

石炭の接触ガス化

Catalytic Gasification of Coal

富田 彰*・玉井 康勝**

Akira Tomita Yasukatsu Tamai

1 はじめに

石炭のガス化反応に触媒を用いるという、大方の人は開いた口がふさがらないのではないだろうか。一般の触媒反応では、触媒は反応器の中に寿命がなくなるまで滞在し、反応物が通りぬけるだけである。ところが、石炭のガス化においてはそのようなわけにはいかない。触媒は石炭とともにガス化炉に入り、灰分などの残渣とともに排出されてくる。よほど安価なものでない限り、触媒は分離回収し、再使用されなければならない。さらにまた、これから建設しようとしているガス化工場の規模たるや、1日に数万tもの石炭を処理しようというものである。具体的イメージをもつために、容積4,000m³の製鉄用新鋭高炉を考えていただきたい。ここには1日に約13,000tの鉄鉱石、4,000tのコークス、1,500tの石灰石を投入し、溶銑とともに大量のスラッグが排出される。今、米国などで考えられているガス化プラントの規模が大体この程度である。石炭の接触ガス化の際に、重量で10%の触媒を添加するとすれば、溶銑炉のような規模の反応器に、1日に数千tもの触媒が必要となり、このようなプロセスがいかに大変なものであるかが想像できよう。後で述べるK₂CO₃やNi触媒を10%添加した石炭を2万t/dの規模でガス化したとすると、その使用量は年間で70万tにもなり、コスト的な意味だけでなく、資源的な面からも、これらをかなりの高率で回収しなければならないことが明らかである。ちなみに、現在の日本におけるK₂CO₃、Niの年間使用量は、それぞれ4万t、2万tにすぎない。ガス化プラントの規模が、日本においても米国と同等である必要は必ずしもないのであるが、代替エネルギーの一翼を担うつもりであれば、似たような規模のものを考えるべきであるし、大規模である

ほどガスの価格も低くすることができる。

さて、このような難題にわれわれが取り組んでから、足かけ9年にもなった。前段階である活性炭の接触ガス化の期間も含めれば12年になる。いま頃になって、やっと本当の難かしさが分ってきたような気もするし、色々面白くも見つかった。本稿では、石炭のガス化の中で接触ガス化の占めている位置を明らかにするとともに、われわれの研究も含めて現在の到達点や限界について述べたい。接触ガス化の化学的側面、たとえば反応機構などは、他の所でも書いているので、ここでは必要最小限の事からにとどめることにする。

2 石炭ガス化で得られる製品ガス

石炭を熱分解すると、メタンをはじめとする炭化水素類、水素、一酸化炭素、水蒸気などとともにタール分が生じる。熱分解後の残渣が粘結していない場合、それをチャーという。石炭のガス化反応は、非常に迅速な熱分解反応と、それにつづく比較的ゆっくりとしたチャーのガス化反応に大別できる。触媒を用いて反応速度を増加させようとするのは、この後半のチャーのガス化領域であり、熱分解反応に対しては、本質的な作用を及ぼさない。

さて、このチャーの反応によって生成するガスについて述べておきたい。チャーの炭素分は通常90%以上であるので、炭素とガス化剤との反応と考えることにする。水素をガス化剤とすると、



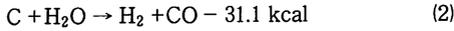
の反応でメタンを得る。これは、もちろん高カロリー燃料ガスとして用いられる。この反応は、本来非常にゆっくりとしたものであるが、石炭の熱分解時に高圧水素を共存させておくと、かなりの速度でメタンが生成する。したがって、一部のチャーを残して、原料の水素ガスを製造しようとするプロセスでは、触媒をと

