超臨界水による石炭および重質原油の 分解処理

Decomposition Treatment of Coal and Other Heavy Fossil Fuels in Supercritical Water

守谷武彦^A 木下睦^B 榎本兵治^B

Moriya, Takehiko Kishita, Atushi Enomoto, Heiji

The property of its supercritical water can be changed remarkably by controlling its temperature and density. Application of its characteristics may make possible the decomposition, liquefaction and/or alteration of coal and other heavy fossil fuels, and the removal of sulfur, nitrogen, heavy metals and so on.

In this report, decomposition treatments for liquefaction of coal in supercritical water are reviewed.

Result of other fossil fuels such as oil sands are also presented.

[Supercritical Water, Supercritical gas extraction, Water, Hydrothermal reaction, Coal, Liquefaction of coal, Oil sand, Bitumens, Shale oil]

1.はじめに

1973年の第1次石油ショック以来、わが国で石油代替エネルギーの開発が盛んに行われてから20年以上も経過しているが、石油価格の一時的な安定により石油代替のエネルギー源の開発研究は一時と比較して低迷していたように思われる。しかし、近年の地球環境、エネルギーの有効利用等が問題とされる中で、再び石油代替エネルギーならびにエネルギー資源の多様化の開発が注目されてきている。

将来のエネルギー問題に対して、原子力発電の積極的な推進とともに、今後は一層石炭、超重質油、天然ガスなどの化石資源は重要な役割を果たすものと思われる、大幅な需要増が見込まれている。

石炭は、その可採年数が200年を越える豊富な資源量があり、かつ地域偏在性が少なく、かなり長期にわたって安定供給が可能なエネルギー資源である。しか

し、石炭は固体であるため輸送などではハンドリングが困難であること、無機鉱物を含むため燃焼後の灰の処理が問題となること、窒素・硫黄等を含むため排ガスの処理が必要なことなどが問題である。

オイルサンド油等重質原油は、資源量的には原油に匹敵、あるいはそれ以上とも言われる膨大な埋蔵量であるが、そのままでは粘度が非常に高く、且つNi, V等重金属や硫黄を多量に含有するため現段階での利用率は低い。しかし、石炭、超重質原油は、原子力発電とあいまってそれを補う形で今後の石油代替エネルギー源として大きな役割を果たすと考えられる。

超臨界流体の特殊な溶解能力は、1879年にHannayとHogarthらによって発見されたが、エネルギー分野での利用は、1950年代にpropane/propylene混合超臨界流体による石油蒸留残渣からの脱アスファルテンに利用されるまでなかった。

超臨界流体を反応溶媒とすると、相の状態や反応の

^A 〒981仙台市青葉区中山7-2-1 東北電力株式会社応用技術研究所

Applied Technology R&D Center, Tohoku Electric Power Co., Inc. 7-2-1, Nakayama, Aoba-Ku, Sendai, Miyagi, 981

^B 〒980-77仙台市青葉区荒巻字青葉 東北大学工学部資源工学科

Department of Resources Engineering, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aramaki-Aza, Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-77

因子となる反応場の物性（密度、粘度、拡散速度、誘電率、イオン積等）を大幅に制御できる[1]。水ならびにほとんどの有機溶媒は、亜臨界、超臨界領域で物理的性質が著しく変化する。超臨界流体のもつ特異性を利用した石炭の超臨界流体抽出に関する研究はBritish Coalなどを中心として行われてきた。石炭からの超臨界流体抽出はこれまでトルエン[2,3]を始めとして様々な有機溶媒を利用して研究が行われてきている。

CeylanとOlcayら[4]は、Zonguldak coalを633Kで超臨界トルエン抽出を行い、抽出圧力を11.6MPaから29MPaに増加させると抽出率は圧力の影響により19%から32%に上昇する結果を得た。一方、超臨界状態の水を石炭の抽出に用いると有機質の分解抽出だけではなく脱硫、脱灰が可能である。超臨界領域では水は高密度ガスと似たような挙動を示し、有機物やガスと完全に混合する[5,6]。石炭の超臨界抽出に極性溶媒（例えば水）と非極性溶媒（トルエン）とを用いた場合はかなりの相違が見られる[7,8]。

超臨界水により石炭・重質油は

- a. 圧力や温度の操作で石炭から脱硫・脱灰が可能である
- b. 水素ガスを用いずに石炭は低分子化、オイルサンド油等重質油は軽質化・改質できる
- c. 縮重合反応が抑制され、コークスの副生が低減する
- d. 水素ガス、有機溶媒を使用しないためコストの低減が期待される
- e. 反応系は完全なクローズドシステムでの運用が可能であるため環境への負荷が小さい

