



Title	酸化ニツケル・白土触媒によるエチレン重合反応初期速度の温度變化
Author(s)	尾崎, 萃
Citation	觸媒, 12, 62-71
Issue Date	1955-12
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22480
Type	bulletin (article)
File Information	12_P62-71.pdf



[Instructions for use](#)

酸化ニッケル・白土触媒によるエチレン 重合反応初期速度の温度変化

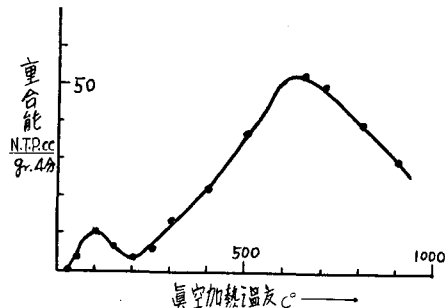
尾 崎 萃
(東 工 大)

まえがき

酸化ニッケル・白土系混合触媒による C_2H_4 重合反応速度の温度変化に関しては酸化ニッケルを 10% 含む触媒について行われた小泉の研究¹⁾がある。しかしこの小泉の実験は $0^\circ C$ 以上で行われ、したがって $0^\circ C$ 以下の反応の知見がない。触媒の研究においては、触媒能の発現、消滅又は急変する状況を検討することにより多くの成果が得られている。 $0^\circ C$ 以下の低温に於ける反応速度の検討も、この意味から興味ある問題である。ところが当然予期されることであり、また予備的実験の結果推察されたところでもあるが、低温になると C_2H_4 の反応速度は遅くなり、一方 C_2H_4 の吸着速度も遅く吸着量が大きくなる。したがって反応の初期速度を求めするためには、この吸着速度を反応速度から区別して求めなければならない。本研究第 4 報²⁾に報告した CO による被毒現象はこの目的にとつて好都合な手段を与える。本報はこの手段を利用して求めた C_2H_4 重合反応初期速度の温度変化に関する報告である。

実験条件

触媒は酸化ニッケルを 28 重量%含む酸化ニッケル—白土触媒を使用した。調製方法は前 4 報²⁾と同一であつて、直径 2 mm, 長さ 5 mm 位の棒状に成型した後、空气中 $600^\circ C$ で 1 時間焼成してある。各実験ともこれを 0.500 gr 秤取して使用した。触媒は重合反応を行わせる前に、真空中で加熱して賦活するが、その時の温度は $100^\circ C$ 及び $400^\circ C$ の 2 点をとつた。これは第 1 図に再録した第 1 報³⁾の結果に見られるように、真空加熱温度を変えて重合能の変化を求めるときには、2 つの山が現われることが判つているから、この 2 つの山に相当する温度域から 1 点ずつ選んだものである。真空加熱時間は何れの場合も 1 時間である。



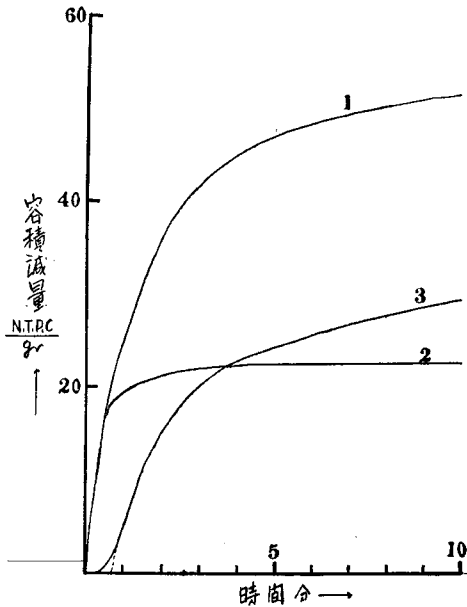
第 1 図 C_2H_4 重合能の真空加熱温度による変化
酸化ニッケル白土触媒 (NiO, 66%)
反応温度 $25^\circ C$

静止法による実験

1) 実験法

静止法による重合反応速度は、恒圧測容実験により求めた。後に述べる圧力変化を調べる時の他圧力は常圧である。反応初期における容積変化は、重合反応によるものと、重合反応に

無関係な吸着によるものが重なって観測されるから、重合反応初期速度を正確に求めるためには、吸着速度と区別して求めなければならない。第4報に述べた微量COの毒作用を利用し、触媒にCOを吸着させて重合反応を停止せしめ、重合反応速度測定の時と同様の操作を行えば、

