

コークスの燃焼により発生するNOガスの鉄鉱石焼結ベッド内除去反応

呉 勝利*・杉山 健*・森岡 耕一*・葛西 栄輝*²・大森 康男*³

Elimination Reaction of NO Gas Generated from Coke Combustion in Iron Ore Sinter Bed

Sengli Wu, Takeshi SUGIYAMA, Kouichi MORIOKA, Eiki KASAI, and Yasuo OMORI

Synopsis : Since equipment, built to eliminate the NO_x gas in the off gas of iron ore sinter plant, is huge and expensive, it is desirable that a more simple and economical method to eliminate the NO gas is established.

The method to eliminate the NO gas near the coke in the iron ore sinter bed has been studied. As a basic study on NO elimination reaction, the reaction characteristics between NO gas and the heated iron oxide at each oxidation grade or calcia-iron oxide compound under the atmosphere with or without CO/CO₂ have been investigated.

It became clear that the iron oxide with lower oxidation grade accelerates to decrease the NO gas concentration in the off gas and that the co-existence CO gas also decreases it with the effect of lowering the oxidation grade of iron oxide.

Key words : NO_x elimination ; iron ore sinter ; iron oxide ; calcia-iron oxide compound ; coke burning.

1. 緒言

地球温暖化, 酸性雨など地球規模での大気汚染が近年注目を浴びている。そこでは主に自動車および各種燃焼装置から発生した一酸化窒素 (NO) に起因する窒素酸化物 (NO_x) が重視されている。窒素酸化物は光化学スモッグの原因とされ, 動物や人間の呼吸器, 神経に障害を与え, さらに, 酸性雨の原因物質の一つでもあり生態系への悪影響が懸念されている^{1)~4)}。

焼結プロセスにおけるNO_x低減対策としては, これまで, 排出ガスからの乾式NO_x除去法が適用されている⁵⁾⁶⁾が, NO_x除去設備設置のための大きな敷地, クリーンエネルギーの使用, および, NO_x除去触媒の寿命など問題が多いため, 我が国では極く限られた製鉄所で採用されているに過ぎない。したがって, 既設の焼結機にそのまま適用可能な, 焼結ベッド内のNO_x除去技術の開発が重要な課題となっている。

従来, 排出ガス中のNO_xを除去する方法以外に, NO_xを減少させる試みはいくつかなされてきた^{5)7)~9)}が, コークスの脱窒予備処理および焼結層内への供給熱量の増加による方法は, コストおよび焼結鉱品質の許容される範囲での実用化に留まっている。一方, 焼結鉱製造プロセスにおいて, 焼結の熱源となるコークス粒子は一般に予め他の原料と

もに混合されて擬似粒子化された原料ミックスとなるため, その擬似粒子の形態やコークス以外の物質などがNO_xの生成・抑制に影響を及ぼすことが指摘されてはいるが¹⁰⁾¹¹⁾, 各共存物質の特性を分離した検討は充分でない。また, 焼結機内でNO_xを除去するためにはNO_xの分解を促進する物質を見出すことも重要と思われる。

本研究では, 種々の鉄含有物質粉を付着したコークス擬似粒子の燃焼実験を小型充填層内で行い, コークス賦存状態とコークス燃焼速度およびNO発生量との関連について調査・検討した。また, 固定層流通型反応装置を用いたNO除去反応実験より, 付着粉として使用される物質のNO除去能力を考察した。

2. 実験方法

2.1 焼結シミュレータによる燃焼実験

燃焼実験に供したコークス試料は, 肥田ら¹⁰⁾による焼結原料中の擬似粒子の分類法に従い, Fig. 1に示すS', S, P型の3種類に単純化した。

S'型試料は粒径2.0~2.4mmのコークス単体である。

S型試料は, 粒径2.0~2.4mmのコークスを核とし, その表面に各種非燃焼性微粉を付着した擬似粒子 (直径2.8~3.4mm)である。付着粉には, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO,

平成5年7月12日受付 平成6年1月14日受理 (Received on July 12, 1993; Accepted on Jan. 14, 1994)

* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 2222-1 Ikeda Onoe-cho Kakogawa 675)

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

* 3 東北大学素材工学研究所 (現: (株)神戸製鋼所) (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, now Kobe Steel, Ltd.)

