

# 沈殿法によるリン酸アルミニウム触媒の調製と その *n*-ブタノール脱水反応活性\*

伊藤英信\*\*

吉田正敏\*\*

多田旭男\*\*

(昭和51年9月21日受理)

## Preparation of Aluminum Phosphate by Precipitation Method and its Catalytic Activity in *n*-Butanol Dehydration

Hidenobu ITOH, Masatoshi YOSHIDA  
and Akio TADA

The circumstances in the preparation of aluminum phosphate catalyst which control the properties of the catalyst have been investigated for the phosphate prepared from a solution of aluminum salt and phosphoric acid by addition of ammonia. Surface area, acidity, and catalytic activity have been used to characterize the catalyst. The rate of addition of ammonia, final pH, washing of precipitate, temperature of heat-treatment, and kind of aluminum salt were found to affect the nature of the resulting catalyst. Aluminum phosphates obtained from nitrate and chloride (N- and C-Al-phosphate) had higher total acid amounts and larger surface areas than aluminum phosphate obtained from sulfate (S-Al-phosphate), but the latter showed higher catalytic activity than the former. The former catalyzed the dehydration of *n*-butanol to form ether rather than olefin, while the latter catalyzed selectively to form olefin. For the former, the 1-butene content and the ratio of *cis*- to *trans*-2-butene were higher than the equilibrium values; whereas for the latter, there was a clear trend toward a decrease in 1-butene and an increase in the 2-butene isomers as the conversion increased. The effects of final pH and washing were remarkable for S-Al-phosphate.

### 1. 緒 言

リン酸アルミニウムは単独で、あるいは他の成分との混合物の形で触媒に用いられる。また、その調製法は数多く知られているが、その大半をいわゆる沈殿法が占めている。

\* 昭和46年8月 日本化学会北海道支部、日本分析化学会北海道支部共催1971年夏季研究発表会にて一部講演

\*\* 北見工業大学工業化学科

触媒作用は触媒の調製法と密接な関係を有するので、より優れた触媒を製造するためには調製法を構成する諸条件、諸操作の触媒物性、触媒作用に対する効果、意味を明らかにしておく必要がある。沈殿法でより高活性なアルミナ触媒<sup>1)</sup>やトリヤ触媒<sup>2)</sup>を得るための要件に関する研究は数多くなされているが、リン酸アルミニウム触媒に関する研究は極めて少ない。Kearby<sup>3)</sup>は塩化アルミニウムとリン酸の混合溶液に作用させるべき試薬、沈殿完成時 pH、沈殿の洗浄法等がリン酸アルミニウムの物性および触媒活性に対して影響を与えると報告しているが、酸量、酸強度分布および選択性に対する効果の検討は不十分である。

そこで本報ではアルミニウム塩とリン酸の混合溶液にアンモニア水を添加してリン酸アルミニウムを調製する際、添加速度、アルミニウム塩の種類、沈殿完成時 pH、沈殿の洗浄法、熱処理温度が触媒の表面性質(酸量、酸強度分布、比表面積)、活性、選択性に対しいかなる効果意味をもつかを検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 リン酸アルミニウムの調製法

リン酸にそれと等モル量のアルミニウムイオンを含む溶液を混ぜる。この混合溶液に10%アンモニア水を所定 pH に達するまで加え、生成した沈殿を三等分する。一部はそのまま90°Cで24時間乾燥後、また他はそれぞれ水、アルコールで洗浄し、同条件下で乾燥後、真空デシケーター中に保存し、諸測定の際にはその都度熱処理した。