ことなどがあげられる。

超臨界水中での石炭の低分子化機構についてはTownsend[9]らが石炭モデル化合物を用いて検討している。また、すでに総説[1]があるので、ここでは、これまでに行われてきた超臨界水を利用した石炭の分解抽出についての研究結果について述べる。また、オイルサンド油・オイルシェール油等重質原油についても若干ではあるが述べる。

2. 超臨界水による有機化合物の低分子化

2.1 超臨界水による石炭の低分子化

石炭の液化は、いずれの方法にしても水素や有機溶剤を使用するため、水素や有機溶剤が生成された液化油の価格に占める割合が高く、水素・有機溶剤消費の低減化あるいはこれに代わる安価な物質や新しい方式

を考案する必要性がある。

超臨界水を利用した石炭の低分子化は上記課題を解決する可能性を有している。

高温熱水を利用した石炭の低分子液化は1921年にFischerとSchraderらによって報告されている。Fischerらは、 H_2O と CO を用い、673K、13MPaで石炭を液化している。またこの中で、ギ酸ソーダの高温での分解による水素の発生を利用して石炭-ギ酸ソーダ系でエーテル可溶分が45%得られたと報告している。これまで、 H_2O 、 H_2O -Alcohol、 H_2O -NaOH、 H_2O - H_2S 、 H_2O - H_2 、 H_2O -混合ガスなど様々な系での検討が行われてきている。

Kershaw[10]は、超臨界水によるビクトリア褐炭の変換率、油分収率に及ぼす反応温度・圧力の影響と、抽出油をオイル、アスファルテン、プレアスファルテンに分離し、NMR、官能基濃度、元素分析、平均分子量を求めた結果を報告している。また、超臨界トルエン抽出との比較についても論じている。380℃、22MPaの条件では変換率42～54%、油分収率20～26%の結果を得た。また、変換率は含酸素量の多い石炭ほど高い。これらの結果は、Deshpande[11]らが行ったGerman brown coalの結果よりも低く、North Dakota ligniteよりも高い。この理由としてGerman brown coalはVictorian brown coalよりも揮発分とH/C比が高く、一方、North Dakota ligniteのそれが低いことを理由としてあげている。抽出油にはアスファルテンとプレアスファルテンが多く含まれており、特に酸素はオイルよりもアスファルテンとプレアスファルテンに、OH基濃度はアスファルテンに多く含有されている。原料炭よりもオイル、アスファルテン、プレアスファルテンのH/C比が高く、この理由として、石炭から脂肪族炭化水素が優先的に抽出され、また、超臨界水中では

の縮合反応が抑制されるためにH/C比とOH濃度が高くなっていると推測している。圧力を22MPa一定として、反応温度を380℃、420℃、460℃と変化させても変換率、油分抽出率、生成物とも僅かな変化しか見られない。これは、反応温度の上昇とともに増加したフラグメントの発生が超臨界水の抽出力に影響を及ぼしたためと推測している。

また、温度380℃一定として圧力を変化させたところ、反応圧力の増加とともに変換率、油分抽出率とも増加し、抽出油中に占めるアスファルテンとプレアスファルテンの割合とオイル中の芳香族H,Cが増加し、逆にオイルとアスファルテンのH/C比は減少する結果

Fig.1 Variation in the conversion and extract yield with pressure for extraction of Loy Yang coal at 380°C

となった。これは、脂肪族炭化水素が抽出初期から優先的に抽出されていることを裏付ける結果である。

温度380°CでのH₂O抽出とtoluene抽出の圧力依存性は、H₂Oの方が大きく、且つブレアスファルテン、アスファルテン中の酸素含有量はH₂O抽出の方がかなり大きい。これは、H₂O抽出の場合、熱分解と加水分解が併発して進行し、酸素含有量がH₂Oの場合大きいことは加水分解反応の寄与が大きいことを示している[9]。

2.2 石炭の分解抽出に及ぼす昇温速度、攪拌の影響

Deshpandeら[11]は特殊なオートクレープを使用して石炭を超臨界状態の水へ直接投入する場合(A法)と、始めから石炭と水をオートクレープへ仕込んで超臨界状態で抽出する場合(B法)の相違について検討した。試料にはGerman brown coalとBruceton bituminous coalである。

