



Title	石炭液化油オイル成分の脱水素反応によるヒドロ芳香族構造に関する研究
Author(s)	横山, 晋; Yokoyama, Susumu; 金子, 雅仁 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 162, 9-20
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42329
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_9-20.pdf



石炭液化油オイル成分の脱水素反応による ヒドロ芳香族構造に関する研究

横山 晋 金子 雅仁
佐藤 正昭 真田 雄三

(平成 4 年 9 月 18 日受理)

Hydroaromatic Ring Structure of Coal Hydrogenation Oil by Means of Dehydrogenation and HPLC-GC-LV MS

Susumu YOKOYAMA, Masahito KANEKO,
Masaaki SATOU and Yuzo SANADA

(Received September 18, 1992)

Abstract

Coal hydrogenation liquid consists of various aromatic ring and naphthenic ring structure condensed to their aromatic ring (hydroaromatic ring) designated as compound type. The chemical structures of these compound types were investigated by HPLC-GC-LV MS to estimate the number of aromatic and naphthenic ring and a representation method for their structural results was proposed. However, the absolute chemical structure of hydroaromatic species can not be elucidated because mass analysis is difficult to distinguish among isomers which have identical molecular weight but different ring structures.

In this study, dehydrogenation reaction were performed on various compound classes separated by amine column HPLC for SRC-II oil and the hydroaromatic compounds were converted to the corresponding polyaromatic compounds which were analysed by means of GC-LV MS. Species of hydroaromatic ring types consisting of five and six member naphthene ring were clarified.

1. ま え が き

石炭の高圧水素化分解反応による生成油オイル分(n-ヘキサン可溶分)について、これまで色々な構造解析法が開発されて、構成成分の化学構造が究明されてきた。これより、石炭水添生成油は芳香族化合物が主要成分として構成されており、種々の芳香環にアルキル基および含酸素官能基の多様な置換構造のために極めて複雑な混合成分からなることが分かった^{1, 2)}。一方、石炭の化学構造について、1959年、Lahiri ら³⁾は石炭を硫黄と共に加熱すると、石炭構造のヒドロ芳香族の

ナフテン環部分で脱水素されて硫化水素が発生することを見だし、ナフテン環構造の存在を初めて示唆した。石炭の熱分解反応において、このナフテン環の水素が生成ラジカルへ付加して安定化させるのに重要な働きを担っている事が分かった。Curtis ら⁴⁾は石炭のこの水素供与能を、ナフテン環の脱水素反応による生成水素量から評価している。最近、同様な評価を行うために、アントラセンを水素授与体に用いた簡便法が報告されている⁵⁾。

石炭水添生成油のオイル分にヒドロ芳香族環構造を含む事は、上述の石炭構造からも示唆されるものであり、且つ水素化反応による芳香族環の飽和も平行して起きているものと考えられる。石炭水添液化油のナフテン環構造について、大内ら⁶⁾は元素分析および¹H-NMR スペクトルの結果から全環数 R と芳香環数 Ra を求め、これよりナフテン環数 Rn を $R_n = R - R_a$ によって間接的に求めた。この結果、構造単位の構成にナフテン環が重要な部分を占めることを示した。

石炭の水素化分解反応においても、溶剤の水素供与能は石炭高分子の分解による低分子ラジカルの安定化のために重要であり、溶剤の効果を表す大切な指標である。これはヒドロ芳香族のナフテン環水素が脱水素されて同様な働きをする。この溶剤効果を表す水素供与能として、¹³C-⁷⁾、¹H-NMR スペクトル^{8, 9)}によってヒドロ芳香族環のナフテン環炭素、水素を測定して、評価する方法が提出されている。これはナフテン環構造の炭素数、水素数を平均的に解析するものである。これに対して、HPLC-LV MS 法は液化油を飽和炭化水素、1, 2, 3 環、多環芳香族、極性化合物の各フラクション (化合物クラスと称す) 毎に分別し、この分子イオンの質量 (MS) スペクトルから芳香環-ナフテン環 (化合物タイプと称する) 数を解析するものである¹⁰⁾。これより、芳香環及びヒドロ芳香環の環分布及び化合物タイプ同族体の分子量分布として、より詳細な化学構造を評価する事ができる。

HPLC-LV MS 法によって、石炭水添液化オイル分の化合物タイプ及びこの同族体の構造解析を行った結果、ヒドロ芳香族構造が重要な構造要素である事が分かった¹¹⁾。しかし、この解析によって求められる知見は芳香環-ナフテン環の各環数であり、環構造や5員環、6員環ナフテンの識別などの異性体についての知見は殆ど与えない。そこで本研究では脱水素反応と HPLC-LV MS 解析法を組み合わせる事によって、液化油のヒドロ芳香族環構造の解明を試みた。

2. 実 験

2.1 試料

The Pittsburg & Midway Coal Mining Co. における、Solvent Refined Coal (溶剤精製炭: SRC-II) パイロットプラントで製造された SRC-II 生成油の重質留分 (bp. 288-454°C) である。元素分析値; C : 90.0, H : 7.8, N : 1.1, S : 0.5, O : 0.5 (差) (wt. %)。

