論 文

モリブデン-アルカリ土金属-ひ素系酸化物触媒 による 1-ブテン酸化*

早 川 孝**, 石 川 敏 夫**

Oxidation of 1-Butene over Molybdenum-Alkaline Earth Metal-Arsenic Oxide System Catalyst*

by Takashi Hayakawa** and Toshio Ishikawa**

Summary : The catalytic activity of a Mo-X-As oxide system (X=Mg, Ca, Sr or Ba) in vapor phase oxidation of 1-butene has been investigated in connection with the composition and structure of the catalyst, and the reaction kinetics has also been studied. The reaction was made carried out 430~490°C with 12~22% 1-butene and 12~20% oxygen in nitrogen. X-ray and IR analyses were made for the purpose of identifying the structure of the catalyst.

The addition of As component to the Mo-X binary oxide system, which has a considerably high activity for the formation of butadiene, 2-butene and CO+CO₂, caused a decrease in yields of 2-butene and carbon oxides and an increase in butadiene selectivity. The highest activity for butadiene formation was obtained with the Mo-X-As oxide catalyst in which the atomic ratio of Mo:X:As was 1:1:1. A Mo-X-As oxide catalyst of larger atomic number of X, gave higher selectivity but lower yield in butadiene formation. The rate was of the first order in 1-butene and independent of oxygen, concerning all of the formations of butadiene, 2-butenes and carbon oxides.

It was clarified that the molybdate of alkaline earth metal X exists in both the binary and the ternary oxide catalysts, Mo-X and Mo-X-As, and have a high activity of isomerization and carbon oxide formation together with that of diene formation. However, the activity of isomerization and carbon oxide formation are suppressed by the coexistence of As component, in the cases of X=Ba and X=Mg, Ca, Sr respectively.

1 結 言

モノオレフィンの接触脱水素によりジオレフィンを生成する反応は古くから研究され、 α -ブテンからのブタジエン合成のように工業的に実施されている例もある。近年接触酸化によりジオレフィンを合成する酸化脱水素が注目されている。この反応は平衡が生成系に十分に片寄り、発熱で、反応温度が従来の脱水素方式より低いので工業的に有利であると思われる。この酸化脱水素はプロピレンからのアクロレイン生成と同様に、 α -水素の引き抜きが律速で π -アリル中間体を経由するとされており^{1),2)}、今まで見出されている多数の触媒系にはプロピレン部分酸化と同じか類似のものが多く、例えば Mo-Bi³⁾, Sb-Fe⁴⁾, Te-Fe⁵⁾, Sn-Sb⁶⁾ および U-Sb 系触媒⁷⁾ 等があり、これらのうち Mo-Bi 触媒上でのブテン酸化については、反応機作や触媒構造に関して多くの研究報告がある⁸⁾。他の触媒系では、西川ら⁹⁾が U-Sb 系の調製条件と活性の関係を調べ、丹羽ら¹⁰⁾が各種の触媒上で炭素数 5 以下のオレフィン酸化を行い、部分酸化と完全酸化の活性点について検討している例などあるが、

Mo-Bi 系に比べると研究報告は少ない。

著者らは Mo-X-Bi (X=アルカリ土金属) 触媒による 1-ブテン酸化で、触媒調製と活性の関係について既に報告し、Mo-As 系についても若干触れた¹¹⁾。ここでは高いアクロレイン合成能を有する Mo-X-As 系触媒¹²⁾に注目し、この触媒系の 1-ブテン酸化での活性と触媒構造の関連を詳細に調べ、また速度論的な検討を行ったので以下報告する。

2 実験方法

2.1 触 媒 調 製

触媒はモリブデン、ひ素およびアルカリ土金属 (Mg, Ca, Sr または Ba) からなる三元触媒の他に、一部の成分の効果を調べるためにそれらのうち二成分を組合せたものや Mo 単元触媒、さらに速度論的検討のためにシリカ担持の三元触媒を用いたが、それら触媒の調製はほぼ同様の方法によった。即ちモリブデン酸、アルカリ土金属の水酸化物およびピロヒ酸、担持触媒の場合はさらにコロイド状シリカ (日産化学製スノーテックス) を原料に用い、それらの所定量を蒸発皿に入れ水を少量加えた後よく混練しながら乾固して、このものを約 100°C で 5 時間乾燥しさらに 500°C で 4 時間焼成した。焼成したものを破砕、ふるい別して得られた 30~40 メッシュのものを反応に用いた。本研究では酸化物触媒を用いたが、それら触媒系を金属

