オレフィン製造のための原油熱分解反応の研究 (第1報)

クウェート原油*

功刀泰碩**, 国井大蔵**, 富永博夫**, 酒井朝也**

真淵俊介***, 竹重浩祐***

Crude Oil Pyrolysis for Olefin Production (Part 1) Kuwait Crude*

by Taiseiki Kunugi**, Daizo Kunii**, Hiroo Tominaga**, Tomoya Sakai**,
Shunsuke Mabuchi***, and Kōsuke Takeshige***

Summary : By use of a fluidized bed reactor containing carbon particles as heat carrier, pyrolysis of Kuwait crude was studied to manufacture olefins. The experimental conditions covered the ranges of temperature 750~900°C, of residence time 0.2~1 sec, and of steam dilution ratio 0.5~2 by weight to crude oil. These operating variables were examined to effect the respective yields of olefins and aromatics. In the experiment, the best yield of ethylene of 26 wt% on crude was obtained at 850°C, 0.5 sec, whereas the best propylene yield was 15 wt% at the less severe conditions of 750°C and 0.6 sec. Total aromatics yield including benzene and naphthalene ranged between 8~20 wt% on crude. Use of hydrogen as diluent instead of steam was found effective for the increased production of ethylene, which was accompanied by the decreases in propylene and butadiene yields.

1 緒 言

石油化学工業の最も基礎的な出発原料であるエチレン、プロピレンなどのオレフィン類は、現在、わが国においてはもっぱら管状加熱炉による軽質ナフサの熱分解によって生産されている。このプロセスは技術的にはほぼ完成の段階にあるが、原料とする軽質ナフサの価格や需給の動向いかによっては、軽質ナフサ以外の原料油、とくに原油など重質油を原料とする熱分解方式を開発することにより、オレフィン原料の多様化を図る必要があると考えられる。

重質油、とくにアスファルテンを多量に含む原油を直接熱分解する場合、多量のコークやタールが生成するほか、硫黄、窒素、重金属など原油中の不純物の挙動いかによって種々のトラブルの発生が予想され、管状加熱炉以外の新しい分解技術を開発することが必要となる。

原油熱分解法は、高温の発生、伝熱の様式にしたがって大別する¹⁾と蓄熱式方法(循環流動層法²⁾、循環移動層法³⁾、固定床法⁴⁾、部分酸化法^{5),6)}、水蒸気分解法^{7),8)}などに分類される。わが国でも基礎研究⁹⁾、開発研究^{5),10)}、実証運転が行なわれ、さらには商業装置か動中⁸⁾のものもある。

われわれは、わが国に輸入されている重質原油をも処理しうるエチレン、プロピレンなどのオレフィン生産のための原油分解技術の開発を目標とし、大量生産に向けた設計であること、空気を使用し酸素を使わないこと、熱媒体粒子による装置の摩耗がないこと、などの諸条件を考慮し、コークス粒子を熱媒体

とする循環流動層方式の基礎研究を実施した。この基礎研究はその後、通産省のいわゆる大型プロジェクトの一つとして採用され¹¹⁾、“オレフィン等の新製造法”として開発研究が行なわれてきたものである¹²⁾。

本報告はこの基礎研究の一環であり、比較的重質とされているクウェート原油を原料とし、熱分解条件と生成物収率を詳細に吟味したものである。

2 実 験

2.1 試 料

本研究に用いたクウェート原油は比重 (15/4°C) 0.8681, コシラドソン炭素 5.9 wt%, 硫黄分 2.53 wt%, Hempel 蒸留 I BP 22, 10% 107, 20% 167, 30% 229, 40% 278, 50% 294 °C, の一般性状をもつ中東産原油である。

希釈剤としての水蒸気の発生にはイオン交換水を用い、また水素および窒素はそれぞれボンベ詰め市販品をそのまま使用した。

流動層反応器には日本カーボン(株)より入手したクリプトル粒をボールミルにより粉碎し、ふるいわけた炭素粒を充てんした。その粒度範囲は 24~32, 32~42, 42~65, 65~100 メッシュの4種類とし、反応条件(線流速あるいは滞留時間)に応じて使いわけた。炭素粒の主要な物性は次のとおりである。かさ比重 1.6, 真比重 2.2, 灰分 0.3 wt%, ボロン 3 ppm, 圧縮強度 300 kg/cm², 硬度 23 Shore, 熱伝導度 120 kcal/hr·cm·°C。