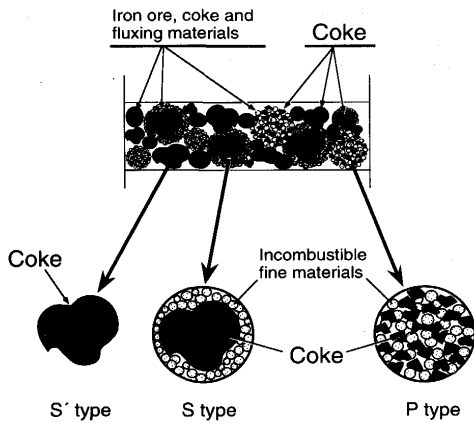


Fig. 1. Typical state of coke existing in the sinter mixture for iron ore sinter.

Fe, SiO₂, Ca(OH)₂などの化学試薬をそれぞれ単独あるいは2種類を混合使用した。以下、このような試料を“S(X)”の記号で表わす。Xは使用した付着粉層の種類である。ただし、仮焼後のCaO濃度が40mass%となるようにCa(OH)₂-Fe₂O₃を配合した場合は、S(CF40)と表わす。

P型試料は0.25mm以下の微粉コークスと上記の非燃焼性物質の混合粉を直径2.8~3.4mmに造粒したものであり、コークス濃度は20mass%に調整した。P型試料の表記はS型試料の場合と同様である。

S型とP型試料は、小型ディスクペレタイザー（直径：500mm, 30r.p.m）を用いて造粒した。

燃焼実験に使用した冶金用コークスの成分分析値をTable 1に示す。

燃焼実験装置は前報¹⁾と同一のものである。試料粒子とアルミナ球からなる試料層は、直径60mm, 層高10mmとした。この試料層中のコークス充填密度は、実機装入原料において約3mass%に相当する76kg/m³-bedとした。ガス流量は、通常の実機焼結操作条件に従い、0.08m³/s(空塔線速度0.47m/s)一定とした。

試料層を純N₂気流中で設定温度まで加熱した後、導入ガスをN₂(80vol%)-O₂(20vol%)の混合ガスに切り換え、燃焼反応を開始させる。層内2点の温度および排出ガス中のCO, CO₂, NOの変化はそれぞれPt・Rh13%-Pt熱電対と赤外線ガス分析計により測定した。

コークスの総括燃焼速度Rc(mol/s・m³-bed)およびコー

Table 1. Composition of coke used for combustion experiments.

Elemental composition (mass%)				
C	N	S	H	
85.50	1.06	0.50	0.38	
Ash composition (mass%)				
T. Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
15.71	45.70	4.80	22.30	1.65

Ash content : 9.82mass%

クス中のNのNOへの平均転換率F⁰_{NO}(%)は、排出ガス中のCO, CO₂, NO濃度(それぞれC_{CO}, C_{CO₂}, C_{NO}と表示)よりガス分析の誤差を考慮してそれぞれ(1), (2)式より求めた。式中のAc¹⁶⁾はカーボン収支の誤差を修正する因子である。

$$R_c = \frac{F_g(C_{CO} + C_{CO_2})}{V_b} \cdot \frac{X_c}{\int_0^{t_e} F_g(C_{CO} + C_{CO_2}) dt} = \frac{F_g(C_{CO} + C_{CO_2})}{V_b} \cdot A_c \dots\dots\dots (1)$$

$$F_{NO}^0 = \frac{\int_0^{t_e} F_g \cdot C_{NO} \cdot dt}{X_N} \cdot A_c \dots\dots\dots (2)$$

- ここで、 F_g : 試料層通過ガス流量 (m³/s)
- t, t_e : 時間, コークス燃焼終了時間 (s)
- V_b : 試料充填層の体積 (m³)
- X_C, X_N : 試料層中C, N原子のモル数 (mol)

2・2 コークスと共存する物質のNO除去反応実験

コークス共存物質として、化学試薬Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, Fe, Ca(OH)₂のそれぞれ単独あるいは2種類の混合物を選んだ。これらのそれぞれを一次焼成後、0.125mm以下に破碎し、6~8mmのペレットに造粒し、さらに二次焼成を行って試料とした。単独物質の場合、一次、二次焼成とも1200°C, 2hとした。仮焼後CaO濃度が40mass%となるようなCaO-Fe₂O₃の二成分系の場合、一次焼成は1100°C, 10hとし、二次焼成は1100°C, 2hとした。また、焼成は、Fe₂O₃系試料の場合は空気中で、その他の試料の場合はすべてN₂中で行った。