* 昭和 50 年 12 月 12 日受理

** 東京工業試験所工業触媒部 (153 東京都目黒区三田 2-19-19)
Catalysis Division, National Chemical Laboratory for Industry
19, 2-chome, Mita, Meguro-ku, Tokyo 153)

成分原子の記号だけを用いて、また原子比はカッコ内に示した。

2.2 活性試験

反応は常圧、固定床流通式の方法によった。反応管は内径 10 mm, 長さ 400 mm のステンレス製で中に外径 3 mm の熱電対保護管を有する。反応管出口はガスクロマトグラフの試料採取管に直結した。反応は触媒量 1 ml, GHSV 2,000~8,000 hr⁻¹, 温度 430~490°C の範囲で行った。原料ガスの組成は主にブテン: 空気=17: 83 であるが、一部速度論検討の実験ではブテンや酸素の分圧を変えた。原料ガスを通じながら反応管を加温し、触媒層が所定温度に達した時点を実験開始として以下に述べる方法で生成物の分析を1時間ごとに行い、その定常値を用いて触媒活性の比較を行った。

2.3 分析

原料および反応生成物の分析はガスクロマトグラフ法で行い、カラム充填剤はジメチルスルフォラン (DMS) とモレキュラーシーブス 13 X の2種でいずれも室温で用いた。本反応の生成物としては一酸化炭素、二酸化炭素、*cis*- および *trans*-2-ブテンとブタジエンが大部分で他の物質はほとんど認められなかった。生成率や選択率は生成ガス分析の結果から炭素基準で求めた。なお選択率の算出では異性化も原料変化と見なした。

日本分光製 DS-403 G 型使用, KBr 法による赤外線吸収スペクトルの測定と、理学電機製 Geiger Flex D-3 F 型使用、粉末法による X 線回折の測定によって触媒分析を行った。

3 結果および考察

3.1 触媒の活性比較

Mo 単元触媒と成分元素の原子比が 1:1 または 1:1:1 の二元や三元系触媒上での 1-ブテン酸化の結果を Table 1 の No. 1~9 に示してある。

まず二元触媒による結果 (No. 2~5) について述べると、Mo-Sr と Mo-Ba 触媒ではブタジエン生成率は高いが 2-ブテンへの異性化や完全酸化の活性も高い。Mo-As 触媒ではブタジエンの生成率は低い但其の選択率は比較的高い。Sr-As 触媒では他の触媒に比べて完全酸化の選択率が若干高い程度であ

る。このように、たとえば酸化活性の高い Mo-Ba 触媒ではブタジエンの選択率は低く、酸化活性の低い Mo-As 触媒ではブタジエンの選択率は高かった。

次に三元触媒による結果 (No. 6~9) では、ブタジエン生成率は X が Mg の場合に約 38% と最も高く Mg > Ca > Sr > Ba の順で低くなり、またブタジエン選択率はほぼ生成率の逆の序列となり、Ba の場合約 72% と最も高い。2-ブテンの生成率および選択率は Ba の場合に特に低いが、他のアルカリ土金属種間には大きな相異はない。一方一酸化炭素と二酸化炭素の選択率に差異はないが、生成率は Mg > Ca > Sr > Ba の順に低下している。

以上の結果を要約すると、Mo-X 二元触媒のブタジエン生成率は高いが同時に異性化や完全酸化の活性も高く、更に As を有する Mo-X-As 三元触媒ではブタジエン選択率が上昇し異性化や完全酸化のそれは低下する。本三元触媒のブタジエン生成活性はアルカリ土金属種によって異なり、その序列は X が Mg > Ca > Sr > Ba の順である。これは As と同族の Bi を用いた Mo-X-Bi 系触媒での結果¹⁰⁾とは逆の傾向で、興味深いことである。

3.2 Mo-X-As 系三元触媒の活性検討

Mo-Sr-As と Mo-Ba-As 系触媒で、成分原子比と活性の関係を調べた。まず As と Mo の原子比を 1 と一定にした Mo-Sr-As 系で Sr 対 Mo の原子比 (Sr/Mo) を 0.5, 1.0 および 1.5 に変えた場合の反応結果を Fig. 1 に示す。

