ニッケル触媒によるパラフィン炭化水素の水素化分解における選択性*

菊地 英一**, 鶴見 道夫**, 森田 義郎**

Selectivity in Hydrogenolysis of Paraffinic Hydrocarbons on Nickel Catalyst*

by Eiichi Kikuchi**, Michio Tsurumi** and Yoshiro Morita**

Summary : Hydrogenolysis of several paraffinic hydrocarbons, straight (*n*-heptane, *n*-decane) and branched (*i*-pentane, 3-methylpentane, *i*-octane), was carried out over a nickel-silica gel catalyst (Ni 8.0 wt%) in the temperature range of 300 to 400°C. Under high partial pressures of hydrogen, predominant reaction was successive degradation to methane and a hydrocarbon containing one carbon atom less than the reactant hydrocarbon. So, primary products of heptane hydrogenolysis were methane and hexane. In the case of decane hydrogenolysis, the selectivity in splitting of terminal C-C bonds was somewhat lower than in the hydrogenolysis of heptane.

In the case of *i*-paraffinic hydrocarbons, methyl groups not attached to quarternary carbon atoms were selectively removed. Methyl groups attached to quarternary carbon of isooctane were stable and scarcely removed to leave neopentane. The methyl groups bonded to secondary carbon atoms were found to be somewhat reactive than those bonded to tertiary carbon atoms.

1 緒 言

パラフィン系炭化水素をニッケル触媒上で水素化分解すると、高熱量都市ガス用としてのメタンを製造することが可能である^{1)~7)}。筆者ら⁸⁾は $C_6 \sim C_7$ パラフィン炭化水素を常圧下で水素化分解するとメタンが主生成物となることを報告した。またヘキサンの高圧水素化分解において、高水素分圧下で水素化分解を行なうとメタンのほかにペンタンやブタンが初期主生成物となることをすでに報告した⁹⁾。この結果は常圧下での実験結果と比較すると興味あるところである。すなわち低水素分圧下ではほとんど全 C-C 結合が切断された生成物のみが得られるのに反して、高水素分圧下では C-C 結合が切断されていく途中の生成物を捕えることができると考えられる。この傾向は小方ら^{9), 10)}の *n*-ヘプタンの水素化分解においても見いだされている。

筆者らはこの高圧水素の特性を利用して、*n*-ヘキサン⁹⁾および *n*-ペンタン⁹⁾の水素化分解の初期生成物がメタンと炭素数の一つ小さいパラフィン炭化水素、すなわち *n*-ヘキサンでは *n*-ペンタン、*n*-ペンタンでは *n*-ブタンであることを明らかにし、反応がニッケル上での逐次的な脱メチル反応で進行すると推論した。

本報ではさらに、高圧水素下で *n*-ヘプタンと *n*-デカンの水素化分解を行なって炭素鎖の長さの影響を、また *i*-ペンタン、3-メチルペンタン、*i*-オクタン (2,2,4-トリメチルペンタン) の水素化分解を行なってパラフィン炭化水素の構造の影響を検

討した。

2 実 験

反応は固定床式流通系で行なった。装置および操作法は前報⁹⁾と同じである。反応温度は 300~400°C、反応圧力は 50 atm 以下である。

生成物の分析は熱伝導度式ガスクロマトグラフィーによった。分析条件は前報⁹⁾と同じである。

使用した炭化水素試薬は Table 1 に示した 6 種で、いずれも市販特級試薬 (99% 以上) をそのまま使用した。

Table 1 Hydrocarbon Reagent Used

Reagent	Symbol
<i>n</i> -Heptane	<i>n</i> -C ₇
<i>n</i> -Decane	<i>n</i> -C ₁₀
<i>i</i> -Pentane	<i>i</i> -C ₅
3-Methylpentane	3MP
<i>i</i> -Octane	<i>i</i> -C ₈

使用した触媒は前報^{9), 10)}と同じニッケル 8.0 wt%-担持シリカゲル触媒である。シリカゲルに炭酸ニッケルを沈着させ、450°C で 2 時間焼成してえた。触媒量は 30~300 mg で、前報^{9), 10)}同様触媒層の熱伝導を良くするため触媒活性のない炭化けい素で 3~30 倍に希釈した。

触媒は反応前に 550°C で 7 時間水素還元を行なった。本報の実験では (水素/炭化水素) 比を大きくしており (10~100 mol/mol)、反応中 (約 5 時間) に炭素析出による活性劣化および選択率の変化はみられなかった。