* 東北大学非水溶液化学研究所助教授

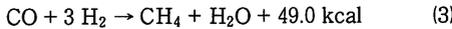
〒980 仙台市片平2-1-1

** 東北大学非水溶液化学研究所教授

くに使用することはないと思われる。また、Texaco法のように、多量の酸素を用い、1,500°C以上の高温で部分酸化するプロセスでも、反応速度は早く、触媒の出る幕ではない。触媒が最も活躍するのは、やはり水蒸気によるガス化に際してである。チャーと水蒸気の反応のうち

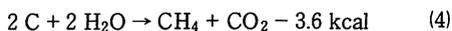


という反応は大きな吸熱反応であるため、適量の酸素を吹きこんで一部のチャーを燃焼させて必要な熱を供給する方法が最も一般的なものである。H₂O、CO₂を除いた後のガスの主成分は、H₂、COであり、熱分解ガスとしてのCH₄を若干含んでいる。このガスの発熱量は中程度であり、工業用の燃料として用いられる。CH₄を水蒸気改質反応でH₂とCOにすると、化学工業用の合成ガスが得られることになる。一方、高カロリーのCH₄にしたければ、上とは逆に、H₂とCOから、次のメタネーション反応でCH₄を作る。



この反応は、工業的に確立したものとはなっておらず、現在、米国において盛んに開発が進められている。式(2)に必要な熱を、酸素による燃焼反応のかわりに、空気を用いて供給すると、ずい分と安上りになるが、その代り、生成ガス中に多量の窒素が混入するため、低カロリーのガスとなる。この場合には、オンサイトで複合発電用のガスとして用いるが有利となる。

以上が、これまで企業化された、あるいは開発中のガス化プロセスの概要、その生成ガス組成および用途である。それでは、チャーと水蒸気の反応に触媒を用いて反応速度を増加させると、いかなる利点が生じるのであろうか。単に、処理量がふえただけでも利点にはちがいないが、それよりも、同じ処理量でもよいから、ガス化温度を低くした方が面白いのである。その辺の事情は、図-1の平衡ガス組成図をながめるとよく理解できる。低温、たとえば500°Cにおける生成ガス組成は、平衡時において、CH₄が非常に多くなることを図-1は示している。とくに高圧下において、平衡はCH₄をより多く生成する方向へと進む、前に示した、式(2)、式(3)を経由してCH₄、つまりSNGを作るのに比べてはるかに単純化されることになる。反応式で示す次のようになるであろうか。



この反応は、式(2)のような大きな吸熱反応ではなく、ごくわずかの熱供給しか必要としないが、これはガス化プロセス全体の熱効率を上げるのに大きな寄与となる。

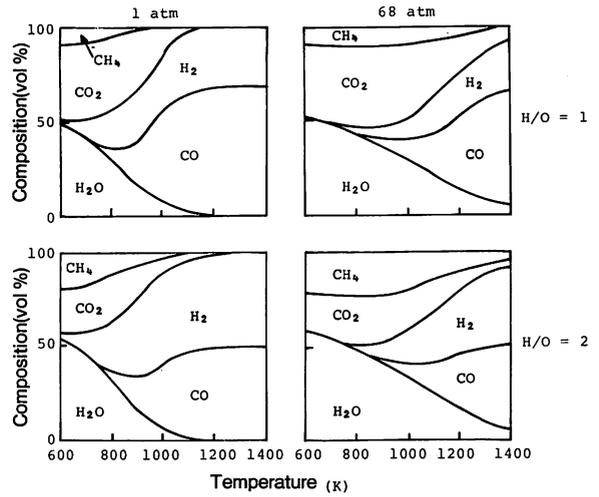


図-1 炭素のガス化反応による生成ガスの組成

これまでみてきたように、石炭ガス化によって得られるガスは多様であり、目的ガスが何であるかによって、炉内での主反応がちがってくるし、炉の形式やプロセス全体の設計も異なることになる。触媒を用いる場合には、石炭と水蒸気との反応によって、一段で高カロリーのSNGを製造することを目標とするのが、触媒の効果を最大限に生かす道と思われる。そのような理由から、以下の議論は高カロリーガス化に関するものを中心として進めていくことにする。わが国におけるエネルギー源の中で高カロリーガスの占める割合は、LNGの大量輸入とともに増加の一途をたどっているが、LNGも価格は着実に上昇しているし、いつ供給不足になるかもわからない。比較的安定している石炭からSNGを安価に得ることができれば、エネルギー安定供給の一翼を担うことができよう。問題は安価にできるかどうかにある。

