

急速加熱処理した石炭の固体NMRによる構造解析

齋藤 公児*・畠山 盛明*・松浦 慎*²・加藤 健次*²・古牧 育男*²

The Structural Analysis of the Rapid Heating Treated Coal Using Solid State NMR Methods

Koji SAITO, Moriaki HATAKEYAMA, Makoto MATSUURA, Kenji KATO and Ikuo KOMAKI

Synopsis : A new carbonization process with high temperature preheating has been studied. A mechanism which improve the coking property was examined with coal properties by Solid State NMR and NMR imaging methods. It has been clarified that the molecular structure of coal has been relaxed by the rapid heating treatment and addition there is a close relation in hydrogen bond and relaxation of molecular structure of coal. Furthermore, the specimen of coal show the increase of mobile component by the rapid heat treatment using NMR micro imaging.

Key words : coal ; NMR ; structural analysis.

1. はじめに

日本のコークス工業は、21世紀に向けて革新的コークス製造方法を提案しつつある。それは、1994年から始まった日本鉄鋼連盟参加企業による次世代コークス製造技術のプロジェクトであり、SCOPE21 (Super Coke Oven for Productivity and Environment enhancement toward the 21st century) と命名されている¹⁾。その主な技術開発テーマは、①低品位石炭の高度利用のための石炭事前処理②高生産性コークス化システム③環境汚染物質の完全制御の3つである。特に①の低品位石炭の高度利用のための石炭事前処理に関しては、従来はコークス炉に装入する石炭の予熱限界が250°C以下と考えられていたのに対して、本テーマでは石炭を分級した後、気流層加熱で350~400°Cを目標に急速加熱処理をするための技術開発を行っている。その狙いは、石炭の熱分解開始近傍温度での急速加熱処理を石炭に行うことで、石炭の熱分解反応を抑制しつつ粘結性改善を実現させることである。実際に、非微粘結炭であるウィットバンク炭を380°C程度で急速加熱することで、コークスドラム強度の上昇が確認されており²⁾、その知見から今後炭種毎の効果検討やパイロットプラントでの操業試験等が計画されている。このように石炭の急速加熱処理法は、強度上昇等の顕著な効果を与えることから、次世代コークス製造開発において重要なプロセスである。しかし急速加熱処理前後での石炭の改質状況は完全に明らかにされているとは言い難く、最適な急速加熱条件を明らかにするため、急速加熱処理の石炭改質メカニズムの完全解明が必要になっている。

核磁気共鳴法 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) は有機系材料をはじめ多くの材料に関して、多種多様な分子構造

情報を与えることから、様々な材料の構造解析手法として有効である³⁾。またNMRの測定から得られる緩和時間を活用して、材料の機能等を議論するアプローチが行われており⁴⁾、NMRは様々な材料の分子構造とその機能発現の関係を明らかにする上でも有効である。このようにNMRが有効なのは、対象が石炭でも同様であり、古くから様々な解析が試みられてきている⁵⁾。そこで我々は、まず¹³C核に着目しCP/MAS (Cross Polarization/Magic Angle Spinning) 法やDD/MAS (Dipolar Decoupling Magic Angle Spinning) 法という古くから石炭の解析に活用されてきた測定手法を手始めに本研究に適用した。また従来の¹H-NMR法では石炭中に存在する強い水素原子間由来の双極子-双極子相互作用のためNMR吸収線が広幅化し、ほとんど有用な構造情報を得ることができなかった¹H核に関してMacielらによって提案された多重パルスを使うCRAMPS (Combined Rotation and Multi Pulse Spectroscopy) 法^{6,7)}に着目し、¹H核から見た分子構造情報の検討を試みた。さらに、NMR縦緩和時間は石炭の評価に古くから応用されてきた⁸⁾が、一般には¹H核の縦緩和時間の測定は主に¹³C核を通したCP法で行っており、そのため炭素に結合していない¹H核の縦緩和時間の見積もりができておらず、その精度が低かったことをCRAMPS法を用いた緩和時間測定法にて改善した。最後に分子構造に関する分布や位置情報を与えるために、固体高分子材料への応用が非常に期待されているNMRマイクロイメージング法^{9,10)}にも着目し、急速加熱処理による石炭の粒内の変化捉えるために、測定・解析を行った。我々は、石炭の急速加熱処理が石炭に対してどのような効果を与えているかをNMR法およびNMRマイクロイメージング法を組合わせて検討し、分子構造的な変化やマクロ的な変化、および石炭粒子内の変化等を明らかにした。

