褐炭の炭化に及ぼすイオン交換金属の影響*

村上 賢治¹ 布田 潔² 菅井 幹夫³

Influences of Ion-Exchanged Metals on the Char Structure during Carbonization of Brown Coal

by Kenji MURAKAMI^{a*}, Kiyoshi FUDA^a and Mikio SUGAI^a

a. Faculty of Engineering Resource Science, Akita University, Tegatagakuencho 1-1, Akita, 010-8502, Japan(*Corresponding author E-mail: murakami@ipc.akita-u.ac.jp)

Loy Yang brown coal from Australia with ion-exchanged iron or nickel was carbonized up to 1000°C to study the influences of the exchanged cations on the char structure. The iron- and nickel-exchanged coals carbonized at 1000°C were converted to amorphous carbon. On the other hand, the Ca-Fe- and Ca-Ni- co-exchanged coals carbonized at 1000°C were converted to turbostratic carbon (interlayer spacing of C (002) is about 3.43 Å and crystallite size along c-axis is 40-70 Å). Ratio of turbostratic carbon to total carbon increased from about 25 to 65 % with increasing nickel loading. Mechanism of the formation of the turbostratic carbon was discussed in terms of aggregation behaviors of loaded metal species and C1 gas evolution profiles.

KEY WORDS: Brown Coal, Carbonization, Ion-Exchange, Turbostratic Carbon

1. 結 言

石炭の一種である褐炭は、天然に豊富に存在し、非常に安価である。しかし、現在は主に採炭地近傍での火力発電用燃料としてしか使用されていない。これは含水量が多いため輸送に適さない、乾燥させると自然発火する恐れがあるなどの欠点を持つためである。褐炭は炭素を80%以下程度しか含んでおらず、石炭の中でも比較的炭素含有量が少ないという特徴を持つ。一方、酸素含有量は多く、この酸素はカルボキシル基やフェノール性水酸基などの含酸素官能基として存在している。これらの官能基は水中で容易に解離するため、イオン交換体として使用できる。また、炭素を多く含むため炭素原料としても魅力的な資源である。本研究では、褐炭の炭素材料としての有効利用法の開発を目標とする。一般に粘性のある石炭は、炭化時に熔融状態を経るため、黒鉛様の炭素が生成することは良く知られている。一方、褐炭を不活性雰囲気下1000°C程度の低温で炭化しても、アモルファス炭素しか生成しない。これは、褐炭が固相炭化をするためである。従って、これまでは褐炭からの炭素材料としては炭化/賦活処理することによる活性炭の製造に限られていた¹⁻⁶⁾。このように、褐炭は難黒鉛化性物質であるので、褐炭に高機能性を付与するためには、炭化過程を制御し結晶性を高める必要がある。一般に、炭素原料に鉄系金属を担持することにより、低温で黒鉛化が進行することが知られている。以前、我々は木質に鉄を担持することにより1000°Cという低温で結晶性の炭素が生成することを報告した⁷⁾。

尾崎らは、褐炭に硝酸鉄を0～10wt% (鉄基準) 担持した試料について1000～3000°Cの範囲での炭素化・黒鉛化を試みている⁸⁾。その結果、原炭及び0.5 wt%の鉄を担持した試料では2000°C、5 wt% 鉄担持試料では1500°Cで結晶性の炭素に由来する回折線が現れたことを報告している。更に、担持量が増加すると、結晶性炭素の生成開始温度が低下し、10wt%の鉄を担持させた試料では、1000°Cであった。しかしながら、彼らの実験では、鉄を含浸法で担持しており、褐炭が有するイオン交換能を利用していなかった。一般に、イオン交換法で担持された金属触媒は微分散しており、他の担持法で担持された金属触媒よりも活性が高いことは良く知られている⁹⁻¹⁴⁾。そこで、本研究では、褐炭に遷移金属 (鉄やニッケル) をイオン交換担持し、炭化することにより、炭化物の構造にどのような影響を及ぼすか検討することを目的とした。更に、後述のように多量の遷移金属をイオン交換させるために逐次イオン交換法を用いた。これは最初にカルシウム交換炭を調製し、その後、カルシウムと遷移金属のイオン交換を行う方法である。従って、この方法によりカルシウム-鉄交換炭及びカルシウム-ニッケル交換炭が得られる。本研究ではこれらの試料の炭化に及ぼすカルシウム共イオン交換の影響も検討した。