1-ブテンと酸素の変化率およびブタジエンと 2-ブテンの生成率は Sr 量が増すと上昇し Sr/Mo=1 で最大となり、さらに多くなるとそれらの値は急激に低下した。一方ブタジエンと 2-ブテンの選択率は Sr/Mo=0~1 の間でほとんど変化なくそれらの値は 50% 弱で、Sr/Mo=1.5 になるとブタジエンの選択率は上昇するが 2-ブテンのそれは低下している。この結果から、Sr 量は Sr/Mo=1 で最も良好なブタジエン合成能を有するものと思われる。Mo-Ba-As 触媒についても Ba 添加量の影響を調べたが、Sr の場合と同様の傾向が認められた。そこで次に Mo-Ba-As 系触媒について As 量の影響を調べた。

Ba 対 Mo の原子比 (Ba/Mo) を 1 とし As 量を変えた反応の結果を Fig. 2 に示した。1-ブテン変化率は As 量が増

Table 1 Reaction Results of Butene Oxidation Catalyzed by Various Oxide System *

No.	Catalyst	Conversion(%) of		Yield(%) of			Selectivity(%) of		
		O ₂	Butene	Butadiene	Isomer	CO + CO ₂	Butadiene	Isomer	CO + CO ₂
1	Mo	16.1	12.9	2.7	7.6	2.3	21.0	61.1	17.9
2	Mo-As(1:1)	5.9	7.2	2.9	3.2	0.2	40.0	45.0	3.1
3	Sr-As(1:1)	15.9	8.4	2.5	3.0	1.8	30.0	36.0	21.0
4	Mo-Sr(1:1)	66.6	82.7	32.5	38.8	11.5	39.4	46.8	13.9
5	Mo-Ba(1:1)	29.6	51.2	15.8	31.8	3.6	30.8	62.2	7.0
6	Mo-Mg-As(1:1:1)	69.0	81.5	38.9	35.0	7.6	47.7	42.9	9.4
7	Mo-Ca-As(1:1:1)	58.2	79.3	35.7	38.8	4.8	45.0	49.0	6.1
8	Mo-Sr-As(1:1:1)	36.5	68.2	35.1	30.1	2.8	51.6	44.3	4.2
9	Mo-Ba-As(1:1:1)	9.8	17.2	12.8	3.3	1.0	74.5	19.4	6.1
10	Mo-Ba(1:1)	31.8	27.5	11.7	13.0	2.8	42.4	47.3	10.3
11	Mo-Ba-As(1:1:1)	14.3	13.4	9.2	3.1	1.1	69.1	23.1	7.8

* The reaction was carried out by passing a feed mixture (about 17% butene+air) through 1 ml catalyst at the flow rate of 4 l/hr at 470°C.

The experiments of No. 1~9 were carried out with 1-butene. The experiments of No. 10 and 11 were carried out with *trans*-2-butene.

Reaction conditions: Reaction temperature; 470°C, Feed composition; 1-Butene/Air=17/83, GHSV; 4,000 hr⁻¹
Catalyst: Mo-Sr-As (1 : x : 1) oxide

Fig. 1 Effects of Sr Content in Mo-Sr-As Oxide Catalyst on Reaction Results of 1-Butene Oxidation

Reaction conditions: Reaction temperature; 470°C, Feed composition; 1-Butene/Air=17/83, GHSV; 4,000 hr⁻¹
Catalyst: Mo-Ba-As (1 : 1 : x) oxide
Signals are same as Fig. 1

Fig. 2 Effects of As Content in Mo-Ba-As (1 : 1 : x) Oxide Catalyst on Reaction Results of 1-Butene Oxidation

大すると低下し, また 2-ブテン生成率も同様である。一酸化炭素と二酸化炭素の生成率は, As/Mo=1 まで As 量変化の影響をほとんど受けない。一方ブタジエン選択率は As 量が増加するにつれて大きくなり, As/Mo=1 および 1.5 で最高の約 72% であった。Mo-Ba-As 触媒で As/Mo=1 の組成がブタジエン合成には最適のものである。またブタジエン生成および異性化の活性を有する Mo-Ba 二元触媒への As 添加効果は, 異性化または更に完全酸化の抑制であると考えられる。同様のことは Table 1 の No. 3 と 7 のように Mo-Sr 触媒への As 添加の場合も認められる。しかし Mo-Ba 触媒への As 添加の場合は異性化の抑制, Mo-Sr では完全酸化の抑制が著しい。

