オレフィンとアンモニアの反応に関する研究 (第8報)

スチレンとアンモニアの反応*

山内 健男** 松田 住雄** 中村 智明**

Studies on Reactions of Olefins with Ammonia (Part VIII)

Reactions of Styrene with Ammonia*

by Takeo Yamauchi,** Sumio Matsuda** and Toshiaki Nakamura**

Summary: By the reaction of styrene with ammonia over molybdena-, vanadium pentoxide-, wolfram trioxide- and chromia-activated alumina catalyst, benzonitrile, acetonitrile, benzene, toluene, ethylbenzene, and ammonium cyanide were obtained.

The order of the activity of catalysts estimated by benzonitrile yield was as follows:

molybdena- > vanadium pentoxide- > wolfram trioxide- > chromia-activated alumina.

The relation between the products and variables of reaction was determined on molybdena-activated alumina.

Good results were not obtained with nickel or cobalt catalysts, although benzonitrile, benzene, toluene, ethylbenzene, and ammonium cyanide were obtained.

芳香族炭化水素とアンモニアの反応についてはすでに Wm. I. Denton らにより報告されている¹⁾。すなわちトルエンの場合酸化モリブデン-アルミナを触媒とし 995°F, 液空間速度 3.11, アンモニア: トルエン=2.3:1(モル比)の条件により 6.8% 収率でベンゾニトリルを得ている。またキシレンより 7.2% 収率でトルニトリルを, トリメチルベンゼンより 8.6% 収率でキシロニトリルを得ることを報告している。しかしスチレンについてはトルエンと同様にベンゾニトリルを得ると述べているのみで詳細は明らかでない。

著者らはすでにコバルト²⁾ またはニッケル³⁾ 触媒およびモリブデンなどの金属硫化物触媒を用い⁴⁾, エチレン, プロピレン, ブチレンなどの脂肪族オレフィンとアンモニアの反応について報告した。この一連の研究の一端として本報にはニッケル, コバルト触媒, モリブデン, タングステン, バナジウムなどの酸化物触媒を用い, スチレンとアンモニアの反応を行ない, 触媒の比較, 反応生成物, 反応条件, 脂肪族オレフィンの場合との比較などについて検討した結果について報告する。

実 験

1. 装 置

前報⁵⁾ と同様の装置により行なった。

2. 試 料

スチレンは市販品を用いた。

3. 触 媒

(i) コバルト-マグネシア-ケイソウ土 (Co-MgO-K.G.)²⁾

(ii) ニッケル-マグネシア-ケイソウ土 (Ni-MgO-K.G.)³⁾

(iii) コバルト-マグネシア-トリア-ケイソウ土 (Co-MgO-ThO₂-K.G.)²⁾ 以上は前報記載のようにして調製した。

(iv) コバルト-シリカ (Co-SiO₂)

硝酸コバルト水溶液に粒状シリカゲルを浸セキし, 蒸発乾固し, 400°C で数 hr 焼成後, 380°C 前後で水素気流中で還元し, 還元後アンモニアでバージした後反応に供した。

(v) 酸化モリブデン-アルミナ (MoO₃-Al₂O₃)

モリブデン酸アンモニウム水溶液に所定量の活性アルミナ (8~14 メッシュ) を浸セキし蒸発乾固後, 空気を通じながら 400°C で 8 hr 焼成して調製した。

(vi) 酸化タングステン-アルミナ (WO₃-Al₂O₃)

タングステン酸アンモニウム水溶液に活性アルミナを浸セキさせ蒸発乾固した後, 空気を通じながら 400°C で 8 hr 焼成して製した。

(vii) 酸化クロム-アルミナ (Cr₂O₃-Al₂O₃)

無水クロム酸水溶液に活性アルミナ (錠剤) を浸セキし蒸発乾固した後, 400°C で水素気流中還元して製した。

(viii) 五酸化バナジウム-アルミナ (V₂O₅-Al₂O₃)

バナジン酸アンモニウムをシュウ酸溶液に溶解し, 活性アルミナを浸セキさせ, 蒸発乾固後, 空気を通じながら 400°C で焼成して製した。

(ix) 酸化亜鉛-酸化クロム-アルミナ (ZnO-Cr₂O₃-Al₂O₃)

