

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

酢酸ビニル製造技術の変遷

中村征四郎、安井昭夫

1. はじめに

酢酸ビニル (VAc) の世界での生産量は 2011 年現在で約 500 万トンであり、そのうちの約 60 万トン (世界の約 12%) が日本で生産されている。VAc の用途は、日本ではポリビニルアルコール(PVA)が主であり、エチレン酢酸ビニル・コポリマー(EVA)、接着剤がこれに次ぐ。一方、欧米では PVA よりもポリ酢酸ビニルエマルジョンおよび酢酸ビニル樹脂の割合が大きく、日本とは対照的である。

PVA は合成繊維であるビニロンの原料のほか、繊維加工剤、接着剤、紙加工剤、フィルム原料など多方面の用途をもつものであり、最近ではとくに液晶偏光膜用基板としてのビニロンフィルムにその用途が拡大している。

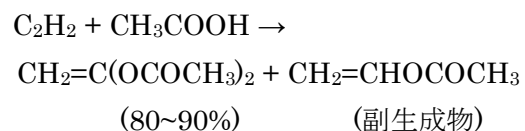
VAc の工業的合成法として、アセチレン法とエチレン法とがある。両者ともに液相法と気相法が試みられたが、工業的に成功したのは、アセチレン法もエチレン法も気相法のみである。その他、アセトアルデヒドと無水酢酸から中間にエチリデンジアセテト (EDA) を経由する合成法も一部、VAc の製造に用いられていたが、本稿では

省略する。

VAc の工業的プロセス等確立された技術内容については多くの総説があり、これらの中で詳しく述べられているので、本稿ではこれらの技術がどのようにして生まれてきたかを中心として VAc の技術史を綴ってみたい。その歴史をひも解くと、多くの重要な発見がセレンディピティーによるものであることがよくわかる。

2. アセチレン法 VAc の発見とその工業化

1912年、Griesheim-Electron AG の Fritz Klatte は硫酸水銀を触媒として、有機酸中にアセチレンを吹き込むとビニルエステルが生成することを見出した。しかしながらこの反応では、たとえば酢酸がアセチレンに付加するとき中間に生成する活性に富んだ酢酸ビニルに、さらにもう 1 分子の酢酸が付加してエチリデンアセテートとなり、VAc は少量しか得られず、工業化の見通しのないまま捨てられていた。



この反応を工業化プロセスにのせたのは、Konsortium für Electronchemische Industrie*¹（以下、Konsortium と略す）の Willey O. Herrmann らであった。当時、アルデヒド樹脂等の合成重合物の分野におけるパイオニア的研究をおこなっていた Herrmann らは、1920 年ごろから VAc およびその重合物の経済的な製造法の確立を目標として、その研究を開始していた。その結果 Klatte が工業的につくり出すことができなかった VAc を Herrmann らは、いわゆる「追い出し原理」を考案することによって、VAc を収率よく製造することに成功した。

この方法は反応器にアセチレンを高速度で吹き込み、生成した VAc を大量のアセチレンとともに急速に反応器の外に取り出して、VAc が EDA に変わるのを防ぐというものである。

この原理は、当時としてはセンセーショナルなものであり、工業化に大きな成果を上げた。最初に完成した液相法 VAc 合成法は水銀塩を使用するもので、1924 年、Konsortium の中のパイロットプラントで

おこなわれた。さらに高温、気相で水銀触媒を使用しない方法を 1927 年に実現した。この方法はその後一般におこなわれた工業的方法の基礎となった。

一方、VAc の重合に関しても Herrmann らはこれを安全にかつ任意の重合率で重合させる工業的方法を確立した*²⁾。さらにまたこの VAc の重合物を塗料として利用する研究をおこなっていたときに Herrmann らは偶然にも PVA を発見した。

PVA の工業化に関しては別の報文にゆずるとして²⁾、つぎにアセチレン法 VAc の工業化プロセスについて簡単に述べておく。

前述のように、Herrmann らにより開発された VAc の製造プロセスは、その後、触媒ならびに反応装置に多くの改良がなされた。アセチレン法 VAc の触媒例を表 1 に示す。

表-1 アセチレン法酢酸ビニルの合成触媒

反応系	触 媒
気 相	Zn(OAc) ₂ , Cd(OAc) ₂ -活性炭 ³⁾ , 脂肪族二塩基酸 Zn 塩-活性炭 ⁴⁾ , Zn(OAc) ₂ -活性 Al ₂ O ₃ ⁵⁾ , クロム酸亜鉛 ⁶⁾ , ホウ酸亜鉛 ⁷⁾ , ケイ酸亜鉛, ケイ酸カドミウム ⁸⁾ , アルミン酸亜鉛 ⁹⁾ , ケイフッ化亜鉛 ¹⁰⁾ , 80 ZnO · 160Fe ₂ O ₃ · V ₂ O ₅ , 120ZnO · 40 Cr ₂ O ₃ · V ₂ O ₅ など ZnO を含む酸化物混合触媒 ¹¹⁾
液 相	硫酸水銀, リン酸水銀 ¹²⁾ , スルホ酢酸水銀 ¹³⁾ , メタントリスルホン酸水銀塩 ¹⁴⁾ , HgO+BF ₃ +HF ¹⁵⁾ , Si, W, P, Mo のヘテロポリ酸水銀塩 ¹⁶⁾ , 酢酸亜鉛 ¹⁷⁾

水銀化合物を触媒とする液相法は、Shawinigan、DuPont らによって改良が加えられ、戦前には世界的に広くおこなわれ

ていたが、その後、空時収率 (Space Time Yield) も選択率も高い気相法におきかわっていった。

気相法については表 1 に示したように数多くの触媒が提案されたが、亜鉛またはカドニウム化合物にその範囲は限られており、また実際に工業的に使用されたのは酢酸亜鉛-活性炭のみである。この場合、酢酸亜鉛に少量の酢酸マグネシウムや酢酸鉛を添加すると触媒表面での樹脂状物質に生成付着が少なくなり、触媒寿命が長くなる。また少量の三ヨウ化ビスマスを加えることによっても、アセチレン中に含まれる微量の高級アセチレン類の重合が抑制される¹⁸⁾。

一方、担体については、活性炭以外に活性アルミナ、シリカゲルらが使用された例があるが、これらの担体を用いた場合には 200°C 以上の高温でなければほとんど活性を示さないし、アセチレンが表面で重合や炭化をおこすため触媒の活性低下も大きく、副生物のために VAc の品質に悪影響があるため、工業的には使用されていない。