B法よりもA法がTHF可溶分が多く、これは、B法では、昇温過程で反応中間体が縮合し反応を抑制してしまうのに対し、A法では石炭が瞬時に超臨界温度まで昇温するので、反応中間体が縮合する前に抽出されるためであると推察している。攪拌速度と反応時間の増加とともにTHF可溶分とガス・液収率が増加する。これらより、石炭の超臨界水分解抽出は、攪拌速度（水と石炭の混合状態）、温度履歴などが大きく影響することがわかる。

Sweenyら[12]は、H₂O-H₂S系で温度履歴を制御することでIndian Head ligniteから効率よく分解抽出する方法について報告している。昇温プログラムを、等温、

急熱、徐熱の3パターンに分け、THF, toluene, cyclohexane可溶分を測定し比較した。Fig.2に急熱プログラムをFig.3に徐熱プログラムを示した。Table 1に等温プログラムでのTHF, toluene, cyclohexane可溶分を示す。以下可溶分はこの順に示す。抽出温度が高くなるとそれぞれの可溶分も増加する。温度プログラムをFig.2のLに従って300°Cから400°Cへ急速に昇温し300°Cからのトータル反応時間を60minとして生成したそれぞれの収率は、400°C/60min等温プログラムで生成した可溶分より8%、-4%、14%増であり、450°Cへの急熱プログラムでは等温プログラムよりもそれぞれ20%、-4%、8%の増となり特にtoluene可溶分が増加した。Fig.3のQからRの徐熱プログラムでは、急熱よりも7%、14%、3%、

Fig.2 Rapid temperature progression programmes (rapid profile) used to liquefy Indian Head lignite

Fig.3 Slow temperature progression programmes (slow profile) used to liquefy Indian Head lignite

Table 1 Conversion yields using isothermal conditions

Temperature (°C)	Time (min)	Conversion yields (%)		
		THF	Toluene	Cyclohexane
300	60	68	10	10
400	60	81	72	37
450	37.5	70	67	54
480	60	76	na	na

等温プログラムよりも14%, 11%, 20%の増加が見られ、抽出効率は、等温<急速加熱<徐熱の順に高くなる。

彼らは、温度プログラムの目的は、石炭中で起こるホモリティックな反応より生成するラジカルが発生速度と溶媒の持つ水素ドナーの供給能力をバランスさせることにより反応の後退を防ぐことにあるとしている。電子スピン共鳴によればIndian Head ligniteは300℃から350℃に加熱されるとスピニングが35%, 300℃から400℃では61%増加することから、300℃から400℃までの徐熱が効果的に作用していると考察している。温度プログラムの条件設定には電子スピン共鳴、示差熱分析そして熱重量分析の情報が有用であることも述べている。このように温度プログラムを設定することにより、等温プログラムよりも高効率且つ穏和な条件で石炭からの抽出が可能である。また、これらの方法は、石炭液化連続処理プロセスを考えた場合、反応管に温度勾配を持たせ且つ石炭-水スラリーの流量をコントロールすることによって適用可能である。

2.3 超臨界流体混合系の利用

山崎ら[13]は、急速加熱が可能なバッチ式の誘導加熱型マイクロポンプ式オートクレーブを用いてRopponmatsu ligniteを H_2O , H_2O -NaOHあるいは $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Fig.4 Conversion ratio under hydrothermal conditions
lignite:0.5g, rate of temperature rising:50k/min,
reaction time:10min

- : 1M NaOH soln; 5ml, H_2 gas; 50kg/cm²
- : 1M NaOH soln; 5ml, H_2 gas; null
- △: $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 0.185g, H_2O ; 5ml, H_2 gas; 50kg/cm²
- ▲: $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 0.185g, H_2O ; 5ml, H_2 gas; null
- : H_2O ; 5ml, H_2 gas; 50kg/cm²
- : H_2O ; 5ml, H_2 gas; null

水溶液への H_2 ガス添加、無添加系で検討した結果を報告している。変換率は200℃から300℃で急激に増加し、 H_2O -NaOH系で250℃/10minで97%となる。また、 H_2 ガスの添加は変換率の増加に影響がないことから加水分解が主体であると推測している。300℃以上で変換率が減少するのは、水のイオン積が300℃前後で極大となり、それ以上の温度で減少するため気体としての性質が強くなり脱水反応が支配的になりピッチやター類が生成するためと説明している。また、オイ