平成10年7月13日受付 平成10年9月11日受理 (Received on July 13, 1998; Accepted on Sep. 11, 1998)

* 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 3-35-1 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211-0035)

*² 新日本製鐵 (株) プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

2. 実験

2.1 試料

試料は非微結炭の代表種であるウイトバンク炭で、赤外加熱炉装置にて処理された約375°Cに急速加熱昇温された石炭（昇温時間100°C/min; 以降急速加熱処理炭とする）、約375°Cに低速加熱昇温された石炭（10°C/min; 以降低速加熱処理炭とする）となにも加熱処理を行っていない炭である原炭（以降原炭とする）の計3種類であった。試料の大きさは、通常のNMR測定には150 μm 以下に粉碎されたもの、またNMRマイクロイメージング用の試料は約3 mm程度の大きさに調製し、必要に応じて重水素置換体ピリジンによる48時間の蒸気膨潤を行った。

2.2 装置

固体 ^{13}C CP/MASの測定には、日本電子製EX-400を用い、共鳴周波数は100.5 MHzで測定した。測定温度は室温で、6 ϕ ジルコニア製試料管に詰めて行った。試料の回転速度は6.0 kHz（スピコンローラーによる制御）で行った。主な測定パルスシーケンスはCPMAS法、MASDL (Magic-Angle-Spinning-Dipolar-dephasing) 法で、パルスシーケンスは装置に標準のものを使用した。また90度パルス (^1H) は5.0 μsec 、90度パルス (^{13}C) は5.0 μsec であった。コンタクトタイムは、3000 μsec に、繰り返し時間は10 secに設定した^{13,17)}。積算回数は1000回程度とした。また ^{13}C D/MASの測定には、Chemagnetics社製のCMX-300を用い、75.6 MHzで測定温度は室温で行った。試料回転数は14 kHzとし、繰り返し時間を200 secとし、積算回数は1000回程度とした。また波形分離については、Chemagnetics社製のspin-sight ver3.0の波形分離ソフトを使用した。両手法とも、化学シフトはヘキサメチルベンゼンを外部標準とし、その化学シフトを17.5 ppmとした。

広幅法およびCRAMPS法の測定と水素核および炭素核の縦緩和時間の測定には、Chemagnetics社製のCMX-300を用い、水素核は300.5 MHzで、炭素核は75.6 MHzで、また測定温度は室温で行った。主な測定条件は、BR24パルスシーケンスで、水素核の縦緩和時間の測定にはCRAMPSスペクトル緩和時間測定モードで行った。主な最適化された測定条件は90度のパルス幅は1.3 μsec 、回転速度は1.8 kHz、スペクトル幅は24 kHz、繰り返し時間は10 secを基本として、積算回数は128回であった。回転座標系の緩和時間 (T_1H_p) のスピロック領域は50 kHzで行った。両手法とも、化学シフトはシリコンゴムを外部標準として、その化学シフトを0.3 ppmとした。炭素核の緩和時間の主な測定条件はTochiaの方法¹¹⁾に従い、実験室系と回転系の各縦緩和時間を求めた。主な測定条件は90度のパルス幅は5 μsec 、回転速度は6 kHz、スペクトル幅は50 kHz、繰り返し時間は10 secを基本として、積算回数は400回であった^{13,17)}。波形分離については、日本電子製 α -

Table 1. Integrated ^{13}C NMR intensities on coals.