2.2 実験装置

実験装置のフローシートは Fig. 1 に示すとおりであり、反応器の詳細は Fig. 2 に示した流動層式である。

試料油は、注射筒型微量定量注入器を用いて反応器に供給し

* 昭和47年8月3日受理

** 東京大学工学部 (文京区本郷 7-3-1) Faculty of Engineering, University of Tokyo (Hongō, Tokyo)

*** 東洋曹達工業株式会社 Tōyō Soda Manufacturing Co., Ltd.

た。水はキャピラリー・フィーダーにより水蒸気発生器に導入した。水蒸気発生器は銅細片を充てんした銅管で、電熱によって約 300°C に加熱した。

熱分解反応器は SUS-32 製で内径 30 mm, 円筒部全長 200 mm である。その下方円すい形部分には分散板の役割を果たす粒径 2~3 mm の不活性アルミナを充てんし、その上部に炭素粒の流動層をおき、反応器全体を電気炉により外熱した。流動層底部には側方から原料油を導入するための銅パイプ製ノズルを取り付けた。このノズルは周囲に冷却管をつけ、ダウサムを循環冷却して炭素状物質の析出による閉そくを防いだ。

反応器中心部において測定した上下方向の温度分布の一例は Fig. 3 に示すとおりで、炭素粒を含む流動層部分の温度は均一

Fig. 1 Flow Sheet of Experimental Apparatus

Fig. 2 Details of Reactor

である。またその時間変化は高々 $\pm 5^\circ\text{C}$ であった。

分解生成物は SUS-27 製 Liebig 型冷却器により水冷したが、その生成ガスは霧状の分解油あるいは炭素状析出物を含み清浄なガスが得られないので、さらに Cottrell 式高電圧ミスト除去器を通して精製した。

分解ガスの採取はセラムキャップの部分から注射器を用いて行なった。また分解ガスの密度の測定のため容量 450 ml の球形容器により分解ガスを捕集した。分解ガスの生成量 (容積) は湿式ガスメーターにより測定を行なった。

2.3 実験操作

所定の反応条件下 (滞留時間) で良好な流動状態が得られるよう、適切な粒度分布をもつ炭素粒を選び、その 40 g を反応器に充てんし、窒素を通じて流動させながら昇温した。所定の反応温度に達して 30 分ないし 1 時間経過後、窒素の流通を停止し、あらかじめ調整した流速で水蒸気または水素を通し同時に原料油を供給した。所定の反応時間中に 2~5 回の分解ガス採取を行ない、分析に供した。

生成物の組成分析はガスおよび液状生成物ともガスクロマトグラフ法によった。分析対象ごとの分析条件は Table 1 に示すとおりである。

生成ガス中の硫化水素濃度は北川式硫化水素検知管法および JIS K 2302-1963 法により測定した。両法の測定値は実験誤差範囲内で一致した。

液状生成物中の硫黄の定量分析は通常元素分析法に従った。炭素粒上に形成される表層コークの硫黄含有量は、反応前後の硫黄分の物質収支により、計算によって求めた。

2.4 用語の定義

2.4.1 反応温度

Fig. 2 に示したとおり流動層の温度分布は均一であることから、熱電対保護管底部の温度を測定して、これを反応温度とした。

2.4.2 滞留時間

滞留時間 θ (sec) は式 (1) により定義した。

$$\theta = \frac{\left\{ V_R - \frac{w}{d} \right\} \times 10^{-3}}{\frac{t+273}{273} (Q_1 + Q_2) / 60 \tau} \quad (1)$$

ただし、 t : 反応温度 ($^\circ\text{C}$)

τ : 反応継続時間 (min)

Q_1 : 反応によって生成した分解ガス容積 (NL)

Fig. 3 Temperature Profile of Reactor

Table 1 Gaschromatographic Analysis of Cracked Products

	Column Conditions				Carrier Gas		Detector
	Stationary Phase	I.D., (mm)	L (mm)	Temp. (°C)	Gas	Flow Rate (ml/min)	
C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , CO ₂	Silica gel	4	2,000	76	He	45	Thermal conductivity
O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	Molecular Sieve (5 Å)	4	1,000	Room temp.	He	45	do
C ₃ H ₈ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₆ , C ₄ H ₁₀	Active alumina	4	2,000	86	He	60	do
H ₂	Molecular Sieve 13 X	4	1,000	Room temp.	N ₂	30	do
C ₆ H ₆ , C ₆ H ₅ CH ₃	D. N. P.	3	700	80	He	17.5	H ₂ flame ionization
CH ₄ , C ₂ H ₂	Active charcoal	3	700	120	He	17.5	do
C ₆ H ₆ , C ₆ H ₅ CH ₃ , C ₆ H ₁₀ , C ₁₀ H ₈	Apiezon grease (L-25%)	3	2,250	60 → 210	He	12.5	do (Programmed temp.)