2.2 HPLC-GC-LV MS 法による構造解析

山村化学社製 NH₂ カラム (I. D. 20mm) を装着した HPLC によって、芳香族環数毎に Fr-P (飽和炭化水素), M (1 環芳香族類), D1 (ナフタレン型 2 環芳香族類), D2 (ビフェニール型 2 環芳香族類), T1 (3 環芳香族類), T2 (多環芳香族類) 及び PP (極性化合物) の各化合物クラスに分別した。Fr-M, D1, D2, T1, T2 について日立製 M-52 型 GC-MS で低電圧イオン化法 (LV: 10eV) の質量分析を行った。GC 部には SE-52 FS-WCOT カラム 50m を用い、初温 100°C から 240°C まで 3°C/min. で昇温させ、繰り返し掃引で質量スペクトルを得た。得られた全スペクトルデータは MS 専用の日立 002B 及び M003 型電算機、これとオンラインで接続したパーソナルコンピュータで処理して、最終的に Z 数分子イオンスペクトルとして整理した。

2.3 モデル化合物の脱水素反応

ヒドロ芳香族モデル化合物として、テトラリン、1, 2, 3, 4, 9, 10, 4a, 9a オクタヒドロアントラセン (6員環ナフテン), アセナフテン, フルオレン (5員環ナフテン) を混合比1:0.22:0.26:0.24の割合で調製して、モデル化合物とした。脱水素触媒は Pd-CaCO₃ (Aldrich 社) である。

モデル化合物とほぼ同量の触媒を内容積20ml のオートクレーブに充填し、窒素で置換、常圧とした。反応温度を350°C, 370°C, 390°C, 410°Cの各々で4時間反応させた。反応内容物をクロロホルムで抽出し、濾過、溶剤を留去させた後、GC-MS 分析を行った。

2.4 各化合物クラスの脱水素反応

HPLC 分別フラクションの Fr-M, D1, D2 の20-950mg とほぼ同量の Pd-CaCO₃ 触媒を加えて、モデル化合物の場合と同様な操作で脱水素反応を行った。但し反応温度は410°Cである。反応内容物は同様な処理によって生成物を得、GC-MS 分析を行った。更に、必要に応じて脱水素反応を繰り返した。

3. 結果と考察

3.1 化合物タイプの分布

HPLC-LV MS による構造解析法は芳香環及びこれにナフテン環の付いたヒドロ芳香環を表す「化合物タイプ」の解析であり、Z 数によって与えられる。この Z 数は分子の示性式 C_nH_{2n+Z} によって表せられる値で水素の不足数に相当する。分子量とは Mw=14n+Z の関係がある。また、芳香族炭素数 Ca, 芳香環とナフテン環を合わせた全環数 R と Z=2-(Ca+2R) で表される。

アミンカラムの HPLC によって、芳香環数毎の Fr-P (Ca=0), Fr-M (Ca=6), Fr-D1 (Ca=10), Fr-D2 (Ca=12), Fr-T (Ca>14) の各化合物クラスフラクションに分別されるので、Z 数の最大が限定される。更に上式の二つを満足させる真の Z 数が定まり、化合物タイプが決定できる¹²⁾。

HPLC による化合物クラスフラクションの収率は、Fr-P: 3.5, M: 3.5, D1: 19.7, D2: 7.3, T: 28.4, PP: 21.3 wt% である。図 1 は SRC-II 各化合物クラスについて、HPLC-LV MS による化合物タイプの分布である。各化合物クラス毎の芳香族環化合物 (ベンゼン類 (Fr-M, Z=-6), ナフタレン類 (Fr-D1, Z=-12), フェナントレン類 (Fr-T1, Z=-18), ピレン類 (Fr-T2, Z=-22)) の含有割合は、環数が多くなる程大きくなる傾向がある。言い替えば芳香環数の少ない程その芳香環に付くナフテン環数の分布が広くなり、ヒドロ芳香族化合物の含有割合も大きくなる傾向が認められる。

3.2 ヒドロ芳香族モデル化合物の脱水素反応

図 2 はヒドロ芳香族モデル化合物及び反応温度410°Cにおける脱水素生成物の Z 数分子イオンスペクトルである。これよりヒドロ芳香族化合物の脱水素による化合物タイプの変化、並びに変化量が解析できる。図 3 は各反応温度における生成物分布の変化である。(M-I) の反応は350°Cでテトラリン (M-1) の 42% (モル数) がナフタレン (M-2) に変化するが、410°Cでも最大60%で大きく変わらない。反応 (M-II) のオクタヒドロ体 (M-3) よりテトラヒドロ体 (M-4) への脱水素は 350°Cで顕著に進行するが、更にアントラセン (M-5) への脱水素は390°C以上でなければ進行しない。9,10ジヒドロ体 (M-6) 経由の反応は僅かに起こる。これに対して、5員環ナフテンのアセナフテン (M-7), フルオレン (M-8) は反応しない。

