

合成ガス, メタノールからの炭化水素合成

Hydrocarbon Syntheses from Syngas and Methanol

乾 智 行*

Tomoyuki Inui

1. はじめに

総エネルギーの大半を, また石油化学原料のほとんどすべてを石油に依存してきたわが国の生産体系は, 1973年以降二度にわたった石油危機を契機として, 抜本的な見直しを迫られることになった。石油の供給が減るか, 価格が高騰した場合に, 石油代替資源を変換して取得しなければならない炭化水素類は, 大別してつぎのようなものであろう。その一つは, 電力などでは代替の困難なガソリンをはじめとする輸送機関用液体燃料であり, もう一つは, 現在のわが国石油化学工業の基幹原料を成すエチレン, プロピレンなどの低級オレフィン類とパラキシレンなどの芳香族炭化水素類である。この燃料類と化学原料類という, 二群の合成目標に対する石油以外の炭素系資源について見ると, 量的に最も期待できるのは無論石炭であるが, この資源にも乏しいわが国は海外からの輸入に頼らなければならない。石炭について, 天然ガス, オイルシェール, タールサンドなどが期待できるが, いずれもわが国にはほとんど産出しない。これらのいわば一次資源以外に, 各種の産業から二次的に副生する炭素系資源として, 石油精製業から大量に生じる重質油, 製鉄業関連の廃ガスである転炉ガスや高炉ガス中に含まれる高濃度のCO, コークス製造にともなう水素/CO比の高いコークス炉ガスなどがある。さらに, 製鉄業の還元用水素製造やセメント工業などで生成する大量, 高濃度のCO₂も対象となる。これらの二次資源は, 国内で現に生成しているので, その有効利用はむしろ急がれており, 水蒸気ガス化や適当比の水素と組合せることによって, 合成ガスとして使用できる。一方, 上に述べた一次資源類は, 産地でガス化し, さらにこれを多目的な利用が可能なメタノールに転化してから輸入する

方が有利であるとする考え方も強い^{1~5)}。また, 触媒化学的にみて, 炭化水素合成の原料には合成ガスからよりもメタノールを用いる方が望ましいとする考え方もできる⁵⁾。

本稿の課題の意義は, 以上のような要請を背景としている。ここでは, これらの課題の最近の進歩と将来の展望について, 触媒工学的な見地に重点を置いて解説する。

2. F-T合成^{6~10)}とその問題点

今から60年前, Kaiser-Wilhelm 研究所の Franz Fischer と Hans Tropsch は, 水性ガス (H₂/CO 混合ガス) を, アルカリを添加した鉄触媒に 100~150 atm, 400~450°C の条件で通じて, 少量の炭化水素を伴って含酸素化合物が生成することを報じた。その後この研究の重点は合成石油へ向けられ, いわゆる Fischer-Tropsch 合成 (F-T 合成) と呼ばれる燃料油の合成法に発展した。Ruhr Chemie 社で完成されたドイツにおける標準工業触媒は, Co-ThO₂-MgO-ケイソウ土 (100, 5~10, 5~10, 180~200 重量比) からなる複合触媒で, 常圧法で用いられ, 生成したガソリン留分は40%弱, そのオクタン価は53と低く, 実用に供するにはさらにオクタン価向上のための改質が必要であった。その後1937年, Fischer と Pichler は, Co-ThO₂-ケイソウ土触媒を用いる中圧法 (5~15 atm) を完成した。ドイツではF-T法による石油合成の工場は, 1936年から1945年までの10年間に合計9工場に達し, 年産能力は74万トン (実生産55.6万トン/年) で, その75%が常圧法, 25%が中圧法であった。

日本でも当時, F-T 合成は京大, 東工試などで研究され, 京大ではCo系触媒に劣らない性能をもつ安価な鉄系複合触媒の製造に成功し, 100 m³/h 規模のベンチテストが行われ, 北海道でそのパイロットプラントが運転された。しかし, わが国のF-T合成工場は, ド

