

層状構造のランタン・ニオブ酸化物の層間の修飾とその触媒作用

(Modification of the Interlayer in Layered Structural Lanthanum-Niobium Oxides and Their Catalysis)

工学部応用化学科 松田 常雄

Faculty of Engineering Department of Applied Chemistry

Tsuneo Matsuda

Modification of the interlayer in layered structural lanthanum-niobium oxides and the application to catalyst are reviewed. Novel intercalation compounds with silver and copper(I) ions in the interlayer of layered perovskit-like parent materials, $ALa Nb_2 O_7$ (A=H,K and n-octylamine) have been readily prepared by exchange between isovalent ions. Copper(II) was intercalated by the reaction of copper nitrate aqueous solution with $HLa Nb_2 O_7$ containing n-octylamine in the interlayer.

The intercalation with ZrO_2 , TiO_2 and SiO_2 were similarly carried out as the case of copper(II), but SiO_2 could not be readily inserted as the case of ZrO_2 and TiO_2 . The modified compounds with ZrO_2 , TiO_2 and SiO_2 were applied to the dehydration of 1-butanol as catalyst. The catalysts modified with TiO_2 and SiO_2 exhibited high activity, which could be ascribed to the acidic property produced by the interaction between the parent material and TiO_2 or SiO_2 .

1. はじめに

無機化合物で層状結晶構造をもち、その層間に異質の分子、原子、イオンを挿入できる現象は古くから知られ、多くの化学者に興味を持たれている。

一般に層を形成する結晶の原子配列や結合様式は2次元的で、層と層を積み重ねて3次元結晶構造となり、層間の結合力は弱く、ファンデルワールス力か弱い静電力による。したがってこの結合を破って層間に異質の分子、原子またはイオンが交換によって入りうる。この反応をインターカレーション(intercalation)とよんでいる。層状構造の化合物をホスト(host)とよび、層間に入る分子、原子あるいはイオンをゲスト(guest)とよんでいる。このような層状構造をもつものにはグラファイトや天然にあるモンモリロナイト(montmorillonite)をはじめとする多くの粘土鉱物が知られている。層間にインターカレート(挿入すること)したゲストの状態やホストとゲストの相互作用、インターカレートした化合物の触媒への応用¹⁾などが化学者によって研究されている。一方物理学者によってインターカレートした層状化合物の電気、磁気物性や特異な相転移に関して研究されている。最近ではインターカレーションによってホストの電氣的性質が著しく変化することが見いだされている。

このようにインターカレートした層状化合物は特異な物性を示すことから、触媒への応用も興味ある研究分野の一つと考えられる。天然の層状粘土鉱物は均一な組成のものが得られにくく、また熱安定性に欠ける。比較的熱安定性の高いものは合成によって得られるものに多い。数年前から筆者が始めた合成の層状化合物であるランタン・ニオブ酸化物(一般式 $HLa Nb_2 O_7$, 略して HLa と書く)をとりあげ、層間に銀、銅およびナトリウムでイオン交換したもの、 ZrO_2 、 TiO_2 および SiO_2 をインターカレートした新規の化合物をつくり、その触媒物性ならびに触媒反応に応用した結果について紹介する。

2. $HLa Nb_2 O_7$ (HLa) の触媒物性

はじめ $KLa Nb_2 O_7$ (KLa)の化学式で表される斜方晶形の層状化合物を合成し、硝酸で処理することによって HLa が得られる²⁾。このようにしてKとHとのイオン交換によって得られた HLa は正方晶形になり、K以外

他のイオンまたは各種アミンをインターカレートしてもその結晶形は変化しない。KLaだけが斜方晶形と例外的な形をとる。HLaは層間にアミン、アンモニア、水等を容易に取り入れ、加熱すると容易に脱離する。HLaの構造を図1に示す。層を形成するLaNb₂O₇は二重ペロブスカイトの結晶構造をもち、マイナス1価の電荷をもつ。Kをプロトン(H⁺)で交換すると層間に水分子を持ったHLaNb₂O₇・nH₂Oで表されるものが出る。通常n=7~8の水分子を持っている(HLaの保存状態によってnの値は変わる)。層の中心から次の層の中心までの距離をbasal spacingとよび、X線回折(XRD)の(001)のピークによって測定できる。HLaは100℃付近で層間水を脱離し、basal spacingは10.5Åになる。図1に示した12.2Åの値は層間に水を取り入れた場合の距離を示す。basal spacingの値が大きい場合は層間が広がっていることを意味する。

