



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	パルス反応器によるシリカ・アルミナ触媒上でのエチルメルカプタン, ジエチルスルフィド接触分解の速度論的解析
Author(s)	杉岡, 正敏; Sugioka, Masatoshi; 平野, 稔幸 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 57, 201-212
Issue Date	1970-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40998
Type	departmental bulletin paper
File Information	57_201-212.pdf



パルス反応器によるシリカ・アルミナ触媒上での
エチルメルカプタン、ジエチルスルフィド
接触分解の速度論的解析

杉岡正敏* 平野稔幸**

四ッ柳隆夫* 青村和夫*

(昭和45年5月00日受理)

**Kinetic Studies of Catalytic Cracking of Ethylmercaptane
and Diethylsulfide on Silica-Alumina
Catalyst with a Pulse-reactor**

Masatoshi SUGIOKA Toshiyuki HIRANO

Takao YOTSUYANAGI Kazuo AOMURA

Abstract

Recently, a pulse flow-reactor equipped with a gaschromatograph was applied in order to study various catalytic reactions. This paper deals with the catalytic cracking of ethylmercaptane and diethylsulfide on silica-alumina with a pulse-reactor and the experimental results were also discussed kinetically.

The conclusions obtained were as follows:

- 1) Both reactions of catalytic cracking of ethylmercaptane and diethylsulfide proceeded following an irreversible first order rate equation.
- 2) The catalytic cracking of diethylsulfide was found to proceed together with and including a consecutive and parallel reaction. In the former reaction, ethylmercaptane proceeded as the intermediate product and then cracked secondarily to produce ethylene and hydrogen sulfide. In the latter reaction, ethylene and hydrogen sulfide were produced directly without producing the intermediate.
- 3) It was found that the cracking mechanism of ethylmercaptane and diethylsulfide on silica-alumina catalyst was similar to that of the hydration of alcohol and ether with special regards to the proton.
- 4) Further discussions were made concerning the pulse-reactor. It was concluded that, if each reaction may be regarded as a first order reaction, a complex reaction such as catalytic cracking of diethylsulfide can also be analyzed kinetically with a pulse-reactor.

1. 緒 言

石油中に含まれている有機イオウ化合物が分解、改質などのプロセスにおいてどのような挙動を示すかについてはいまだ不明な点が多い。有機イオウ化合物の熱分解に関しては Faragher¹⁾,

* 工業分析化学第二講座

** 興和石油 KK 勤務

Malisoff²⁾, Thompson³⁾ らおよび著者ら⁴⁾ の報告があるが、石油の接触分解、改質などに使用される固体酸触媒による有機イオウ化合物の接触分解に関する報告は少ない。Imnadze ら⁵⁾ はシリカ・アルミナ触媒によるブチルメルカプタンの接触分解について研究を行ない、異性体の構造と分解のし易さとの関係について定性的な検討を行なったが、速度論的な考察および分解反応機構には触れていない。

本研究は代表的な石油の接触分解用触媒であるシリカ・アルミナによる脂肪族メルカプタンおよびスルフィド類の接触分解の機構を検討するため、石油の低沸点留分中に含まれているエチルメルカプタン (EM と略記)、ジエチルスルフィド (DES と略記) の接触分解反応をパルス反応器を用いて行ない、分解反応を速度論的に解析し、分解機構を検討したものである。

2. 実 験

2.1 実験装置および実験方法

2.1.1 実験装置

前報⁴⁾における熱分解反応の場合と同様、ガスクロマトグラフの試料注入口と分離カラムとの間に反応管を設置した通常のパルス反応器を使用した。キャリアガスには市販の電解水素をそのまま使用した。反応管は内径 4 mm の硬質ガラス製 U 字管で、これに触媒を充填し、電気炉中に挿入して加熱した。分解温度の調節は千野製自動温度調節器で行ない、 $\pm 1^\circ\text{C}$ の温度範囲に保った。分解生成物の分離には T.C.P カラム (tricresyl phosphate) 5 m を使用した。

2.1.2 実験方法

所定の温度に加熱されている触媒層にガスクロマトグラフの試料注入口より試料を毎回 $2\ \mu\text{l}$ 注入し、分解生成物と未分解試料とをカラムで分離したのち、直ちに検出器に導入して検出した。