* 京都大学工学部石油化学科教授
〒606 京都市左京区吉田本町

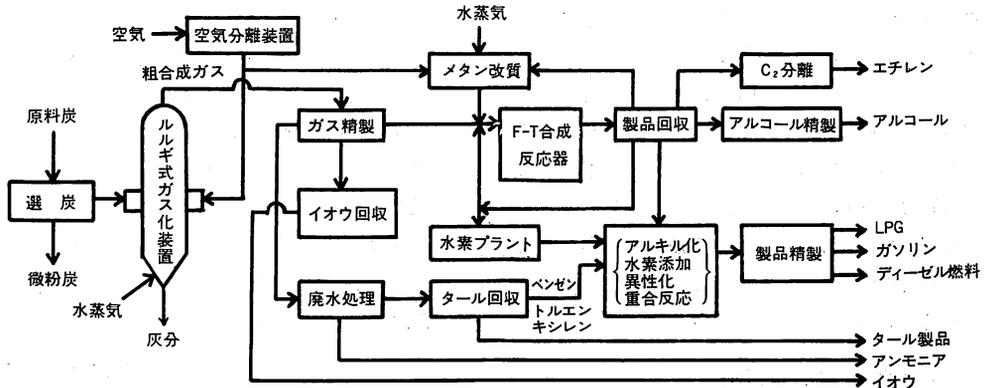


図-1 Sasol II プロセス

イツ技術の導入によるもので、終戦までに4工場（年産能力14.2万kl）が建設され、昭和19年には1.6万klが生産された。

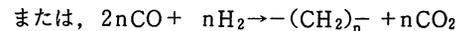
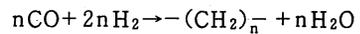
戦後も鉄系触媒を中心として、アメリカ、ドイツ、日本などで研究が続けられたが、中近東で安価な石油が大量に供給されるようになると、1950年代の半ばには研究も中止されたり、下火となった。

しかし、そうした経緯の中で世界で唯一、南アフリカ共和国のSasolburgのSASOL社で、1955年からF-T合成法によるSasol Iプラントの操業が開始され、さらにその6倍の規模でSasol IIが1980年末から運転が開始された。同型のSasol IIIも建設されるなど順調な発展をとげている。近くの炭鉱から供給される埋蔵量7億トンといわれる安価で非粘結性の低品位炭を原料としており、産炭能力は年3,300万トンで、この水準は今後70年間は維持できるといわれる。図-1のフローシートに見られるとおり、Sasol IIプロセスは、ガス化装置とF-T合成用反応器、および諸種の精製、改質反応、回収、分離の装置からなり、生成物の種類は多く、なかでも生成炭化水素は低沸点から高沸点留、ワックスまで多岐にわたる。半瀝青炭を1日当たり4万トン使用（ガス化用2.8万トン、水蒸気発生用1.2万トン）し、一基あたり5万Nm³/hのガス化能力をもつLurgi式マークIVガス化装置33基が常時稼動し、合計粗生成ガス165万Nm³/h、精製ガス110万Nm³/hを生成する。一基当たり18万トン/年の生産能力をもつSyntol合成炉10基によりF-T合成を行わせる。合計210万トン/年に達する生成物は、F-T合成から80%、ガス化ルートから20%もたらされ、その内訳は、モーター燃料150万トン、エチレン16万トン、化学品5万トン、タール製品20万トン、アンモニア10万トン、イオウ9万トンとなっている。石炭のほか、1日あたり、空気

分離装置からの酸素9,000トン、水蒸気3万1,000トン消費し、エネルギー消費の最も大きい装置は、空気分離プラント付属の空気圧縮機と酸素圧縮機各6基で、合計の電力消費量は24万6,000kWに達する。

SASOL社のF-T合成法はこのように膨大なエネルギーを消費し、石油1klを製造するのに石炭を6トンも必要とするが、炭価が1トン当たり2~8ドルと格別に安いこと、多種類の生成物の販路があること、政府の援助があることなどの有利な条件が重なり、利益が計上されている。しかし、後に比較するように、Sasolburg以外では、アメリカのワイオミングなど恵まれた炭産地に立地を想定した場合でも採算はとれないといわれる。