3 実験結果および考察

3.1 *n*-ヘプタンおよび *n*-デカンの水素化分解

* 昭和 44 年 8 月 5 日受理

** 早稲田大学理工学部応用化学科 (東京都新宿区西大久保 4-170)
Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University (Shinjuku-ku, Tokyo)

Table 2 Reaction Products of *n*-Heptane Hydrogenolysis

Temp. (°C)	$p_{C_1}^0$ (atm)	$p_{H_2}^0$ (atm)	W/F	X (%)	mol%						$C_1 / \sum_{i=2}^6 (7-i)C_i$
					C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	
300	2.0	50	98	2.6	54.6	—	—	2.8	5.5	37.2	0.965
300	1.5	50	131	2.7	55.3	—	—	2.4	5.9	36.5	0.996
300	1.0	50	196	2.8	54.6	—	—	2.1	5.2	38.1	0.996
300	0.5	50	392	2.2	50.0	—	—	—	—	50.0	1.00
350	2.0	30	24	8.2	67.6	1.4	4.4	4.0	7.2	15.5	1.02
			64	19.5	68.7	2.0	4.7	7.0	6.4	11.4	0.928
			95	28.2	70.8	1.6	3.6	8.6	5.6	9.9	1.02
350	2.0	30	105	39.4	70.3	2.3	7.8	6.5	5.4	4.4	0.908
			126	62.3	73.7	3.2	7.5	7.3	5.1	3.4	0.904
			151	87.8	75.5	4.3	9.0	5.5	4.0	1.2	0.903
			210	98.8	79.8	3.7	8.4	5.0	2.7	0.3	1.10
350	2.0	50	33	4.5	56.8	—	—	4.5	7.5	31.4	0.948
			182	28.5	62.3	—	5.1	4.8	5.4	21.2	0.933
			288	42.6	65.0	—	5.5	5.6	6.1	16.5	0.963
			363	50.2	68.5	1.2	5.9	5.6	6.2	12.7	0.958
350	0.5	30	54	7.8	65.5	1.5	3.8	3.9	5.7	19.7	1.00
350	0.5	20	54	19.4	67.6	1.1	2.6	4.8	7.4	16.2	1.10
350	0.5	12	54	26.2	70.8	2.3	3.6	4.2	6.5	12.7	1.10
350	0.5	5	54	26.4	74.1	2.8	3.3	3.3	6.3	10.3	1.24
400	2.0	50	52	27.7	71.5	3.4	4.6	4.7	6.0	9.6	1.00
400	1.5	50	69	27.4	72.0	3.4	5.3	4.3	5.5	9.4	1.01
400	1.0	50	104	33.5	71.0	1.8	6.4	4.4	6.8	9.8	1.01
400	0.5	50	208	26.1	71.5	4.4	5.1	3.3	5.4	8.5	1.00

Table 3 Reaction Products of *n*-Decane Hydrogenolysis

Temp. (°C)	$p_{C_{10}}^0$ (atm)	$p_{H_2}^0$ (atm)	W/F	X (%)	mol%									$C_1 / \sum_{i=2}^9 (10-i)C_i$
					C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	
300	0.5	20	242	7.6	58.5	0.6	1.1	2.3	4.6	4.9	4.5	4.7	18.8	0.527
			485	17.8	59.2	0.6	2.1	2.8	5.9	5.5	5.2	5.5	18.8	0.444
			647	24.6	58.8	0.6	1.3	2.8	5.2	5.0	4.4	6.0	15.9	0.499
			970	35.0	60.0	0.8	1.9	3.2	5.7	5.5	4.0	5.4	13.7	0.477
350	2.0	30	24	7.2	65.8	1.4	3.1	3.4	5.3	4.8	4.3	4.7	7.1	0.512
			37	13.9	68.0	1.5	3.2	3.5	5.2	4.3	3.7	3.6	7.0	0.549
			73	22.7	73.4	1.9	4.0	3.8	6.2	4.5	2.9	1.5	1.9	0.571
350	2.0	50	26	5.5	51.6	—	1.5	3.2	4.8	4.1	4.4	5.8	24.6	0.432
			204	32.0	66.8	1.2	2.7	2.7	3.0	4.8	3.6	4.3	10.9	0.612
			242	37.2	67.9	1.0	1.5	2.0	4.3	4.2	3.5	3.7	12.0	0.688
			323	41.4	71.9	1.3	2.2	1.7	4.0	3.9	3.7	3.9	7.4	0.734
			485	53.0	73.6	1.1	1.9	2.2	4.5	4.2	3.3	3.8	5.3	0.756