触媒原料および調製条件の詳細は次の通りである。

アルミニウム塩；硝酸アルミニウム9水塩、塩化アルミニウム6水塩、硫酸アルミニウム18水塩。

アンモニア水添加速度；0.1 ml/min, 9 ml/min。

沈殿完成時 pH (以下終点 pH と記す)；5, 6.5, 7, 8, 9。

洗浄処理；水洗浄の場合にはろ液中に硝酸イオン、塩素イオン、硫酸イオンのいずれか、およびアンモニウムイオン、リン酸イオンが認められなくなるまで洗浄する。なお各イオンの検出は常法によった。アルコール洗浄(イソプロパノールを使用)の場合にはソックスレー抽出器を用い、24時間洗浄した。

熱 処 理；150~700°C の間の温度下、空气中で3時間熱処理した。

### 2.2 表面積測定

表面積測定は BET 法で行なった。なお測定前に試料を $10^{-4}$  mmHg 以上、250°C で30分排気した。

### 2.3 酸量、酸強度測定

ハメット指示薬を用いるアミン滴定法によって測定した。測定法は既報<sup>4)</sup>の通りである。

## 2.4 反応と分析

*n*-ブタノール脱水反応は固定床流通型反応装置を用いて行なった。反応温度は 270°C, 粒径 16~30 メッシュの触媒を 0.5~8 ml 用い, GHSV を 150~20000 (hr<sup>-1</sup>) (NTP 基準) に変化させた。ただし, 調製法の異なるリン酸アルミニウムの活性を比較する場合には, 触媒を 6 ml 用い, GHSV=367 (hr<sup>-1</sup>) を基準とした。反応開始後 30 分間, 反応管流出物を水冷により液化する成分と液化しない成分とに分けて捕集し, 生成物を IR, NMR で確認した後, ガスクロマトグラフで分析した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 リン酸アルミニウムの表面性質

#### 3.1.1 アンモニア水添加速度の影響

表 1 は比表面積, カサ密度, 酸量に対する添加速度の影響を示したものである。これらの結果をみると, 添加速度はできるだけ小さい方が良いと判断される。そこで以下, 種々の調製条件の影響を調べる場合には 0.1 ml/min の速度を採用した。

表 1 アンモニア添加速度の表面積, カサ密度, 酸量に対する影響

Table 1. Effect of rate of addition of ammonia on surface area, bulk density, and acid amount

Catalyst <sup>a)</sup>	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Bulk density (g/ml)	Acid amount					
			$(H_0 \leq 1.5)$		$(H_0 \leq -3.0)$		$(H_0 \leq -5.6)$	
			(meq/m <sup>2</sup> )	(meq/ml)	(meq/m <sup>2</sup> )	(meq/ml)	(meq/m <sup>2</sup> )	(meq/ml)
N-7-400	213	0.22	$3.90 \times 10^{-3}$	0.18	$3.62 \times 10^{-3}$	0.17	$3.72 \times 10^{-3}$	0.17
N*-7-400	175	0.27	3.14	//	3.10	//	3.10	//
C-7-400	202	0.30	4.96	//	3.84	//	3.91	//
C*-7-400	167	0.27	3.47	//	3.28	//	3.17	//

\* NH<sub>4</sub>OH was added at 9 ml/min

a): 400 shows temperature of heat-treatment

#### 3.1.2 アルミニウム塩の種類および洗浄処理の影響

アルミニウム塩から出発してリン酸アルミニウムをつくる場合, 付随する陰イオンが触媒に残存すると表面性質に対して何らかの影響を与える可能性がある。図 1 はそれぞれ硫酸塩, 塩化物, 硝酸塩を用い, 未洗浄のまま, あるいは洗浄後種々温度で熱処理したリン酸アルミニウムの  $H_0 \leq 1.5$  の酸量 (meq/g) を示したものである。終点 pH, 熱処理温度が共に同じ触媒の酸量を比較すると, 未洗浄の場合には塩化物から調製した触媒 (以下 C- と略記する) が最も多く, 以下, 硝酸塩から調製した触媒 (以下 N- と略記する), 硫酸塩から調製した触媒 (以下 S- と略記する) の順である。一方, 洗浄した場合, C-, N- では水, アルコールのいずれを用いても未洗浄の場合より酸量 (meq/g) が減少するが, S- では未洗浄の場合より増加し, 水がより効果的である。表 2 は比表面積, カサ密度, 酸量 (meq/m<sup>2</sup>, meq/ml) に対するアルミニウム塩