Coal	Technique	Integrated intensity		
		sp2	sp3	Derlin
no treatment	CP/MAS	32.8	24.7	10
	Dipolar-Dephasing	38.5	21.7	10
	DD/MAS	27.1	19.6	10
slow heating	CP/MAS	30.8	24.0	10
	Dipolar-Dephasing	35.1	25.1	10
	DD/MAS	25.2	20.1	10
rapid heating	CP/MAS	31.9	23.9	10
	Dipolar-Dephasing	38.4	21.3	10
	DD/MAS	26.9	19.4	10

400型に付設の波形分離ソフトを使用した。緩和時間の解析は、基本的に2種類の成分の存在を仮定して、double-exponentialカーブフィッティングで実施した。

NMRマイクロイメージングの測定は、日本電子社製 α -400型分光計にマイクロイメージングユニットを付帯した装置で400.05 MHzで行った。5 mmのNMR試料管用のサドルコイルを使用し、試料管に石炭片をそのまま挿入した。測定は室温で、パルスシーケンスは2次元スピエコー法で、測定条件はXとY平面に対して512 \times 512のデータサイズで、平面分解能は約10 μm 、Z方向に対しては約100 μm であった。最適化された主な測定条件は、エコー時間は300 μsec 、繰り返し時間は0.5 secとした。

3. 実験結果

3.1 ^{13}C 核測定によるスペクトル解析結果

原炭、低速加熱処理炭、急速加熱処理炭について、 ^{13}C 核を測定し定量を行った結果をTable 1に示す。定量の方法は、①CP/MAS法②dipolar-dephasing法¹²⁾③DD/MAS法でそれぞれ行った。また各吸収の帰属はいくつかの論文¹³⁻¹⁵⁾を参考にした。いずれの結果でも、原炭と急速加熱処理炭にはあまり優位な差は見られなかった。対して、低速加熱処理炭は脂肪族関連の官能基由来の吸収の減少が観測され、低速に昇温されたことで、脂肪族中の一部の官能基が熱分解等を生じたためと考えられる。これは、先にIRで行われた実験結果と一致する²⁾。一般にCP/MAS法は測定時間は短縮できるものの、各官能基によってCPの効率異なるため定量性が悪い¹⁶⁾。そのため得られた結果についても、その精度があまり高いとは言えない。またdipolar-dephasing法に関しても、2種類の直線回帰からそれぞれの官能基から存在量を算出するため誤差が多いと言われている。対して、Fig. 1に代表的なDD/MAS法の結果を示すが、この方法は直接炭素核を観測するため測定時間は掛かるが定量性が高いとされている^{17,18)}。しかしTable 1の結果からわかるように、急速加熱処理と無処理ではあまり差がないのに対して、低速加熱処理では変化が見られる傾向はどの3つの手法でも同じであり、同一炭種での急速加

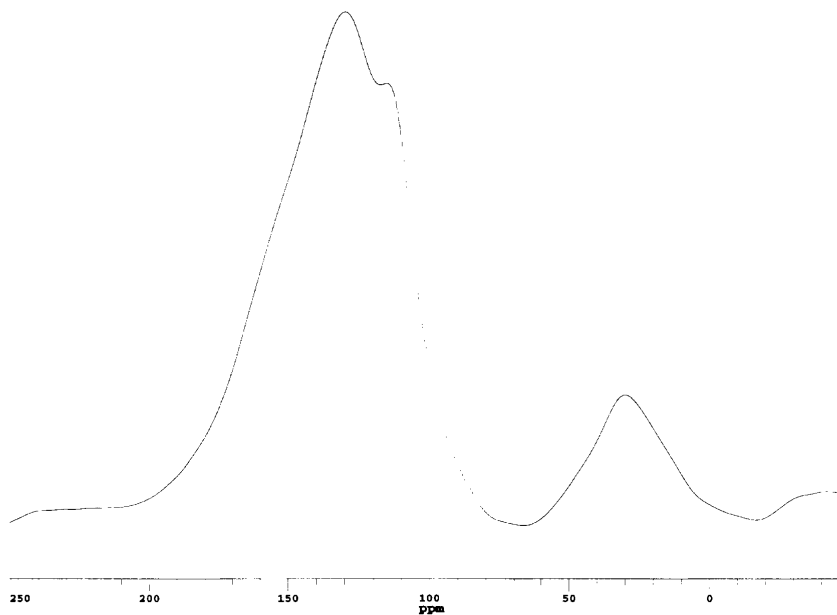
Fig. 1. ^{13}C DD/MAS spectrum of Witbank coal (no treatment).

Table 2. Integrated CRAMPS intensities on coals.

