



Title	石炭類のアルカリ水溶液中における電解還元処理
Author(s)	伊藤, 博徳; Itoh, Hironori; 石井, 忠雄 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 49, 141-153
Issue Date	1968-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40892
Type	departmental bulletin paper
File Information	49_141-154.pdf



石炭類のアルカリ水溶液中における電解還元処理

伊藤博徳*
石井忠雄**
武谷 愿*

(昭和43年5月7日受理)

Electrolytic Reduction of Lignin and Lignites in Alkaline Solution

Hironori ITOH
Tadao ISHII
Gen TAKEYA

(Received May 7, 1968)

Abstract

The present experiments were conducted in order to render low ranking coal, alkali soluble by electrolytic treatment under mild reducing conditions.

Powdered samples (Lignin, Tokachi lignite and Sohya coal) were suspended in a 1N-solution of lithium hydroxide or sodium hydroxide which served as the electrolyte. The cathode and anode consisted of lead and copper plates respectively. The applied current density of D.C. was 0.03 A/cm^2 . The temperature in the cathode vessel containing the sample suspension was $55 \pm 2^\circ\text{C}$. After electrolytic reduction for ten hours, the content of the cathode vessel was filtered and divided into two fractions, the residue (Res) and the alkali soluble products. These products were separated into two fractions. One was the acidic insoluble fraction (AI) precipitated by an addition of hydrochloric acid to pH 2 and the other was the methyl ethyl ketone extract (ME) which was obtained by MEK extraction from the acidic solution.

In order to elucidate the effect of the electrolytic treatment, the powdered sample was dissolved in an alkaline solution under the same condition of electrolytic treatment with no current.

Res, AI and ME obtained by electrolytic reduction were compared with the corresponding fraction by treatment with alkaline solution according to infrared spectra respectively.

The results were as follows:-

* 応用化学科第二講座

** 応用化学科第六講座

1. The yield of dissolved material in alkaline solution by electrolytic reduction of lignite tends to decrease with the ascent in coal rank. All three samples showed 10-13% higher yields by electrolytic reduction as compared with alkaline solution treatment.

2. It seems that this electrolytic treatment exerted a depolymerisation effect inasmuch as the acidic insoluble fraction as produced by electrolytic treatment was less than that produced by treatment with alkaline solution.

3. According to infrared spectra, electrolytic treatment was not always intensified in the absorption bands of aliphatic C-H vibration.

4. Moreover, the absorption band at 1700 cm^{-1} , which was due to C=O vibration of COOH, was more intensified by electrolytic treatment than by treatment with alkaline solution. This seems to hydrolyse the ester in lignite. Thus, it was surmized that electrolytic treatment enhanced hydrolysis of ester in lignite.

1. 緒 言

石炭の化学構造は、溶剤可溶な部分に対して元素分析、活性基の定量、高分解能 NMR スペクトルを駆使して平均構造単位が決定されるようになってきた^{1)~4)}。石炭全体の平均構造単位を求めるためには、溶剤不溶部分の平均構造単位を知る必要がある。このためには、溶剤に不溶な部分の骨核構造を保持したままで、溶剤可溶物に変換する方法を開拓することが必要である。

石炭の解重合処理を行なう方法として、従来から接触水素化分解、酸化、熱分解、溶剤抽出などがあり、著者等の研究室においても、これ等の多くの方法について石炭類の化学構造研究のための解重合法として多くを試みてきた^{1)~6)}。本研究も化学構造研究の一環として、温和な条件において石炭を分解し可溶化することを目的として電気化学的処理を試みたものである。

石炭類に電解処理を試みた例には、Given 等の溶剤抽出物についてのポーラログラフに関する研究^{7),8)}、Fuchs 等によるアルカリ水溶液中での石炭及び木材についての電解還元⁹⁾、Wender 等の有機アミン系の溶剤中での低度瀝青炭の電解還元¹⁰⁾などがある。Given 等は抽出物中のカルボニル、芳香族環の還元に着目して、付加した水素原子数を算出している。さらに電解還元処理中に存在するフリーラジカルについても検討している。Fuchs 等はアルカリ水溶液中にドイツ褐炭の 65% を可溶化して、生成物からカルボン酸、オキシカルボン酸などを確認している。Wender 等の研究は、付加水素数、NMR スペクトル、マスペクトルなどから生成物の性質を検討している。

本研究は Fuchs の研究における可溶化ということに着目し、北海道産の若い石炭および石炭の根源物質のひとつといわれているリグニンの一種について、アルカリ水溶液中における電解還元処理を試みたものである。しかし予期した程溶解させることはできなかったが、電解還元処理についての二、三の知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2-1. 電解槽およびガス捕集装置

電解槽の略図を Fig. 1 (a) に示す。陰極室 (反応室) は試料が反応系外に流出するのを防ぐために、円筒部分を長くしたガラスフィルター (内径 30 mm, 高さ 110 mm, フィルターの孔径 30~20 μ) を用いた。