F-T合成の触媒工学的にみて最も大きな問題点は、Sasolプラントからの生成物に見られるように、生成物の選択性が乏しい点にある。F-T合成反応の総括反応式は、



のように示され、一種の重合反応とみなすことができる。Olivéら¹¹⁾は、F-T合成反応の解析に重合反応の動力学を適用し、CoやFe触媒によるF-T合成の生成物がSchulz-Flory(S-F)分子量分布則に従うことを示した。これは、炭素鎖成長の速度が吸着中間体の炭素数に依存せず一定であるとするときの連鎖伝播速度 r_p と、F-T合成の一次生成物は α -オレフィンであるとしてその連鎖移行反応速度 r_{tr} を考え、 $r_p / (r_p + r_{tr}) \equiv \alpha$ を炭素鎖成長確率、炭素数 p の炭化水素の重量分率を m_p として、S-F分子量分布則を適用して次の関係を示したものである。

$$m_p = (\ln^2 \alpha) p \alpha^p$$

こうした重合の確率に支配されるならば、目的とする

生成物を選択的に合成することは見込みが薄くなる。この S-F 則に従う場合の生成炭化水素の最高濃度 (wt%) は、C₁ 100%, C₂ 30%, C₂~C₄ 57%, C₅~C₁₁ 47%, C₉~C₂₅ 54%, などとなり、ガソリン留分 (C₅~C₁₁) は 50% 以下にとどまる。しかし、不均一系触媒の本質は、非線形現象が支配する点にあるので、均一系類似の反応系における炭素鎖成長の確率も大幅にずらせる可能性はあり、最近の F-T 反応の研究の最大の目標もこの可能性の追究にある。

3. F-T 反応の選択性の制御

ガソリン合成: Ru は、Co や Fe とは異なり、F-T 反応において特異な性質を示すことが古くから知られていたが、近年この性質を研究した例が少なくない。Madon¹²⁾ は、Ru を 1 wt% γ -アルミナに担持した触媒により、H₂/CO 比 2 の合成ガスを 3.1 MPa, 241°C, SV 193 h⁻¹ の条件で反応させると、図-2 の曲線 A に

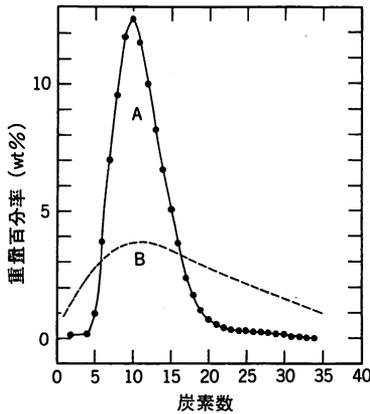
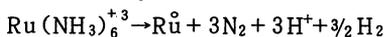


図-2 Ru/ γ -Al₂O₃ 触媒上での F-T 合成生成物の分布(A)と S-F 分布(B)との比較

示すように S-F 分布 (曲線 B) から大きくずれ、C₅~C₂₀ 炭化水素が選択的に得られることを示している。King¹³⁾ は主としてアルミナ、シリカなどメソ細孔をもつ担体を用い、Ru の担持濃度を変えて Ru 粒子径の異なる触媒を作り、Ru 粒子径が大きくなるとメタン選択率が增加することを認めた。ゼオライトのマイクロ細孔を利用して調製された高分散 Ru についても研究が進められている。Verdonk¹⁴⁾ は、Na 形 Y 型ゼオライト NaY の一部をルテニウム(III)ヘキサミン (Ru(NH₃)₆Cl₃) によりイオン交換して調製した RuNaY の酸化-還元特性について調べ、不活性ガス中もしくは真空中で Ru(NH₃)₆³⁺ は、



のように自己還元され、Ru はスーパーケージ内にクラスター状に高分散され、大気中では常温で発火的に酸化されてしまうことを観察している。水蒸気の共存下で還元された場合は、Ru はスーパーケージ内に位置する 1.4 nm の大きさのものと、ゼオライト結晶内の空孔内に位置する 2~4 nm のクラスターの二群の粒子径分布を生じる。このようにして調製された Ru 平均径 4 nm の RuNaY-30 ゼオライトによる合成ガス転化結果は図-3¹⁵⁾ に示される。H₂/CO 比が高め (2~

