Original Paper

Characteristic of Fulvic Acid by the Decomposition of Weathered Coal in Hot Compressed Water

Toshiyuki SHINOZUKA^{*1}, Akira ITO^{*1}, Tatsuaki YAMAGUCHI^{*1}, and Yoshikazu SUGIMOTO^{*2}

(Received October 21, 2002)

風化炭から加圧熱水により生成されたフルボ酸の化学的特徴

篠塚利之^{*1}, 伊藤 玲^{*1}, 山口達明^{*1}, 杉本義一^{*2}

Fulvic acid becomes the most valuable humic substance because of the water-solubility and the physiological action. However, a little amount of fulvic acid is extracted in general from a variety of natural humic resources. Therefore, in this work, its preparation was examined by hot compressed water treatment of Xinjiang (China) weathered coal. The resulting water-soluble product was proved to be a sort of fulvic acid. The yield of the produced fulvic acid by this procedure was at most 26 [wt%]. The formed fulvic acid showed a higher content of oxygen and carboxyl group than those of the extracted one from the original weathered coal. Furthermore, the phenolic hydroxyl group content was higher than that of products of the ozone oxidation of humic acid from the same weathered coal, reported previously.

Key Words

Fulvic acid, Humic acid, Hot compressed water, Weathered coal

1. 緒言

風化炭は、地表に露出もしくは地表に近い石炭層が長期間に渡り空気、大陽光、雨、氷、風砂などにより影響され変質したものである¹⁾。風化炭は、主要な成分として酸・アルカリに可溶なフルボ酸、酸に不溶でアルカリに可溶なフミン酸および酸・アルカリに不溶なヒューミンを含む。一般的な風化炭では、フミン酸の含有量は30wt%以上と多いが、フルボ酸の含有量は数%以下である。

フミン酸の利用に関する研究は、中国において盛んに行われ¹⁾、土壌改良剤などとして古くから利用されてきた。フルボ酸については、1979年に麦葉気孔の開度を縮小させる効果が発見されて以来、中国において利用研究が盛んとなった。現在では、各種肥料として製品化されている。また、最近では、植物に対する成長促進剤としても注目されており、特にフルボ酸はフミン酸に比べ数倍から数十倍の成長促進活性があると報告されている²⁾。しかし、上述したように風化炭中のフルボ酸含有量は数%以下と低く、これを抽出、回収するためのコストが問題となっている。

著者らは風化炭から高収率でフルボ酸を得る方法について検討した結果、フミン酸を過酸化水素やオゾンにより酸化することによって最大30%の転化率でフルボ酸が得られることを示した³⁾。しかし、この方法ではオゾンなどの特別な酸化剤を用いるといった問題がある。そこで本報告では、窒素あるいは空気圧下における加圧熱水処理により、風化炭から高収率でフルボ酸を得ることを目的とした。

フルボ酸は他の成分にくらべて分子量が小さく、親水性の酸素官能基が多いものと予想される。そこでまず、回分式のオートクレーブを用い、窒素圧もしくは空気圧下での加圧熱水処理を行った。窒素圧下では架橋結合の加水分解による低分子化を期待し、空気圧下ではさらに酸化による親水性の向上を意図した。また、回分式装置では生成したフルボ酸の2次的分解が懸念されたため、流通式装置を用いて加圧熱水により生成フルボ酸を反応系外に流し出した。このようにして得られたフルボ酸と、風化炭から抽出したフルボ酸との相違を、官能基量測定、FT-IR、¹³C-NMR、分子量測定により比較した。

* 1 Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology
2-17-1, Tsudanuma, Narashino-shi, Chiba 275-0016, Japan

* 2 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
1-1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8565, Japan

* 1 千葉工業大学
〒275-0016 千葉県習志野市津田沼2-17-1

* 2 独立行政法人産業技術総合研究所
〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1

2. 実験

2.1 試料

実験には、前報³⁾と同様の中国新疆産風化炭を200mesh以下に粉碎し、80℃にて減圧乾燥して用いた。フミン酸およびフルボ酸の抽出は、国際腐植物質学会推奨する方法 (Fig. 1, IHSS法) に準じ、0.1N NaOHおよび6N HClを用いて行った。風化炭100gからのフミン酸、フルボ酸の抽出量はそれぞれ60.0、0.3gであった。それぞれの元素分析値をTable 1に示す。