Coal	Peak (ppm)					
	1-1.8	2.0-2.5	3.5-4.5	6.8-7.2	8.3-9.0	10.5-12.0
no treatment	95.9	44.6	64.4	100	19.4	13.6
slow heating	89.9	39.5	62.5	100	19.9	11.5
rapid heating	95.0	45.2	63.9	100	22.9	7.7

relative concentration (%)

熱処理の効果についてはいずれの方法でもその変化挙動を定性的に議論することは可能であることがわかった。但し定量性のある議論をする上では、やはり DD/MAS 法が一番有効であると考えられる。

3.2 ^1H 核から見たスペクトル解析結果

^{13}C 核は化学シフト幅が ^1H と比較して広く、多くの構造情報を与えるが、石炭が試料の場合、芳香族性と脂肪族性との間で sp^2 炭素の区別がつかなくなったり、石炭の中で重要な水酸基や水素結合性基などの評価ができない場合が多い。そこで CRAMPS 法にて、それらの吸収の定量評価を行った。その結果を Table 2 に、また測定した3種類の石炭のスペクトルを Fig. 2 に、波形分離した結果とともに示す。

10.5 ppm の吸収は全てが水素結合由来の吸収ではないことに注意しなくてはならないが、明らかに水素結合性由来の吸収は急速加熱処理炭では、その面積比が低下し、逆に 8.3 ppm 付近の面積比が増加していることがわかる。対して原炭と急速加熱処理炭を比較する限りは、他の面積にはあまり変化がない。つまり急速昇温によって、水素結合等が切断された可能性を示唆している。また低速加熱処理炭では脂肪族部分の吸収の減少が観測され、この傾向は ^{13}C 核の結果と一致している。

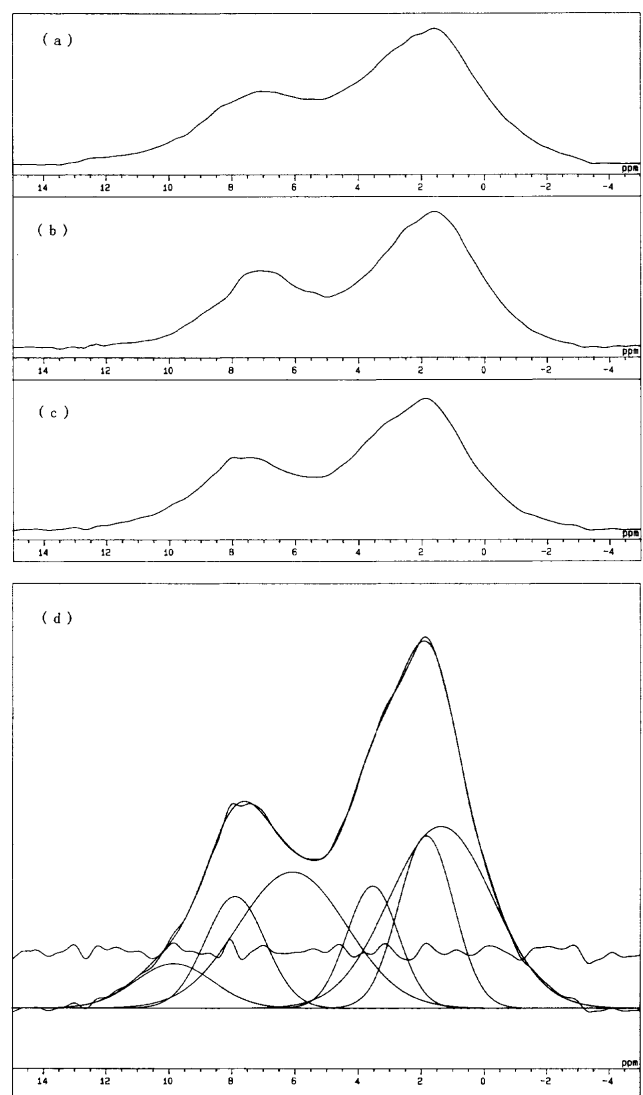


Fig. 2. CRAMPS spectra of coals (a): no treatment (b): slow heating (c): rapid heating and (d): deconvoluted contributions for the case of rapid heating.