3 石炭からのガスの価格

話の順序が逆のようであるが、ここで石炭ガス化によって得られるガスの価格の見通しについて述べておきたい。

表1に、米国のSNG製造用石炭ガス化プラントの建設費、および製品の価格を示した。基準はすべて、250×10⁶ scf/dの規模であり、ことわらない限りすべて、Lurgi法に基づいた計画に対するものである。この表から、いくつかの教訓が読みとれる。まず第一に、推定値が年々増加しているが、その増加率はインフレ率をかなり上まわっていることである。これは、とりもなおさず、初期の推定値がかなり甘いものであったこ

とを示している。これには色々の原因が考えられるが、主なものとして、希望的観測を含める楽天主義、開発が不十分であるために設計が不完全なものになること、ガス化プラントの周辺設備に対する不十分な評価などが考えられるが、このほか、このように非常に大規模で複雑なシステムに対する経験の浅さなども指摘されている^{3, 4)}。Lurgi法のように、すでに実績のあるプロセスに対してさえ、このような有様であるので、他のもっと初歩的な段階にあるプロセスに対する評価の信頼性はかなり低いものと考えておかねばならない。つぎに、これらの数字の不確かさを承知した上で、表1の示す所を考えてみよう。設備費の大きさがまず目につく、1980年に建設して15億ドル、つまり1工場に3,000億円をこえる資本が必要となるのである。官民あげての協力が必要となるであろう。生成するSNGの量は、1980年にわが国が輸入したLNG、16万tの約1割に相当する。

つぎに、製品ガスの価格であるが、これも予想をはるかに上まわる数字となっている。最上段の1971年のHygas法からのSNGは\$ 0.59となっているが、1977年には\$ 0.80になるとの註がついている。ところが、1976年にはすでに\$ 3.9という値になっている。米国における天然ガスの価格は、周知のように、1975年以前は1,000scfあたり、\$ 0.20という低価格におさえられていたが、その後次第に統制がとかれ、1977年には\$ 2近くに、1980年には\$ 4近くまで急上昇している。それにもかゝらず、SNGの予想価格は、それをたえずかなり上まわっていることになる。「もしも、天然ガスが

もう少し高くなれば」とか「もしも、ガス化法が今一步進歩したならば」といった類の仮定の話だけでは、石炭ガス化が現実のものとならないことがわかる。石炭が豊富で、安価な米国においても、現在の予想価格が\$ 7近辺であることを考えると、輸入炭の価格が\$ 50/tになろうとしているわが国では、少くとも近い将来に商業化されることは考えにくい。競争相手であるLNGの価格は上昇し続けているというものの、1980年で約\$ 4/10³scfである。さらに、LNGや石油などの価格は、よくいわれることだが、生産に必要なコストではなく気まぐれに決められているものであるため、いつでも必要に応じて低くすることができる。最近のOPEC会議には早くもそのきざしが見られたように思われる。

このように考えてくると、石炭ガス化、少なくとも高カロリーガス化には、しばらく出番がないかのように思われる。ここで、われわれのとの態度はいくつかにわかれるであろう。ある人は、あきらめて投げ出すであろう。別の人は、「将来のことはよくわからないし、何とかなるかもしれない」位に考えて研究を続けるかもしれない。また、「エネルギー問題は損得で決められまい、たとえ不利でも進めねばならないのだ」と考える人もいよう。しかし、われわれ研究者としては、そのような態度はとれない。これまでの方法のどこに問題があるかを考え、もっと合理的で経済性のあるガス化システムを創り出すことに全力を挙げねばならない。そこで、次に、これまでのプロセスを検討し、問題点を探り、解決への手がかりを考えよう。