陰極には水素過電圧の比較的高い鉛を円板状 (700 mm²) にして用いた。その他陰極室には温度計, 陰極電位測定用の照合電極を備えた。

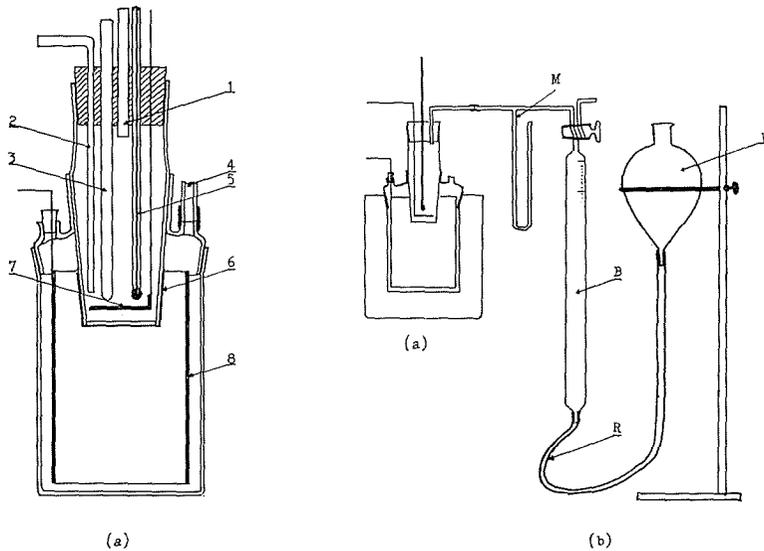


Fig. 1. Apparatus.

- (a) Electrolytic cell
 1. Outlet tube of gas evolved at cathode, 2. Inlet tube of displacement gas,
 3. Reference electrode, 4. Outlet tube of gas evolved at anode, 5. Thermometer,
 6. Cellophane diaphragm, 7. Cathode (Pb), 8. Anode (Cu).
- (b) Gas sampling apparatus
 M: Manometer, B: Gas burette, W: Reservoir of water, R: Rubber tube.

陽極室には約 350 ml の円筒型のガラス製容器を用い, 陽極に円筒状の銅板 (約 100×150 mm²) を使用した。

電解還元処理中に, アルカリ水溶液中に溶解した生成物が, 陰極室のガラスフィルターの細孔をとおして陽極室へ流出するので, 隔膜としてセロファン紙を6枚重ねて, ガラスフィルターの底部を被った。

電解還元処理中に発生するガスは, Fig. 1(b) に示した 150 ml のガスビュレット(B)中に, マノメーター (M) をみて, 陰極室を常圧に保ちながら, 水溜 (W) を下げて捕集した。実験中は1時間毎に, 捕集したガスの一部 (約 200 ml) を分析用試料として採取した。

2-2. 実 験

2-2-1. 褐炭およびリグニンの電解還元処理およびアルカリ処理

試料として硫酸法木材糖化残渣のリグニン、北海道産の石炭の中から石炭化度の低い十勝亜炭、宗谷褐炭を選んだ。実験には各試料を200メッシュ以下に粉碎したものをを用いた。試料の分析値をTable 1に示した。

Table 1. Analysis of samples

Samples	Proximate analysis (%)		Ultimate analysis (% d. a. f.)		
	Moisture	Ash	C	H	O (diff.)
Lignin	6.55	0.80	62.52	5.41	32.07
Tokachi lignite	4.98	22.81	61.51	5.66	32.83
Sohya coal	2.61	18.65	70.25	5.33	24.42

実験は陰極室に精秤した試料約1gおよび1規定のアルカリ水溶液20mlを入れ、十分に混合して試料の粉末を懸濁させる。一方陽極室には300mlのアルカリ水溶液を入れて、陰極陽極両室を組み立てて電解槽を恒温槽に入れ一定温度にする。ガス取出口をガス捕集装置と連結する。

実験条件を決めるために、室温において6ボルトの電池を電源にして電解還元処理を行ない、電流、端子電圧、陰極室温度の経時変化を観察した。宗谷炭を試料にした場合の一例が

Fig. 2である。切断点は数日にわたっていることを示し、時間は初めからの積算したもので示した。陰極室の温度は電解開始後約4時間で30°C前後まで上昇した。電流は0.2Aから0.4Aに増加した。端子電圧は電解還元処理開始直後に5.5ボルトに下がり、5.5ボルトを前後している。この各因子の変化は不規則であるため、再現性のある実験が行なえない。それ故、再現性のある実験を行なうために一定温度にお