Fig. 2に固定層流通型のNO除去反応用実験装置を示す。アルミナなるつぼ内の下部に直径3mmの緻密質アルミナ球(40g)を装填し、その上に試料ペレット(30コ:約2層)を置く。なお、このようなアルミナ質の反応容器や充填物は、本実験条件でのNO除去反応に影響を及ぼさないことを予備実験により確認している。ガス吹き込みランスはルツボの

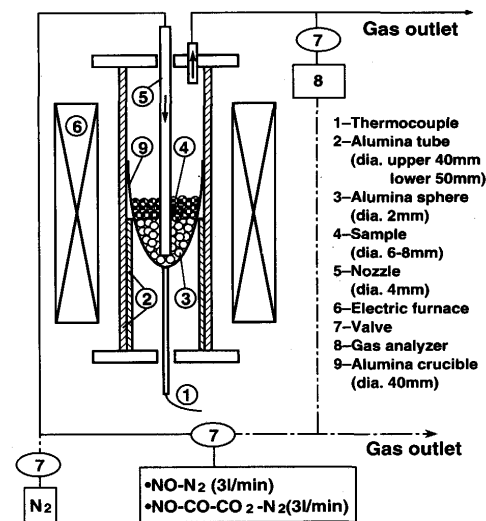


Fig. 2. Experimental apparatus for evaluating the reactivity of a sample on NO gas.

中心底部から5 mm上方の位置に差し込み、上昇する反応ガスと試料層との間でNO除去反応を起こさせる。試料を所定温度までN₂中で加熱した後、反応ガス(NO-N₂およびNO-CO-CO₂-N₂)を0.05m³/sの流量で導入し、排ガスNO濃度を化学発光式NO分析計によって連続測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 コークス燃焼速度とNO発生量に及ぼす付着物の影響

Fig. 3には酸化度の異なる酸化鉄を付着したS型試料の燃焼速度と排出ガス中のNO濃度の経時変化を示す。比較のため、S'型試料の結果も併せて示す。

S型試料、特にS(FeO)およびS(Fe)試料の場合は、燃焼中に付着粉層が部分的に熔融し、付着粉層が緻密化したため、S'型試料に比べてコークス燃焼速度が大幅に低下した。NO発生量は、どの付着粉を使用した場合でも、S'型試料より低い値を示している。このような挙動は次のごとく推察できる。

燃焼中のコークス表面の酸素ポテンシャルはNOの生成に大きな影響を与える¹²⁾。コークス表面の酸素ポテンシャルは、概略、バルクガスからの酸素供給速度と燃焼による酸素消費速度の比に関連づけることができる。上記のS型試料の場合では、付着粉層は、コークス表面近傍への酸素の拡散速度を抑制する。同時に、対流や輻射伝熱に対する遮熱作用をするため、燃焼熱の蓄積と低級酸化物の酸化発熱によるコークス表面温度の上昇が、燃焼によるコークス表面での酸素消費速度を増大させる。いずれもコークス表面近傍の酸素ポテンシャルの低下を促すため、NOの生成が抑制されたものと推定される。

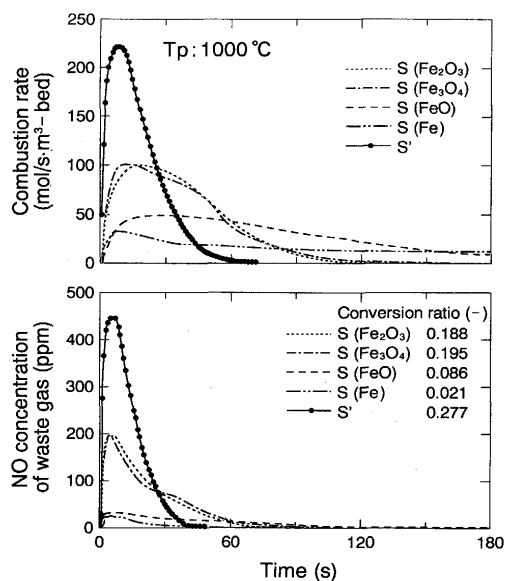


Fig. 3. Effect of iron or iron oxides used as adherent layers on the combustion rate and NO gas concentration in the outlet gas during combustion of S type coke granules.