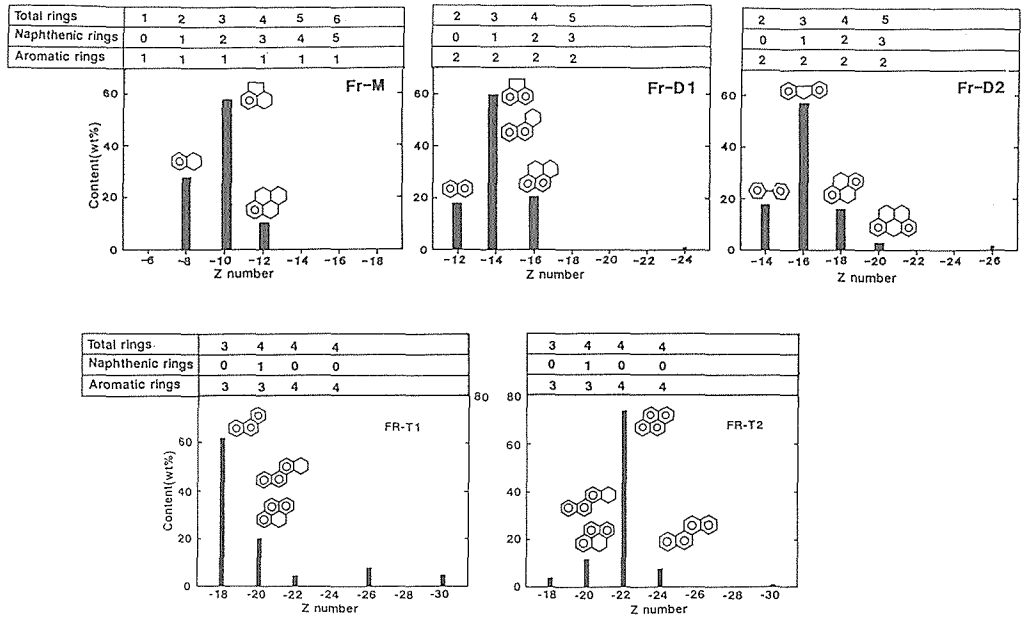


図1 各化合物クラス中の化合物タイプの分布

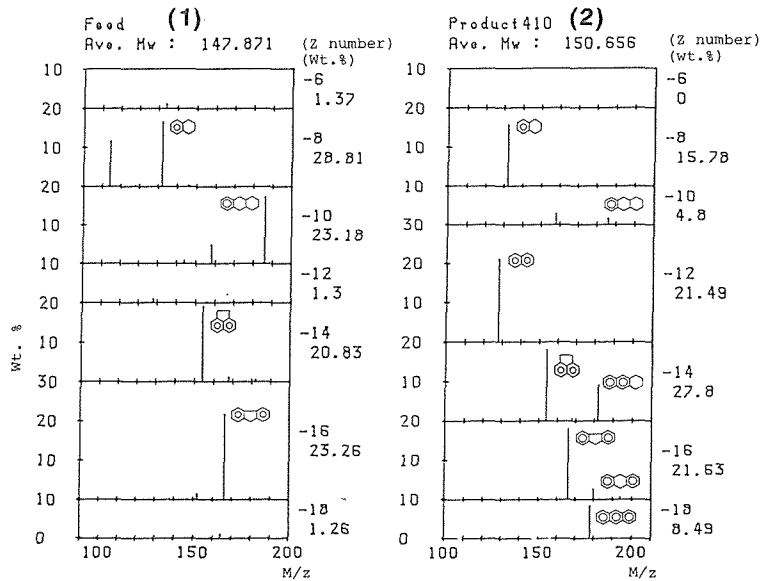


図2 ヒドロ芳香族モデル化合物(1)及びこの脱水素反応生成物(2)のZ数分子イオンスペクトル

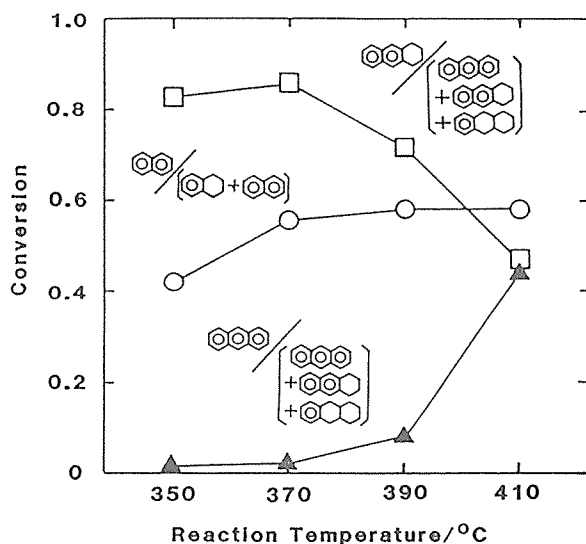
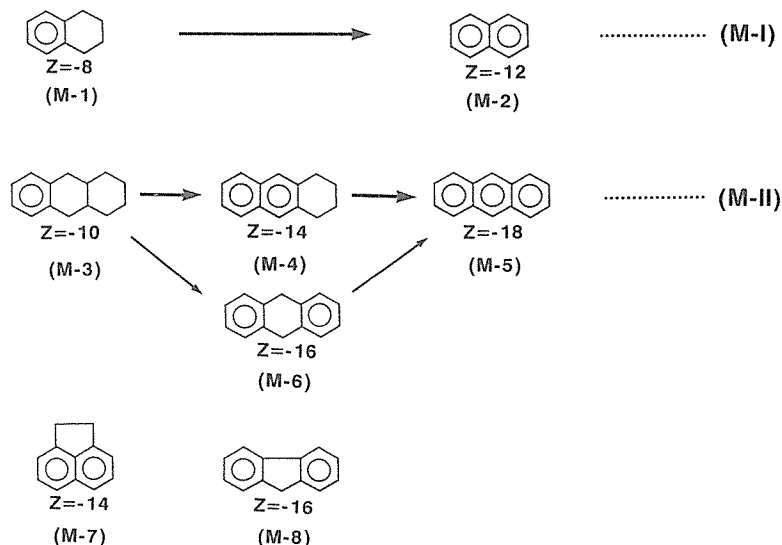


