



HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|------------------|---|
| Title | カドミウムY型ゼオライト上でのチオフェンの分解反応および吸着硫化水素の挙動 |
| Author(s) | 杉岡, 正敏; Sugioka, Masatoshi; 青村, 和夫 他 |
| Citation | 北海道大學工学部研究報告, 100, 87-97 |
| Issue Date | 1980-10-31 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/41631 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 100_87-98.pdf |



カドミウム Y 型ゼオライト上でのチオフェンの分解反応 および吸着硫化水素の挙動

杉岡正敏* 青村和夫*
(昭和55年6月30日受理)

Desulfurization of Thiophene over CdY Zeolite and Behavior of Hydrogen Sulfide Adsorbed on CdY Surface

By Masatoshi SUGIOKA and Kazuo AOMURA
(Received June 30, 1980)

Abstract

Cadmium ion exchanged Y zeolite (CdY) showed the activity for the cracking of thiophene at 400°C under a helium stream. The cracking products of thiophene over CdY were mainly hydrogen sulfide and trace amounts of unidentified high boiling hydrocarbon. The activity of CdY in the cracking of thiophene increased with the increase of the pulse number and attained a maximal activity at a certain pulse number and then it gradually decreased. The activity change of CdY against the pulse number corresponded with that of the amount of residual hydrogen sulfide on CdY surface, which was formed in the cracking of thiophene. The initial activity of CdY in the cracking of thiophene was considerably enhanced by the pretreatment with hydrogen sulfide. The i. r. spectra of CdY treated with hydrogen sulfide indicated the formation of new acidic hydroxyl group, i. e., Brönsted acid sites, on CdY surface.

It was concluded that the Brönsted acid sites of CdY surface act as the active sites for the cracking of thiophene. Models of adsorption state and cracking mechanism of thiophene on CdY and the formation of new Brönsted acid sites by the pretreatment with hydrogen sulfide were also proposed.

1. 緒 言

チオフェンの水素化脱硫反応は石油および石炭関連物質の水素化脱硫反応の研究のためのモデル反応として広く研究されている。著者らは先にゼオライト系触媒はチオフェンの水素化脱硫反応に対して極めて高い触媒活性を有していることを見出し、この系の触媒が石油および石炭関連物質の水素化脱硫用触媒としての可能性を有していることを報告した^{1,2)}。しかしながら、ゼオライト系触媒上でのチオフェンの水素化脱硫反応におけるチオフェンの吸着状態および挙動に関しては不明な点が多く、現在のところこの系の触媒上でのチオフェンの水素化脱硫反応機構は明らかにされていない。

そこで著者らは前報³⁾において、ゼオライト系触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応機構を解明するための基礎的研究として、脱カチオンY型ゼオライト(HY)上でのチオフェンの分解反

* 共通講座 工業分析化学第二講座

応を行ったところ、HY は気相に水素が存在しない場合でもチオフェンの分解に対して活性を有していることを見出した。チオフェンはベンゼンと似た化学的性質を有している極めて熱的に安定な化合物であり、チオフェンを熱的に分解するためには約 900°C 以上の温度が必要であるといわれている。したがって、チオフェンを金属以外の触媒で接触的に分解するためには、水素の存在が不可欠であるといわれていた。このように HY がチオフェンの分解に対して水素が存在しない状況下でも活性を有していることが明らかとなったので、前報³⁾ではゼオライト系触媒による水素化脱硫反応の基礎的研究に関連して、チオフェンの分解に対する HY の活性点および分解反応機構に対して詳細に検討した。この結果、HY のチオフェン分解に対する主たる活性点は HY 表面上の酸性水酸基であることが明らかとなり、この酸性水酸基とチオフェン分子との相互作用で形成される化学種が分解反応の中間体となり得るものと考えられた。

本報は前報³⁾に引き続きゼオライト系触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応の基礎的研究として金属イオン交換 Y 型ゼオライトであるカドミウム Y 型ゼオライト (CdY) をとり上げ、CdY 上でのチオフェンの分解反応を行い、チオフェンの分解に対する CdY の活性点および分解反応機構などを検討したものである。さらに、本研究の遂行の途中で CdY に吸着した硫化水素がチオフェンの分解反応を促進するという特異な現象が見いだされたので、この現象の原因に対しても考察を加えた。

2. 実 験

2.1 実験装置および実験方法

前報³⁾と同様にヘリウムをキャリアガスとする通常のパルス反応器を使用した。実験方法も前報³⁾と同様である。なお、本報ではチオフェンの分解反応はすべて反応温度 400°C 、キャリアガス流速 30 ml/min (STP)、チオフェン注入量 $2\mu\text{l}$ の一定条件で行った。チオフェンの分解における CdY の硫化水素による前処理の影響の検討は、市販ポンベ入りの硫化水素を所定量注射器で採取し、ガスクロマトグラフィーの試料注入口より一定量注入して行った。