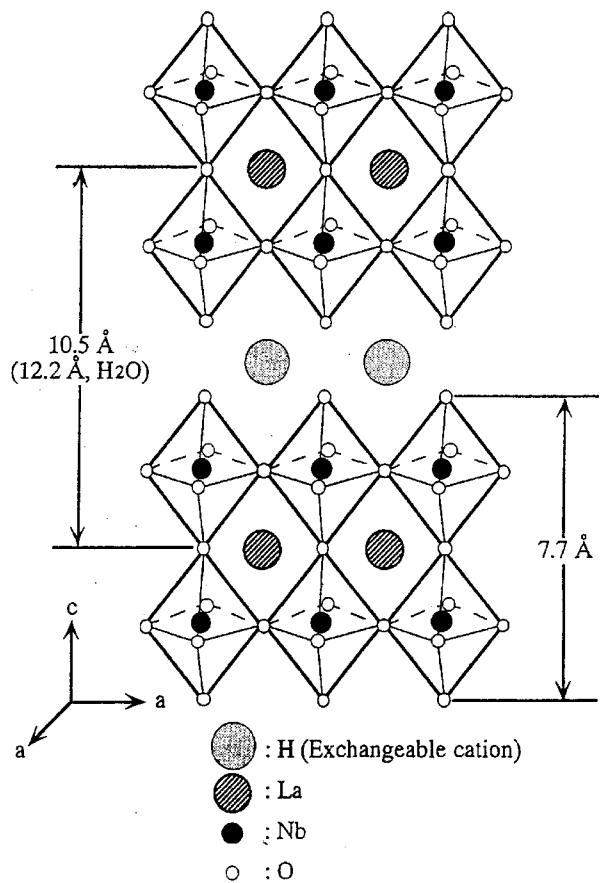


Fig.1 Structure of HLaNb₂O₇

HLaを触媒として利用する場合にはその触媒としての性質をあらかじめ知っておく必要がある。HLaは交換可能なプロトン(H⁺)を層間にもっているため固体酸性を示すことは容易に推測できる。また、HLaは層間に水を保持しているため、水が酸性に関与していることも考えられる³⁾。まず、HLa・nH₂Oの示差熱・熱重量分析(DTA・TG)を行った。結果を図2に示す。100℃付近の大きな吸熱ピークとともに大きな重量減少が見られる。ついで400℃付近までごくわずかな重量減少があり、400~500℃にやや大きな重量減少と吸熱ピークが見られる。重量減少は脱水によることはマスフィルターでの分析によって確認した。100℃と400℃付近まで、400℃以上の温度で除かれる水の量は11.4, 0.15と0.6 mol/molHLaとなった。すなわち100℃付近までの加熱処理で大部分の水が除かれる。100℃から500℃まで100℃間隔の温度でHLaを加熱処理して層間の水を除いたものを再び水に浸け変化をしらべた。XRDで処理前後のHLaを調べると300℃までの温度で処理したHLaは再び層間に水が入り元の状態にもどるが、400℃以上の温度で処理したものは元の状態にもどらなかった。以上の結果から300~400℃の領域を境としてそれより低温で除かれる水は可逆性で、高温で除かれる水は不可逆性であることがわかった。

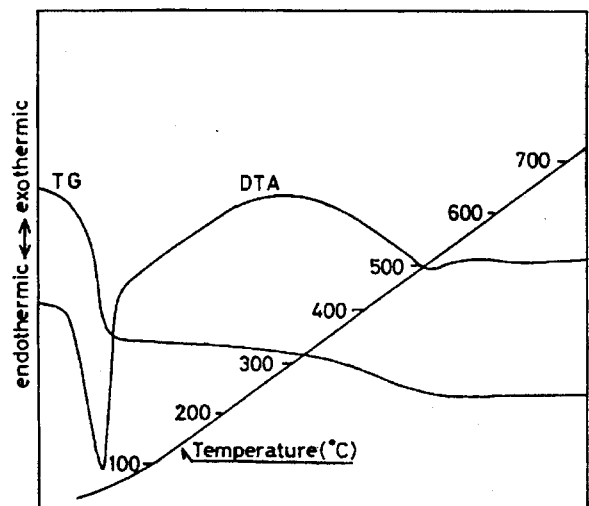


Fig.2 Results of a DTA-TG analysis.

各温度で処理したHLaを水に浸けることによって、層間のH⁺が電離し水溶液は酸性を示す。その時のpH

Table 1 results of the isoelectric point method, acidity of the HLa and surface area

treatment temperature (°c)	pH	Ka	acidity* (mmol/g)	adsorbed amount of NH ₃ (mmol/g)	ratio of** H ⁺ (%)	surface area (m ² /g)
100	3.99	4.57×10 ⁻⁷	1.70	2.26	44.7	18.4
200	4.23	1.51×10 ⁻⁷	1.47	1.49	25.8	18.6
300	4.28	1.20×10 ⁻⁷	1.11	1.13×10 ⁻¹	23.0	19.8
400	5.46	5.25×10 ⁻¹⁰	1.10	7.43×10 ⁻²	15.2	20.3
500	6.00	4.37×10 ⁻¹¹	0.0343	~0	4.4	20.6

* acidity was estimated from the amount of NH₄OH titrated

** ratio=(the dissociated amount of H⁺ in unit gramm of the HLa)/(the amount of H in unit gramm of the HLa)

を表1に示した。処理温度400℃を境にしてpHの値が大きく変わっている。400℃付近まではpHの変化はゆるやかであるが、400℃以上では大きくpHの値が変化した。このことは400℃以上の温度で除かれる不可逆性の水がHLAの酸性度に寄与していると結論できる。この酸性を示した水溶液をNH₄OH水で中和滴定することにより、HLAの酸性度が求められる(表1参照)。一方気相においてNH₃ガス吸着量より求めた酸性度も表1に示した。一般に滴定で求めた方が300℃以上の温度で処理した場合高い値を示した。恐らくNH₄OHが層間にintercalationするためではないかと考えられる。使用したHLAの量から求めたH⁺量とpHの値から求めたH⁺量の比を表1に示した。500℃の処理で酸性度は著しく低下していることを示している。表面積は処理温度上昇とともに少しずつ増加の傾向を示した。これは層間の水が除かれたために空隙が出来、表面積が増大したと考えられる。表には示していないが600, 700℃と処理温度を高くすると表面積は逆に減少した。