図3 ヒドロ芳香族モデル化合物の脱水素反応における反応温度による生成物分布



芳香族環に直接隣接するナフテン環はほぼ390°C迄で容易に脱水素が進行するが、更に隔たったナフテン環の脱水素反応は410°C以上の条件を要する。テトラリンからナフタレンへの脱水素がこの温度でほぼ平衡である事から、テトラヒドロアントラセン (M-4) からアントラセンへの脱水素反応も平衡反応が考えられる。(M-I), (M-II) 反応によって生成した水素による水素化反応が逆反応として考えられる。モデル化合物の反応結果から、SRC-II の脱水素反応を410°Cで行い、脱水素反応を完全に行わせるために繰り返し反応を行った。

3.3 化合物クラスの脱水素反応

脱水素生成物の芳香族環構造から出発試料のヒドロ芳香環形態が決められる。しかし、ヒドロ芳香族環の全環数が同じであるが、環を形成する芳香環数、ナフテン環数の異なる化合物タイプ

Reactants			Products		
Compo class	Z numb	Hydroaromatics	Aromatics and Hydroaromatics	Z numb	Compo class
Fr-M	-8	→ (i)	-12	Fr-D1
			Unreactive	-8	Fr-M
	-10	→ (ii)	-18	Fr-T
		→ (iii)	-18	Fr-T
		 (iv)	-14	Fr-D1
		 (v)	-14	Fr-D1
		 (vi)	-16	Fr-D2
			Unreactive	-10	Fr-M
	-12	 (vii)	-16	Fr-D1
		 (viii)	-20	Fr-T
Fr-D1	-14	→ (ix)	-18	Fr-T
			Unreactive	-14	Fr-D1
	-16	 (x)	-20	Fr-T
		 (xi)	-22	Fr-T
			Unreactive	-16	Fr-D1
Fr-D2	-16	 (xii)	-18	Fr-T
			Unreactive	-16	Fr-D2
	-18	 (xiii)	-22	Fr-T
		 (xiv)	-20	Fr-T
			Unreactive	-18	Fr-D2
Fr-T	-20	 (xv)	-24	Fr-T
		 (xvi)	-22	Fr-T
			Unreactive	-20	Fr-T

表1 ヒドロ芳香族化合物とこの脱水素反応生成物

が共存する。この場合、脱水素生成物は同じ環系体を持った芳香族化合物となり、出発試料のヒドロ芳香環形態の違いとして判別が難しい(表1参照。例えば反応(II), (IX), (XII))。

HPLCで分離した化合物クラスフラクションを脱水素試料として用いると、この問題点はかなり改善される。即ち、Fr-Mではベンゼン環にナフテン環(6員環)数を加えた全環数に相当した芳香族化合物が脱水素反応によって生成する事になる。従って、芳香族化合物の分布から出発試料のヒドロ芳香環の環構造が決定される。表1は各化合物クラス毎に脱水素反応前後の環構造の関係を示した。5員環ナフテン構造を持つヒドロ芳香族は、モデル化合物の結果から脱水素されないものと見なせる。

3.3.1 1環芳香族類

1環芳香族類, Fr-M, の脱水素反応並びに反応生成物の分析の実験手順を図4に示した。脱水素反応を繰り返して3回行い、それぞれの反応生成物(D.H.1,2,3)に対してGC-LV MS分析を行い(図4, ②, ③, ④), 化合物タイプの分布を解析した。3回目の反応生成物は、アミンカラム HPLC によって各化合物クラスに分別し、GC-LV MS分析を行った(⑤)。

図5は試料 Fr-M および Fr-M を3回繰り返して脱水素反応を行った反応生成物の、各Z数分子イオンスペクトルである。Z = -6, -14, -16, -18 (図6も併せて参照)が新たに生成しており、Z = -12の含有割合が増大しているのに対して、Z = -8, -10の減少が顕著に認められる。脱水素反応によるZ数分布の変化は、ヒドロ芳香環が脱水素されて芳香族環が生成したため、Z数の再配列がなされた。

脱水素反応1, 2, 3回目毎の反応生成物のZ数分布の変化を比較し易くするために、棒グラフで示したのが図6である。図中には試料のZ数分布も同様に各左側のバーで示してある。1回