3.3 縦緩和時間の測定結果

NMRで得られる縦緩和時間は実験系縦緩和時間 (T_1) と回転系縦緩和時間 ($T_{1\rho}$) が存在しており、測定核に応じてそれぞれの縦緩和時間を得ることができる。これらの縦緩和時間は材料の様々な機能を反映している場合が多く、材料を構成している分子構造のマクロ的、ミクロ的な運動性によって支配されている^{16,18)}。特に固体材料で石炭のように多成分系の場合の解釈は非常に難しいが、2成分の存在 (mobileとimmobile) を仮定することで¹⁹⁾、ある程度解釈が可能である。得られた結果をTable 3に示す。ほとんどの縦緩和時間で低速加熱処理炭および急速加熱処理炭と原炭との間に顕著な差が見られる。これは、低速昇温または急速昇温に拘らず、両石炭には一度は加熱された履歴が残っており、なにも処理をしていない石炭と比較して、大きな分子レベルでの熱的な変化を受けたための変化と考えられる。対して低速加熱処理炭と急速加熱処理炭の間には差がある場合もあり、これが昇温過程の差を説明できる因子を反映していると推定される。例えば、 T_{CH} では急速加熱処理炭のみが他に比べて少し長くなっており、これはCPでの総括的な磁化移動効率から考えれば、相対的なC-H間距離に依存すると考えられる。よって、 T_{CH} の増加は巨視的な分子集団の変化に起因している。また炭素核の縦緩和時間においては、 T_{1C} では加熱処理により脂肪族の縦緩和時間が短くなっている。さらに $T_{1C\rho}$ では加熱処理により急激に縦緩和時間が短くなっている。それは、加熱処理によって分子全体の運動性が向上していることを示しており、その傾向は急速加熱処理の方が大きい。さらに水素核の縦緩和時間に関しても、多少 T_{1H} 、 $T_{1H\rho}$ でも熱処理により縦緩和時間が短くなっている傾向がある。非常に興味深

Table 3. Relaxation Parameters derived for coals

Coal	T_{1C} (sec)(%) ^a	$T_{1C\rho}$ (ms)	T_{CH}^b (ms)	T_{1H} (sec)	$T_{1H\rho}$ (ms)	(%)	(%)	(%)	(%)
no treatment									
sp2									
slow component	2.44	57	191	68	0.25	0.67	14	12	67
fast component	1.51	43	90	32		0.066	86	3.1	33
sp3									
slow component	0.98	55	29.5	64	0.09	0.38	25	9	68
fast component	0.14	45	13.1	36		0.055	75	3.4	32
slow heating									
sp2									
slow component	1.95	47	165	47	0.25	0.61	13	5	70
fast component	1.32	53	72	53		0.061	87	2.8	30
sp3									
slow component	0.45	42	24.4	41	0.09	0.29	20	3	70
fast component	0.09	58	8.7	59		0.047	80	2.9	30
rapid heating									
sp2									
slow component	1.85	40	94	35	0.35	0.34	15	9	71
fast component	1.08	60	47	65		0.050	85	2.5	29
sp3									
slow component	0.27	38	20.5	38	0.13	0.29	23	8	72
fast component	0.07	62	6.1	62		0.047	77	2.1	28

a: relative value (%) b: average value

いことに、急速加熱処理炭では脂肪族と芳香族の縦緩和時間が T_{1H} ではほぼ一致している現象が見られる。これは、石炭中の水素核の緩和過程がスピン拡散が支配的なこと²⁰⁾を念頭に置けば、急速昇温が分子集団の再配列を引き起こし、ミクロな分子ドメインの存在状態が変化したと考えられる。これらは、先の T_{CH} が、急速加熱処理炭では増加した事実と良く合致する。いくつかの縦緩和時間で、急速加熱処理炭での変化挙動を捉えることができた。

3.4 広幅法による解析結果

Fig. 3に広幅NMR法による測定結果を示す。石炭には、mobileな成分とimmobileな成分が存在するという考え^{21,22)}に基づいて、得られたスペクトルに対して2成分フィッティングを実施した結果をTable 4に示す。低速加熱処理、急速加熱処理に拘らず、mobile成分が増加していることがわかった。またその傾向は、急速加熱処理の方が低速加熱処理よりも大きいことから、急速加熱処理によって、immobile成分からmobile成分への変換が起きていると推定される。