2.1.3 分解率、選択率の算出方式

EM の分解生成物はエチレンと硫化水素であり⁶⁾、DES の場合はエチレン、硫化水素および EM であり⁷⁾、他の生成物は検出されなかった。

エチレン、硫化水素および EM と DES について、それぞれ検量線を作製したところ、Fig. 1 に示されるように一本の直線となった。したがって、各化学種の DES に対するモル相対感度は等しいことがわかったので、EM の分解率 x 、DES の分解率 T および EM の生成率 y を次式よりもとめた。

$$x = 1 - \frac{A_{EM}}{A_{(H_2S+C_2H_4)} + A_{EM}}$$

$$T = 1 - \frac{A_{DES}}{A_{(H_2S+C_2H_4)} + A_{EM} + A_{DES}}$$

$$y = \frac{A_{EM}}{A_{(H_2S+C_2H_4)} + A_{EM} + A_{DES}}$$

ここで、 A は各成分のピーク面積を表わ

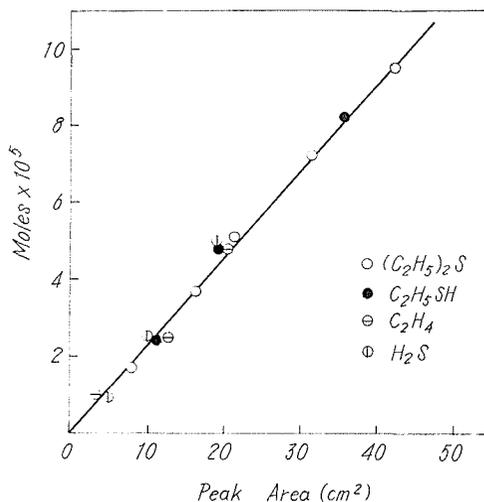


Fig. 1. Calibration curve of diethylsulfide, ethylmercaptane, ethylene and hydrogen sulfide.

condition of gaschromatograph
 column: T.C.P. 5 m
 column temp: 100°C
 carrier gas: H_2 , 1.2 l/hr
 cell current: 100 mA
 detector temp: 130°C

す。また、DES の接触分解で生成する EM の選択率 S は $S=y/T$ によって算出した。

また、T.C.P カラムではエチレンと硫化水素とを完全に分離させることが困難なため、この両者が完全に重り合うようなガスクロマトグラフの条件を選び両者の和を決定する方法を採用した。例として、DES を分解した場合の分解生成物のクロマトグラムを Fig. 2 に示す。なお、ガスクロマトグラフの条件を以下に示す。

カラム温度: 100°C
 検出器温度: 130°C
 注入口温度: 140°C
 キャリヤーガス流速: 1.2 ℓ/hr
 検出電流: 100 mA
 感度: 1 mV
 チャートスピード: 2 cm/min

2. 2 触媒および試薬

2. 2. 1 触 媒

触媒としては触媒化成製 FCC 用の粒度 200 メッシュ以上のシリカ・アルミナを空气中で 500°C, 4 時間焼成して用いた。このものはデシケーター中に保存していても空气中の水分を吸着するので、使用前に反応管につめ、水素気流中で再び 500°C, 40~60 分間焼成したのち使用した。

2. 2. 2 試 薬

EM および DES: 半井化学製一級品をそのまま用いた。これらの純度をガスクロマトグラフで調べたところ、不純物は無視しうる程度であった。

硫化水素: 固形硫化水素を加熱したとき発生する硫化水素ガスを塩化カルシウムで乾燥して用いた。

エチレン: ボンベ入りエチレン (高千穂商事) を使用した。

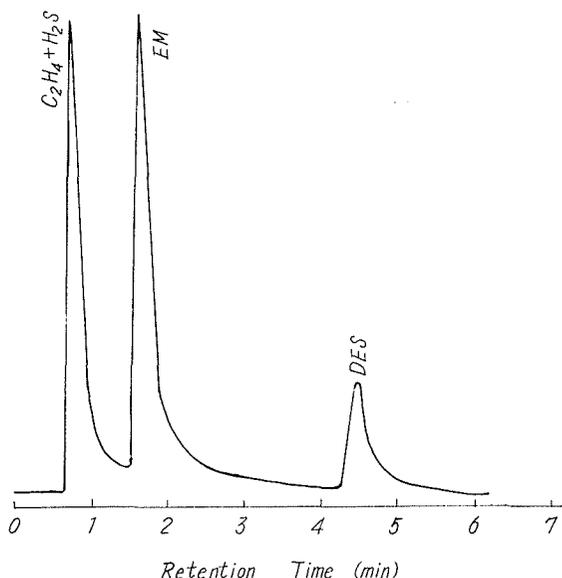


Fig. 2. Gaschromatogram of the catalytic cracking products of diethylsulfide with silica-alumina catalyst.