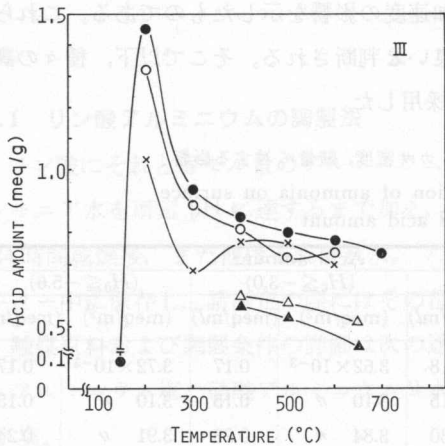
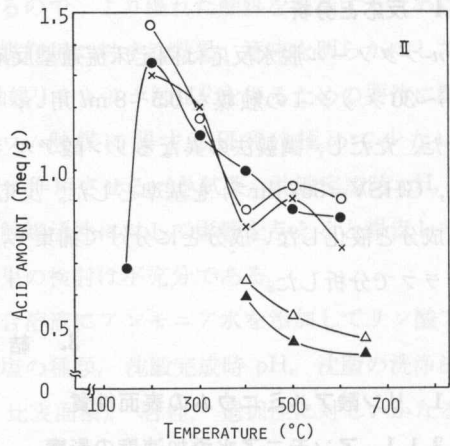
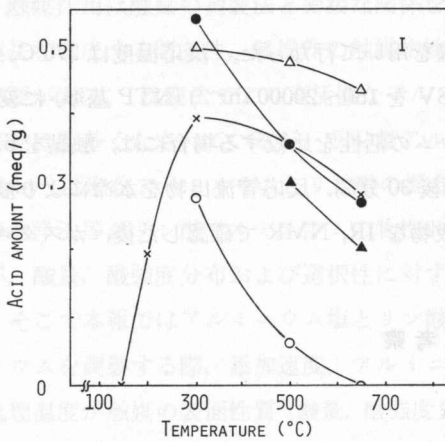


図1 種々の条件下で調整したリン酸アルミニウムの  $H_0 \leq 1.5$  の酸量と熱処理温度との関係

Fig. 1 Acid amount at  $H_0 \leq 1.5$  vs. temperature of heat-treatment for aluminum phosphates prepared under various conditions.

I ○: S-5, ●: S-7, ×: S-9, △: S-9-W, ▲: S-9-A

II ○: C-5, ●: C-7, ×: C-9, △: C-7-W, ▲: C-7-A

III ○: N-5, ●: N-7, ×: N-9, △: N-7-W, ▲: N-7-A

\* S-5, C-5, and N-5 show catalysss obtained from sulfate, chloride, and nitrate, respectively, and final pH 5.

\* -W and -A show washing in water and 2-PrOH.

表2 Al塩の種類, 洗浄の表面積, カサ密度, 酸量に対する影響  
Table 2. Effects of kind of Al salt and washing on surface area, bulk density, and acid amount