Fig.5 Oil yield under hydrothermal Conditions and keys are same with Fig.4

ル収率は400℃, NaOH- H_2 系で最大65%を得ている。生成したオイルはphenol, cresol, naphtol, tolueneなど芳香族化合物である。パイプライン式連続処理装置により300℃, 流量100ml/min, 反応時間10minの条件で連続処理が可能であり、バッチ式より連続式の方が石炭試料と水溶液との混合が良好なため分解反応が進行し易いことも述べている。

著者ら[14]は、 H_2O -NaOH系での太平洋炭の液化とその生成油の利用について検討している。変換率、オイル収率とも300℃で最大となり、それ以上の温度で減少した。生成物は、主に300℃以下では直鎖パラフィン系とベンゼンカルボン酸が、300℃以上ではベンゼンカルボン酸とフェノールが生成する。これより、300℃以下では脱アルキル化が主体として起こり、それ以上の温度では熱分解と加水分解の併発により石炭の液化反応が進行しているものと思われる。生成油の利用としては石炭液化溶媒と、ベンゼンカルボン酸が多量に含有されていることから石炭-水スラリー用溶媒としての利用が考えられる。

Towneら[15]は, Powhatan No.5, Bruceton, Illinois No.6 coalをH₂O-10~20wt%のtetrahydroquinoline (THQ), quinolineまたはtetralinの混合超臨界流体で653K, 反応時間15~60min, 圧力30MPaの条件で検討した。変換率はH₂O-THQ系が最高の値を示し, H₂O-quinoline系が最も低い。これはTHQが水素ドナーとして作用しているからで, 一方, quinolineはその能力が無いためである。変換率はFig.6に示すように有機溶媒濃度に依存し, 0wt%, 20wt%よりも10wt%の方が高くなる。このような濃度依存性は非ドナー溶媒では見られない。彼らはこの結果を, 初期段階でTHQがその濃度に比例して石炭へ付着し, 付着したTHQが石炭から発生するラジカルを安定させる水素ドナーの役割をしているためと推測している。すなわちTHQが付着した石炭はTHFに不溶であるため, THQ付着量に対して石炭からのラジカルの発生が少量であるとTHF不溶分が多くなり変換率が減少すると説明している。

Fig.6 Effect of reaction time on coal conversion to total THF-soluble products for 10 and 20wt% THQ-water mixtures at 653K. (THF solubility of untreated coal, 1%) ×, 0% THQ; ○, 10% THQ; ●, 20% THQ

Rossら[16]はH₂O-CO系でIllinois No.6 coalの分解抽出実験を400℃/20minで行った。結果をFig.7とTable2に示す。

変換率はpHに強く依存しpH12.6以上で急激に増加した。またそれと同時にCOの消費も増加し等モルのH₂とCO₂ガスが発生した。しかしpH12.6以下では変換率は低く且つCOの消費も僅かであることから石炭の変換率

Fig.7 (a) Conversion of coal to benzene-soluble fractions versus pH of initial medium
(b) CO conversion (▽, CO; △, H₂; □, CO₂)

と次式に示す水性ガスシフト反応が平行して進行し, ほぼ等モルのCO₂とH₂が発生したと推測している。

Table 2に示すようにpH12.6で系のC, Hマスをバランスを求めた結果, 水性ガスシフト反応により発生したH₂が石炭中に取込まれていることを確認している。更に彼らは, D₂O-CO系やH₂O-CO系による石炭抽出機構を考察している[17]。

Table 2 Detailed mass balance

Starting coal (10.0 g)		Product coal ^a (8.7 g)		Remarks
C	625	C	594	95% C recovery
H	460	H	585	125 H gain
Starting gas		Product gas		
CO	478	CO	103	84% C recovery 120 H lost
		CO ₂	297	
		H ₂	237	

^a Composite values for both benzene-soluble and benzene-insoluble product fractions

このように, 石炭からの超臨界水分解抽出は原料炭の特性や分解抽出温度, 温度履歴, 密度, 触媒, 攪拌などの条件により大きく影響を受けるためその解析が困難となることが多い。

2.4 超臨界水によるオイルサンド油等超重質原油の軽質化改質

世界的な流れからみても石油の利用は軽質油から次第にオイルサンド等の重質なものへと移行せざるを得ない。そのため重質炭化水素油を有効かつ無公害の炭化水素油に変換するプロセスの確立が急がれている。

オイルサンド油はアスファルテン分も多いため、従来のコーキングによる熱処理では、多量のコークスを副生し収率の向上には水素の添加による方法が必要となる。また、硫黄、窒素化合物、重金属等の不純物を多量に含有するためその除去も困難となっている。超臨界水は上記のような劣悪な重質油分を資源有効利用の見地から収率よく、かつ無公害の精製油に変換する新たな改質プロセスの可能性を有している。

