

© 1992 ISIJ

 論文
 論文

還元鉄ペレットを触媒とするメタンの生成反応速度

沈 峰満*・高橋礼二郎*²・八木順一郎*²

Reaction Rate of Methane Formation for the Catalyst of Reduced Iron Pellets

Fengman SHEN, Reijiro TAKAHASHI and Jun-ichiro YAGI

Synopsis:

The methane formation reaction plays an important role in the ironmaking and the chemical processes. However, the reaction rate has not been studied enough for the catalyst of porous reduced iron pellets at elevated temperatures and pressures. In this paper, various parameters affecting the rate of the reaction was investigated in the wide ranges of temperature and pressure for clarifying the mechanism and the rate parameters.

It is consequently found that the reaction rate increased with the increase in the total pressure and the rate was suppressed by carbon dioxide. As for the temperature dependence, the reaction showed the highest rate at about 873 K and the rate decreased in the temperature range over 873 K, because the CH₄ formed by the methanation reaction reacted with CO₂ to form CO and H₂. The effect of the pore structure of reduced iron pellet on the reaction rate can be described by considering the effectiveness factor.

The apparent activation energy and the frequency factor for the rate of methane formation reaction were determined from the experimental data. The expression of the frequency factor contains pressure dependence.

Key words: methanation; reaction rate; rate parameter; reduced iron pellet; catalyst; high pressure; CO₂ effect; effectiveness factor.

1. 緒 言

近年、高炉への微粉炭吹き込みが注目され、吹き込み量が急速に増大している。微粉炭はコークスに比べ水素を多く含有しているため、高炉ガス中の水素が増大し、メタンの生成分解反応が重要になってきている。また、諸外国では、天然ガスを高炉へ吹き込んでおり^{1)~3)}、この場合にも、同様の反応が生じる可能性がある。さらに、天然ガスは化学工業の原料として改質⁴⁾使用されているのみならず、最近では、地球温暖化問題に関連して温室効果ガスであるCO₂の再資源化を目指し、CO₂からCH₄を生成する反応⁵⁾⁶⁾、あるいは、CO₂からメタノールを合成するプロセス⁷⁾におけるメタネーション反応などとしても重要視されている。したがって、これらのプロセスの設計や操業改善のためメタンの生成、分解反応の速度が重要性を増してきている。この反応に関する研

究はすでいくつか報告されているが、ニッケル系の触媒を使用しているか、あるいは、低温においての研究^{6)8)~14)}がほとんどであり、高温において、鉄触媒、とくに還元鉄ペレットを触媒とする研究は少ない。

前報¹⁵⁾¹⁶⁾では、高炉プロセスにおける他の重要な気相反応である水性ガスシフト反応について、鉄、ニッケルおよび多孔質還元鉄ペレットなどの触媒が存在する場合における反応速度を報告したが、本報においては、多孔質還元鉄ペレットを触媒としてメタネーション反応に及ぼす圧力、温度およびCO₂添加の影響について報告する。

2. 実 験

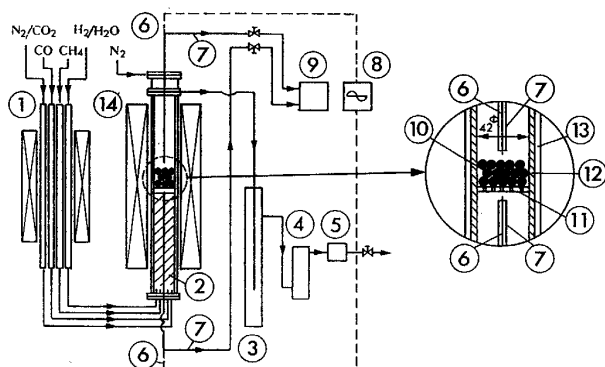
2.1 実験装置および方法

Fig. 1は装置の概略図である。本装置は質量流量計、予熱炉、反応管、触媒充填層、圧力コントローラ、触媒

平成4年2月18日受付 平成4年7月3日受理 (Received on Feb. 18, 1992; Accepted on July 3, 1992)

* 東北大学大学院 (現:住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所) 工博(Graduate School, Tohoku University, Now Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16-1 Oaza-Sunayama Hasakimachi Kashima-gun Ibaraki pref. 314-02)

*² 東北大学素材工学研究所 工博 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University)



- 1. Heating tube
- 2. Alumina balls(5 mmφ)
- 3. Drain tank
- 4. Silica gel
- 5. Pressure controller
- 6. Thermocouple
- 7. Gas sampling tube
- 8. Recorder
- 9. Mass spectrometer
- 10. Catalysts
- 11. Alumina perforated plate
- 12. Alumina tube
- 13. Stainless tube
- 14. Electric furnace