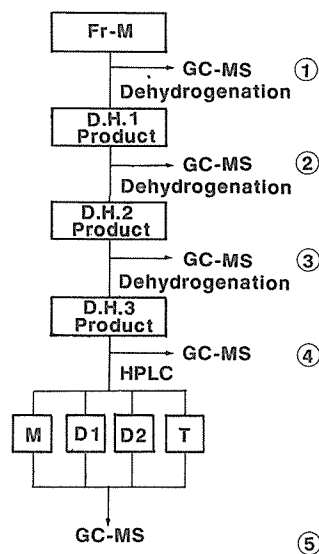


図4 Fr-Mの実験系統図

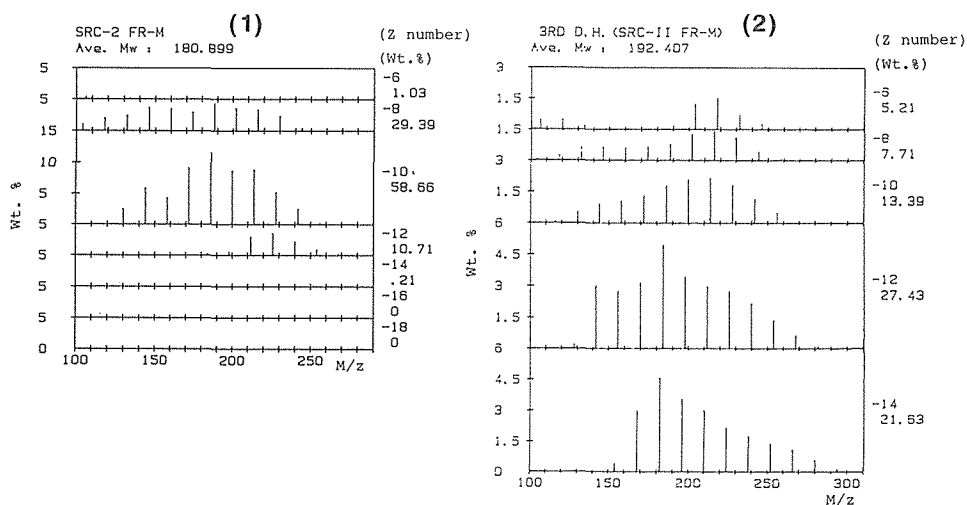


図5 Fr-M(1)及び脱水素生成物(2)のZ数分子イオンスペクトル

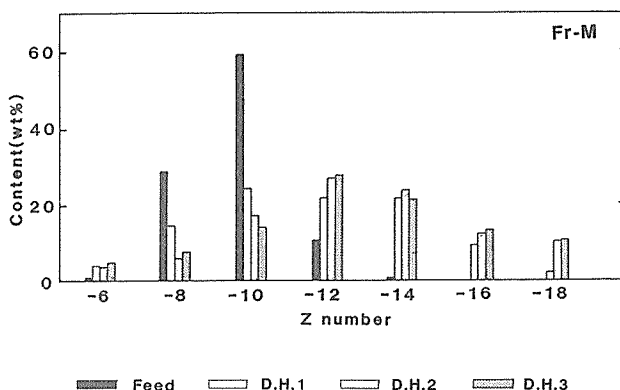


図6 Fr-Mの脱水素反応回数による生成物のZ数分布

目の反応で大幅なZ数の変化が認められるが、2、3回目では特に大きな変化はない。図6のZ数分布の変化から、試料Fr-Mの中のモノー(Z=-8)、ジー(Z=-10)、トリナフテノベンゼン類(Z=-12)が表1に挙げた各反応の進行によって変化した事を示唆している。即ち、テトラリン類(Z=-8, (1)*)の脱水素によるナフタレン類(Z=-12, (2))の生成が明かである。Z=-10の著しい減少が、ジナフテノベンゼン類(Z=-10, (4), (5), (8), (9))の脱水素によるモノナフテノナフタレン類(Z=-14, (21), (22)), 更に脱水素が進行して、フェナントレン、アントラセン類(Z=-18, (6), (7))の生成を伴っており、反応(II)*, (III)による化合物タイプの再分布を説明できる。

脱水素反応2、3回で反応はほぼ完結しているものと見なせるので、残存しているZ=-8, -10はこれ以上脱水素されない5員環ナフテンを含む化合物(3), (16)が考えられる。Z=-14, -16の含有量に変化がない事から、反応(IV), (V), (VI)が示唆される。反応(VI)の可能性については、化合物(15)は化合物クラスD2として、(11), (13)はD1としてHPLCによって分別されるので、後述する如く区別できる。Z=-6の生成は脱水素反応からでは説明できない。試料にZ=-6が認められないのに、反応生成物の分子イオンスペクトル(図5)が異状に高分子量領域に分布を持つ事、更に反応生成物のHPLC分別でFr-T, Z=-20の生成を認めた事から、Z=-6は見かけのZ数であり、実際はZ=-20で化合物(20)が考えられる。これより反応(VIII)の可能性があり、ヒドロ芳香族(19)の存在が示唆される。

Z=-14以下の化合物タイプの新たな生成は、ナフテン環の脱水素反応による2環以上の芳香族環の形成によるものである。この新たに形成した芳香族化合物をHPLCによって芳香族環数毎の化合物クラスに分別してZ数を解析すれば(図4, ⑤), 上述の化合物タイプの帰属の曖昧さが解消される。その結果Fr-D1の生成によって、Z=-14はアセナフテン類など(11), (13)であり、(IV), (V)の反応が、更にZ=-16は(18)の生成であり、反応(VII)が考えられる。Fr-D2のZ=-16の生成から、フルオレン類(15)の生成と反応(VI)が明かである。Fr-Tの生成はZ=-18のフェナントレン、アセトラセン類であり、反応(II), (III), Z=-20から反応(VIII)の進行が明かとなる。