気相法で VAc を製造する反応装置の型式として、(1)固定床方式、(2)移動床方式、(3)流動床方式の 3 つがある。気相法では 22kcal/mol の反応熱¹⁹⁾をいかにうまく除去するかが、反応を効率よく円滑におこなわせる上に最大のキイ・ポイントとなる。反応熱の除去がうまくいかないと触媒層中で局部的に急激な温度上昇がおこり、そこで起こった異常反応による副生物のために品質が低下してくる。

(1)の固定床方式においては、触媒層の入り口と出口の間や触媒の中心部と伝熱面と接触する部分との間には 10°C 程度という相当大きな温度傾斜があり、その上、とくにガス入り口付近で急激な反応が起って、局部過熱によって樹脂状物が生成し、反応管を通過するガスの圧損失が大きくなって

くる。反応管が閉塞して圧損失がたとえば 7m 水柱を超えたり、あるいは触媒の活性が落ちて、たとえば 220°C 以上でなければ活性を示さないような状態になると、反応を停止して新触媒に取り換える。触媒活性の大きい反応初期と活性の著しく低くなった後期とでは、その間に 3~5 カ月が経過するとしても反応条件は、たとえば反応温度で 170°C から 220°C へと大幅に変わるわけで、そのために蒸留および重合の条件も副生物の量に左右されて変わり、製品の品質にも安定性を欠く。

このように固定床方式では触媒層温度分布を均一に保つことは難しく、したがって従来、固定床方式が採用されていたものが、1956 年以来クラレ (旧倉敷レイヨン) はじめ多くの会社で流動床方式への切り換えがおこなわれ、その後流動床方式が主流となった。

流動床方式は温度分布がよく、局部過熱による副反応が抑えられることと反応継続中に触媒をとりかえ一定条件で長時間操業ができ、さらに装置が簡単で建設費が安いなど VAc 製造にもっとも好ましい特徴を備えている。ただ流動床方式ではチャンネリングやスラッキングのように不均一な流動状態となると局部過熱による触媒層の塊状化、副反応の激化などを引き起こすので、反応器内での流速を最少流動化速度の 2~5 倍にしたり、ガスを均一に触媒層に分配するためにディストリビューターに特別な工夫がなされている。流動床方式を工業的におこなうにあたってのトラブルの一つは触媒の摩耗であり、1 日約 1% 以下の触媒が反応ガスに伴って失われることである。

(2)の移動方式についても、固定床方式の

欠点を避ける目的で、パイロットプラントでの試験がおこなわれたが、たとえば、Hypersorption 方式の場合、他管式反応管への触媒の均一な分配に難点があり、多くの利点をもちながらも工業化されなかった。

アセチレン法はほとんど完成されたものとなっており、VAc の選択率はアセチレン基準で 95~97%、酢酸基準で 97~99%といわれているが、後述するようにアセチレン法 VAc の工業的製造はほとんどエチレン法に置き換わっている。

3. アセチレンからエチレンへの原料転換

ポバール工業が汎用合成樹脂のひとつとして地歩を固めつつあったころ、アセチレン化学は石油化学へと発展し、いくつかのプロセスはアセチレンからエチレン、またはプロピレンへと次々と原料転換がおこなわれていった。VAc もこのような時代の流れの中でエチレンから合成できることが見出され、その製造法は他の反応と同様、急速に開発され、工業化されていった。また石油化学の大型化に伴い、VAc はエチレンを消費する商品として注目され、石油化学の国際競争の波に乗って大量製造される計画がなされ、これよりポバール工業も従来とは異なった新たな展開をとげることになった。

ここではエチレンから VAc の合成法がどのような技術の流れの中で生み出されたかについてのべてみたい。

3.1 液相法の発見とその工業化

液相によるエチレンからの VAc 合成法の発展の端緒は Hoechst-Wacker 法で有名なパラジウム塩を使用するエチレンからアセトアルデヒド合成の発見にある。パラジウ

ム塩を用いてエチレンからアセトアルデヒドが生成するという事は、すでに 1894 年に F. C. Phillips により発表されていたが²⁰⁾、アセトアルデヒドのように安価なものをつくるのに高価な貴金属の塩を化学量論的に使用するというのでは経済的に引き合わず、以後省みられなくなった。

前述の Konsortium 研究所の W. Hafner は J. Smidt らとともにパラジウムメタルを用いてエチレンからエチレンオキシドの合成反応を研究していたときに、少量の塩化水素を含む活性炭を担持したパラジウムメタル上にエチレン-酸素ガスを通じるとアセトアルデヒドが接触的に得られることを見つけた²¹⁾ (セレンディピティ-1)

彼らはこの反応の重要性に気づき、アセトアルデヒドの合成を目的として高活性、安定性をもつ触媒を得るべく、精力的な研究を続けたが、気相法では安定な触媒系を見出すことができなかった。しかしながら、塩化第 2 銅や塩化第 2 鉄を加えることにより上記の反応が促進されることから、パラジウムメタルがこれら塩化物の存在下、酸素により塩化パラジウムに酸化されることによって反応が接触的に進行することを見つけ、液相均一法において工業化の見通しを得た。彼らはこのことを多くに実験例とともに *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959) に発表し、同時に Hoechst は工場を完成し、アセトアルデヒドの工業生産を開始した。Phillips がエチレンからアセトアルデヒドを発見して以来 65 年経って、この反応が工業化されたわけである。

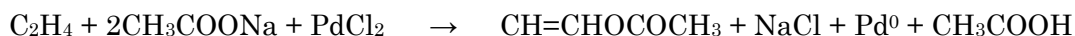
さらに Smidt らや他の多くの研究者らは、エチレンと水からアセトアルデヒドが生成するならば、水の代わりに酢酸を用いるこ

とにより VAc が生成するであろうと考え、種々検討を重ねたが、うまくいかなかった。

これに対し、1960年、ソ連の I.I. Moiseev

は酢酸-塩化パラジウム-エチレンの系に酢酸ソーダを加えることによって VAc をつくることに成功した²²⁾。

(CH₃COOH 中)



しかしながらこの反応は化学量論的な反応であり、また Moiseev は後になってパラジウムの酸化剤としてベンゾキノンを加えてパラジウムを再酸化できるようにしたが、これも高価につき、VAc 合成法としてはあまり注目されなかった。しかし、ICI やその他のいくつかの会社は直ちにこの反応に注目し、研究を開始すると同時にパラジウムを銅塩で再酸化する方法についてつぎつぎと特許出願をおこなった。

その時の勝負はまことに寸時を争うものであることは表 2 によってわかる。すでに Pd(O) は水溶液中においては Cu(II) によって再酸化されることは前述の Hoechst-Wacker 法によって公知であったが、Hoechst が VAc 合成について特許出願をおこなったのは ICI の特許出願より半年後であり、そのオリジナリティーを ICI に奪われた形となった。

