案していることである。日本においても草間⁴⁾が同年、触媒の着色の変化から同じく触媒の酸化還元機構により、ナフタレンの酸化反応が進行するとの説を提案しているのと期を一にしていることはまことに興味深いことである。

2.2.2. V_2O_5 に金属酸化物を添加した触媒 V_2O_5 に金属酸化物を添加した触媒の研究は 1916 年の Wohl 以来多くの研究があるが、八谷⁵⁾によれば、ナフタレン酸化のときによく用いられる、酸化モリブデン、酸化スズを混

合したものは活性が過小であるが、 V_2O_5 : 塩化カリ: 金属酸化物=1.0: 0.2: 0.5の比で酸化物を次々変えて、Mo, W, U, Fe, Mnの酸化物を比べるとSV 9,000前後のときAQの生成収率はそれぞれ、86, 82, 80, 81, 78%であって、塩化カリの効果の歴然としてあることを示している。またアルカリ塩化物をLi, Na, K, Rb, Csの塩化物と変えたときの収率に対する影響は図3に示す。

図3

原子番号の順に収率は顕著に向上している。このことはバナジウム触媒においてアルカリ塩の効果のあるときの共通の現象であり、たとえばナフタレンの酸化反応や亜硫酸ガスから硫酸を製造する場合とも共通である。理由は未だあきらかにされていないが興味のある点である。

塩化カリのかわりに硫酸カリを用い、添加する酸化物をバナジン酸スズ、銀、鉛、コバルト、銅をそれぞれ用いた例も示されているがSV 6,000付近の収率はスズ 88.7 wt%, 銀 87 wt%, 鉛 80 wt%, コバルト 77 wt%, 銅 75.5 wt%の生成AQを得ている。

ついでこの効果的なアルカリ塩の添加量であるが、同じ硫酸カリであっても、ナフタレン酸化触媒に使用されるI.G.式触媒のようにシリカゲル担体、 V_2O_5 : K_2SO_4 = 1: 2のものを425℃と400℃でそれぞれ2時間処理後に反応すると、最初の1時間目は無水フタル酸収率がそれぞれ51%と44%であったものが、4時間後には21.4%, 2.9%と激減し、わずかのAQも生成することがない。このことは最初の活性は強すぎるが、担体シリカゲルの作用によるカーボン質状のものの生成蓄積により活性点が減少するものとして理解できる。

しかし硫酸カリを0.2~0.5に減らすとAQの収率は95 wt%にも達する。アルカリ塩の使用量が触媒の活性点の強度を変えるためであろう。

ただここで述べておきたいことは、日触の酸化反応の方式はナフタレンの酸化反応の場合でも、ベンゼンの酸化反応の場合でも高反応温度、高SVの方式をとり、反

応器のS.T.Y.をあげる方式であるが、アントラセンのように精製がむづかしい原料で、しかも反応熱がナフタレンの場合の1/5位しかないときにこの方式を採用すると、どうしても反応ガスの予熱温度を上げる必要ができ、そのため管壁などにタール状物質の蓄積がおこり、発火の危険性が極端に増大するはずと思われる。後述のP.B.レポートと比較してもこのようにSV 5,000~10,000のような流速をとることは必ずしも工業的には有利とは言えないと思う。八谷が原料に85%純度の不純アントラセンを用いて、不純物の燃焼により酸化反応熱を増加しようとの意見をのべているのも当然であろう。本反応は可能なかぎり純度の高い原料を用い、選択率の高い触媒を使用、高純度AQを造り、その精製工程を省く方が有利であろう。P.B.レポートにおいて、I.G.社はこの方式を採用していることは当然のことであろう。

2.2.3. 流動床による反応について A.C.C.はこの反応に流動床方式の採用の検討を行っている⁹⁾。触媒はシリカゲルの煅焼したものを担体とし、 V_2O_5 のほか、硫酸カリ、塩化カリ、それに少量の銀、鉄、ジルコニウム、モリブデン、セレンなどの酸化物の混合物を添加しているが、反応温度は300~350℃とアントラセンの沸点に近く、そのためかAQは68%、無水フタル酸は23%と選択率はよくない。