3.5 NMRマイクロイメージング法による検討

NMRマイクロイメージング法は従来バルク情報であるNMR情報を分布情報に変換するものであり、石炭のような不均一系中の解析に非常に有効である。特に従来のスペクトル法では、石炭粒の平均情報しか観測していないので、

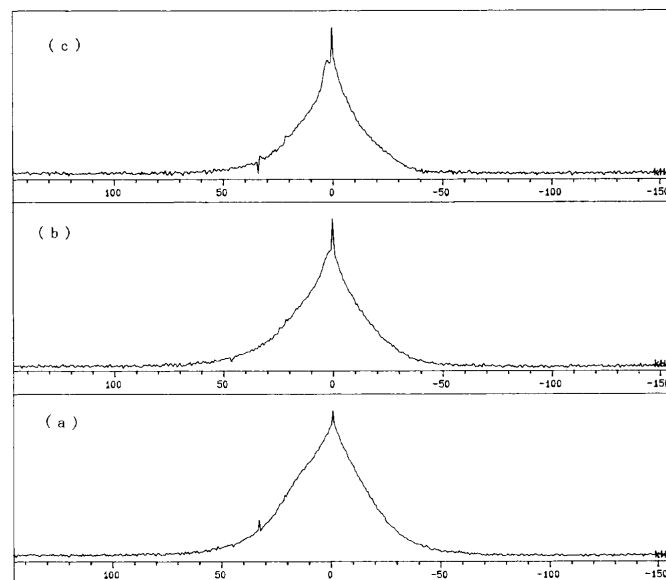


Fig. 3. ¹H wide-line NMR spectra of coals (a): no treatment (b): slow heating (c): rapid heating.

Table 4. Integrated ¹H wide-line NMR on coals.

Coal	Mobile (%) ^a	Immobile (%) ^a
no treatment	45.6	100
slow heating	54.4	100
rapid heating	70.1	100

a: relative value (%)

