触媒設計における一つの考え方

尾 崎 萃*

Some Approaches to Catalyst Design

Atsumu OZAKI*

はじめに

触媒とは案外われわれの周囲にころがっているものである。それが偶然の機会に、われわれの眼に留るようになる。有名なアンモニア合成触媒はいろいろな物質の活性試験をしているとき、実験室の棚に何年間も放置されていた鉄鉱石を使ってみたことから見付かったものである。有名なポリオレフィン合成用 Ziegler 触媒はオートクレープのニッケルが少し溶出していたためにエチレンからブテンが多量に生成するという“異常現象”が起きたのが発見の糸口であり、ゼオライト触媒の本質をなす $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の触媒は、酸性白土をロ過助材に使っている間にその活性が認められたのが発端である。

このように触媒の発見は偶然の機会によることが多い。偶然性が支配している世界では、“設計”などほど遠い話になる。現在でも偶然による発見が相次いでいるし、また偶然を意識して特に狙いを定めず、“じゅうたん爆撃”を行なうことも必要である。しかし、上に述べた重要なしかし偶然の発見から、すでに 30 年（アンモニア合成触媒は 60 年）経過し、その間に行なわれた研究の成果は、少しずつ触媒というものの働きを明らかにしてきた。

触媒の研究は、触媒の上で何がどのようにして起っているかを調べることに始まり、主として物理化学の分野の仕事とされてきたが、そのために舞台の上の現象にのみ興味が集まり、舞台そのものあるいは舞台裏をなす触媒自体の仕組みにまで及ぶ考察を遅れさせた憾みがある。“設計”という立場からは、触媒自体の仕組みがわ

からなくてはしようもない。しかし、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の本質を酸性にあると帰納して、その成因に説明を与え、塩化アルミニウムの作用と本質的に変らないことに気付いてからは、触媒を不思議な石と見ずに、一つの化学種と見ることを可能にした。最近ではポリオレフィン合成触媒も含む固体酸化物触媒において、均一系錯体触媒の作用との共通性が認識され始めている。このような化学種としての触媒の認識こそが、“触媒の設計”を可能にする基盤であり、これを強化することが“設計”への道を開くことになる。したがって現段階での触媒設計では、経験的事実としての触媒作用の中から支配的な化学種を探し、これを基に新たな触媒への展開が試みられる。

以下に紹介する筆者らの試みも、きわめて弱い基盤の上に立ったものであり、したがって確実な狙いを与えるものではない。狙いの当否は今後の研究によって次第に明らかとなるであろうが、相当不確かな狙いであっても狙いを生む基盤をもつことが重要であるという点についてご理解頂ければ幸いである。

I. 誰でも知っていてよい一つの考え方

—二元機能触媒—

まづ簡単な例から始めよう。 C_3H_6 を水和して $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ とし、これを脱水素して CH_3COCH_3 とするプロセスは知られている。この水和と脱水素を同時に行なえば C_3H_6 と水から CH_3COCH_3 と H_2 をつくることができるはずである。しかし脱水素はある程度高温にならないと起きないし、そのような高温では水和反応の平衡は不利である。このような場合に水和反応用の触媒（酸触媒）と脱水素用の触媒（金属または酸化物）とを均密に混合して用いると、たとえ水和反応の平衡が不利で、生成するアルコールの濃度が微少であっても、すぐそばにある脱水素触媒上でアセトンに転化するから、両反応の条件を揃えることができる。このような触媒を二元機能触媒

* 東京工業大学資源化学研究所 ()

* Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology ()

と呼んでいる。

これは石油留分の改質に用いられる Pt-SiO₂-Al₂O₃ などの機能を解析した結果提出された概念である。この場合、Pt 上での飽和炭化水素の脱水素によりオレフィンが生成し、これが酸性成分 (SiO₂-Al₂O₃) の上で異性化する。これはすでに 20 年前に提出された概念であるが、合成反応に応用された例がなかった。そこで前記のアセトン合成反応を試みたわけであるが、水和用の酸触媒として H₂SO₄-Al₂O₃、脱水素用に Pt を用いると、たしかにアセトンができるが、生成する水素によるプロピレンの水素化も併起してしまう。したがって、次の反応式になる¹⁾。

これではおもしろくないので、なるべく水素化の起きない脱水素触媒はないかと考えて、酸化物系の触媒にした。水和触媒もいろいろ試みたが、結局 WO₃ (水和) と Cu₃Cr₂O₄ (脱水素) の混合粉末を加圧成型した触媒で下記の反応を行なわせることができた²⁾。