このような小さい反応熱の反応に、流動床を採用しようとするのは、反応ガス濃度を爆発範囲にまで増大して発熱量を大きくするためか、触媒の寿命が短いため、その交換の容易な流動床を採用しようとしたのであろう。

触媒の改良により選択率の向上があったときは、あるいは工業的可能性もできるかもしれないが、現在は困難であろう。固定床と流動床との選択率の差があるのは理由が明らかでない。

2.3. アントラセン酸化法の工業プロセス 本反応の工業プロセスについては、P.B.レポート、[BIOS 1148 (PB 86509)]にはI.G.がLudwigshafenにおいて、150 t/Mの生産を行っていたプラントは大战で爆撃を受けたが、それと同じであるが1/5スケールに建設されていたAziendi Colori Nationali Affini (A.C.N.A.)のミラノ工場についての報告がのべてある。

本工場で採用された触媒は V_2O_5 - Fe_2O_3 - K_2SO_4 系の触媒であり、93%純度のアントラセンを使用して、収率は純度換算で95~97 wt%を得ている。製品AQの純度も特に精製することなく、捕集器で99%以上の純度のものを得ていることが特徴である。酸化工程のフローシートを下の図4に示す。

これまでも述べたように、発火防止のために留意して

図4 I.G.式アントラキノン製造フローシート

いる点がアントラセンの蒸気器などに見られる。45 kg/hr のアントラセンの蒸気に水蒸気 30 kg/hr を混合しているが、このようにモル比で 6.6 倍の水蒸気を混合しているのもそのためである。アントラセン濃度は 21 g/m^3 と低いのでミラノでは爆発は発生していないが、Ludwigshafen の工場ではこの濃度が $28 \sim 30 \text{ g/m}^3$ に上昇したときには爆発が起っている。この工業の最大の重点は、いかにして災害なく運転のできるプラントをつくるかという点であり、この蒸発器はきわめて重要である。この反応は 130 kcal/mol と低い発熱反応であるので、放熱の比較的大きい小型反応器においては問題がある。I.G. は、このため反応器として、図4に示すような硫酸製造用の化成器のような棚段式の反応器を用い、棚数は9段であり、触媒中にうずめたスパイラル型の加圧水管を用いて冷却や加熱を行っている。反応のSVは約1,500でS.T.Y.について無理をしていない点も注目し值しよう。AQの融点が高いので熱交換器を出たガスを器壁をスクレーパーでかき落とすことのできる2段のスクレーパー室の次に鎖室で鎖を動かして粉末捕集を行い、最後にラッシュヒ塔で捕集するようにしている。捕集AQの純度は水洗液のろ過により得るものが96%であるほかは99%以上であるので精製は不要である。一般には原料の純度や触媒の性能によっては当然無水フタル酸、無水マレイン酸の生成があるので分離精製が必要であり、水洗後乾燥したのち昇華、あるいは蒸留精製が行われている。

なお蒸発器の生成したタール分の除去には月に1回以上の掃除を行って発火の防止をするが、掃除する時には十分温度が下がったのちに、水注した後に開放するように注意するのはもちろんである。

3. ディールス・アルダー法

以上のごとくアントラセンの気相接触酸化法によるアントラキノンの製造法は、原料アントラセンの精製分離に問題はあるが、適正な触媒を使用すれば、高収率でAQを得ることができ、精製にも問題ないのでAQの製法としては適法と考えられるが、これまでも述べたように、世界の鉄鋼生産の飛躍的拡大にもかかわらず、それに伴うタールからアントラセンの入手は困難になってきている。これ以上スレン系染料の中間体としてのAQの需要増があればそれに答えることができない状況であるが、幸か不幸か、アゾ系染料の改良による代替が行われてきたため、スレン系染料の需要は停滞気味である。しかし後述するパルプの蒸解助剤としてAQを使用する新たな用途が開発され、しかもその潜在需要量が膨大となるものと予想されているので、それに答えるためには新たな製法が開発されなければならない。われわれは無水フタル酸製造反応の副生ナフトキノン(以下NQという)の収率が小さいこと、工程も複雑であるとして敬遠されてきたディールス・アルダー法の再検討を行った。本方法においてはナフタレンから収率よくNQを得る触媒