CdY に吸着したチオフェン、硫化水素およびピリジンの赤外吸収スペクトルの観察は図 1 に示すような加熱排気可能な *in situ* セルを用いて行った。IR スペクトルによる実験方法も前報³⁾と同様である。

2.2 CdY ゼオライト

CdY は既報⁴⁾と同様に NaY ゼオライト (SK-40) のナトリウムイオンを 0.2 mol/l の塩化カドミウム溶液を用いてイオン交換して調製した。なお、CdY のイオン交換率は 75.2% であった。CdY はイオン交換後乾燥し、 500°C で 4 時間空気で焼成し、デシケータ中に保存した。使用に

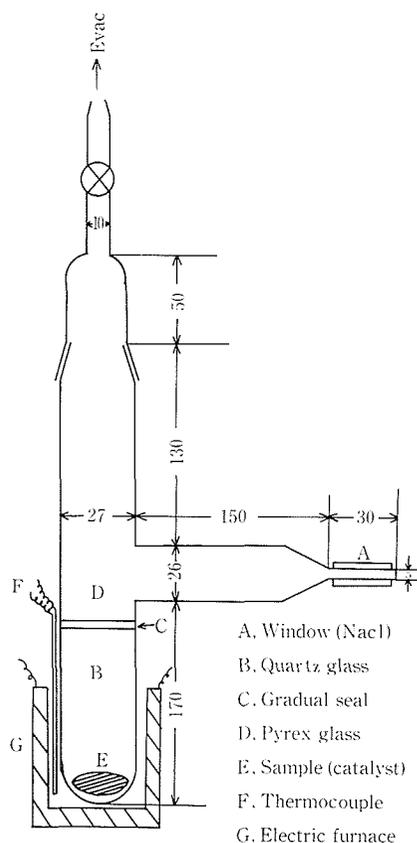


Fig. 1 Infrared spectroscopic cell.

際しては再び反応管中で 450°C で 30 分間ヘリウム気流中で前処理したのち反応に供した。

3. 実験結果と考察

3.1 CdY 上でのチオフェンの分解に対するパルス回数の影響

図 2 の (a) に反応温度 400°C における CdY 上でのチオフェン分解反応のパルス回数とチオフェン分解率との関係を示す。これより, CdY によるチオフェンの分解反応において, 第 1 回目のパルスでのチオフェン分解率は低いが, パルス回数の増加とともに分解率は上昇し, パルス回数 4 ないし 5 回目付近で最大となったのち減少し, 最終的にはゼロになる傾向を示した。このパルス回数に対する分解率の変化は前報³⁾での HY 上でのチオフェンの分解反応の場合とは異っていた。すなわち, 前報³⁾の HY 上でのチオフェンの分解反応では分解率は第 1 回目のパルスで最も高く, パルス回数の増加とともに直線的に低下し, 最終的にゼロとなった。

CdY によるチオフェンの分解反応の生成物は HY の場合と同様に主として硫化水素のみであり, 他の生成物は無視できる程度であった。また使用前の CdY は白色であるが, 使用後は黒変し, 明らかに CdY 表面に炭素質の沈着が観察された。そこで活性がほぼゼロになった CdY を酸素気流中で 500°C, 8 時間焼成すると CdY の活性は再び回復することがわかった。したがって, パルス回数が最大となったのちの活性低下の主たる原因はチオフェンの分解で生じた炭素質が CdY 表面に沈着したためと考えられる。

3.2 CdY に対するピリジン被毒の影響

CdY のどのような種類の活性点がチオフェンの分解に関与しているかを明らかにするために, 使用前の CdY をあらかじめ塩基性物質であるピリジンで被毒してチオフェンの分解を行ったところ, 図 2 の (b) に示すように CdY はパルス回数が増加してもチオフェンの分解に対して活性を示さなかった。つぎにパルス回数に対してチオフェンの分解率が最大となったところで, ピリジンを 2 μ l 注入すると図中の (c) に示すようにチオフェンの分解率は急激に低下し, あらかじめピリジンで被毒した CdY とほぼ同程度の活性となった。これらの結果より, CdY によるチオフェンの分解においては前報³⁾の HY 上での場合と同様に CdY の酸点が活性点となっているものと考えられる。

3.3 パルス回数に対する分解率の変化の原因

図 2 の (a) に示されるように CdY によるチオフェンの分解反応ではパルス回数が少ない領域において, 分解率はパルス回数とともに上昇する傾向にあった。この原因を解明するために, チオフェンの分解で生成した硫化水素の CdY 表面に残留する量をもとめた。結果を図 3 の (b) に示す。この結果より, CdY 表面に残留する硫化水素量はパルス回数の増加とともに増加し,

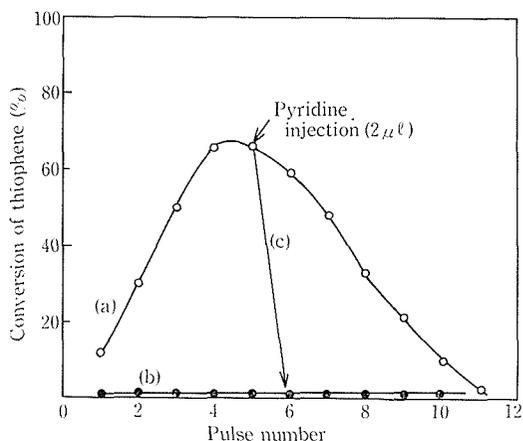


Fig. 2 Activity change of CdY by the pulse number in the cracking of thiophene at 400°C and effect of pyridine poisoning. (a) Fresh CdY (b) CdY pretreated by 2 μ l of pyridine (c) Activity drop of CdY poisoned by pyridine.