4 石炭ガス化プロセスの問題点

一般的な高カロリーガス化プロセスのフローシートを図-2に示す。一部のメタンは熱分解や式(1)の反応によって生じるが、大部分は式(2)と式(3)を経由して合成される。このプロセスの中に問題点を指摘することは困難ではない。高圧容器への固体の供給、反応器材料の耐久性、メタネーション技術の未確立、微量金属による環境問題等、枚挙にいとまがないほどである。しかし、それらを指摘するのが本稿の目的ではない。なぜならば、それらのどれかが解決すれば、安いSNGができるかといえば、そうではないからである。表2を見ていただきたい。商業プロセスである第1世代のLurgiプロセス、第2世代のHygasプロセス、それに第3世代のガス化法といわれているExxonの接触プロセスの設備費の内訳を示してある。評価した人も時期も異なるし、分類方法がちがう所は筆者が適当に割

表1 これまで発表された経済試算^{2) a)}

試算時期 ^{b)}	設備投資額 (単位百万ドル)	SNG価格 (\$/10 ³ scf)	備考
1971.7	93	0.59	Hygas
1972	203		
1972.10	330		
1974	450	1.84	
1975.3	491	1.17	
1975.8	800~1000	4.6	
1976	674	3.9	Hygas
1978.1	1640	6.4	Exxon
1979.3	1500 2100	5~7	1980 開始
		7~9	1985 開始
1979.8	3000		含炭鉍開発費

a) すべてベースは250 × 10⁶scf/dの規模である。

b) 試算時期の不明なものは発表された年を示した。

りふったりしているの、あくまで相対的な値である。各方法によって、それほど大きな差がないとも言える。ガス化部の占める割合を見ると、最も大きい Lurgi 法でも全体の20%を占めているにすぎない。これが意味することは重要である。万一、ガス化部だけで3割の節減ができたとしても（実際には、ありえそうにもない仮定であるが）、全体からみれば6%の節減になるだけで、ガスの価格にすると3%にしかない。\$7のものが\$6.8になるにすぎないのである。いいかえると、現行のガス化法には数多くの問題点があり、そのどれもが製品である SNGのコスト高に寄与しているのであるが、どこかの一部に大きな飛躍があったとしても、突破口を開くことにはなりそうもないということである。かなり画期的なものであってはじめて、現存する Lurgi プロセスを超えることができるといえよう。このような観点からすれば、石炭の処理量を飛躍的に増大させてスケールメリットを生かそうとした、第2世代のガス化方式は一つの方向として妥当なものであったと評価したい。水素ガス化によってガス化炉内で最大限のメタンを作ろうとする Hygas 法も、酸素を使わず、しかも炉内脱硫を兼ねようという CO₂-Accept

tor 法も、それぞれに特長をもった試みといえる。残念ながら、さまざまな理由から、その後の進展がないが最大の理由が前に述べたように、Lurgi 法の経済性さえ危ぶまれているのに、それを大きくのりこえられなかったところにあるのはいうまでもない。

さて、それでは、Lurgi 法を上まわる可能性のあるプロセスがありうるか、ということになる。その一つの可能性が、接触ガス化法にあると筆者は考えるのである。

はじめに述べたように、触媒の添加および回収は、とてつもなく大変な操作となるし、補充用の触媒コストもばかにならない。しかも、触媒を用いることのメリットが、単にこれらの欠点を補うだけではだめなのである。欠点を大きくのりこえてはじめて、将来の夢としてではなく、現実の代替エネルギーとしての可能性がでてくる。なぜ、接触ガス化法にその可能性がありうるかについて、Exxonのプロセスを例にとりながら説明する。