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

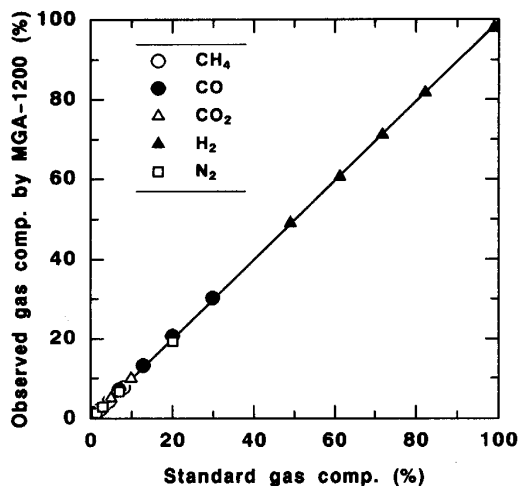


Fig. 2. Comparison between standard and observed gas composition.

充填層上下のサンプリング管および熱電対 (CA 型 1.6 mmφ), 質量分析計などからなっている。反応管の内径は 42 mmφ であり, 1273 K の場合, 2 MPa まで加圧可能である。質量分析計 (GMA-1200) については実験の直前に標準ガスで検定した後使用した。Fig. 2 に示すように分析値は標準ガス組成とよく一致しており、とくに、ガスの濃度が 5% 以下の場合であっても、分析の相対誤差は ±3% 以下であった。

実験方法として、まず、平均層高約 3 cm の還元鉄ペレットを反応管内に充填し、還元鉄ペレットの再酸化を抑制するため還元雰囲気中で昇温する。所定温度に到達した後、反応ガスを導入し、実験を開始する。反応ガス

Table 1. Experimental conditions.

Temperature	T (K)	673~1273
Pressure	P (MPa)	0.13~0.81
Composition of inlet gas		
x_{H_2}/x_{CO}	(-)	90/10
CO ₂ concentration	(%)	0.0-10.0
Height of bed	H (m)	0.03
Catalyst A and B (Reduced iron pellet)		

は質量流量計を通り、個別に予熱炉で 623 K まで加熱される。さらに、このガスは反応管の底部から導入され、反応管下部のアルミナ球充填層で反応温度まで加熱されながら上昇し、触媒充填層を通過する。反応が定常状態になった後触媒充填層の上下におけるガス組成を質量分析計で分析し、メタネーション反応の速度を評価する。

2.2 実験条件

実験は Table 1 に示す条件下で行った。触媒としては工業用焼成ペレットを異なる温度で H₂ 還元したものを使用する。ガス流量および入り口ガス組成をそれぞれ $8.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ と $x_{H_2}/x_{CO} = 90/10$ で一定とし、温度、圧力および CO₂ の添加量を Table 1 に示した範囲で変化させ、メタネーション反応の速度およびメタンの生成率を測定した。

温度については、メタネーション反応の反応熱はかなり大きい (後述の (2) 式を参照) ので、触媒自身の温度が所定温度より高くなることが予想される。そこで、温度に及ぼす反応熱の影響を調べるため、予備実験を行った。還元鉄ペレットの中心および表面に熱電対をとりつけて、メタネーション反応を生じさせ、還元鉄ペレットの内部および表面温度の経時変化を測定した。本実験条件下では、温度変化が最大の場合でも、設定温度からのずれは ±10 K 以下であり、また、反応時間が約 900 s を経た後、ペレットの中心と表面における温度はほぼ同じになっていた。したがって、メタネーション反応の速度への影響を無視できると考えた。

反応ガスの組成については炭素が析出しないような条件を選択した。福島ら¹⁷⁾の研究では 1073~1273 K の温度範囲で、金属化したペレットが存在する場合でも CO 濃度が 25% 以下であれば、炭素は析出しないという結果が得られている。本研究でも、H₂/CO の初期濃度比をパラメーターとして、反応が平衡状態である場合の炭素の析出量に及ぼす圧力、温度の影響についてドイツアーヘン工科大学で開発された熱力学ソフトウェア SAGE (Solgasmix-based Advanced Gibbs-Energy Minimizer) に日本熱測定学会で開発されたデータベース MALT¹⁸⁾ を結合した物質収支および熱力学的平衡計算モデルで計算した。Fig. 3 には初期ガス 1 モル当

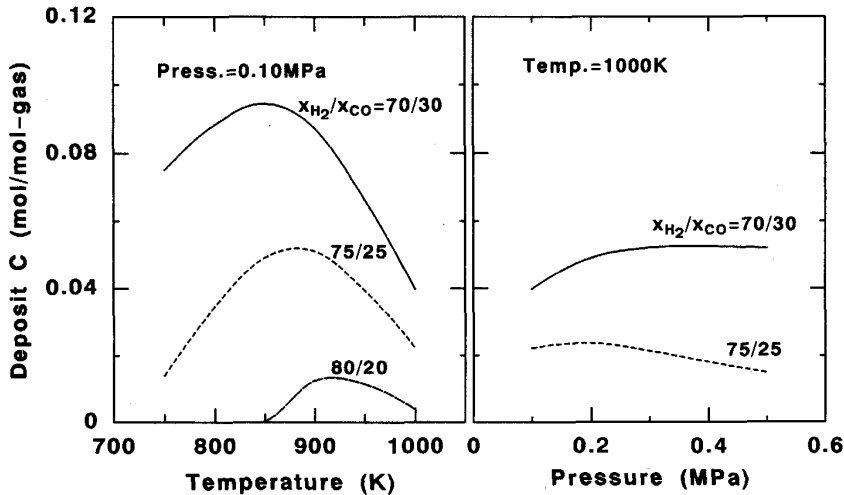


Fig. 3. Variation in the amount of deposit carbon with temperature and pressure.