パルス回数3回目でその量は最大となり4回目のパルス回数ではチオフェンの分解率も最大となる。その後はパルス回数の増加とともに CdY 表面へ残留する硫化水素量も減少し、それとともにチオフェンの分解率も低下している。

この現象は CdY 表面上で分解したチオフェンより生成した硫化水素の一部が CdY 表面に残留し、CdY 表面と何んらかの相互作用をしてチオフェンの分解に有効なある種の活性点を形成し、チオフェンの分解反応を促進していることを示唆している。

3.4 CdY の硫化水素による前処理効果

3.3 で CdY によるチオフェンの分解反応の初期において、パルス回数に対して分解率が増加するのはチオフェンの分解で生成した硫化水素の一部が CdY 表面に残留してある種の活性点を形成し、チオフェンの分解反応を促進するものと考えられた。そこで、もしこの仮説が正しければ、CdY を硫化水素で前処理してチオフェンの分解反応を行えば反応初期より高い分解活性を示すことが期待される。そこで、CdY をあらかじめ硫化水素 2 cc で前処理してチオフェンの分解反応を行うと、図 3 の (c) に示すように予想通り第 1 回目のパルスにおいても高い分解活性を示すことがわかった。この結果より未処理の CdY でチオフェンの分解を行った場合、パルス回数の増加とともにチオフェンの分解率が増加するのはチオフェンの分解で生成した硫化水素の一部が CdY 表面に残留し、チオフェンの分解に有効な活性点を形成するという仮説が実証されたことになる。なお、硫化水素と類似の分子構造を有する水で CdY を前処理した場合には初期活性が未処理のものよりいくぶん高くなるが、硫化水素での処理の場合のように著しい初期活性の増加は観察されなかった。

3.5 硫化水素による前処理条件の影響

CdY を硫化水素で前処理するとチオフェンの分解に対する初期活性は著しく増加することが明らかとなった。しかしながら、CdY に対して硫化水素が可逆的、不可逆的のいずれで吸着するのか、あるいは硫化水素の処理量を変えるとチオフェンの分解率がどのように変化するのか、などの前処理条件の影響については不明である。そこでチオフェンの分解率に及ぼす硫化水素の注入量および硫化水素を注入後チオフェン分解を開始するまでの時間（放置時間とよぶ）などの前処理条件の影響を検討した。結果を図 4.5 に示す。この結果硫化水素の注入量の影響については約 0.2 cc 以上の硫化水素を CdY に注入するとチオフェンの分解率はほぼ一定となった。このことは約 0.2 cc 以上の硫化水素の注入量では、CdY 表面に吸着される硫化水素の量は飽和に達することを示しているものと考えられる。また CdY を硫化水素で処理した場合の放置時間の影響では、硫化水素注入後約 5 分から 20 分の間では放置時間の増加とともに分解率はわずかに低下するが、その後は放置時間が増加しても分解率はあまり変化しなかった。これは CdY の表面に吸着した硫化水素の大部分は CdY 表面に不可逆的に吸着して、キャリアガスであるヘリ

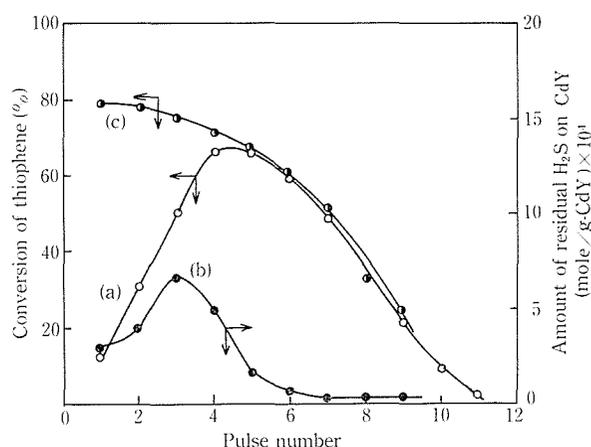


Fig. 3 Activity change of CdY and amount of residual H₂S on CdY in the cracking of thiophene at 400°C. CdY wt. = 20 mg, Thiophene Inject. = 2 μ l. (a): Conversion of thiophene over fresh CdY. (b): Amount of residual H₂S on CdY surface. (c): Conversion of thiophene over CdY pretreated with 2 cc of H₂S at 400°C.