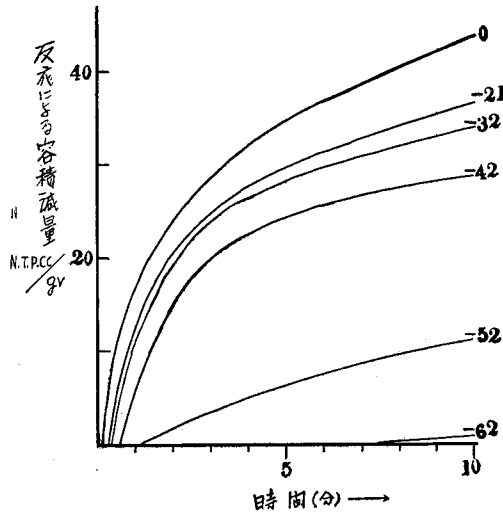


第2圖 C₂H₄の重合反応と吸着とを分離した1例
 反応温度 -42°C 真空加熱温度 100°C
 1: (反応)+(吸着)
 2: (吸着)
 3: (反応)

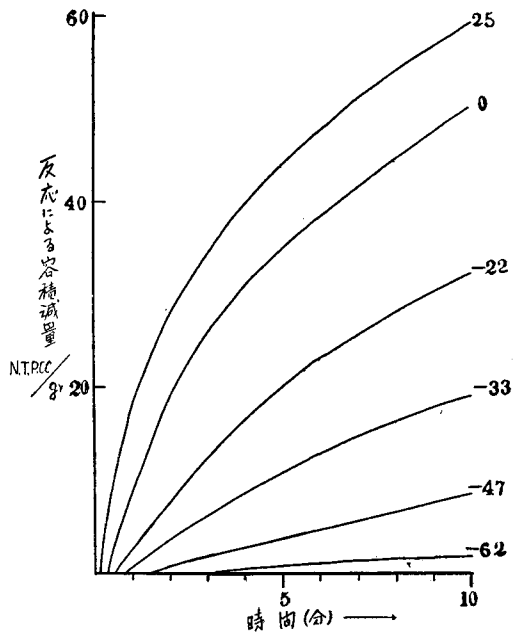
吸着のみが観測されるから吸着速度が求められる。この吸着のみによる容積変化を、同温度に於ける実際の反応の場合の容積変化から差引いたものが、重合反応のみによる容積変化に他ならない。この重合反応停止に必要なCOの量は2 μmol/gr 或いは 0.04 cc/gr 以下であり、一方観測される吸着量は少なくとも5 cc/gr 以上の値であるから、COを吸着させたことの影響は無視される。

2) 実験結果

第2図は吸着速度と反応速度を分離した一例を示したもので、実際に観測される容積変化曲線(1)からCOを与えた時の曲線(2)によつて示される容積変化を差引き、(3)の曲線が得られる。一般に低温度になると、この(3)の曲線の最初の部分は曲線の延長が時間零に一致せず、反応に誘導期間が見られた。そこで(3)の曲線の最初の部分は点線の如く容積変化零の



第3圖 C₂H₄重合反応の時間的経過
 真空加熱温度 100°C

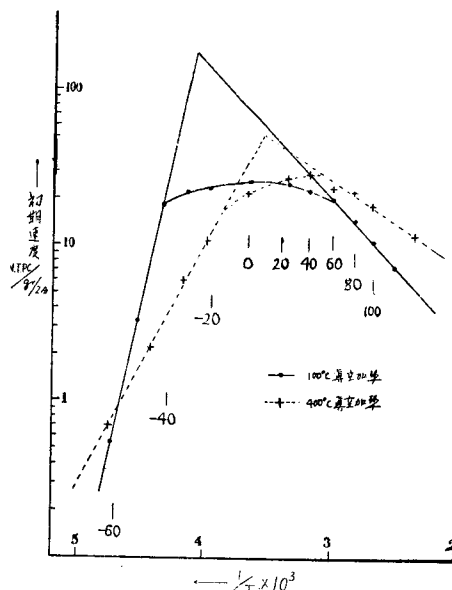


第4圖 C₂H₄重合反応の時間的経過 その2
 真空加熱温度 400°C

状態に外挿して反応開始時刻とした。第3図及び第4図はこうして得た反応による容積変化の時間的経過を示すものである。

両図に見られる如く、 C_2H_4 を触媒室に送り込んだ瞬間から反応開始時刻までの時間即ち反応の誘導期間は低温程長くなる。そこで速度の比較にはこの反応開始時刻から以後2分間の容積減量を以てすることにした。時間を2分間に切つたのは、できるだけ初期の速度を求めようとしたことに基づくが、事実 $100^\circ C$ 真空加熱の場合には第3図に見られるように、反応開始後3分間を過ぎると速度がぐつと減ってくるので特にこのことが必要である。