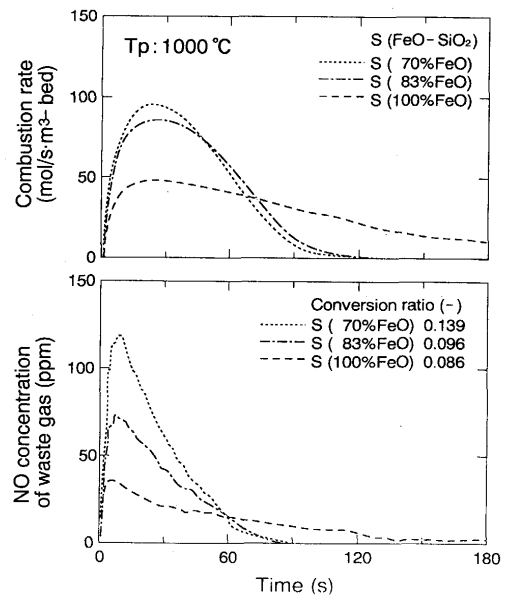


Fig. 4. Effect of FeO concentration in adherent fines in S type coke granules on the combustion rate and NO gas concentration in the outlet gas during the combustion.

鉄の酸化状態とNO発生量の関係に着目すると、Fe₂O₃とFe₃O₄では明確な差は認められないものの、鉄の酸化度が低いほど、NO発生量が低下する傾向がある。これは、コークス表面近傍の酸素ポテンシャルの低下に加えてNOの低減促進作用が予測される。

次に、FeO-SiO₂二元系の組織を持つ付着粉中のFeO濃度の影響を調べた結果 (Fig. 4) より、FeOの含有量が高いほど排ガス中のNO濃度が低下し、その低下割合は燃焼速度の変化に比べて大きいことから、FeOのNO低減効果が推察できる。

付着粉をCa(OH)₂-Fe₂O₃とした場合は、酸化鉄単独組成の場合と異なり、燃焼速度の低下を抑制した状態でNO濃度の低減効果が顕著であった (Fig. 5)。

S(CF40)試料の燃焼速度は同様なコークス粒径を持つS'型試料の場合 (Fig. 3) に比べて初期燃焼速度の低下が認められる。これは、燃焼初期¹³⁾に付着粉層がバルクガスからの酸素供給速度を抑制するためと考えられる。その後の燃焼速度の回復は、付着粉層が熔融し、融液のコークスに対する濡れ性が小さいため速やかに分離するためと考えられる。また、NO濃度の大幅な低減については、CaO-Fe₂O₃系組成を持つ付着粉が高温においてNO濃度の低減に対する促進効果を有するためと推定されるが、その詳細については、後述の3, 4で考察する。

一方、P(CF40)はP(Fe₂O₃)、S(CF40)およびS(Fe₂O₃)より燃焼速度が大きく、NOの発生量が低下している。燃焼速度の上昇は、微粉コークスの反応面積が大きいことによるものである。また、NO発生量の低下は、燃焼中のコークス近傍において高いCO/O₂が形成されやすい⁸⁾¹⁴⁾¹⁵⁾ことと、CaO-Fe₂O₃粉とコークス粒子との接触面積が大きいことと、

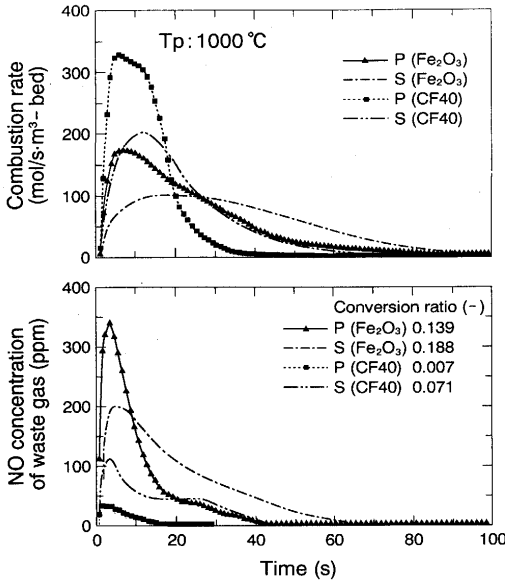


Fig. 5. Combustion rate and NO gas concentration in the outlet gas during the combustion of S or P type coke granules with the adherent fines of Fe₂O₃ or CaO+Fe₂O₃.