所定量の硝酸亜鉛および硝酸クロム水溶液に活性アルミナを浸セキし, 蒸発乾固後 400°C で焼成して製した。

4. 生成物の確認および定量

スチレンとアンモニアの反応により液状生成物および一部結晶生成物を得る。

(i) 液状生成物

後述の酸化モリブデン-アルミナ触媒による反応生成物を 20 段精留塔により窒素ガスを通じながら精留し, 5 留分に分け, ガス クロマトグラフィー および赤外線吸収スペクトルにより確認した。

留分 1 75~90°C

本留分は ガス クロマトグラフィー によりアセトニトリルお

* 昭和 35 年 8 月 16 日受理

** 大阪大学工学部 Faculty of Engineering, Osaka University

よびベンゼンの混合物であることを、純物質の保持時間と比較することにより認めた。また第1図に示す赤外線吸収スペクトルを検することにより上記混合物であることを認めた。

留分290~110°C

ガス クロマトグラフィーおよび第2図に示す赤外線吸収スペクトルを検することにより、トルエンおよび微量のベンゼンよりなることを認めた。

留分3110~140°C

ガス クロマトグラフィーおよび第3図に示す赤外線吸収スペクトルを検することにより、エチルベンゼンおよび微量のスチレンよりなることを認めた。

留分4140~155°C

ガス クロマトグラフィーおよび第4図に示す赤外線吸収スペクトルを検することにより、スチレンであることを認めた。

留分5 190°C

ガス クロマトグラフィーおよび第5図に示す赤外線吸収スペクトルを検することにより、本留分はベンゾニトリルよりなることを認めた。

以上により液状生成物はベンゼン、アセトニトリル、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、ベンゾニトリルの混合物よりなることを認めたが、第6図に液状生成物のガス クロマトグラムの一例を示す。

液状生成物の組成はガス クロマトグラムの各ピーク面積比により検量線を用いて算出した。

(ii) 結晶性物質

一部生成する結晶性物質は定性分析の結果 NH_4^+ と CN^- を検出し、一部シアン化アンモニウムよりなるものと考えられる。シアン化アンモニウムの定量は脂肪族オレフィンとアンモニアの反応の場合と同様に²⁾、ヨードカリを指示薬として N/10 硝酸銀溶液で滴定し算出した。

実験結果および考察

前項で述べた触媒を用いてスチレンとアンモニアの反応を行なったが、反応条件および結果を第1表に示す。

1. 生成物に対する触媒の影響

(i) ベンゾニトリル

a) コバルトおよびニッケル系触媒

プロピレンおよびエチレンとアンモニアの反応によりアルキルニトリルを合成する場合コバルトおよびニッケル触媒は良好な結果を示したが、スチレンの場合はたいして良好ではない。ただ Co-MgO-K.G. は生成物中に 10.9% ベンゾニトリルが

第1図 75~90°C 留分赤外線吸収スペクトル (Thickness 0.046 mm Perkin-Elmer Infracord 1~5 図 同)

第2図 90~110°C 留分赤外線吸収スペクトル

第3図 110~140°C 留分赤外線吸収スペクトル

第4図 140°C~155°C 留分赤外線吸収スペクトル

含まれており、供給スチレンに対する収率 9.8%と他のコバルトまたはニッケル触媒よりもすぐれた結果を得た。

脂肪族オレフィンの場合コバルトまたはニッケル触媒により原料オレフィンの炭素数と同数または一つ多い炭素数のニトリルを得たが、スチレンにおいては炭素数の一つ少ないベンゾニトリルのみを生成し、スチレンに相当するニトリルまたは炭素

数の一つ多いニトリルの生成は認められなかった。この点脂肪族オレフィンとスチレンはアンモニアとの反応生成物に差があるものと思われる。

b) V, VI 族金属酸化物-アルミナ触媒
モリブデン, タングステン, パナジウム, クロムなどの酸化物アルミナ触媒の場合はベンゾニトリルの生成量よりみてコバルトおよびニッケル触媒に比し一般に良好であり, ベンゾニトリル収率は $\text{MoO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{WO}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3$ となることを認めた。

(ii) アセトニトリル

コバルトおよびニッケル触媒においてはアセトニトリルは生成しないが, MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 , Cr_2O_3 450°C 触媒では反応温度 450°C 以上においてアセトニトリルを生成する。