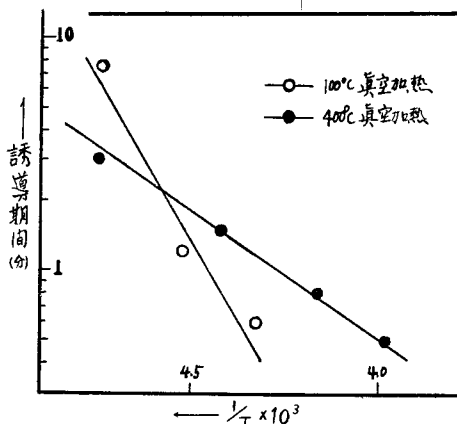
以上のようにして反応初期2分間の容積減量を求め、これを重合反応速度として $1/T$ に対して目盛ると第5図の如くなる。図に見られるように、 $100^\circ C$ 、 $400^\circ C$ 何れの真空加熱温度の場合をとつて見ても、低温側では温度上昇と共に反応速度が増加し、高温側では温度上昇と共に減少する傾向が見られる。第5図は低温側及び高温側の略々直線と見做される部分の実測値を直線で結んだものであるが、両直線の交点と、実測値を結んで得られる曲線との偏差は $100^\circ C$ 真空加熱の場合 $1/7 \sim 1/8$ であるに反し、 $400^\circ C$ 真空加熱の場合は $1/2$ 程度である。また各直線の傾斜から求められる見掛けの活性化熱は次表の通りである。



第5図 C_2H_4 重合反応初期速度の温度変化

第1表 エチレン重合反応の活性化熱

100°C 真空加熱		400°C 真空加熱	
温度範囲 (°C)	活性化熱 (Kcal/mol)	温度範囲 (°C)	活性化熱 (Kcal/mol)
-70 ~ -40	17	-70 ~ -10	7
60 ~ 125	-4	40 ~ 150	-2



第6図 反応誘導期間の温度変化

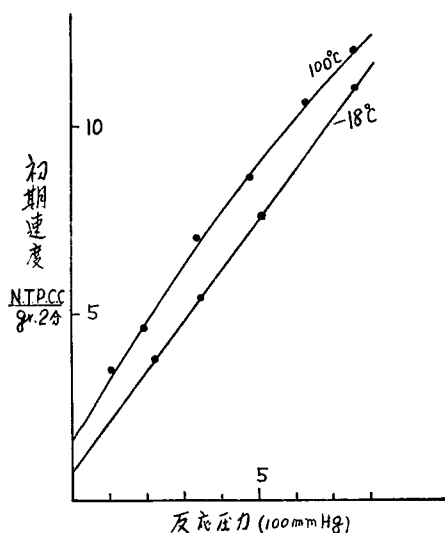
次に低温側で特に見出される反応の誘導期間についてその対数を $1/T$ に対して目盛ると第6図の如くなる。即ち誘導期間は低温程長く、しかも指数函数的に増加するように見える。そこでこの誘導期間の変化の見掛けの活性化熱を算出して見ると、 $100^\circ C$ 真空加熱の場合 12 Kcal/mol 、 $400^\circ C$ 真空加熱の場合 5 Kcal/mol となる。

3) 高温域の反応速度を検討する2,3の実験高温域に於ける反応速度減少を更に検討するため次の実験を行つた。即ち $100^\circ C$ で反応を始め、3分間経過後急に $60^\circ C$ に温度を下げた。

すると反応速度は予期せられた通り約2倍になった。また触媒表面の過剰酸素の影響を調べるために、170°Cに於て触媒をH₂で処理して通常黒色のものを黄変せしめて見た。然しこの触媒の100°Cに於ける重合能はH₂処理しないものと変りがなかつた。したがつて過剰酸素もまた、高温域に於ける反応速度低下には無関係であつた。また触媒内の拡散の影響を調べるため、触媒を粉末状にし、石綿にまぶして使用して見たが、反応温度0°C及び100°Cに於て変化は見られなかつた。