n-ヘプタンの水素化分解生成物分布を Table 2 に示した。
表中 X(%) は *n*-ヘプタン反応率で次式より求めた。

$$X(\%) = \frac{\sum_{i=1}^6 iC_i}{\sum_{i=1}^7 iC_i} \times 100 \quad (1)$$

C_i は生成ガス中に含まれる炭化水素中の C_iH_{2i+2} のモル分率である。また表中 $p_{C_1}^0$ および $p_{H_2}^0$ はおのおのヘプタンおよび水素の初圧を示す。

反応生成物は主として C₁~C₆ の *n*-パラフィンであり、少量生成する異性化生成物は *n*-パラフィンの 0.5% 以下であった。

反応率が低い場合には Table 2 に示したように、生成物の間には $C_1 / \sum_{i=2}^6 (7-i)C_i \approx 1$ すなわち、 $C_1 \approx C_6 + 2C_5 + 3C_4 + 4C_3 + 5C_2$ の関係が成り立っている。したがって *n*-ヘプタン

の場合には、*n*-ペンタン⁹⁾ の場合と同様に分子端から逐次的に脱メタンされていく反応が主反応となっていると考えられる。

n-デカンの水素化分解生成物を Table 3 に示した。反応率および反応物初圧の表示は以下すべて *n*-ヘプタンの場合に準じた。

n-デカンの水素化分解生成物も C₁~C₉ の *n*-パラフィン炭化水素より成っており、異性化生成物は少量であった。Table 3 に示したように、初期生成物中の C₉ の占める割合が比較的大きいにもかかわらず、 $C_1 / \sum_{i=2}^9 (10-i)C_i < 1$ となっている。このことは *n*-ヘプタンの場合と異なり、分子端からの逐次的脱メタン以外の分解反応も起っていることを示している。

Fig. 1 および Fig. 2 におおの 350°C, $p_{C_{10}}^0 = 2.0$ atm, $p_{H_2}^0 = 50$ atm での結果および 300°C, $p_{C_{10}}^0 = 0.5$ atm, $p_{H_2}^0 = 20$ atm での結果について生成物分布を示した。反応率が低く

Fig. 1 Product Distribution of *n*-Decane Hydrogenolysis (I) Fig. 2 Product Distribution of *n*-Decane Hydrogenolysis (II)

なると C_9 の割合は増加しており, 初期に $C_{10} \rightarrow C_1 + C_9$ への分解が起っていることを示している。しかし初期生成物には C_9 付近にもう一つのピークがみられる。したがって *n*-デカンの1次分解生成物は C_1 と C_9 だけでなく, 炭素鎖の中央部での分解による生成物も含んでいると考えられる。

そこで 350°C , $p_{C_{10}}^0 = 2.0 \text{ atm}$, $p_{H_2}^0 = 50 \text{ atm}$ および 300°C , $p_{C_{10}}^0 = 0.5 \text{ atm}$, $p_{H_2}^0 = 20 \text{ atm}$ における *n*-デカンの水素化分解に含まれる各種の反応の割合を次のような仮定のもとに計算してみた。すなわち反応率の低い場合には $C_2 \sim C_5$ の生成物は

の反応によって生成し, これら以外の反応によって生成する炭化水素は分子端からの逐次的脱メタンで生成してくると仮定した。このような仮定のもとに低反応率の実験値から求めた分子

中央部での分解および分子端での分解により生成する $C_1 \sim C_9$ の分布を Table 4 に示した。

表中の分子端での分解生成物では $C_i = \sum_{j=2}^9 (10-i)C_j$ となっており, この仮定が妥当であると考えられる。そこでこれらの反応の割合を求めると Table 5 に示したように約 80% が, 逐次的脱メタンであることがわかる。

n-デカンの水素化分解を無触媒で行なうと, 360°C 以下では本実験条件下では熱のみによる分解は全く認められない。したがってこのような分子中央部での分解もニッケルの接触作用と考えられる。