アセトニトリルの生成はスチレンの加水素分解によりエチレンを生じ, アンモニアとの反応により生成するものと考えられる。ニッケルおよびコバルト触媒の場合アセトニトリルは生成するがただちに分解するものと考えられる。ニッケル触媒を用いてエチレンをアンモニアと反応させるとプロピオニトリルが主として生成したが, スチレンの場合エチレンの生成はわずかでありアンモニアは大過剰とみなされるので, たとえプロピオニトリルが生成しても分解するものと考えられる。

(iii) ベンゼン

ベンゼンはスチレンの脱エチレンまたは生成ベンゾニトリルの分解により生成されることが考えられるが, コバルトまたはニ

第5図 190°C 留分赤外線吸収スペクトル

カラム充填剤: シノニルフタレート-耐火レンガ
温度: 140°C
N₂: 60 cc/min

カラム長: 3 m
島津 GC-2 A

第6図 反応生成物 ($\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒による) のガス クロマトグラム

ケル触媒の場合反応温度 500°C で生成物中に約 20%前後含まれており, モリブデンなどの酸化物触媒では生成物中のベンゼンは数%であり, コバルトおよびニッケル触媒のほうが多い。

(iv) トルエン

トルエンはスチレンの二重結合の開裂により生成すると考え

第 1 表

実験番号	触媒	反応温度 °C	全空間 速度 l/hr/l	アンモニア スチレン (モル比)	生成物組成 (wt%)					収率 (生成物 (g)/供給スチレン (g) × 100)							損失	スチレン 転化率 (%)	反応スチレン に対するベン ゾニトリル 収率 (%)
					アセト ニトリル	ベン ゼン	トル エン	エチル ベンゼン	スチ レン	ベンゾ ニトリル	アセト ニトリル	ベン ゼン	トル エン	エチル ベンゼン	ベンゾ ニトリル	未反応 スチレン			
1	Co-MgO-K.G.	450	303	6.5	—	1.4	2.7	42.7	42.4	10.9	—	1.2	2.4	33.2	9.8	42.9	trace	10.5	57.1
2	Ni-MgO-K.G.	400	310	6.3	—	2.6	1.0	9.9	85.3	1.4	—	2.1	0.8	8.0	1.1	68.2	0.1	19.8	31.8
3	"	450	308	6.6	—	6.0	1.8	21.6	68.6	2.0	—	4.7	1.5	17.9	1.7	56.9	0.1	17.3	43.1
4	"	500	325	6.1	—	26.8	4.8	51.9	15.5	1.0	—	18.4	3.3	35.5	0.7	10.6	trace	31.5	89.4
5	Co-MgO-ThO ₂ -K.G.	400	305	6.4	—	0.9	1.7	33.1	57.2	7.0	—	0.7	1.3	26.2	5.5	45.5	"	20.8	84.5
6	"	450	306	6.2	—	3.3	5.3	44.7	42.7	4.0	—	2.5	3.8	33.6	3.0	32.2	"	24.9	67.8
7	"	500	304	6.7	—	28.0	16.9	42.2	11.7	1.2	—	15.0	9.1	22.7	0.6	6.8	"	45.8	93.2
8	Co-SiO ₂	400	315	6.5	—	—	—	1.7	97.6	0.5	—	—	—	1.5	0.4	87.7	"	10.4	12.3
9	"	500	292	6.3	—	1.1	0.2	10.9	86.0	1.8	—	0.8	0.2	8.4	1.4	65.6	0.1	23.6	34.4
10	MoO ₃ -Al ₂ O ₃	400	292	5.8	—	—	0.5	27.5	69.6	2.1	—	—	0.4	23.3	1.8	59.2	trace	15.3	40.8
11	"	450	308	6.0	0.9	0.6	1.4	53.7	31.7	11.7	0.8	0.5	1.3	48.2	10.5	28.5	"	10.2	71.5
12	"	500	300	6.3	5.3	5.8	5.8	44.0	9.6	29.5	4.8	5.2	5.2	39.8	26.7	8.4	0.2	9.7	91.6
13	WO ₃ -Al ₂ O ₃	400	301	6.2	—	—	—	—	100.0	—	—	—	—	—	—	88.0	trace	12.0	12.0
14	"	450	300	6.4	0.3	1.1	0.8	1.0	96.9	0.2	0.3	0.8	0.6	0.9	0.2	86.8	"	10.4	13.2
15	"	500	292	5.8	3.5	6.7	2.3	5.6	75.2	6.6	3.1	6.0	2.2	5.0	5.9	67.3	"	10.7	32.7
16	Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	400	302	6.0	—	trace	0.4	2.2	96.8	0.6	—	trace	0.3	1.8	0.5	77.8	"	91.6	22.2
17	"	450	290	6.0	0.7	1.4	3.1	8.8	81.9	4.2	0.6	1.2	2.6	7.5	3.6	69.4	0.2	15.1	30.6
18	"	500	297	6.0	5.2	11.7	8.2	19.6	51.3	4.0	4.1	10.4	7.3	17.6	3.6	45.7	0.1	10.9	54.3
19	V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	450	298	5.7	1.0	1.7	1.9	28.6	61.2	5.6	0.9	1.4	1.6	24.3	4.8	52.1	0.1	14.9	47.9
20	"	500	306	6.3	2.4	5.4	6.8	43.1	27.4	15.1	2.2	4.9	6.1	38.7	13.5	24.5	0.3	10.1	75.5
21	ZnO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	450	301	6.2	0.4	1.3	0.7	0.8	96.8	—	0.4	1.2	0.7	0.8	—	91.0	trace	5.9	9.0
22	"	500	301	6.2	1.7	4.8	2.2	3.6	81.2	3.3	1.6	4.4	2.0	3.3	3.0	77.3	"	8.4	22.7