Table 2. Properties of the reduced iron pellet as catalyst.

Cat.	Reduction temp. (K)	Reducing gas	Apparent density (kg/m ³)	Porosity (%)	Specific surface area (m ² /kg)	Averaged pore dia. (μm)
A	1273	H ₂	2.79 × 10 ³	58.8	61.8	3.5
B	1073	H ₂	2.74 × 10 ³	60.0	188.2	1.2

りの炭素析出量の圧力および温度への依存性を示す。この結果から、0.10 MPa, $x_{H_2}/x_{CO} > 85/15$ のような条件下で炭素は析出しないことがわかる。また、炭素が析出した場合については、 x_{H_2}/x_{CO} の比が大きくなるほど、析出しにくくなるが、900 K 付近に炭素の析出量が多くなる温度領域が存在することがわかる。さらに、本実験における代表的なガス組成である 80% H₂-8% CO-4% CO₂-4% H₂O-2% CH₄ について、300~1400 K にわたる温度範囲で行った熱力学的計算結果によると炭素は析出せず、また、初期ガス組成 90% H₂-10% CO を実験的に反応させた後に、肉眼観察により炭素が析出していなかったことを確認した。

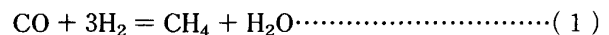
多孔質触媒の物理的な性質はその触媒の有効係数に大きな影響を与える¹⁹⁾。本実験で使用した二種類の還元鉄ペレットの性質を Table 2 に示す。A, B 二種類のペレットの還元温度はそれぞれ 1273 K と 1073 K であり、還元ガスは水素である。また、この二種類の多孔質還元鉄ペレット触媒の見かけ比重および気孔率は JIS 法 (JIS M8716) により測定し、平均細孔径および比表面積を水銀ポロシメータで測定した。

なお、還元鉄ペレットの触媒効果を確認するために、触媒効果のない直径 10 mmφ のアルミナ球を使用した実験も行った。

3. 実験結果

3.1 還元鉄ペレットの触媒効果

メタネーション反応は(1)式で表される。



この反応の標準 Gibbs 自由エネルギー変化は(2)式で与えられる²⁰⁾。

$$\Delta G^\circ = -203900 + 51.28T \log T + 77.15T \text{ (J/mol)} \dots \dots \dots (2)$$

還元鉄ペレットがメタネーション反応を促進する効果については石垣ら²¹⁾および竹中ら²²⁾の研究で報告されていたが、この触媒効果を再確認するため、1273 K, H₂ で作製された還元鉄ペレット A 充填層とアルミナ球充填層を使用し、メタネーション反応実験を行い、充填層の上下におけるガスの組成を測定した。

この結果によると、アルミナ球充填層の場合には、充填層上下のメタンの濃度はほとんど変化しなかったが、還元鉄ペレット充填層の場合には、かなり変化している。これは還元鉄ペレットがメタネーション反応に対する触媒効果を有することを示している。

3.2 メタンの生成速度

本研究では、還元鉄ペレット触媒が存在する場合のメタンの生成率 θ (%), 生成速度 r_{CH_4} (mol(CH₄)/s·m²) 及び見かけの反応速度定数 k_{app} (mol(CH₄)/s·m²·Pa⁴) を使用して、メタネーション反応に及ぼす諸因子の影響

を検討した。一方、実験結果によると、微分型充填層の上下における CH₄ 濃度の変化は小さいので (最大変化量は 6%)、反応によるガス流量の変化はないと仮定した。この仮定に基づき、メタンの生成率、生成速度および見かけの反応速度をそれぞれ (3)~(5) 式のように定義する。

$$\theta (\%) = \frac{\Delta \text{mol}(\text{CH}_4)}{(\text{mol}(\text{CO}) + \text{mol}(\text{CO}_2) + \text{mol}(\text{CH}_4))_{in}} \times 100 \dots\dots (3)$$

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{x_{\text{CH}_4}^{top} - x_{\text{CH}_4}^{bot}}{22.4 \times 10^{-3} \cdot S \cdot W} \cdot Q \dots\dots (4)$$