2.2 加圧熱水処理方法

(1) 振とう式オートクレーブ (回分式) による処理

試料0.5gと蒸留水10mlを内容積35mlの反応管に入れ、窒

Fig. 1 Extraction method of humic substances (IHSS method)

素または空気を充填した (初圧2～12MPa)。あらかじめ反応温度まで加熱しておいた真鍮製ブロックに反応管を挿入し、473～663K (200～390℃) で、数分から60分間、反応させた。加熱ブロックへの反応管挿入時を反応開始とした。反応終了後、内容物を蒸留水で洗浄し別して、水可溶分 (WS) と水不溶分 (WI) を得た。

(2) 流通式装置による処理

Fig. 2に流通式装置の図を示す。内容積28ml (内径8.4mm, 長さ30cm) の反応容器に試料2.5gを入れ、系内が10MPaとなるように保圧弁で調整した。反応管内温を373Kとした後、蒸留水5 ml/minと窒素もしくは空気を所定量流通させた。

Fig. 2 Experimental apparatus (Compressed-flow type)

Table 1 Elemental and functional group analysis of weathered coal and humic substances

	Elemental analysis (wt%-d.a.f)						Functional group Functional C/total C (%)		Extraction quantity (wt%)
	C	H	N	O (diff)	H/C	O/C	COOH	Ph-OH	
Weathered coal	66.2	3.8	1.8	28.2	0.69	0.32	5.8	—	
Humin	70.7	2.4	1.4	25.5	0.41	0.27	—	—	33.0
Humic acid	59.8	3.7	1.5	35.0	0.74	0.44	7.8	5.2	60.0
Fulvic acid	43.0	3.5	1.2	52.4	0.98	0.91	24.0	2.5	0.3

Table 2 Abbreviated name of the products

Table 2. Weathered names of the products				
Treatment		Weathered coal	WC	
Hot compressed water treatment	Water soluble	WS	Acid soluble	WS-AS
			Acid insoluble	WS-AI
	Water Insoluble	WI		
Ozone oxidation ³⁾	Acid soluble	WS-AS		

543Kまで3℃/minで昇温しながら、保圧弁から流出する水とガスを採取した。流出液を濾過してWSを回収し、さらに6N HClにより可溶分 (WS-AS) と不溶分 (WS-AI) に分離した (Table 2)。WS-ASはフルボ酸に相当するが、本報告では混同を避けるために、加熱処理により生成した酸可溶分をWS-ASと記し、風化炭から抽出した酸可溶分をフルボ酸と記す。WS-AIはフミン酸の一部である。WS-AIについては、IHHS法に準じて、XAD-7樹脂により低分子有機酸の除去、AG-MP-50陽イオン交換樹脂 (H⁺型) により脱塩処理を行った。

2.3 分析方法

風化炭および生成物に含まれるカルボキシル基量は酢酸カルシウムによる陽イオン交換法⁴⁾により、フェノール性水酸基量はフェノール試薬 (Folin-Ciocalteu 試薬) による呈色反応⁵⁾により求めた。また、脂肪族性や芳香族性を調べるため、KBr錠剤法によるFT-IR測定 (日本分光FT/IR-410) を行った。測定条件は、分解能4 cm⁻¹、波数範囲400cm⁻¹ ~ 4000cm⁻¹の範囲である。固体¹³C-NMR分析は、Chemmagetics CMX-300 NMR装置を用い、CP (cross polarization) /MAS (magic angle spinning) 法により行った。測定条件は、¹³C共鳴周波数75.58 MHz、90°パルス幅4 μs、MAS回転速度10kHz、コンタクトタイム1 ms、パルス繰り返し時間4 s、積算回数2000とした。

分子量分布の測定は、サイズ排除クロマトグラフィー (Waters 600) により行った⁶⁾。カラムはTOHSHO TSK gel G2000SW_{XL} + G3000SW_{XL}を用い、移動相としてリン酸緩衝液 (0.05M-Phosphate + 0.03M-NaCl + 30% - Acetonitrile (pH7.5)、液流速0.5ml/min) を使用した。検出器はUV検出器 (Waters 490E, λ = 280nm)、およびRI屈折計 (JASCO RI-930)、分子量マーカーとしてPEG (#1000 ~ #70000) を用いた。