以上の結果から直鎖のパラフィン炭化水素の水素化分解におけるニッケルの触媒特性は分子端の C-C 結合を選択的に切断することであるといえる。

Table 4 Product Distribution of *n*-Decane Hydrogenolysis

	Experimental		Products by Rupture at Central Position		Products by Rupture at Terminal Position	
	a (mol%)	b (mol%)	a (mol%)	b (mol%)	a (mol%)	b (mol%)
C_9	24.6	18.8	—	—	24.6	18.8
C_8	5.8	4.7	0.0	0.6	5.8	4.1
C_7	4.4	4.5	1.5	1.1	2.9	3.4
C_6	4.1	4.9	3.2	2.3	0.9	2.6
C_5	4.8	4.6	4.8	4.6	0.0	0.0
C_4	3.2	2.3	3.2	2.3	0.0	0.0
C_3	1.5	1.1	1.5	1.1	0.0	0.0
C_2	0.0	0.6	0.0	0.6	0.0	0.0
$\sum_{i=2}^9 (10-i)C_i$	119.5	110.6	—	—	48.5	47.6
C_1	51.6	54.6	—	—	51.6	54.6

a: 350°C , $p_{C_{10}}^0 = 2.0 \text{ atm}$, $p_{H_2}^0 = 50 \text{ atm}$ ($X = 5.45\%$)

b: 300°C , $p_{C_{10}}^0 = 0.5 \text{ atm}$, $p_{H_2}^0 = 20 \text{ atm}$ ($X = 7.61\%$)

Table 5 Reactions Included in *n*-Decane Hydrogenolysis

Reactions	per cent	
	a	b
$C_{10} \rightarrow C_1 + C_9$	83.7	82.1
$C_{10} \rightarrow C_2 + C_8$	0.0	1.7
$C_{10} \rightarrow C_3 + C_7$	3.6	3.1
$C_{10} \rightarrow C_4 + C_6$	7.7	6.5
$C_{10} \rightarrow 2 C_5$	5.8	6.5

a: 350°C , $p_{C_{10}}^0 = 2.0 \text{ atm}$, $p_{H_2}^0 = 50 \text{ atm}$ ($X = 5.45\%$)

b: 300°C , $p_{C_{10}}^0 = 0.5 \text{ atm}$, $p_{H_2}^0 = 20 \text{ atm}$ ($X = 7.61\%$)

3.2 *i*-パラフィン炭化水素の水素化分解

n-パラフィン炭化水素には第2級炭素についてのメチル基のみが含まれる。そこで次に *i*-パラフィン炭化水素の水素化分解を行なって, 第2級, 第3級, 第4級炭素についてのメチル基の反応性について検討した。

第3級炭素と第2級炭素についてのメチル基を含む *i*-ペンタンおよび3-メチルペンタンの水素化分解を行なって両メチル基の反応性を比較した。その結果を Table 6 および Table 7 に示した。

表の最右欄に示した比がほぼ1となっていることから, いずれの炭化水素においても *n*-パラフィンの場合同様逐次的脱メタンが主反応となっている。

Fig. 3 に *i*-ペンタンの水素化分解について反応率 X と一

Table 6 Reaction Products of *i*-Pentane Hydrogenolysis

Temp. (°C)	$p_{i-C_5}^0$ (atm)	$p_{H_2}^0$ (atm)	W/F	X (%)	mol%					$n-C_4/i-C_4$ (mol/mol)	$C_4/\sum_{i=2}^4 (5-i)C_i$
					C ₁	C ₂	C ₃	<i>n</i> -C ₄	<i>i</i> -C ₄		
300	2.0	20	146	6.3	52.4	0.2	4.2	22.0	21.3	1.03	1.00
			292	11.5	53.5	0.6	5.8	19.0	21.1	0.899	1.00
			387	14.5	54.1	1.0	6.2	17.5	21.3	0.821	0.998
300	2.0	30	290	4.9	51.0	0.1	2.1	21.6	25.2	0.857	0.994
			580	8.3	51.9	0.7	2.5	18.9	26.0	0.731	0.998
			620	8.9	52.2	0.0	3.7	18.2	26.0	0.701	1.01
			830	12.5	52.5	1.4	4.2	15.7	26.2	0.559	0.963
350	2.0	30	49	9.5	56.1	—	10.0	19.2	14.7	1.30	1.04
			76	13.9	56.3	—	10.3	17.8	15.6	1.15	1.04
			96	16.4	58.9	—	10.4	16.5	14.1	1.17	1.15
			21	21.3	58.4	—	10.3	15.7	15.1	1.04	1.14
350	2.0	50	29	2.8	51.2	0.1	2.5	27.5	18.7	1.50	0.994
			29	3.0	51.2	0.1	2.5	26.7	19.5	1.37	0.994
			58	5.0	52.2	0.9	3.9	24.9	18.1	1.38	0.976
			116	11.9	54.8	1.0	8.6	19.5	16.1	1.21	0.982
400	2.0	50	7.7	6.2	56.8	—	13.8	18.4	11.0	1.68	0.996
			11	8.4	61.0	4.2	12.5	13.9	8.6	1.62	1.01
			18	8.7	61.2	5.0	12.6	12.9	8.1	1.59	1.00
			27	11.1	61.9	5.4	13.1	11.9	7.9	1.50	0.995