4) 各温度域に於ける反応速度の圧力変化

上述の実験により、反応速度の温度変化が少なくとも2種の温度域に分けられることがわかつた。そこで各温度域の圧力依存性を調べて見た。実験方法は静置法による恒圧下の容積変化の測定である。反応装置内の圧力を恒圧にするため、測定ビュレットに容積約6ℓのガス溜を接続して保压器とした。測定中保压器側の容積変化は20~30 ccであり、したがつてこの時生ずる圧力の偏差は高々0.5%であつて無視し得る。



第7圖 C₂H₄ 重合反応初期速度の圧力變化
400°C 真空加熱

第7図は400°Cで真空加熱した場合に、反応温度-18°Cと100°Cで行つた結果である。-18°Cの場合は各圧力毎に常圧の実験と同様、COを吸着させて吸着速度を分離測定し、初期2分間の容積変化を反応速度とした。100°Cの場合は吸着速度の分離が困難であるが、一方吸着が速く0.5分以内に終ることが推定されたので、反応を開始して0.5分から2.5分迄の2分間の容積変化を速度とした。

この結果は何れの場合も略々圧力に一次と見做されるが、厳密には直線が原点を通らず、

零次反応が少し含まれるように見える。

次に-18°Cの反応で見出される誘導期間(t_i)の圧力依存性を調べるために、 t_i と反応圧Pとの積を求めて見ると第2表の如くなる。この結果に見られるように、 $t_i P$ の値は t_i の値の精度を考慮すれば略々一定と云い得る。

第2表 誘導期間の圧力依存性

反 應 圧 P mm Hg	760	510	344	221
誘 導 期 間 t_i (分)	0.5	0.7	0.8	1.35
$t_i P$ (mm-分)	380	360	280	300

流通法による実験

まえがきに述べた小泉の実験では、流通法によつて重合反応速度の温度変化が求められ、0°C~200°Cに於て0.3又は1 Kcal/molの活性化熱を得ている。この温度範囲に相当する本報の実験では、前述の如く-2又は-4 Kcal/molの負の活性化熱となつている。ところが前述

の静止法による実験では、重合反応生成物が触媒表面に保持されている場合と、触媒から離脱して気相に移る場合とで、同一の反応量でも容積変化が異なる。また重合生成物が気相に出て来ると、 C_2H_4 の触媒への到達を妨害するかも知れない。したがって高温域の反応速度については、この点を検討しておく必要がある。静止法の実験の(3)項に述べた2,3の実験の目的もここにあつたのであるが、尚流通法によつて静止法の結果の高温域のデータを再検討した。

反応装置は第8図の如きもので、外側の磁石によつて内側の鉄羽根を廻転せしめる方式の送風機Fを作製し、これによつて C_2H_4 を反応室Rに送り込み循環させた。循環系の途中にトラップTをおき、 $-80^\circ C$ に冷却して触媒から蒸発して来るブチレンを捕集した。触媒を予め真空加熱処理して使用することは、静止法の場合と同様である。反応の進行の程度は全系を恒容に保ち、圧力変化を追跡して求めた。尚初圧は常に常圧とした。

この実験の結果を第9図に示す。図にはこの装置による恒容圧力変化を、静止法による結果と比較するために常圧に於ける容積変化に換算して示した。圧力変化の値は20~30 mm Hg 程度であつたから、圧力の影響は無視したものである。この結果に見られるように、流通法の場合にも、反応温度が $60^\circ C$ から $100^\circ C$ に上ることによつて、反応速度は明らかに減少する。また初期速度の値そのものは、静止法と流通法に於て略々一致するよう見られる。しかし時間を経過すると両者の差が明らかに現われ、流通法の場合の方が速い。