3. 結果および考察

3.1 回分式装置による加圧熱水処理

回分式装置を用い、窒素圧下において風化炭の加圧熱水処理を行った。573Kおよび663Kにおける生成物分布の変化をFig. 3に示す。WIは反応時間とともに減少し、30分後には573Kで75wt%、663Kで58wt%であり、反応温度が高いほど減少することがわかる。セルロースや木材の加圧熱水処理では、数十秒～数分の間に分解が速やかに進行することが報告されているが⁷⁾、風化炭の加水分解は困難であった。反応温度573~663K、反応時間10~60分の種々の条件下で処理したが、WSの収率は最大で約5 wt%であった。

酸化反応により親水性の官能基を増やすことを意図して、空気圧下での熱水処理を行った。Fig. 4 a)には、空気初圧を2 MPa、反応時間30分とし、反応温度を変えて (423 ~ 598K) 反応させた結果を示す。酸素の消費は423Kを超えると始まり、473K以降では充填した酸素のほぼ全量が消費されたが、WS収率は12wt%にとどまった。次いで、反応温度473K、反応時間30minの条件で空気初圧を変えて実験を行った (Fig. 4 b)。風化炭中の炭素1 molに対して酸素1 molの割合で空気を入れた時 (10MPa)、WIは約30wt%まで減少し、WSは約10

Fig. 3 Decomposition of weathered coal in hot compressed water under nitrogen atmosphere at 573K and 663K (N₂ initial pressure; 2MPa)

Fig. 4 Decomposition of weathered coal by hot compressed water under air with a batch-type autoclave a; air 2MPa, 30min; b; 473K, 30min

wt%まで増加したが、原料ベースで150wt%という多量のCO₂が発生した。生成したWSは、反応残渣成分であるWIより酸化されやすく、速やかにCO₂に転化したと考えられる。

3.2 流通式装置による加圧熱水処理

生成したWSが2次の分解を受ける前に反応系外に取り出

すため、風化炭を充填した反応容器内へ水および空気（窒素）を連続的に流しながら、反応温度を徐々に上げた。ガス流量を変えて熱水処理した時の生成物収率を Fig. 5 に示す。収率は風化炭に対する回収率で示してあるため、CO₂が多く生成する場合には、生成物収率の合計は100%を超える。未回収成分は、水の留去の際に同時に飛散するギ酸、シュウ酸、酢酸などの水溶性化合物であると考えられる。窒素に比べて空気圧下ではWIが減少し、WS、CO₂の収率が増加した。空気流量を25から50ml/minに上げると、WIが減少しWSが増加したが、それ以上の空気流量においてWI量はそれ程変化せず、WSが減少してCO₂生成量が大きく増加した。

空気流50ml/minの場合、10分間毎に流出してくる生成物の収率を Fig. 6 に示した。WSはWS-ASとWS-AIに分けて示した。全体の収率は、窒素雰囲気の場合、WS-AS 12.0wt%、WS-AI 6.1wt%、CO₂ 4.9wt%であり、空気雰囲気の場合、WS-AS 26.7wt%、WS-AI 8.7wt%、CO₂ 16.3wt%であった。WSおよびCO₂の生成挙動について、50分以前では窒素と空気の差はほとんど認められないが、50分以降（523K以上）では大きく異なっていた。窒素、空気共に反応時間10分程度の低温（403K付近）からWSが生成し、30～40分（448～473K）の間で最大収率を示した。この間に生成したWS-ASの収率は風化炭中に存在するフルボ酸の量に比べて多く、フミン酸等が加水分解により低分子化し、WS-ASとなったものと考えられる。50分以前のCO₂の生成は窒素、空気による差が見られないこ

Fig. 5 Distribution of decomposed products of weathered coal by using a compressed-flow type reactor

Fig. 6 The change of the product yields with the reaction time in compressed-flow type reactor

とから、風化炭中の酸素官能基の分解により生成したものと考えられる。一方、523K（50分）以降においては、窒素圧下ではWSの収率が急激に減少するのに対し、空気圧下ではWSとCO₂が継続して生成した。この段階ではWIが空気酸化されて親水性の官能基が増加し、WSに転化されたものと考えられる。このとき流出してくる水溶液のpHが低下しており、水溶性の酸性物質の生成が示唆された。