3.3.2 ナフタレン型2環芳香族類

ナフタレン型2環芳香族類, Fr-D1, の実験系統図を図7に示す。試料及び1回目の脱水素反応

* 表1の化合物番号並びに反応式番号に対応する。

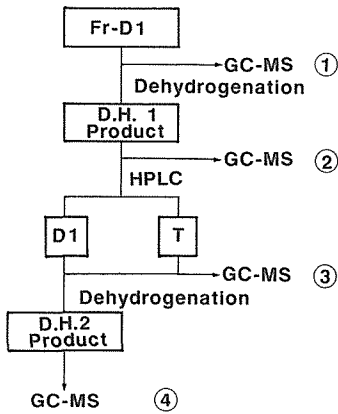


図7 Fr-D1の実験系統図

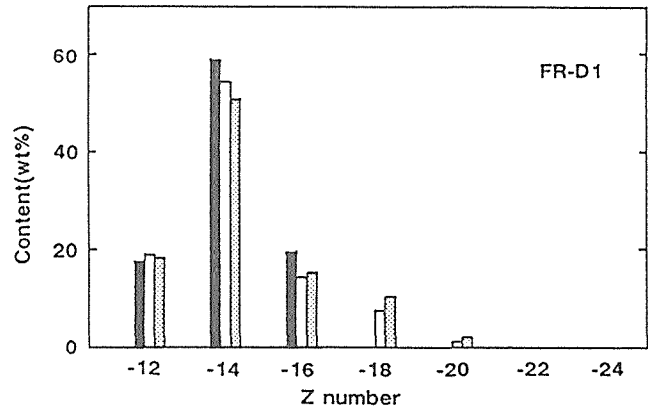


図8 Fr-D1の脱水素反応回数による生成物のZ数分布 (記号は図6と同じ)

によるZ数の分布を図8に示す。反応前に存在しなかったZ=-18, -20の生成, 及びZ=-14, -16の減少する結果を合わせ考えると, 反応(IX)及び(X)が示唆される。しかし, これらの反応は顕著なものでなく, 大部分は未反応のZ=-14, -16として残留している。そこで第1回の反応生成物をHPLCによって未反応物(Fr-D1)と反応物(Fr-T)とに分別し, それぞれについてZ数の分布を解析した(図7, ③)。脱水素生成物Fr-TのZ数分布はZ=-18(65.4wt. %), -20(22.7), -22(7.1, Fr-T基準)であり, 反応(IX), (X), (XI)が裏付けられた。

HPLC分別物の未反応物, Fr-D1, に対して再度脱水素反応を行い, 反応生成物のZ数分布を解析して(図7, ④), その結果を同じ図8に示した。第2回脱水素によるZ数分布は第1回

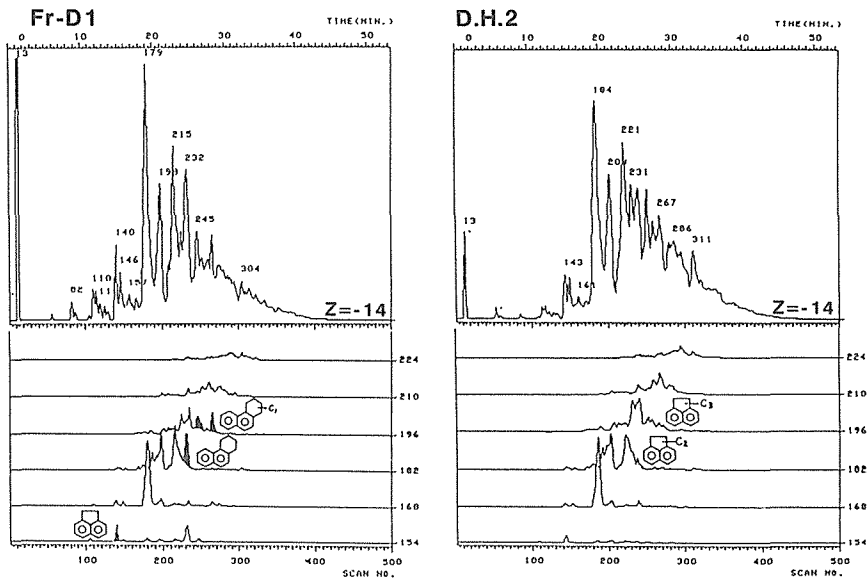


図9 Fr-D1及び脱水素生成物(D. H. 2)のZ数マスキンググラム(Z=-14)とそのマスキンググラム

目のものと大きな差異はなく、残存する $Z=-14$, -16 は脱水素されない 5 員環ナフテン環 1 個を持つアセナフテン類(13), ベンゾインダン類(23), 及び 2 個を持つ(18), (28) のヒドロ芳香族が考えられる。

テトラヒドロフェナントレン/アントラセン類($Z=-14$, (21), (22))の脱水素反応の進行は、試料 Fr-D1 および反応生成物の $Z=-14$ の Z 数マスクロマトグラムの変化からも明かである。図 9 は試料 Fr-D1 における $Z=-14$ に属する Z 数マスクロマトグラムと、アセナフテン類、テトラヒドロフェナントレン類に相当する分子量(154, 168, 182, 196, 210, 224)のマスクロマトグラムである。M/z 182のマスクロマトグラムには 3 個の大きなピークが観測されるが、保持指標値 (RI) から保持時間の長いピークはテトラヒドロフェナントレン(21)であると考えられる。従って、Mw=154, 168の化合物はアセナフテン、及び C_1 -アセナフテン、M/z 182以上の化合物はアセナフテン類(13)とテトラヒドロフェナントレン類(21)の混合物であると推測される。

Fr-D1 の脱水素生成物 (D. H. 2) について、同じ $Z=-14$ の Z 数マスクロマトグラム及びこれに属する分子量のマスクロマトグラムを図 9 右に示した。両者を比較すると、アセナフテン及び C_1 -アセナフテンの M/z=154, 168のマスクロマトグラムには殆ど変化が認められないのに対して、182, 196の両者のマスクロマトグラムに差異が生じている。即ち、M/z 182のマスクロマトグラム内、RI 値からテトラヒドロフェナントレンと同定されたピーク、及び M/z=196で保持時間の長い 2 個のピークが大きく減少している。これより、脱水素反応後残存するピークは 5 員環ナフテンを有するアセナフテン類(13)或いはベンゾインダン類(23)であり、消失した化合物タイプは 6 員環ナフテンを有するテトラヒドロフェナントレン類(21)であると結論できる。