3. 実験結果

3. 1 エチルメルカプタンの分解速度の測定

EM の熱分解が全く起らない 380°C 以下の分解温度 (EM の熱分解は 400°C 付近より始まる⁸⁾) すなわち、335, 350, 365, 380°C の各温度において W/F (g·hr/ℓ) と EM の分解率 x との関係をもとめた。結果を Table 1 と Fig. 3 に示す。ここで、 W は触媒重量 (g), F はキャリヤーガスの流速 (ℓ/hr) であるから、 W/F は流通式反応器の場合の接触時間に相当するものである。 W/F の変化は F をほぼ一定 (1.2 ℓ/hr) に保ち、 W を変化させることにより行なった。

3. 2 ジエチルスルフィドの分解速度の測定

EM の場合と全く同様に DES の熱分解が起らない分解温度 (DES の熱分解は 450°C 付近より起こるが、EM は全く生成しない⁸⁾)、すなわち、320, 340, 360, 380°C の各温度において、 W/F と DES の分解率 T , EM の生成率 y , EM の選択率 S との関係をもとめた。結果を Table

Table 1. Experimental results of the catalytic cracking of ethylmercaptane at various reaction temperatures.

reaction temp. (°C)	weight of cat. W (g)	carrier gas flow F (ℓ/hr)	W/F (g·hr/ℓ)	conversion x
335	0.101	1.50	0.0673	0.032
	0.155	1.20	0.129	0.051
	0.200	1.20	0.167	0.100
	0.300	1.20	0.250	0.129
	0.400	1.20	0.334	0.143
350	0.101	1.50	0.0673	0.047
	0.155	1.20	0.129	0.101
	0.200	1.20	0.167	0.154
	0.300	1.20	0.250	0.237
	0.400	1.20	0.334	0.265
365	0.101	1.50	0.0673	0.091
	0.155	1.20	0.129	0.152
	0.200	1.20	0.167	0.250
	0.300	1.20	0.250	0.386
	0.400	1.20	0.334	0.443
380	0.101	1.50	0.0673	0.173
	0.155	1.20	0.129	0.250
	0.200	1.20	0.167	0.345
	0.300	1.20	0.250	0.489
	0.400	1.20	0.334	0.602

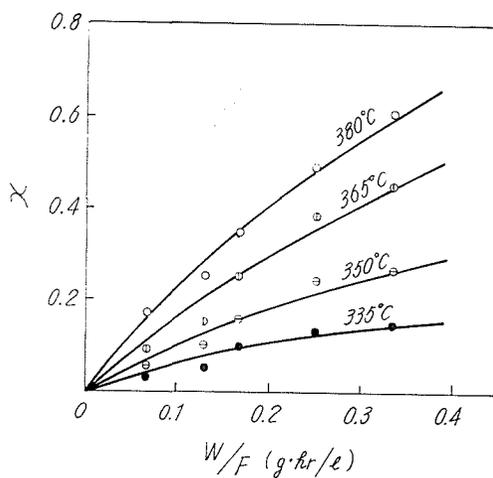
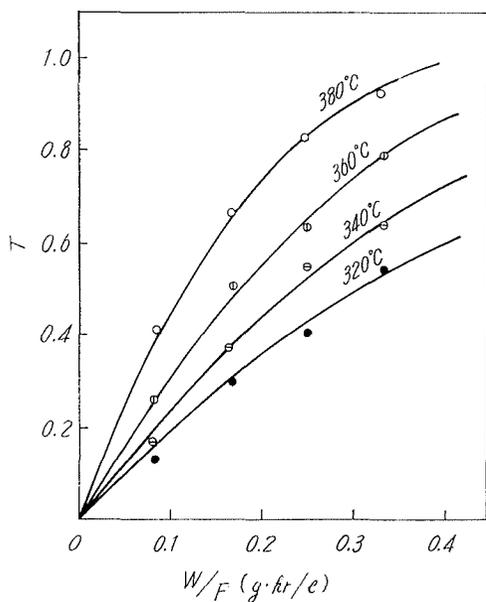
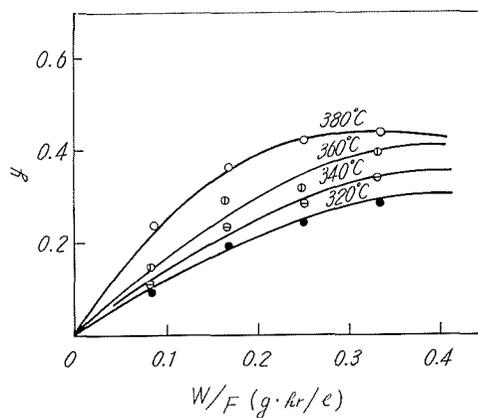


Fig. 3. Relation between the contact time (W/F) and the conversion (x) of ethylmercaptane at various reaction temperatures.