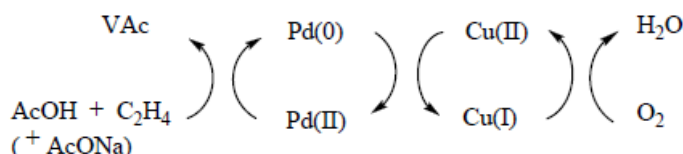
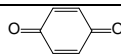


表-2 液相法エチレンから酢酸ビニル合成に関する初期の特許

出願人	特許番号	原報出願日	酸化剤
Moiseev	USSR 137,511	1960. 4.19	 Moiseev の 1st report.
ICI	BP 964,001	1960. 9.28	Cu 塩
Moiseev	USSR 145,569	1960. 10.14	CuCl ₂
The Distillers	BP 928,739	1961. 12.16	CuCl ₂
ICI	BP 969,162	1961. 2.23	CuCl ₂
Shell	BP 969,017	1961. 3.14	Pd(OAc) ₂ (触媒)
Hoechst	Ger.P 1,191,366	1961. 3.25	Fe(OAc) ₂
日本合成	日特公昭 0-11367	1961. 5.27	CuCl ₂ , Cu(OAc) ₂

1964年初めに ICI は自社技術によるエチレンからの VAc の工場を Wilton に建設し、1966 年から 30,000 t/Y の規模で運転すると発表したことにより、このプロセスはに

わかに注目されるようになった。今まではパラジウムの再賦活ができないとか空時収率が低いということで見送られてきたが、ICI の工業化発表によって見直されたわけ

である。

クラレについていえば、Moiseevの特許が出たのに刺激され、直ちにエチレンからVAcの合成研究に着手し、1961年9月18日付ですでにパラジウム塩を用いる気相法についての特許出願をおこなっていた。このことについては後述する。またICIの液相法についても技術的な問題がなければ導入する気構えで調査をおこなうと同時に、ICIの特許の不明な点につて追試をおこなった。加圧効果や塩の効果について検討したが、最適の条件はICIの特許の記載のとおりであり、クラレとしてこの反応にこれ以上技術改良を加える余地はなく、この方法を工業化するにはICIの技術を買えばよいとの結論を得た。

しかしながら、このプロセスを工業化するにあたっての最大の問題点は材質の腐食であることが種々の検討結果からわかり、クラレとして工業化することを見送った。実際、アセチレン法VAcのプロセスでも材質の腐食があるのに、酢酸に塩素イオンが含まれている場合の腐食は想像にあまりあるものがあつた。クラレでは、当時、パラジウムメタルを使用するBayerの特許についても注目し、気相法により独自に見出した触媒について工業化の見通しを得、このものにエチレンからVAcの工業化研究を集中させた。

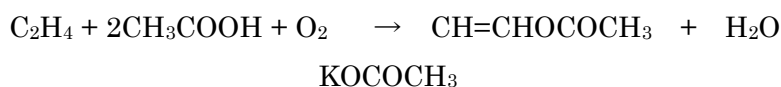
ICIにより開発された液相法は、ICI、American Celaneseが相次いで企業化したが、最初に考えられたように腐食に悩まされ、操業率50%以下であるといわれた。日本では1968年春より徳山石油化学が30,000 t/Yの生産を開始したが、これも計画より約2年遅れでのスタートであり、1969年の春に腐食により反応ガスが漏れ、爆発事故をおこし、かなりの期間操業停止の状態が続いた。また同年秋には、ICIは30,000 t/YのVAc工場について腐食を手直しすることはコストがかかり過ぎるという理由で閉鎖すると発表し、一方、CelaneseもBayerの技術を導入して気相法の企業化をおこなう旨発表した。徳山石油化学も同様に1971年9月にその操業を停止した。

ICIの工場は実働、実に3年に満たず、しかも操業率50%程度で終わったことは、1つは企業化を急ぐあまり技術確立を怠ったこと、1つはパラジウムメタルを用いる気相法の有利性が明らかになったことであり、このことは技術革新のすさまじさを如実に物語るものである。

3.2 気相法の発見とその工業化

前述のパラジウム塩と異なり、パラジウムメタルを用いてエチレンからVAcが生成することを発見したのは、BayerのWalter Krönigである。

Pd



彼の専門は貴金属触媒を用いた炭化水素の水素化反応とイオン交換樹脂を用いた反

応であつた。彼がおこなった水素化反応は、担持したパラジウムまたは白金の触媒を反

応管に充填し、水素を加圧下に加え、炭化水素を液状でこの触媒上に滴らせて水素化をおこなうところに特徴があった²³⁾。これにより彼は C₄ オレフィン炭化水素中のブタジエンやアセチレン類を取り除く等の方法を確立した。これは筆者らの想像であるが、彼が滴る相により水素化反応をおこなっていたとき、たまたま、当時液相法でおこなわれていた VAc の反応条件をこの滴る相に取り入れてちょっとした興味実験を行ったことにより、彼はパラジウムメタルを用いるエチレンからの VAc 合成の基本特許をとるに至ったものとおもわれる（セレンディピティ-2）。

このことは、Bayer が最初に出願した特許の実施例²⁴⁾からもうかがえる。『— 担持

パラジウム触媒 500cc を内径 30mm、長さ 1,000mm の管内へ導入した。反応管内に固定して配置されたこの触媒上に酢酸カリウム 2 モルを含む氷酢酸の 1 liter (l) 溶液を毎時 20 l の割合で反応器の上端から供給した。操作は 100°C、常圧下でおこなった。反応した炭素の 90% が VAc として、2% がアセトアルデヒドとして、8% が炭酸ガス (CO₂) として得られた。—』

このように Krönig はパラジウムメタルを用いる VAc の基本特許（出願日 1962 年 2 月）を獲得したのであるが、滴る相にこだわりすぎたためか、次に Bayer 社が完全気相法の特許を出願したのは、最初の特許出願から 1 年以上経った 1963 年 6 月であった。

