Technical Paper

Kinetic Analysis on Low-Temperature Steam Reforming of Methane Using a Ruthenium Supported Catalyst

Naotsugu ITOH^{*1}, Tasuku YAMAMOTO^{*2}, Takafumi SATO^{*1}, W. YU^{*2}, and Takao OHMORI^{*2}

(Received July 4, 2005)

ルテニウム担持触媒を用いたメタン低温水蒸気改質反応の速度解析

伊藤直次^{*1}, 山本 輔^{*2}, 佐藤剛史^{*1}, W. Yu^{*2}, 大森隆夫^{*2}

Reaction rates of methane steam reforming for hydrogen production at low temperatures 400 – 525°C were measured to establish the rate expression. A 2 wt% ruthenium supported alumina was used as a catalyst. As the measured rates were analyzed based on the Langmuir-Hinshelwood mechanism, it was found that the surface reaction between methane and water adsorbed was the rate-determining step and the following expression could well explain the kinetic data obtained experimentally.

$$r = \frac{k}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{H_2} P_{H_2})^4} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K_p} \right)$$

Key Words

Kinetics, Methane steam reforming, Reaction rate, Hydrogen

1. 緒 論

最近、燃料電池のための水素製造技術として炭化水素の改質反応が注目されているが、その中で最も広く取り上げられているのがメタンによる水蒸気改質反応である。この反応は吸熱反応であり、外部加熱方式では、一般的に耐熱性の高いNi担持アルミナ触媒を使用して反応温度800～1000°C、反応圧力15～40気圧という過酷な条件下で行われているのが現状である。こうした高温を選ぶ理由は熱力学的平衡の制約を軽減するためであるが、水素製造の熱効率が問題となる場面では、投入熱エネルギーの低減や水素分離精製を含めたプロセス全体の簡素化が大きな課題となる。

そこで、こうした現状のプロセスに対し、水素分離精製を同時に行うことのできる膜利用反応プロセスの提案がなされている¹⁾²⁾。原理としては、1)改質反応触媒層に組み込んだ水素選択分離膜を通して、生成水素の反応系外への引き抜きにより、水素分離を実現すると同時に、2)生成水素の選択分離によって反応自身の脱平衡化が促進され、低い反応温度でも高い反応率が実現できるというものである。これによって、改質反応温度を一気に500°C前後まで下げることができれば、プ

ロセスのシンプル化とともに省エネルギー化が期待できる。

ここでまず問題となるのは、低温領域でのメタンによる改質反応を進めるにあたって、低温で活性な触媒の探索と反応器設計に必要な反応速度解析（速度式）である。今回、低温活性触媒としては、市販のルテニウム担持アルミナ触媒が良い性能を有することが予備実験によって判り採用することにした。したがって、本報告では低温域でのメタン水蒸気改質反応をルテニウム触媒を用いておこない、その反応速度式を提案することを目的とした。

2. メタンの水蒸気改質反応³⁾と触媒^{4)～6)}

メタンの水蒸気改質反応は、以下3つの反応が関与するとされている。

これらの反応は、温度、圧力およびS/C比（水蒸気/メタン投入モル比）によって生成物の組成が決まる平衡反応である。反応(1)は、大きな吸熱反応であるため、高温ほどCOおよび

* 1 Department of Applied Chemistry, Utsunomiya University
7-1-2, Yoto, Utsunomiya, Tochigi 321-8585, Japan

* 2 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Central 5, 1-1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

* 1 宇都宮大学工学部応用化学科
〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東7-1-2

* 2 (独)産業技術総合研究所
〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5

H₂生成量が大きくなる。一方、反応(2)は発熱反応であり、低温域で平衡的には有利になる。ただ、500℃近傍の低温で反応を行う場合にはCOのBoudouard反応 ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$) による炭素の析出にも注意を払う必要がある⁷⁾。

本研究での予備調査の結果、コーキングを抑えつつ高い活性が得られる貴金属系触媒であるRuに着目した。RuはRhや他の貴金属材料よりも比較的安価であり、高分散であるため含有量も数%と低く抑える事が可能であるため実用的であると思われる。