Table 2. Experimental results of the catalytic cracking of diethylsulfide at various reaction temperatures.

reaction temp. (°C)	weight of cat. W (g)	carrier gas flow. F (ℓ/hr)	W/F (g·hr/ℓ)	total conversion. T	yield of EM. y	selectivity of EM. S
320	0.1	1.20	0.083	0.13	0.09	0.692
	0.2	1.20	0.167	0.30	0.20	0.667
	0.3	1.20	0.250	0.40	0.24	0.606
	0.4	1.20	0.334	0.54	0.28	0.518
340	0.1	1.20	0.083	0.17	0.11	0.647
	0.2	1.20	0.167	0.38	0.24	0.632
	0.3	1.20	0.250	0.51	0.28	0.549
	0.4	1.20	0.334	0.64	0.34	0.531
360	0.1	1.20	0.083	0.26	0.15	0.577
	0.2	1.20	0.167	0.51	0.30	0.588
	0.3	1.20	0.250	0.63	0.32	0.508
	0.4	1.20	0.334	0.79	0.40	0.507
380	0.1	1.20	0.083	0.42	0.23	0.548
	0.2	1.20	0.167	0.67	0.36	0.537
	0.3	1.20	0.250	0.83	0.42	0.506
	0.4	1.20	0.334	0.93	0.44	0.473

**Fig. 4.** Relation between the contact time (W/F) and the total conversion (T) of diethylsulfide at various reaction temperatures.**Fig. 5.** Relation between the contact time (W/F) and the yield (y) of ethylmercaptane at various reaction temperatures.

2と Fig. 4 および Fig. 5 に示す。

なお、EM および DES の接触分解において、反応初期の触媒活性は極めて高いが、パルス回数の増加とともに触媒活性は徐々に低下し、実験を行なった最高温度で約 20~30 μ l 注入後には活性が安定し、定常活性を示すようになった。本研究においてはこの定常活性を示す条件において x , T , y および S をもとめた。

また、使用前のシリカ・アルミナは白色であるが、EM および DES を接触分解させた後では黒色となり、明らかに触媒表面に炭素質の析出が認められた。

4. 考 察

本研究に使用したパルス反応器は Emmett ら⁹⁾により開発されて以来多くの反応に使用されてきたが、Bassett ら¹⁰⁾は一次不可逆反応の場合にパルス反応器に対しても流通式反応器の理論を適用させた速度論的な解析が可能であることを示している。越後谷ら¹¹⁾はシリカ・アルミナによるクメンの接触分解、野崎ら¹²⁾はシリカゲルによる酸化エチレンの異性化をそれぞれパルス反応器で行ない速度論的解析を行なっている。

以下、パルス反応器を用いてシリカ・アルミナでの EM および DES の接触分解反応の速度論的解析を行なう。

4. 1 エチルメルカプタンの接触分解反応

4. 1. 1 1次不可逆反応としての解析

固体酸触媒による炭化水素の接触分解反応は一般に1次反応速度式で整理できることが知られている¹³⁾。そこで、シリカ・アルミナによる EM の接触分解が1次不可逆反応として取り扱えるかどうかを検討した。

1次不可逆反応の場合、見かけの速度定数 k は次式で示される。

$$k = \frac{F}{W} \ln(1/1-x)$$

Table 1 の結果をもとに縦軸に $\ln(1/1-x)$ 、横軸に W/F をとって整理すると、Fig. 6 に示すようにいずれの分解温度に対しても原点を通る直線が得られ、シリカ・アルミナによる EM の接触分解反応は1次不可逆反応として取り扱うことができることがわかった。また、Fig. 6 の直線の傾きは見かけの速度定数 k を表わす。

4. 1. 2 見かけの速度定数のアレニウスプロット

EM の分解反応の見かけの速度定数のアレニウスプロットを Fig. 7 に示す。このアレニウスプロットからシリカ・アルミナによる EM の分解反応の見かけの活性化エネルギーとして約 27.5 Kcal/mol を得た。

4. 1. 3 エチルメルカプタンの分解機構

著者らはシリカ・アルミナ上で EM および他の脂肪族メルカプタンの接触分解反応を行

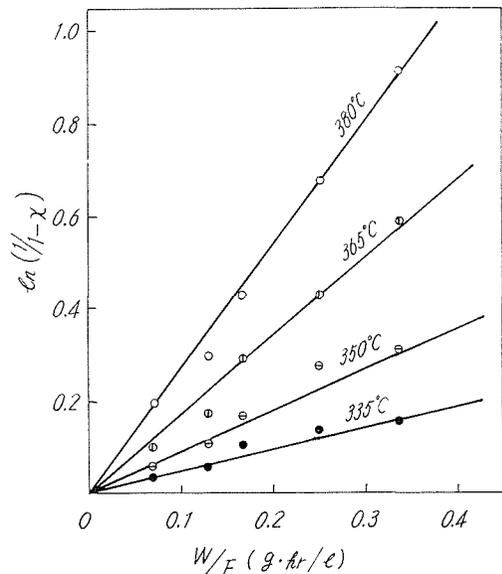


Fig. 6. Relation of W/F vs $\ln(1/1-x)$ for the catalytic cracking of ethylmercaptane.