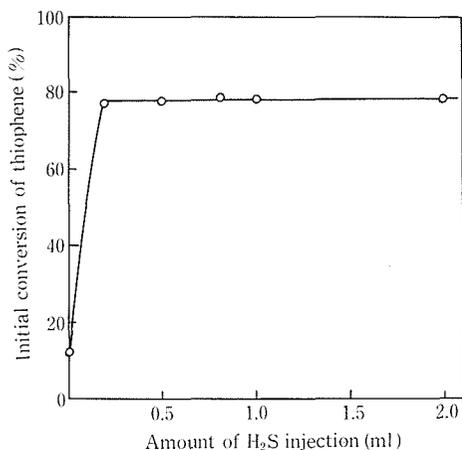


Fig. 4 Effect of the amount of H₂S injection on the activity of thiophene cracking at 400°C.
CdY wt. = 20 mg, Pretreatment temperature of CdY = 400°C.

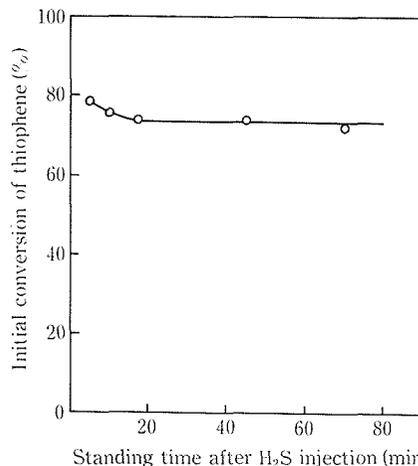


Fig. 5 Effect of standing time of CdY in He stream after H₂S injection at 400°C.
CdY wt. = 20 mg, Amount of H₂S injection = 2 ml.

ウムによっても容易に洗い流されないことを示している。すなわち、硫化水素は CdY 表面と相互作用をして不可逆的に吸着し、チオフェンの分解に有効なある種の活性点を形成するものと考えられる。

3.6 クメンの分解に対する CdY の硫化水素による前処理の影響

CdY によるチオフェンの分解では分解反応で生成した硫化水素の一部が CdY 表面に不可逆的に吸着して、チオフェンの分解反応を促進するようなある種の活性点を形成することが明らかとなった。しかしながら、CdY 表面に吸着した硫化水素はどのような機構で新たな活性点を形成し、チオフェンの分解反応を促進させるかは不明である。CdY によるチオフェンの分解に対する吸着硫化水素の反応促進効果の機構としては、

- (i) CdY を硫化水素で前処理すると CdY 表面で硫化水素が分解し、CdY 中のカドミウムイオンが硫化されて硫化カドミウムに変化するため、
- (ii) CdY 表面に吸着した硫化水素の一部が解離し、硫化水素の水素原子がプロトン酸点として作用するため、

などが考えられる。

そこで (i) の可能性を検討するために、硫化水素での処理後の CdY の X 線解析を行ったが、硫化カドミウム (CdS) に帰属される回析ピークは得られなかった。したがって (i) の可能性は否定された。つぎに (ii) の可能性を検討するために、一般に固

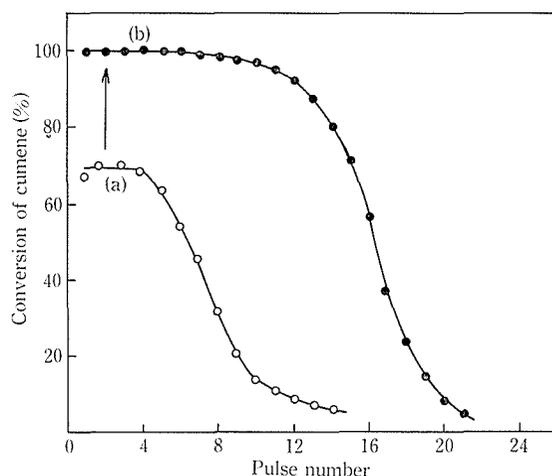


Fig. 6 Effect of the pretreatment with H₂S on the activity of CdY in the cracking of cumene at 400°C.

CdY wt. = 10 mg, Cumene Inject. = 2 μ l.
(a) Fresh CdY (b) CdY pretreated by 2 cc of H₂S.