3.3 2-ブテン酸化

以上はアリル位水素が第 2 級の 1-ブテンの反応の結果であるが, 比較のためアリル位水素が第 1 級の *trans*-2-ブテンの反応を Mo-Ba 触媒, Mo-Ba-As 触媒を用いて行い, 結果をそれぞれ Table 1 の No. 10, 11 に示した。これらとそれぞれ同じ触媒上での 1-ブテン酸化の No. 5 と 9 の結果を比較す

るとブタジエン生成は前者で低くなっている。その反応次数を両者において共にブテン濃度に 1 次と仮定すれば 2-ブテンと 1-ブテンからのブタジエン生成の速度定数の比は 0.71~0.74 となる。この値は越後谷ら¹²⁾が Mo-Bi-Al 触媒上で得た約 0.6 には近いが, Adams ら¹³⁾が Mo-Bi 触媒を用いて低ブテン変化率のところで得た 0.26 よりかなり大きいものである。このように 2-ブテンよりのブタジエン生成への反応性が低いのは, 本反応が α -水素の引き抜きと π -アリル中間体の生成を経るものであり, そして一般的に認められているように, このような反応では α -水素の引き抜きが律速過程であること, 更に 2-ブテンにおける α -水素は第 1 級であり 1-ブテンのそれは第 2 級で, 前者でのその結合エネルギーが高いことなどを考慮すれば了解される。

3.4 シリカ担持三元触媒の活性と速度論的検討

Mo-Sr-As (1 : 1 : 1) 触媒および更にシリカをモリブデンに対する原子比 (Si/Mo)=1~15 として添加した触媒による 1-ブテン酸化の結果を Fig. 3 に示した。1-ブテンおよび酸素の変化率はシリカの添加ならびにその量が増大するに従って低下しているが, ブタジエンの生成率は Si/Mo=3~10 でほぼ一定となっている。そこで Si/Mo=6 の触媒, Mo-Sr-As-Si (1 : 1 : 1 : 6) を用いて速度論的な検討を行い以下の結果を得た。

まず GHSV 範囲 2,000~8,000 hr⁻¹, 反応温度 470°C で

Reaction conditions: Reaction temperature; 470°C, Feed composition; 1-Butene/Air=17/83, GHSV; 4,000 hr⁻¹
Signals are same as Fig. 1

Fig. 3 Reaction Results of 1-Butene Oxidation Obtained with Mo-Sr-As (1 : 1 : 1) Catalyst Supported on Silica

Fig. 4 Effects of Space Velocity

GHSV と 1-ブテン消費、酸素の消費およびブタジエン生成の速度との関係を求めその結果を Fig. 4 に示したが、これらの速度はすべて約 1 sec 以下の $1/\text{GHSV}$ と比例している。したがって以後の反応は $\text{GHSV}=4,000\sim 8,000\text{ hr}^{-1}$ の間 (すなわち $1/\text{GHSV}=0.45\sim 0.9\text{ sec}$ の間) で行った。

酸素分圧の影響を調べるために 1-ブテン分圧を 0.17 atm とし、酸素分圧 0.12~0.2 atm の範囲、反応温度 470°C の結果を Fig. 5 に示したが、原料消費および生成物の生成の速度は酸素分圧変化の影響を受けていないことがわかる。次に 1-ブテン分圧を変化させて 470°C で行った反応結果を Fig. 6 に示す。図から 1-ブテン消費、2-ブテンおよびブタジエン生成の速度は 1-ブテン分圧と直線関係にあり、その直線は原点を通

Fig. 5 Effects of Partial Pressure of Oxygen

Fig. 6 Effects of Partial Pressure of 1-Butene

っている。また図には示さなかったが酸素消費や一酸化炭素と二酸化炭素生成の速度も同様の傾向であった。反応温度 $430\sim 490^\circ\text{C}$ の結果を用いて Fig. 7 にアレニウスプロットを示し、また算出した活性化エネルギーの値も記した。ブタジエン生成の場合 470°C 以上で直線より偏差するが高温でブタジエンの重合や逐次酸化が多くなるためと考えられる。各速度が 1-ブテン分圧に 1 次であることはすでに得られた Mo-X-As や Fe-As 系¹⁴⁾でのプロピレン酸化と同様で、このことは両反応で α -水素引き抜きが律速であるとして説明できる。