Catalyst	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Bulk density (g/ml)	Acid amount					
			$(H_0 \leq 1.5)$		$(H_0 \leq -3.0)$		$(H_0 \leq -5.6)$	
			(meq/m <sup>2</sup> )	(meq/ml)	(meq/m <sup>2</sup> )	(meq/ml)	(meq/m <sup>2</sup> )	(meq/ml)
S-9-500	72	0.33	$5.14 \times 10^{-3}$	0.12	$4.82 \times 10^{-3}$	0.11	$4.65 \times 10^{-3}$	0.11
S-9-W-500	33	0.21	$1.42 \times 10^{-2}$	0.10	2.48	0.02	1.91	0.01
S-9-A-500	52	0.33	$5.39 \times 10^{-3}$	0.09	5.25	0.09	5.22	0.09
N-7-400	213	0.22	3.90	0.18	3.62	0.17	3.72	0.17
N-7-W-400	217	0.33	2.78	0.20	2.76	0.20	2.67	0.19
N-7-A-400	343	0.21	1.60	0.12	1.56	0.11	1.54	0.11
C-7-400	202	0.30	4.96	0.30	3.84	0.23	3.91	0.24
C-7-W-400	186	0.33	3.22	0.20	3.03	0.19	2.90	0.18
C-7-A-400	200	0.21	2.90	0.12	2.84	0.12	2.80	0.12

の種類, 洗浄処理の効果を示したものである。N-7-W-400 以外の触媒では洗浄により単位容積当たり酸量が減少する傾向が認められる。S-9-W-500 では  $H_0 \leq 1.5$  の酸量 (meq/ml) があまり変化しないが,  $H_0 \leq -3.0$ ,  $H_0 \leq -5.6$  の酸量 (meq/ml) は急激に減少する。これは水洗浄により酸強度分布も影響を受けることを意味する。N-, C- の場合, 比表面積は原料の相違や洗浄の有無により幾分違うが, ほぼ等しく  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  前後である。一方, S- では洗浄により比表面積が減少し, おおむね C-, N- の半分以下である。

硫酸アルミニウムから出発してアルミナ触媒を調製する場合, 沈殿を蒸留水で数回洗っても乾燥後に硫酸イオンが  $0.32 \text{ wt}\%$  残存し,  $650^\circ\text{C}$  までの加熱ではこの含量が変化しない<sup>5)</sup> ことから推定すると, S- の場合, 洗浄しても硫酸イオンの残存は避けられず, N-, C- とは異なった表面性質を有するものと考えられる。

### 3.3.1 終点 pH の影響

図1において, 酸量に対する pH の影響を検討すると, N-, S- では熱処理温度によらず pH 7 で酸量が最も多いが, C- では規則性が認められない。また, 比表面積は N-, C- の場合 pH 7 がより大きくなるにつれて減少するが, S- の場合増加する傾向が認められ, カサ密度は一般に pH 7 が最も小さい (図略)。

### 3.1.4 熱処理温度の影響

熱処理により陰イオンのアンモニウム塩や水が除かれたり, シンターリング, 結晶化が進行したりすると考えられる。図1より N-, C- では  $200^\circ\text{C}$  付近, S- では  $300^\circ\text{C}$  付近で酸量 (meq/g) が最大となり, それ以上の温度領域では温度の上昇とともに減少することがわかる。

単位表面積当たり酸量, 単位容積当たり酸量も熱処理温度の上昇につれて減少する傾向が認められるが, 酸強度分布に対する熱処理温度の著しい影響はない (図略)。また, 比表面積は C-6.5, N-7 の場合熱処理温度が高くなってもあまり変化しないが, S-9 の場合  $500^\circ\text{C}$  以上で激減 (S-9-600 では  $38 \text{ m}^2/\text{g}$ ) する (図略)。

## 3.2 *n*-ブタノール脱水反応

### 3.2.1 反応生成物

脱水反応の結果, *n*-ブテン類 (以下ブテンと略記する) とジ-*n*-ブチルエーテル (以下エーテルと略記する) が生成した。生成物の割合は触媒により, 接触時間により変化する。図2~5に代表例を示した。S-9-500 では接触時間に無関係にブテンがエーテルより多く生成するのに対して C-7-400 では接触時間が短いとエーテルを優先的に生成し, 長くなるにつれて逆転する。また, S-9-500 の場合, 転化率が大きくなるにつれてブテン組成は平衡組成<sup>6)</sup> に近づくが, C-7-400 の場合は1-ブテン/2-ブテンモル比 (以下1-/2- と略記する) が大きくなる傾向が認められる。