表 3 不均一系反応によるエチレンから酢酸ビニル合成法の特許

出願人	特許番号	原報出願日	触媒系	反応方法	その他
Hoechst	Ger.P.1,191,366	1961.3.25	PdCl ₂ , Fe(OAc) ₂ , NaOAc	液相均一系 (気相法も含む)	気相法の実施例なし
日本合成	日特公, 昭 40-11367	1961.5.27	PdCl ₂ , CuCl ₂ , Cu(OAc) ₂ , アルカリ金属塩	液相均一系 (気相法も含む)	気相法の実施例あり, 担体は活性炭
クラレ	日特公, 昭 40-3969	1961.9.8	PdCl ₂ -CuCl ₂ , 活性炭	気相法	
Bayer	Ger.P. 1,185,604 (日特公, 昭 42-10809)	1962.2.3	Pd ⁰ , 酢酸アルカリ, Al ₂ O ₃	滴る相(液相不均系)	
National Distillers	U.S. 3,190,912 (日特公, 昭 43-19926)	1962.5.2	Pd ⁰ および Pd 塩, 活性炭および Al ₂ O ₃	気相法	
堤	日特公, 昭 40-12606	1962.5.26	Pd ⁰ , 脱水剤(KOAc, NaOAc)	不均一液相法	オートクレープ中の反応
旭化成工業	BP 1,003,499	1962.10.11	Pd ⁰ , Cu, Ag, Zn, Cd, Fe, Co, Ni らの金属または酸化物 活性炭	気相法	
Bayer	Belg.P 648,814 (日特公, 昭 44-29046)	1963.6.4	Pd ⁰ , 酢酸アルカリ, Al ₂ O ₃	気相法	
Distillers	BP 1,003,347	1963.8.23	Pd ⁰ , Mo, Co, Cu, P の化合物 活性炭	気相法	
National Distillers	BP 1,082, 845	1963.9.12	Pd ⁰ , 酢酸アルカリら, Al ₂ O ₃ および活性炭	気相法	

これにたいし、Bayer の最初の特許から 3 カ月遅れて National Distillers (以後、N.D.と略称) がパラジウム塩およびパラジ

ウムメタルを用いて、気相法でエチレンから VAc が生成するという特許を出願した (表 3)。N.D.の気相法の特許性に関し、

Bayer と N.D.との間で激しい特許係争がくりかえされたようであるが、結局、日本、アメリカ等でパラジウムメタルを用いる点に関して Bayer に基本特許が与えられ、一方、気相法については N.D.がその権利を得ることになった。これらの特許行使については Bayer と N.D.との間で話し合いがおこなわれ、気相法で VAc の製造を実施する場合には、互いに相手の特許が使えるようになっているようである。

一方、パラジウム塩を用いた液相均一反応の研究の過程でいくつかの会社は、パラジウム塩を触媒とする気相を検討していたことが特許出願よりうかがえる (表 3)。たとえば Hoechst は気相も液相と同様に反応が進行すると述べており、日本合成の場合には実施例に気相法での反応例を上げている。クラレも前述のようにパラジウム塩により気相法でエチレンから VAc が生成することを 1961 年の初めにすでに発見していた。収率があまりにも悪いので問題にしていなかったが、1961 年の 9 月に特許出願だけはした。これらの気相法の特許実施例を見ると、日本合成もクラレも、いずれも塩化パラジウムを活性炭上に含浸させて触媒としている。両社ともにアセチレン法による VAc の製造をおこなっている会社であり、アセチレン法の触媒用担体に用いる活性炭は手元にいくらでもあった。したがっておそらくはエチレン法の実験をするときも触媒の担体として、彼らは活性炭しか用いなかったのであろう。

このことがパラジウムメタルによりエチレンから VAc が生成するという大発見を見逃す結果となった。なぜならば塩化パラジウム (茶色) にエチレンと酢酸および酸素

の混合ガスを 100°C以上で通じると、塩化パラジウムは直ちに還元され黒色のパラジウムメタルとなり、したがって同じ黒色の活性炭上では気付かなかったものが、白色のアルミナまたはシリカを担体として用いていたならば色の変化は容易にわかり、パラジウムメタルで反応が進行していることを見出したはずだからである (セレンディピティー 3)。もし、この発見があれば、Bayer や N.D.よりも 1 年も早くパラジウムメタルを使用する基本特許が日本で得られていたわけである。N.D.の気相法の特許ではパラジウム塩とパラジウムメタルとが両方クレームされており、実際特許の実施例をみると担体として活性炭とともにアルミナが用いられている。この例からも化学者にとって注意深く観察することがいかに大切であるかが痛感させられるであろう。

クラレでは Bayer の“滴る相”の特許がオープンになった後その追試をおこなったが、この方法では液中への反応ガスの拡散が律速となり、VAc の反応速度が上がらず、また担持されたパラジウムメタルが酢酸と酸素により酢酸パラジウムとなって酢酸中に溶け出す等の問題があり、早々にこの方法に見切りをつけ、独自に気相法の検討を始めた。ともかくも入手できるすべての担体についてこれを熱処理したり、再成型したりしてパラジウムを担持させ、活性テストをおこなった。

その中できわだって触媒活性の高いものが見つかった。それは塩基性硫酸アルミニウムのゾルを加熱された有機溶剤中でゲル化することによりつくられた水沢化学製のネオビードであり、それを熱処理したものを担体として用いると触媒活性が著しく高

くなり²⁵⁾、また触媒寿命も長くなった²⁶⁾。高活性の発現の原因については筆者らの別の総説²⁷⁾を参照していただくとして、ともかくも担体というものがいかに重要であるか、この反応を通じて認識した次第である。

実験室での常圧実験で好成績を収めたので、直ちに触媒を 1 l 規模で作りベンチ運転をおこなったが、同じ条件でも再現性がない。いろいろ検討した結果、その原因は担体を焼成するときの焼成炉にあることがわかった。実験室では担体を焼成するのに小型の電気炉を用いていたが、ベンチ用のものはやや大型の電気炉で焼成をおこなった。したがって同じ焼成温度を設定しても、大型炉の場合では容器が大きいため担体の場所により温度が異なり、焼け過ぎのものや焼け不足のものが生じたのである。さらに面倒なことは、当時担体のロット間で品質が異なり、同じ焼成温度でも早くシンタリングをおこなうものとそうでないものがあった。ロット間のバラツキについては担体メーカー側に品質管理を徹底してもらい、また担体の焼成にあたっては、予め X 線回折や表面積を測定することにより予備検討をおこなってから焼成温度を決める等により、ともかくもベンチ、パイロットで当初目標にしていた値を達成し、工業化のメドを得た。

クラレは PVA、ビニロンを主製品とする会社であり、VAc の原料を安価なエチレンへ原料転換することは会社のニーズであった。したがって多くの部門の人たちが一体となってこのプロセスの開発にあたったため、気相法の高活性触媒を見出してからわずか 3 年足らずでパラジウムメタル触媒を用いた気相法での世界最初のプラントを