3.5 触媒の構造

反応使用後の触媒の X 線回折図と赤外線吸収スペクトルを Fig. 8~11 に示した。図中 As としてあるのはピロヒ酸を前記触媒調製と同様に 500°C で焼成したものを測定試料としたことを示している。Fig. 8 に示したように Mo-Sr-As 触媒の X 線回折図は Mo-Sr 触媒とほぼ同じで、これを Swanson ら¹⁵⁾の結果と照合すると $2\theta=28.6^\circ$ 以外のピークはすべてモリブデン酸ストロンチウムに帰属する。次に Mo-As 触媒で $2\theta=13.8, 28.0, 32.3, 35.5$ および 46.3 のピークは三酸化二ひ素に、他は三酸化モリブデンによるものである。Fig. 9 はこれら触媒の赤外線吸収スペクトルであり、Mo-As 触媒では $983, 850$ および 810 cm^{-1} に吸収があるが、これらは三酸化モリブデンの場合に見られる 980 と 870 および 810 cm^{-1} に対応する吸収が As 成分によりシフトしたものである。Mo-Sr 触媒の場合は 825 cm^{-1} に強い吸収があり、これは Clark ら¹⁶⁾が灰重石型構造のモリブデン酸ストロンチウムを測定したパターンと一致している。また Mitchell ら¹⁷⁾はモリブデン酸カルシウムの反射スペクトルを調べ、末端酸素とモリブデンの結合の伸縮振動は 810 cm^{-1} としており、Mo-Sr 触媒にある 825 の吸収も同様の結合によると思われる。次に Mo-Sr-As 触媒では Mo-Sr 触媒と同じ 825 cm^{-1} に吸収が認められるが、Mo-Sr 触媒にはない $900\sim 1,000\text{ cm}^{-1}$ にかけてブロードな吸収がある。これは As の場合に見られる 965 cm^{-1} のピーク

Fig. 7 Relation between Reciprocal Temperature and Logarithm of Rate Constant

Fig. 8 X-Ray Diffraction Patterns of Catalysts-1

Fig. 9 IR Spectra of Catalysts-1

クに対応するものと考えられ、Mo-Sr-As 触媒の X 線回折図には As 成分による回折ピークが見当らなかったことと異なった結果である。また図には示していないが、原子比 1:1:1 の Mo-Ca-As および Mo-Mg-As 触媒中にもそれぞれのアルカリ土金属のモリブデン酸塩が存在していた。

以上は原子比が 1:1 や 1:1:1 の二元や三元触媒について調べた結果であるが、次に一成分の量が異なる Mo-Ba-As 系触媒で二元系に対する他の成分の添加量の影響を調べた。Fig. 10 から、Mo-As (1:1) 触媒に Ba を添加すると Ba/Mo=

0.5 ではモリブデン酸バリウムによる X 線回折ピークが認められるが、それ以外のピークも多数ある。しかし Ba/Mo=1 の触媒では Mo-Ba 二元触媒の場合と同様でモリブデン酸バリウムによるピークのみが明瞭である。これら触媒の赤外線吸収スペクトルでは Fig. 11 に示したように、モリブデン酸バリウムと Ba 量が少ない場合には三酸化モリブデンによる吸収が見られる。次に Mo-Ba (1:1) 触媒に As を添加したものの X 線回折図は、Fig. 10 に示したように、As/Mo=0.5 と 1.0 の場合で明瞭なモリブデン酸バリウムによる回折ピークが、As/Mo=1.5 では 2 本だけとなり強度も著しく弱くなる。しかしこれら触媒の赤外線吸収スペクトルは Fig. 11 に示したようにいずれも同じであることから、Mo-Ba 触媒に As 成分を多量に添加するとモリブデン酸バリウムが無定形化する