3. 各種アルコールのインターカレーション

固体酸性を示す触媒にはアルコールの脱水反応活性があることが知られている⁴⁾。そのテスト反応を行う前に、アルコールが層間にインターカレートするの否か調べる必要がある。n-アルコール, 2級アルコール, ジオール(diol)等のインターカレーションを行った^{5, 6)}。その結果を表2に示す。2級アルコール, ジオール等の嵩高いアルコールは層間には入らないことがわかる。また, 層間に容易に入るn-アルコールでも炭素数6以上の, 水への溶解度の低いものは入りにくいことを示している。このようにアルコールのインターカレーションには水が関与していることが考えられる。HLAを200~300℃以上の温度で処理して層間の水を大部分除いた場合, 表2に示したインターカレートした炭素数5以下のn-アルコールでさえも層間には入らなかった。水を存在させるとインターカレートした。この実験結果からも水が媒介となってn-アルコールのインターカレーションを行っているかと判断される。また, 層間は親水性であり, その親水性を利用できる化合物しかインターカレートし

Table 2 Results of the intercalation of n-alcohols and their solubility in water

guest alcohol	intercalation	solubility ¹⁾
methanol	○	∞
ethanol	○	∞
1-propanol	○	∞
2-propanol	×	∞
1-butanol	○	7.1 vol%
2-butanol	×	18 vol%
1-pentanol	△ ²⁾	2.6 w%
1-hexanol	×	0.6 w%
1,2-ethandiol	×	∞
1,4-butandiol	×	∞

○ : occurred × : not occurred

1) solubility in water at room temperature

2) partial intercalation at 130℃

ないのではないかとと思われる。しかし、最近炭素数6以上のn-アルコールも層間に挿入できるという報告⁷⁾があった。しかし、圧をかけるという反応条件が必要で、圧力下で親水性の乏しいn-アルコールを水に溶解させてインターカレートさせていると思われる。n-アルコールの炭素数とbasal spacingとの関係(図3参照)より、アルコール分子は二層になってインターカレートしていると考えられる。

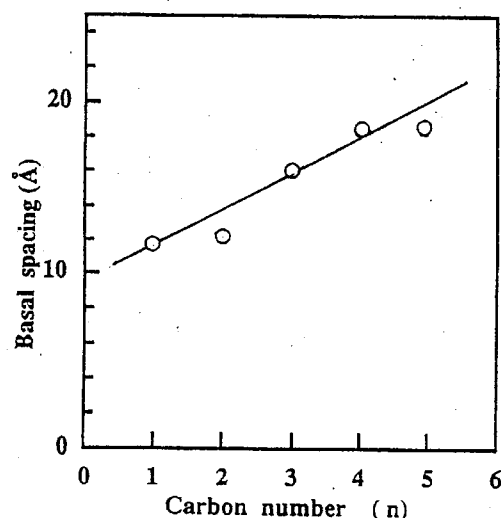


Fig.3 Correlation between the basal spacing and carbon number

4.イオン交換による銀、銅およびナトリウムのインターカレーション^{8, 9)}

はじめに合成されるKLaを硝酸銀水溶液と作用させても、KとAgは交換しない。しかし、ここに硝酸を存在させると容易に交換してAgLaNb₂O₇(AgLa)が出来る。これは硝酸とKLaとの反応によってHLaが生成し、H⁺とAg⁺とのイオン交換によってAgLaができるものと考えられる。そこでHLaと硝酸銀水溶液とを反応させたところ、AgLaが生成した。元素分析の結果からHとAgの交換率は98.6%が得られた。

2価の銅の硝酸銅溶液にHLaを入れ銀の場合と同様にイオン交換を試みたが、イオン交換は起こらなかった。しかし、1価の銅の塩で水中で安定でよく水にとけるものはない。したがってわずかに水に溶ける塩化第一銅(CuCl)を用い、アルゴン雰囲気中でHLaまたはKLaとCuClとの混合物のけんだく水溶液を沸騰温度で3日間反応させた。その結果を図4に示す。出発物質のKLaともHLaとも(もちろんCuClとも)異なるXRDパターン(pattern)を示した。蛍光X線分析よりHと交換したCu⁺の量は83%となり、またCu⁺イオン交換生成物のXPS測定結果からもCu₂⁺の存在は見られなかった。1価の銅として層間にインターカレートしCuLaNb₂O₇が生成したと判断できる。

つぎにナトリウムを層間に入れたNaLaNb₂O₇は熱安定性が悪いので直接セラミックス法で合成することは出来ない。そこでカセイソーダ水溶液中にHLaを入れ60℃48時間反応させたところ、