しかしこの反応も平衡転化率が 13% 位で、また生成物のアセトンによる反応阻害があるために、転化率を高くするのは難しい。したがって、実用上の意味はないが、二元機能触媒の概念が合成反応にも応用できることがわかった。その後これは偶然に、Co₃O₄-MoO₃あるいは SnO₂-MoO₃ 触媒で水蒸気を添加したプロピレンを酸化するとアセトンができることがわかった³⁾。そのときすぐ考えられたことは、やはり二元機能式に次の反応が起きているのではないかということである。

これを調べてみると、1) MoO₃ に SnO₂ を加えると酸性が増し、ブテンの異性化などの酸触媒反応が速くなる⁴⁾。2) H₂¹⁸O を使うと CH₃C¹⁸OCH₃ が得られ、CH₃COCH₃ と H₂¹⁸O の ¹⁸O 交換より速い⁵⁾ などの知見が得られ、予想通りであることがわかった。すなわち、水和と酸化脱水素の組合せによる二元機能触媒といえるものである。この場合 MoO₃ と SnO₂ は機械的混合物ではなく、化学的に結合し、そのために酸性が増大する。酸と酸化触媒との組合せをさらに工夫すればいろいろおもしろい触媒ができそうに思われる。

最近になってこの二元機能を意識した触媒がいくつか報告されている。

1. ベンゼンの水素化二量化⁶⁾

触媒は水素化触媒 (Ni) とシクロヘキセン中間体の二量化用酸触媒 (WO₃ など) の混合物である。

2. パラフィン炭化水素、アルキルベンゼンの不均化⁷⁾

触媒は脱水素・水素化触媒 (Pt-Al₂O₃) と不均化触媒 (WO₃-SiO₂) の混合物である。

3. メタンによるニトロベンゼンの水素化⁸⁾

メタンを水蒸気で分解すると水素が得られるが、この反応は平衡論的に 500°C 以上の高温にしないと転化率を高くできない。一方ニトロベンゼンの水素化は容易に起る反応だが、ベンゼン核の水素化を防ぐには平衡論的に 300°C 以上が望ましい。またしかし、あまり高温にすると分解してしまう。水蒸気改質触媒 (Ni-SiO₂) と水素化触媒 (Cu-SiO₂) を共存させると 300~350°C で上記の反応を引き続き行なわせることができる。結局

の反応が起きることになる。

以上の例はいづれも第 1 段の反応が平衡論的に不利な状況で行なわれ、中間体濃度は高くなり得ないことが特徴である。

II. 遷移金属と酸の組合せ

——オレフィン二量化用ニッケル触媒の発展——

ニッケル触媒によりエチレンからブテンが生成することは、今から約 40 年前、当時プリンストン大学に留学中の森川清教授により発見された。使用した触媒が珪藻土につけた還元ニッケルであったため、ニッケル自身に重合活性があるかのように思われたが、ケイ酸質との結合状態においてのみ示す活性であり、それも酸化ニッケルの方がよいことが、後に小泉正夫教授によって明らかにされた。筆者がこの触媒の研究に手をつけたのはそのあと 1944 年のことである。

固体触媒の性質を調べるには、表面に余分なものがいないことが必要であり、高温排気という予備処理をするのが通例であった。筆者は最初この処理を省いたために、あるはずの活性が見出されず、そこで高温排気という処理がなぜ必要なのかという問題に引かれた。これは間もなく、脱水であることがわかったが、この検討の中で毒物によって活性点を性格づける方法に気付いた。同じ毒物でも H₂O, C₂H₅OH, (C₂H₅)₂O などは 100μmol/g 程

度必要であるのに、CO は $1\mu\text{mol/g}$ で活性を失なわせてしまう⁹⁾。したがって活性点は $6\times 10^{17}/\text{g}$ 以上はないはずであるが、それはどんな場所か。CO を選択的に強く引きつけるのだから、Ni 原子と考えるのが自然である。事実 NiO だけでも高温排気すると CO を強く吸着する場所が現われ、同じ場所に C_2H_4 も強くつくことがわかった。このような C_2H_4 の吸着は触媒のもう一つの成分である白土についても見られ、排気温度を上げると共に増加する。そこで H_2O や $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ をつけると、 C_2H_4 が吸着できなくなると、活性が失なわれると考えた。一方この NiO-SiO₂ 触媒系は酸性を示し、アルカリなどを加えると活性が消える。したがって活性点は酸性点ともいえる。毒物による活性点の性格づけは有効であるが、触媒表面の極限された場所のことであり、ここから先は別の手段を導入しないと進展しない。