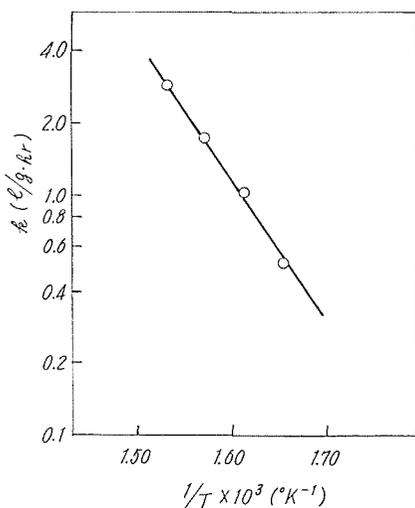


Fig. 7. Arrhenius plots of apparent rate constants (k) for the catalytic cracking of ethylmercaptane.

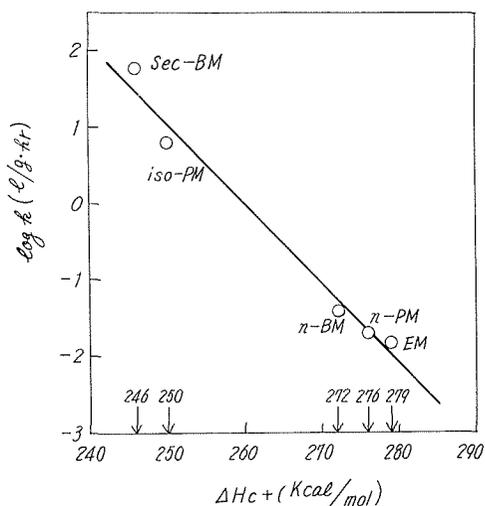


Fig. 8. Relation between the enthalpy change ΔH_{C^+} for the hydride abstraction from corresponding paraffins and the logarithms of the rate constants in the catalytic cracking of the aliphatic mercaptanes at 250°C.

なったところ、分解反応性はつぎの順序であった。



この順序はアルキルカルボニウムイオンの安定性の順序と平行関係にある。さらに、Fig. 8に示すように、脂肪族メルカプタンの分解反応の見かけの速度定数の対数 $\log k$ と米田らのもとめたパラフィンからアルキルカルボニウムイオンを生成する反応のエンタルピー変化 ΔH_{C^+} ¹⁴⁾ との間には次式の LFER (Linear Free Energy Relationship) が成立した。

$$\log k = \log k_0 - \bar{r} \cdot \Delta H_{C^+} / 2.303RT$$

ここで、 k_0 , \bar{r} は定数である。

したがって、脂肪族メルカプタンの分解反応はカルボニウムイオンを生成する過程を経由するものと考えられる。

一方、B 酸点のみを有しているといわれている固体リン酸触媒を種々の温度 (400~900°C) で焼成して EM の接触分解を行なったところ、低温で焼成した B 酸点を多量に含む固体リン酸触媒ほど分解活性は高かった。結果を Fig. 9 に示す。

これらの結果から、シリカ・アルミナによる EM の接触分解はシリカ・アルミナのプロトンが関与したカルボニウムイオン機構で進行するものと考えられる。

メルカプタンとアルコールの分子構造の類似性に着目し、固体酸触媒によるアルコールの

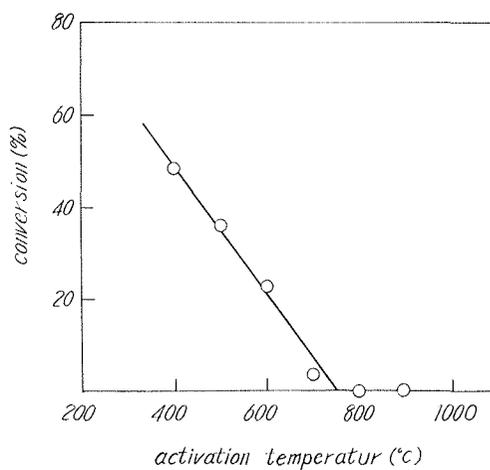
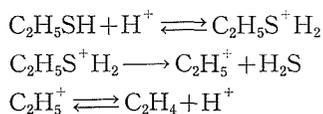


Fig. 9. Relation between the activation temperature of the solid phosphoric acid catalyst and the activity in the catalytic cracking of ethylmercaptane.