反応後に回収したWIは粉末状でなく、硬い塊状物であった。これを粉砕し、オートクレーブを用いて空気10MPa、30分で分解したところ、WI量は55%にまで減少した。流通式反応で残存したWIは、若干の溶解性を示し、表面積が低下して酸化速度が低下したものと予想される。WIの凝集を抑制するために機械的な攪拌操作を行うことができればWIの分解率の増加やWS収率の向上が期待できる。

3.3 フミン酸、ヒューミンの分解反応性

フミン酸とヒューミンの流通式装置による加圧熱水処理の結果を風化炭の場合とともに Fig. 7 に示す。ヒューミンはフミン酸や風化炭に比べて分解しにくいことが分かる。フミン酸から生成するWS-ASは多く、窒素および空気圧下でそれぞれ30wt%、42wt%の収率であった。このことから風化炭の熱水処理で生成するWS-ASの多くはフミン酸から生成していることが分かる。また、窒素圧下での増加が大きかったことから、WSの生成に対して架橋構造の解裂による低分子化の寄与が大きいことが示唆される。今回の条件では風化炭分解の最適条件で反応を行っているため、フミン酸を用いた場合の最適条件（水流量や空気流量）や試料の攪拌等を検討することによって、フミン酸からWS-ASがより一層高収率で得られるものと思われる。

3.4 原料および生成物の構造解析

原料および流通式装置により得られた生成物について、各種分析法により構造を比較した。Table 3には元素分析値と酸素官能基量を示す。ヒューミン、フミン酸、フルボ酸の順に炭素含量が減少し、酸素含量が増加する。フルボ酸のカルボキシル基の含有量は非常に高かった。

生成物であるWI、WS-AI、WS-ASの元素組成は、それぞれ風化炭、フミン酸、フルボ酸と類似していた。空気圧下得ら

Fig. 7 Compositions of decomposition products of weathered coal (WC) and its extracted components (HA, Humin) in hot compressed water

Table 3 Elemental and functional group analysis of hot compressed water treated products

	Elemental analysis (wt%-d.a.f)				Functional group Functional C/total C (%)	
	C	H	N	O (diff)	COOH	Ph-OH
Weathered coal	66.2	3.8	1.8	28.2	5.8	—
Humin	70.7	2.4	1.4	25.5	—	—
Humic acid	59.8	3.7	1.5	35.0	7.8	5.2
Fulvic acid	43.0	3.5	1.2	52.4	24.0	2.5
WI (N ₂)	67.5	3.5	1.5	27.5	2.8	—
WI (Air)	67.1	3.4	1.6	27.9	3.1	—
WS-AI (N ₂)	55.8	3.4	1.8	39.0	10.9	5.8
WS-AI (Air)	54.9	3.3	1.5	40.3	12.9	5.3
WS-AS (N ₂)	47.2	2.8	2.2	47.8	14.1	4.3
WS-AS (I) (Air) ^{a)}	47.1	3.4	2.8	46.8	12.3	4.8
WS-AS (II) (Air) ^{b)}	43.7	3.0	3.8	49.5	23.4	7.1
WS-AS (O ₃) ^{c)}	37.6	2.9	1.1	58.4	19.4	2.4

^{a)} Obtained under 543K (before 60min)

^{b)} Obtained over 543K (after 60min)

^{c)} Obtained from the oxidation of humic acid by ozone³⁾

れたWS-ASは、50分以前と以降とに分けて示した。50分以前のWS-AS(I)の元素組成と官能基量は、窒素圧下で得られたものに類似しており、空気酸化の影響がないことが示された。一方、50分以降に生成したWS-AS(II)は酸素含量、酸素官能基量が他のWS-ASに比べて高く、空気酸化の影響によるものと言える。また、加圧熱水処理で得られたWS-ASは窒素含量が高いといった特徴があった。比較として、オゾン中でフミン酸から調製したWS-ASの結果を示すが、酸素含量が非常に多く、窒素含量が少なかったといった特徴があった。

