論文

トルエンの接触酸化脱水素二量化反応における $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 触媒の形態変化*

劉 懷 徳**, 河 合 是**, 山 崎 康 男**

Change of Structures of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ Catalysts in Toluene Oxidative Dehydrodimerization*

by Kindtoken Hwai-Der Liu**, Tadashi Kawai** and Yasuo Yamazaki**

Summary : Structures of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ catalysts consisting of various Bi/Sn atomic ratio were investigated by means of X-ray diffraction analysis. The binary mixture of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ was converted to $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7+\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, or $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7+\text{SnO}_2$ according to their atomic ratio during calcination. $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ in these catalysts was converted to SnO_2 , $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, and $\text{Bi}_{12}\text{SnO}_{20}$ during the course of toluene oxidation.

Catalytic activity of these catalysts for oxidative dehydrodimerization of toluene to bibenzyl and stilbene was determined in the temperature range 500~600°C using a conventional flow system with the fixed bed at the atmospheric pressure. A correlation between the catalytic activity and structures of these catalysts was made subsequently, combined with some reduction tests of these catalysts with toluene. It is suggested that $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ is the main active and selective component at 500°C, while $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, and $\text{Bi}_{12}\text{SnO}_{20}$ are active and selective at 600°C. The lattice oxygen combined with bismuth plays a role in the oxidation of toluene to dehydrodimer, and SnO_2 , as an oxygen-activating component, in the reoxidation of reduced bismuth.

1 緒 言

プロピレンやイソブテンの接触酸化脱水素二量化によるベンゼン、 α -キシレンの生成はアリル型酸化の反応として興味がある^{1)~3)}。これについては清山らによって解説されている⁴⁾。

著者らはこの反応をベンジル型酸化に適用し、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 触媒によるトルエンの酸化を試み、比較的好選択率でビベンジルおよびスチルベンを得た^{5), 6)}。

本報においてはトルエンの酸化二量化に対する $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 触媒の作用について研究し、この触媒が複合酸化物として作用し、かつその化合形態が反応時間の経過とともに変化していくことを明らかにしたので報告する。

2 実 験

2.1 触 媒

触媒は市販の試薬一級 Bi_2O_3 および SnO_2 を所定の割合で混合し、10 wt% の粘結剤アビセルを加えて混練法により調製した。110°C、12 時間乾燥したのち、空気ふん囲気中 550~700°C、1~6 時間焼成した。焼成後の触媒の表面積は液体窒素温度で BET 法によって測定した。

2.2 試 薬

* 昭和 51 年 11 月 10 日受理

** 東京都立大学工学部工業化学科 (158 東京都世田谷区深沢 2-1-1)
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology,
Tokyo Metropolitan University (2-1-1, Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo 158)

市販の特級トルエン (純度 99.95%) をそのまま反応原料として使用した。市販のボンベづめの酸素、窒素および空気はシリカゲルで乾燥してから反応に使用した。

2.3 反応装置および操作法

反応は通常の常圧固定床流通系反応装置を用い、500~600°C で行った。反応管として長さ 500 mm、内径 15 mm、中心に熱電対保護管をそう入してある石英管を用いた。反応に使用した触媒量は 3.0 g で、触媒層は同重量の石英チップで希釈した。触媒層の上下に石英チップを充てんした。

触媒を充てんした反応管を窒素気流中所定温度で約 30 分処理した後、トルエンを定量ポンプによって反応管の上部に送入し、予熱部で気化させてから触媒層を通過させた。窒素、酸素あるいは空気は流量計を通して反応管の上部に送入した。

反応生成物は寒剤で冷却捕集し、非凝縮ガスは定量後系外に放出した。

2.4 分 析

分析は主としてガスクロマトグラフィーによった。Apiezon Grease L カラム (3 m, 80~230°C) および PEG 20 M カラム (3 m, 70~230°C) を液状生成物の分析に用いた。ガス状生成物は Molecular Sieve 5 A カラム (3 m, 20°C) および Porapak Q カラム (3 m, 20°C) によって分析した。安息香酸などの酸性物質の生成量は 0.01 N NaOH 溶液によって抽出分離した後、過剰のアルカリを定量して求めた。生成物の選択率は炭素基準で算出した。