脱水反応機構から¹⁵⁾ プロトンの関与する EM の分解機構をつぎのように考えた。



また、以上の結果に関する詳細については別に報告する¹⁶⁾。

4.2 ジエチルスルフィドの接触分解反応

4.2.1 1次不可逆反応としての解析

シリカ・アルミナによる DES の接触分解が EM の場合と同様に 1 次不可逆反応として整理できるかどうかを検討した。結果を Fig. 10 に示す。

これより、シリカ・アルミナによる DES の分解反応も 1 次不可逆反応として取り扱えることがわかった。

4.2.2 種々の分解モデルによる解析

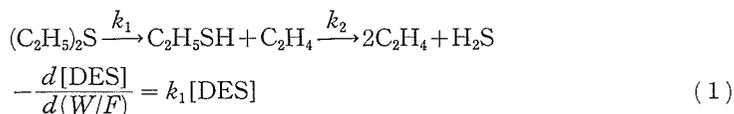
村上ら¹⁷⁾ は、パルス反応器においても反応速度過程が可逆、不可逆を問わず 1 次反応で進行する場合には、流通式反応器の理論をパルス反応器のデータに適用して速度論的に解析することが可能であることを明らかにした。

そこで、流通式反応器に対する解析を利用し、種々の分解モデルを設定して DES の分解機構の解明を行なった。

シリカ・アルミナによる DES の接触分解反応 (Table 2) において、EM の選択率 S は W/F が大きくかつ分解温度が高いほど低くなる傾向にあるが、これは生成した EM の 2 次的な分解も同時に起こっていることを示すものである。このことは Table 1 の結果からも明らかである。すなわち、DES の接触分解を行なった実験条件 (W/F および分解温度) において EM が分解することからもわかる。

1) 分解モデル 1: 逐次反応としての解析

まずシリカ・アルミナによる DES の分解反応を EM を経るつぎのような単純な逐次反応と仮定すると、DES の分解速度および EM の生成速度は (1) および (2) 式で示される。この場合、EM の 2 次的な分解速度は触媒表面に共存するエチレンの濃度には依存しないものと仮定する。



$$\frac{d[\text{EM}]}{d(W/F)} = k_1[\text{DES}] - k_2[\text{EM}] \quad (2)$$

(1) 式より

$$[\text{DES}] = [\text{DES}]_0 e^{-k_1(W/F)} \quad (3)$$

すなわち

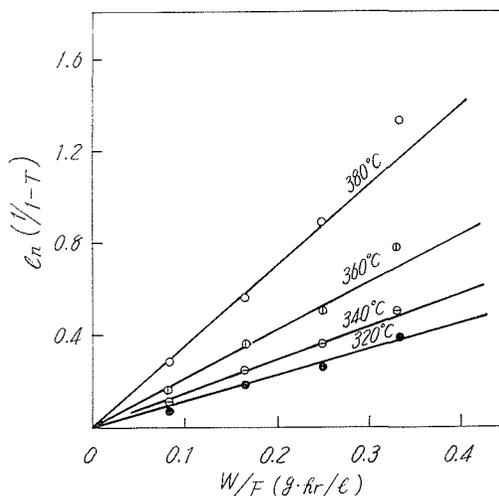


Fig. 10. Relation of W/F vs $\ln(1/1-x)$ for the catalytic cracking of diethylsulfide.

$$T = 1 - \frac{[\text{DES}]}{[\text{DES}]_0} = 1 - e^{-k_1(W/F)} \quad (4)$$

(3) 式を (2) 式に代入して積分すると

$$y = \frac{[\text{EM}]}{[\text{DES}]_0} = \frac{k_1}{k_1 - k_2} \{ e^{-k_2(W/F)} - e^{-k_1(W/F)} \} \quad (5)$$

ここで、[] は各成分のモル数、[DES]₀ は DES の初濃度を表わす。

(4) と (5) 式とを使用することにより、ある分解温度において、任意の W/F における DES の分解率 T と EM の生成率 y とを k_1 と k_2 の値だけから計算することができる。 k_1 は Fig. 10 の直線の傾きから決定した。また、 k_2 は Fig. 7 に示した EM の接触分解のアレニウスプロットから、DES の分解温度に相当する温度における速度定数の値からもとめた。 k_1 、 k_2 の値を Table 3 に示す。Table 3 の値を使用し、DES の接触分解を行なった W/F に対する T および y を計算し、実測値との比較を行なった。結果を Fig. 11 と Fig. 12 に示す。

Table 3. Rate constants of the consecutive reaction of the reaction mechanism 1.

reaction temp. (°C)	k_1 ($\ell/\text{g}\cdot\text{hr}$)	k_2 ($\ell/\text{g}\cdot\text{hr}$)
320	2.07	0.30
340	2.86	0.70
360	4.30	1.40
380	7.00	2.70