これらの結果を総合すると, 転化率によらずエーテルよりもブテンを優先的に生成する触媒は, 比較的転化率の低い段階でエーテルをブテンより多く生成する触媒より活性 (同一触媒

容積当たりの転化率の意)が高く、また一般に前者は平衡組成に近いブテンを生成し、後者は非平衡組成のブテンを生成する傾向があると言える。したがって、すべての触媒について生成物の収率～接触時間、ブテン組成～転化率の関係を調べなくても一定 GHSV における活性、選択性より触媒の調製条件の効果を検討できる。

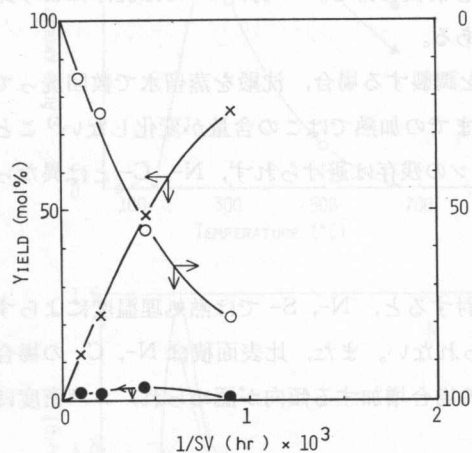


図2 S-9-500の収率、転化率と接触時間との関係

Fig. 2 Yield and conversion vs. contact time for S-9-500.

● : *n*-butyl ether, × : *n*-butenes

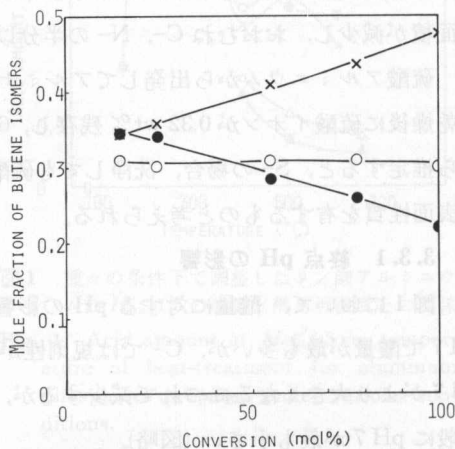


図3 S-9-500のブデン異性体分布と転化率との関係

Fig. 3 Distribution of butene isomers over S-9-500 vs. conversion.

● : 1-butene, ○ : *cis*-2-butene, × : *trans*-2-butene

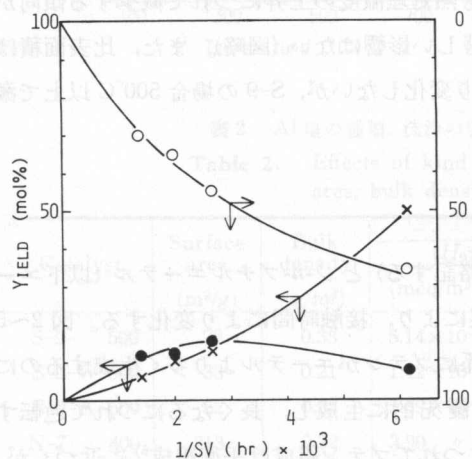


図4 C-7-400の収率、転化率と接触時間との関係

Fig. 4 Yield and conversion vs. contact time for C-7-400.

● : *n*-butyl ether, × : *n*-butenes

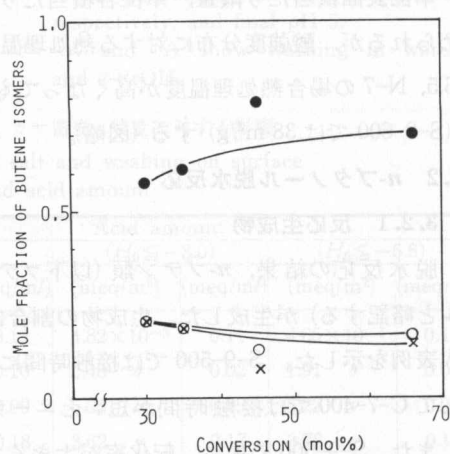


図5 C-7-400のブデン異性体分布と転化率との関係

Fig. 5 Distribution of butene isomers over C-7-400 vs. conversion.