2. 実験方法

2・1 試料

試料として、Loy Yang 褐炭 (オーストラリア ビクトリア州産; 以下LY) を使用した。元素分析の結果は無水無灰基準でC: 67.6 wt%, H: 5.2 wt%, N: 0.8 wt%, O: 26.4 wt% (diff.) である。これを60mesh (250μm) 以下に粉砕したものを実験で使用した。

2・2 イオン交換法による触媒担持

イオン交換法による触媒担持を次の2種類の方法で行った。

(i) 単独イオン交換法 褐炭 10g を 0.1 mol/l の FeCl₂, NiCl₂

*2008年4月18日受付 9月12日受理

1. 秋田大学工学資源学部 准教授

2. 秋田大学工学資源学部 准教授

3. 普通会員 秋田大学 名誉教授

[著者連絡先] FAX: 018-889-2755 (秋田大学工学資源学部・村上)

E-mail: murakami@ipc.akita-u.ac.jp

キーワード: 褐炭, 炭化, イオン交換, 乱層構造炭素

又は CaCl_2 水溶液 500ml に入れ、 NH_3 水添加による pH 制御を行いながら、 25°C で攪拌した。所定の pH で 2 時間保持後、ろ過、イオン交換水による洗浄、 70°C で一晚乾燥をし、試料を得た。

(ii) 逐次イオン交換法 褐炭 10g を 0.1mol/l の CaCl_2 水溶液 500ml に入れ、 NH_3 水添加による pH 制御 ($\text{pH}7 \sim 8$) を行いながら、 25°C で攪拌した。その後、ろ過、洗浄、乾燥を行い、Ca 交換炭を得た。次に、この試料 10g を所定濃度 ($4\text{mmol/l} \sim 0.1\text{mol/l}$) の FeCl_2 又は NiCl_2 水溶液 500ml に入れて攪拌し、pH 測定、ろ過、洗浄、乾燥を行い、Ca-Fe 交換炭及び Ca-Ni 交換炭を得た。イオン交換量は、試料 0.1 g を 0.1mol/l の HCl に入れて攪拌し、その上澄み液中に溶出した金属イオン濃度を原子吸光分析 (日立製 Z-6100 型偏光ゼーマン原子吸光分光光度計) することにより算出した。

2・3 炭化

試料 500mg を石英ガラス製水平型反応管内に入れ、窒素雰囲気下 (流量 50cc/min)、昇温速度 10°C/min で 1000°C まで昇温を行った。 1000°C に到達後、自然放冷した。炭化試料中の結晶相の同定は、理化学電機株式会社 X 線回折装置 RAD-C を用いて行った。測定条件は、発散スリット及び散乱スリットは $1/2^\circ$ 、受光スリット 0.15mm 、スキャンスピード $2.000^\circ/\text{min}$ 、サンプリング幅 0.020° 、走査範囲 $2\theta=2.000 \sim 80.000^\circ$ である。生成した炭素の結晶子サイズを回折線の半値幅から、Scherrer の式 ($L = K\lambda/\beta\cos\theta$, K : 定数 0.9 , λ : 回折に用いた X 線の波長, β : 半値幅, θ : 回折角) を用いて計算した。また、後述のように、生成した炭素は無定形炭素と乱層構造炭素の 2 種類に帰属される。これらの生成割合を評価するため、炭素 (002) の回折線をガウス曲線を用いてカーブフィッティングを行った¹⁵⁾。無定形炭素と乱層構造炭素のピーク位置をそれぞれ $2\theta=24.4^\circ$ と $25.9 \pm 0.15^\circ$ に、半値幅をそれぞれ $7.00 \pm 0.50^\circ$ と $1.85 \pm 0.05^\circ$ に固定し、高さのみをパラメーターとし、非線形最小二乗法を用いて最適化した。このようにして得られたパラメーターから、それぞれの炭素に由来する回折線の面積を算出した。本研究では、これらの面積の割合をそのまま各炭素の割合として使用した。

2・4 C1 ガス分析

熱分解実験は以前報告した固定床反応装置を用いて行った⁷⁾。石英ガラス製反応管の中に試料 0.2g を入れ、 50ml/min のヘリウム気流中で 100°C から 900°C まで 5°C/min の昇温速度で熱分解を行った。昇温開始後、4 分毎にサンプリングを行い、熱分解中に放出される CO , CO_2 , CH_4 をガスクロマトグラフ (カラム: 活性炭, 検出器: TCD) を用いて定量した。