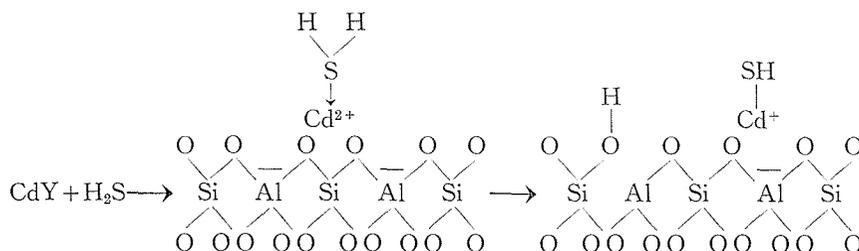
体酸触媒の Brönsted 酸点上で進行すると言われているクメンの分解反応を硫化水素での処理前後の CdY を用いて行った。結果を図6に示す。この結果、未処理の CdY もクメンの分解に対してある程度の活性を示したが、あらかじめ硫化水素 2 cc で前処理された CdY のクメンの分解活性は未処理の CdY よりも著しく向上し、クメンは100%分解した。

クメンの分解反応は先にも述べたように固体酸触媒の Brönsted 酸点で進行すると言われているので、硫化水素で CdY を前処理するとクメンの分解に対して活性が向上するのは、CdY に吸着した硫化水素が CdY 表面と相互作用をして新たな Brönsted 酸点を形成するためと考えられる。

3.7 CdY 表面に吸着した硫化水素の赤外吸収スペクトル

CdY を硫化水素で前処理するとチオフェンの分解活性が著しく上昇するのは、CdY 表面に吸着した硫化水素が CdY と相互作用をして新たな Brönsted 酸点を形成するためと考えられた。このことをさらに確かめるために CdY に吸着した硫化水素の赤外吸収スペクトルを観察した。結果を図7に示す。図中のスペクトル (a) は CdY のバックグラウンドであり、これによると 3640 cm^{-1} と 3540 cm^{-1} に表面水酸基に基づく吸収が観察されたが、 3540 cm^{-1} における吸収は小さい。Ward⁹⁾は Brönsted 酸として作用するゼオライト触媒では 3640 cm^{-1} と 3540 cm^{-1} の位置に酸性を示す表面水酸基の吸収が観察されると報告している。したがって、未処理の CdY がクメンの分解に対して活性を示すのは 3640 cm^{-1} および 3540 cm^{-1} の表面水酸基が Brönsted 酸点として作用しているためである。スペクトル (c) は未処理の CdY に 250°C で硫化水素を30分間吸着させ、室温で1時間排気したのちのものである。この結果、 3640 cm^{-1} の吸収は大きな変化を示さないが、 3540 cm^{-1} の吸収は大きく増加した。また 2540 cm^{-1} には硫化水素のメルカプト基 ($-\text{SH}$) の伸縮振動に基づく新しい吸収が観察された。このことは CdY のカドミウムイオンに吸着した硫化水素はゼオライト表面と相互作用して新たに酸性を有する表面水酸基を形成することを示している。

このことをさらに確かめるために、未処理の CdY および硫化水素を前吸着させた CdY にピリジンを吸着させ、その IR スペクトルを観察することにより新たな Brönsted 酸点の生成の有無を検討した。結果を図8に示す。図中の (a) は未処理の CdY にピリジンを吸着させた場合のスペクトルであるが、 1440 cm^{-1} に CdY 表面の Lewis 酸点に吸着した配位結合ピリジン (LPy) に基づく吸収が大きく現われるが、Brönsted 酸点に吸着したピリジニウムイオン (BPy) に基づく吸収は 1545 cm^{-1} に小さく現われている。このことは未処理の CdY の表面酸性質はほとんどが Lewis 酸点に基づくものであり、Brönsted 酸点に基づくものは少ないことを示している。つぎにこのような表面性質を有する CdY に 250°C で硫化水素を吸着させ、室温で1時間排気したのちピリジンを吸着させた場合のスペクトルを (b) に示す。この結果、Lewis 酸点に基づく 1440 cm^{-1} の吸収強度はほとんど変化しないが、 1545 cm^{-1} の Brönsted 酸点に基づく吸収強度は大きく増加した。このことは CdY に吸着した硫化水素は以下に示すような機構で CdY 表面



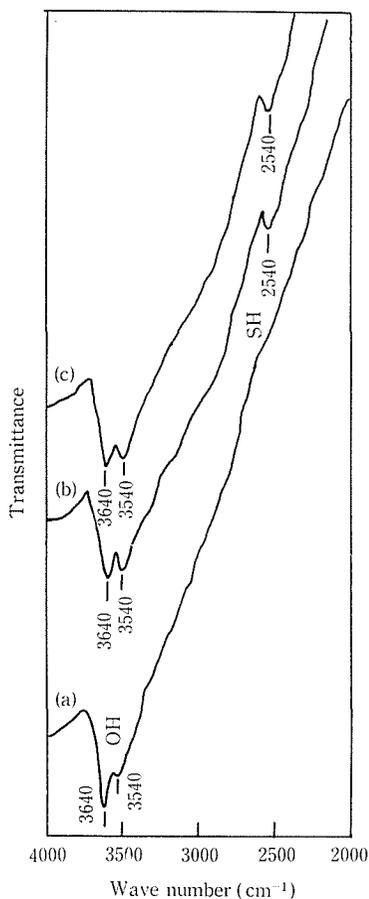


Fig. 7 The IR spectra of H_2S adsorbed on CdY

- (a) Background after evacuation at 250°C for 2 hr.
- (b) Exposed to 10 cm Hg H_2S at 250°C for 30 min and gas was trapped by liquid nitrogen.
- (c) After evacuation at room temperature for 1 hr.