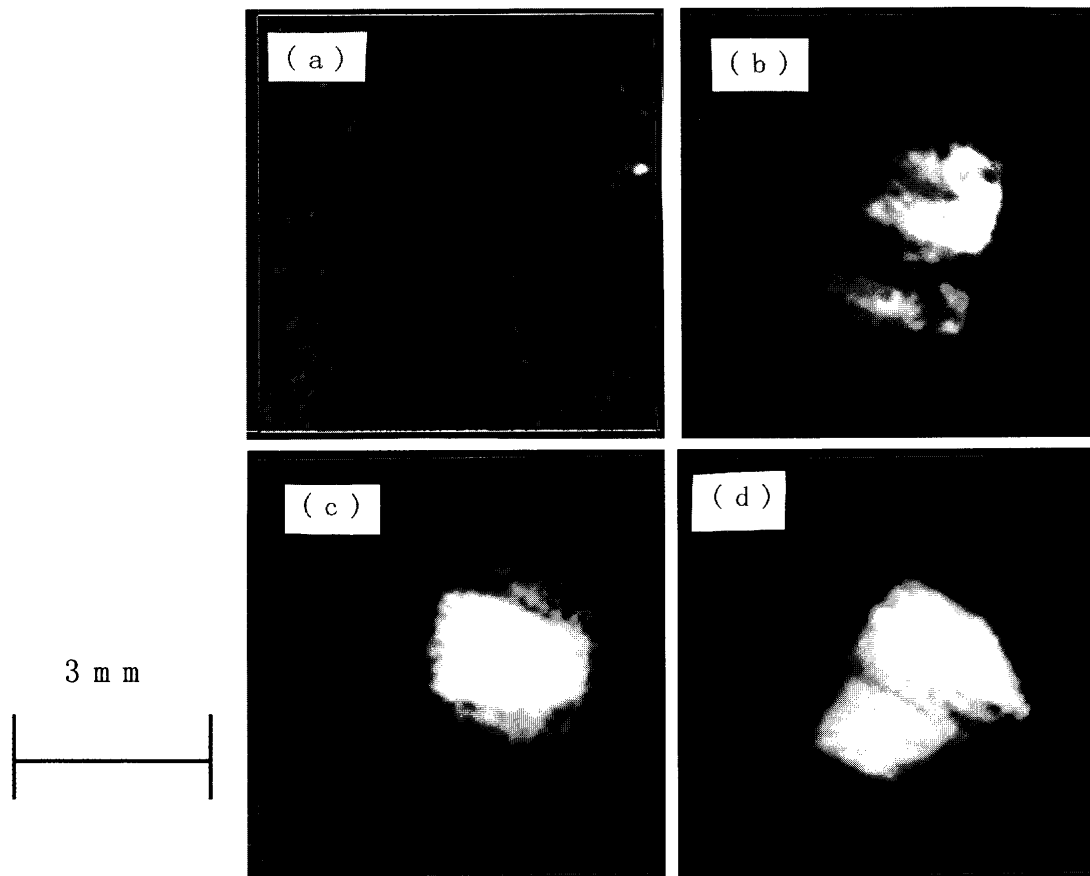


Fig. 4. The NMR microimages of coals (a): no treatment without pyridine- d_5 (b): no treatment with pyridine- d_5 (c): slow heating with pyridine- d_5 (d): rapid heating with pyridine- d_5 .

粒内での局所的な変化を捉える目的で、本研究への適応を試みた。石炭は非常に線幅が広く、通常のNMRイメージング法では画像が満足に得られない。そこで石炭にピリジン膨潤させると石炭の性質によって、膨潤の程度が異なることは広く知られている²³⁾事実を使用し、この処理に伴う各処理炭の挙動を検討した。通常のピリジンを用いると、 ^1H NMRにピリジン由来の巨大な吸収を与えるため、重水素置換体ピリジンを活用し²⁴⁾、石炭をピリジン飽和蒸気中で48時間放置することで、膨潤させた。これは、石炭では双極子相互作用が強く線幅が広いが、ピリジンで石炭を膨潤させて、石炭中の双極子相互作用を低減し、系の運動性を見かけ上嵩上げて早くし、観測可能にする方法である。Fig. 4に原炭の重水素置換体ピリジンによる膨潤処理前および膨潤処理後、それぞれ膨潤処理した急速加熱処理炭、低速加熱処理炭の2次元スピンエコー法によるNMRマイクロイメージングの結果を示す。重水素置換体ピリジンによる膨潤処理の前にはほとんど画像を得ることができなかったが、膨潤処理後は鮮明な画像を得ることができた。白く見えている部分が、mobile成分であり、急速加熱処理炭は他と比較して、均一かつ多く存在しているのがわかった。ピリジンによる膨潤の効果は溶媒による構造緩和の助長であるが、急速加熱処理というある種の熱的

な構造緩和された石炭の評価にも本法は有効であった。

4. 議論

急速加熱処理が石炭に対してどのような挙動を与えているかをNMRの測定結果から得られた知見に基づいて推定する。その時に、前提として石炭は①mobile, immobile成分の混在している多成分分子系である②多くの分子間相互作用(水素結合、ファンデルワールス、疎水的な作用等)の存在している③400°C前後までの加熱によって基本的には分子構造変化を生じるとして捉える^{25,26)}。

今回の実験の結果から、急速加熱処理をすることで、原炭と比較して、様々な分子構造にはあまり変化がなく、水素結合に関与している成分の低下のみが顕著である。また各縦緩和時間が総じて短くなっており、またスピン拡散が強くなっている。さらにmobile成分量が増加しており、その分布も均一化している。以上のことから、分子構造的にはほとんど変化していないが、水素結合の切断に代表される分子間相互作用の低下に起因するマクロ的な系全体の運動性の増加、つまりマクロ的な分子集団の構造緩和が起きていることが理解できる。急速加熱処理の結果、コークス化した際のドラム強度の上昇が既に確認されている²⁾が、

推定したような構造緩和が起こった結果、粘結性を向上させる成分や因子の増加もしくは転換が石炭分子内で生じた結果と思われる。以上の推定は、既に行われた針侵入試験や膨潤量の測定等によって得られた結果²⁾と全く矛盾しない。対して、低速加熱処理については、急速加熱処理と似たような構造緩和が生じているが、その程度は少ないことがわかる。しかし熱的に石炭が受けた温度は急速加熱と同様であることから、昇温速度によって構造緩和の程度が異なるとは考えにくい。よって、急速加熱処理と同様な構造緩和を一旦は受けたが、昇温過程が遅いために熱分解や再固化反応のような副反応が起きたのではないかと思われる。様々なNMR法を効果的に活用することで、NMR法からは石炭の分子レベルや分子ドメインレベルでの変化を、またNMRマイクロイメージング法からは石炭のマクロレベルでの変化を明確に捉えることができた。