このような観点から、超臨界水によるオイルサンド[18-20]やオイルシェール[21-24]の分解抽出に関する研究が行われている。特にAlberta Oil Sands Technology & Research Authority(AOATRA)では、オイルサンドの地下からの回収や分離・生成などの基礎研究から実用化研究まで幅広く精力的に行っている。

BERKOWITZ[18]らは、 H_2O -CO系でNorthern Alberta's Athabasca oil sandの分解抽出実験を半連続式オートクレーブで流量2.0~10.00ml/min, 400℃, 圧力14~24.5MPaで行った。試料は浅皿に乗せて反応容器的垂直方向に間隔をとり4ヶ所に設置した。抽出率(オイルサンドからのピチューメンの抽出割合)は、圧力14~24.5MPaでは流量の影響を受けず、圧力を21MPaから24.5MPaにすると抽出率の変化はないがコークスの生成が大幅に増加する。 H_2O -CO系と H_2O 系を比較すると、抽出率に大きな相違は見られないが、 H_2O -CO系抽出油は H_2O 系抽出油よりも脂肪族・芳香族炭化水素が多く含有される。特にコークスの生成が大幅に減少する。これは水性ガスシフト反応により発生した H_2 ガスが抽出物へ水添されるためと推測している。反応時間が長くなると脂肪族・芳香族炭化水素の生成が多くなる一方でレジン成分とアスファルテンのそれは減少する。また、圧力が14MPa程度でも70~80%の抽出が可能であるため、地下でのオイルサンドからのin-situ回収も可能であると考えられる。抽出オイルサンド試料と H_2O との接触を改善することにより更に高効率で抽出可能であると述べている。

榎本ら[19,20]は、水熱反応を利用したオイルサンドオイルの軽質化改質やオイルサンドの原位置改質・精製による採取について検討している。粘度25,000cP以上のオイルサンドオイルは超臨界水により極めて短時

間で軽質化でき、その粘度も水の密度のより制御可能である。また、脱硫等改質反応も進行する。

以上のように超臨界水を利用したオイルサンドからのピチューメンの抽出では、単に分離抽出するだけでなく改質精製も可能である。

Paspekら[24]は、 H_2O -HCl系でParaho shale oil(SO)のupgradingを目的として400~425℃で実験を行った。生成物はガス、留出油(沸点371℃以下)、残渣油(沸点371℃以上)そしてコークスに分離した。水の密度による反応時間と留出油の収率との関係は、反応時間が長く、高密度ほど高くなる。これは、高密度水の存在でカゴ効果のために過度の軽質油の分解が抑制されるためと考えている。また、残渣は、反応時間の経過とともに減少するが、短時間ほど水の密度の影響は小さい。コークスの生成は高密度ほど少なく、反応時間の経過とともに若干増加する。窒素はHCl/SO(wt%)が0.05以上で90%弱が除去でき、水の密度が高いほど脱窒素が起こる。HClの代わりに H_2SO_4 や HNO_3 , NaClや $FeCl_3$ を添加しても効果がなかったことから、窒素の除去がどのような機構で行われているのかは不明であるが、おそらくイオンあるいはヘテロリティックな反応が作用しているものと考えている。

3. おわりに

超臨界水を利用した石炭、オイルサンド等有機高分子の分解・抽出そして改質に関する研究は、これまでは主に海外で行われてきた。しかしながらその多くは実験室規模で行われたものであり、諸条件により結果が異なりその解析が複雑なものになっている。この技術を工業化に一步でも近づけるためには基礎的な見地からの研究だけではなく、実用化に向けての諸問題の抽出・解決が必要である。そのためには化学分野に携わる研究者だけではなくエンジニアリングサイドからの機械技術系研究者の協力が必要であると思われる。

参考文献

- [1]阿尻雅文:高圧力の科学と技術, 2, 287-294(1993), "超臨界流体の反応場としての応用"
- [2]Canel, M., Hedden, K., Wilhelm, A.: Fuel, 69, 471-475 (1990), "Hydrogenating supercritical coal extraction with toluene, tetraline, molecular hydrogen and their mixtures"
- [3]阿尻雅文, 田中俊一, 石栗敏彦, 新井邦夫:第29回石炭科学会議発表論文集, 40-43 (1992), "超臨界流体による石炭液化・抽出の速度論的解析"