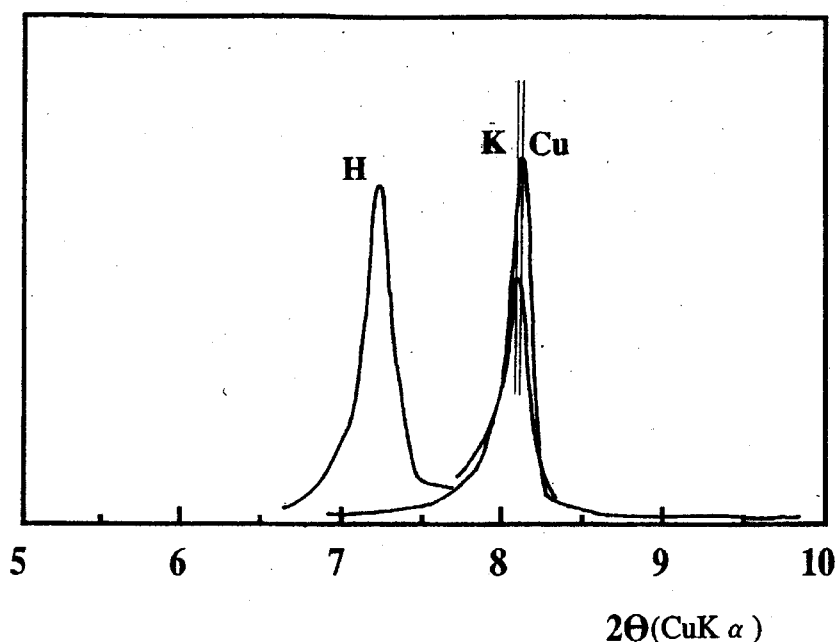


Fig.4 XRD pattern in the low-diffraction-angle region of the reaction product of HLaNb₂O₇ or KLaNb₂O₇ with copper(I) chloride and reactants.
Cu : reaction product, H : HLaNb₂O₇, K : KLaNb₂O₇

NaLaNb₂O₇が容易に生成した。以上のように1価のイオンは容易に、H⁺またはK⁺との交換によって層間に入ることがわかった。ついで1価のAg, Cu, Naイオンを層間に入れた化合物の熱安定性をDTA-TG (示差熱-熱重量分析) で調べた。Ag塩は760℃, Cu塩は700℃, Na塩は670℃でそれぞれ分解した。したがってこれらのイオン交換したものは670~760℃以上の温度で反応を行わせる触媒にはならない。

一方、イオン交換では容易に層間に挿入できなかった2価の銅に対しては、別の方法を試みた。一般にアミン類は層間に容易にインターカレートすることが知られているので、炭素数の比較的長いn-オクチルアミンを層間に入れ、層間隔をあらかじめ拡張しておいたものを作った (n-octHLAと略す)。これに硝酸銅 (Cu(NO₃)₂)水溶液を60℃, 65時間反応させて、層間に銅をインターカレートしたものを合成した。生成物のXRD測定の結果を図5に示す。図中(*)印のピークはn-octHLAに相当し、硝酸銅との反応で消失し、矢

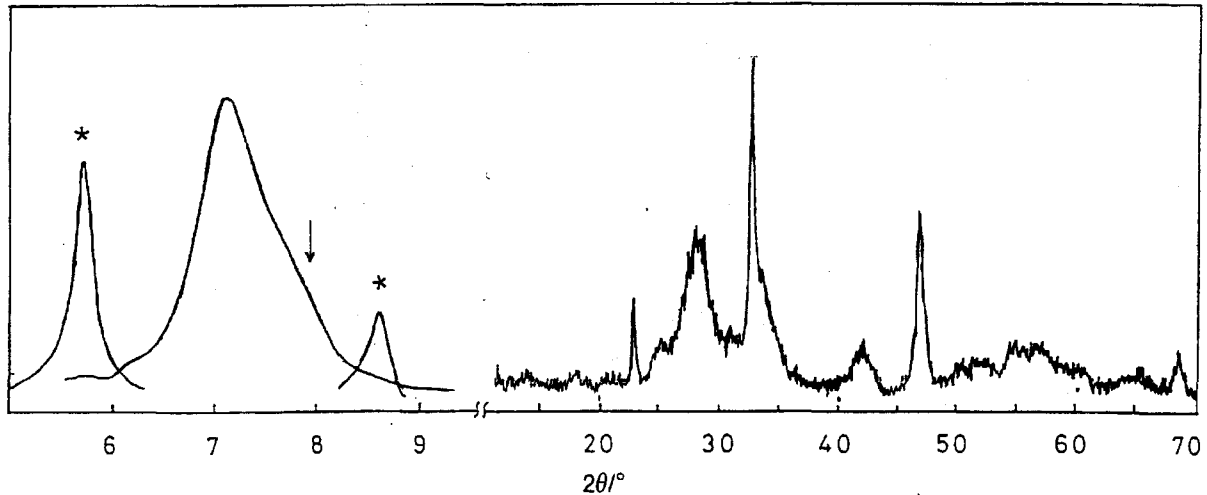


Fig.5 XRD pattern of the reaction product of Cu(NO₃)₂ + n-octylHLA at 60°C
(* of n-octylHLA)

Note only the peak in the low-diffraction-angle region is shown in the figure.,
star symbol: see text

印で示した肩(shoulder)をもつ新しいピークが出現した。高角側のピークもブロードになり、HLAやKLaと異なるピークパターンを示した。すなわち銅のインターカレーションによって結晶が歪んだ状態になっていることがわかる。さらに層間に入った銅の状態をIR (図は省略) およびXPSによって調べた。IR測定よりn-オクチルアミンは完全に銅と置き代わっており、NO₃とOHのbandが見られた。このことよりCu(II)は (CuNO₃)⁺ と (CuOH)⁺ の状態でインターカレートしているものと思われる。XPSの結果 (図6参照) からは932.2eVと953.6eVの結合エ