1968 年 8 月にクラレの岡山工場で稼働させることができた。オリジナル特許こそ Bayer から買ったものであるが、触媒、プロセスともにクラレ自らの手で作り出したものであり、当時、発見会社である Bayer や National Distillers を驚かせたものである。Bayer の技術により水島合成(当時の三菱化成と日本合成の合弁会社)の VAc 工場が稼働したのはクラレの工場が動き出してから約 1 年後の 1969 年 7 月であり、National Distillers の工場はそれよりさらに遅れて 1970 年にスタートした。その間、約 1 年、クラレは他社に比べて大きな機会利益をうることができた。また、クラレが開発に要した費用は、Bayer と共同開発会社である Hoechst および Knapsack が要した費用の約 1/10 であることをおもうとき、ニーズによる開発がいかに効率のよいものであることが痛感させられる。

気相法 VAc 合成反応のプラントが最初に稼働したときには VAc STY(空時収量)は 3~5 トン/m³・日程度であったが、その後 1980 年までに VAc STY14~20 トン/m³・日の触媒活性がすでに特許的には得られている。触媒活性の向上に当たっては、1)触媒調整法、2)担体、3)触媒の使い方(最適反応条件の選定)の面から改良が続けられてきた。とくに 3)は触媒の安定性にとって重要である。参考のため気相法 VAc の工場が稼働した当時の特許を大前らの総説より引用して表 4 に示しておく。本触媒の改良のポイントについては著者の総説、「酢酸ビニル製造プロセスの変遷とその展望」(触媒、vol.35 (No.7), 467~470 (1993))を参照されたい。

3.3 気相法の製造プロセス

触媒は表 4 にも示されたように、基本的には担体、パラジウムメタル、酢酸カリウムの 3 つに決められており、特許面よりみて Bayer 系の触媒ではこれに貴金属として金が使用されているようである。担体にた

いしての担持量はパラジウムメタルが 0.1~1 wt%、酢酸カリウムは 0.5~5 wt% である。担体はアルミナとシリカが使用されており、Bayer 系は耐酸性のシリカの使用が特許面では多い。

表 4 気相法エチレンから酢酸ビニルの当時の特許

会社名	特許番号	本国 出願 年月日	主触媒 (貴金属 成分)	助触媒	担体	活性 (STY)VAc ・ g/l · hr	選択率 対エチ レン(%)	反応条件 圧力 温度 (atm) (°C)	特徴点
Bayer	日特公 44-29046 (Belg.648,814)	63.6.4	Pd ⁰ 0.2%	LiOAc 12~20%	アルミナ	57~47	89~83	常圧 135	担体にアルカリ金属 またはアルカリ土類 金属の酢酸塩を沈着
	BP1,249,255	64.7.17	Pd ⁰ 0.2%	NaOAc 2%	ZnO-Al ₂ O ₃ MgO-Al ₂ O ₃	95~118	92~88	常圧 140	スピネル型担体
	南阿 676,728 (Belg.706,355)	66.11.1 2	Pd ⁰ 8g/l	NaOAc,KOAc 1.5~4.2% Au ⁰ 3g/l	SiO ₂	135~150	90~93	6 170	SiO ₂ 担体,Au ⁰ を助 触媒加圧反応,ヘキ ストと共同
	日特公 45-40523	66.12.17	Pd ⁰ 3.3g/l	KOAc 25g/l Au 1.5g/l	SiO ₂	112	92	5 140	媒を C ₂ H ₄ で還元す ることにより触媒寿 命を延長。Au ⁰ を助 触媒
Hoechst	FP.1,426,776 (Belg.P661,465)	64.3.21	Pd ⁰ 75g/l	なし	Al ₂ O ₃ -Si O ₂	17.2	91.5	常圧 135	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 担体
	日特公 44-29048	64.6.5	Pd ⁰ 5%	Mn(OAc) ₂	活性炭	8.3	95	常圧 150	酸マンガン添加
	南阿 666,523	65.11.3	Pd ⁰ 2%	K, Na リン酸 塩 4%	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	80~90	90~96	5 135~ 180	リン酸 Na または K 使用
Knapsack	Ger.P. 1,230,784 (日特公 45-18446)	65.4.7	Pd ⁰ 6.5%	NaOH 6.5%	SiO ₂	70		6 170	SiO ₂ 担体,反応前に 数時間空気で触媒を 処理することによっ て寿命延長
	Ger.P. 1,244,766 (日特公 45-22124)	65.6.25	Pd ⁰ 1.0%	NaOAc 1.8% Au ⁰ 0.8%	SiO ₂	120		6 170	Au ⁰ を助触媒
	Ger.P. 1,258,863	66.4.1	Pd ⁰ 0.8%	KOAc 2.5% CsOAc 3.0% Au ⁰ 0.3%	SiO ₂	140~150		6 170	アルカリ分として Cs を併用
National Distillers	日特公 43-19926	62.5.2	Pd ⁰ 0.5%	なし	活性炭	4g/kg · hr		常圧 120	助触媒なし
	BP 1,082,845	66.9.12	Pd ⁰ 1.25%	Na 弱塩基	Al ₂ O ₃	54.5		常圧 120	アルカリ金属弱酸塩
	日特公 45-9167	66.7.9	Pd ⁰ 1%	NaOAc 1.6%	活性炭およ び Al ₂ O ₃				活性炭触媒層および Al ₂ O ₃ 触媒層の 2 段 反応
BP Chemicals	日特公 45-16929 (Belg.P699,551)	66.6.7	Pd ⁰ 10%	NaOH 処理	TiO ₂	26.6		常圧 120	チタニア担体
	日特公 46-4362	67.5.31	Pd ⁰ 2.2%	Na 塩 1.42%	SnO ₂	80	82	8 150	SnO 担体
旭化成	BP1,003,499	62.10.12	Pd ⁰ 10%	なし	Al ₂ O ₃	40	87	常圧 150	Pd ⁰ 触媒
	日特公 43-7206	62.11.27	Pd ⁰ 10%	Cu ⁰ 10%	活性炭	25	73	常圧 150	助触媒に Cu ⁰ を使用
	日特公 46-11163	67.9.7	Pd ⁰ 0.5%	Cd および KOAc 0.5%	SiO ₂	25	良好	常圧 150	助触媒に酢酸カドミ ウムを使用
	日特公 46-13722	68.3.26	Pd ⁰ 0.05%	Zn 0.14% KCl 1.12% LiOAc 0.26%	SiO ₂	172	89.5	7 160	助触媒に Zn を使用
	日特公 45-14528	65.7.28	Pd ⁰ 2.5%	アンチモン 1.3% KOAc 0.6%	活性炭	120	93.4	10 135	助触媒にアンチモン 使用
	日特公 44-9460	65.12.9	Pd ⁰ 2%	KOAc	Al ₂ O ₃	40.1	94	常圧 110	球状高純度 Al ₂ O ₃ 担