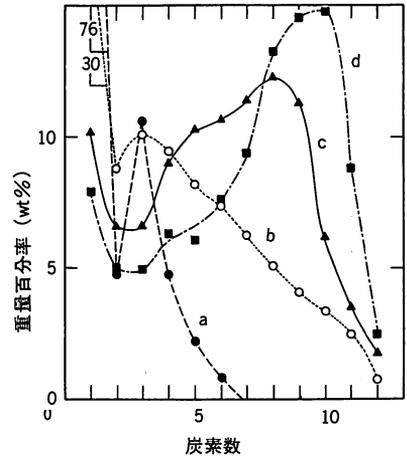
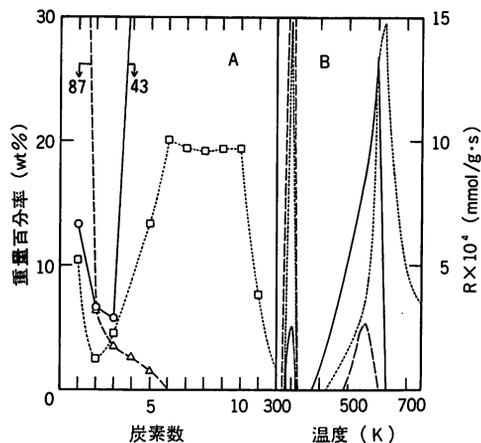


図-3 RuNaY-30 上での F-T 合成生成物分布に対する反応条件の影響
a, 270°C, H₂/CO=2.5, 15 atm; b, 250°C, H₂/CO=2, 15 atm; c, 200°C, 15 atm, H₂/CO=2; d, 200°C, 25 atm, H₂/CO=1.5

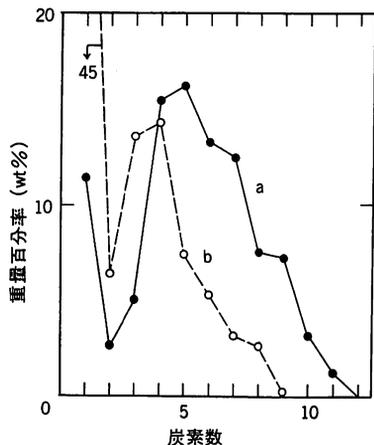
図-3 RuNaY-30 上での F-T 合成生成物分布に対する反応条件の影響

2.5) で比較的高温 (250~270°C) の条件では典型的な S-F 分布則に従うのであるが、H₂/CO 比が低め (2.0~1.5)、低温 (200°C) の条件では、S-F 分布則からの偏りが大きくなり、C₈~C₁₀ 炭化水素の選択率の向上が著しくなる。Ru の交換の程度を変えた試料、および La 置換を組合せた試料について、水蒸気による昇温プログラム酸化 (TPO) 特性と生成炭化水素分布を図-4¹⁵⁾ に照合している。Ru(20)NaY の Ru は 1.5 nm で粒径分布も鋭く高分散で、水蒸気酸化に対する安定性も大きくなっており、主生成物は C₆~C₁₀ 炭化水素であり、C₃ 以下と C₁₁ 以上は急激に減少する。Ru(14)LaY の Ru は 2.5 nm で、C₅ 炭化水素の生成が最大となる。このように Ru の粒子径により生成炭化水素の炭素数分布が支配される。Ru 上の活性点あたりの CO 転化速度は、Ru の粒子径が大きいくほど大きく、この触媒上での F-T 反応が粒子径の影響を受けるいわゆる構造敏感反応であることを示している。構造鋭



....., Ru (20) NaY; ---, Ru (14) La (80) NaY; —, Ru (14) LaY.
(F-T反応の条件: H₂/CO=1.5; 200°C; 15atm)