5 Exxonの接触ガス化プロセス^{4, 5)}

はじめに述べたように、有効な触媒を用いて低温で水蒸気ガス化を行なうと、一段で CH₄ を作る可能性がある。理想的にいけば、次のような利点が生じる。

- 1) シフト、メタネーション工程が不要になる。
- 2) 吸熱量が少ないので酸素プラントも不要。
- 3) 粘結性がなくなるので予備酸化工程も不要。

これらはいずれも、図-2に示したプロセスのフローの中で、いくつかの工程を除いてしまうことになり、各部分での改良では得られないほどの設備費減につながりうるのである。これらを通して、全体の熱効率も著しく向上する⁶⁾。また、反応器の材料に対する要求もさほど苛酷なものとはならない。しかし、これは理想

表2 各種ガス化プロセスの設備費内訳(%で表示)²⁾

項目	Lurgi	Hygas	Exxon
石炭調整	8	5	6
ガス化	20	15	19
シフト・メタネーション	9	7	—
深冷分離	—	—	7
ガス精製など	21	22	23
触媒添加、回収	—	—	5
酸素プラント	11	11	—
用役費	22	26	26
土地、建物など	9	14	14

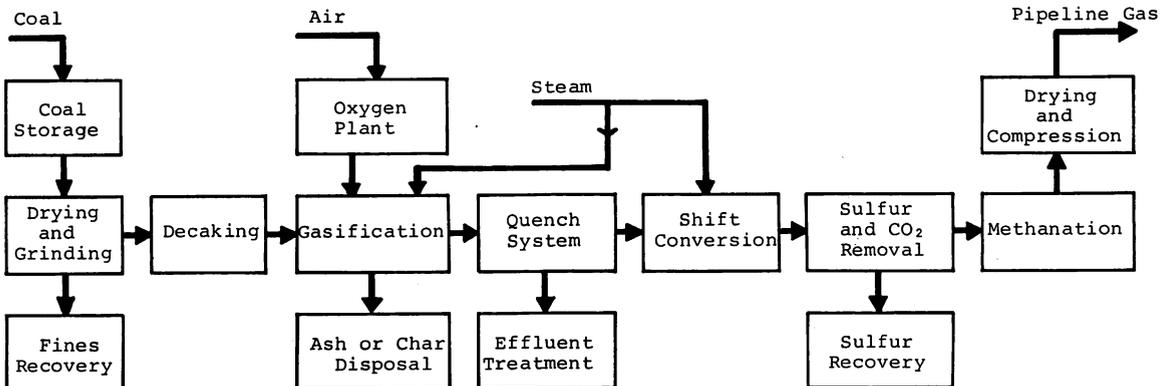


図-2 一般の高カロリーガス化プロセス

であって、現実にはこれほどうまくはない。

Exxon社は、Illinois No.6 炭を対象として、これに K_2CO_3 触媒を15重量パーセント添加している。この触媒は古くから水蒸気ガス化の最もよい触媒とされているものであるが、これだけ多量に担持させても、反応温度は $690^\circ C$ にまで下げたにとどまる。圧力は34 atmである。この条件下では、図-1から想像できるように、完全には CH_4 と CO_2 にはならない。かなりの CO と H_2 が残ることが予想しうる。事実ガス化炉から出たガスの組成は、乾燥ベースで、 H_2 , 43%, CO , 12%, N_2 , 4%, CH_4 , 41%となっている。図-3に示すフローシートでわかるように、このガスは深冷分離により製品の CH_4 を分離し、残りはガス化炉に循環するようになっている。およそ $2/3$ のガスがガス化炉に戻る。これが一つの難点である。今一つの難点は、式(4)だけでなく、式(2)の反応が進むことにより、吸熱側に傾いてくることである。したがって、たしかに酸素プラントは除去できたのであるが、何らかの形で熱を補給してやらなければならない。Exxonは、循環ガスにガス化剤としてのスチームを混合したのち、予熱炉で加熱する手段をとっている。深冷分離後、ガス化炉出口のガスと熱交換するので、 $635^\circ C$ のガスになっているのであるが、それを $845^\circ C$ まで加熱する設計になっている。結局のところ、表2をながめてみると、全体の中で大きな部分を占める酸素プラントがなくなったのは大きい。シフト、メタネーションが除去された分は深冷分離と相殺するようである。触媒の添加、回収、メイクアップ費や予熱操作などを加えると大体似たようなところに落ち着くのかも知れない。表1の見積りも、Lurgi法とExxon法の差があまりないことを示しているが、