られるが、反応温度 450°C で各触媒を比較するとコバルトおよびニッケル触媒とモリブデンなどの酸化物触媒と大差はない。

(v) エチルベンゼン

本反応は反応温度が高いのでアンモニアの分解により水素が生成し、スチレンの水素添加が起りエチルベンゼンが生成するものと考えられる。したがってエチルベンゼンは反応温度 450°C 以上で急速に増加している。

コバルト、ニッケル、酸化モリブデン触媒の場合この傾向は著しく、バナジウム、タンゲステン、クロム酸化物触媒は比較的にエチルベンゼンの生成がない。

2. 酸化モリブデン-アルミナ触媒による反応条件の検討

スチレンとアンモニアの反応においてベンゾニトリルを主と

して考えると、酸化モリブデン アルミナ触媒がもっとも良好である。ゆえに酸化モリブデン アルミナ触媒を用いて反応条件の検討を行なった。反応条件として重要な役割をもつのは反応温度、全空間速度、スチレン：アンモニアモル比と考えられるので、これらについて生成物との関係を検討した。供給スチレンに対する生成物収率と反応温度、全空間速度、モル比との関係を第7, 9, 11図に示し、反応スチレンに対するベンゾニトリル収率と反応条件の関係をそれぞれ第8, 10, 12図に示す。

(i) ベンゾニトリルに対する反応条件の影響

a) 反応条件の影響

第7図に示すようにベンゾニトリルは反応温度 430°C ではコン跡程度しか生成しないが、反応温度 460°C より生成を明らかに認め、550°C で最大となっており、580°C では減少して

第7図 反応温度と供給スチレンに対する収率

第9図 全空間速度と供給スチレンに対する収率

第8図 反応温度とベンゾニトリル収率

第9-1図 全空間速度と反応生成物組成

第10図 全空間速度とベンゾニトリル収率

第11図 $\frac{\text{NH}_3}{\text{スチレン}}$ モル比と供給スチレンに対する収率 第12図 $\frac{\text{NH}_3}{\text{スチレン}}$ モル比とベンゾニトリル収率

いる。第8図より反応スチレンに対するベンゾニトリル収率は反応温度520°Cにおいて最大となっている。反応温度580°Cの場合収率は急速に減少し、450°Cの場合よりなお小さい。これは後に述べるように580°Cにおいてベンゼン、シアン化アンモニウムおよび反応損失が増大しているため、生成ニトリ