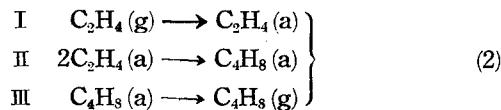
考 察

1) エチレン重合反応に含まれる素反応

エチレンの重合反応は(1)式以外にも、更に高重合物を得る反応があるわけであるが、いま(1)式に限つて取扱

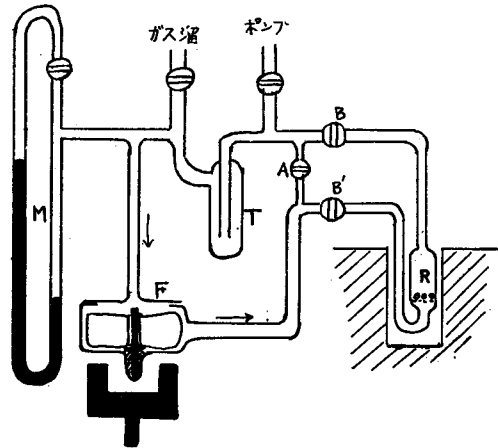


うこととし、(1)を次の素反応に分けて考える。

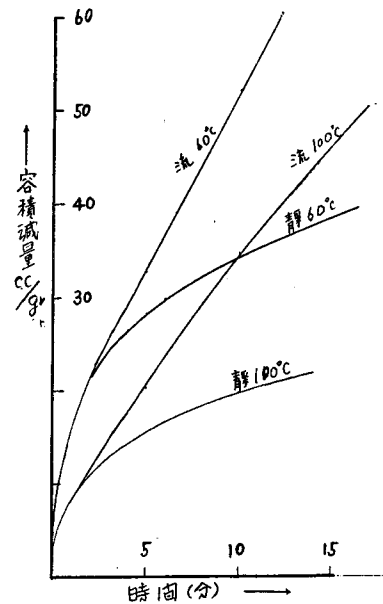


これらの素反応の化学量数 ν は、Iの場合2, II, IIIでは1である。

2) 正逆両方向の速度の比



第8図 流通法反応装置



第9図 流通法と静止法の比較
100°C 真空加熱

実測される反応速度 V が律速素反応の正方向の速度 \bar{v} と実際に等しいためには、逆反応速度 \bar{v} が無視されなくてはならない。 \bar{v} と v の比は原系と生成系の絶対活動量の比 r を用いて次の如く表わされる⁴⁾。

$$\frac{\bar{v}}{v} = r^{-1/\nu} = \left\{ K_N \cdot \frac{N^2 C_{C_2H_4}}{N_{C_2H_6}} \right\}^{-1/\nu} \quad (3)$$

茲に K_N : 濃度平衡恒数, N : 気相の濃度

C_2H_4 , C_4H_8 の分圧を 1 気圧とすると, $r = K_P$ となる。 K_P は圧平衡恒数である。実験温度 200~400°K の間で K_P は少なくとも 10^6 程度の数値であるから, ν の大きい方の値をとつて 2 としても $r^{-1/\nu} = 10^3$ であるから $r^{-1/\nu}$ は殆んど零に近い。即ちこの反応の律速素反応の逆方向の速度は正方向の速度に対して無視し得る。

3) 低温域の律速素反応

低温域では反応に誘導期間のあることが注目すべき事実である。この現象を触媒に対する C_2H_4 の吸着の遅れによるものとする、次のような説明が成り立つ。いま吸着率が 0 に近い状態を問題にしているから, $(1-\theta) \approx 1$ とすると吸着速度は次式の如く書くことができる。

$$\frac{d\theta}{dt} = k_p \quad (4)$$

したがつて $t=0$ に於て $\theta=0$ とすれば

$$\theta = k_p t \quad (5)$$

そこで吸着率が θ_i になつた時反応が始まるものとし, この θ_i は反応温度が變つても変わらないものとする、吸着率が θ_i に達する迄の時間が誘導期間 t_i であるから, t_i は k 及び p に反比例しなければならない。第 2 表の結果によれば ($t_i p$) は略々一定であるから, この要求は満足される。そこで誘導期間に対する前述の解釈が正しいものとして考察を進める。 t_i は k に反比例するから, t_i の温度変化から得られるエネルギー因子は, 吸着の活性化熱の負値を与えるものである。この吸着の活性化熱と考えられる 12 Kcal 及び 5 Kcal の値を, 低温域の反応の活性化熱 17 Kcal 及び 7 Kcal と比較すると, 対応する値の比は略等しく 0.7 である。