Fig. 10 X-Ray Diffraction Patterns of Catalysts-2

Fig. 11 IR Spectra of Catalysts-2

ものと思われる。

触媒構造と活性試験の結果から次のことがいえる。Mo-Sr や Mo-Ba の二元触媒は Mo 単元触媒に比べて高い酸化活性や異性化能を示すこと、またこれら二元触媒中にはアルカリ土金属のモリブデン酸塩が生成していることなどから、本二元触媒の活性発現はモリブデン酸塩によるものと考えられる。これから前述した Mo-Sr-As (As/Mo=1) 触媒で Sr 量増加 ($0 < \text{Sr/Mo} \leq 1$) により活性が上昇したのは、触媒中に生成しているモリブデン酸ストロンチウムの量が増加したためと思われる。一方 Mo-Ba 触媒より Mo-Sr 触媒の活性が高く、4種の Mo-X-As 触媒で活性序列は X について $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$ の順で X の塩基性の弱いほど三元触媒の活性が高くなった。このことはモリブデン酸塩を構成しているアルカリ土金属の塩基性の強弱と触媒酸素の反応性の間に極めてよい相関性を示していると思われる。

Mo-X-As (X/Mo=1) 型三元触媒では、 $0 < \text{As/Mo} \leq 1$ で As 量が増大すると異性化と完全酸化が低下しさらに As 量が増大すると部分酸化も低下している。このように As 量の変動は触媒選択性に大きな影響を及ぼす。

実験に御協力いただいた佐藤 茂君 (北里大学昭和 47 年度

卒研究生) に感謝の意を表す。

文 献

- 1) Sachtler, W.M.H., de Boer, N.H., 3rd Intern. Congress on Catalysis, Amsterdam (1964).
- 2) Adams, C.R., Jennings, T.J., *J. Catalysis*, **2**, 63 (1964).
- 3) Shell, 日特公 昭 40-28573.
- 4) Distillers', 日特公 昭 41-21014.
- 5) 東洋レーヨン, 日特公 昭 43-5723.
- 6) Distillers', 日特公 昭 42-7609.
- 7) 西川, 木口, 森田, 工化誌, **72**, 1278 (1969).
- 8) Hucknall, D.J., "Selective Oxidation of Hydrocarbons", 77 (1974) Academic Press, London.
- 9) 丹羽, 石田, 村上, 日化, **1973**, 661.
- 10) Ishikawa, T., Hayakawa, T., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **17**, 77 (1975).
- 11) 石川, 神尾, 工化誌, **67**, 1018 (1964).
- 12) 越後谷, 渡辺, 佐野, 工化誌, **73**, 933 (1970).
- 13) Adams, C.R., Voge, H.H., *J. Catalysis*, **3**, 379 (1964).
- 14) Ishikawa, T., Nishimura, T., Hayakawa, T., Takehira, K., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **13**, 67 (1971).
- 15) Swanson, H.E., Gilfrich, N.T., Cook, M.I., *Natn. Bur. Stand. Circ.* 539, 7, 50 (1957).
- 16) Clark, G.M., Doyie, W.P., *Spectrochimica Acta*, **22**, 1441 (1966).
- 17) Mitchell, P.C.H., Trifiro, F., *J. Chem. Soc. (A)*, 3183 (1970).

9 月号 予告

総 説	オレフィンの不均化反応 (1) 不均化触媒の進歩.....中村隆一, 越後谷悦郎 将来のエネルギーシステムに関係した2種類の水素吸収剤: 金属水素化合物と二酸化マンガン.....小沢昭弥 グリースの最近の動向と二, 三の問題点.....松沢秀雄 酢酸コバルト (III) 触媒による炭化水素酸化反応の理論と応用.....神谷佳男 相関移動触媒.....妹尾 学, 難波富幸
論 文	マンガンノジュールの触媒作用および吸着作用に関する研究 (第3報) マンガンノジュールを触媒とするイソプロピルアルコールの分解反応.....松尾清隆, 新田昌弘, 青村和夫 ピッチの炭化に関する研究 (第5報) 触媒を用いたピッチの炭化持田 勲, 鍛冶憲孝, 葉山泰弘, 前田恵子, 竹下健次郎 Rh-UO ₂ 触媒上におけるアルキル芳香族炭化水素あるいは芳香族炭化 水素を含む原料油と水蒸気との反応.....森 彰一郎, 内山正夫
資 料	1975年度国産乗用車のオクタン価要求値調査結果.....製品部会ガソリン分科会オクタン価要求値専門委員会
講 座	高温酸化反応 (第3回)浅羽哲郎
解 説	サンシャイン計画における水素エネルギーの開発状況.....亀田育亮 燃料改質ガスによる低公害機関の可能性.....斎藤 孟
文 献 紹 介	石油化学 (I) 原料.....長浜静男