ルの分解が起ると考えられる。

b) 全空間速度の影響

供給スチレンに対するベンゾニトリル収率は第9図に示すように全空間速度300 l/hr/lにおいて最大であるが、反応スチレンに対するベンゾニトリル収率は第10図より全空間速度300 l/hr/lにおいてわずかに大きい。220~460 l/hr/lの場合大差は認められない。全空間速度140 l/hr/lにおいて収率の少ないのは接触時間が長いので生成ベンゾニトリルの分解が起ると考えられる。

c) スチレン：アンモニア モル比の影響

第11図よりスチレン：アンモニア=1:4~6 (モル比)の場合ベンゾニトリル収率は大きく、反応スチレンに対するベンゾニトリル収率は第12図よりスチレン：アンモニア=1:4 (モル比)の場合が最大値を示している。

スチレンとアンモニアの反応によるベンゾニトリルの生成は次式(1)のようにまずベンゼン核に隣接する α -炭素原子にアミノ基の付加したアミンを生じ、次いで脱メタンならびに脱水素が起るためと考えられる。

アミンの生成の際次式のように β -炭素原子に付加するとシアン化ベンジルが生成しなければならないが、生成物中に見いだされないで(2)の反応は起らないとみられる。

(ii) ベンゼンと反応条件の関係

a) 反応温度の影響

第7図よりベンゼンは反応温度430および460°Cにおいてコン跡程度しか生成しないが、反応温度490°C以上になると増加の一途をたどる。ベンゼンの生成は前に述べたようにスチレンの熱分解または生成ベンゾニトリルの分解が起るためと考えられ、アンモニアの転化率は反応温度の上昇とともに増加するので、アンモニアの分解により生成する水素がこれらの分解を促進するものと考えられる。

b) 全空間速度の影響

全空間速度の小さい場合は接触時間が長いのでスチレンの熱分解が起りベンゼンの生成は多いと予測されるが、第9図のように本実験の範囲では全空間速度による影響は明らかでない。

c) モル比の影響

第11図よりベンゼンはアンモニアの比率が増加するにつれて増加しているが、アンモニアの量が多いとスチレンの熱分解が起りやすくなるものと考えられる。

(iii) トルエン

a) 反応温度の影響

第7図に示すようにトルエンの生成は反応温度430°Cより

すでに起り、反応温度 520°C まではベンゼンの生成率より高いが、520°C 以上ではベンゼンより少なくなっている。トルエンの生成はスチレンの二重結合の開裂により起るものと考えられるが、本実験の場合二重結合の開裂はスチレンの熱分解よりやや低い温度で起るものと思われる。520°C 以上ではベンゼンの生成がトルエンの生成より多いのは、前述のように生成ベンゾニトリルの分解またはスチレンのベンゼンへの分解が起りやすくなるためと思われるが明らかでない。

b) 全空間速度の影響

第9図に示すように液状生成物中のトルエン含有率は全空間速度が大きくなるにつれて減少している。これは接触時間が早くなると二重結合の開裂が少なくなるためとみられる。

c) モル比の影響

トルエンの生成量とモル比の関係は本実験では明らかでない。

(iv) エチルベンゼン

エチルベンゼンは前述のようにアンモニアの分解により生成する水素によりスチレンの水素化が起るためと考えられるがこれを確かめるため次の実験を行なった。すなわちスチレン：水素=1:5.6(モル比)、全空間速度 295.0 l/hr/l、反応温度 520°C で $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上を通過させたが、ベンゼン 21.5, トルエン 17.9, エチルベンゼン 57.8, 未反応スチレン 3.7(wt%) よりなる生成物を得た。水素の存在でベンゼンならびにトルエンの生成をも認めた。またスチレン：窒素=1:5.1(モル比)、全空間速度 299.0 l/hr/l、反応温度 520°C で同触媒上を通過させベンゼン 5.4, トルエン 6.7, エチルベンゼン 43.7, 未反応スチレン 44.0(wt%) よりなる生成物を得た。水素およびアンモニアの存在なしにエチルベンゼンが生成するのは、スチレンの熱分解により水素を生じこれが作用するものと思われる。窒素気流中スチレンを通過させた場合供給スチレンに対し 42.8% 損失があるので、スチレンの熱分解は $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ により促進されたものと考えられる。ゆえにエチルベンゼン、トルエン、ベンゼンの生成は、アンモニアのみならずスチレンの熱分解による水素により起るものと考えられる。