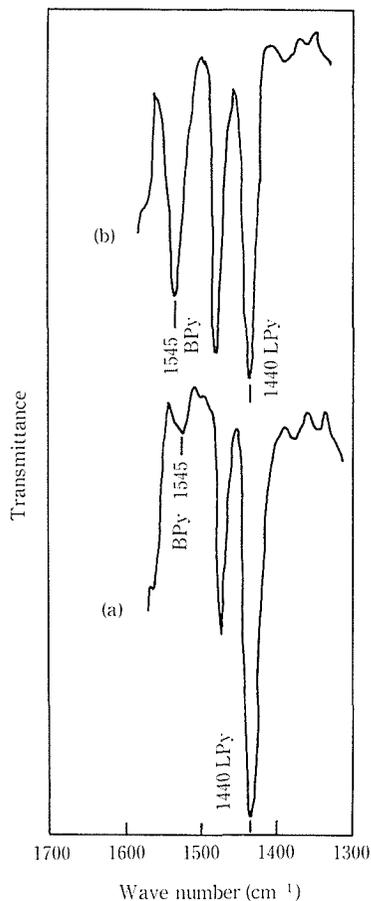


Fig. 8 The IR spectra of pyridine adsorbed on CdY with and without preadsorption of H_2S .

- (a) Exposed to 2 cmHg pyridine at a room temperature for 30 min, then evacuated at the same temperature for 1 hr.
- (b) After adsorption of H_2S following the same procedure as that in Fig. 7, exposed to 2 cmHg pyridine at room temperature for 30 min, then evacuated at the same temperature for 1 hr.

と相互作用をして、Brönsted 酸点として作用する新たな表面水酸基を形成するものと結論される。

したがって、硫化水素で処理された CdY によるチオフェンの分解反応ではこのような機構により CdY 表面に新たに生成した表面水酸基すなわち Brönsted 酸点が活性点となり、チオフェンの分解反応は著しく促進されるものと考えられる。

3.8 CdY 表面に吸着したチオフェンの赤外吸収スペクトル

CdY 上でのチオフェンの分解反応は CdY 表面上の酸性水酸基, すなわち Brønsted 酸点が活性点となって進行するものと考えられた。しかしながら, CdY 表面の Brønsted 酸点とチオフェンとがどのような相互作用をして分解反応が進行するかは不明である。そこで CdY 上でのチオフェンの分解反応の機構に関してのより詳細な知見を得るために, CdY 表面上に吸着したチオ

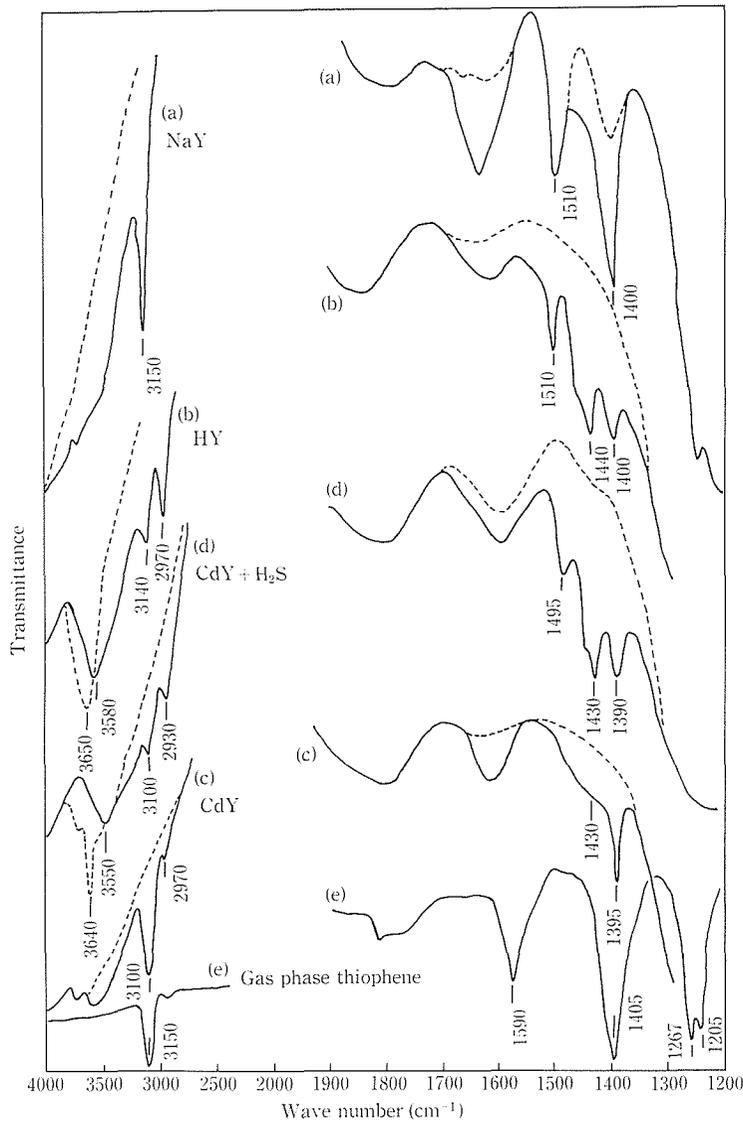


Fig. 9 IR spectra of thiophene adsorbed on CdY and other zeolites.