3. 結 果

3・1 逐次イオン交換法による遷移金属の担持

一般に、褐炭中のカルボキシル基のプロトンは次の反応式によって、金属イオンと交換することは良く知られている^{16,17)}。

従って、多量の触媒をイオン交換担持するためには、 NH_3 水添加などにより、溶液の pH を高くする必要がある。Fig. 1 に原炭及び単独イオン交換法で調製した Fe 交換炭, Ni 交換炭, Ca 交換炭の IR スペクトルを示す。これらのイオン交換炭の調製時の溶液 pH は、 $4.4\text{ wt\%Fe}$ ($0.79\text{ mmol-Fe/g-Coal}$) が 2.0 , $13.3\text{ wt\%Fe}$ ($2.38\text{ mmol-Fe/g-Coal}$) が 2.9 , $16.3\text{ wt\%Fe}$ ($2.92\text{ mmol-Fe/g-Coal}$) が 4.5 , $3.3\text{ wt\%Ni}$ ($0.57\text{ mmol-Ni/g-Coal}$) が 4.5 , $6.0\text{ wt\%Ni}$ ($1.07\text{ mmol-Ni/g-Coal}$) が 6.5 , $5.8\text{ wt\%Ca}$ ($1.45\text{ mmol-Ca/g-Coal}$) が 8.2 である。図より、 $5.8\text{ wt\%Ca}$ (Fig. 1g) の 1710 cm^{-1} の COOH 基の吸光度は原

Fig.1 IR spectra of ion-exchanged samples.

炭 (Fig. 1a) と比較して大きく減少したことが分かる。これは褐炭中に存在している殆どのカルボキシル基の H^+ が Ca^{2+} とイオン交換したことを示している。実際、褐炭中には $3\text{-}4\text{ mmol/g-Coal}$ のカルボキシル基が存在しており¹⁷⁻¹⁹⁾、量論的にも殆どのカルボキシル基がイオン交換に使用されていることになる。一方、Fe 交換炭 (Fig. 1b-d) 及び Ni 交換炭 (Fig. 1e-f) の場合、カルボキシル基の吸収は原炭と比較してあまり減少しておらず、吸光度はいずれの試料でもほぼ等しかった。これは、溶液 pH を変化させて Fe や Ni 交換炭を調製しても、Fe, Ni 交換量に違いは殆どなく、しかもその量は少ないことを意味する。すなわち、高担持量の試料中の Fe や Ni の殆どは、pH を高くしたために生じた水酸化物であると考えられる。実際、pH 調整のための NH_3 水添加の際、白色沈殿が大量に生じていた。このように単独イオン交換法では鉄のように沈殿を生じやすい遷移金属のイオン交換担持は非常に困難であることが分かった。

次に Ca 交換炭中の Ca^{2+} と Fe^{2+} 又は Ni^{2+} のイオン交換を試みた (逐次イオン交換法)。Fig. 2 に、Ca-Fe 交換炭及び Ca-Ni 交換炭の IR スペクトルを示す。Fig. 1g の Ca 交換炭の IR スペクトルと同様に、カルボキシル基の吸収は殆ど見られなかった。このことは Ca^{2+} と遷移金属イオンの交換が起こっていることを示している。

Fig. 3 は、逐次イオン交換法を用いた場合の仕込み Ni モル数に対する Ni と Ca 交換量の変化を示している。仕込み Ni モル数が 0.01 mol までは Ni 交換量は急激に増加し、逆に Ca 交換量は約 $0.75\text{ mmol-Ca/g-Coal}$ まで急激に減少した。なお、図中の破線は仕込み Ni^{2+} が全て吸着した場合の交換量を表しており、実測値とほぼ重なった。更に仕込み Ni モル数を増加させても Ni 交換量の増加はあまり見られないが、Ca 交換量の減少が認められた。これは Ca^{2+} が溶液中の H^+ と交換していることを示している。また、Ni 交換量は、最大で約 $0.9\text{ mmol-Ni/g-Coal}$ であったことから、Ni を用いて Ca を全部交換することができないことが分かった。これは褐炭中のカルボキシル基の周辺構造は種々であるため、その酸強度には幅広い分布があるためと考えられる¹⁹⁾。この

Fig.2 IR spectra of successive ion-exchanged samples.