エチルベンゼンの供給スチレンに対する収率は反応温度 480°C において最も大きい。

液状生成物中のエチルベンゼン含有率は全空間速度 140 l/hr/l においてももっとも大きく、全空間速度の大きくなるにつれて減少する傾向にある(第9-11図)。しかし全空間速度 140 l/hr/l の場合反応損失が大きいので、供給スチレンに対するエチルベンゼン収率は小さくなっている。全空間速度が大きくなるにつれて液状生成物中のエチルベンゼン含有率が減少するのは、接触時間が短いのでスチレンの水素添加がやや妨げられるためであろう。また第11図よりエチルベンゼンの生成はスチレン：アンモニア=1:4(モル比)の場合最大となることを認めた。

(v) アセトニトリルと反応条件の関係

a) 反応温度の影響

アセトニトリルの生成は反応温度 520°C まではベンゼンの生成とほぼ比例しているが、520°C 以上になると減少する。後述のシアン化アンモニウムが相当増加していることより、高温になるとアセトニトリルの加水素分解が起るものとみられる。

b) 全空間速度の影響

アセトニトリルは全空間速度 300 l/hr/l の場合最大となって

いるが、この理由は明らかでない。しかしベンゼンの場合も 300 l/hr/l の場合に最大を示すのでこれに比例しアセトニトリルも多いのであろう。

c) モル比の影響

反応温度、全空間速度の場合アセトニトリルはベンゼンの生成とほぼ比例すると考えてよいが、スチレンとアンモニアモル比とアセトニトリル生成の関係も、ベンゼンの生成がアンモニアの量が多くなるにつれ増加しているのと同様の傾向を示している。

(vi) シアン化アンモニウムと反応条件の関係

シアン化アンモニウムの生成は前述のベンゾニトリルおよびアセトニトリルの加水素分解により青酸を生じアンモニアと反応することにより起ると考えられる。

a) 反応温度の影響

反応温度 500°C 以下ではシアン化アンモニウムは微量であるが、520°C 以上では増加し 580°C では供給スチレンに対し 9.3% 収率を占める。これは 580°C の場合ベンゾニトリルが急激に減少し、またアセトニトリル収率も減少していることより前述の生成理由を明らかにするものである。

b) 全空間速度の影響

全空間速度が小さい場合シアン化アンモニウムの生成は多いが、反応温度の場合と同様ベンゾニトリル、アセトニトリルの収率低く加水素分解が起るためとみられる。

c) モル比の影響

シアン化アンモニウムとモル比の関係は第12図に示すように本実験では明らかでない。

以上述べたように反応温度、全空間速度、スチレンとアンモニアモル比は生成物の組成、収率にかなりの影響をおよぼすことが認められた。

総 括

1. スチレンとアンモニアをモリブデン、バナジウム、タングステン、クロム酸化物-アルミナ触媒により反応させるとベンゾニトリル、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンならびにシアン化アンモニウムを生成する。ベンゾニトリルの生成を主として考えると $\text{MoO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{WO}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3$ の順である。

2. ニッケルまたはコバルト触媒の場合はベンゾニトリル、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンならびにシアン化アンモニウムを生成するが、ベンゾニトリルの生成は Co-MgO-K.G. を除き良好でない。一般に V, VI 族金属酸化物-アルミナ触媒の場合よりベンゾニトリル生成は劣ることが認められた。

3. $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒により生成物と反応条件の関係を検討したが、反応温度、全空間速度、スチレンとアンモニアのモル比は生成物の組成、収率にかなりの影響をもたらす。

本研究に対し御援助を得た日本触媒化学工業株式会社に対し深く感謝する。

引 用 文 献

- 1) W.I. Denton, R.B. Bishop, H.P. Caldwell and H.D. Chapman, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 786 (1950); U.S. 2,450,632 (1948), 2,478,464 (1949), 2,518,295 (1950).
- 2) 山内, 松田, 加藤, 石油誌, **3**, (1), 19 (1960).
- 3) 山内, 松田, *ibid.*, **3**, (2), 101, 109 (1960).
- 4) 山内, 松田, *ibid.*, **3**, (7), 552 (1960).
- 5) 山内, 松田, 茨木, *ibid.*, **3**, (7), 557 (1960).