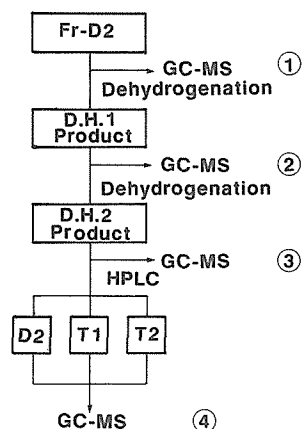


図10 Fr-D2の実験系統図

3.3.3 ビフェニール型 2 環芳香族類

ビフェニール型 2 環芳香族類, Fr-D2, の実験系統図を図10に示す。試料の Fr-D2 及び第 1, 2 回脱水素反応生成物 (図10, ②, ③) の Z 数分布の変化を示したのが図11である。脱水素反応はほぼ完結していると思なせる。各反応段階での Z 数分布及び第 2 回反応生成物を HPLC によって分別し、この Fr-D2, T1, T2の Z 数を解析 (図10, ④) した

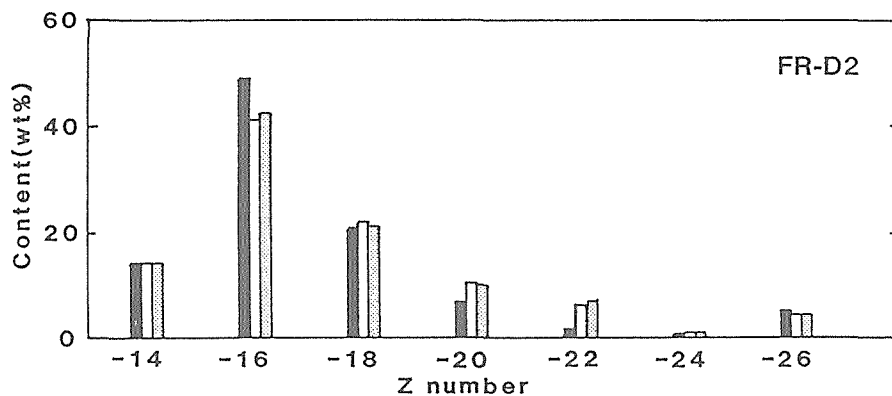


図11 Fr-D2 の脱水素反応回数による生成物の Z 数分布 (記号は図 6 と同じ)

結果, 反応(XII), (XIII), および(XIV)が考えられる。これより, Fr-D2のヒドロ芳香族環として9, 10-ジヒドロフェナントレン類(29), テトラヒドロピレン類(30)及び6員環, 5員環ナフテン各1個持った化合物(31)が考えられる。しかし, これらのヒドロ芳香族化合物は, 量的に少ない。5員環ヒドロ芳香族環として, フルオレン類(15), (32)がかなりの量存在する事が考えられる。

3.3.4 3, 4環芳香族類

3, 4環芳香族類, Fr-T1, T2の化合物タイプ分布(図1)から, フェナントレン/アントラセン類($Z=-18$, (6), (7)), ピレン($Z=-22$, (27))が主成分であり, ヒドロ芳香族としては $Z=-20$ の化合物(25), (33), (35)が考えられる。しかし, 量が多くないので(20wt.%, Fr-T1基準), 脱水素反応は行わなかった。