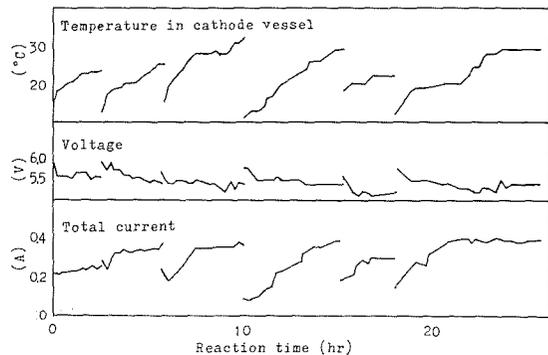


Fig. 2. Temperature in cathode vessel, voltage and total current versus hours of electrolytic reduction (Sohya coal, 1N-LiOH)

いて、一定の電流が流れる定電流電解還元処理法を適用することにした。すなわち、比較的大きな電源電圧を用い、電解槽と電源との間に、電解槽の抵抗よりも大きい固定抵抗を挿入して、電解槽の抵抗の変化によって電流値が変化しないようにした。

電源には、シリコンダイオード整流器を用い、直流出力電圧を30ボルトにした。電解槽を恒温槽に入れ、一定温度の条件下で実験を行なった。

以上のようにして、電解還元処理の条件を次のように設定した。

電流： 0.5 A (陰極の電流密度 0.03 A/cm²)

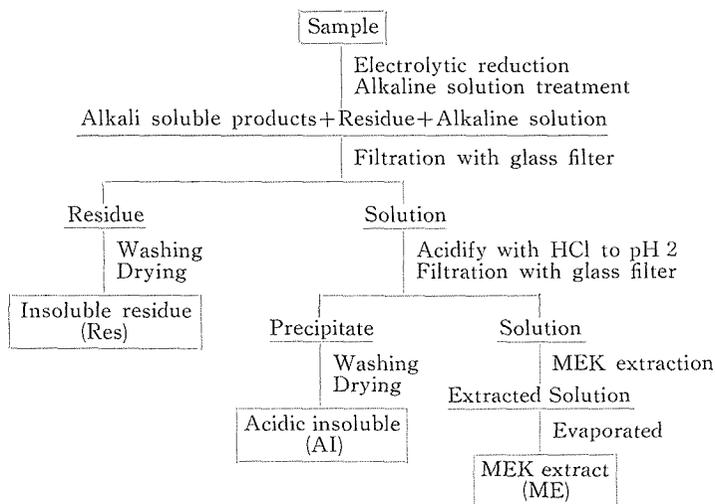
温度： 55±2°C

時間： 10hr

電解還元処理による効果を検討するために、電流を流さない条件下で、アルカリ水溶液への溶解量を求めた。すなわち、精秤した試料約 1 g を 100 ml の三角フラスコに入れ、アルカリ水溶液 20 ml と共に、電磁攪拌しながら 55°C で 10 時間処理した（この実験をアルカリ処理ということにする）。

電解還元処理、アルカリ処理の終了後は、Table 2 に示した操作によって生成物、残渣の分離を行なった。すなわち、生成物、残渣を含むアルカリ混合液をガラスフィルターによって溶解しない残渣と生成物を含む溶液とに分離する。

Table 2. Systematic procedure of electrolytic reduction and alkaline solution treatment



残渣 (Res) は水洗，乾燥して秤量する。この残渣量 (Res) と初めに装入した試料量 (S) とを基にして，無水無灰基準で次式を用いて溶解率を求めた。

$$\text{溶解率 (wt \%)} = \left[\frac{\text{試料量} - \text{残渣量}}{\text{試料量}} \right]_{\text{d.a.f.}} \times 100$$

次に溶液に稀塩酸を加えて pH 2 まで酸性にした時生ずる沈澱をガラスフィルターで濾別し，水洗，乾燥後酸不溶物 (AI) として定量した。さらに AI を除いた酸性溶液からメチルエチルケトン (MEK) によって抽出し，MEK 留去後乾燥して MEK 抽出物 (ME) として定量した。以上の操作で求めた Res, AI, ME の 3 つを試料当りの割合に計算して量的な比較を行なった。質的な検討には KBr 錠剤法による赤外線吸収スペクトルを用いた。

2-2-2. 酸不溶物の二次的電解還元処理，アルカリ処理

電解還元処理の効果を検討するために，アルカリ処理によって酸不溶物 (AI) を調製し，こ

れを二次的に電解還元処理，アルカリ処理を行なった。

酸不溶物は，比較的多量に得られるリグニン，十勝亜炭を各々 1N-NaOH 中で 55°C，10 時間電磁攪拌して処理した後，残渣を濾別した溶液を pH 2 まで酸性にして得られる沈澱物を濾別して，水洗乾燥して調整した。

実験は前項と同じに行ない，溶解率は各々の処理後に回収される AI を基にして求めた。

$$\text{溶解率 (\%)} = \left[\frac{\text{試料 AI} - \text{回収 AI}}{\text{試料 AI}} \right]_{(g)} \times 100$$