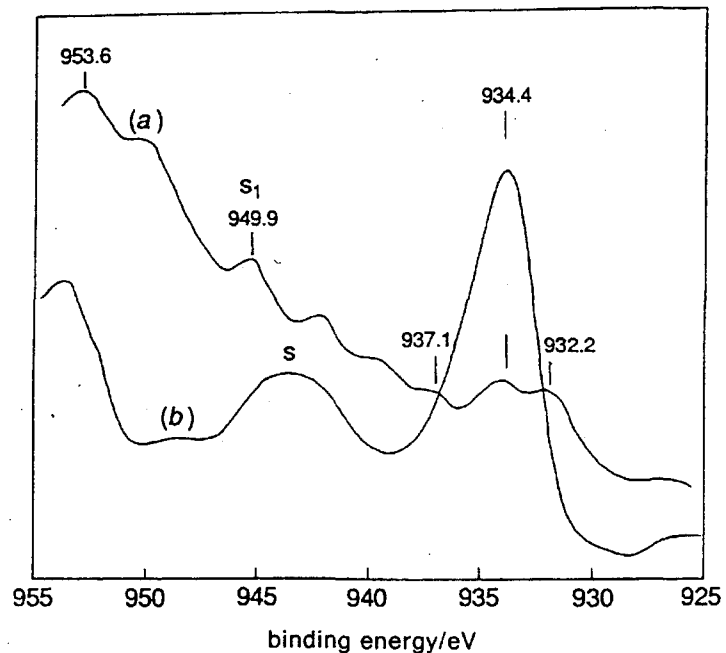


Fig.6 XPS spectrum of (a) the reaction product between n-octylHLA and Cu(NO₃)₂,
(b) Cu(NO₃)₂

エネルギー間にサテライト (satellite) ピーク (図中のS) が見られたことより, Cu (II) の存在が確認できた。932.2eVのピークはCu₂OのCu2P_{3/2}の結合エネルギーに近く, Cu (I) がわずかに生成しているように思われる。934.4eVのピークは (CuNO₃)⁺のCu2P_{3/2}に帰属でき, 937.1eVは (CuOH)⁺のCu2P_{3/2}に帰せられる⁷⁾。生成物のbasal spacingは11.2Åとなった。銅のインターカレートした量はHLaに対して1 : 1になった。この事実から層間に入った銅の状態は前述の2つのカチオンであることも裏づけていると考えられる。このCu(II)をインターカレートしたものは730°Cで分解した。

5. ZrO₂, TiO₂およびSiO₂を層間に入れたHLaの合成

層間にZrO₂, TiO₂およびSiO₂をインターカレートする場合も, Cu (II)の場合と同様に層間にn-オクチルアミンを入れ層間隔を広げておいてから, ジルコニウム, チタンおよびケイ素の化合物 (コロイド溶液として) 反応させた。調製方法を図7にまとめた。ZrO₂およびTiO₂のインターカレーションは比較的容易であったが, SiO₂の場合は再現性が得られにくく合成は困難であった。