図-4 F-T分布(A)とTPO(B)曲線



a, 転化率2.4%, C₁₂⁺ 1.8%; b, 転化率11.1%, C₁₂⁺ 0%

図-5 Ru (40) Cu (10) Y上と Ru (40) Ni (10) Y上での F-T 合成生成物分布の比較

感反応では、二元金属(合金)系で触媒性質が著しく変化することが多い。事実、RuとCu、あるいはRuとNiを合わせてイオン交換したY型ゼオライトでは、Ruだけの場合に比べ、図-5¹⁵⁾のように分子量分布は炭素数の小さい方へシフトし、反応速度も異種金属の混入により小さくなる。これらのデータがまだCO転化率の比較的低いところで観測されたものであること、酸素の影響によって金属がゼオライト結晶の外側に移動してくる¹⁵⁾など、安定性に関して解決すべき問題も多いと考えられる。

これに対し、生成炭化水素の分子形状をゼオライトの細孔構造で規制しようとする原理が、後に述べるメタノールからガソリンの選択的合成能で一躍脚光を浴

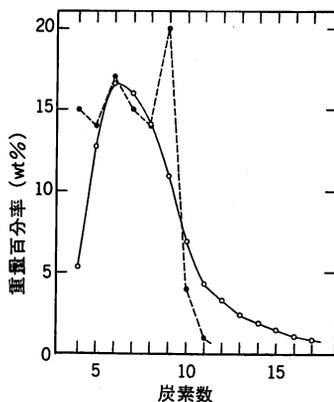


図-6 溶融鉄触媒(実線)と溶融鉄/ZSM-5触媒(破線)による合成ガス転化の液状生成物の炭素数分布

びたいわゆる形状選択性ゼオライト“ZSM-5”を採用することによって実証されるところとなった。Mobil社のCaesarら¹⁶⁾は、F-T合成活性のあるアンモニア合成用溶融鉄触媒とZSM-5とを物理的に混合した触媒に、H₂/CO比2のガスを12atm、320°C、SV 3,300 h⁻¹の条件で通じ、98%の転化率で炭化水素が得られることを示した。図-6のように、C₁₂以上の炭化水素は生成せず、分岐した炭化水素が80%を占め、α-オレフィンの含有率は低い。このことはFe触媒で生成したα-オレフィンが、直ちにZSM-5の酸性点で異性化され、炭素鎖の成長が抑制されるためと考えられている。生成ガソリンのリサーチオクタン価は92であるという。さらに、Mobil社のHuang-Haag¹⁷⁾は、Ru/ZSM-5触媒により、生成ガソリンのリサーチオクタン価104という好成績を得ている。DOEのRaoら¹⁸⁾は、Fe/ZSM-5触媒のFe成分を硝酸塩の含浸法で調製した場合に比べ、Fe₃(CO)₁₂を用いて調製すると、液状炭化水素の収量が著しく増加し劣化も少ないことを観測し、前者は平均径100 Åのα-Fe₂O₃、後者は平均径63 Åのγ-Fe₂O₃からなっていることを明らかにしている。また、ZSM-5とCo-ThO₂混合触媒によるとガソリン選択率は65%に達し、S-F則からの予測値(47%)を大きく上まわっている。

オレフィン合成: わが国の石油化学工業では原料のエチレン、プロピレン類は、ナフサの接触分解により製造されているが、石油危機後の価格の高騰から、代替の製造ルートに期待が寄せられている。

Dent-Lin¹⁹⁾は、Co-Mn-Al₂O₃-K₂O(100:50:400:5.5重量比)の触媒に、H₂/CO比3のガスを6.8 atm、315°C、SV 2,000 h⁻¹で通じ、CO転化率7.5%

において、エチレン、プロピレンをそれぞれ44.5%、6.0%の選択率で得ている。Ruhr Chemie 社では、Fe-Mn (等重量比) あるいは Ti-ZnO-K₂O (25:10:4 重量比) を 1,050°C で焼成し、500°C で水素還元した触媒に、H₂/CO 比 1 のガスを 10atm、320~340°C、SV 500h⁻¹ で通じ、転化率 86~87% において、C₂~C₄ オレフィンを選択率 71~75wt% で得ている⁹⁾。Kugler²⁰⁾ は、Ru をアルミナに担持した触媒では、H₂/CO 比 0.5、350°C、10atm の条件で、生成メタンの選択率はおよそ 50% になるが、MnO に担持した触媒では 20% に減り、C₂~C₄ オレフィンが 71% に達することを示している。このように、合成ガスからのオレフィン合成には、Mn が重要な役割を占めている場合が多い。