その後しばらくこの触媒の研究から離れていたが、重水素やガスクロが使いやすくなった頃、触媒上のプロトンの動きに注目して研究を再開した。その中で NiO-SiO₂ 触媒により C_2H_4 から生成した C_4H_8 が、触媒上のプロトンを持って異性化すること、 C_2H_4 の二量化は CO によって被毒するが C_4H_8 の異性化は被毒しないこと¹⁰⁾、などがわかった。これらのことは、 C_4H_8 の異性化を促進する酸点が CO と直接相互作用をもたないことを示しているから、Ni 活性点のほかに酸点があることになる。

このトレーサーによる研究の中でもう一つ重要なことを見つけた。それは C_2H_4 と C_2D_4 が二量化する前に著しく同位体交換をするということである¹¹⁾。 C_2H_4 が二量化するためには反応分子間で水素原子の移行が起きなくてはならないが、これが二量化前の分子間で速やかに起きているのである。そこでこの交換反応を成分酸化物について調べてみたところ、NiO 単独でも高温排気すれば C_2H_4 - C_2D_4 の交換活性が生じ、CO によって被毒することがわかった。同時に Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、 ZnO など H_2 - D_2 交換活性のある酸化物が、 C_2H_4 - C_2D_4 交換にも活性であることがわかり、活性点を一つの化学種として理解する基盤が生れてきた。この頃討論会において京大の古川教授から「活性点を記号で書くのはやめ、化学式で表現してほしい」という意味のご批判を頂いた。誠に適切なご批判であった。

それでは NiO 上の活性点はどのような場所であろうか。これが脱水により活性化され、CO や、 H_2O により被毒することから考えて、表面の脱水により生じた露出 Ni イオンである。酸化物表面は常温空気中において水和状態にあり、-OH 基および H_2O で被覆されてい

る。これを加熱排気すると、まず H_2O がとれ、さらに隣接する Ni-OH 間で脱水が起きて、Ni イオンが露出してくる。

これが H_2 と反応すると、

のように、ヒドリドを生成すると考えられる。これは、 ZnO については赤外線吸収スペクトルにより確かめられている。 C_2H_4 との反応でどのようになるか、まだ根拠がないが、やはり、解離してヒドリドを作るのであろう。 C_2H_4 - C_2D_4 間の交換はこのヒドリドとの反応

の往復で起るものと考えられる。

さてこのように NiO はそれ自体で、 C_2H_4 分子間の水素移行を起す能力をもっているが、重合させるまでには到らない。NiO-SiO₂ との相違は何かというと、酸点がないことである。すると、露出状態にある Ni イオン- C_2H_4 の水素移行を促進する触媒と酸とを組合せれば重合活性が現れるのではないか。これがこの時点で到達した一つの作業仮説であった。そこでこの仮説を試すべく、いろいろなニッケル化合物の活性を検討した。

Ni(CO)₄ をつくるにはニッケルを還元しておく必要があることや、Ni-CO の結合から考えて、CO が強く吸着する Ni は Ni(II) よりある程度低原子価の状態にあると考えられる。またニッケル塩としては硫酸塩が酸性を示すことが知られている。そこで、加熱すると Ni(o) を生ずる (HCOO)₂Ni と NiSO₄ とを水溶液で混ぜてから乾涸させ、得られた固体粉末を真空中加熱分解して触媒としたところ、予期通り、重合活性が得られた。ただしさらによく調べたところ、ギ酸ニッケルの分解の際生ずる少量の NiO がむしろ活性を生じているらしく、Ni(OH)₂ と NiSO₄ の混合物を分解するとさらに高活性な触媒の得られることがわかった¹²⁾。とも角これで作業仮説が一つの支持を得たことになる。

この固体系での発展に先立って、NiCl₂ にわずかながら活性が認められることから、Ni(II)(Pφ₃)₂X₂ による C_2H_4 の活性化の研究に発展し、 H_2 を共存させると C_2H_4 - C_2D_4 の交換が起ることが見出された¹³⁾。すなわち NiO に相当する均一系触媒である。この活性は