3. 反応速度測定と速度モデル

3.1 微分型反応器による反応速度測定^{8) ~ 10)}

反応器の設計を行うにあたり必要な反応速度の決定を微分型反応器を用いて行った。微分型反応器では、触媒層の微小体積変化に対する物質収支をもとに、反応速度は以下のように表される。

$$r = \frac{1}{F} \frac{dx}{dV} \quad (4)$$

ここで、Vは触媒層体積 [m³] あるいは触媒重量 [kg, g], Fは原料供給速度 [mol/s, cm³/min], rは触媒単位重量あたりの反応速度 [mol/(kg-cat·s)], xは無次元反応率 [-] である。式(4)より、微分型反応器では、反応速度は微小体積における反応率の微小変化及び原料供給速度の関数で表されることから、一定触媒量のもと原料供給速度を変化させ、その定常状態における反応速度を実測した。

3.2 反応速度モデル

3.2.1 反応平衡計算

反応速度実験および解析を行うにあたって反応進行度およびその時の生成物の濃度(分圧)を知る必要があり、反応(1)~(3)に対する反応平衡計算を行った。Fig. 1は、S/C=3で各反応圧力におけるメタンの平衡反応率の400~800℃にわたって温度依存性をみたものである。反応圧力が低いほど、また反応温度が高いほど反応率が上がる事がわかる。次にFig. 2は、反応温度500℃においてS/Cを変えた時の平衡反応

Fig. 1 Temperature dependence of equilibrium conversion for methane steam reforming

Fig. 2 Effect of S/C on equilibrium conversion for methane steam reforming

Fig. 3 Change of equilibrium composition with temperature

率の圧力依存性をみたものであるが、S/Cが大きく反応圧力が低いほど反応率は高くなる事がわかる。Fig. 3は、S/C=3の時の各温度での平衡組成を示したもので、高温になるにしたがい反応率は上昇するものの、反応(2)のCOシフト反応が平衡論的に進みにくくなってCO割合が増加する結果、水素生成割合 ($\text{H}_2/(\text{CO}_2 + \text{CO})$ 比) は特に700℃以上ではほとんど増加しない事がわかる。

以上の平衡計算結果から、反応の低温化はメタンの反応率を低下させるものの、反応(2)すなわち一酸化炭素シフト反応を生成側に有利に作用し、その結果水素生成割合すなわち $\text{H}_2/(\text{CO}_2 + \text{CO})$ 比を4に近づける効果がある事がわかる。Fig. 3より明らかなように、500℃以下になれば、COの平衡組成は1%以下となり、シフト反応器を必要としないレベルになると言える。また、反応速度解析を考えた場合、低温域ではCO生成量が少ないことから、反応(2)は速やかに進み、総括的な反応は反応(3)によって表されるとして良いと考え、以下では反応(3)に着目することとする。

3.2.2 気相固体触媒反応

Ni系触媒を用いたメタン水蒸気改質反応に対する気相系固体触媒反応速度式については多くの提案がされている。まず

簡易的に分圧のべき乗で表す反応速度式については、1)原料のメタン分圧の1次に比例する^{11) 12)}、2)メタン分圧の1次に比例し水素分圧に反比例する¹³⁾とするものがあげられるが、実験データの範囲内での相関であるので適用範囲特に圧力条件が限定されるようである。次に、触媒表面上での吸着と反応を考慮した速度式については多くの提案^{14) ~ 18)}がある。この中でも Xu, Fromentによって反応(1)~(3)に対して提案された Langmuir - Hinshelwood 型の反応速度式¹⁶⁾が利用あるいは修正して広く用いられている^{2) 19) ~ 21)}。