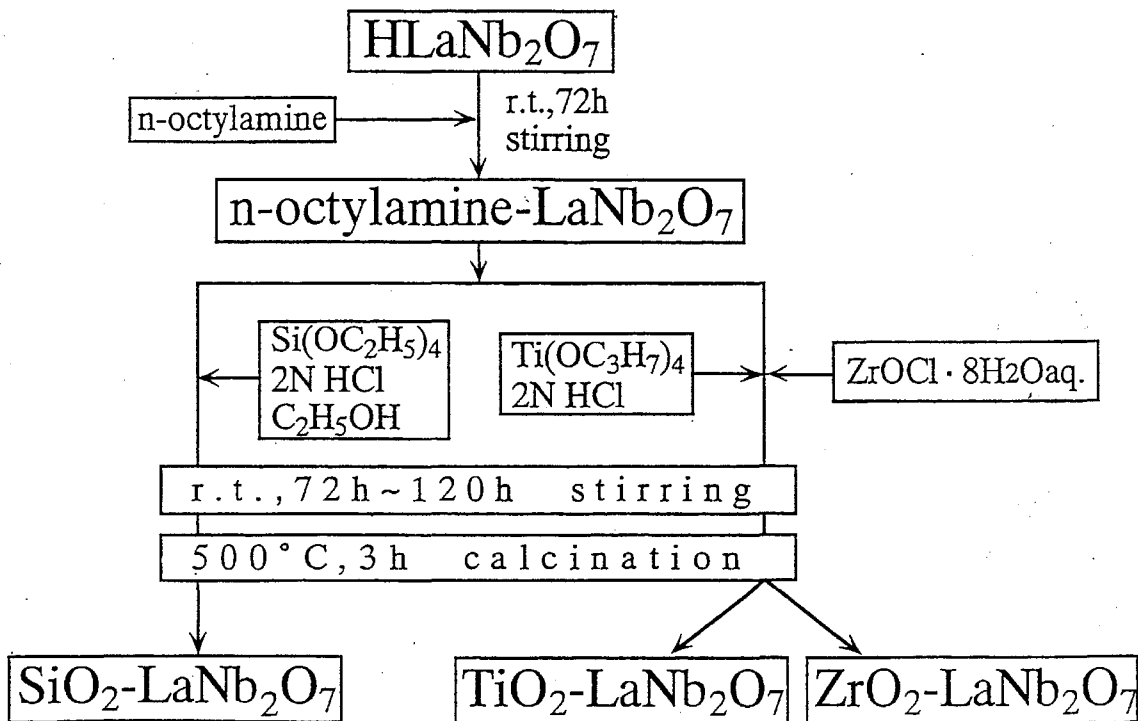


Fig.7 Preparation methods of the materials intercalated with ZrO₂, TiO₂ and SiO₂

まずZrO₂をインターカレートする方法について述べる。炭素数C1からC10までの各種のn-アミンを層間にインターカレートさせたものにZrOCl₂·8H₂O(zirconium oxychloride)水溶液を反応させた。炭素数8以上の炭素鎖をもつn-アミンでないと層間にはジルコニウムの化合物は入らなかった。すなわち層間隔が十分広げられるようなアミンであらかじめ層間隔を広げておく必要があることがわかった。ついで層間に入れるn-オクチルアミン量を変えたHLaを用いてZrOCl₂·8H₂O水溶液を反応させた。表3に示すようにはじめにHLaと反応させるn-オクチルアミン量に相当する量が層間に入っていないことを示している。層間のn-オクチルアミン量がHLaに対して70%以上でないとジルコニウムは層間に十分入らないことがわかる。すなわちHLa : n-オクチルアミン = 1 : 1の比以上のn-オクチルアミン量で反応させたn-octHLaを調製し反応に供することが必要である。ジルコニウム化合物インターカレートしたものを100°Cで乾燥させたときのbasal spacingは14.2~14.5Åとやや広いが, 500°Cで焼成すると11.5~11.7Åと縮小する。それは層間内の水の除去によるものと思われる。

Table 3 Effect of Amount of n-Octylamine on Preparation of ZrO₂-HLaNb₂O₇

HLa:n-octylamine	Inserted amount of n-octylamine (%)*	Basal spacing (Å) after calcination at		Zr / La ratio
		100°C	500°C	
1:0.2	31.9	10.7	10.7	0.044
1:0.33	42.3	14.2	11.5	0.33
1:0.5	55.9	14.3	11.5	0.46
1:1	73.2	14.2	11.5	0.70
1:2	94.8	14.5	11.7	0.71

*percentage = $a / (HLa + a) \times 100$, a: inserted amount of n-octylamine

つぎにTiO₂のインターカレーションについて述べる。Ti(OC₃H₇)₄ (titanium tetra isopropoxide) を加水分解させコロイド溶液にするために加える塩酸の濃度を変えて調製した生成物のXRDの結果を図8に示す。塩酸濃度を上げてゆくと、層間に入っているn-オクチルアミンがH⁺と置き変わりHLaにもどってしまう。したがって塩酸濃度を高くすることは得策ではない。1~2 M/l 程度の濃度が適当であった。n-オクチルアミンがHLaに対し0.2モル比でもTi/La原子比80%程度とZrの場合に比して、多量のTiが層間に入ったものが得られ、ZrよりTiの場合の方が層間に入りやすい。

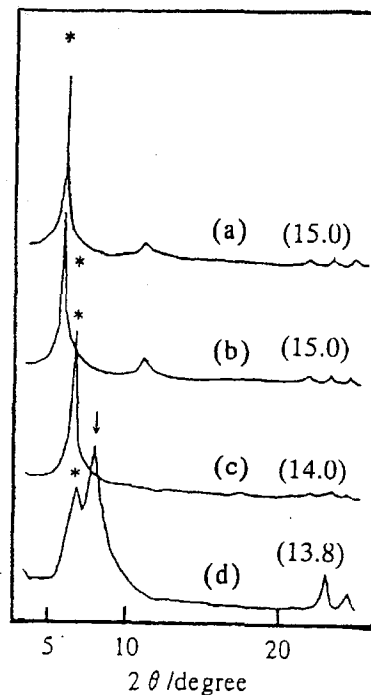


Fig.8 XRD patterns of the pillared samples with TiO₂ prepared at varying concentration of HCl and HCl concentration; (a) 1M/l (b) 2M/l (c) 3M/l (4) 6M/l
The number in parenthesis indicate the value of basal spacing, (Å)
Star and arrow symbols indicate (001) and HLaNb₂O₇ · 2H₂O peak, respectively

つぎにSiO₂を層間に入れたものの合成をZr, Tiの場合と同様に行ったが再現性が乏しく簡単には合成できなかった。これはn-octHLaに作用させるSiO₂の前駆体のtetraethoxysilane (TEOS)の加水分解によってえられた