5. 結言

NMR法を駆使することで、石炭を急速加熱処理した際の様々な変化を捉えることができた。具体的には非微粘結炭であるウィットバンク炭について、低速加熱処理、急速加熱処理をすることにより、それらの分子レベルでの構造変化を明らかにすることができた。急速加熱処理された炭は、原炭や低速加熱処理された石炭と比較して、水素結合に関与した官能基量が低下していることが顕著で、様々な緩和パラメータにおいても、縦緩和時間の短い運動性の高い成分が増加していた。mobile成分の増加やその分布の均一化も観測されることから、急速加熱処理によって、水素結合に代表されるような分子間相互作用が低下し、結果として石炭の系としての揺らぎが上昇する構造緩和が生じていることがわかった。このようにNMR法およびNMRマイクロイメージング法は、石炭の分子レベルでの微妙な変

化の解析にも非常に有効であることがわかった。

この研究の一部は、石炭利用総合センター (CCUJ) の委託研究として行われたものである。本論文の発表に際して、ご許可をいただけたことに感謝いたします。

文 献

- 1) K.Nishioka: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 353.
- 2) M.Sasaki, I.Komaki, M.Matsuura, K.Saito and K.Fukuda: International Congress of Science & Technology in Iron-making-98, ICSTI-98, Toronto, (1998).
- 3) 高分子の構造 (1) 磁気共鳴法, 高分子学会編, 共立出版社, 東京, (1996).
- 4) M.Shinohara, K.Saito, M.Hatakeyama, M.Yuasa and N.Furukawa: *J. Mol. Struct.*, **441** (1998) 189.
- 5) M.Sakawa: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 347.
- 6) C.E.Bronnimann and G.E.Maciél: *Org. Geochem.*, **14** (1989), 156.
- 7) A.Jurkiewicz, C.E.Bronnimann and G.E.Maciél: *Fuel*, **73** (1994), 823.
- 8) H.Kawashima and O.Yamada: *J. Jpn. Inst. Energy*, **75** (1996), 698.
- 9) B.Blumich, P.Blumler and K.Saito: NMR Imaging and Spatial Information, ed. by I.Ando and T.Asakura, Solid State NMR of Polymer, Elsevier, Amsterdam, (1998).
- 10) K.Saito: *Chemistry and Chemical Industries*, **50** (1997), 730.
- 11) D.A.Tochia: *J. Magn. reson.*, **30** (1978), 613.
- 12) K.Saito: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **64** (1985), 874.
- 13) M.Nomura and S.Murata: *J. Jpn. Inst. Energy*, **71** (1996), 1133.
- 14) M.Nomura and M.Miyake: *Fuel*, **69** (1990) 972.
- 15) R.J.Pugmire and C.E.Snape: *Energy Fuel*, **3** (1989), 187.
- 16) 現代科学増刊11, 高分解能NMR (基礎と新しい展開), 斉藤肇, 森島績編, 東京化学同人, 東京, (1987).
- 17) Y.Miwa: *J. Jpn. Inst. Energy*, **76** (1997), 1084.
- 18) 安藤 勲: 高分子の固体NMR, 講談社, 東京, (1994).
- 19) W.H.Weiser: Proc. of the Electric Power Research Institute Conference on Coal Catalysis, ACS, Palo Alto California, (1973), 3.
- 20) T.Yokono and Y.Sanada: *Fuel*, **57** (1978), 334.
- 21) K.Hyamizu: *ACS symposium*, **229** (1993), 296.
- 22) W.A.Barton, L.J.Lynch and D.S.Webster: *Fuel*, **63** (1984), 1262.
- 23) T.K.Green, J.Kovac and J.W.Larsen: *Fuel*, **63** (1983), 935.
- 24) D.C.French, S.L.Dieckman and R.E.Botto: *Energy Fuels*, **7** (1993), 90.
- 25) M.Sasaki and Y.Sanada: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **70** (1991), 790.
- 26) T.Takanohashi and M.Iino: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **70** (1991), 802.