Fig.3 Relationship between amount of nickel added (mol) and amount of ion loading (mmol · g-Coal⁻¹).

Ca^{2+} と Ni^{2+} の交換反応中は、溶液 pH は 7-8 でほぼ一定であった。ここには示していないが、Ca-Fe 系でも同様の結果が得られた。このように、逐次イオン交換法は、遷移金属をイオン交換担持する方法として効果的であることが明らかとなった。

3・2 チャー構造に及ぼす触媒の影響

原炭及びイオン交換炭を 1000℃ で炭化した時の炭化物の収率は 47-48 % で、担持金属種や量による違いは殆ど見られなかった。

Fig. 4 に原炭及び単独イオン交換法で調製した Fe 交換炭, Ni 交換炭を 1000℃ で炭化した時の XRD パターンを示す。いずれの場合も、 $2\theta=22^\circ$ 付近に炭素 (002) に帰属されるブロードな回折が現れた。このことから、アモルファス炭素が生成したことが分かった。また、炭素のブロードな回折以外にも数本、鋭い回折線が存在した。これらは、 α -Fe (44, 65° 付近) と γ -Fe (43, 50, 64° 付近), 金属

Fig.4 X-ray diffraction patterns of samples with heat treatment at 1000°C. (a) raw coal, (b) 4.4 wt%Fe, (c) 16.3 wt%Fe, (d) 2.1 wt%Ni and (e) 7.1 wt%Ni.

Fig.5 XRD patterns of successive ion-exchanged samples with heat treatment at 1000°C. (a) 5.0 wt%Ca-1.5 wt%Fe, (b) 0.9 wt%Ca-4.4 wt%Fe, (c) 3.2 wt%Ca-3.8 wt%Ni and (d) 1.7 wt%Ca-6.9 wt%Ni.

Ni (44, 51, 76° 付近) に帰属された。

Fig. 5 に逐次イオン交換法で調製した Ca-Fe 交換炭, Ca-Ni 交換炭を 1000℃ で炭化した時の XRD パターンを示す。いずれの試料においても $2\theta=26^\circ$ 付近に比較的シャープな回折線が現れた。これは結晶性の炭素が生成したことを示唆している。担持した金属の形態は、Ca-Fe 交換炭の場合、Fe は Fe_3C (セメンタイト), Ca は CaO, Ca-Ni 交換炭の場合、Ni は金属 Ni, Ca は CaO として存在していることが分かった。これらの XRD パターンから求めた炭素 (002) 面間隔 d_{002} 及び c 軸方向の結晶子サイズ L_c を Table 1 に示す。 d_{002} はどの試料も約 3.43 Å であり、グラファイトの面間隔 (3.354 Å) より広いことが分かった。 L_c は Ca-Fe 交換炭の場合、約 40-50 Å, Ca-Ni 交換炭の場合、60-70 Å となり、比較的小さな結晶子が生成したことが分かった。また、 $2\theta = 43^\circ$ 付近には、炭素 (10) に帰属される回折線も現れた。以上の結果から、Ca-Fe, Ca-Ni 系では、炭素の六角網平面方向に平行な積層構造

Table 1 Interlayer spacing of C (002), d_{002} , and crystallite size along c-axis, L_{c002} , of ion-exchanged samples with heat treatment at 1000°C.

Samples	d_{002} / Å	L_{c002} / Å
5.0 wt%Ca-1.5 wt%Fe	3.45	41
4.0 wt%Ca-2.6 wt%Fe	3.43	49
4.1 wt%Ca-3.5 wt%Fe	3.45	48
0.9 wt%Ca-4.4 wt%Fe	3.43	49
3.2 wt%Ca-3.8 wt%Ni	3.43	61
2.2 wt%Ca-5.0 wt%Ni	3.42	69
2.0 wt%Ca-5.2 wt%Ni	3.43	71
1.7 wt%Ca-6.9 wt%Ni	3.43	72

は有するが、三次元方向には結晶学的規則性が測定できない乱層構造炭素が生成したと考えられる。一方、今回調製した試料においては、遷移金属やカルシウムの量が異なっても、面間隔や結晶子サイズにはあまり違いは見られなかった。これは局所的な構造はいずれの試料でも殆ど同じであることを意味する。