ここで、 $x_{\text{CH}_4}^{top}$ および $x_{\text{CH}_4}^{bot}$: 充填層上下における CH₄ のモル分率 (—), Q : ガス流量 (m³/s), S : 還元鉄ペレット触媒の比表面積 (m²/kg), W : 触媒の質量 (kg) である。

$$k_{app} = r_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3 - p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} / K^*) \dots\dots (5)$$

ここで、 p_i はガス i の分圧 (Pa), K^* は反応 (1) 式の平衡定数 (Pa⁻²) である。

(5) 式で表されるメタネーション反応の速度式は Grover が提出している式²³⁾を採用した。

3.3 メタネーション反応に及ぼす圧力の影響

1273 K で H₂ 還元した還元鉄ペレット A を触媒とした場合、メタンの生成率に及ぼす圧力の影響を Fig. 4 に示す。この結果から、CH₄ の生成率は圧力の増加とともに大きくなるのがわかる。

Fig. 5 にはメタネーション反応の速度に及ぼす圧力の影響を示す。反応速度の圧力への依存性はメタンの生成率と同じように、圧力が増加するとともに反応速度が増加している。しかし、メタンの生成率も反応速度も低温度域 (<873 K) と高温度域では圧力への依存性が異

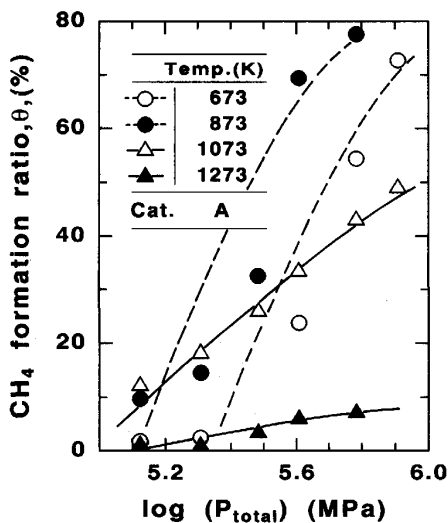


Fig. 4. Effect of pressure on the methane formation ratio.

なることを示している。

つぎに、(5) 式に基づき、見かけの反応速度定数に及ぼす圧力の影響を Fig. 6 に示す。いずれの条件においても、見かけの反応速度定数 k_{app} と圧力 P の対数目盛りプロットはよい直線関係を示している。これは反応ガスの触媒への吸着が Temkin 型吸着²⁴⁾に従っていることを示唆している。

さらに、Fig. 6 の直線および 673 K, 773 K, 973 K における $\log k_{app}$ と $\log P$ との直線の勾配 $d(\log k_{app})/d(\log P)$ を温度に対してプロットすると、Fig. 7 に示す結果が得られる。データがややばらついているが、ほぼ一定値と見なすことができ、その値は -2.6 である。したがって、見かけの反応速度定数の圧力依存性は (6) 式で示すことができる。

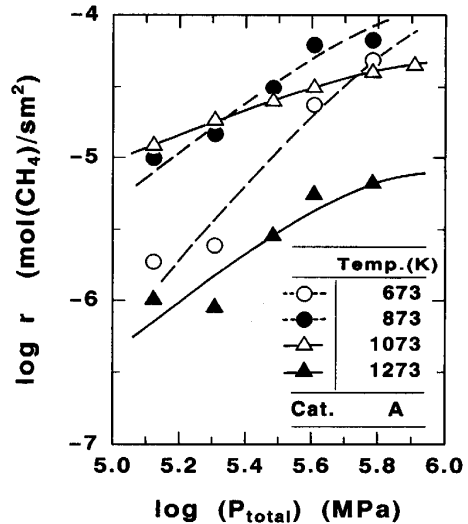


Fig. 5. Effect of pressure of the rate of methane formation reaction.

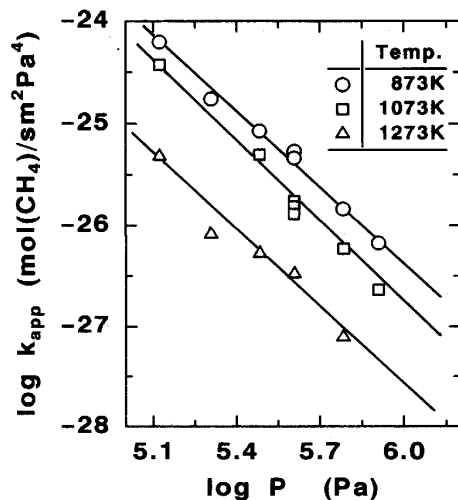


Fig. 6. Effect of pressure on the apparent rate constant of methane formation reaction.