2.5 X 線 分 析

触媒の化合形態は対陰極として Cu を使い、粉末法によって X 線回折測定を行った。測定条件は室温、35 kV、15 mA であった。

3 結果と考察

3.1 各種組成の Bi_2O_3 - SnO_2 触媒の活性と選択性

種々の混合割合の Bi_2O_3 - SnO_2 混合物を 700°C で 6 時間焼成し、これらの触媒によるトルエンの酸化脱水素二量化反応を 500°C で行った。結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Activity of Bi_2O_3 - SnO_2 Catalysts for Oxidative Dehydrodimerization of Toluene

トルエン転化率、脱水素二量体 (ビベンジル+スチルベン) 選択率ともに Bi_2O_3 含有量の増加とともに増大し、 Bi_2O_3 含有率 33 mol% ($\text{Bi}:\text{Sn}$ 原子比 1) の付近で極大を示し、以下 Bi_2O_3 含有量の増加とともに減少する。この傾向は大段ら²⁾によって検討された Bi_2O_3 - SnO_2 触媒によるイソブテンの酸化脱水素二量化反応における生成 *p*-キシレン選択率と $\text{Bi}:\text{Sn}$ 原子比の関係に類似している。

スチルベンとビベンジルの生成比は Fig. 2 に示すように Bi_2O_3 含有量の増加とともに減少した。このことは SnO_2 がビベンジルのスチルベンへの酸化脱水素³⁾に対し主要な役割を果たしていると思われる。

Table 1 Surface Area of Bi_2O_3 - SnO_2 Catalysts

Composition $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ (mol %)	Surface Area* (m^2/g)
0	8.8
7.7	11.6
20	5.2
33.3	1.9
50	1.3
75	1.0
100	0.9

* 700°C , 6 hr - Calcined.

Fig. 2 Effect of Bi_2O_3 Content on the Production Ratio of Toluene Dehydrodimers

各種混合割合の Bi_2O_3 - SnO_2 触媒の表面積は Table 1 に示すように、いずれもそれ程大きな値ではなく、 Bi_2O_3 含有率 7.7 mol% 付近に極大値をもち、 Bi_2O_3 の増加とともに著しく減少している。このことと Fig. 1 の結果から転化率、選択率と表面積の間には直接的な関係はないと考えられる。

3.2 焼成 Bi_2O_3 - SnO_2 混合物の化合形態

$\text{Bi}:\text{Sn}$ 原子比 1 の触媒の活性および選択性が極大値を示す理由を明らかにするため、 700°C で 6 時間焼成した各種混合割合の Bi_2O_3 - SnO_2 混合物の形態を X 線回折法により分析した。結果の一例を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 The X-ray Diffraction Patterns of Bi_2O_3 - SnO_2 Catalysts

SnO_2 および α - Bi_2O_3 はそれぞれ $2\theta=26.7^\circ$ および 27.3° に強い回折線を示す。一方 Bi_2O_3 含有率 33 mol% のものの X 線回折には $2\theta=28.9^\circ$ に SnO_2 および α - Bi_2O_3 にはない強い回折線が現れ、 SnO_2 および α - Bi_2O_3 に特有の回折線はなくなっている。この混合物の回折パターンを ASTM X-ray Powder Data File に対応させると $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ のそれに一致した⁷⁾。すなわち SnO_2 と Bi_2O_3 を $\text{Bi}:\text{Sn}$ 原子比 1 の割合で混合し、これを 700°C で 6 時間焼成することにより $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が生成することがわかった。

Bi_2O_3 含有率が 33 mol% 以下の混合物 (たとえば 20 mol%) では $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と SnO_2 の回折パターンが、同含有率が 33 mol% 以上の混合物 (たとえば 50 mol%) では $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と α - Bi_2O_3 の回折パターンが認められた。したがって各種割合の混合物を焼成したものは $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ か、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と SnO_2 または α - Bi_2O_3 の混合物からなっていることがわかった。

Fig. 4 The Relative Intensity of $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Formed in Bi_2O_3 - SnO_2 Catalysts