3.4 ヒドロ芳香族環構造

以上の脱水素反応とHPLC-LVMSによる構造解析法の組み合わせによって, ヒドロ芳香族環

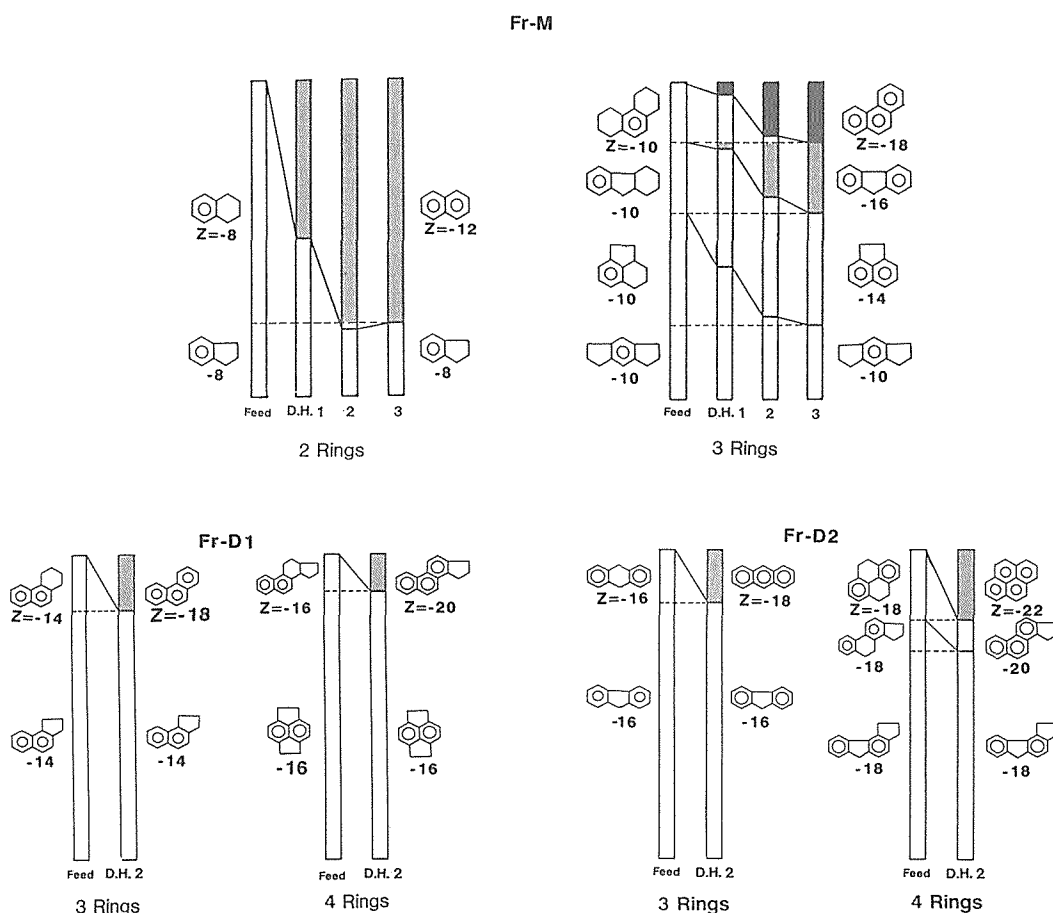


図12 脱水素反応回数によるヒドロ芳香族環タイプの含有割合の変化

構造がかなり明かとなった。脱水素反応を繰り返す事によって反応を終結させると、反応生成物の芳香族環数の増加及びこの環構造の帰属がなされるならば、ヒドロ芳香族構造が決定される。試料のヒドロ芳香族化合物とこの脱水素生成物の全環数は反応前後で変わらないので、全環数毎に反応の回数による芳香環、ナフテン環の含有割合の変化として整理すると、ヒドロ芳香環系の分布が良く理解できる。化合物クラス Fr-M, D1, D2 毎にこの表示法で見たのが図12である。従来の Z 数による化合物タイプの解析は主に芳香環、ナフテン環数の解析に留まっていたのが、本研究によって同じ Z 数を持つ異なる環形態の化合物タイプとして認識する事ができた。

SRC-II 組成分はヒドロ芳香族化合物を多く含むが、このナフテン環は 6 員環の他に 5 員環のものがかなり多く含まれている。Solvent Refined Coal-II パイロットプラントの運転700-1700時間で採取した試料であるため、溶剤留分を循環、繰り返して使用した所謂スペントソルベントであり、溶剤効果の低下したものである。特に、5 員環ナフテンが多いのは 6 員環ヒドロ芳香族構造が異性化されたためと考えられる¹³⁾。

4. ま と め

溶剤精製炭, SRC-II, を HPLC-GC-LV MS 法によって構造解析を行い、Z 数による化合物タイプの分布を解析してきた。これより芳香族環化合物とともにヒドロ芳香族化合物の含有量が高い事が分かった。しかし、この解析法では芳香環数、ナフテン環数の知見しか与えない。そこで脱水素反応を組み合わせて、生成した芳香族化合物に対して同様な GC-LV MS の解析を行う事によって、SRC-II のヒドロ芳香族環構造を明かにする事ができた。

ヒドロ芳香族環形態の分布は、各化合物クラス毎に全環数が同じ各 Z 数について、脱水素反応の回数によって芳香族環構造へと変化する Z 数の再分布から求めた。これより、6 員環の他に 5 員環ナフテンのヒドロ芳香族化合物が多く存在する事が判明した。これは、SRC-II 試料が長時間運転によって 6 員環ナフテンの 5 員環ナフテンへの異性化反応を受けた事によるものと説明できる。即ち、循環溶剤の水素供与能が著しく低下したものと言える。

参 考 文 献

- 1) Karr, Jr.C., Editor: Analytical Method for Coal and Coal Products, Vol.I, (1978), Academic Press
- 2) Schults, H.D, Editor: Coal Liquefaction Products, Vol.1, (1983), John Wiley & Sons
- 3) Mazumder, B.K., Chakrabartty, S.K. & Lahiri, A.: Fuel, 38(1959), p. 112
- 4) Curtis, C. W., Guin, J. A., Hale, M. A. & Smith, N. L.: Fuel, 64(1985), p. 461
- 5) 横野哲朗, 小原寿幸, 伊山彰一, 山田 淳, 真田雄三: 燃協誌, 63(1984), p. 239
- 6) 神田伸靖, 伊藤博徳, 横山 晋, 大内公耳: 工学部研究報告, 第91号(1978), p. 25
- 7) Seshadri, K. S., Ruberto, R. G., Jewell, D. W. & Malone, H. P.: Fuel, 57(1978), p. 549
- 8) Clark, J. W., Rantell, T. D. & Snape, C. E.: Fuel, 61(1982), p. 707
- 9) 内野洋之, 横山 晋, 佐藤正昭, 真田雄三: 燃協誌, 63(1984), p. 21
- 10) 佐藤正昭, 谷本昌隆, 横山 晋, 真田雄三: 日化誌, (1987), p. 67
- 11) 横山 晋, 井上一彦, 佐藤正昭, 真田雄三: 燃協誌, 63(1984), p. 1015
- 12) 内野洋之, 横山 晋, 加藤 隆, 真田雄三: 日化誌, (1983), p. 94
- 13) Collin, P. J., Gilbert, T. D., Rottendorf, H. & Wilson, M. A.: Fuel, 64(1985), p. 9