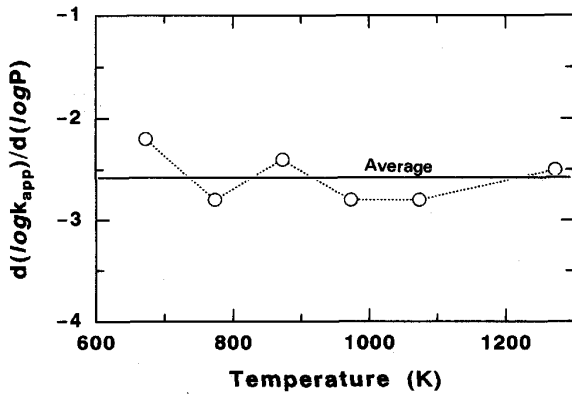


Fig. 7. Relation between the $d(\log k_{app})/d(\log P)$ and temperature.

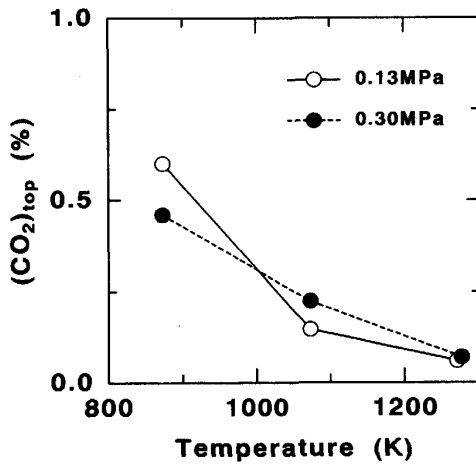


Fig. 8. Change in CO_2 concentration at the top of the bed with temperature and pressure.

$$k_{app} = C/P^{2.6} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 C は Fig. 6 に示した直線の縦軸の切片値であり、温度のみの関数である。

3.4 CO_2 の添加および温度の影響

Fig. 8 に示すように、入口での反応ガスが CO と H_2 のみであっても、充填層の出口において生成ガス中に CO_2 が検出された。これは本実験の条件下で、メタネーション反応が進行する場合、水性ガスシフト反応も同時に生じて CO_2 を生成するからである。そこで、 CO_2 がメタネーション反応の速度に及ぼす影響を解明するため、以下の実験を行った。

全圧 0.41 MPa で、入口ガスの H_2 と CO の比を 90/10 で一定として、 CO_2 を 10% まで添加し、メタネーション反応の反応速度および見かけの反応速度定数を測定した。得られた結果を Fig. 9 に示す。同図によると、 CO_2 の添加によって反応速度および見かけの反応速度定数はいずれも低下する傾向にある。ただし、 CO_2 を

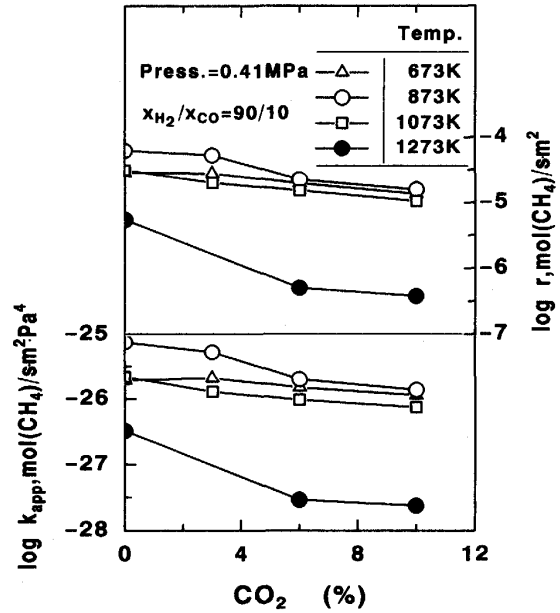


Fig. 9. Effect of CO_2 addition on the methane formation reaction.

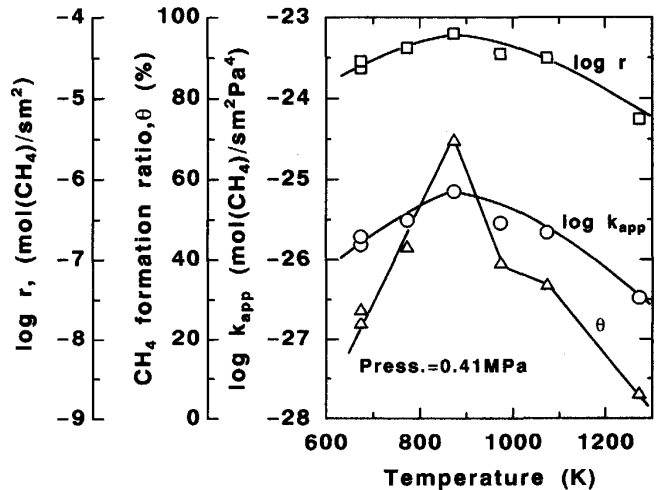


Fig. 10. Effect of temperature on the methane formation reaction.