の開発が大前提であり、多くの特許も出願されている。
本法はまた American Cyanamide Co. (A. C. C.) 社が
20 年前一度工業化を試みたが、プロセス上の困難と製
品 AQ の値下りのため、工業をあきらめた方法であ

る。

われわれはこの困難な方法の開発に全社をあげて努力
し、世界ではじめて工業化に成功し、目下順調に稼働し
ているものである。われわれの方法と A. C. C. 法やその

図 5 ディールス・アルダー法の反応

表 1 公知の NQ 製造用触媒と当社触媒との比較

	反応温度 (°C)	ナフタレン濃度 (vol %)	S. V. (NI/l·hr)	未反応 ナフタレン (%)	NQ 収率 (wt %)	無水フタル酸 (wt %)
当 社	400	0.7	3,000	6	51	55
	420	0.7	2,500	6	44	66
新 触 媒	400	0.7	3,000	2	51	63
ACC	300	2.2	800	16	28	51
	425	1.2	5,600	30	35	49
Bayer	365	2.5	2,315	81	9	11
新 日 鉄 化 学	345	0.8	1,000	27	40	42
CIBA	380	0.35	1,125	17	52	44
	375	0.676	250	15	35	47
Heyden	400	0.63	910	kein	40 ~ 43	54 ~ 60
東 京 ガ ス	400	0.84	966	14	49	51
日 本 触 媒	370	0.5 ~ 1.0	1,300	16	50	50
日 本 蒸 留	450	0.6	1,400	14	51	42

他バイエル社法とそのプロセスを比較して特徴を明らかにしてみたい。

なおあらかじめお断りしておくが、われわれはもちろん他社の方法を熟知しているのではなく、各社の出願された特許からプロセスを推定して、それとわれわれの方法とを比較してみたものである。

本法の化学反応は図5に示す通りである。

最も重要な点は、ナフタレンの酸化反応において、いかに選択率よくNQを得、無水フタル酸の副生を抑制し得るかの点である。われわれの触媒の性能と公知の他社触媒を比較したものを次の表1に示す。われわれの特徴はSVが大きくて、しかも未反応を少なくしても選択率の高い点である。

この未反応が少ないところで稼動が容易であるという点が他社と大きく異なる点であり、プロセスの考え方に大きな差ができたものである。

また原料ナフタレン中の硫黄濃度がどこまで許容されるかという点でも触媒の性格は根本的に変わってくる。各社の許容硫黄濃度を比較したのが次の表2である。

V_2O_5 の活性を抑制するために硫酸カリを使用するのは各社とも共通であり、硫黄の多少によりその中の何%が $K_2SO_4 + SO_3 \rightarrow K_2S_2O_7$ の反応により低融点のピロ硫酸カリになるかにより、触媒の熔融状態は変わってくる。この差が触媒の選択率に影響することは明かであるが、まだ学術的説明はなされていない。

われわれの触媒による反応結果は図6に示す。

またプラントのフローシートを図7に、工程図を図8に示す。

図 6

この工程図に相当するA.C.C.法の工程図は図9に示す。

われわれの方法と、A.C.C.法を比較してみる。われわれの触媒は未反応ナフタレンを2%まで反応をおしこんでも、収率の低下は少ないので、反応器から出た生成ガスは熱交を経て水洗捕集塔に導かれ、ここでNQとフタル酸のスラリーとして捕集されるが、膨大なガス顕熱は水の蒸発により冷却され温度は自然に55℃に保たれる。しかしA.C.C.法では未反応が多いため高沸点

表 2 触媒の使用方法的比較 (原料中のS)