次に、生成した乱層構造炭素の全炭素に対する割合を評価するためにデコンボリューションを行った。Fig. 6 は、Ca-Ni 交換炭における Ni 担持量とデコンボリューションで求めた乱層構造炭素の割合の関係を示している。Ni 担持量が 0.2 mmol-Ni/g-Coal の時、乱層構造炭素の割合は 25% 程度であったが、Ni 担持量が増加すると、乱層構造炭素の割合は単調に増加し、約 0.9 mmol-Ni/g-Coal の時、乱層構造炭素の割合は約 65% に達した。しかし、更に Ni 担持量を増加させても、乱層構造炭素の割合は変化しなかった。以上の結果は、Ni がアモルファス炭素を乱層構造炭素へと変化させていることを示唆している。しかし、前述したように、イオン交換 Ni 単独では、炭素構造に影響を殆ど及ぼさない。つまり、Ca がこの反応系に何らかの影響を及ぼしていると思われる。しかしながら、ここには示していないが、Ca 交換炭を 1000°C で炭化した場合には、アモルファス炭素しか生成せず、Ca は CaO として存在していた。

Fig. 7 に Ca-Ni 交換炭を 600 ~ 1000°C まで炭化した時の XRD パターンを示す。複数の回折線が存在しており、これらは C (26, 43°付近)、金属 Ni (44, 51, 76°付近)、CaO (32, 37, 53°付近) に帰属された。Ca-Ni 交換炭の場合、600°C では既に金属 Ni に帰属される回折線が現れており、800°C 付近では CaO の回折線、更に温度を上げて 900°C では乱層構造炭素の回折線が現れ始めることが分かった。一方、Fe-Ca 交換炭の場合、800°C 以下の温度では試料を取り出すとすぐに燃えてしまったため、測定することはできなかった。900°C では既に乱層構造炭素が生成しており、Fe は Fe_3C の形態で存在していた。

3・3 C1 ガス生成に及ぼす触媒の影響

Fig. 8 に原炭、6.1 wt%Ni 及び 0.54 wt%Ca-6.5 wt%Ni の C1 ガス生成挙動を示す。原炭の場合 (Fig. 8a)、約 600°C に CO 生成の幅広いピークが現れた。一方、Ni を担持することにより CO 生成ピークは 2 つに分裂した。約 400°C の低温で発生する CO (以降、 α -CO) 生成量は Ni 担持量の増加に伴い増加し、更に α -CO の生成ピークは低温側にシフトしていくことが以前の研究により明らかになっている²⁰⁾。Fig. 8c から明らかなように Ca と Ni を共担持することにより α -CO 生成量は増加した。また、約 400°C 付近には CO_2 の生成も認められるが、この生成量も Ni を担持することにより増加し、Ca と Ni を共担持することにより更に増加した。

Fig.6 Relationship between amount of nickel loading and ratio of turbostratic carbon to total carbon.

Fig.7 XRD patterns of samples with heat treatment.
(a) 2.2 wt%Ca-5.0 wt%Ni and (b) 2.0 wt%Ca- 5.2 wt%Ni.

Fig.8 C1 gas evolution profile (CO: solid line; CO₂: broken line; CH₄ dotted line) for various coal samples; (a) raw coal, (b) 6.1 wt%Ni and (c) 0.54 wt%Ca-6.5 wt%Ni.

4. 考 察

以上の結果から、遷移金属のみをイオン交換担持しても結晶性炭素は得られないが、遷移金属（本研究では、Fe、Ni）とCaを共担持すると、1000℃までの低温で乱層構造炭素が生成することが分かった。尾崎らの結果⁸⁾と比較するとこの温度はかなり低温であった。著者は以前、Ni交換炭の熱分解時におけるNi化学種の凝集挙動をEXAFSを用いて検討し、C1ガス生成挙動との関係を研究した²¹⁾。そこでは、Ni担持量の増加に伴い、ニッケルの凝集開始温度が低温側にシフトすることを報告している。更に、このNi凝集開始温度と α -CO生成ピーク温度の間に相関が見られたことから、小さなNi金属粒子が α -CO生成を促進していると結論した。また、別の研究においては²²⁾、NiとCaを共担持することにより、Niの凝集開始温度が高温側にシフトすることをEXAFSを用いた検討により明らかにした。HagaらはNiやFe担持炭のガス化に及ぼすCaの添加効果について検討しており、Caを1 wt%程度共添加することにより、ガス化収率が大幅に増加することを報告している。彼らはNi-Ca共担持炭とNi担持炭