コロイド粒子は負の電荷を帯びているのに反し、Zr, Tiの場合は正電荷を帯びていることが¹⁰⁾、操作を困難にさせている一因と考えられる。TEOSを加水分解してコロイド粒子をつくる際に加える塩酸の濃度、エタノールの量に微妙に影響されることがわかった。層間を十分な量のn-オクチルアミンで充たしたHLA単位モル当たりTEOS:エタノール:塩酸(2~3M/lの濃度) = 5:10:0.55のモル比の割合で、温度40℃で合成させると約80 m²/gのSiO₂をインターカレートしたものが効率よく得られた¹¹⁾。塩酸の濃度が低くエタノール量が多い場合、表面積が250~300 m²/g(500℃焼成)のものがえられ、一瞬すばらしい層状化合物ができたと思ったが、XPSやXRD測定の結果から高表面積のSiO₂がランタン・ニオブ酸化物の外表面(細孔内の外表面ではない)に多くの量が付着し、それによって高表面積のものが出来た訳で、SiO₂が層間に入り、層間を大きくひろげporousなものが出来て高表面積になった訳ではなかった。しかしSiO₂をインターカレートしたものは表面積はHLAの5倍以上になった。

500℃焼成したZrO₂,TiO₂およびSiO₂をインターカレートしたランタン・ニオブ酸化物およびHLA(100℃処理)の物性について調べ、その結果を表4に示す。XRDの測定結果よりいずれも層間にインターカレートしたものはZrO₂,TiO₂になっていることがわかった。ただSiO₂の場合はSiO₂が無定形のためかSiO₂になっていると確認はできなかった。basal spacingは元のHLAより広がっている。ZrO₂,TiO₂をインターカレートしたものの表面積を増大させている。NH₃ガスの不可逆吸着量より求めた酸性度はSiO₂をインターカレートしたものが一番高く、次いでTiO₂, ZrO₂の順になった。しかしHLAよりいずれも低い値を示した。ZrO₂,TiO₂およびSiO₂をインターカレートしたものが酸性を示したことは、層間にH⁺を配位していることを示唆している。

ところでHLAは層間にH⁺を配位しているので分子式より酸性度が計算によって求められる。それによると2.28mmol/gの酸性度を示すはずであるが、実測値は1.29mmol/gである。このことはすべての層間のHがH⁺になって酸性度に寄与しているのではないことをしめしている。酸性度に寄与している割合は56.6%と計算できる。

6.1 n-ブタノールの脱水反応¹²⁾

HLAおよび上記の3種の酸化物をインターカレートしたものを触媒としてn-ブタノールの脱水反応を試みた。触媒は400~700℃の各温度で焼成した。反応結果を図9に示した。ZrO₂をインターカレートしたものは活性が低く、HLAもほぼ同じ活性を示した(図には示していない)。予想に反してHLAが一番高い酸性度を示したにも関わらず、活性はむしろ低かった。層間が活性点であり、HLAは他の触媒に比してbasal spacingが狭く(表4参照)、層間が反応に十分利用されていないためと考えられる。3種の酸化物をインターカレートした触媒の中で、酸性度の一番高いSiO₂をインターカレートした触媒が高い活性を示したのは当然のことと思われる。このように酸化物をインターカレートした触媒が高い活性を示したのはhost-

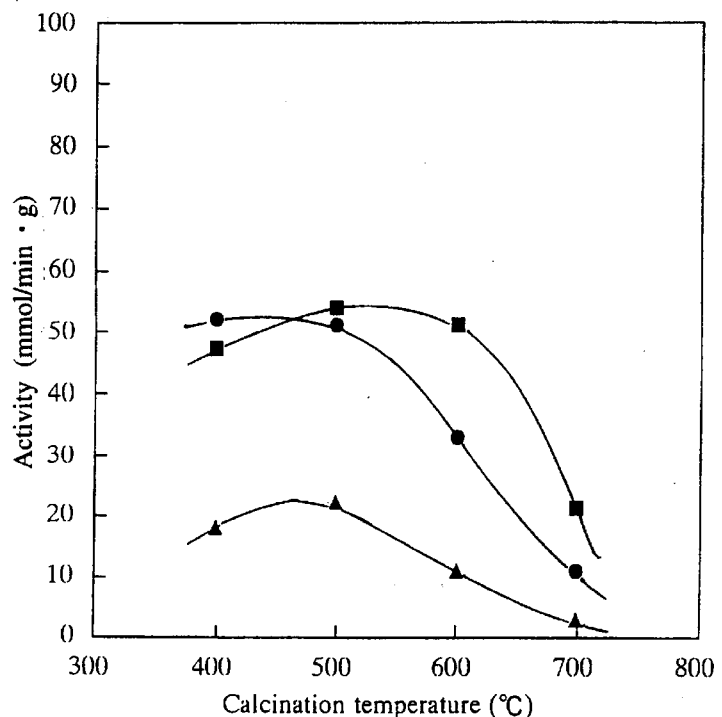


Fig. 9 Dehydration results on the pillared catalysts treated at various temperatures
Catalyst pillared with ▲ ZrO₂, ● TiO₂, ■ SiO₂

Table 4 Properties of Catalysts Used in Dehydration of n-Butanol

catalyst *	basal spacing (Å)	surface area (m ² /g)	acidity (mmol/g)
HLaNb ₂ O ₇	10.5	16	1.29
TiO ₂ -HLaNb ₂ O ₇	11.3	18	0.50
SiO ₂ -HLaNb ₂ O ₇	12.2	78	0.82
ZrO ₂ -HLaNb ₂ O ₇	12.3	25	0.32