それぞれの焼成物中の $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の含有率を回折線の強度から測定した結果は Fig. 4 のとおりである。

これと Fig. 1 に示した転化率, 選択率とはよく対応しており $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ がトルエンの酸化脱水素二量化反応の主な活性種であることを示唆している。

このことは次の事実によっても裏付けられる。すなわち Bi_2O_3 含有率 33 mol% の混合物を種々の温度で 1 時間焼成し, 焼成物中の $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の量を測定した。一方これらの焼成物を触媒としてトルエンの酸化脱水素二量化反応を行った。Fig. 5 に示すように $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 含有率の増加とともにトルエン転化率, 脱水素二量体選択率が增大している。

Fig. 5 Correlation between $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Content and Activity in Bi_2O_3 - SnO_2 ($\text{Bi}_2\text{O}_3=33.3$ mol%) Catalysts

3.3 トルエンの酸化脱水素二量化反応における $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 触媒の形態変化

Bi_2O_3 含有率 33.3 mol% の Bi_2O_3 - SnO_2 混合物を 700°C で 6 時間焼成してつくった $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ を触媒としてトルエンの酸化脱水素二量化を行い, 触媒の経時による形態変化, トルエン転化率, 脱水素二量体選択率の経時変化を調べた。

トルエンを 500°C で反応させた時の触媒の形態変化は Fig. 6 の通りである。

Fig. 6 Change of the X-ray Diffraction Patterns of $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Catalysts during the Reaction

すなわち反応後の触媒には $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の回折パターンのほかに SnO_2 , $\text{Bi}_{12}\text{Sn}_{20}\text{O}_{20}$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ のパターンが認められた。

これらの金属酸化物の変化量をそれぞれの酸化物に特有な回折線の強度から測定すると Table 2 の通りである。

$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ は反応中に SnO_2 , $\text{Bi}_{12}\text{Sn}_{20}\text{O}_{20}$, および $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ に変化している。特に反応温度 600°C においては 3 時間でその 90% が変化している。一方 SnO_2 などの金属酸化物の生成は反応時間の増大とともに増加している。ただし純粋な $\text{Bi}_{12}\text{Sn}_{20}\text{O}_{20}$ および $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ についての X 線回折を行っていないで, これらの酸化物の生成量の相対的な比較はできない。

一方トルエン転化率および脱水素二量体選択率の経時変化は

Table 2 Change of $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Catalyst during the Oxidative Dehydrodimerization of Toluene
Reaction Condition: Temperature, 500°C or 600°C ; W/F , 11 g-cat-hr/mol; $\text{N}_2:\text{O}_2:\text{Toluene}=8:2:5$

Reaction Time (hr)	Converted $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (%)		Relative Intensity of Diffraction Patterns *			
	at 500°C	at 600°C	SnO_2 at $2\theta = 33.9^\circ$	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ at $2\theta = 32.8^\circ$	$\text{Bi}_{12}\text{Sn}_{20}\text{O}_{20}$ at $2\theta = 31.8^\circ$	$\text{Bi}_{12}\text{Sn}_{20}\text{O}_{20} + \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ at $2\theta = 28.1^\circ$
1	15	69	0.76	0.43	0.31	0.40
3	—	91	0.81	0.77	0.67	0.82
6	—	93	0.89	0.79	0.77	0.83
12	35	94	1	1	1	1

*) Values at 600°C .

Fig. 7 Activity of $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Catalyst for Oxidative Dehydrodimerization of Toluene

Fig. 7 の通りである。

転化率、選択率ともにいずれの反応温度においても経時変化がない。特に 600°C の反応温度では主要な触媒活性種と考えている $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が 3 時間で 90% 消失しているにもかかわらず、転化率、選択率ともに反応初期と変わらず、むしろわずかながら上昇する傾向にある。

この現象は $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が変化して生成した $\text{Bi}_{12}\text{Sn}_{20}\text{O}_{20}$ や $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ もトルエンの酸化脱水素二量化に対して活性であると解釈すれば説明がつく。