これらの数字が比較の対象になりうるものでないことを今一度くりかえしておく。Exxonの人々は、自分達の見積りはかなり正確で、他のデータは小さく見積りすぎているので、十分競争できるとの自信を示している。Baytownで進めていた1 t/dのPDUが成功し、オランダのRotterdamに100t/dのパイロットプラントを建設する計画を昨年発表している。運転に入るのが早くて1985年で、商業化の可能性の検討はさらに後のことになる。

このように、接触ガス化プロセスには、大きな夢をつなぐことができるのであるが、現実にはまだまだ限界があることがわかった。理由は触媒の性能が十分とはいえないからである。図-1に示唆する所によると、 $500^\circ C$ 程度の温度で水蒸気ガス化ができれば理想的なのであるが、Illinois No.6 と K_2CO_3 の組合せでは $690^\circ C$ が限度だったのである。 K_2CO_3 より活性な触媒があるのか、という問いに答えるのが、次に示す最近のわれわれの結果である。

6 ニッケル触媒を用いた褐炭のガス化

われわれは、活性炭の水素ガス化に遷移金属を添加すると $500^\circ C$ 近くの低温でかなりのメタン生成が認められることを見出し⁷⁾、その後ニッケル触媒を対象をしばって石炭に対する有効性を検討してきた。しかし、活性炭に見られたような低温でのガス化活性は石炭に対しては認められず、 $700\sim 800^\circ C$ といった高温部で速度増加があるにすぎなかった。液体アンモニアで石炭を前処理するといった特異な方法を講じると、反応性はさらに上昇したが、それでも K_2CO_3 触媒より優るデータは得られなかった。ところが、種々の触媒を用