によって生じたヒドリドを中間体とする $C_2H_4-C_2D_4$ 交換と理解された。そこでこれに $Al(Et)_3$ のような還元性をもたない酸として $BF_3 \cdot OEt_2$ を組合せてみた。上記の結果からすれば H_2 共存の下で C_2H_4 二量化活性が生ずるものと期待されたが、実際には H_2 なしで、 $C_2H_4-C_2D_4$ 交換と二量化の両活性が得られた。そこでヒドリド源を探すため、 C_2D_4 のみの反応を行なわせてみたが、 H によってうすめられることはない¹⁴⁾。したがって周囲の溶媒などもヒドリド源にならないことがわかる。ヒドリド機構としても予めヒドリドを作っておく必要はないことになる。今のところヒドリドは $NiO-SiO_2$ の場合と同様 C_2H_4 自身の解離で生成するものと考えている。

これまでヒドリド中間体を考えながら、その証拠はまだ明確でない。もしヒドリド中間体ならばアルキル中間体を経るはずであり、それなら炭化水素配位子をもつ錯体を使ってみてはどうか。そこで合成しやすいアリアル錯体と $BF_3 \cdot OEt_2$ の系に研究が移り¹⁵⁾、この中で少量の水が著しい促進効果をもつこと¹⁶⁾、この水の役割の一つは BF_3 と結合してプロトン酸となり、 Ni に配位した $P\phi_3$ を除くことにある¹⁷⁾などが明らかにされた。

このアリアル配位子を導入するには ArX と $Ni(P\phi_3)_4$ の反応を利用するが、これをハロゲン化ポリスチレン溶液に適用し、ポリスチレンに σ 結合した Ni 錯体すなわち固体触媒が得られた¹⁸⁾。触媒と反応物の分離の容易さから、実用上は均一系触媒より固体触媒の方が有利である。実際に上記のポリスチレン担持触媒は $BF_3 \cdot OEt_2$ を加えるとこれが吸着してしまうので、純溶媒中繰返し使用ができ連続運転を可能にしている。

以上研究の発展のあらすじを述べたが、固体触媒と均一系触媒とに共通の作業仮説がなりたつことに注目したい。 Ni と酸との相互作用の内容はまだよくわからない点が多いが、これは Ziegler-Natta 触媒などにも共通する重要問題である。しかし大切なことは相互作用の内容が十分にわからなくても、活性点の化学種に対する作業仮説によって新しい触媒系への発展が可能であり、この発展がまた相互作用の認識への契機になり得るということである。固体系と錯体系に共通性が見られるのは、上記の例に止まらず、ポリエチレン合成触媒の $TiCl_3-Al(Et)_3$ 系に対して $TiOx \cdot Al_2O_3$ 系があり、オレフィンの不均化触媒が酸化物系で見出されると、直ちに錯体系に対応する触媒系が見出されている。酸化物は脱水や部分還元によって金属イオンを露出させ活性点とするが、錯体では配位子の可逆的脱離によって活性点を生ずる。 Co_3O_4 などのもつ水素化、同位体交換などの活性には、錯体系で得られた空配位座の数による説明がなりたつと

されている。したがって固体系の活性点を錯体系でモデル化し、再びこれを固体系に組立て直す。これが固体触媒設計における一つの重要なアプローチといえよう。

III. N_2 分子活性化の急所

——アンモニア合成触媒の発展——

筆者がアンモニア合成触媒に手をつけるようになったのも、プリンストン大学が関係している。1957年の末から在外研究に出かけたときのことである。アンモニア合成触媒は1910年ドイツで発見されたが、特許文献以外には詳しい報告がなされなかった。各国では一次大戦後にこの方法に気付き、その追試を急いだ結果、1925年頃ようやくその輪郭が得られている。丁度その頃、触媒が物理化学の研究対象として取り上げられ始め、アンモニア合成触媒は格好な題材とされた。有名な表面積測定法もこの中で見出されたものである。その結果1940年頃までには反応機構もある程度わかってきており、 N_2 分子の吸着が律速ということになっていた。しかし反応機構を検討する新しい方法が現れる度にその実証の舞台上り、吸着窒素の水素化も、あるいは水素化の方が、遅いという説も現れ、吸着律速が確定したのは1965年頃のことである。