3. 実験結果および考察

3-1. 溶解率および物質収支

1 規定の LiOH, NaOH を用いた場合の溶解率，および物質収支の結果が，Table 3, Table 4 である。LiOH の場合，電解還元処理 (E) による溶解率はリグニンにおいて約 70%，十勝亜炭が 28%，宗谷褐炭は 14% 程度である。アルカリ処理 (A) の場合の溶解率は，それぞれ，59, 19, 2% である。この E と A との溶解率の差を電解還元処理によって増加した溶解率と考えると，リグニンで 11%，十勝亜炭 9%，宗谷褐炭 12% 程度が水酸化リチウム溶液に多く溶解したことになる。NaOH の場合には，溶解率は LiOH の場合よりも 6~7% 小さいが，やはり電解還元処理の方がアルカリ処理よりも多く溶解している。両者の差は，リグニン 9%，十勝亜

Table 3. Percentage of dissolution and material balance (1N-LiOH, 55°C, 10hrs)

Sample		Dissolution (%)	Material balance (% d.a.f.)				
			Res	AI	ME	Gas	H ₂ O+loss
Lignin	E	69.7	30.3	29.6	1.2	0.6	38.9
	A	59.0	41.0	49.6	3.3	—	6.1
Tokachi lignite	E	28.4	71.6	21.0	3.8	2.3	1.3
	A	19.3	80.7	20.2	0.4	—	-1.3
Sohya coal	E	13.8	86.2	5.7	2.4	1.3	4.5
	A	2.1	97.9	5.2	0.9	—	-4.0

E: Electrolytic reduction, A: Treatment with alkaline solution,
Res; Residue, AI: Acidic insoluble, ME: MEK extract.

Table 4. Percentage of dissolution and material balance (1N-NaOH, 55°C, 10hrs)

Sample		Dissolution (%)	Material balance (% d.a.f.)			
			Res	AI	ME	Gas+H ₂ O+loss
Lignin	E	66.3	33.7	20.1	15.2	31.0
	A	56.7	43.3	43.3	5.8	7.6
Tokachi lignite	E	22.0	78.0	10.8	8.5	2.7
	A	15.8	84.2	10.4	3.1	2.3

E: Electrolytic reduction, A: Alkaline solution treatment,
Res: Residue, AI: Acidic insoluble, ME: MEK extract.

炭 6% である。

リグニンの場合、電解還元処理 (E) によって得られる酸不溶物の量は、アルカリ処理 (A) によって得られる酸不溶物の量の半分位である。これはアルカリの種類によらない。さらに、AI と ME との和は全溶解量の半分程度であり、 $H_2O + \text{loss}$ が非常に多くなっている。しかし、石炭の場合には、リグニンの場合とは異なり、電解還元処理、アルカリ処理による AI の量には差が認められない。一方、ME の量は、リグニン、十勝亜炭、宗谷褐炭の全試料とも、電解還元処理の方が多くなっている。

LiOH の場合に、電解還元処理によって発生したガスをヘンペル式ガス分析法により、分析した結果の一例を Table 5 に示した。これより、電解還元処理によって発生するガスは、90% 以上が水素であり、微量の CO, CO_2 が認められたが、試料による差は殆んどない。

Table 5. Result of gas analysis (1N-LiOH, 55°C, 0.5 A, 10hrs)

Sample	(Vol. %)						
	CO_2	C_mH_n	O_2	CO	H_2	CH_4	$N_2(\text{diff.})$
Lignin	0.1	0.0	0.2	0.1	94.7	0.0	4.8
Tokachi lignite	0.3	0.2	0.5	0.4	93.6	0.0	5.0
Sohya coal	0.1	0.2	0.3	0.2	92.5	0.0	6.7

Average value for ten hours.

3-2. 生成物および残渣の赤外線吸収スペクトル分析

宗谷炭について LiOH を用いて電解還元処理を行なったのち、生成物を含む LiOH 水溶液の一部を蒸発乾涸したもの (a) と、(a) を塩酸酸性にした場合に生ずる沈澱物 (b) について、KBr 錠剤法によって赤外線吸収スペクトルを測定した。そのスペクトルを Fig. 3 に示した。

(a) には $1500 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ にカルボキシリオン ($-\text{COO}^-$) による明瞭な吸収があり、 865 cm^{-1} にも特異な吸収がある。一方、(b) には 1700 cm^{-1} にカルボキシル ($-\text{COOH}$) のカル

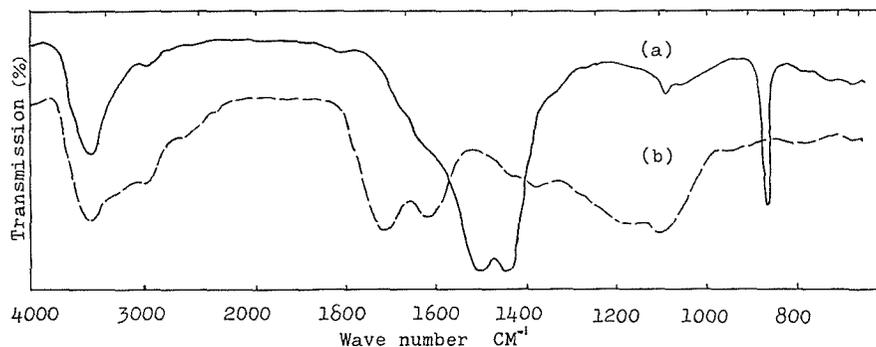


Fig. 3. Infrared spectra of the product by electrolytic reduction. (Sohya coal, 1n-LiOH, 55°C, 0.5 A, 10hr)

- (a) Material evaporated to dryness from alkali solution.
- (b) Material precipitated by acidifying the alkali soluble products.