FT-IRスペクトルをFig. 8に示す。1600cm⁻¹付近、1700cm⁻¹付近にそれぞれ芳香環、カルボキシル基に由来する特徴的なピークが存在する。風化炭、フミン酸、フルボ酸のスペクトルでは、炭素含量が減少するにつれて芳香環のピークが減少し、逆にカルボキシル基のピークが増加した。WIおよびWS-AIのスペクトルはそれぞれ風化炭とフミン酸に類似していた。WS-ASはいずれもカルボキシル基のピークが非常に大きく、フルボ酸に類似していた。

Fig. 9に原料の¹³C-NMRスペクトルを示し、Table 4に波形解析により得られた各種炭素の含有率を示した。スペクトル中のピークは、脂肪族炭素(0~50ppm)、酸素がついた脂肪族炭素(50~100ppm)、芳香族炭素(110~150ppm)、酸素がついた芳香族炭素(150ppm付近)、カルボキシル基炭素(160~200ppm)に帰属することができる。風化炭のスペクトルは芳香族炭素と脂肪族炭素のピークが主であった。フューミン、フミン酸、フルボ酸の順に、芳香族炭素が減少し、脂肪族炭素とカルボキシル基炭素が増加している。フルボ酸ではカルボキシル炭素が非常に多く、官能基分析やFT-IRの結果と一致した。風化炭やフミン酸にある鋭い脂肪族炭素のピーク(30ppm付近)は長鎖のメチレン鎖の存在を示唆するが、フルボ酸やフューミンには認められなかった。

Fig. 10に生成物の¹³C-NMRスペクトルを示す。WIのスペクトルはフューミンと類似し、風化炭に比べてカルボキシル基

Fig. 8 FT-IR spectra of weathered coal, its components, and its decomposition products in hot compressed water

と脂肪族炭素の割合が減少し、芳香族割合が増加している。特に空気圧下で生じたWIはその傾向が顕著であり、加圧熱水処理により酸素官能基の豊富な成分が抽出されるとともに、脂

Fig. 9 ^{13}C -NMR spectra of extracted humic substances from weathered coal (Xinjiang, China)

Fig. 10 ^{13}C -NMR spectra of products by hot compressed water treatment

Table 4 Carbon distribution of hot compressed water treated products by ^{13}C -NMR

Sample	Carbon distribution							
	C=O	COOH	Ar-O	Ar-C	Ar-H	-O-CH ₃	CH ₂ , CH ₃	$fa^{d)}$
Weathered coal	5.9	9.1	16.6	35.8	8.5	3.6	20.5	60.9
Fulvic acid	6.3	20.7	6.2	21.4	10.4	14.3	20.8	37.9
WS-AS (N ₂)	5.2	18.1	11.3	32.7	9.2	7.9	14.5	53.2
WS-AS (I) (Air) ^{a)}	6.6	21.0	12.1	33.0	8.2	3.8	16.3	51.3
WS-AS (II) (Air) ^{b)}	6.4	22.7	13.1	26.9	10.8	7.2	12.9	48.8
WS-AS (O ₃) ^{c)}	7.9	20.4	6.4	18.0	8.0	14.0	25.3	32.4

a) Obtained under 543K (befor 60min)

b) Obtained over 543K (after 60min)

c) Obtained from the oxidation of humic acid by ozone³⁾

d) fa =aromatic peak area/total peak area

脂肪族部分の熱分解もしくは酸化分解が起こっていることが示唆される。

空気酸化により生成したWS-AS(II)では、カルボキシル炭素が最も多く、脂肪族炭素が最も少なかった。このことから、酸化反応は芳香環に隣接する脂肪族炭素上で進行しているものと考えられる。空気酸化WS-AS(II)とオゾン酸化により得られたWS-AS³⁾および風化炭から抽出したフルボ酸を比べた場合、空気酸化WS-AS(II)は芳香族炭素が多く、逆にオゾン酸化WS-ASは脂肪族炭素が多く、フルボ酸はそれらの中間であった。また、オゾン酸化WS-ASは、酸素がついた脂肪族炭素の量が非常に多く、芳香環の酸化分解が起こっていることが示唆された。空気酸化はオゾン酸化と異なる機構で進行していることが分かった。

3.5 加圧熱水処理による分子量分布の変化

フミン酸、フルボ酸および分解生成物の分子量分布をFig. 11に示した。ここでは腐植物質の分子量測定に用いられているリン酸緩衝溶液 (pH7.5) に溶解する成分について分子量を