	気相のS濃度 (PPM) $C_N=40 \text{ g/Nm}^3$ として	原料ナフタレン中のS含有量 (wt%)
当 社 日特公 53-28911	20 ~ 300 (石炭系粗ナフタレンをそのまま使用出来る)	0.07 ~ 1.07
Bayer 日特開 49-35369	0.56 ~ 28 好ましくは 2.8 ~ 5.6 (石油系ナフタレンが主で石炭系ナフタレンでS分調整)	0.002 ~ 0.1 好ましくは 0.01 ~ 0.02
日 本 蒸 留 日特開 50-111054	252 ~ 448 (0.6 wt% S含有のナフタレンを使用し、さらに SO_2 ガスを添加)	0.3 ~ 2.0 好ましくは 0.6 ~ 1.6
日 本 触 媒 日特開 49-116045	(触媒中の SO_3/K_2O が1.3~1.9になるように) 空気、不活性ガス、反応ガスで処理する	
新日鉄化学 日特開 49-39594	(400℃以上の空気または300℃以上の NH_3 含有ガスで過剰の SO_3 をとばす)

図7 川崎化成法 AQ 製造プラントフローシート

溶剤、たとえば塩素化ナフタレンを用いて溶剤捕集を行うので、溶媒冷却のために大きな冷却器が必要となる。またこの溶剤の沸点が高ければ高いほど回収精製は困難である。沸点の低いときは特別な廃ガス処理の必要があり技術的な困難が生ずる。

われわれは捕集液を有機溶剤を用いてNQを抽出分離してディールス・アルダー反応器に導き、フタル酸は水溶液として晶析器にて析出、分離後脱水して無水フタル酸とする方法をとっているが、A.C.C.法では捕集液を温水抽出してフタル酸水溶液としたのち晶出、脱水するが、この温水抽出法が問題であって、低温ではなかなか抽出できず、温度を上げればNQの重合分解は激しくなる。これが成否の分れめであると思う。またわれわれの場合ディールス・アルダー反応後、テトラヒドロアントラキノンにアルカリ抽出して液相酸化を行って問題はないが、A.C.C.法においては溶剤の比重の関係で濃度を上げると分離不可能となるためきわめて低濃度のアルカリ抽出しかできず、液相酸化の反応液濃度がきわめて低く、S.T.Y.が小さいことはきわめて不利である。

なおバイエル社はチバガイギー社と合併で12,000 t/yの工場をつくる計画が発表されて久しいが、いまだに工場建設の報を聞かない。同社の方法は反応率15~30%の反応を行い、未反応は循環使用する方法である。捕集法はNQを未反応ナフタレン、無水ナフタル酸に溶解捕集するのである。ためにS.T.Y.はきわめて小さく、反応熱は少ないため加熱型の反応とならざるを得ず、また捕集後はそのままディール・アルダー反応にかけるのであるが、NQの分解、ナフタレンの分離回収、AQの蒸留など問題の多い方法と思う。反応ガス捕集後の差がプロセス全体の考え方に大きく影響しているのである。

われわれの方法も欠点が多く、改良に努めているところであるが、他の方法に比べれば稼動し易いプロセスと確信しているものである。

3.1. AQのパルプ蒸解剤としての利用 AQやディールス・アルダー反応で生成するテトラヒドロアントラキノンパルプの蒸解反応時にチップの0.02~0.05%添加することにより、チップの材種、反応条件などによって異なるが、パルプ収率は1~2%向上する。その実施例を次の図10に示す。またアルカリ量を減少することも可能であり、

図 8 川崎化成法アントラキノン・ナフトキノン製造工程図

省資源、省エネルギーの点から世界的に注目を集めており、特に木材資源が少なく、原料の多くを海外に頼っている日本では多数の製紙会社に使われつつある状況である。

4. 気相フリーデル・クラフツ法

AQ のこれまでの方法以外の製法としては BASF の計画した、スタイレンを原料とし、その 2 量化によりインダンをつくり、これを酸化して AQ とする方法がある。反応式は、