$$12/17 = 5/7 = 0.7$$

即ち吸着と反応の両活性化熱の真空加熱温度による変化の傾向はよく似ているといふことができる。そこで低温域の律速素反応を吸着として説明できるかどうかを検討する。

i) 圧力依存性について

ここに取扱つている反応速度は初期速度であるから重合生成物による妨害は考慮しない。また考察 2 により逆反応速度は無視する。またここに取扱う吸着は, 活性化熱が 5 又は 12 Kcal 必要な吸着であるから物理吸着ではない。したがつてそのような吸着を起し得る特別な表面のみを考慮する。また吸着が律速としているから他の素反応は平衡状態にあり, 吸着した C_2H_4 は直ちに消費される筈である。したがつて C_2H_4 の吸着率は θ_i に近い値に保たれる。このような場合, 吸着速度式は次のように書くことができる。

$$v_r = k_r P (1-\theta_i) \quad (6)$$

k_r は速度恒数であり, $(1-\theta_i)$ は一定としたから, v_r は P に一次であつて, 実験事実を説明する。

ii) 活性化熱の値について

吸着の活性化熱が吸着率によつて異なる値を与え、吸着率の増す程大きくなることは既に知られている⁶⁾ t_0 の温度変化から得られる活性化熱は、吸着率 0 から θ_0 までの平均の活性化熱であり、また一方反応が起つている場合に必要なものは θ_0 に於ける活性化熱である。したがつて吸着率による活性化熱の変化を考慮すれば、反応の起つている場合の方が高く出ることとは不合理ではない。逆に両者の比が略々等しいという前述の事実はこの関係を示唆するものかも知れない。

iii) 既報の実験事実との関連について

本報告の第 1 図に示したような脱水賦活曲線が、白土、及び酸化ニッケルそれぞれが単独の状態を示す C_2H_4 吸着能の発現と関連づけて説明されることから、本研究第 2 報²⁾ に於ては触媒の作用機構を次の如く説明した。即ち反応する 2 つの C_2H_4 分子の中、何れか一方又は両方が触媒上で、酸化ニッケル又は白土に吸着した状態と、酸化ニッケルと白土との界面に生成している活性表面にある状態との、2 つの状態を経由するものとし、真空加熱温度が低い場合には白土が、高い場合には酸化ニッケルが吸着表面として有効になるとしたのである。

このことは第 3 報³⁾ に於けるエーテルによる被毒の実験結果をも満足することができた。即ち触媒の重合能に対するエーテルの致死量は、触媒構成成分の C_2H_4 吸着能に対するエーテルの致死量と略々一致する値であり、また重合能に対する致死量のエーテルを触媒に吸着させた時の平衡圧は、吸着能に対する致死量のエーテルを白土に吸着させた時の平衡圧に一致した。この事実は重合能と、触媒成分が単独の状態を示す吸着能とが、重要な関連をもつことを示唆するものであり、第 2 報の機構で説明される。

また第 5 報⁵⁾ に於いては重合能の組成による変化の様子が真空加熱温度によつて変り、低温で真空加熱した場合は白土の多い方に重合能最大組成があり、高温で真空加熱した場合は酸化ニッケルの多い方に重合能最大組成が移ることを示したが、これも第 2 報の機構で説明される。

そこで第 2 報の機構によつて本報の実験事実を説明すると、真空加熱温度の変化によつて吸着が律速の場合の活性化熱が異なるのは、有効な表面が片方は白土、片方は酸化ニッケルの相違があるためということになる。高温で真空加熱した場合に吸着の活性化熱が小さくなることは、たとえ白土表面に吸着能力があつたとしても、より活性化熱の低い酸化ニッケル表面が有効になつているため、白土表面は殆んど利用されないだろうという推論を可能にする。

以上の如く低温域の律速素反応を吸着とすれば、諸事実を矛盾なく説明できる。したがつて低温域の律速素反応は (2) 式の I であると推定される。この触媒によるオレフィンの重合反応機構として提出された小泉の機構に於ては、物理吸着したオレフィンが活性点に到達する過程が律速素反応であるとされているが⁷⁾、上記推定が正しければ、重合反応を起す前提となる吸着は物理吸着ではなく、活性化吸着でなくてはならない。然しこのことは小泉の機構そのものを否定するものではない。

4) 高温域の律速素反応

i) 活性化熱の値について

この温度範囲に於ける小泉の実験では 0.3 又は 1.0 Kcal の活性化熱が得られており⁷⁾、このように小さい値であることが、小泉の機構の一つの根拠になつている。本報に述べた結果はこれと矛盾するように見える。高温域に於ては、反応生成物である C_4H_8 が相当量蒸発して気相に移るものと考えられるから、温度上昇と共に蒸発の割合が増せば、そのために容積変化が