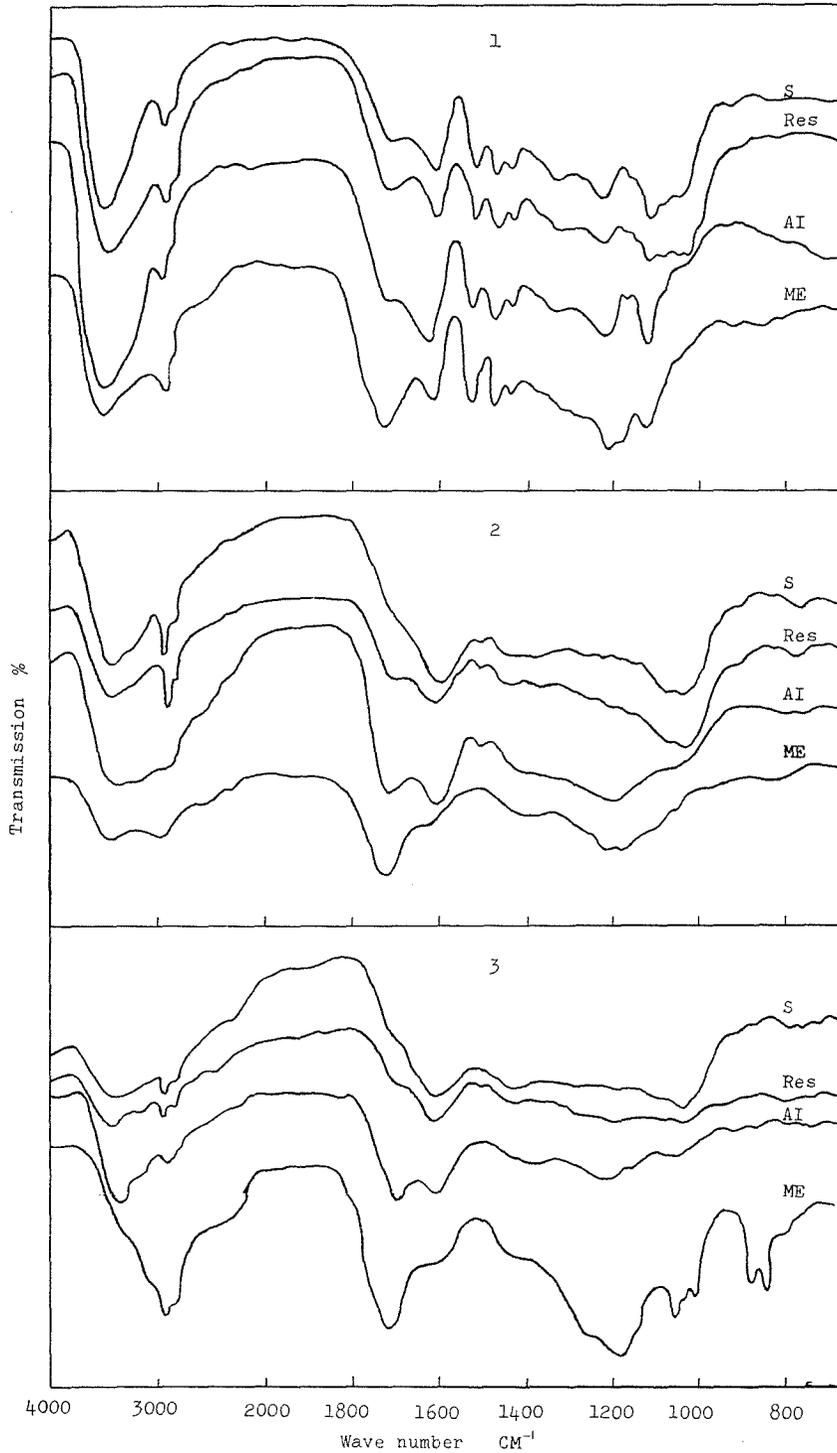


Fig. 4-a. Infrared spectra of samples, residue and products by electrolytic reduction.
 1. Lignin, 2. Tokachi lignite, 3. Sohya coal.
 S: Sample, Res: Residue, AI: Acidic insoluble, ME: MEK extract.