クラレ	日特公 45-17416	66.4.21	Pd ⁰ 1.5%	KOAc 2%	Al ₂ O ₃	28.0	98	1.5	110	反応前に酢酸ガスで触媒を前処理することにより活性持続時間延長
	日特公 45-7536	66.6.7	Pd ⁰ 1.1%	KOAc 4%	Al ₂ O ₃	50.0	98	2.0	110	仕込み AcOH 中に 27~77mol の水を含む
	日特公 45-39619	67.3.17	Pd ⁰ 2%	KOAc 3%		30.2		常圧	115	酢酸アルミ担体
	日特公 46-13011	67.4.27	Pd ⁰ 1.1%	KOAc 7%	Al ₂ O ₃	80	95		120	反応初期 O ₂ , AcOH 分圧を下げしだいにこれを上昇することにより活性持続時間延長
電化	日特公 46-9448	67.8.30	Pd ⁰ 0.5%	メタスルホン酸バナジル 0.5% Na ₂ PO ₄ 0.8% NaOAc 1.0%	Al ₂ O ₃	245g/kg・hr	94	10	145	触媒組み合わせ
	日特公 45-39523	67.10.20	Pd ⁰		Al ₂ O ₃	260		10	150	常温で蒸気圧 2kg/cm ² 以上のハロゲン化合物を反応系に添加して爆発範囲を狭める
	日特公 46-9566	67.8.31	Pd ⁰ 0.5%	硫酸バナジル 0.8% 硫酸インジウム 1.2% NaOAc 2.5% 酢酸アルミ 2.5%	活性炭	226g/kg・hr		6	160	主触媒, Pd ⁰ , PdO, Pd 塩助触媒, バナジル化合物ジルコニウム化合物, インジウム塩
日合	日特公 46-13368	67.12.4	Pd ⁰ 0.94%	NaOAc 2.1%	Al ₂ O ₃	302		5.5	145	触媒成分を担体の表層部のみに担持させる
	日特公 46-13723	68.6.18	Pd ⁰ 1.47%	KOAc 10.5%	SiO ₂	307		7	160	超微粒子シリカを原料とする担体を使用

反応条件についての詳しい報告は少なく、わずかに Bayer-Hoechst-(Knapsack) 100~500kg/day のパイロットプラントの報告があるのみである²⁹⁾。反応は、反応圧 5~10 kg/cm²・ゲージ、反応温度 175~200℃ とかなり過酷な条件が使用されている。反応管の長さは 5~15m の多管式のものであり、反応熱の除去は沸騰水によっておこない、1 基あたりの生産量は 50,000 トン/年まで可能といわれている。この反応の反応熱は 45 kcal/mol であるが、CO₂ への燃焼反応が 5~10% であり、これを加えると 60 kcal/mol 程度となり、気相法では反応熱の除去が工業化時の問題点のひとつである。反応ガスの組成は爆発の危険を考えて酸素はあまり高濃度にはできず、このためにエ

チレンの反応率は小さい。一例を上げると、反応率は酸素 60~70%、酢酸 20%、エチレン 10% であり、反応ガス中の酸素は 6~7%(dry gas base) の条件が使用されている。このような反応ガスを反応管に下向きに通して、STY は 100~200 VAc/g・catal./hr である。

このような反応条件では助触媒としての酢酸カリウムが徐々に触媒から離散するため、助触媒が少なくなってくると燃焼反応による CO₂ が増加するので、助触媒の少量を連続的に触媒上層より加える必要がある。この状態を示したのが図 1 である。助触媒の添加(点線)を止めると出口の助触媒の量(実線)が明らかに低下している。

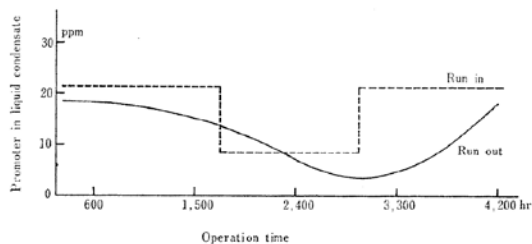


図1 Promoter discharge

4~5 mm 径の球形触媒を 20 l 使用した 100 kg VAc/日のパイロットプラントの運転結果は表 5 のようであり、空時収率および差圧がほぼ一定であることにより、触媒の機械的強度は十分であり、反応条件も温度を徐々に 10℃ 上げたのみであることにより触媒寿命もほぼ満足したものと考えられる。原料中の被毒物質として塩素、硫黄を除く必要がある。

表-5 10kg/day パイロットプラント結果 (Bayer)

運転時間 (hr)	空時収率 (VAc・g/l・hr)	差圧 (圧損失)
300~600	231	0.48
600~900	231	0.40
900~1,200	240	0.50
1,200~1,500	227	0.50
1,500~1,800	226	0.52
1,800~2,100	202	0.49
2,100~2,400	211	0.49
2,400~2,700	211	0.48
2,700~3,000	228	0.50
3,000~3,300	232	0.55
3,300~3,600	234	0.55
3,600~3,900	217	0.55

プロセスの概略を図 2 に示す。反応器を出たガスは冷却して液とガスを分離し、ガスは一部プロピレングリコールのような溶剤で洗浄され、VAc、酢酸が除去され、炭酸カリウム液により CO₂ が吸収除去された後、循環ガス系に戻される。液体は通常

の方法で VAc、水、酢酸に分離され、酢酸は反応に再使用される。

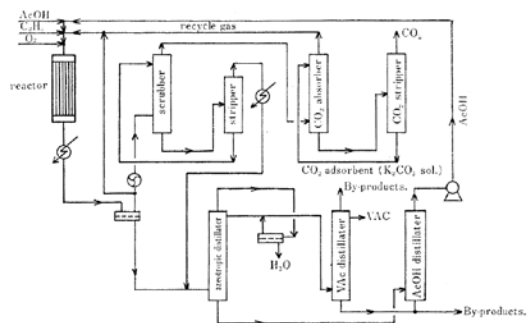


図-2 Vinyl acetate production flow sheet

プロセス全体としての収率はエチレンにたいして、CO₂ 5~15%、アルデヒド 0.5~2%、重合体 0.5~2%、損失 3~6%とされ、酢酸にたいしては 95~100%である。生成 VAc 中の不純物の一例は、水 240 ppm、アセトアルデヒド 6 ppm、アクロレイン 1 ppm、酢酸メチル 175 ppm、酢酸エチル 232 ppm であらゆる目的に使用可能である。