減ることも考えられる。しかし流通法による実験によつても、反応温度上昇により反応速度が減ずることは明らかであるから、 -2 又は -4 Kcal という値そのものは真の値でないとしても、零に近い負の値を持つことは間違いない。したがつてこの温度域では、律速素反応自身の活性化熱 E^* が測られているのではなく、律速素反応の原系を全反応の原系 $C_2H_4(g)$ から作る時のエンタルピー変化 H (例えば吸着熱) を E^* から差引いたもの ($E^* - H$) が測られているとしなければならない。こうすれば E^* 又は H の値の大小によつて、負の値が観測されることも当然あり得ることである。また小泉の実験に於ても、触媒によつて 0.3 又は 1.0 Kcal の異なる値が得られているのであるから、 -1 又は -2 Kcal 程度の負値が出ることは不思議でない。したがつてここに注目する律速素反応は小泉の実験の場合と同一のものとする。

ii) 圧力依存性について

本報に於ける実験結果は略々一次であるが、特に $100^\circ C$ の実験結果は、一次からの偏倚が大きいから、実験誤差として無視し去るわけには行かない。然し一方小泉はこの温度域の反応について次の速度式を与えている⁹⁾。

$$-p \frac{dV}{dt} = \frac{kp}{a+b(V_0-V)p} \quad (7)$$

V : 反応系容積

この式は反応初期に於ては $V_0 - V = 0$ として

$$-p \frac{dV}{dt} = \frac{kp}{a} \quad (8)$$

とすることができるから、初期速度は圧力に一次であることを示す。(7) 式は恒圧測容実験では余りよく合わないが、流通法による実験及び恒容測圧実験では成立するとされている⁹⁾。したがつて本報の実験法は恒圧測容であるから実験法そのものに欠陥があるのかも知れない。この点は今後の実験に俟つとして、ここでは一応圧力に一次であるとして考察を進める。

iii) 可能な律速素反応の推定

以上に得られた条件を満足する律速素反応を以下に推定する。不均一系触媒反応の正方向の速度 \bar{v} は堀内の表式によれば、次の如く表される¹⁰⁾。

$$\bar{v} = \frac{kT}{vh} G \cdot q_{i^*}^{\delta'} \theta_{\sigma_{\kappa(0)}} / P^{\delta'} = K \theta_{\sigma_{\kappa(0)}} / P^{\delta'} \quad (9)$$

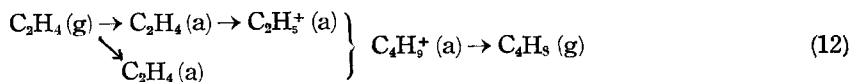
(A) 活性点の空いている確率 $\theta_{\sigma_{\kappa(0)}} = 1$ とし得る場合

この場合には速度は $P^{\delta'}$ に反比例する。 $P^{\delta'}$ は注目する素反応の原系の絶対活動量の逆数である。いま反応速度が圧力に一次であるためには、素反応の原系 δ' は $C_2H_4(a)$ 又は $C_2H_4(g)$ 1分子でなくてはならない。このような過程としては、吸着も考えられる。しかし考察(3)により、吸着は既に充分速いとし得る。また活性化熱が負になることは吸着が律速の場合にはあり得ない。一方この触媒はアルカリにより被毒するという実験事実がある¹¹⁾ から H^+ が反応に関与するものとするれば、吸着の他に次のような過程が考えられる。



しかし(11)が律速のときは活性化熱が負又は0に近い値になることはない。一方(10)が律速のとき観測される活性化熱は、(10)式の素反応の活性化熱から、 C_2H_4 の吸着熱を差引いたも