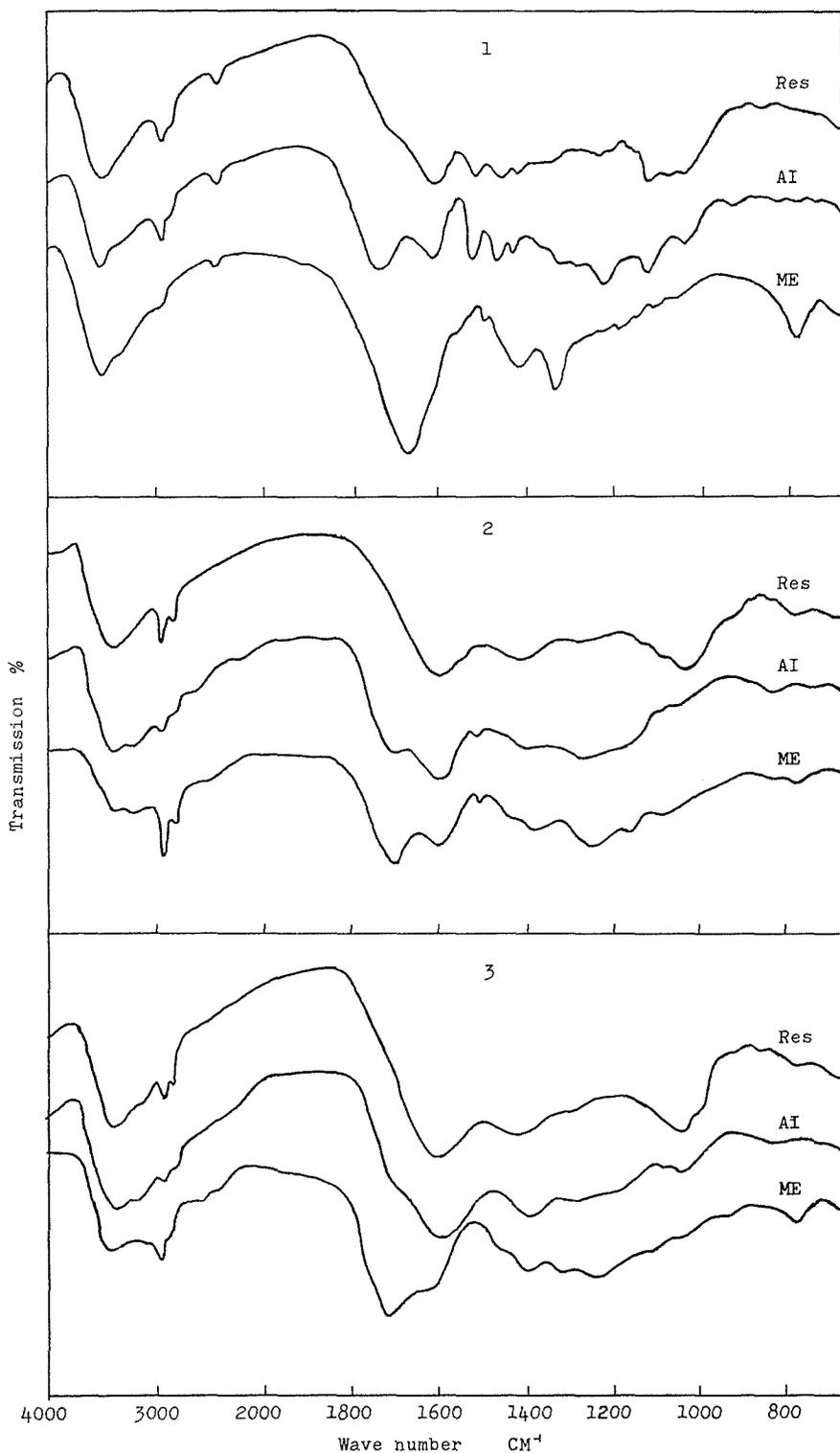


Fig. 4-b. Infrared spectra of residue and products by alkaline solution treatment.
1. Lignin, 2. Tokachi lignite, 3. Sohya coal.
Res: Residue, AI: Acidic insoluble, ME: MEK extract.

ボニルに由来する吸収が現われ、1500~1450, 865 cm^{-1} の吸収は消滅している。従って、生成物はカルボン酸を含んでいると考えられる。

LiOH を用いた場合、各試料について電解還元処理、またはアルカリ処理を行ない、得られた Res, AI, ME および原試料 (S) について、それぞれ KBr 錠剤法による赤外線吸収スペクトルを測定した。そのスペクトルを Fig. 4 に示した。各吸収帯について、ベースライン法により透過率を求め、錠剤中の各成分 1 g 当りの吸光度 (K) を次式により求め、吸収強度を比較した。

$$\log I_0/I = k \cdot c \cdot d, \quad c = m/A \cdot d$$

$$\log I_0/I = k \cdot m/A = K \cdot m$$

$$\therefore K = \log I_0/I/m$$

ここで $\left\{ \begin{array}{l} \log I_0/I: \text{ベースライン法による吸光度} \\ c: \text{濃度}(\%), \quad d: \text{錠剤の厚さ}(\text{cm}), \quad m: \text{試料量}(\text{g}) \\ A: \text{錠剤面積}(\text{cm}^2) \text{ (錠剤製型器によって一定)} \end{array} \right.$