この反応の装置は液相法のように腐食のためチタンのような特別の材質を使用する必要は全くない。しかし酸素を使用するために爆発の危険性があり、酸素濃度が小さいので、one pass の酢酸ならびにエチレンの反応率は小さく、大量の原料を循環する欠点がある。反応温度を 200℃ 以上にすると酢酸の分解が激しくなり、また酸素濃度は反応条件を過酷にするほど爆発限界の関係で小さくする必要があるので、反応条件の改良は酢酸反応率の上昇、換言すれば低濃度酢酸濃度で高空時収率を得るような触媒の開発にかかっているようにおもわれる。結局この反応の焦点は酢酸反応率の向上と触媒寿命の延長ということになる。

気相法の利点は VAc の選択率が 90%以上

と高く、たとえ 30%含水酢酸を使用してもアセトアルデヒドの副生はほとんどないことと、液相法にみられた塩素イオンによる装置に腐食の心配が全くないことである。しかし高価なパラジウムを液相法の 10~20 倍/ (VAc 生産量)使用するために、触媒活性の向上、触媒寿命の検討が長年にわたって続けられてきた。

なお気相法の反応機構に関しては功刀ら³⁰⁾、中村ら³¹⁾、および Samanos ら³²⁾の報文がある。

4. 酢酸ビニル製造技術の他反応への応用

以上述べてきたように、エチレンから VAc の製造プロセスはその発見から工業化まで、液相法、気相法ともに短い期間で達成されたが、さらにその研究、開発過程でいくつかの面白い反応が見つかっている。




パラジウム塩による液相法では、VAc 合成時にエチレングリコールのエステルが微量生成することは早くから知られていたが、これを改良してグリコールを選択的につくる方法が、同じころに DuPont³³⁾、Shell³⁴⁾、クラレ³⁵⁾の各社によって見出された。クラレの方法は、硝酸塩、亜硝酸塩を使用し、エチレン-酸素系で接触的にグリコールエステルを合成するものである。DuPont の場合は VAc 合成の場合よりさらに塩素濃度を高くしたものであり、材質の腐食の点で工業化は難しいと考えられる。Shell の方法は硝酸を使用して酸化するものであるが、この方法ではパラジウム塩触媒がある化合物をつくって沈澱し、活性は短時間でなくなってしまう。これにたいしてクラレの方法は、硝酸中にグリコールエステルの濃度を 30%以下に抑えると活性の経時変化もお

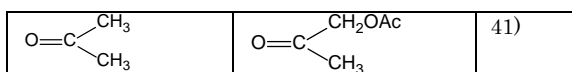
こらず安定にグリコールエステルが得られる。

エチレングリコールは、現在その大部分がエチレンからエチレンオキドを經由して製造されているが、エチレンオキドの収率が悪い (~70%) 上に、石油ショック以後エチレンの価格が急上昇したため、グリコールの選択性の良好な液相法によるエチレンからのエチレングリコールの直接合成法が注目されていた。酸化テルルと臭化水素を触媒とするハルコン法は当時すでに工場建設が始まっていたが、クラレの方法も同様に省資源、省エネルギーのプロセスとして検討されたが、工業化までには至らなかった。

一方、エチレン法VAc工場が完成した頃からパラジウムメタル触媒を用い、エチレン以外のオレフィンまたは芳香族を原料とするアセトキシ化反応の利用研究に各社の目が一斉に向けられた。各種生成物を示すと表6のようになる。

表-6 パラジウムメタルによる不飽和炭化水素のアセトキシ化反応生成物

反応物	主生成物 ^{a)}	文献
$H_2C=CH_2$	$H_2C=CHOAc$	
$H_2C=CH-CH_3$	$H_2C=CH-CH_2OAc$	36)
$H_2C=C(CH_3)_2$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_2C-C-CH_2OAc \\ \\ H_2C=C(CH_2OAc)_2 \end{array}$	37)
$H_2C=CH-CH_2-CH_3$ $H_3C-HC=CH-CH_3$	$\begin{array}{c} H_2C=CHCHCH_3 \\ \\ OAc \\ H_3CHC=CHCH_2OAc \\ AcOH_2CHC=CHCH_2OAc \\ H_2C=CHCHCH_2OAc \\ \\ OAc \\ H_2C=CCH=CH_2 \\ \\ OAc \\ H_2C=CHCH=CH_2 \\ H_2C=CHCH=CHOAc \end{array}$	37)38)
		40)
	$\begin{array}{c} \text{Benzene ring}-CH_2OAc \\ \text{Benzene ring}-CH(OAc)_2 \end{array}$	36)



- a) 炭酸ガスは除く
b) n-ブテン-1とn-ブテン-2の生成物は同じ

表6からわかるように、パラジウムメタルを用いると、パラジウム塩の場合と異り、アリルアセテート類が選択的に生成する。これらのアセトキシ化生成物は加水分解すると有用なアルコール類が得られる。これらの中でもっとも注目されるものは1,4-ブタンジオールの原料となるアリルアセテートならびに1,4-ジアセトキシブテンである。

1,4-ブタンジオールはエンジニアリングプラスチックとして需要が大きいPBT樹脂の原料であり、当時は大部分レップ法によるアセチレンとホルマリンから製造されていた。これにたいしてアリルアセテートを原料とする場合にはオキシ反応によりこれをヒドロホルミル化し、後、加水分解することによって1,4-ブタンジオールが得られる。これに関しては General Electric の一連の特許⁴³⁾がある。これにたいし当時クラレは、アリルアセテートを一旦、加水分解してアリルアルコールとし、これをロジウムカルボニル錯化合物触媒によりヒドロホルミル化する方法を特許出願している⁴⁴⁾。この方法によれば、1,4-ブタンジオールが選択的に得られるという。

一方、1,4-ジアセトキシブテンを水素化後加水分解すると、同様に1,4-ブタンジオールが得られる。本方法の実用化研究は三菱化成(現在の三菱化学)で積極的に進められ、1982年に工業化された⁴⁵⁾。ブタジエンのアセトキシ化は、VAcの場合と同様、気相で進行するが^{46,47)}、一般にエチレン以外のオレフィンのアセトキシ化反応では、反応中に

副生する不飽和アルデヒドの触媒表面での樹脂化のために触媒が被毒され、活性の劣化がおこる⁴⁸⁾。これにたいし、三菱化成は液相法を採用し、この問題を解決しているようである。三菱化成の当時の特許によれば⁴⁹⁾、触媒としてパラジウムとテルルを活性炭上に担持させたものを用い、反応装置として固定床を採用し、反応管の下からブタジエンを溶解した酢酸を酸素と並流に触媒上を通過させ、上部でオーバーフローさせて反応をおこなわしている。本プロセスの工業化が達成されたことは、Bayer の Krönig が最初にパラジウムメタルによるエチレン法VAcを発見したときの反応方式 - 固定床液相法 - が陽の目をみたことになり、まことに感慨深い。