以上はNi系触媒に関するものであり、Ru系触媒については少ないものの、Berman らの最近の解析例²²⁾がある。それによると、Ru上でのメタンと水蒸気の解離吸着を含む表面反応に対して次の速度式を提案している。

$$r = \frac{aP_{CH_4}}{(b_{CH_4}P_{CH_4} + b_{H_2O}P_{H_2O}^{0.5})} \quad (5)$$

ここで、aは速度定数、b_iは吸着に関する係数である。

一般に気相触媒反応は、反応物への触媒活性点への気相本体からの拡散、吸着、表面反応、生成物の脱着、気相本体への拡散の過程を経るとされているが、律速段階がどの過程にあるかによって速度式が決まってくる。ところで本研究で対象にしているのは、通常800℃以上で行われている改質反応を500℃前後で進行させることであり、低温化のために触媒も低温活性が高いとされるルテニウム担持触媒を選んだ。低温での反応の速度解析を行う場合、その律速過程は表面反応にあると考えられる。何故ならば、反応の活性化エネルギーは大きく、低温はど他の過程に比べて反応速度が小さくなると予想されるためである。よって以下では、表面反応律速としていくつかの速度モデルを取り上げて、解析を進めることとした。

3.2.3 表面反応律速モデル

反応ガスをAとして、それが触媒表面の活性点に吸着した活性種をA・Lと表わすことにする。メタンと水蒸気との反応に対して想定される過程をMODEL I ~ IVによって表わした時、以下のようにそれぞれ反応速度式が導かれる⁸⁾。MODEL Vとして、式(5)の検証も行った。

MODEL I

<吸着メタンと吸着水蒸気との反応> 活性点において吸着メタンと吸着水蒸気との反応が起こり、生成物の吸着はないものとする、表面における反応は次のように書き表される。

ここで、吸着メタンと気相メタンとは平衡にあるものとする。水蒸気についても同様である。上式に対する速度式は次のようになる。

$$r = \frac{k' K_{CH_4} K_{H_2O}^2}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O})^3} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K_p} \right) \quad (7)$$

MODEL II

<吸着メタンと吸着水蒸気との反応(生成CO₂の吸着)>活性点においてメタンと水蒸気との反応が起こり、生成物のCO₂の吸着があるとする、表面における反応は次のように書き表される。

ここで、吸着メタン、水蒸気、二酸化炭素はそれぞれ気相の各成分と吸着平衡にあるとする。上式に対する速度式は次のようになる。

$$r = \frac{k' K_{CH_4} K_{H_2O}^2}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2})^3} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K_p} \right) \quad (9)$$

MODEL III

<吸着メタンと吸着水蒸気との反応(生成H₂の吸着)>活性点においてメタンと水蒸気との反応が起こり、生成物のH₂の吸着があるとする、表面における反応は次のように書き表される。

ここで、吸着メタン、水蒸気、水素はそれぞれ気相の各成分と吸着平衡にあるとする。上式に対する速度式は次のようになる。

$$r = \frac{k' K_{CH_4} K_{H_2O}^2}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{H_2} P_{H_2})^4} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K_p} \right) \quad (11)$$

MODEL IV

<吸着メタンと気相水蒸気との反応(生成水素の吸着)>上記の吸着種同士の反応ではなく、活性点において吸着メタンと気相からの水蒸気との反応も考えられる(Rideal機構)。生成物のH₂の吸着があるとする、表面における反応は次のように書き表される。

この場合、厳密には Langmuir - Hinshelwood 型ではないが、上述のモデルと同様に導出することができ、次のような速度式となる。

$$r = \frac{k' K_{CH_4}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2} P_{H_2})^4} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K_p} \right) \quad (13)$$

MODEL V

<Bermanらによるモデル>Ru/Al₂O₃触媒に対する速度式(5)について検証を行う。

なお、式(7), (9), (11), (13)において、 k' は反応速度定数 [mol/kg-cat·s], K_n は各成分の吸着平衡定数 [Pa⁻¹], P_n は各成分の分圧 [Pa], r は触媒単位質量あたりの反応速度 [mol/kg-cat·s], K_p は平衡定数 [Pa²]である。