Q_2 : 希釈剤の供給量, ガス容積として (Nl)

w : 充てんした炭素粒の重量 (g)

d : 充てんした炭素粒の真比重

V_R : 軸方向の温度分布を勘案した有効反応器容積 (ml)

2.4.3 希釈比

水蒸気の場合は供給した水と原料油の重量比で示した。水素あるいは窒素希釈の場合は、その供給量をモル相当の水の重量に換算し、これと原料油の重量比で示した。

2.4.4 ガス状生成物収率 (wt%)

式 (2) により計算した。

$$Y_G = \frac{\bar{p}_G \times V}{22.4} \cdot \frac{273}{273 + t'} \cdot \frac{M_G}{W} \quad (2)$$

Table 2 Typical Cracking Data (Kuwait Crude)

Experimental No.	64	75	72
Temperature (°C)	750	800	850
Residence Time (sec)	0.63	0.51	0.50
Steam/Oil (wt/wt)	0.96	1.03	1.01
Product Yield	(wt%) (vol%)*	(wt%) (vol%)*	(wt%) (vol%)*
CH ₄	11.0 (27.3)	12.8 (23.3)	15.0 (29.9)
C ₂ H ₂	0.04 (0.1)	0.4 (0.6)	0.6 (0.6)
C ₂ H ₄	19.7 (28.0)	24.7 (31.8)	26.8 (30.3)
C ₂ H ₆	3.3 (4.4)	2.7 (3.3)	2.0 (2.2)
C ₃ H ₈	15.2 (14.4)	11.2 (9.6)	5.8 (4.4)
C ₃ H ₆	0.6 (0.5)	0.4 (0.3)	0.1 (0.1)
C ₄ H ₈	5.8 (4.3)	4.9 (3.3)	3.2 (1.9)
C ₄ H ₆ + C ₄ H ₁₀	4.8 (3.4)	2.7 (1.8)	1.8 (1.0)
C ₆ H ₆	5.5	5.3	7.4
C ₆ H ₅ CH ₃	3.3	2.2	3.3
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	5.1	1.6	4.3
C ₁₀ H ₈	1.3	3.9	6.8
H ₂	0.7 (15.2)	1.0 (22.1)	1.6 (24.9)
CO	0.2 (0.8)	0.4 (1.4)	0.6 (1.5)
CO ₂	0.2 (0.6)	0.5 (1.5)	0.7 (1.9)
H ₂ S	0.8 (1.0)	1.1 (1.0)	1.0 (0.9)
C ₁ ~C ₄ Hydrocarbons	60.4	59.8	55.3
Non-hydrocarbon Gases	1.9	3.0	3.9
B, T, X & N**	15.7	13.0	21.8
Other Liquid Products	12.5	13.3	11.4
Coke	7.4	7.7	8.9
Mass Balance (wt%)	97.9	96.8	101.3

* Molar composition of gaseous product

** Naphthalene

ただし, Y_G : 各ガス状生成物の対原油収率 (wt%)

$\bar{p}_G$: 各ガス状生成物の濃度 (vol%) (平均値)

V : 生成した分解ガス容積 (l)

t' : 湿式ガスメーターの温度 (°C)

M_G : 各ガス状生成物の分子量

W : 供給した原料油の重量 (g)

なお一酸化炭素, 二酸化炭素については, それらの中の酸素はすべて水に由来すると考え, 炭素部分についてのみ対原油重量収率で表わした。また水素については, 水に由来する酸素に相当する水素量を全水素量より差引いて示した。

2.4.5 ベンゼン, トルエンの収率

ベンゼンおよびトルエンはガスおよび液の両生成物中に含まれるので, それぞれの分析値から合算した。

2.4.6 C₁~C₄ 炭化水素収率

C₁~C₄ 炭化水素収率とは, メタン, アセチレン, エチレン, エタン, プロピレン, プロパン, ブタジエン, ブテン類およびブタン類のそれぞれの収率の合計値をいう。

2.4.7 非炭化水素ガス

非炭化水素ガスとは, 水素, 一酸化炭素, 二酸化炭素および硫化水素を総称するものとする。

2.4.8 液状生成物収率 (タールおよびピッチを含む)