a) NaY b) HY c) CdY d) CdY pretreated by H₂S at 450°C. e) Gas phase thiophene. Dotted lines are background of zeolites evacuated at 500°C for 4 hr. Adsorption of thiophene was carried out at room temperature followed by evacuation at room temperature for 0.5 hr.

フェンの赤外吸収スペクトルを観察した。結果を図9に示す。参考のためにチオフェンの分解に不活性な NaY および前報³⁾でチオフェンの分解に対して高い活性を示した HY 上に吸着したチオフェンの IR スペクトルも同時に示した。なお、図中の破線はそれぞれのゼオライトのバックグラウンドを示し、気相のチオフェンのスペクトルを (e) に示した。

NaY に吸着したチオフェンの IR スペクトル (スペクトル (a)) では気相のチオフェンのスペクトル (e) で観察された不飽和な CH 基 ($-\text{CH}=\text{}$) の吸収が 3150 と 1400 cm^{-1} に観察された。しかしながら、 1590 cm^{-1} に気相のチオフェンでは観察された CH 基の面外変角振動³⁾は NaY 上の吸着チオフェンでは観察されなかった。この CH 基の面外変角振動が吸着チオフェンでは観察されないという現象は HY, CoY¹⁾ などの他のゼオライト上でも同様であり、このことはチオフェンはゼオライト表面に対して平面状で吸着することを示唆しているものと考えられる。さらに NaY にチオフェンを吸着させると $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ の水酸基領域の吸収がブロードになり、チオフェン分子の水素原子と NaY 表面の酸素アニオンとが相互作用をして水素結合した水酸基が生成するものと考えられる。いずれにしても NaY 上に吸着したチオフェンの IR スペクトルは気相のチオフェンのスペクトルに極めて類似しているため、チオフェンは NaY 表面にチオフェン分子の構造を保ったまま弱く吸収しているものと考えられる。

一方、CdY 上においても NaY の場合とほぼ同様な吸着チオフェンのスペクトルが得られたが、NaY 上では観察されなかった飽和の CH 基 ($-\text{CH}_2-$) に基づく小さな吸収が 2970 cm^{-1} と 1450 cm^{-1} 付近に観察された。このことは CdY にチオフェンを吸着させると前報³⁾の HY 上での場合と同様に室温においてもチオフェンの一部が分解して飽和の CH 基の重合体 ($-\text{CH}_2-$)_n が CdY 表面に生成することを示している。さらに CdY に硫化水素を前吸着させたのちチオフェンを吸着させると、 1430 cm^{-1} の飽和の CH 基の吸収が大きくなり、スペクトル (b) で示され

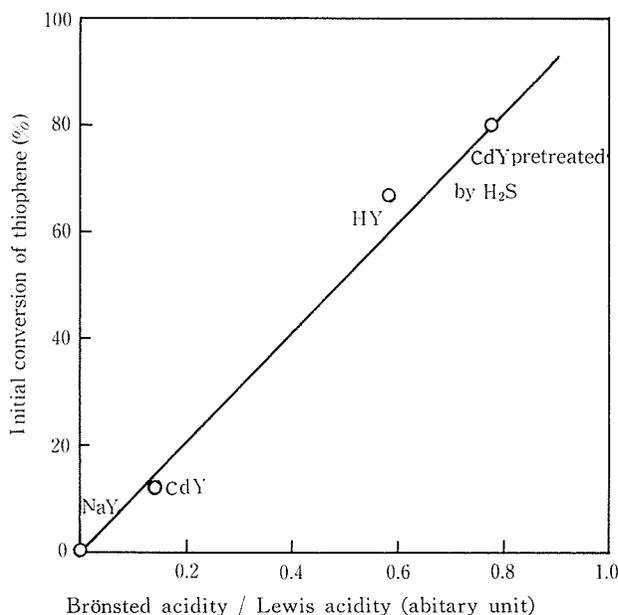
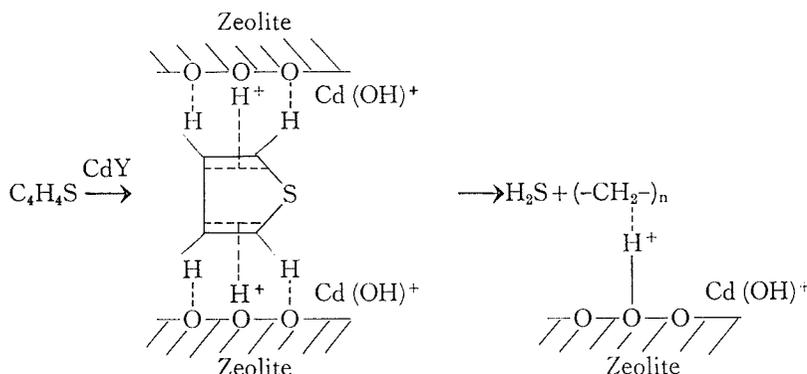