● : 1-butene, ○ : *cis*-2-butene, × : *trans*-2-butene

表3 Al 塩の種類, 洗浄, アンモニア添加速度の触媒活性, 選択性に対する影響

Table 3. Effects of kind of Al salt, washing, and rate of addition of ammonia on catalytic activity and selectivity

Catalyst	Conversion (mol %)	Yield of products (mol %)		Distribution of butene isomers (mol %)			Ratio	
		Ether	Butene	1-	<i>trans</i> -	<i>cis</i> -	1- to 2-	<i>cis</i> - to <i>trans</i> -
S-9- 500	100.0	0	100.0	22.1	47.8	30.1	0.28	0.63
S-9- W-500	12.4	3.6	5.2	56.0	19.4	24.6	1.27	1.27
S-9- A-500	100.0	0	100.0	22.1	49.7	28.2	0.28	0.57
N-7- 400	41.2	10.1	21.0	62.6	17.9	19.5	1.67	1.09
N*-7- 400	34.2	9.3	15.6	83.7	6.2	10.1	5.13	1.63
N-7- W-400	46.2	12.4	21.4	34.8	35.0	30.2	0.53	0.86
N-7- A-400	28.9	10.7	7.5	33.7	33.9	32.4	0.51	0.96
C-7- 400	44.8	15.8	13.2	79.1	8.1	12.8	3.78	1.58
C*-7- 400	35.3	11.0	13.3	37.1	31.9	30.7	0.60	0.96
C-7- W-400	40.2	9.4	21.4	64.4	18.8	16.8	1.81	0.89
C-7- A-400	25.9	8.5	8.9	33.0	39.0	28.0	0.49	0.72
Equilibrium value <sup>a)</sup>				17	50	33	0.20	0.66

\* NH<sub>4</sub>OH was added at 9 ml/min

a): Ref. 6)

### 3.2.2 アンモニア水添加速度の影響

表3において N-7-400 と N\*-7-400, C-7-400 と C\*-7-400 を比較し, 添加速度の効果を検討する。活性は添加速度が小さいほど高くなるが, 選択性はエーテルがブテンよりも優先的に生成し, ブテン異性体組成における 1-/2-, *cis*-2-/*trans*-2- が平衡組成よりも大きい点においてほぼ同じと考えられる。

### 3.2.3 アルミニウム塩の種類および洗浄処理の影響

表3の N-7-400, C-7-400, S-9-500 を比較する。活性は S-9-500 > C-7-400 > N-7-400 の順である。N-7-400 と C-7-400 の選択性は類似しているが, S-9-500 はこれらと異なる。すなわち, N-7-400, C-7-400 では分子間脱水反応が分子内脱水反応よりも優先的に起こるのに対し, S-9-500 では分子内脱水反応のみが起こり, また前二者のブテン組成は非平衡組成であるが後者のそれはほぼ平衡組成である。

次に N-7, C-7, S-9 の各グループ内の触媒の活性, 選択性を比較し, 洗浄効果を検討したい。S-ではアルコール洗浄しても未洗浄と同じ結果を与えるが, 水洗浄すると活性が減り, 選択性も変化する。N-, C-では水洗浄により活性はあまり変化しないがアルコール洗浄すると活性が減る。選択性をみると, エーテルとブテンの割合はあまり変化しないが, ブテン組成は影響を受ける。S-9-500 と S-9-A-500 の活性および選択性がほぼ同じであることは硫酸アンモニウムがエタノールに微溶であるように, 硫酸イオンあるいはその化合物のアルコールに対