Bi_2O_3 含有率の高い $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 混合物を触媒として反応させた場合には、 $\text{Bi}_{12}\text{Sn}_{20}\text{O}_{20}$ を多く含んだ触媒が得られるかも知れない。そこでまず種々の組成の $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 混合物を触媒として 550°C および 600°C において反応を行い、触媒原料組成と活性、選択性の関係を再度調べた。その結果を Fig. 8 に示す。

Fig. 8 Activity of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ Catalysts for Oxidative Dehydrodimerization of Toluene at 550~600°C

反応温度の上昇とともに転化率、選択率が上昇する。また 550°C において転化率、選択率が最高を示す組成は Bi_2O_3 含有率 67 mol%, 600°C におけるそれは 80 mol% であり、最高活性を示す触媒組成は反応温度の上昇とともに Bi_2O_3 含有率の多い方に移っている。このことは $\text{Bi}_{12}\text{Sn}_{20}\text{O}_{20}$ や $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ も活性種として作用し、それらの活性は $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ による反応よりもより高温において顕著になることを示唆するものであろう。

85.7 mol% の Bi_2O_3 を含む $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 混合物を 700°C で 6 時間焼成し、X 線回折により焼成物の化合形態を調べると $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ からなっていることがわかった。原料組成から $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の含有率は 13.9% となる。

この触媒によるトルエンの酸化脱水素二量化反応を 600°C で行い、転化率、選択率の経時変化、および触媒の形態変化を調べた。

Fig. 9 Activity of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Bi}_2\text{O}_3=85.7$ mol%) Catalyst for Oxidative Dehydrodimerization of Toluene

Table 3 Change of $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ in $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (11:1 molar ratio) Catalyst System during the Oxidative Dehydrodimerization of Toluene

Reaction Condition: Temperature, 600°C; $W/F=11\text{g-cat-hr/mol}$; $\text{N}_2:\text{O}_2:\text{Toluene}=8:2:5$

Reaction Time (hr)	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Content (%)	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Converted (%)
0	13.9	—
1	11.4	18
3	7.6	45
6	8.4	40
12	5.0	64

Fig. 9 に示すように転化率、選択率は $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 触媒による場合より若干増大し、これらの経時変化もほとんど認められなかった。

反応の進行とともに金属 Bi の析出が認められた。これは $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ のトルエンによる還元により生成したものと考えられる。経時による触媒の形態変化は $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ および金属 Bi の回折線が他の金属酸化物のそれと重なるため、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ および SnO_2 を除いては十分な知見が得られなかった。 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 含有量の経時変化は Table 3 のとおりである。

この結果を Table 2 と比較すると $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の変化量が著しく少なくなっていることがわかる。

これは反応系で次の変化を起こしているためと考えられる。

i) $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ は酸素存在下でトルエンを酸化し、脱水素二量体その他を生成し、それ自身は $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_{12}\text{Sn}_{20}\text{O}_{20}$, および SnO_2 になる。

ii) i) で生成した SnO_2 は $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ と反応して $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ を再生する。

この触媒は $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ に対して 11 倍 mol の $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ を

含んでいる。したがって反応の比較的初期段階においては $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の量が一定であると予想される。しかし実際には Table 3 に示すように $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の含有量は徐々に低下している。これは ii) の反応が遅いこと、 α - Bi_2O_3 がトルエンによって金属 Bi に還元されることによるものと考えられる。

3.4 トルエンの酸化脱水素二量化における Bi_2O_3 - SnO_2 触媒の活性種

Fig. 1 および 8 に示すように SnO_2 の酸化脱水素二量化活性は低い。一方 α - Bi_2O_3 の活性は低温 (500°C) においては低いが反応温度の上昇とともに著しく増大する。

また 700°C で焼成した SnO_2 と α - Bi_2O_3 を Bi : Sn 原子比 1 : 1 で物理的に混合した触媒の活性はそれぞれ単独金属酸化物の活性の和にほぼ等しい。一方 SnO_2 と Bi_2O_3 の混合物を焼成してつくった $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の活性は単独酸化物の活性よりも著しく高い。これは $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が酸化脱水素二量化反応の主たる活性種の一つであることを示す。

一方高温 (600°C) においては SnO_2 : Bi_2O_3 がほぼ 2 : 8 mol 比の触媒が最も活性が高い。このことは前節で述べたように γ - Bi_2O_3 または $\text{Bi}_{12}\text{SnO}_{20}$ が高温において主たる活性種になっていることを示す。