Table 7 Reaction Products of 3-Methylpentane Hydrogenolysis

Temp. (°C)	p_{3MP}^0 (atm)	$p_{H_2}^0$ (atm)	W/F	X (%)	mol%						$n-C_5/i-C_5$ (mol/mol)	$C_5/\sum_{i=2}^5 (6-i)C_i$
					C ₁	C ₂	C ₃	<i>n</i> -C ₄	<i>i</i> -C ₄	<i>n</i> -C ₅	<i>i</i> -C ₅	
300	2.0	30	161	2.9	55.6	—	3.0	2.6	2.6	6.0	30.0	0.198
			322	5.3	58.9	—	3.9	2.7	2.7	4.0	27.7	0.145
			428	7.6	56.8	—	3.8	3.0	2.9	5.6	27.9	0.198
			644	10.2	57.4	—	3.5	3.3	3.3	4.3	28.2	0.153
350	2.0	50	26	4.9	55.0	—	3.3	3.3	3.1	6.6	28.7	0.230
			43	7.8	55.4	—	3.4	3.4	3.2	6.0	28.6	0.208
			72	12.4	56.0	—	3.2	3.6	3.5	6.1	27.6	0.221
			98	15.8	56.3	—	3.3	3.8	3.6	6.8	26.2	0.258
			135	21.2	56.9	—	3.4	4.2	3.9	5.8	25.8	0.225
			163	24.3	57.3	—	2.5	5.4	4.2	5.7	24.9	0.231
			326	36.8	58.7	—	2.5	5.0	4.6	5.8	23.4	0.248
400	2.0	50	6.5	5.1	69.2	1.0	4.8	6.0	1.5	4.1	13.4	0.310
			13	9.0	69.5	1.2	4.9	5.9	1.4	4.3	12.7	0.336
			17	12.8	70.0	1.3	5.0	6.0	1.3	4.3	12.1	0.361
			22	18.0	70.7	1.3	5.1	5.8	1.6	4.4	11.1	0.401
			39	24.2	71.6	1.4	5.1	5.9	1.5	4.5	10.0	0.452
			49	29.6	72.1	1.4	5.2	6.0	1.5	5.0	8.8	0.565

次分解生成物であるブタンの *n*/*iso* 比との関係を示した。*n*-ブタンと *i*-ブタンの初期生成比を Fig. 3 の $X=0$ における外そう値より求め、その温度依存性を Fig. 4 に示した。同図

Fig. 3 Ratio of *n*-Butane/*i*-Butane v.s. Conversion of *i*-Pentane Fig. 4 Temperature Dependence of *n*/*i* Ratio in Butanes from *i*-Pentane and in Pentanes from 3-Methylpentane

Table 8 Reaction Products of *i*-Octane HydrogenolysisTemp.: 350°C, $p_{i-C_8}=2.0$ atm, $p_{H_2}=30$ atm

W/F	X (%)	mol%									$C_i/\sum_{i=2}^7 (8-i)C_i$
		C ₁	C ₂	C ₃	<i>i</i> -C ₄	<i>n</i> -C ₅	<i>i</i> -C ₅	<i>neo</i> -C ₅	<i>neo</i> -C ₆	<i>neo</i> -C ₇	
205	23.1	63.2	0.2	0.6	1.7	—	—	2.9	6.3	25.1	1.10
328	41.0	75.2	0.2	0.8	1.6	—	0.8	4.1	4.9	12.4	1.55
546	65.3	78.5	0.4	1.5	1.8	—	0.6	3.8	4.7	8.8	1.62