* Heated at 100°C

guestの相互作用によるものではないかと考えられる。

TiO₂をインターカレートした触媒についてTiO₂とhost化合物のHLaとの相互作用について調べた。それで層間にインターカレートしたTiO₂と同じ方法で調製したTiO₂を別途合成し反応に供した。また硝酸チタン水溶液をHLaに含浸させた触媒も調製し反応に供した。結果を図10に示した。図からTiO₂をインターカレ-

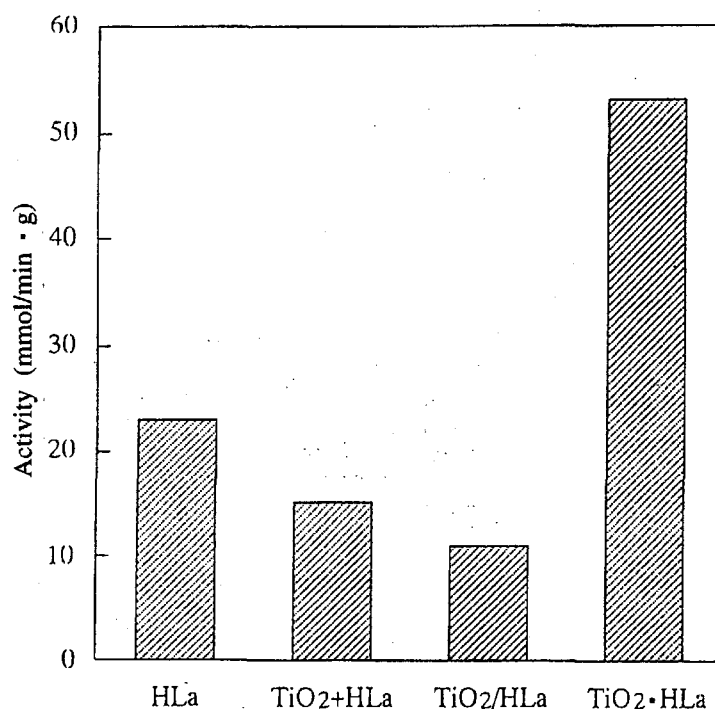


Fig.10 Dehydration results on various TiO₂-HLaNb₂O₇ catalysts

TiO₂ + HLa ; mechanical mixture of TiO₂ and HLaNb₂O₇ of one to one by weight

TiO₂/HLa ; HLaNb₂O₇ impregnated in titanium nitrate aqueous solution, followed by calcination at 500°C

TiO₂ · HLa ; HLaNb₂O₇ pillared with TiO₂

トした触媒が一番高い活性を示した。これは正にhost-guestの相互作用によって活性な触媒が形成出来たことを示唆している。層間隔を広げ活性点の存在する層間を有効に利用できるようにしたことも、活性向上の一因と考えられる。しかし層間の広がりが増大はHLaに比して0.8Åで、この程度の増大で層間の利用効率が著しく増大したとは考えにくい。host-guestの相互作用によって脱水反応に活性なsiteが形成されたと考えられる方が妥当であろう。

以上のようにTiO₂およびSiO₂をインターカレートして層間を修飾すると機能性に富む触媒が得られることがわかった。今後は層間に銀、銅のイオンで交換した触媒についてその機能性を調べるとともに、他の層間修飾化合物を合成し、種々の反応に適用しその機能性を調べることは興味ある研究と思われる。

References

- 1) (a) R. Szostak and C. Ingram “Catalysis by Microporous Materials” p 13 vol.94 pub. by Elsevier (1995), references cited in the paper
- (b) M. Sychev, N. Kostoglod et al. *ibid*, p39, vol. 94 (1995)
- (c) T. J. Pinnavaia, *Science* 220 (1983) 365
- (d) J. Shabtai, M. Rosell and M. Tokarz, *Clays Clay Miner.*, 32 (1984) 99
- (e) M. L. Ocelli, S. D. Landan and T. J. Pinnavaia, *J. Catal.*, 104 (1987) 331
- 2) J. Gopalakrishnan, V. Bhat and B. Raveau, *Mater. Res. Bull.*, 22 (1989) 413
- 3) T. Matsuda, T. Fujita, N. Miyamae, M. Takeuchi and K. Kanda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66 (1993) 1548
- 4) K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori, “New Solid Acids and Bases” p43, 120, 192, 194 pub. by Kodansha (1989)
- 5) T. Matsuda, N. Miyamae and M. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66(1993) 1551
- 6) T. Matsuda, T. Fujita and N. Miyamae, *Catalysis Today* 16 (1993) 455
- 7) S. Takahashi, T. Nakato, S. Hayashi, Y. Sugahara and K. Kuroda, *Inorg. Chem.*, 34, (1995) 5065
- 8) T. Matsuda, T. Fujita and M. Kojima, *J. Mater. Chem.*, 1 (1991) 559
- 9) T. Matsuda, T. Fujita, N. Miyamae and M. Takeuchi, *ibid*, 4 (1994) 955
- 10) S. Yamanaka and S. Hattori, *Zeolite (japanese)* 6 (1989) 10
- 11) T. Matsuda, M. Udagawa and I. Kunou, *J. Catal.*, in press
- 12) T. Matsuda, M. Udagawa and I. Kunou, “Catalysis by Microporous Materials” p 71 vol.94 pub. by Elsevier (1995)
Proceeding of Zeocat '95, Szombathely, Hungary July (1995)