のであるから負にもなり得る。したがって (10) はこの場合律速素反応になり得る。(10) が反応機構に入れられる場合には、全体の機構は次の如く書かれる。



(B) 活性点の空いている確率 $\theta_{\sigma^*}(0) \approx 1$ の場合

この場合活性点が C_4H_8 又は C_4H_9^+ で占領されているとすれば

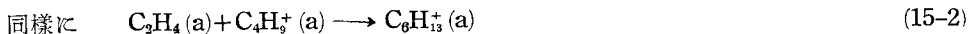
$$\theta_{\sigma^*, \text{C}_4\text{H}_8} = 1 \quad \text{であつて}$$

$$\theta_{\sigma^*}(0) = P^{\text{C}_4\text{H}_8(\text{a})} \cdot \theta_{\sigma^*(\text{C}_4\text{H}_8)} / q_{\sigma^*}^{\text{C}_4\text{H}_8} \quad (13)$$

$$\text{したがつて} \quad \bar{v} = K' \frac{P^{\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})}}{P^{\delta^A}} \theta_{\sigma^*(\text{C}_4\text{H}_8)} \quad (14)$$

この場合に速度が圧力に一次であるためには

$$\delta^A = \text{C}_4\text{H}_8(\text{a}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{a}) \quad \text{であればよい。即ち律速素反応は}$$



である。この場合観測される活性化熱は、(15) の活性化熱から C_2H_4 の吸着熱を差引いたものである。

同様の推論により活性点が C_2H_4 又は C_2H_5^+ によつて占領されているとすれば、律速素反応は次の如くなる。



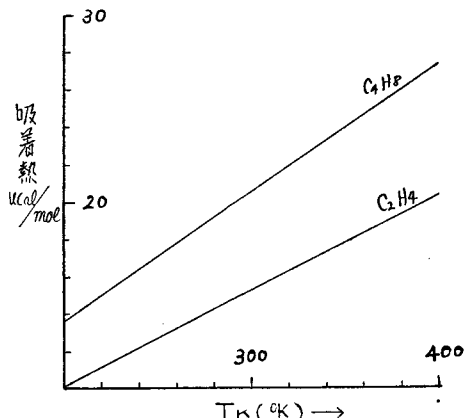
以上挙げた可能な場合の中先ず (A) (B) 何れが確からしいかを推定するために、 $\theta_{\sigma^*, 0} = 0$ の状況から $\theta_{\sigma^*, 0} = 1$ の状況に転移する温度 T_k を堀内によつて与えられた次式 (17) によつて算出すると第 10 図の如くなる。

この計算で C_2H_4 及び C_4H_8 の分圧は何れも 1 気圧とした。

$$T_k = \frac{H(\delta^A)}{R \ln Q_p^{\delta^A} / P} \quad (17)$$

$H(\delta^A)$: δ^A の吸着熱 P : δ^A の分圧

$Q_p^{\delta^A}$: δ^A の状態和



第 10 圖 吸着の轉移温度 T_k と吸着熱の關係

この結果によれば 100°C で $\theta_{\sigma^*, 0} = 0$ であるためには、 C_2H_4 が占領しているとき 19 Kcal 以上、 C_4H_8 が占領しているとき 26 Kcal 以上の吸着熱をもつとしなければならぬ。このことがあり得るかどうかは今の所判らない。ただ C_2H_4 又は C_4H_8 が H^+ と結合して C_2H_5^+ 又は C_4H_9^+ となつていれば、この吸着熱は可成り大きな値になるものと推察される。従つて (B) が起り得るとすれば (15-2) 又は (16-2) が有力である。

こうして選り出された (10), (15-2) 又は (16-2) は何れも H^+ の住んでいる場所と, C_2H_4 が吸着している場所とを必要とするから, 既報の諸実験事実及び小泉の機構と相容れないものではない。

終りに, 本研究遂行に際し終始御指導, 御討論を戴いた斯波教授, 森川教授に感謝する。

引用文献

- 1) 小泉正夫, 化学の研究 第9集 48頁
- 2) 尾崎 萃, 日化誌 75, 1 (1954) (第2~4報)
- 3) 斯波・尾崎, 日化誌 74, 295 (1953) (第1報)
- 4) 堀内壽郎, 觸媒化学 35頁
- 5) 森田徳義, 固体觸媒 172頁
- 6) 尾崎 萃, 投稿準備中 (第5報)
- 7) 小泉正夫, 化学の研究 第9集 27頁
- 8) 小泉正夫, 化学の研究 第9集 11頁
- 9) 小泉正夫, 化学の研究 第9集 14頁, 49頁
- 10) 堀内壽郎, 觸媒化学 103頁
- 11) 尾崎 萃, 未発表 (第6報とする豫定)
- 12) 堀内壽郎, 觸媒 第2輯 19頁