Temp.: 350°C, $p_{i-C_8}=2.0$ atm, $p_{H_2}=50$ atm

W/F	X (%)	mol%									$C_i/\sum_{i=2}^7 (8-i)C_i$
		C ₁	C ₂	C ₃	<i>i</i> -C ₄	<i>n</i> -C ₅	<i>i</i> -C ₅	<i>neo</i> -C ₅	<i>neo</i> -C ₆	<i>neo</i> -C ₇	
29	18.1	70.2	—	0.8	1.8	—	—	5.7	7.4	14.0	1.23
81	30.7	74.8	0.3	1.4	2.5	—	—	3.7	6.8	10.4	1.39
345	76.4	75.6	—	1.4	1.2	0.2	0.5	5.1	6.0	9.7	1.49
551	91.3	79.3	—	1.6	1.3	0.2	0.8	5.9	6.9	3.9	1.54
915	100	83.2	—	2.2	1.2	0.2	0.4	7.6	3.2	2.0	1.70

には 3-メチルペンタンの一次分解生成物である *n*-ペンタンと *i*-ペンタンの初期生成比をも示した。

i-ペンタンの各メチル基のとれやすさに差がないとすると、

のように *n*-ブタン/*i*-ブタンの比は 2 となるはずである。しかし Fig. 4 からわかるように *n*-ブタン/*i*-ブタン比は 2 以下であり、*i*-ブタンのほうが *n*-ブタンより生成しやすい。反応温度が上昇すると *n*-ブタン/*i*-ブタン比は増加しており、*n*-ブタン生成の活性化エネルギーは *i*-ブタン生成のそれより高いことがわかる。

同様に 3-メチルペンタン水素化分解生成物の *n*-ペンタン/*i*-ペンタンの比は、メチル基のとれやすさに差がなければ 0.5 となるが、Fig. 4 に示したようにこの比は 0.5 以下となっている。すなわち *i*-ペンタンのほうが *n*-ペンタンより生成しやすい。

これらの結果から *i*-構造をとった生成物のほうが *n*-構造の生成物より生成しやすく、第 2 級炭素についたメチル基のほうが第 3 級炭素についたメチル基よりも反応性が高いことがわかる。

つぎに第 4 級炭素についたメチル基の反応性を *i*-オクタン (2,2,4-トリメチルペンタン) で比較した。*i*-オクタンの水素化分解では Ipatieff ら¹⁰⁾や Bazant ら¹¹⁾が報告しているように、第 3 級炭素についたメチル基のほうから選択的に反応した。その結果の一例を Table 8 に示した。また一例として 350°C, $p_{i-C_8}=2.0$ atm, $p_{H_2}=30$ atm における W/F とおもな生成物の分圧との関係を Fig. 5 に示したが、第 4 級炭素についたメチル基は *neo*-ペンタン (2,2-ジメチルプロパン) となるまで水素化分解されにくい。すなわち主反応経路は次のとおりである。

また Fig. 5 からわかるように *neo*-ペンタンから *i*-ブタンへの水素化分解は遅い反応であると考えられる。

Fig. 5 Partial Pressure v.s. Time Factor (W/F) (*i*-Octane Hydrogenolysis)

以上のようにニッケル上では *i*-パラフィン炭化水素の水素化分解においても、分子端の C-C 結合が選択的に切断される。また生成物の選択性から、第 4 級炭素 < 第 3 級炭素 < 第 2 級炭素の順にメチル基のつく位置によって、メチル基の相対的な反応性は大きくなることが明らかとなった。

引用文献

- 1) 森田義郎, 菊地英一, 山本研一, 工化, **70**, 670 (1967).
- 2) Kikuchi, E., Morita, Y., Yamamoto, K., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **11**, 34 (1969).
- 3) 菊地英一, 森田義郎, 山本研一, 工化, **70**, 1662 (1967).
- 4) 小方英輔, 燃料誌, **46**, 226 (1967).
- 5) 小方英輔, 燃料誌, **46**, 528 (1967).
- 6) 小方英輔, 神谷佳男, 太田暢人, 工化, **71**, 1292 (1968).
- 7) 小方英輔, 神谷佳男, 太田暢人, 燃料誌, **48**, 176 (1969).
- 8) 菊地英一, 森田義郎, 山本研一, 工化, **72**, 331 (1969).
- 9) Kikuchi, E., Morita, Y., *J. Catalysis*, 印刷中.
- 10) Haensel, V., Ipatieff, V.N., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 853 (1947).
- 11) Kocholeff, K., Bazant, V., *J. Catalysis*, **10**, 140 (1968).