NO除去反応の促進効果が大きく表れたものと考えられる。

3・2 鉄および酸化鉄のNO除去能力

反応温度1000°Cで、鉄および酸化鉄試料層にNO(300 ppm)-N₂混合ガスを導入した時の排ガス中のNO濃度の経時変化をFig. 6に示す。ガスの切り替え操作による応答時間が約60sであるため、60s以後のデータをプロットしている。Fe₂O₃試料については、NOの低減効果が認められなかったが、その他は、NO濃度が低下している。各試料のNO除去能力はFe₃O₄, FeO, Feの順に酸化度が低いほど高くなっていることがわかった。特にFeO, Fe試料の場合では、90%以上のNO除去率(1-排ガス中NO濃度/入りガスNO濃度)が得られた。

Fig. 7にはガス切り替え操作後420sにおけるNO除去率と試料最高加熱温度の関係を示す。温度が低いほど、各試料

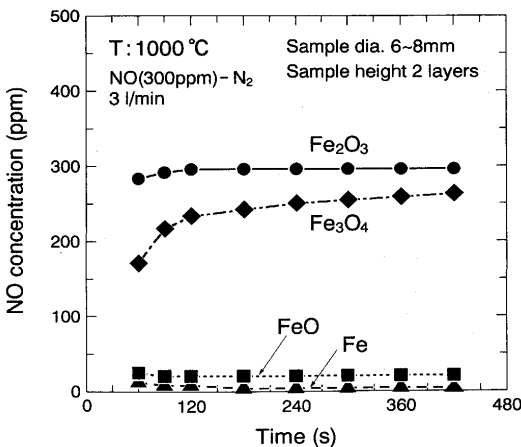


Fig. 6. NO gas concentration in the outlet gas after flowing through the layers of iron or iron oxide granules.

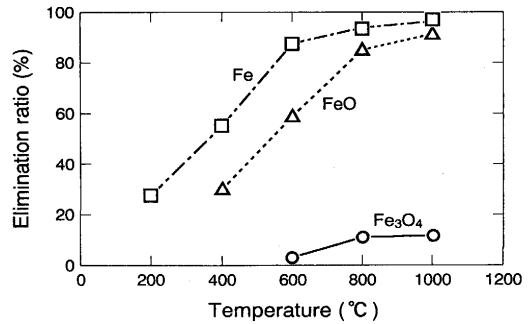


Fig. 7. Elimination rate of NO gas after flowing through the iron or iron oxide layers heated at each temperatures.

のNO除去率は低下する。Fe₃O₄とFeO試料は800°C以下、Fe試料では600°C以下で、NO除去率の低下割合が大きくなるが、400°CにおいてもまだかなりのNO除去率を示し、特にFe試料の場合は56%のNO除去率を示している。

上記のNO除去機構を明確にするために、試料層への反応ガスの流通時間を延長した実験を行った。Fig. 8にはFeOを試料とした900°Cの結果を示す。初期に約84%を示すNO除去率は、時間の経過と共に徐々に低下し、2h経過後には約48%になった。

以上よりNO除去機構について以下の推察をした。

NOはN₂あるいはO₂と比べて低温では熱力学的に不安定であるが、N-O間の結合は2.5重結合であり、その結合エネルギーは極めて大きく、速度論的には無触媒でのNOの直接分解はほとんど不可能と言える¹⁷⁾。また、本実験で示したごとく、酸化鉄のNO除去効果は鉄の酸化度の上昇に伴って低下している。さらに、NOと接触し始める初期の短時間(420s以内)では除去効果の時間的変化が非常に小さいにもかかわらず、長時間接触すると低下傾向を示す。したがって、NO除去反応は、NOの直接分解でなく、また、NOの吸着とも考え難い。このため、鉄および低級酸化物による還元作用に基づくものと判断される。

燃焼中のコークス表面近傍に存在するFe₂O₃, CaO-Fe₂O₃

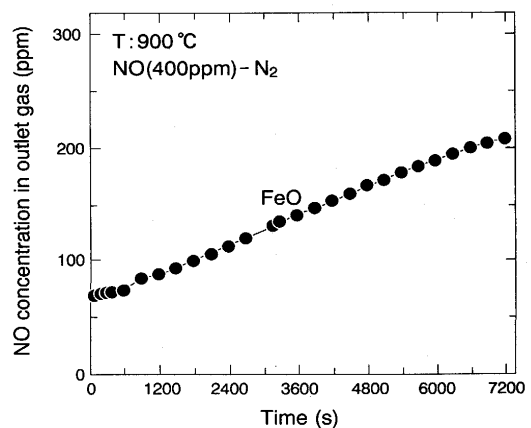
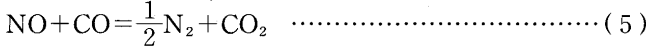
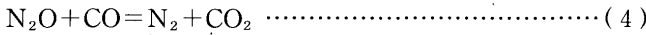
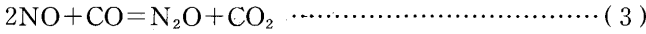


Fig. 8. Changes in the NO gas concentration in the outlet gas when the NO-N₂ gas mixture flows through the FeO granules layers.