3% まで添加した場合、 CO_2 の影響は温度によって異なり、低温の場合には反応速度および見かけの反応速度定数はほとんど低下していないことがわかる。したがって、 CO_2 が 3% 以下の場合、低温であれば、メタネーション反応への CO_2 の影響を無視できると考えられる。

一方、メタネーション反応に及ぼす温度の影響を Fig. 10 に示す。反応速度、見かけの反応速度定数およびメタンの生成率は、いずれも 873 K 付近で最大値に到達し、温度がさらに上昇すると低下する。森らの研究⁶⁾によると、ニッケルを触媒とした場合、高温領域 (> 513 K) で CO のメタン化速度が低下する現象が発見されている。これは本実験結果と一致している。

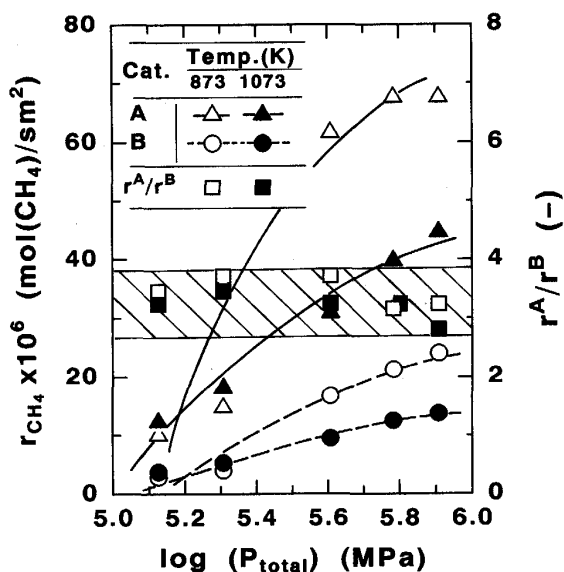


Fig. 11. Comparison between reaction rates per unit area for the catalysts A and B.

3.5 A, B 二種類の触媒の比較

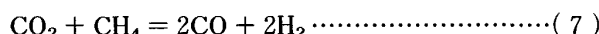
上述の結果はすべて触媒 A (還元温度 1273 K) についての結果であったが、本実験では 1073 K で水素により還元された還元鉄ペレットを触媒 B として使用した。触媒 B におけるメタネーション反応速度の測定値を Fig. 11 に示す。この結果から、触媒 B はメタネーション反応に対して、昇圧すると反応速度を増大させるという点では触媒 A と同様な傾向を示すが、反応速度の絶対値にはかなりの差異があることがわかる。一方、触媒 A と触媒 B におけるメタネーション反応の速度を比較すると、同図に示すように両者の速度の比 (r^A/r^B) はいずれの条件でも約 3 となり一定である。これは前報¹⁹⁾で報告した触媒 A (1273 K) の有効係数が触媒 B (1073 K) より約 2~3 倍大きい結果と対応すると考えられる。

4. 考 察

前節の結果を熱力学的理論に基づき考察した。

4.1 メタネーション反応への CO₂ の抑制作用および温度の影響

Fig. 9 および Fig. 10 に示すように、CO₂ の添加によってメタネーション反応が抑制され、また、温度が 873 K を超えるとこの反応の速度は低下している。これらはメタネーション反応が進行すると同時に CO₂ の存在により (7) 式の反応²⁵⁾²⁶⁾が起こるためであると考えられる。



$$\Delta G^\circ = 257\,000 - 280.82T \text{ (J/mol)} \dots\dots\dots (8)$$

したがって、CO₂ の添加によって CH₄ の生成が抑制されるはずである。また、CO₂ 無添加の場合でも前述のように水性ガスシフト反応により CO₂ が生成するので、メタネーション反応への CO₂ の影響を考慮する必要がある。

この反応が起こる可能性については (9) 式で示される Gibbs 自由エネルギーの値から次のように判断した。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log(\gamma \cdot P_{total}^2) \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 $\gamma (= x_{\text{CO}}^2 x_{\text{H}_2}^2 / x_{\text{CH}_4} x_{\text{CO}_2})$ は反応に関するガス組成の比である。

ΔG の値は温度のみに依存するのではなく、ガス組成および圧力の影響を受ける。本実験条件は、圧力が 0.13~0.81 MPa であり、CO₂ を添加しない場合のガス組成の比 γ は約 4~34 である。したがって、 ΔG の計算に圧力 0.13, 0.41, 0.81 MPa およびガス組成 (γ) 4, 34 を採用した。得られた ΔG と温度との関係を Fig. 12 に示す。この図から、1092 K を超えるといずれの条件下でも、 ΔG の値は負になる。すなわち、この反応が起こる可能性がある。また、実験条件によっては、