4. 実験装置および実験方法

Fig. 4に実験装置の概略図を示す。反応器には石英製の管型反応器(内径15mm)を用いた。使用した触媒は、2.0wt%Ru/Al₂O₃担持触媒(ブードケミー製 RUA)で、窒素吸着による比表面積は4.8m²/gであった。このペレットを粒径約0.5~1.0mmに粉碎調製したもの0.1~0.2gをほぼ同粒径の石英ガラスとを約1:3の比で混合し、反応器にFig. 4のように充填した。なお充填層の厚さは約3mmであった。前処理として、550℃において水素ガス(25% H₂-N₂)を40cc/minにて1時間流した。原料のメタンは、マスフローコントローラーで流量制御し触媒層へと供給した。一方、純水はマイクロフィーダーを用い流量を制御し蒸発器(150℃)を経て水蒸気として触媒層へ送入了。供給する水蒸気/メタンのモル比(S/C)は3.0とした。反応温度は、触媒層内に挿入した熱電対によって400℃~525℃の間で制御し、反応圧力は大気圧とした。反応生成ガスは、水分をトラップした後、ガスクロマトグラフ(TCD検出器)を用いて分析を行った。ガス分析結果より、メタンの反応率を以下のようにして求めた。

$$\text{メタン反応率}[\%] = \frac{(\text{CO濃度} + \text{CO}_2\text{濃度}) \times 100}{(\text{CH}_4\text{濃度} + \text{CO濃度} + \text{CO}_2\text{濃度})} \quad (14)$$

定常状態での各生成物の生成速度 r_{exp} [mol/(kg-cat·s)]は、ガスクロマトグラフ出口での全ガス流量が V [cm³/min] (25℃, 1 atm)の時、次式にて求めた。

$$r_{\text{exp}} = \frac{V}{1000 \times 60} \times \frac{1}{0.082 \times 298} \times \frac{1}{\text{触媒量 [g]} \times 10^{-3}} \quad (15)$$

×各生成物の濃度 [-]

一方、反応器内の各成分の分圧については以下のように決め

た。入口においてはそれぞれの実験条件におけるS/Cよりメタン及び水蒸気の分圧を算出し、出口ではガスクロマトグラフによる分析結果から各成分の分圧を計算した。水蒸気については、CO及びCO₂の生成量から反応量を算出し、供給した水蒸気量から差し引いて求めた。本研究では、微分型反応器として取り扱うことから反応速度解析において使用する分圧は入口と出口の平均値を用いた。

5. 結果と考察

5.1 反応試験結果

反応速度解析の観点からメタン反応率が30%以下になるように、温度、メタン供給速度、水蒸気供給速度および触媒量を変化させた。なお、観測されたCO濃度は、525℃で1.3%以下、500℃で1.0%以下、475℃で0.25%以下、450℃で0.18%以下、425℃および400℃ではガスクロマトグラフ検出限界以下であった。

まずFig. 5は、反応温度500℃, S/C = 3.0でのメタン反応率と各ガスの発生流量の経時変化を示したものである。これによるとメタン反応率および生成ガスの発生流量はほぼ一定で、顕著な触媒活性の劣化は見られなかった事から、こうした定常状態でのデータを使用して解析を行った。念のために、炭素質の析出の有無を確認するために、反応終了後室温へ戻し、空気流通下5℃/minで昇温しながらCO₂分析を行った。その結果、400℃での反応においてのみCO₂発生があり、その量を積算して求めたところ触媒1gあたり 4×10^{-7} g相当の炭素量であった。このことから、炭素質析出による反応への影響は無視できるものとした。

Fig. 6は反応温度400℃, 450℃, 500℃においてメタン反応率とW/F(触媒重量/メタン供給速度(1 atm, 25℃))との関係である。これより、反応は温度が高いほど良く進み、またW/Fが大きくなると遅滞時間が長いほどメタン反応率が大きくなることからわかる。この結果に基づいて、見掛けの初期反応速度(W/F = 0における接線の傾き)を求めてアレニウスプロットを行ったところ、その活性化エネルギーは約78 kJ/molとなった。この値の大きさから、本反応系では物質移動過程ではなく反応過程に律速段階があることを示唆しているものと判断される。

Fig. 4 Experimental set-up for the rate analysis of methane steam reforming

Fig. 5 Changes in the methane conversion and the evolution rates of gases with time

Fig. 6 Changes in the methane conversion with varying W/F at three different temperatures

Fig. 7 Composition and total flow rate of the product gases with varying temperature ($W/F = 2.2 \times 10^{-3}$)