などの付着物は、Fe₃O₄、FeOへ還元される可能性が充分にあるため、酸化鉄自身によるNOの還元反応は、前述した燃焼実験の結果をも説明づける重要な機構と考えられる。

3・3 NO除去過程におけるCOの役割

NOとCOの直接反応は次の三つの反応が考えられる。



N₂Oは300°C付近で消失する¹⁸⁾¹⁹⁾ことから、コークスの燃焼が起るような高温領域においては、(5)式で総括することができると考えた。この直接反応の挙動を調べるために、2・2に示した実験条件のもとで、酸化鉄試料を使用せず、アルミナ・ボールのみを設置した状態でNO-CO混合ガスを流し均一気相反応として300ppmのNOをそれぞれ1, 3, 5%のCOと反応させた。ここで反応温度とはガス流通系の最高温度をいう。その結果をFig. 9に示す。CO濃度の増加に伴いNO除去率が高くなるが、30%以下にとどまっている。焼結層内のCO濃度は通常5%以下であり⁹⁾、O₂も11%と高いため、NOの直接還元はある程度起っているものの、顕著な量ではないと推測できる。

上記のような気相における直接反応のほか、NOを還元する固体還元剤が共存する時の反応が考えられる。Fig. 6とFig. 8の結果により、FeOとFe試料は、NOを還元すると同時に自身は酸化されて、NO除去能が低下すると考えられる。この場合の気相中のCOの共存効果について調査した。Fig. 10に結果を示す。導入ガス中のCO₂濃度Xは、試料の酸化度に対応して変化させている。これをFig. 6と比較すると、COガスを共存させた結果、Fe₃O₄試料では、排ガス中のNO濃度の上昇現象が消失し、NO濃度が時間経過と共に低下してゆく。Fe₂O₃試料では、NOガス流通時間の経過に伴ってNO濃度が徐々に低下し、Fe₃O₄試料と類似した脱硝率に達している。CO濃度1%の場合、気相における直接反応によるNO除去率は10%以下であるが(Fig. 9)、酸化鉄を共存させた場合は80%以上となった。この相違は、COがNOと直接反応するのではなく、酸化鉄を還元してNOを還元するための活性点を作り出す役割を持っていることを示している。

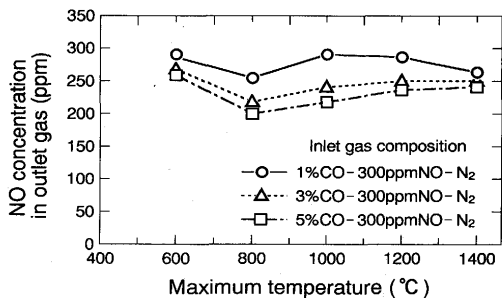


Fig. 9. NO gas concentration in the outlet gas when the NO-CO gas mixture flows through the alumina ball heated to each temperatures.

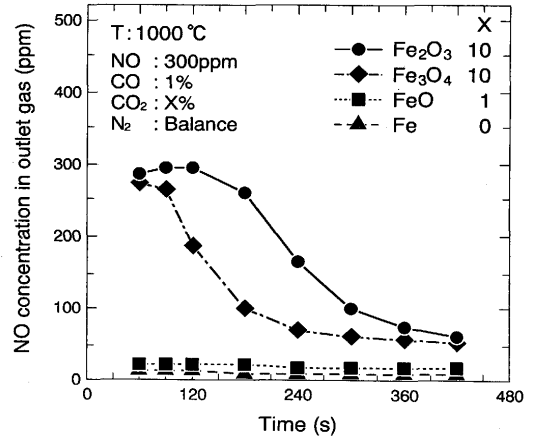


Fig. 10. Changes in the NO gas concentration in the outlet gas when the NO-CO-CO₂-N₂ gas mixture flows through the layers of iron or iron oxide granules.