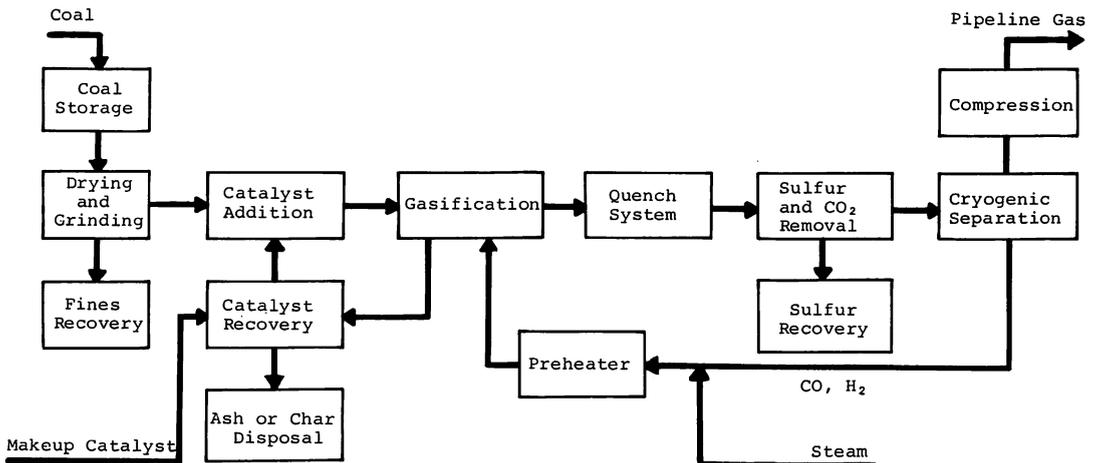


図-3 Exxon法接触ガス化プロセス

いて10種程度の石炭に対する有効性をしらべているとき、ほとんどの石炭に対してはやはり K_2CO_3 が最も有効なのであるが、低炭化度の褐炭に対しては、Ni 触媒が特異的に大きい活性を示すことを見出した⁸⁾。これは、活性炭のガス化の際に見られた $500^\circ C$ 近辺での低温ガス化を伴うものであり、これまでの Ni の触媒効果に比べると、大きな飛躍があったと考えている。いまは、実験室でのマイクロ熱天秤を用いたデータしかない状態ではあるが、これまでに得た結果を若干紹介したい。

図-4に示したのは、オーストラリアの Yallourn 褐炭を用いて、Ni および K_2CO_3 触媒を10%担持して、 $500, 600^\circ C$ で水蒸気ガス化したときの転化率である。われわれの目標である $500^\circ C$ という低温度でも、Ni 触媒存在下では、30分に80%程度の転化率が得られている。 K_2CO_3 はほとんど触媒効果を示さない。流動層のガス化炉における石炭粒子の平均滞在時間は大体30~40分というあたりにあるので、ここで得られた結果は、かなり理想に近いものといえよう。 $600^\circ C$ まで温度をあげると5分で80%に達してしまう。このような低い温度領域では、反応はこれ以上進まない。現在の所、このことがこの方法の一つの隘路となっている。流動層のガス化では一般に炭素の転化率は高くなく、90%前後のものが多く、前述の Exxon 法でも80~90%と発表されているので、あと数%から10%位引き上げることができれば問題ないと思われる。われわれは、ガス化後の Ni 触媒をアンモニア浸出によって回収することを考えているが⁹⁾、この方法によると Ni が酸化されてしまっていると浸出されてこない。ある程度の炭素を残して、Ni を還元状態に保ったまま、炉外に取り出す方が望ましいので、若干転化率が悪いのは構わない。

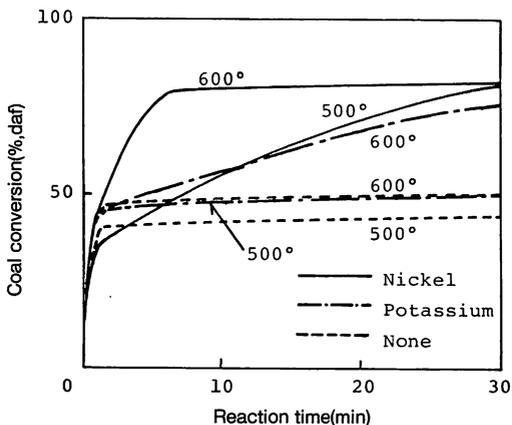


図-4 Yallourn 炭の水蒸気ガス化。
触媒担持率は10 wt %

反応温度を $700^\circ C$ すると、残留炭素もかなりの速度でガス化されていくが、やはりこの系では低温でのガス化をねらうべきだと考えている。

もう一つの問題点は炭種を選ぶ点である。日本のような資源のない国では、どのような原料にでも適用できるプロセスが望ましいことはいうまでもない。しかし考えようによっては、Yallourn 炭のように莫大な埋蔵量を有するものであれば、そのものにだけ有効なプロセスがあってもかまわないし、開発にあたっては対象が決まっていることは有利なことも多い。幸いこの方法は、Yallourn 炭だけでなく、ラインの褐炭やその他ピート類などにも同様の効果を示すので、選択の余地がないわけではない。米国のノースダコタのリグナイトには適用できない。