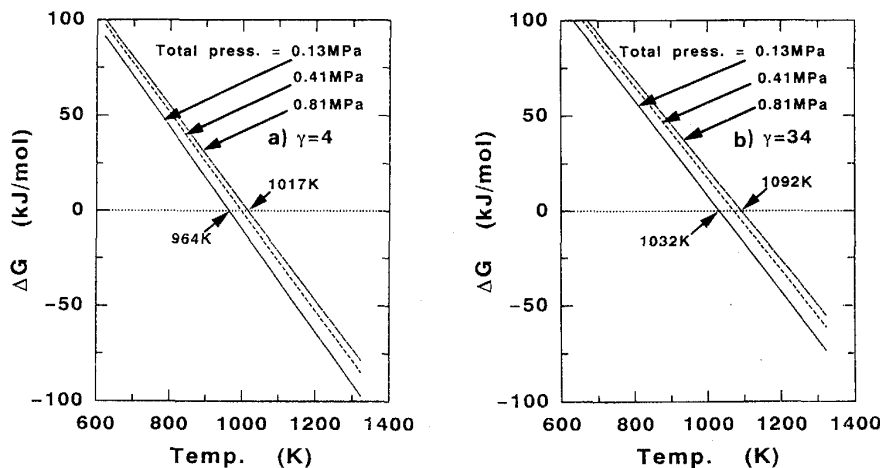


Fig. 12. Effect of temperature on the Gibbs Free Energy for the reaction given by Eq. (9) at different γ with pressure as a parameter.

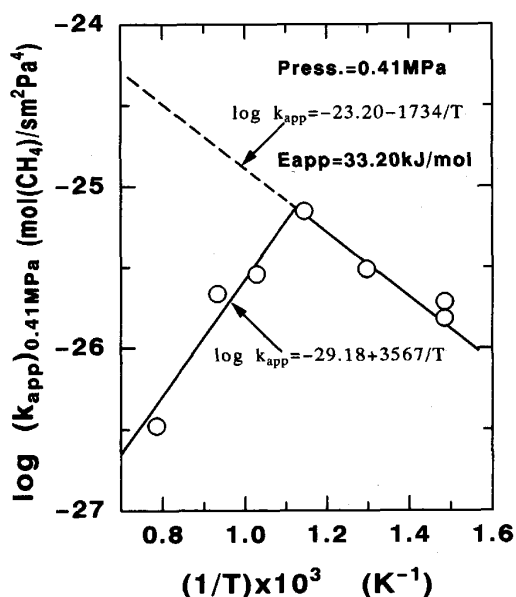


Fig. 13. Temperature dependence of the apparent rate constant of methane formation reaction.

温度が約 964 K の場合でもこの反応が起こる可能性があることがわかった。Fig. 10 に示した結果の場合、873 K 以上でメタネーション反応により生成した CH_4 が水性ガスシフト反応により生成した CO_2 と反応し、 CH_4 が消費され、結果的にメタネーション反応の速度が低下したと推察される。

4.2 速度式のパラメーター

メタネーション反応の速度を(5)式で表した場合の反応速度定数 k_{app} に関するパラメーター E_{app} と頻度因子 k_0 の値を次のように決定した。

ガス組成 $x_{\text{H}_2}/x_{\text{CO}}=90/10$ および圧力 0.41 MPa の条件下で、見かけの反応速度定数 (k_{app})_{0.41 MPa} の Arrhenius プロットを Fig. 13 に示す。前述のような熱力学的計算の結果から、873 K 以下の場合、 CH_4 と CO_2 との反応はほとんど起こらないので、メタネーション反応への CO_2 の影響は無視できる。したがって、873 K 以下の温度範囲でメタネーション反応の見かけの活性化エネルギー E_{app} および頻度因子 (k_0)_{0.41 MPa} の値を求めることができ、それぞれ 33.20 kJ/mol および $6.31 \times 10^{-24} \text{ mol}(\text{CH}_4)/\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^4$ であった。これらの値を(6)式に代入すると、反応速度定数の(10)式が得られ、見かけの反応速度定数の圧力および温度への依存性がわかる。

$$k_{app} = (k_{app})_{0.41 \text{ MPa}} (0.41 \times 10^6 / P)^{2.6} \\ = 2.47 \times 10^{-9} \exp(-33200/RT) / P^{2.6} \dots (10)$$

4.3 見かけの反応速度定数式の妥当性

上述したメタネーション反応の見かけの反応速度定数

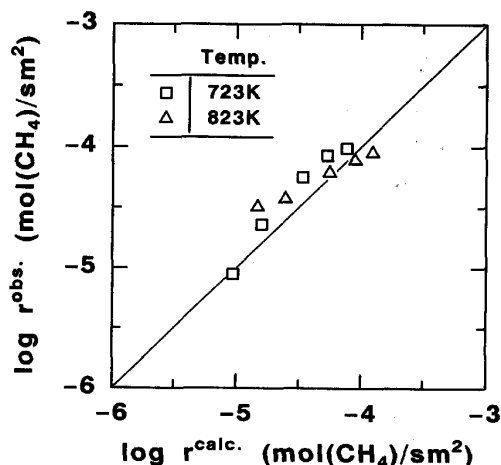


Fig. 14. Comparison of calculated reaction rate with observed one in packed bed of reduced iron pellet as catalyst.