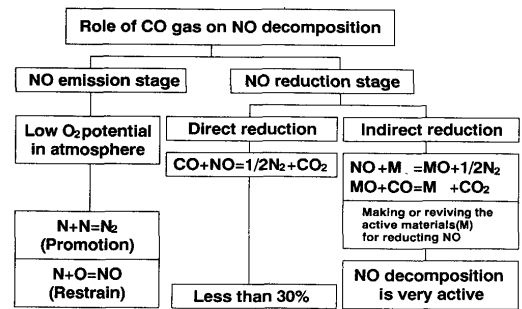


Fig. 11. Role of CO gas in the atmosphere on decreasing NO gas concentration during iron ore sintering.

NO除去に対するCOのもう一つの役割はNO生成段階にある。コークス燃焼と共に表面には活性なN^{*}が発生する。このN^{*}は、酸素源となるガス種との酸化反応(NO生成)のほか、窒素元素間の結合反応(N+N=N₂)なども起ると考えられる。したがって、コークス燃焼により発生するN^{*}の行方は、主にコークス表面の酸素ポテンシャルで決まると推定される。焼結ベッド内のバルクガス中酸素濃度は約11%と高いため、コークス表面のCO濃度が重要になり、その濃度が高いほどNOの生成は抑制される。既報の研究⁹⁾¹³⁾²⁰⁾を考慮して、コークス燃焼過程におけるCOガスのNO除去効果機構を纏めるとFig. 11のごとく整理される。

3・4 CaO-Fe₂O₃系組成を持つ物質のNO除去機構

CaO-Fe₂O₃系組成を持つ付着粉のNO除去挙動を考察する。Fig. 12にはCaO-Fe₂O₃、CaO-Fe₃O₄、CaO-FeO組成試料の実験結果を示す。CaO-Fe₂O₃自身にはNOを直接分解する能力はないが、鉄の酸化度の低下に伴いNO除去効果が現われ、酸化度が低いほどNO除去率は高くなる。これは、CaO-Fe₂O₃のNO除去効果は低級酸化鉄のNO還元作用に起因することを示唆している。また、Fe₂O₃とCaO-Fe₂O₃は共にNO除去効果はなく、CaO-Fe₃O₄の場合では、Fe₃O₄より高いNO除去率を示した。これは興味深い現象と言えるが、本研

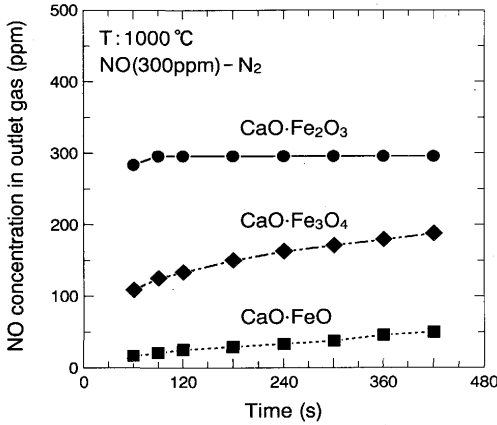


Fig. 12. Changes in the NO gas concentration in the outlet gas when the NO-N₂ gas mixture flows through the CaO·FeO, CaO·Fe₃O₄, or CaO·Fe₂O₃ granule layers.

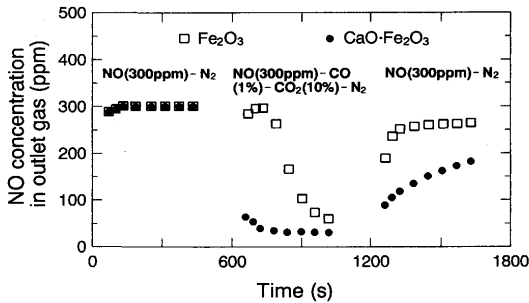


Fig. 13. Changes in the NO gas concentration in the outlet gas when the different gas mixture flows through Fe₂O₃ or CaO·Fe₂O₃ granules at 1000°C.