図 9 ACC 法アントラキノン製造プロセス推定図

図 10 蒸解工程にキノン系薬剤を添加したときの薬剤添加量と歩留向上量との関係 (クラフトパルプ、同一条件下における比較)

で示される。われわれもかつてこの方法の経済性の検討を行ったが、当時すでにスタイレン価格が高いこと、副生物に問題のあること、大規模生産 (20,000 t/y) にしなければコストの高い点などからディールス・アルダー法にふみきったのである。現在のごとく石油価格の高騰のもとではとうてい工業になるものと思われないので説明は省略する。

表 3 気相フリーデル・クラフツ法の既往特許

特 許 番 号	出 願 人	触 媒	備 考
DRP 533,465 (1929)	IG. Farben	SiO ₂ Gel, PbO, ZnO MgCO ₃ -Li ₂ CO ₃	300~500 °C CO ₂ 雰囲気 Select. 30 %
USP 2,401,225 (1946)	Socony Vacuum	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ SiO ₂ -ZrO ₂ or ThO ₂	350~450 °C, Conv. 8 %, Select. 80 %
日特開 昭 49-30350	大阪ガス	結晶性アルミノ・シリケート を I 族元素でイオン交換	300~400 °C, CO ₂ 中 Select. 90 %
日特開 昭 49-95952	大阪ガス	Al ₂ (SO ₄) ₃ /SiO ₂	300~400 °C, SV=350 Hr ⁻¹ Conv. 10 %, Select. 90 %
日特開 昭 51-95055	横山佳雄	脱水縮合触媒 + S 化合物	S 化合物の共存で炭素析出防止
日特開 昭 51-131844	Koppers	250 m ² /g 以上の SiO ₂ -Al ₂ O ₃	one pass yield 9.1 %
DT-2,633,458 (1978)	Bayer	Mg, Zn-Silicate, Modified Zeolite	Conv. 17 %, Select. 96 %
日特開 昭 54-70258	三井東圧	TiO ₂ &/ or SnO ₂ 含有触媒	Conv. 80 %, Select. 70 % CO ₂ 雰囲気

しかしここで注目すべき反応は気相法フリーデル・クラフツ法である。液相法は触媒の塩化アルミニウムの使用量が多く、かつまた価格の高いこと、後処理の問題からすでに廃れた工業であると説明したが、この気相法は原料は安価で大量に存在し、プロセスも簡単であるがまだ使用にたえる触媒が開発されていない。

本反応は気相常圧下において、触媒の存在下に無水フタル酸と大過剰のベンゼンを CO₂ 雰囲気中で反応させ、一段で AQ を製造するものである。触媒としては固体酸系のものを使用する。しかし今のところ触媒の寿命の短いことが決定的である。反応開始後 1 時間で触媒の内部、外表面に炭素の蓄積がはなはだしく活性を失うにいたる。原料無水フタル酸やベンゼンも、生成する AQ もそのように不安定なものではないので、おそらく中間に生成するベンゾイル安息香酸が熱的に不安定のために炭素の析出があるものと推測される。

しかし触媒にして寿命長く活性の維持するものが発明されれば、原料、プロセスいずれから考えても最も有利な AQ の製造法となるであろう。要は触媒の開発研究

である。

これまでの触媒の発明によって工業反応の興廃した例は枚挙にいとまがない。研究者の発明いかんによっては本反応もその一例となる運命をもっているかもしれないのである。

本法の特許は少ないが、清浦⁷⁾によりまとめられているので表 3 に示しておく。

(昭和 56 年 2 月 9 日受理)

文 献

- 1) Kirk-Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology* Vol. 2. p. 434
- 2) C. E. Senseman, O. A. Nelson, *I. E. C.*, **15**, 521 (1923)
- 3) 篠山 博, 工化, **46**, 1225 (1943); **56**, 413 (1953)
- 4) 草間時蕃, 理研イ報, **2**, 305 (1923)
- 5) 八谷泰造, 有合化, **10**, 508 (1952)
- 6) A. C. C., *USP*, 2,769,018 (1956)
- 7) 清浦忠光, 触媒, **22**, 414 (1980)