である。

求めた K の値を Table 6 に示した。

以上にこの K の値を基にして、アルカリ処理 (A)、電解還元処理 (E) の Res, AI, ME の吸収の大小を比較した。

Table 6. Band intensities in infrared spectra of sample, residue and products. (K)

Sample		3400	2920	2860	1700	1600	1460	1120	1030 cm^{-1}	
		OH	C-H _{al}		C=O	C=C	C-H _{al}	C-O, C-O-C		
Lignin	S	478	102	60	102	234	189	312	252	
	E	Res	874	279	185	260	523	456	722	755
		AI	1070	72	35	104	367	182	303	58
		ME	389	128	32	340	298	210	278	29
		Res	334	70	54	41	186	72	179	166
	A	AI	302	72	32	213	250	166	44	18
		ME	500	29	24	449	616	80	34	22
		S	451	239	120	53	386	70		407
E		Res	427	252	163	141	334	69		455
	AI	427	59	44	194	311	35		57	
	ME	347	85	46	553	196	54			
	A	Res	303	144	82	—	213	39		287
AI		327	34	14	99	361	9			
ME		228	243	96	296	264	100			
Sohya coal		S	310	117	91	42	285	63		295
	E	Res	337	112	74	93	368	54		83
		AI	196	26	22	95	91	85		22
		ME	140	256	184	292	119	41		159
		Res	194	113	75	72	152	44		245
	A	AI	168	26	9	170	238	22		
		ME	590	116	119	539	404	134		18

E: Electrolytic reduction, A: Alkaline solution treatment, S: Sample,
Res: Residue, AI: Acidic insoluble, ME: MEK extract.

電解還元処理によって得られた Res, AI, ME の吸収強度をアルカリ処理によって得られたものにそれぞれ比較すると、リグニンの場合、Res では OH の吸収 (3400 cm^{-1})、脂肪族の吸収 ($2920, 2860, 1460\text{ cm}^{-1}$)、C=O の吸収 (1700 cm^{-1}) いずれも大きくなり、AI では OH の吸収が大きく、脂肪族の吸収には差がなく、C=O の吸収は小さくなっている。ME では OH, C=O の吸収が小さく、脂肪族の吸収は殆んど同じである。

十勝亜炭の場合、Res, AI, ME のいずれも、OH, 脂肪族, C=O の吸収は電解還元処理 (E) の方が大きくなっている。

宗谷褐炭の場合、Res では OH, 脂肪族の吸収は殆んど同じであり、C=O の吸収は大きい。AI では OH の吸収は大きい、脂肪族の吸収には差がなく、C=O の吸収は小さい。ME は OH, 脂肪族, C=O いずれの吸収とも小さい。

以上の結果より、アルカリ水溶液中での石炭類の電解還元処理の際に起こる反応は、単純な水素添加反応とはいえない。試料によっては、C=O の吸収が強くなっており、これはエステル分解によるカルボン酸の生成を示すものと考えられる。エステル中のカルボニルの分子吸光係数は、カルボン酸のカルボニルの分子吸光係数よりも小さいために、原試料中のエステルに由来するカルボニルの吸収は認められない。従って、電解還元処理はアルカリ処理よりもエステルの加水分解を促進するといえる。

3-3. 酸不溶物の二次的電解還元処理およびアルカリ処理の結果

リグニン、十勝亜炭の酸不溶物 (AI) についての結果を Table 7 に示した。リグニンでは、アルカリ処理 (A) で 4% 溶解したに過ぎないが、電解還元処理 (E) の場合 44% に溶解率が増加した。十勝亜炭の場合、A で 11%、E では 74% 溶解した。両試料とも電解還元処理を行なうと、著しく溶解率を増加させる。これは電解還元処理を行なうことによって、低分子化が促進されるためと考えられる。

Table 7. Dissolution of acidic insoluble. (1N-NaOH, 55°C, 10hrs)

Sample		Dissolution (%)	Recovered AI (%)	ME (%)
Lignin AI	E	43.6	56.4	—
	A	3.5	96.5	—
Tokachi lignite AI	E	74.3	25.7	24.3
	A	10.9	89.1	3.0

E: Electrolytic reduction, A: Alkaline solution treatment,
AI: Acidic insoluble, ME: MEK extract.

アルカリ処理、電解還元処理の両者の回収した酸不溶物についての赤外線吸収スペクトル (Fig. 5) をみると、吸収帯には差が認められない。しかし 1g 当りの吸光係数 (K) (Table 8) で比較すると、リグニンにおいては、電解還元処理によって脂肪族の吸収の強化は認められないが、十勝亜炭では大きくなっている。一方、カルボニルの吸収はリグニンで小さく、十勝亜炭

Table 8. Band intensities in infrared spectra of acidic insoluble.