究においてその理由を明らかにすることはできなかった。

コークスにCaO-Fe₂O₃系組成の物質を付着するとFe₂O₃を付着した時よりNO発生に対する抑制効果が高い (Fig. 5) 理由をさらに検討した。Fig.13にはFe₂O₃とCaO·Fe₂O₃系の組成のミニ・ペレット試料を用いてガス組成を変化させた時の結果を示す。初めにNO-N₂系ガスを導入した場合、両試料ともNO除去効果は認められない (Fig.13の左図)が、その後導入ガスに1%CO+10%CO₂を加えた場合、Fe₂O₃ではNO除去効果が徐々に現われてくるのに対して、CaO-Fe₂O₃では急速にNO濃度が低下した (Fig.13の中間図)。さらにCOとCO₂の供給を停止し、再びNO-N₂系ガスに切り替えると、両試料ともNO除去効果の減少が認められたが、CaO-Fe₂O₃試料はより高いNO除去率を維持した (Fig.13の右図)。この結果より、同一の還元雰囲気では、CaO-Fe₂O₃がFe₂O₃より、試料表面にNOを還元する多くの活性点ができていると推察された。

4. 結言

コークスの燃焼に伴うNO生成反応に対するコークス擬似粒子の形態と擬似粒子中に存在するコークス以外の物質の影響を基礎的に検討し、以下の結果を得た。

1) コークスの付着物は燃焼とNO生成反応に対し大きな影響を及ぼす。鉄含有物質にはNO除去効果が認められ、特にCaO-Fe₂O₃組成の付着粉を使用すると、NO発生量を抑えることができる。

2) 鉄および鉄の低級酸化物にはNOを還元する作用があり、その効果はFe₃O₄, FeO, Feの順に酸化度が低いほど高くなる。

3) 焼結充填層内で、NOがCOにより直接還元される割合は小さいと考えられるが、COは、コークス近傍の酸素ポテンシャルの低下および酸化鉄上のNO還元活性点の形成を通して、発生NO濃度の低下に寄与する。

4) CaO-Fe₂O₃はNOを直接分解する能力を持っていないが、鉄の酸化度が低下するに伴ってNOを除去する効果が大きくなる。一方、同一の還元雰囲気ではFe₂O₃に比較して、より顕著なNO除去効果を示す。

文 献

- 1) 和田 攻, 奥田典夫: 窒素酸化物, (1979), p.180 [東京化学同人出版社]
- 2) A. Crucq: Catalysis and Automotive Pollution Control, (1987), p.1 [Elsevier, Amsterdam]
- 3) 福岡三郎: 公害と対策, **26** (1990), p.1383
- 4) 野口嘉一: 燃料協会誌, **69** (1990), p.84
- 5) 鈴木驥一, 安藤 遼, 吉越英之, 山岡洋次郎, 長岡清四郎: 鉄と鋼, **61** (1975), p.2775
- 6) 大柳富夫: 燃料協会誌, **55** (1976), p.206
- 7) 中外炉工業NOx基金助研資料1-11, (1978年3月) [(財)鉄鋼設備窒素酸化物防除技術開発基金]
- 8) 肥田行博, 伊藤 薫, 佐々木稔: 鉄と鋼, **67** (1981), p.1934
- 9) 肥田行博, 佐々木稔, 伊藤 薫, 榎戸恒夫: 鉄と鋼, **67** (1981), p.2625
- 10) 例えば, 肥田行博, 佐々木稔, 榎戸恒夫, 梅津善徳, 飯田孝司, 宇野成記: 鉄と鋼, **68** (1982), p.400
- 11) 葛西栄輝, A. M. Malama, 大森康男: 鉄と鋼, **72** (1986), S83
- 12) 肥田行博, 佐々木稔, 伊藤 薫: 鉄と鋼, **66** (1980), p.1801
- 13) 呉 勝利: 東北大学工学部博士学位論文, (1991)
- 14) 佐藤勝彦, 沢村靖昌, 鈴木 悟, 藤本政美, 桜井 哲: 鉄と鋼, **64** (1978), S95
- 15) 佐藤勝彦, 沢村靖昌, 鈴木 悟, 藤本政美, 桜井 哲: 鉄と鋼, **64** (1978), S518
- 16) 葛西栄輝, 呉 勝利, 杉山 健, 稲葉晋一, 大森康男: 鉄と鋼, **78** (1992), p.1005
- 17) 例えば, 岩本正和: 自動車技術, **45** (1991) 11, p.34
- 18) 森田義郎, 高安正躬: 燃料協会誌, **52** (1973), p.757
- 19) M. Shelef, K. Otto and H. Gandhi: J. Catal., **12** (1968), p.361
- 20) 佐々木晃, 齊藤健志, 町島良一, 岡部侠児: 川崎製鉄技報, **10** (1987), p.298