SNG 合成: 合成ガスやコークス炉ガスなどの低熱量ガス (4,500 kcal/Nm³ 以下) を、メタンないしは C₂~C₄ 炭化水素を含むメタン混合ガスに転換して高熱量ガス化する課題も重要性を増してきている^{21, 22)}。Murchison ら²³⁾ は、Mo として 6~20wt%、K として 0.5~4.0% を活性炭に担持した触媒に、H₂/CO 比 1 のガスを 360~400°C、20~52atm で通じ、転化率 62~84% において、およそ 75% の選択率で C₂~C₅ 炭化水素を得ている。このうちエタンが 33%、プロパンが 27% を占めている。筆者ら²²⁾ は、Co-Mn₂O₃-Ru/Al₂O₃ 触媒に、H₂/CO 比 3 のガスを 11atm、290°C、SV 6,000h⁻¹ の条件で通じ、CO 転化率 100% において C₂~C₄ 炭化水素 17.2% を含むメタン混合ガスを得ている。シフト反応によって少量副生する CO₂ は、直列後段に置いた CO₂ メタン化用 Ni-La₂O₃-Ru 触媒²⁴⁾ により痕跡量までメタンへ転化できることを確かめ、これにより 11,500 kcal/Nm³ 級の高熱量ガス化が見込まれている²²⁾。

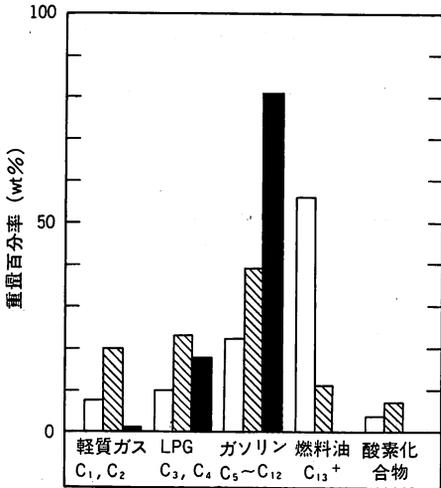
4. メタノールからの炭化水素の選択的合成

ガソリン合成: Mobil 社は、ゼオライト系接触分解触媒の性能改良の過程で、従来型のゼオライトよりもシリカ分が高く、また従来型にはなかった 10員酸素環構造をもつゼオライト ZSM-5 を合成した。1975年には、このゼオライトがメタノールを定量的に炭化水素に転化し、しかも高オクタン価ガソリンを選択的に与えることを見出し、1976年に発表した。メタノールが ZnCl₂ やシリカ-アルミナなどの固体酸触媒で炭化水素へ転化することは知られていたが、ガソリン留分の選択性は高くなかった。Mobil 社のメタノールからの

表 1 固定床および流動床 MTG の生成物

	固定床	流動床 (4バレル/日)
入口温度, °F	680	—
出口温度, °F	780	—
平均触媒層温度, °F	—	775
圧力, psi	31.5	40
循環比 (モル)	9.0	—
液重量空間速度	2.0	1.0
収率, 供給メタノールに対する wt% メタノール+エーテル	0.0	0.2
炭化水素	43.4	43.5
水	56.0	56.0
CO + CO ₂	0.4	0.1
コーク+その他	0.2	0.2
合計	100.0	100.0
炭化水素分布, wt%		
軽質ガス	1.4	5.6
プロパン	5.5	5.9
プロピレン	0.2	5.0
i-ブタン	8.6	14.5
n-ブタン	3.3	1.7
ブテン類	1.1	7.3
C ₅ ガソリン	79.9	60.0
合計	100.0	100.0
生成物分布		
ガソリン (アルキレートを含む)	85.0	88.0
LPG	13.6	6.4
燃料ガス	1.4	5.6
合計	100.0	100.0