第1および第2の分離器に捕集された液状生成物 (水蒸気凝縮物は遠心分離により除く) と, 反応器出口より Cottrell に至る各部品内部に付着した油分 (ろ紙により吸収) の各重量の合計から芳香族 (B, T, X & N) を除いたものをいう。ただし N はナフタリンを示す。

2.4.9 コーク収率

コーク収率は分解実験後の炭素粒の重量増加を実験に用いた原料油の重量で除した値を百分率で表わした。

3 実験結果と考察

3.1 温度および滞留時間と生成物収率

水蒸気希釈 (重量比 1:1) 下において, 分解温度および滞留時間が各種生成物の収率に及ぼす影響を調べた。分解温度は 750, 800, 850, 900°C の4水準, 滞留時間は 0.2, 0.5, 1.0 sec の3水準を目標として実験を行った。

代表的な実験例の物質収支を Table 2 にあげ, また Fig. 4~10 に滞留時間を横軸に, 主要生成物の対原油

 Fig. 4 Methane Yield
(Steam : Crude=1 : 1)

 Fig. 5 Ethylene Yield
(Steam : Crude=1 : 1)

 Fig. 6 Propylene Yield
(Steam : Crude=1 : 1)

重量収率を縦軸にとり、分解温度をパラメーターとして実験結果を図示した。

これらの実験結果によれば、分解反応条件が過酷になるほど、すなわち分解温度が高く、滞留時間が長いほど収率が增大するものにメタン、エチレン、ベンゼン、コークおよび非炭化水素があげられる。また過酷な分解条件下ではかえって収率の減少するものは、プロピレン、ブタジエン、ブタン+ブテン類および $C_4 \sim C_6$ 炭化水素 (合計) などである (分解条件の過酷度と各生成物収率の一般的相関については統報¹¹⁾を参照されたい)。

メタン収率は Fig. 4 に示すとおり、分解温度と滞留時間に比例してほぼ単調に増大し、本実験条件範囲においてはメタンが安定な最終生成物の一つであることが示唆される。

エチレン収率は Fig. 5 に示すように各温度水準において滞留時間の増大とともに増大するがやがて頭打ちを経て漸落の傾向を示す。すなわちエチレンの逐次的消耗反応が存在し、各温度水準において極大のエチレン収率を与える最適滞留時間が存在することが示唆される。このエチレン収率の極大値は分解温度が高いほど大きい。本実験条件範囲で得られた最大エチレン収率は反応温度 850~900°C で約 27 wt% であった。

プロピレン収率の変化は Fig. 6 に示すとおりである。すなわちプロピレン収率は分解条件によって極端に変動し、本実験の範囲では最高約 15 wt% (750°C, 0.6 sec) から最低約 2 wt% (900°C, 0.4 sec) にわたっている。これはプロピレンが炭化水素の高温熱分解の反応中間生成物であり、しかもかなり反応性

に富み、逐次的な消耗反応 (エチレンへの水素化脱メチル基反応^{12), 13)}を含む)の速度がかなり大きいものとして理解されるであらう。

ブタジエン収率の変化は Fig. 7 に示すとおりで、そのおよその傾向はプロピレンの場合に類似である。ブタジエンの二次的消耗反応としては、それ自身もしくは他のオレフィンとの間の Diels-Alder 反応による環化およびそれに引続く脱水素、芳香族化反応が主要な経路の一つとして想定され¹⁴⁾、後述の芳香族炭化水素収率の変化の様相もこの想定と矛盾しない。

C_4 炭化水素収率は Fig. 8 に示すとおりである。 C_4 炭化水素の内容は *i*-ブタン、*n*-ブタン、1-ブテン、*i*-ブテン+*trans*-2-ブテン、*cis*-2-ブテン (活性アルミナカラムによるガスクロマトグラフの保持時間の順) であり、その比率は分解条件に依存するが、おおむねブタンはブテンより少なく、*i*-体は *n*-体より多く、1-ブテンは 2-ブテンより少ない。

ベンゼンおよびトルエンの収率を Fig. 9 および 10 にそれぞれ示した。ベンゼン収率は 3~9 wt% の範囲にあるが、一般に高温、長滞留時間の場合に大きな収率が得られる。これに対して、トルエン収率はおおむね 2~4 wt% の範囲にあって、分解条件の変化に対して有意な増減傾向は見受けられない。