式の妥当性を検討するため、圧力、入り口ガス組成を Table 1 に示した実験条件にあわせて、723 および 823 K でメタネーション反応の実験を行い、得られた反応速度を(10)式から計算した反応速度の値と比較して Fig. 14 に示した。

図から計算値と実測値はよく一致していることがわかる。したがって、(10)式は見かけの反応速度定数を求める式として有効であると考えられる。

ただし、以上の結果はすべて初期ガス組成 $x_{\text{H}_2}/x_{\text{CO}}=90/10$ についてであり、 k_{app} に及ぼすガス吸着の影響が全圧で表現されている。ガス組成を変化させた場合の速度定数への吸着ガス種の影響を解明することは今後の課題である。

5. 結 論

多孔質還元鉄ペレットが存在する場合のメタネーション反応の速度および速度定数に及ぼす諸因子の影響を検討した。また、熱力学的計算に基づき、実験結果を考察した。本実験で得られた結果をまとめると、次のようになる。

①圧力が増加すると、メタネーション反応の速度およびメタン生成率が大きくなる。

②メタネーション反応に対して CO_2 の阻害作用が確認された。

③本実験条件下で、873 K を超えると CH_4 と CO_2 との反応によって、 CH_4 が消費されるためメタネーション反応の速度が低下する。

④873 K 以下の場合には、メタネーション反応(1)式の見かけの速度定数の温度および圧力依存性が求められた。

⑤細孔構造の異なる多孔質還元鉄ペレット触媒に対し、有効係数を考慮することにより、反応速度を表現することができた。

文 献

- 1) W. K. Lu and M. G. Ranade: *ISIJ Int.*, **31** (1991), p. 395
- 2) A. K. Biswas: *Principles of Blast Furnace Ironmaking* (1981), p. 255 [Cootha Pub. House, Australia]
- 3) R. D. Kamenev and I. G. Tovarovskii: *Stal in English* (1964) 2, p. 86
- 4) 浅岡佐知夫: *触媒*, **33** (1991), p. 495
- 5) 服部 忠: 化学工学会第 24 回秋季大会研究発表講演要旨集第 2 分冊 (1991), p. 39
- 6) 森 聰明, 増田浩之, 今井寿浦, 村上雄一: *日本化学会誌* (1979), p. 1443
- 7) 竹口竜弥, 谷田公宏, 小濱 享, 乾 智行: *触媒*, **32** (1990), p. 418
- 8) H. C. Dibbern, P. Olesen, J. R. Rostrup-Nielsen, P. B. Tottrup and N. R. Udengaard: *Hydrocarbon Processing*, **65** (1986) 1, p. 71
- 9) 森 聰明, 増田浩之, 今井寿浦, 村上雄一: *日本化学会誌* (1979), p. 1449
- 10) 樺田栄一, 陶 興文: 化学工学協会第 51 年会 (1986), p. 264
- 11) 西山 覚, 角 浩明, 福田信治, 辻 敦史, 鶴谷 滋, 正井満夫: 化学工学協会第 51 年会 (1986), p. 266
- 12) 笠岡成光, 笠岡英司, 三隅淳一: *日本化学会誌* (1982), p. 1246
- 13) 藤田進一郎, 照沼裕之, 小林晴男, 竹沢暢恒: 化学工学協会第 19 回秋季大会研究発表講演要旨集 (1985), p. 422
- 14) 乾 智行, 船曳正起, 末広雅利, 瀬詰忠司, 岩名利憲: *日本化学会誌* (1978), p. 517
- 15) 沈 峰満, 高橋礼二郎, 八木順一郎: *鉄と鋼*, **76** (1990), p. 523
- 16) 沈 峰満, 高橋礼二郎, 八木順一郎: *鉄と鋼*, **77** (1991), p. 1577
- 17) 福島 勤, 近藤国弘: *鉄と鋼*, **64** (1978), S 455
- 18) 山内 繁: *熱測定*, **12** (1985), p. 142
- 19) 沈 峰満, 高橋礼二郎, 八木順一郎: *鉄と鋼*, **78** (1992), p. 990
- 20) O. Kubaschewski, E. L. L. Evans and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry* (1967), p. 421 [Pergamon Press]
- 21) 石垣政裕, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **38** (1982), p. 35
- 22) 竹中芳通, 足永武彦, 金子伝太郎, 嶋崎勝乗, 曾我一哉, 宇都宮啓: *鉄と鋼*, **67** (1981), S57
- 23) S. S. Grover: *Hydrocarbon Processing*, **49** (1970), p. 109
- 24) 村松淳司, 沈 峰満, 高橋礼二郎, 八木順一郎: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **47** (1991), p. 130
- 25) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and R. L. Nuttall: *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties*, *J. Phys. Chem. Ref. data*, vol. 11, supplement No. 2 (1982)
- 26) D. R. Stull and H. Prophet: *JANAF Thermochemical Tables*, 2nd ed. (1971) NSRDS-NBS-37