5. おわりに

本稿ではVAcの技術がどのようにして生み出され、開発されてきたか、また、そのようにして培われた技術が他の反応にいかん利用されていったかについて述べてみた。1950年代の石油化学の発展は大量のプラスチック生産に支えられてエチレンの価格を大幅に下げ、それがアセチレンからエチレンへの原料転換の時代の流れをつくった。そのような背景のもとに、パラジウムを触媒とするエチレンからのアセトアルデヒド、VAc等の合成法の発見がなされた。しかし、そのきっかけは前述したように必ずしもアセトアルデヒドを目標とした研究より生まれたものではない。実験中に起った変化に対する化学者のすぐれた観察力がもとになってこの大発見が生まれた。エチレンよりの直接グリコールの合成もまた同様であり、パラジウムメタルを使用するVAcの合成も

Krönig が自分の日常おこなっている反応形式に、VAc合成法を適用した創造的な試みが発端となっているようにおもえる。発見のパターンはいずれも実験をおこなった化学者の鋭い観察力と、何でもやってみようとする意欲に負うところが大きい。化学者はこの歴史的事実を忘れるべきでない。一つの発見を工業化に結びつけるための開発的努力もまた重要であり、これをおろそかにするとVAc液相法の工業化のような失敗を招くことになる。

これらによって蓄えられた知識技術が、また次の新しい反応、新しい物の合成法につながっていくわけである。

(本稿は、有機合成化学協会誌、第34巻(1986年12月発行)に掲載された総説を、著者によって一部修正・加筆されて、作成されたものである)。

*1) Konsortium は、当時から Wacker の研究会社として現在に至っている。

*2) ポリ酢酸ビニルの最初の発見者も前出のF.Klatteである。

文献

- 1) たとえばアセチレン法では触媒工学講座9, 斯波忠夫ら, 触媒反応(4)ー 石油化学補遺ー p.29, [地人書館], 1965。エチレン法では安井昭夫, 石油学会誌, **12**, 851(1969)
- 2a) Willy O. Herrmann, "Von Ringen mit den Molekullen" (1963)
- b) 豊島賢太郎, 山根三郎, 長野浩一, 「ポバール」(高分子刊行会), 1970
- 3) Consortium far elektrochemische Industrie GmbH, GP 485,271 (1929)
- 4) Chemische Werke Hills AG, USP 2,933,663 (1960)
- 5) The Distillers Co. Ltd., USP 2,398,820 (1946)
- 6) E.I. Du Pont, USP 2,411,962 (1946)
- 7) 宮沢三郎, 加藤与五郎, 日本特許196,892
- 8) SBA, USP 2,521,113 (1950)
- 9) R.M. Flid, A.V. Chirikova, J. Gen. Chem., USSR 27 1338 (1957)
- 10) Chemical Construction Corp., 日特公昭37-9462
- 11) 宮沢三郎, 工化, **61**, 614(1958)
- 12) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, GP271,381 (1914)
- 13) Canadian Electro Products Co., USP 1,855,366 (1932)
- 14) E.I. Du Pont, USP 2,254,212 (1947)
- 15) IG Farbenindustrie AG, GP 582,544 (1933)
- 16) Carbide and Carbon Chemicals Corp., USP 2,186,437 (1940)
- 17) General Anilin & Film Corp., USP 2,472,086 (1949)
- 18) Carbide and Carbon Chemicals Corp., USP 2.251.983 (1941)
- 19) 松本昌一, 科学, **19**, 429(1949)
- 20) F.C. Phillips, Amer. Chem. J., **16**, 255 (1894)
- 21) J. Smidt, Chem. & Ead., **1962** (Jan. 13), 54
- 22) Moiseev, II., M.N. Vargatic, Doklady. Akad. Nauk. (USSR), **133**, 377 (1960)
- 23) 松宮保夫, 石油と石油化学, **13**, No.3, 84 (1969)
- 24) Bayer, Belg. P.671,895, 日特公昭

- 44-29046
- 25) クラレ,同特公昭44-9460
- 26) 中村征四郎,津村孝有紀,未発表
- 27) 安井昭夫,中村征四郎,触媒,**14**, 187 (1972)
- 28) 吉岡節夫,大前劬,石油学会誌, **15**, 459 (1972)
- 29) W. Schwerdtel, Chem. & Ind., **1968** 1559, Hydrocarbon Process, **47**, 187 (1968); Chem. Ing. Tech, **40**, 781 (1968)
- 30) T. Kunugi, H. Arai, K. Huzimoto, Bull. Japan Petro. Inst., **12**, 97 (1970)
- 31) S. Nakamura, T. Yasui, J. Catal., **17**, 366 (1970), ibid. **23**, 315 (1971)
- 32) B. Samanos, P. •Boutry, R. Montarnal, J. Catal., **23**, 19 (1971)
- 33) Du Pont, BP 1,058,995 (1967)
- 34) Shell, USP3, 349, 118, 1,029, 319(1967); 日特公昭42-12642
- 35) クラレ,FP 1,509,372(1967), 田村益彦,安井昭夫,工化, **72**, 578, 581(1969)
- 36) Bayer, Belg.P.671, 895; 日特公 昭44-29046
- 37) S. Nakamura & T. Yasui, Synthetic Commun., **1**, 137 (1971)
- 38) 日特公 昭45-17163
- 39) Distillers, USP 3,439,058
- 40) H. Jurgen Arp, L. Harnig, Erddl und Kohle, **23**, 79 (1970)
- 41) クラレ,日特公 昭47-17289
- 42) 日特開 昭46-2065, 昭46-2066, 昭46-5365
- 43) General Electric, 日特開昭50-25516, 昭50-25517, 昭50-30809~30813
- 44) クラレ,日特開 昭51-29412
- 45) 三菱化成, 日特開 昭48-72090, 昭48-96513; 昭49-11812, 昭49-11813, 昭49-49910, 昭49-45013, 昭49-101322; 昭50-4011, 昭50-62916, 昭50-64204, 昭50-121210, 昭50-129514, 昭50-12661
- 46) 東洋ソーダ,日本特許725,541(1974), 日特公 昭8-27290
- 47) クラレ, Can. P 909, 258(1972)
- 48) 中村征四郎,触媒, **15**, 35 (1973)
- 49) 三菱化成,日特開 昭50-129, 昭50-514.