α - Bi_2O_3 触媒および $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 + \alpha$ - Bi_2O_3 からなる触媒による反応では、時間の経過とともに金属 Bi が析出する。この傾向は酸素非存在下において著しく、また活性も低下する。 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ による酸素非存在下の反応においても同じ傾向を示す。

これらのことからトルエンの酸化脱水素二量化に関与するのは Bi に結合している格子酸素であることを示す。 α - Bi_2O_3 触媒の酸素存在下高温における活性が著しく増大するのは析出した金属 Bi の再酸化が比較的早く起こるためと考えられる。

$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ または $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 + \text{SnO}_2$ 触媒による反応では金属 Bi の析出が認められない。これは SnO_2 が金属 Bi の再酸化に対して寄与しているためと考えられる。Fig. 4 からわかるように約 5 mol% の Bi_2O_3 を含む触媒の $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の含有量は、約 80 mol% の Bi_2O_3 を含む触媒の $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の含有量と同じであるが、 500°C における前者の活性は Fig. 1 に示したように後者がそれに対して 2.5~3 倍高い。このことも反応に対する SnO_2 の寄与を示している。

トルエンによる α - Bi_2O_3 や $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の還元は非常にはやく進行する。一方 SnO_2 の還元では低級不飽和酸化物または金属不飽和の存在は確認できなかった。これらはプロピレンによる

Bi_2O_3 の還元が容易に起こり、内部まで進行しているのに対し、 SnO_2 の還元が表面第一層でとまるという麻生らの研究結果と類似している¹⁰⁾。

一方、 SnO_2 は気相中の $^{18}\text{O}_2$ と 500°C で速やかに酸素交換反応を起こすことが知られている¹¹⁾。従って Bi_2O_3 - SnO_2 触媒において還元によって生成した金属 Bi の再酸化は、 SnO_2 に吸着され活性化された気相酸素が Bi 側に移行することによって起こるものと考えられる。

これらのことから SnO_2 は金属 Bi の再酸化のための活性酸素伝体となっていると考えられる。このような理由から SnO_2 含有量の少ない $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 + \alpha$ - Bi_2O_3 系触媒においては反応の時間経過とともに金属 Bi の析出が多くなるものと考えられる。

4 結 論

種々の混合比をもつ Bi_2O_3 - SnO_2 触媒のトルエン酸化脱水素二量化活性およびその化合形態を調べた。その結果、トルエンの酸化脱水素二量化に対して 500°C では $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が、 600°C では α - Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_{12}\text{SnO}_{20}$ 、および γ - Bi_2O_3 が主活性種であることがわかった。

なお還元反応などを合わせて調べた結果、以下の反応機構が推定された。トルエンが Bi に結合している格子酸素によって酸化脱水素され、ベンジル中間体を生じ、これが二量化してビベンジル、さらにスチルベンが生成する。また還元された Bi は SnO_2 によって活性化された気相酸素により再び酸化される。このような酸化還元機構で接触反応が進行する。

文 献

- 1) Sakamoto, T., Egashira, M., Seiyama, T., *J. Catalysis*, **18**, 407 (1970).
- 2) 大段, 小川, 梅村, 山田, 工化, **73**, 842 (1970).
- 3) Trimm, D.L., Doerr, L.A., *Chem. Commun.*, **1970**, 1303.
- 4) 清山, 宇田, 石油誌, **15**, (5), 346 (1972).
- 5) Liu, K.H.D., Masuda, A., Yamazaki, Y., *Tetrahedron Letters*, **1975**, 3007.
- 6) Liu, K.H.D., Yamazaki, Y., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **18**, (1), 45 (1976).
- 7) ASTM X-ray Powder Data File, No. 17-457.
- 8) *ibid.*, No. 17-805.
- 9) *ibid.*, No. 2-542.
- 10) 麻生, 中尾, 江頭, 山添, 清山, 触媒, **18**, (4) (第 39 回触媒討論会予稿集) 106 P (1976).
- 11) Winter, E.R.S., *J. Chem. Soc.*, A 2889 (1968).