Fig. 7には $W/F = 0.0022 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$ における反応温度 400, 450, 500°C における反応ガス組成を示した。この結果より、温度が上昇するにつれてやや増加するものの CO の発生量は少なく、 $\text{H}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ 比はほぼ 4 であることがわかる。CO の発生量が減少したのは、平衡計算結果からも予測されるように、反応 (1) が抑制される一方で温度が下がる事で発熱反応である反応 (2) の反応が促進されたためである。

5.2 表面反応律速モデルとの比較

$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いメタンによる水蒸気改質反応を 500°C で行い、実測した反応速度 r_{exp} と各モデルに基づいて算出した r_{calc} との相関を示したのが Figs. 8~12 である。ここで、実際に生成した CO 濃度は上記したように十分小さいことから、反応 (3) を対象反応とした点に対して妥当性があることが確認できる。なお、各反応モデル式に含まれるパラメータは、非線形最小自乗法によって得た。

まず、Figs. 8, 9 には、それぞれ MODEL I, II による相関結果を示した。 r_{exp} と r_{calc} とが一致する対角線上にプロットが集まってくればモデルとして妥当性が高いと言える。MODEL I, II による相関結果を見ると、共に分散が小さくないことから、これらのモデルは適当でないと判断した。次に、Fig. 10

には MODEL III に基づくプロットを示したが比較的良好な相関性を示した。Fig. 11 は MODEL IV による相関であるが、対角線からのプロットの分散が大きく、気相からの水蒸気の反応への直接関与は可能性が小さい事が推測される。Fig. 12 は MODEL V すなわちルテニウム触媒に対して提案された速度式

Fig. 8 Correlation plots of the measured against the model reaction rates (Model I)

Fig. 9 Correlation plots of the measured against the model reaction rates (Model II)

Fig. 10 Correlation plots of the measured against the model reaction rates (Model III)

Fig. 11 Correlation plots of the measured against the model reaction rates (Model IV)

Fig. 12 Correlation plots of the measured against the model reaction rates (Model V)

Fig. 13 Whole correlation plots of the measured against the model reaction rates according to Model III

(式(5))に従って本実験結果を相関したものである。相関性はMODEL IIIと比べて劣ることは明白である。以上の事から本研究ではMODEL IIIすなわち吸着メタンと吸着水蒸気との表面反応を律速段階とする反応機構に基づいて導出される反

応速度式を採用することとした。Fig. 13は、全反応温度に対して行った実験結果をMODEL IIIによって相関したものであるが、本モデルの妥当性を確認することができる。

5.3 反応速度定数と吸着平衡定数の温度依存性

MODEL IIIに基づいて、反応温度400, 425, 450, 475, 500, 525°Cにおいてメタン反応率10%近傍にある実測値を用い、反応速度定数や吸着平衡定数の温度依存性を調べた。その結果をまとめたのがFig. 14で、総括的な反応速度定数 k [mol/kg-cat·s·Pa³] ($=k' K_{CH_4} K_{H_2O}^2$)のアレニウスプロットおよびメタン吸着平衡定数 K_{CH_4} [Pa⁻¹], 水蒸気の吸着平衡定数 K_{H_2O} [Pa⁻¹], 水素の吸着平衡定数 K_{H_2} [Pa⁻¹]のファントホッフプロットを示した。各吸着平衡定数の温度依存性より吸着熱はいずれも発熱で、メタン(ΔH_{CH_4})が17.9kJ/mol, 水蒸気(ΔH_{H_2O})が20.9kJ/mol, 水素(ΔH_{H_2})が10.7kJ/molとなったことから、物理吸着のレベルであることが推察される²³⁾。また総括反応速度定数 k の活性化エネルギー E は65.2kJ/molと求まるが、 k' に対する活性化エネルギー E' ($E' = E + \Delta H_{CH_4} + 2 \Delta H_{H_2O}$)を算出すると125kJ/molとなり、反応(3)に対する800 Kにおける反応熱186kJ/mol²⁴⁾の7割近い値となり、表面反応過程が律速段階にあることを示唆しているものと考えられる。さらに詳細な確証を得るためには表面吸着種の同定とその挙動を表面化学的に明らかにしていく必要があるであろう。