上記のほかに、図示することは割愛したが、キシレン類とナフタリンの定量分析を行なった。キシレンの収率はトルエンのそれとおおよそ等しい。ナフタリン収率は約 1~10 wt% の範囲にあるが、分解温度 850~900°C においては 5~10 wt% に収率の急増が認められた。

 Fig. 7 Butadiene Yield
(Steam : Crude=1 : 1)

 Fig. 8 Butanes plus Butenes Yields
(Steam : Crude=1 : 1)

 Fig. 9 Benzene Yield
(Steam : Crude=1 : 1)

Fig. 10 Toluene Yield
(Steam : Crude=1 : 1)

Fig. 11 Effect of Steam Dilution
on Ethylene Yield

Fig. 12 Effect of Steam Dilution
on Propylene Yield

3.2 水蒸気希釈比と生成物収率

分解温度を 800°C に一定とし、滞留時間 0.2, 0.5, 1.0 sec の各水準において、水蒸気希釈比を 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 (重量比) に変化させ、生成物収率に及ぼす影響を調べた。実験結果を Fig. 11~15 に示す。

希釈比の増大により $C_1 \sim C_4$ 炭化水素 (合計) および非炭化水素ガスの収率は増加し、液状生成物およびコークの収率は減少することがわかった。

主要な炭化水素収率についてみれば、水蒸気希釈比の増大により、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ブタン+ブテン類の収率は増加し、メタンおよびベンゼンの収率は減少する。トルエンの収率は 1.7~2.7 wt% の範囲にあって分解条件の変動によらずほぼ一定である。

水蒸気希釈比の影響は概して小さく、希釈比 0.5~2 の範囲の変化に対してメタンおよびエチレン収率については約 1 割、プロピレン、ブタジエン、ブタン+ブテン類およびベンゼンについては約 2 割の変動がみられるにすぎない。

したがって、水蒸気希釈比の増大が空時収率の低下を伴うことを勘案すると、希釈比をいたずらに大きくすることはかえって不利になることが知られる。

3.3 希釈剤の種類と生成物収率

分解温度 800°C、滞留時間 0.2, 0.5, 1.0 sec、希釈比 1:1 (モル換算水重量比) の条件下で、水蒸気、窒素および水素の 3 種類を選んで実験を行なった。

水素希釈の結果は水蒸気希釈の場合と比較して $C_1 \sim C_4$ 炭化水素 (合計) 収率がやや大きく、液状生成物収率はやや小さく、コーク収率には差異が認められない。

窒素希釈の結果は水蒸気希釈の場合とほぼ同様の $C_1 \sim C_4$ 炭

化水素 (合計) および液状生成物の各収率を示し、コーク収率については滞留時間の長い場合に著しく大きくなり、水蒸気希釈の場合の約 3 割増となる。

主要炭化水素別の収率についてみると、窒素希釈の場合は水蒸気希釈の場合とほとんど変わらない。水素希釈の場合は、水蒸気希釈の場合と比較して、メタン収率が約 4 割増、エチレン収率が約 1 割増、エタン収率が約 5 割増 (3~7 wt%) となる。逆にプロピレン収率は約 3 割減、ブタジエンは約 5 割減、ブタン+ブテン類は約 2 割減、ベンゼンは約 2 割減となる。

エチレンおよびプロピレンの収率については Fig. 16 に示したとおりである。

以上のように水素希釈は C_3 以上のオレフィンの水素化脱アルキル基反応によるエチレンの増収をもたらすが⁽¹³⁾、逆に C_3 以上のオレフィンの減収、あるいはエチレンを含むオレフィン類の水素化を招く。また分解ガスの分離精製工程における処理ガス量の増大をきたすので、工業的な経済性の検討においてはこれらの諸点を含めて考慮がなされなければならない。

3.4 硫黄および重金属の各生成物への分布

一般に石油留分は重質であるほど高濃度の硫黄や重金属化合物を含むため、原油分解においてはナフサ分解の場合に比べてとくに硫黄および重金属化合物の挙動と行方について十分知る必要がある。各生成物の分離、精製工程、炭素粒の再熱工程などの設計上、この種の情報は不可欠である。これらの数値的詳細については統報⁽¹¹⁾に譲ることとし、クウェート原油の場合の一般的特徴は次のとおりである。

硫黄化合物の各生成物への分布は熱分解条件の関数であって分解条件が過酷であるほどガスおよび固体 (コーク) への分布量が増し、液体生成物への分布量は減少する。すなわち分解温