Sample		3400	2920	2860	1700	1600	1460	1380	1275	1030
		OH	C-H _{al}		C=O	C=C	C-H _{al}	C-H _{al}	C-O, C-O-C	C-O-C
Lignin AI	E	382	211	124	224	252	284	273	408	251
	A	378	245	154	362	323	329	342	492	139
Tokachi lignite AI	E	294	113	75	241	110	59	132	142	434
	A	309	33	17	97	361	39	151	177	91

E: Electrolytic reduction, A: Alkaline solution treatment, AI: Acidic insoluble.

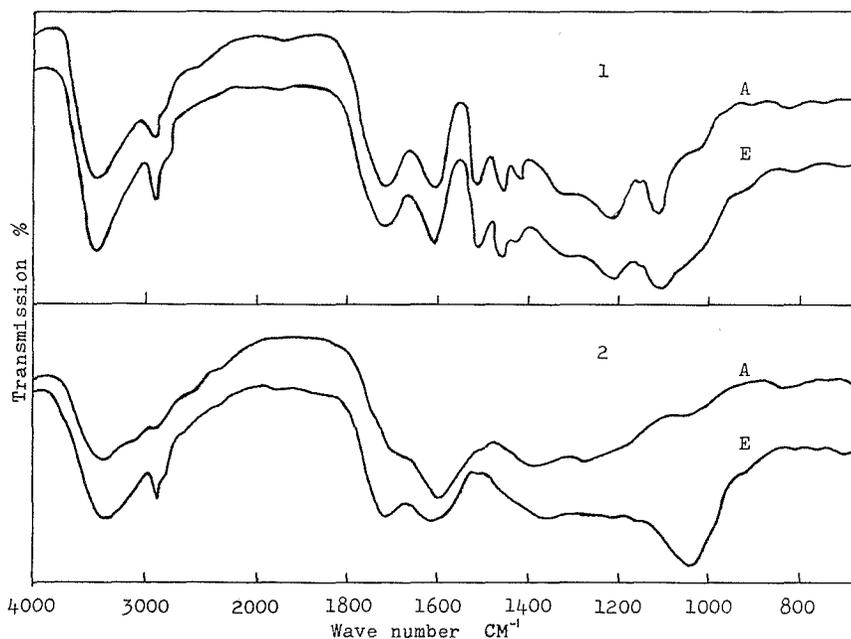


Fig. 5. Infrared spectra of acidic insoluble.

1. Lignin AI, 2. Tokachi lignite AI.

A: Alkaline solution treatment, E: Electrolytic reduction.

で大きくなっている。これらは十勝亜炭、リグニンにおける構造上の差に帰因すると思われる。

4. 総 括

アルカリ水溶液中で、石炭類を電解還元処理を行なうことによって、次の知見が得られた。

- (1) アルカリ水溶液への溶解量をアルカリ処理の場合よりも若干増加させることができる。
- (2) 酸不溶物は電解還元処理によって、酸性溶液に溶解する低分子物質へ変わる。従って、この電解還元処理は一種の解重合反応と考えられる。
- (3) 赤外線吸収スペクトル分析によると、電解還元処理を行なうことによって、常に脂肪族の吸収を増加させるとは限らない。すなわち、電解還元処理の際に起こる反応は、単純な水素添加反応とは限らない。
- (4) 電解還元処理の生成物中には、エステルの加水分解によると考えられるカルボン酸のカルボニルに基づく吸収が強化

されている。従って、電解還元処理は、エステル加水分解を促進するものと考えられる。

本研究の遂行にあたり、種々の有益な御助言をいただいた永山政一教授、牧野和夫助手、横山晋助手に厚く御礼申し上げる。

(昭和38年4月、日本化学会第18年会、昭和40年4月、同20年会、昭和42年7月、同北海道支部大会にて講演)

文 献

- 1) 武谷・伊藤・鈴木・横山：北大工学部研究報告，第35号，129 (昭39).
- 2) 同 上：燃協誌，43, No. 452, 837 (昭39).
- 3) Takeya, Itoh, Suzuki, Yokoyama: *Memoirs of Faculty of Engineering, Hokkaido*. Vol. XI, No. 6, 613 (1965).
- 4) 金井・鈴木・伊藤・武谷：燃協誌，46, No. 476, 859 (昭41).
- 5) 前河・下川・武谷・石井：燃協誌，46, No. 488, 927 (昭42).
- 6) 武谷・石井・前河・吉田：日化会第18年会講演 (昭40).
- 7) Given, P. H., et al.: *Fuel*, 38, 309 (1959).
- 8) Given, P. H., et al.: *ibid*, 39, 463 (1960).
- 9) Fuchs, W., et al.: *Erdöl u. Kohle*, 12, 223, 542, 973 (1959).
- 10) Wender, I., et al.: *Fuel* 37, 126 (1958).