今回決定した速度式(式(11))は分母の吸着項に原料のメタンと水蒸気を含み、しかも、その4乗であることから、初期反応速度の反応圧力依存性については定性的に次のようになる。低圧域では、分母の項の寄与が小さいために圧力(濃度)の上昇とともに速度は大きくなるが、数気圧付近で最大になった後は分母の項の寄与が大きくなるために速度は小さくなっていく。すなわち、本反応系の場合、数気圧以下の条件で反応を行うことが速度論的に有利であると予想される。

Fig. 14 Arrhenius plots of the kinetic parameters determined

6. 結 論

メタンの低温水蒸気改質による水素製造の反応速度式を求めるために反応実験および速度解析を行った。使用した2.0wt% Ru/Al₂O₃ 担持触媒は、大気圧下 400 ~ 525℃において改質反応活性を示した。反応平衡計算の結果、この温度範囲においてはCO濃度は十分小さく、かつ実験的にも確認できたことから、反応速度解析では次の反応を対象として取り上げた。

反応モデルは、気相系固体触媒反応に対して活性点への反応種の吸着と表面反応を考慮して導いた4つの反応モデルに対する速度式とルテニウム触媒に対して提案されている速度式の検証を実験的に行った。その結果、次のようなLangmuir-Hinshelwood型の速度式が実験結果をより良く説明できることを見出した。

$r =$

$$\frac{k}{\left(1 + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}\right)^4} \left(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^4}{K_p} \right)$$

文 献：References

- 1) 岩本雄二, 膜, 29, 258(2004)
- 2) Yu, W., Ohmori, T., Yamamoto, T., Endo, A., Nakaiwa, M., Hayakawa, T., Itoh, N., *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 1071 (2005)
- 3) Ashcroft, A. T., Green, M. L. H., Veron, P. D. F., *Nature*, 344 (1990)
- 4) 沼口徹, ペトロテック, **22**, 765(1999), **23**, 670(2000)
- 5) Sato, A., Menedez, M., Monzon, A., Santamaria, J., Miro, E. E., Lombardo, E. A., *J. Catal.*, **158**, 83(1996)
- 6) 竹平勝臣, 触媒, **43**, 244(2001)
- 7) Tsang, S. C., Claridge, J. B., Green, M. L. H., *Catal. Today*, **23**, 3 (1995)
- 8) 進藤益男, 久保田宏, 明島高司, 化学反応操作設計, (槇書店), (1962)
- 9) 川合智, 尾上薫, 今村易弘, 物理化学による化学工学基礎, (槇書店), (1996)
- 10) 橋本健治, 萩野文丸, 現代化学工学, (産業図書出版), (2001)
- 11) Akres, W. W., Camp, D. P., *AIChE J.*, **1**, 471(1955)
- 12) Munster, P., Grabke, H. J., *J. Catal.*, **72**, 279(1981)
- 13) Bodrov, I. M., Apel'baum, L. O., Temkin, M. I., *Kinet. Katal.*, **9**, 1065(1968)
- 14) Quach, T. Q. P., Rouleau, D., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **25**, 445 (1975)
- 15) Numaguchi, T., Kikuchi, K., *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2295(1988)
- 16) Xu, J., Froment, G. F., *AIChE J.*, **35**, 88(1989)
- 17) Dicke, A. L., Pointon, K. D., Siddle, A., *J. Power Sources*, **86**, 523(2000)
- 18) Jarosch, K., El Solh, T., de Lasa, H. I., *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 3439 (2002)
- 19) Hou, K., Hughes, R., *Chem. Eng. J.*, **82**, 311(2001)
- 20) Kleinert, A., Grubert, G., Pan, X., Hamel, C., Seidel-Morgenstern, A., Caro, J., *Catal. Today*, **104**, 267(2005)
- 21) Hoang, D. L., Chan, S. H., Ding, O. L., *Chem. Eng. J.*, **112**, 1 (2005)
- 22) Berman, A., Karn, R. K., Epstein, M., *Appl. Cat. A: General*, **282**, 73(2005)
- 23) 斯波忠夫, 慶伊富長, 尾崎萃, 触媒化学概論, (共立全書), (1968)
- 24) Stull, D. R., Westrum, E. F., Sinke, G. C., "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds" (1969)