図-4に示した結果は、Ni を10%添加した結果であったが、添加量によって迅速にガス化する炭素の量が左右される。15%程度担持すると残存炭素量は少なくなるし、2%位の担持量では迅速ガス化が見られなくなってしまふ。一番はじめに述べたように、1日に数千tもの Ni を循環すること自体大変だし、なにより損失分が多くなることは問題であるので、できる限り少量の触媒で済むようにする手段を考えることが望ましい。反応機構の解明などの基礎研究から対策が生れてくることと思う。Exxon プロセスの経済試算を見ると、触媒の担持、回収にはそれほど大きな費用がかゝらないようであるが、Ni の場合は同等かそれ以下のものになるであろう。単価が高いのが欠点であるが、 K_2CO_3 触媒の回収率87%に比べて、かなり高い回収率が得られるので⁹⁾、メークアップ費用もそれほど大きくならないで済みそうである。とくに、Yallourn の褐炭のようなものでは、灰分が著しく少なく、ガス化炉から排出されるものは、ほぼ炭素と Ni の混合物としてよく、回収率は99%を超えることも期待できる。また、場合によっては、Ni 製錬工業と接触ガス化を結合させる複合システムも考えられよう。Ni 鉱石を石炭ガス化で得られた生成ガスの一部で還元したのち、アンモニア浸出で溶かし出し、それを褐炭に吸着させてガス化を行なう。排出されてくる炭素と Ni の混合物から、Ni は金属としてとり出すのであるが、Ni 回収、循環という工程がなくなってしまう、生成物のバランスがうまくとれば、合理的なシステムになることと思う。

以上は、この系において考えられるいくつかの問題点である。今後の進展次第では克服できるものもあるはずであり、今後の課題である。さらに、 $500^\circ C$ という

低温で得られる生成ガス組成も調べなければならない。現在のマイクロ熱天秤では、水蒸気が大過剰のためか、 H_2 とCOが主生成物のようであるが、ある程度の量の石炭を用いた連続ガス化装置での結果が欲しい所である。とくに加圧下でのデータが望まれる。幸い、今年度当研究所に石炭化学実験施設が新設されたので、このようなデータを得ることのできる小規模連続装置を設置したいと考えている。また、水素中でも550℃程度の低温で、かなりの反応速度でガス化が進行することから、接触水添ガス化のプロセス設計などもこれからやりたいことのひとつである。個々のデータや反応機構については全くふれなかったが、詳しくは別の機会に述べたい。

7 おわりに

大学に籍を置き、普段はmgの規模の議論をしている筆者が、無謀にも数千億円の話を持ち出した。わが国ではあまりそのようなことが話題にならずに、何となく進んでいるようなところがあるのが気になったのと、もう一つは、やはり現状の厳しさを自分の目で認識して、それなりの目標を設定する必要があると感じたか

らである。すでに商業プラントの実績のあるLurgi法にしても、自由競争の下では現存するエネルギーに仲々勝てない状況であることから、これから開発するプロセスは、飛躍が必要であることを述べた。その一つの可能性としての接触ガス化プロセスについて、現在開発中のExxon法、それにまだほんの初歩の段階にすぎないわれわれの方法を紹介し、その問題点と今後の展望について述べた。かなり偏見の多い記述になったかと思うが、色々とお教示いただければ幸いである。

文 献

- 1) 富田彰, 燃協誌, **58**, 332 (1979)
- 2) 出典はいちいちことわらないが, *Chem. Eng. News* や種々の会議録から集めたものである。
- 3) S. Kasper, *Proc., 2nd Ann. Symp. Coal Gasif. Liq., and Util.*, University of Pittsburgh (1975)
- 4) J. E. Gallagher, Jr. and H. A. Marshall, *A.I.Ch.E. Symp.*, Miam Beach (1978)
- 5) J. E. Gallagher, Jr. and C. A. Euker, Jr., *Energy Res.*, **4**, 137 (1980)
- 6) 神谷佳男, 真田雄三, 富田彰, 「石炭と重質油」, p208, 講談社 (1979)
- 7) A. Tomita and Y. Tamai, *J. Catal.*, **27**, 293 (1972)
- 8) A. Tomita and Y. Tamai, *Fuel*, **60**, 992 (1981)
- 9) 溝口忠昭, 中村順二, 石井一, 日化, 961 (1978)