ところで、もし吸着窒素の水素化が律速なら、重水素化の方が遅い筈であるし、吸着律速なら同位体効果は見られないだろう。こんなわかりやすい実験をそれまで誰も行なっていなかった。これがプリンストンの Taylor 教授の下で NH_3 合成触媒の研究を始めた動機である。実験の結果、意外にも N_2+D_2 の方が N_2+H_2 より速いことがわかった。前記の予測のいずれでもない。しかし速度解析の結果、同位体効果は触媒表面を占めている吸着種の量によるものであり、重水素系の方が吸着量が少ないために、窒素の吸着に対する阻害が少なく、したがって速度がより大きくなることがわかった。すなわち窒素の吸着速度定数そのものには同位体効果がなく、吸着律速を支持する結果であった¹⁹⁾。

このときもう一つ重要なことがわかった。前記の吸着種というのは、それまで N 原子と考えられていたが、前記の解析の結果 NH であることがわかった。これは K_2O を含む鉄触媒の上でのことである。帰国後しばらくしてこの仕事の続きを再開し、 Fe , $Fe-Al_2O_3$ などで調べたところ、やはり重水素の方が速いが、吸着種は N であった²⁰⁾。ここで思い起されたのは、やはり Taylor 教授らの仕事で、

の触媒反応において、 K_2O を加えると、表面吸着種が

C_2H_2 から C_2H_4 に移るといふ解析結果である。 NH_3 の場合は N から NH に移るように見え、共通性がある。すなわち、 K_2O は吸着種をより還元状態に移す作用があるのではないかと考えた。

ところで、このような触媒反応の機構を調べる目的は何であろうか。それは人によって立場によって異なる。山に登るのに、登山そのものが目的で登山の方法を研究する人もいるし、測量とか建設のために登る人もいるのと同じである。触媒設計の立場は後者に類する。反応機構を決めることそのことに目的があるわけではない。吸着律速ということがわかったら、次には何がこの吸着を速くしているのかという問題に取り組むべきである。それには N_2 分子間の同位体交換反応

について調べるのが適当である。この反応は 1950 年頃少し研究されただけでその後ほとんど研究されていなかった。そこでこの反応について K_2O の効果を調べてみたところ、従来から知られていた共存水素により交換が促進されるという現象は、やはり K_2O の添加によって生ずることがわかってきた²¹⁾。そこで先に述べた吸着種に対する効果と考え合せると、 K_2O を含む Fe 上では N より NH の方が安定化されるために、 NH を経由して交換が起り、結果的に水素が N_2 の活性化を助けているように見える。このような K_2O の効果はどうして生ずるのであろうか。 K_2O は Fe に較べて電気陰性度が低い。したがって K_2O から Fe に電子供与が行なわれ、 Fe の電子密度が高くなるために吸着種がより還元状態に移るのではないか。 Fe の電子密度が高くなることは、電気的陰性な N_2 分子の吸着にとって有利なはずである。

このような解釈を実証するのは簡単でないが、いろいろな方法があるであろう。筆者はこの解釈からの予測を試すことはできないかと考えた。もし K_2O が電子供与体として作用しているならば、さらに強力な供与体-金属カリウムにしてみたらどうであろう。当時、ソ連の Volpin は金属塩化物に還元剤を加えた系で N_2 を固定しこれを加水分解して NH_3 を得ることに成功していた。そんな関係で、上のような考えが固まる前にも最初 $FeCl_3$ に金属 K を加えてみたが思わしい結果が得られなかった。後から考えると活性が生ずるはずであるが、本腰を入れた実験でなかったのがいけなかった。それでまた 2 年ばかり経つうち、Volpin の系で活性があるとされる金属がエチレンの重合触媒に含まれるものと共通していることに気付いた。この共通性はなぜ生ずるのだろうか。 N_2 の活性化には先に述べたように電子密度の

高い遷移金属がよいとすると、エチレンの方はどうか。エチレンの重合触媒に特徴的なことはプロピレンよりエチレンの方が反応しやすいことで、アニオン機構が考えられている。するとこの共通性には何か理由がありそうに見える。このような相似性は必ずしも成立しないかもしれないが、とも角類推によってポリエチレン合成触媒に眼を向け、 Co -活性炭- Na という触媒があることを思い出した。 Co -活性炭は前に述べた $NiO-SiO_2$ 系と共に古くから知られた系である。電子供与剤として K を使う場合に、 Fe に直接 K を加えたのでは、表面を汚してしまうだけで有効には働けないと考えていた(後に直接添加でも有効なことがわかった。)のであるが、その点活性炭は K を保持して Fe に電子を与える役割を果たすものと思われた。現に Co -活性炭- Na という触媒があり、ポリエチレン合成触媒として有効であるという事実は、活性炭がそのような役割を果たす得るということであろう。