Fig. 10 Relationship between Brønsted acidity/Lewis acidity of zeolites and the initial conversion of thiophene at 400°C . Ratio of Brønsted acidity to Lewis acidity was determined by the IR spectra of pyridine adsorbed on zeolites.

る HY に吸着したチオフェンのスペクトルとはほぼ同様なものが観察された。また CdY および硫化水素で前処理された CdY 表面で見られる 3650 cm^{-1} 付近の酸性水酸基はチオフェン吸着後低波数側にシフトし、明らかにこの水酸基はチオフェン分子と相互作用したことを示している。したがって、CdY および硫化水素で処理された CdY によるチオフェンの分解反応では、チオフェンは CdY の表面の Brönsted 酸点と優先的に相互作用をして吸着し、前報⁹⁾の HY 上での場合とはほぼ同様なつぎの機構に従って分解反応が進行するものと考えられる。



ここで生成した硫化水素は 3.7 で示した機構に従って新たな Brönsted 酸点を形成して分解反応を促進する。しかしチオフェンの分解で生成した CH 基の重合体 (-CH₂)_n は Brönsted 酸点を被毒し、図 1 の (a) に示したパルス回数 4 ないし 5 回目以降の活性低下の原因となっているものと考えられる。

このように、CdY をも含めたゼオライト上でのチオフェンの分解反応はゼオライト表面の酸性水酸基すなわち Brönsted 酸点が活性点となっているものと結論される。このことは種々のゼオライト表面上の Brönsted 酸量と Lewis 酸量の割合をピリジン吸着の IR スペクトル法でもとめ、それぞれのゼオライトによるチオフェンの分解率との関係を調べてみると、図 10 に示すように NaY を原点とする直線関係が得られたことからも支持されるものと考えられる。

4. 結 言

CdY ゼオライトはヘリウム気流中においても前報⁹⁾の HY と同様にチオフェンの分解に活性を有しており、主生成物として硫化水素を生成することが明らかとなった。反応初期における CdY のチオフェン分解活性は比較的低いが、パルス回数の増加とともに分解活性は上昇し、あるパルス回数で最大となったのち減少した。このパルス回数に対する CdY の活性変化に対して詳細に検討したところ、活性変化の原因はチオフェンの分解で生成した硫化水素の一部が CdY 表面に残留し、CdY 表面と相互作用をして Brönsted 酸点として作用する表面水酸基を新たに形成するためであることが明らかになった。したがって、CdY によるチオフェンの分解反応には CdY 表面の酸性水酸基が活性点となっていることがわかったので、この表面水酸基の関与したチオフェンの分解反応機構を考察した。

さらに、本研究では CdY に吸着した硫化水素はチオフェンおよびクメンの分解反応を促進するという現象も見い出されたが、この吸着硫化水素の特異な反応促進効果はその後詳細に検討され、「固体触媒に対する硫化水素の活性促進効果に関する研究」として新たな発展をしている⁶⁻⁹⁾。この研究の詳細については別な機会に報告する予定である¹⁰⁾。

引用文献

- 1) M. Sugioka, T. Kamanaka, K. Aomura, Preprint of Symposium on "Advanced in Petroleum Processing", Joint Meeting of the American Chemical Society and Chemical Society of Japan, Honolulu, April (1979).
- 2) M. Sugioka, K. Aomura, Preprint of Symposium on "Novel Methods of Metal and Heteroatom Removal", 179th American Chemical Society National Meeting, Houston, March (1980).
- 3) M. Sugioka, K. Aomura, Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, No. 99, 79 (1980).
- 4) M. Sugioka, K. Aomura, Bulletin of the Japan Petroleum Institute, 17 (1), 51 (1975).
- 5) J. W. Ward, J. Catalysis, 9, 225 (1967).
- 6) M. Sugioka, T. Hosotsubo, K. Aomura, J. Chemical Society, Chemical Communications, (2), 54 (1976).
- 7) 細坪富守, 杉岡正敏, 真田雄三, 青村和夫, 日本化学会誌, No. 1, 28 (1979).
- 8) 細坪富守, 杉岡正敏, 真田雄三, 青村和夫, 石油学会誌, 32 (3), 189 (1980).
- 9) 細坪富守, 杉岡正敏, 真田雄三, 青村和夫, 日本化学会誌, No. 6, 797 (1980).
- 10) T. Hosotsubo, M. Sugioka, K. Aomura, Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, No. 102 (1981). 印刷中.