する溶解度が小さいためにアルコール洗浄の効果はほとんどなく、未洗浄と変わらないことに起因すると考えられる。このことは表2において、S-9-500とS-9-A-500のカサ密度、単位表面積当たり酸量、単位容積当たり酸量がよく似ていることによって裏付けられる。

### 3.2.4 終点 pH の影響

N-, C- のグループの触媒の場合、活性、選択性に対する顕著な pH 効果は認められないが、S- グループの触媒の場合、pH が大きくなるにつれて活性が増し、分子間脱水よりも分子内脱水反応が有利になり、生成ブテンは平衡組成に近づく傾向が認められた。

### 3.2.5 熱処理温度の影響

表4において、活性、選択性に対する熱処理温度の影響を検討すると、一般に熱処理温度が高くなるにつれ活性は減少するが、S-9とC-6.5、N-7との選択性が接近するような傾向は認められず、選択性に対する影響は小さいと考えられる。

表4 熱処理温度の触媒活性、選択性に対する影響

Table 4. Effect of temperature of heat-treatment on catalytic activity and selectivity

Catalyst	Conversion (mol %)	Yield of products (mol %)		Distribution of butene isomers (mol %)			Ratio	
		Ether	Butene	1-	<i>trans</i> -	<i>cis</i> -	1- to 2-	<i>cis</i> - to <i>trans</i> -
S-9- 300	100.0	0	100.0	29.9	39.0	31.1	0.43	0.80
S-9- 500	100.0	0	100.0	22.1	47.8	30.1	0.28	0.63
S-9- 600	100.0	0	100.0	27.2	43.0	29.8	0.37	0.69
N-7- 300	44.7	12.3	20.1	62.6	17.2	20.2	1.67	1.17
N-7- 400	41.2	10.1	21.0	62.6	17.9	19.5	1.67	1.09
C-6.5-300	47.6	13.0	21.6	54.0	20.2	25.8	1.17	1.28
C-6.5-400	48.1	15.5	17.1	74.2	8.2	17.6	2.88	2.14
C-6.5-600	39.6	12.7	14.2	52.5	19.9	27.6	1.10	1.39
Equilibrium value <sup>a)</sup>				17	50	33	0.20	0.66

a): Ref. 6)

### 3.3 表面性質、活性、選択性と触媒調製法との関係

リン酸アルミニウム触媒の調製条件が触媒にいかなる表面性質を付与し、活性および選択性にどんな影響を与えるのかを総合的に検討する。一般に沈殿法で触媒を調製する場合、「表面積および気孔構造からして触媒活性の高いようなフロック状沈殿を作るようにし、しかもその沈殿がろ過、水洗、および乾燥がしにくくなく、その上触媒毒となるような好ましくない成分が吸着されて混入して残ることができるだけ少ないようにするを要する。<sup>7)</sup>」とされている。沈殿法でリン酸アルミニウムを調製する場合、硝酸塩や塩化物を用いると pH 3 付近で溶液全体が凝結してゲル化するが、硫酸塩を用いると少し凝結した沈殿が得られる。このような沈殿の形態は、外見上アンモニア水添加速度、終点 pH の影響を受けず、アルミニウム塩の種類



みに依存する。

アンモニア水を徐々に添加すると表面積の大きい、活性の高い触媒が得られるが、これは沈澱剤を徐々に加えると微細沈澱粒子が生成せず、均一な粒子分布が得られる<sup>8)</sup>ためと考えられる。