Fig. 13 Effect of Steam Dilution
on Butadiene Yield

Fig. 14 Effect of Steam Dilution on
Butanes plus Butenes Yields

Fig. 15 Effect of Steam Dilution
on Benzene Yield

度 750~850°C の変化に対応して、硫黄分布量(原油中の硫黄を100部とする)は、ガス:32~45部, 液体:51~24部, 固体:17~31部と変化する。他方、各生成物中の硫黄濃度は、ガスおよび固体については、分解条件の変化にかかわらずそれぞれ約1wt%(H₂S) および6~8wt%(S)であり、液体について分解温度に逆比例して4~2wt%(S)である。

また原油中のバナジウム, ニッケルなどの重金属分について

Fig. 16 Effect of Diluents on Ethylene and Propylene Yields

は、その大部分がコークへ集中し、液体生成物への分布は1割以下であることが知られた。液体生成物中のバナジウムおよびニッケル濃度はそれぞれ10および1ppmの水準である。

4 結 言

炭素粒を流動層とする外熱回分式反応器を用い、原油の高温熱分解によるオレフィン製造プロセスの開発のための基礎研究を行なった。クウェート原油を原料として分解温度、滞留時間、希釈剤の種類(水蒸気、窒素、水素)および希釈比などの各操作因子が熱分解成績に及ぼす影響を吟味し、次の結果を得た。

(1) 分解温度および滞留時間は分解成績に最も大きな影響

を与える。各オレフィンごとに、同一分解温度で極大収率を与える最適滞留時間が存在する。水蒸気希釈比1:1(重量)の場合、800°Cにおいてはエチレン収率は滞留時間約1secで極大値24.7wt%を示し、同じ希釈比で850°Cにおいては0.6secにおいて極大値26.4wt%をとった。プロピレン、ブテン各収率の極大値は一般にエチレンのそれよりも短い滞留時間で得られる。したがって分解温度、滞留時間の選択により各種オレフィンの収率比をある範囲内で調整しうることが明らかである。

(2) 希釈剤として水素を用いるとエチレン収率が增大するが、プロピレン、ブテン、ブタジエンなどの収率が減少する。また分解ガスの分離、精製工程の装置容量の増加が予想される。窒素希釈の場合の分解成績は水蒸気希釈の場合とほぼ等しい。以後の研究は水蒸気希釈を中心として行なうこととした。

(3) 水蒸気対原油重量比0.5~2:1の希釈範囲では、希釈比の増加によるオレフィン収率向上の効果はさほど顕著ではない。希釈比の増加による空時収率の低下を考慮すれば、希釈比1.0がいちおうの実験基準として採用されよう。

本研究に協力された相馬和彦氏に謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) 功刀泰碩, 石油と石油化学, 10, (7), 31 (1966); 功刀泰碩, 相馬和彦, 石油誌, 11, (3), 170 (1968).
- 2) Steinhöfer, A., Frey, O., Nonnenmacher, H., *Erdöl u. Kohle*, 16, 540 (1963).
- 3) Kamptner, H., *ibid.*, 14, 346 (1961).
- 4) Roche, A., Paul, C., Sarlabous, J., *Hydrocarbon Processing*, 43, (5), 161 (1964).
- 5) 松波泰造, 河野尚志, 石油誌, 11, (7), 523 (1968).
- 6) 石黒 正, 工業技術, 10, (8), 12 (1967).
- 7) Osthaus, K.H., *Erdöl u. Kohle*, 15, 270 (1962).
- 8) 五味真平, 化学と工業, 23, 1424 (1970).
- 9) 上牧 修, 藤川昌久, 久郷昌夫, 工化, 73, 453 (1970); 74, 933 (1971).
- 10) 吉田 稔, 玉置 寛, 工業技術, 10, (8), 7 (1967).
- 11) 功刀泰碩, 国井大蔵, 富永博夫, 酒井朝也, 真淵俊介, 竹重浩祐, 石油誌, 16, (3), 241 (1973).
- 12) Amano, A., Uchiyama, M., *J. Phys. Chem.*, 67, 1242 (1963).
- 13) Kunugi, T., Tominaga, H., Abiko, S., *Proceedings of 7th World Petroleum Congress*, 5, 239 (1967).
- 14) Sakai, T., Soma, K., Sasaki, Y., Tominaga, H., Kunugi, T., *Am. Chem. Soc., Preprints, Div. of Petrol. Chem.*, D p. 40, Sept. 1969. New York.
- 15) 猪野時雄, 工業技術, 13, (7), 59 (1972).