ガソリン合成 (MTG) プロセスは、固定床²⁵⁾ と流動床²⁶⁾ の二種のパイロットプラントにより、反応条件と生成物分布の関係、および触媒寿命についての検討が行われている。生成物の例を表 1²⁷⁾ に示す。生成物のうち、軽オレフィンをイソブタンでアルキル化して最終的にガソリン収率は 85% となる。このガソリンのリサーチオクタン価は無鉛で 93 であり、このままで商品級の高品質のものである。先に述べた SASOL 社の F-T 法による合成燃料と比較すると図-7 のようであり、MTG 法のガソリン留分の選択率がいかに卓越しているかがわかる。固定床プロセスは、Mobil 社とニュージーランド政府が共同で、現在ニュージーランド北島に建設中であり、1万3,000バレル/日のガソリンを製造してニュージーランドのガソリン消費量の 1/3 をまかなおうとするもので、1985年にプラントの完成が見込まれている。石炭のガス化、メタノールの合成と転化を組合せた一貫プロセスは図-8⁸⁾ のように画ける。この図からもわかるように、MTG 法設備の占める割合は小さく、その設備費はメタノール合成プラントの 15~20% 程度で、メタノール 1 ガロンの価格を x



□, Sasol I 固定床; ▨, Sasol I 流動床; ■, Mobil MTG 法

図-7 Sasol F-T 法と Mobil MTG 法の比較

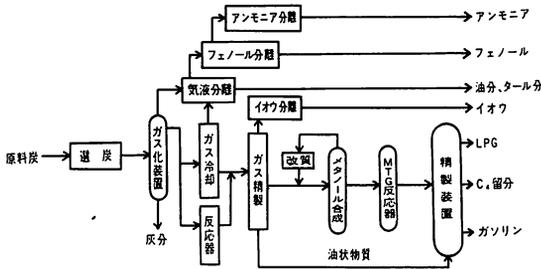


図-8 Mobil MTG プロセス

とすれば、ガソリン製造コストはガロン当たり約 2.4x + 5 セントといわれる⁹⁾。1979 年の基準でメタノールは 1 ガロン当たり 40 セントであるから、メタノールの価格が MTG 法成立の鍵を握っている。Mobil 社と Lurgi 社の推算²⁷⁾によると、ワイオミング立地を想定した場合、ガソリン 1 ガロンあたり F-T 法では 133 セント、MTG 法では 98 セントとなり、両方ともまだ非常に高くつくが、MTG 法の方がかなり有利となることを示している。

最近では、ZSM-5 の Al を他の金属に置換えた各種のメタロシリケート、ヘテロポリ酸、各種の層状化合物などによるメタノール転化についても多数の研究が進められている。

合成ガスからメタノールを合成する反応では、平衡による限界のため、反応器一回通過の転化率は大きくできないが、触媒に ZSM-5 が混ぜてあれば、生成したメタノールは直ちに炭化水素に転化するため、転化率を大幅に上げることができよう。事実、Mobil 社の Changら²⁸⁾は、Zn-Cr 型メタノール合成触媒と ZSM-5 とを混合した触媒を用い、427°C、83atm、SV1780

h⁻¹ の条件で、高い合成ガス転化率 (44%) において、芳香族分の濃い (75.6%) ガソリン留分 44.6% を得ている。

オレフィン合成: Mobil 社の ZSM-34 ゼオライト²⁹⁾ にメタノールを通じると、およそ 50wt% の選択率でエチレンが得られるが、炭素の析出による劣化が激しいという欠点がある。種々の改良が加えられ³⁰⁾、C₂~C₄ オレフィンの選択率は 80% を越えるところまできているが、さらに寿命の改善が必要であろう。ZSM-34 などに比べ、オレフィン選択率は低いが寿命は長い ZSM-5 についても様々な修飾法が検討されている。たとえば、Si/Al 比が高く、比較的酸性の弱い ZSM-5 を用い、さらにその外表面上の酸点を、分子形状が大きくて細孔内には入れない有機塩基で部分修飾した触媒では、ZSM-34 に匹敵するオレフィンの選択率が得られる³¹⁾。メタノールからのオレフィン合成がナフサの熱分解法に競合し得るには、オレフィン生成の選択性と触媒寿命が鍵を握っている。