生成した沈澱を、ろ液中に陰イオンが認められなくなるまで水洗するところ過が困難になったが、これは凝結剤として働いているイオンまでが除去され、沈澱の一部が解膠するためと考えられる。しかし、N<sup>-</sup>、C<sup>-</sup>では水洗により表面積があまり変化せず、活性もほぼ不変であり、ブテン組成が若干影響を受ける程度である。一方、S<sup>-</sup>では水洗により表面積、活性が減少し、ブテン、エーテルの生成比、ブテン組成が大幅に変化する。これは乾燥、熱処理の過程で触媒の構造が決定されてゆく際、特に硫酸イオンが重要な役割を果たすことを示唆する。

N<sup>-</sup>、C<sup>-</sup>ではアルコール洗浄により単位容積当たり酸量が減り、活性が減少するが、S<sup>-</sup>ではあまり影響を受けない。

終点 pH は生成沈澱のフロック性、凝固に関係するだけでなく、アルミニウム塩に付随する陰イオンがリン酸アルミニウムにどんな形で残留するかに関係する。すなわち、pH が 7 より大きく、アンモニウムイオンが十分に存在すれば、陰イオンはアンモニウム塩の形で存在するが、pH が 7 以下でアンモニウムイオンが不足の場合、過剰に存在する陰イオンはそのまま存在する可能性がある。N<sup>-</sup>、C<sup>-</sup>の場合、表面積は pH 6.5 付近で最大となるが、酸量 (meq/m<sup>2</sup>, meq/ml) に対する pH 効果に規則性がなく、活性、選択性に対する効果も著しくない。しかし、S<sup>-</sup>の場合 pH が増すにつれて表面積、酸量 (meq/ml) が増し、活性も増加する。

アンモニウムイオンが充分存在するならば、乾燥の段階で陰イオンはアンモニウム塩となり、必要な温度を与えると分解、昇華、蒸発により除去されると考えられる。よって、アンモニウム塩がリン酸アルミニウムの酸性発現、活性、選択性に重要な影響を与えるならば、アンモニウム塩が除かれる温度で熱処理した触媒とそれより低い温度で熱処理した触媒を比較することにより、その効果を知ることができる。塩化アンモニウムは 337.8°C で昇華し、硝酸アンモニウムは約 220°C で分解し、硫酸アンモニウムは 490°C で蒸発するので、表 4 において、C-6.5-300 と C-6.5-400、S-9-300 と S-9-500 を比較すると、活性、選択性にあまり差異が認められない。したがって、アンモニウム塩として残留しても触媒作用に著しい影響を与えないと考えられる。また、一般に熱処理温度が高くなるにつれて酸量 (meq/ml)、表面積、活性が減少するが、これはシンターリングに起因するものであろう。

以上を総合すると、硫酸塩を原料とした場合硫酸イオンはいかなる処理をしてもある程度残存し、その一部は硝酸塩や塩化物から得た触媒の構造とは違った特別な構造を形成する役割を演じ、残部は終点 pH により、イオンのままかあるいはアンモニウム塩の形で残存する。そして水洗により特別な構造が壊されたり、pH < 7 では硫酸イオンがあるためにシンターリングが促進され<sup>5)</sup>たりして活性が減ると考えられる。

引用文献

- 1) 触媒学会編：“元素別触媒便覧”，地人書館（1962）p. 27.
- 2) W. S. Brey, Jr., B. H. Davis, P. G. Schmidt and C. G. Moreland: *J. Catal.*, **3**, 303 (1964).
- 3) K. Kearby: “Actes Deuxieme Congr. Intern. Catalyse, Paris, 1960, Vol. 2”, Editions Technip, Paris (1961) p. 2567.
- 4) 多田旭男, 山本靖夫, 伊藤光臣, 鈴木 章: 工化, **73**, 1069 (1970).
- 5) S. J. Gregg and K. H. Wheatley: *J. Chem. Soc.*, 3804 (1955)
- 6) H. H. Voge and N. C. May: *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 550 (1946).
- 7) 浅岡忠知: “応用触媒化学”, 三共出版 (1969) p. 163.
- 8) 触媒学会編：“触媒実験マニュアル”, 榎書店 (1971) p. 325.