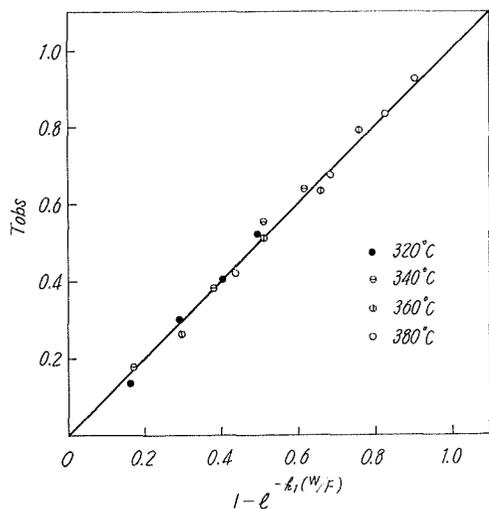


Fig. 11. Comparison with the calculated and the observed total conversion (T_{obs}) of diethylsulfide by the first order rate equation.

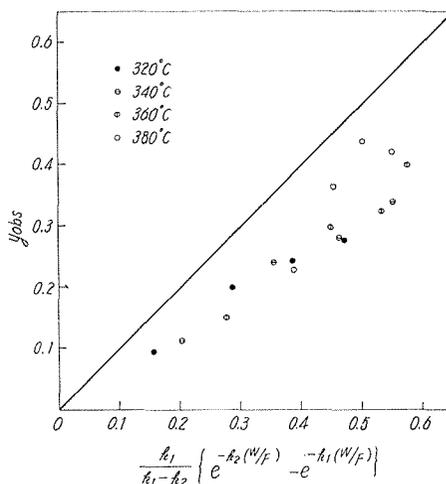
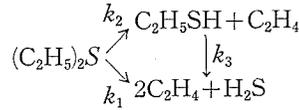


Fig. 12. Comparison with the calculated and the observed yield (y_{obs}) of ethylmercaptane according to the reaction mechanism 1 (the consecutive reaction).

DES の分解率 T の計算値と実測値との適合性はきわめて良いが、EM の生成率 y の適合性はよくない。

このことから、シリカ・アルミナによる DES の接触分解は EM を経る単純な逐次反応だけによって進行するのではないことがわかった。そこで、この逐次反応の他に、DES から直接最終生成物であるエチレンと硫化水素を生成する経路をも含めた逐次および併発反応を併なう複合反応としての解析を試みた。

2) 分解モデル 2: 逐次および併発反応を併なう複合反応としての解析
逐次および併発反応を併なう複合反応はつぎのように表わされる。



DES の分解速度, EM の生成速度は (6) および (7) 式で表わされる。

$$-\frac{d[\text{DES}]}{d(W/F)} = (k_1 + k_2) [\text{DES}] \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{EM}]}{d(W/F)} = k_2 [\text{DES}] - k_3 [\text{EM}] \quad (7)$$

(6) 式より

$$[\text{DES}] = [\text{DES}]_0 e^{-(k_1+k_2)(W/F)} \quad (8)$$

すなわち

$$T = 1 - \frac{[\text{DES}]}{[\text{DES}]_0} = 1 - e^{-(k_1+k_2)(W/F)} \quad (9)$$

(8) 式を (7) 式に代入して積分すると

$$y = \frac{[\text{EM}]}{[\text{DES}]_0} = \frac{k_2}{k_3 - (k_1 + k_2)} \{ e^{-(k_1+k_2)(W/F)} - e^{-k_3(W/F)} \} \quad (10)$$

(9) と (10) 式より, 任意の W/F に対する T, y を k_1, k_2, k_3 の値から計算することができる。この k_1, k_2, k_3 の算出方法は (k_1+k_2) は Fig. 10 の直線の傾きよりもとまるので, k_2 はつぎのようにしてもとめることができる。(7) 式の両辺を $[\text{DES}]_0$ で除し, $W/F \rightarrow 0$ の場合を考えると

$$\left[\frac{d[\text{EM}]/[\text{DES}]_0}{d(W/F)} \right]_{W/F \rightarrow 0} \doteq k_2 \frac{[\text{DES}]}{[\text{DES}]_0} = k_2 \quad (11)$$

すなわち, (11) 式の左辺は EM の初期生成速度を表わし, 近似的に k_2 に等しいと考えられる。この EM の初期生成速度は Fig. 5 の原点における接線の傾きよりもとまる。したがって, k_1 は (k_1+k_2) よりもとまる。 k_3 は Table 3 の k_2 の値と同一である。これら k_1, k_2, k_3 の値を Table 4 に示す。

これらの値を使用して T, y を計算するのであるが, T は分解モデル 1 での値と同一なので, ここでは y だけを計算して実測値との比較を行なった。この結果を Fig. 13 に示したが, かなり良い適合性を示している。

Table 4. Rate constants of the consecutive reaction and the parallel reaction and ratios of rate constants of the reaction mechanism 2.