このような推理から遷移金属-活性炭- K 系の新触媒が見出された²²⁾。なかでも Ru は従来の Fe 触媒より高活性であり、反応温度を約 $100^\circ C$ 下げられることがわかった。活性炭に K をつけただけでは活性がなく、 Ru 自身は僅かな活性を示すが、電子受容体である活性炭に Ru をつけた触媒は活性を失い、それが K を加えると Ru 自身の活性をはるかに上回る活性を示すようになるのである。この新しい触媒系で前記の推理がそのまま生

きているかどうかは今後詳しく調べてみなければならないが、図に示したように $Na < K < Cs$ の順に活性が大きくなることや、上述の活性炭との相互作用などから、電

子供与が一つの重要な因子となっていることは間違いないように思われる。従来の鉄触媒の性質を解析して得た一つの推理が次の発展の契機になり、その結果からその推理の妥当性を考えることもできるのである。

む す び

触媒の研究は速度の測定や、反応機構の吟味という面ではかなり精緻な理論により、定量的な議論がなされるが、こと触媒設計、特に新しい触媒を生み出すための基盤となる化学となると、活性点を一つの化学種として取出して、その上で反応を行なわせているわけではないから、推論の域を出ないものが多い。にもかかわらずこのような化学的認識をもつことは、触媒設計を進める上で大いに役立つ。反応機構の研究を通じてそのような認識を抽出することが大切であり、その認識を物理化学的に検討すると平行して、その認識より生ずる化学的予測を試すことによってその認識を深めるという方法がもっと重視されるべきであろう。物理化学的認識は触媒設計の一里塚であり、また一里塚に過ぎないともいえよう。

(昭和49年5月22日受理)

文 献

- 1) 大木, 尾崎, 工化 **70** 684 (1967)
- 2) 山本, 尾崎, 工化 **70** 687 (1967)
- 3) 諸岡, 丹, 滝田, 尾崎, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41** 2820 (1968); *J. Cat.* **12** 291 (1968); **17** 132 (1970); **23** 183 (1971)
- 4) 滝田, 尾崎, 諸岡, *J. Cat.* **27** 185 (1972)
- 5) 諸岡, 滝田, 尾崎, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 293 (1971); *J. Cat.* **27** 177 (1972)
- 6) L.H. Slaugh, J.A. Leonard, *J. Cat.* **13** 385 (1969)
- 7) J.R. Hughes, R.L. Burnett, R.G. Wall, *Proc. Vth. Int. Congr. Cat.* No.87 1219 (1973)
- 8) L.M. Polinskii, E.A. Harvey, *I.E.C. Prod. Res. Dev.* **10** 365 (1971)
- 9) 尾崎, 日化 **74** 295 (1953); **75** 1 (1954)
- 10) 木村, 尾崎, *J. Cat.* **3** 395(1964); **18** 271(1970)
- 11) 尾崎, 愛, 木村, *IVth. Int. Congr. Cat.* (Moscow) No. 40 (1968)
- 12) 丸谷, 尾崎, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 351 (1973)
- 13) 安藤, 丸谷, 溝呂木, 尾崎, *J. Cat.* **20** 299(1971)
- 14) 丸谷, 黒木, 溝呂木, 尾崎, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 2002 (1971)
- 15) 丸谷, 溝呂木, 尾崎, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** 3630 (1970); **45** 2255 (1972); **46** 993 (1973)
- 16) 野島, 川田ほか, *Chem. Lett.* **1973** 1163
- 17) 丸谷, 中村, 溝呂木, 尾崎, 触媒討論会 (34回) (1974)
- 18) 川田, 溝呂木, 尾崎, 大河原, *Chem. Lett.* **1973** 1165
- 19) Ozaki, Taylor, Boudart, *Proc. Roy. Soc.* **A258** 47 (1960)
- 20) 秋鹿, 尾崎, *J. Cat.* **13** 232 (1969); **19** 350 (1970)
- 21) 森川, 尾崎, *J. Cat.* **12** 145(1968); **23** 97(1971); 日化 **1972** 1023
- 22) 尾崎, 秋鹿, ほか, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 3216 (1971); *Vth. Int. Congr. Cat.* No. 90 (1972); *J. Cat.* **27** 424 (1972)