Fig. 11 Molecular weight distribution of humic acid, fulvic acid and acid-soluble decomposition products

測定した。フミン酸の重量平均分子量 (Mw) は約 8000 程度であるのに対し、フルボ酸では約 4000 とほぼ 1/2 であった。窒素、空気圧下で得られた WS-AS の Mw は 4000 ~ 4500 とほぼ同じであり、風化炭中のフルボ酸とも類似していた。また、窒素、空気圧下で得られた WS-AI の Mw はそれぞれ 5300, 5100 であり、WS-AS とフミン酸の間であった。しかし、WS-AI と WS-AS の分子量分布は互いに大きく重なり合っており、酸に対する溶解性の違いは、分子量によるものだけではなく、カルボキシル基含有量が大きな要因となると考えられる。

4. 結 論

風化炭から酸に可溶なフルボ酸類似物 (WS-AS) を高収率で得ることを目的として、窒素あるいは空気圧下で風化炭の加圧熱水処理を行い、以下の結論を得た。

- 1) 回分式装置を用い、広範囲の条件下 (373 ~ 663K, 15 ~ 60 分) で熱水処理を行ったが、水可溶分 (WS) は最大約 10wt% にすぎなかった。空気圧下では、473K 以上で酸素が消費され、酸素量が過剰になると WS 収率が減少し、CO₂ の生成が顕著となった。
- 2) 風化炭試料を反応管内に充填し、熱水およびガスを流しながら反応温度を徐々に上昇させることによって、WS 収率は窒素圧下で 18wt% (そのうち WS-AS 12wt%)、空気圧下で 35wt% (そのうち WS-AS 26wt%) と大幅に増加した。
- 3) 流通式反応系において 523K 以下では空気酸化は起こらず、ガスの種類によらず WS, CO₂ の生成挙動は同様であった。523K 以上、空気圧下では残存する WI の酸化分解が起こり、WS と CO₂ が継続して生成した。
- 4) 流通式装置で得られた WI, WS-AI, WS-AS の元素組成、FT-IR および ¹³C-NMR スペクトルは、それぞれ風化炭、フ

ミン酸、フルボ酸と類似していた。

- 5) 空気酸化で得られた WS-AS (II) の ¹³C-NMR スペクトルは、オゾン酸化で得られた WS-AS と大きく異なっており、両者で酸化機構が異なることが示された。
- 6) 窒素および空気圧下で得られた WS-AS とフルボ酸の分子量はほぼ同じで 4000 ~ 4500 であった。

文 献 : References

- 1) 小島鴻次郎, 大越博, 燃料協会誌, **52**, 885 (1973): K. Kojima, H. Ohkoshi, *J. Fuel Soc. Jpn.*, **52**, 885 (1973)
- 2) 山田バリーダ, 西崎泰, 滝口泰之, 山口達明, 千葉工業大学研究報告, **47**, 233 (2000): P. Yamada, Y. Nishizaki, Y. Takiguchi, T. Yamaguchi, Report of the Chiba Institute of Technology, **47**, 233 (2000)
- 3) 篠塚利之, 伊藤玲, 佐々木理, 矢沢勇樹, 山口達明, 日本化学会誌, **3**, 345 (2002): T. Shinozuka, A. Ito, O. Sasaki, Y. Yazawa, T. Yamaguchi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **3**, 345 (2002)
- 4) M. Schnitzer, S. V. Khan, Humic Substance in the Environment, John Wiley & Sons, New York (1972), Chap. 3, p. 29
- 5) K. Tsutsuki, S. Kuwatsuka, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **24**, 547 (1978)
- 6) 青山正和, 大沼政臣, 石澤顕治, 第 14 回日本腐植物質研究会講演要旨集, (1998): M. Aoyama, M. Ohnuma, K. Ishizawa, 14th Jpn. Humic substances Society, (1998)
- 7) 坂木剛, 柴田昌男, 三木敏晴, 安田誠二, 廣末英晴, 林信行, 日本エネルギー学会誌, **77**, 241 (1998): T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, S. Yasuda, H. Hirose, N. Hayashi, *J. Jpn. Inst. Energy*, **77**, 241 (1998)
- 8) S. G. Allen, L. C. Kam, A. J. Zemmann, M. J. Antal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2709 (1996)