reaction temp. (°C)	k_1	k_2	k_3	k_2/k_1	$k_2/(k_1+k_2)$
320	0.62	1.45	0.30	2.340	0.701
340	0.96	1.90	0.70	1.980	0.665
360	1.90	2.40	1.40	1.262	0.559
380	3.75	3.25	2.70	0.867	0.465

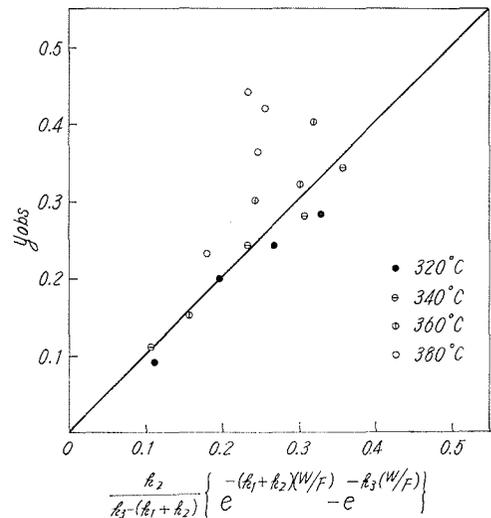


Fig. 13. Comparison with the calculated and the observed yield (y_{obs}) of ethylmercaptane according to the reaction mechanism 2 (the consecutive and the parallel reaction).

り、現段階では明らかではないが、この経路に対してもシリカ・アルミナのプロトンがなんらかの形で関与しているものと考えられる。

5. 総 括

シリカ・アルミナによる EM および DES の接触分解をパルス反応器を用いて行ない、分解反応を速度論的に解析して分解機構を考察した。

この結果、EM の分解反応は1次不可逆反応として整理され、分解機構はシリカ・アルミナのプロトンが関与したアルコールの脱水反応と類似の機構で進行することがわかった。一方、DES の分解反応も1次不可逆反応として整理されることがわかった。DES の分解反応は中間生成物として EM を生成する逐次反応のほかに、DES から直接最終生成物であるエチレン、硫化水素を生成する反応とが組み合わさった逐次および併発反応を含む複合反応であることが知られた。また、EM および DES の分解反応はシリカ・アルミナのプロトンが関与したエーテルの分解機構と類似の機構で進行するものとして分解機構を考察した。

なお、パルス反応器を用いた場合でも、それぞれの反応過程が原系に対して1次とみなせるとき、DES の分解反応のような複雑な反応を速度論的に解析して反応機構を考察することが可能であることを明らかにした。

引 文 用 献

- 1) W. F. Faragher, J. C. Morrell and S. Comay: *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 529 (1929).
- 2) W. M. Malisoff and E. M. Marks: *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 114 (1931).
- 3) C. J. Thompson, R. A. Meyer and J. S. Ball: *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3284 (1952).
- 4) 杉岡正敏, 四ツ柳隆夫, 青村和夫: 北海道大学工学部研究報告, **57**, 191 (1970).
- 5) N. V. Imnadze, A. K. Getmanova and T. A. Danilova: *Petroleum. Chem. U.S.S.R.*, **7**, 23 (1967).
- 6) 杉岡正敏, 平野稔幸, 四ツ柳隆夫, 青村和夫: 日本化学会北海道支部大会講演要旨集, p. 83 (昭和44年8月).
- 7) 杉岡正敏, 平野稔幸, 四ツ柳隆夫, 青村和夫: 日本分析化学会北海道支部第23回研究発表会講演要旨集, p. 5 (昭和45年1月).
- 8) 平野稔幸: 昭和44年度北海道大学工学部応用化学科卒業論文.
- 9) R. J. Kokes, H. Tobin and P. H. Emmett: *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5860 (1955).
- 10) D. W. Bassett and H. W. Habgood: *J. Phys. Chem.*, **64**, 769 (1960).
- 11) 越後谷悦郎, 落合康額: *工化誌*, **69**, 1858 (1966).
- 12) 野崎文男, 西山 護, 越後谷悦郎, 森川 清: *石油学会誌*, **7**, 410 (1964).
- 13) 触媒学会編: *触媒工学講座* 7 卷 (1964), p. 272, 地人書館.
- 14) I. Mochida and Y. Yoneda: *J. Catalysis.*, **7**, 386 (1967).
- 15) P. H. Emmett: *Catalysis (Vol. VII)*, (1960), p. 93, Reinhold Publishing Co.
- 16) 杉岡正敏, 平野稔幸, 四ツ柳隆夫, 青村和夫: *工化誌*, **73**, No. 10 (1970).
- 17) 齋藤弘太郎, 村上雄一, 服部 忠: *化学工学*, **29**, 585 (1965).
- 18) 杉岡正敏・他: 未発表.