- [4]Ceylan R., Olcay,A.: Fuel, **60**, 197-200(1981)," Supercritical gas extraction of Turkish coking coal"
- [5]Helling, R. K., Tester, J. W.: Energy & Fuels, **1**, 417-423(1987), "Oxidation kinetics of carbon monoxide in supercritical water"
- [6]Thomason, T. B., Modell, M.: Hazardous Waste, **1**, 453-467(1984), "Supercritical water destruction of aqueous wastes"
- [7]Penninger, M. L.: Fuel, **68**, 983-989(1989), "Selectivity effects in aqueous supercritical fluid extraction of subbituminous coal"
- [8]Egiebor, N. O., Herath, B.: Fuel Sci. Technol. Int., **9**,769-789(1991), "A Multivariate Analysis of Property-Reactivity Relationship of Coal During Supercritical Fluid Extraction"
- [9]S. H.Townsend, M.A.Abraham, G.L.Huppert, M. T. Klein, S. C. Paspek:Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 143-149 (1988),"Solvent Effect during Reactions in Supercritical Water"
- [10]JOHN R.KERSHAW: Fuel Processing Technology, **13**,111-124 (1986), "EXTRACTION OF VICTORIAN COALS WITH SUPERCRITICAL WATER"
- [11]Deshpande, G. V., Holder, G. D., Bishop, A. A., Gopal, J., Wender, I.: Fuel, **63**, 956-960(1984), "Extraction of coal using supercritical water"
- [12]P. G. Sweeny, V. Gutenkunst, J.Nowok, V. I. Stenberg: Fuel, **70**, 74-77(1991) "Temperature programmed aqueous liquefaction extended to supercritical conditions"
- [13]Yamasaki, N., Yanagisawa, K.: Rep. Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Technol., **15**, 46-59(1990), "Hydrothermal decomposition of lignite to aromatic oily and aliphatic gaseous compounds"
- [14]守谷武彦, 榎本兵治, 山崎伸道, 牧野久昭: 化学工学会第58年会研究発表講演要旨集,343(1993), "水熱処理による石炭の液化と生成油の利用"
- [15]Sarah E. Towne, Yatish T. Shah, Gerald D. Holder, Girish V. Deshpande, Donald C. Cronauer : Fuel, **164**, 883-889(1985), "Liquefaction of coal using supercritical fluid mix- tures"
- [16]David S. Ross, James E.Blessing, Quyen C. Nguyen, Georgina P.Hum: Fuel, **63**, 1206-1210 (1984), "Conversion of bituminous coal in CO/H₂O system 2. pH Dependence"
- [17]David S.Ross, Georgina P. Hum, Tiee-Chyau Miin, Thomas K. Green, Riccardo Mansani: Fuel Processing Technology, **12**, 277-285 (1986), "SUPER CRITICAL WATER / CO LIQUEFACTION AND MODEL FOR COAL CONVERSION"
- [18]NORBERT BERKOWITZ, JAIME CALDERON: Fuel Processing Technology, **25**, 33-44(1990), "Extraction of Oil Sand Bitumens with Supercritical Water"
- [19]吉田誠, 守谷武彦, 榎本兵治, 山崎伸道: 化学工学会第58年会研究発表講演要旨集, 91(1993), "超臨界水によるオイルサンド油等重質油の改質"
- [20]M. Yoshida, R. Yokote, T.Moriya, H. Enomoto: Proc. of First Russia-Japan Joint Symp. on Petroleum, Natural Gas and Petrochemistry, 21-24(1993), "Fundamental Studies on the Recovery of Heavy Oil by means of In-site Hydrothermal Reaction."
- [21]John F. McKay, M. Sterling Blanche: Fuel Sci. Technol. Int., **4**, 413-431(1986), " Effect of time and pressure on recovery of oil from green river oil shale in extraction experiments conducted at 400°C"
- [22]T.Funazukuri, K. Mizuta, N. Wakao: Fuel, **67**, 1510-1515(1988), "Oil extraction from Australian Condor oil shale with water and CO in the presence of Na₂CO₃"
- [23]T.Funazukuri, T. Yamamoto, N. Wakao: J. Chem. Eng. Japan, **22**, 527-531(1989), "Oil extraction from Australian Condor oil shale with water - Effect of adding toluene, CO and NaOH"
- [24]Stephen C. Paspek, Michael T. Klein: FUEL SCIENCE AND TECHNOLOGY INT'L., **8**, 637-687 (1990), "SHALE OIL UPGRADING IN SUPERCRITICAL WATER SOLUTIONS"

[1994年4月18日受理]