5. おわりに

現在、原油価格は幾分値下りの傾向にさえあり、石油危機は小康を得ている観がある。これを反映して、技術的に困難の多い石炭の直接液化の努力も米国などでは下火の傾向となっている。エネルギーの石油への依存度が、エネルギーを大量に消費する先進諸国中もっとも高いわが国としては、むしろこの期に、石油代替の合成化学ルートの確立が切に望まれるところである。CO、CH₄、CO₂、CH₃OH などの単純な化合物から、目的の化合物を選択的に合成するには、ほとんどすべての反応に新触媒の開発が必要である。また、多様化する原料についての輸送、分離・精製技術、装置工学、プロセス制御など、極めて広範囲にわたって新技術、新材料の開発も要請される。この刺激が単に化学産業だけでなく産業全般の活性化を生むと期待される場所である。

参考文献

- 1) 山本為親; 触媒, 19 巻, 3 号, (1977), 150~156
- 2) 倉石通夫; 触媒, 20 巻, 5 号, (1978), 326~333
- 3) 加藤 順; 化学と工業, 30 巻, 3 号, (1977), 171~175
- 4) 碓 謙一; ペトロテック, 3 巻, 8 号, (1980), 715~720
- 5) 乾 智行; 表面, 20 巻, 2 号, (1982), 57~68
- 6) 丹羽 丹; 触媒工学講座 6 (1965), 地人書館, p.121.
- 7) 長谷 章; 燃協誌, 53 (1974), 233~237
- 8) C & EN, Feb, 23, (1981), 39~47; MOL, 10 月号, (1981), 21~31

- 9) 村田義夫; 化学総説36 (1982), 日本化学会編, 103~124
- 10) 乾 智行; セラミックデータブック1983 (1983), 工業製品技術協会, p. 39~48
- 11) G. H. Olive, S. Olivé, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **15**, (1977), 136
- 12) R. J. Madon, *J. Catal.*, **57**, (1979), 183~186
- 13) D. L. King, *J. Catal.*, **51**, (1978), 386~397
- 14) J. J. Verdonck, P. A. Jacobs, *J. C. S. Faraday I* **76**, (1980), 403
- 15) P. A. Jacobs, "Catalysis by Zeolites", Ed. by Imelik et al., Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 293
- 16) P. D. Caesar et al., **56**, (1979), 274~278
- 17) T. J. Huang, W. O. Haag, *ACS Symposium Series* **152**, (1981), 307~323
- 18) V. U. S. Rao, *Nordic Conferenca on Surface Science, Tampre, Finland, August 18~ 20, 1982*
- 19) A. L. Dent, M. Lin, *Prep. Div. Petrol. Chem. ACS*, **23**, (1978), 502~512
- 20) E. L. Kugler, *Prep. Div. Petrol. Chem. ACS*, **25**, (1980), 564~569
- 21) 乾 智行ほか; 燃料協会創立60周年記念講演・研究発表前刷集, (1982), p. 64~66
- 22) 乾 智行ほか; 第52回触媒討論会(A)講演予稿集, (1983), 172~173
- 23) C. B. Murchison, D. A. Murdick, *Hydrocarbon Processing*, January (1981), 159~164
- 24) T. Inui, *J. C. S. Faraday I*, **75**, (1979), 787~802
- 25) C. D. Chang, et al., *I & EC. Proc. Des. Dev.*, **17**, (1978), 255
- 26) D. Liederman, et al., *I & EC. Proc. Des. Dev.*, **17**, (1978), 340
- 27) B. M. Harney, G. A. Mills, *Hydrocarbon Process.*, Feb., (1980), 67
- 28) C. D. Chang, et al., *J. Catal.*, **56**, (1979), 268~273
- 29) Mobil Oil Co., 特公開, 昭53-58499
- 30) 乾 智行ほか; 日化, 2号, (1982), 221~228
- 31) T. Inui, Y. Takegami; *Hydrocarbon Process.*, Nov. 1982, 117~120