のガス化時の金属触媒の分散状態をSEMやXRDを用いて評価しており、Ni-Ca共担持炭の方がより小さなNi粒子が存在しており、微分散したNi金属粒子がガス化収率の増加に寄与したと結論している^{23, 24)}。以上の報告はいずれもCaがNiの凝集を抑制していることを示している。結晶性の炭素が生成するためには、熱分解により切断された炭素骨格が再結合して新しい炭素ネットワークを形成する際、効率的に酸素を脱離させる必要がある。Fig. 8に示したようにNiを担持することによりCOやCO₂生成量は増加した。Caを共担持することによりこれらのC1ガス生成量は更に増加した。これはCaがNiの凝集を抑制し、微小な遷移金属粒子が褐炭表面上を移動する際に、酸素の脱離を促進しているためと考えられる。また、Caは800℃付近からCaOを形成し始め、これも酸素を炭素骨格から引き抜くのに寄与している。遷移金属担持量が多い場合、微小粒子が多く存在するため、乱層構造炭素の割合は増加すると考えられる。しかしながら、それぞれの微小粒子の炭素結晶化効果に違いは殆どないので、担持量が異なっても結晶子サイズにあまり違いはなかったと考えられる。更に結晶性を高めるためには昇温速度や圧力条件を変えることが必要であると思われる。

5. 結 論

本研究では、褐炭に遷移金属を担持し、低温炭化物の構造に及ぼす触媒の影響について検討した。その結果として、以下のようない知見が得られた。

- ・遷移金属のみをイオン交換担持しても結晶性の炭素形成は認められなかった。
- ・遷移金属とCaを共イオン交換担持した試料では、乱層構造炭素($d_{002}=3.43$ Å, $L_c=40-70$ Å)が生成した。その全炭素に対する割合はNi担持量の増加に伴い約65%まで増加した。

References

- 1) K. Tomokow, T. Siemieniowska, F. Czechowski and A. Jankowska: *Fuel*, **56** (1977), 121-124.
- 2) D.J. McCarthy: *Carbon*, **15** (1977), 95-101.
- 3) M.Z. Othman, F.A. Roddick and M.D. Hobday: *Wat. Res.*, **34** (2004), 4351-4358.
- 4) M. Jasienko-Halat and K. Kedzior: *Carbon*, **43** (2005), 944-953.
- 5) K. Sakanishi, Z. Wu, A. Matsumura, I. Saito, T. Hanaoka, T. Minowa, M. Tada and T. Iwasaki: *Catal. Today*, **104** (2005), 94-100.
- 6) R. Pietrzak, H. Wachowska, P. Nowicki and K. Babel: *Fuel Proc. Technol.*, **88** (2007), 409-415.
- 7) K. Murakami, K. Fuda and M. Sugai: *Journal of MMIJ*, **124** (2008), 143-147.
- 8) J. Ozaki, Y. Uchiyama and A. Oya: *Tanso*, **199** (2001), 161-165.
- 9) E.J. Hippo, R.G. Jenkins and P.L. Walker: *Fuel*, **58** (1979), 338-344.
- 10) J.B. Agnew, W.R. Jackson, F.P. Larkins, D. Rash, D.E. Rogers, P. Thewlis and R. White: *Fuel*, **63** (1984), 147-152.
- 11) T.D. Hengel and P.L. Walker: *Fuel*, **63** (1984), 1214-1220.
- 12) T. Takarada, T. Nabatame, Y. Ohtsuka and A. Tomita: *Energy Fuels*, **1** (1987), 308-309.
- 13) J.T. Joseph and T.R. Forrai: *Fuel*, **71** (1992), 75-80.
- 14) K. Murakami, H. Shirato and Y. Nishiyama: *Fuel*, **76** (1997), 655-661.
- 15) N. Tsubouchi, C. Xu and Y. Ohtsuka: *Energy Fuels*, **17** (2003), 1119-1125.
- 16) C.J. Lafferty and M.D. Hobday: *Fuel*, **69** (1990), 78-83.
- 17) K. Murakami, J. Ozaki and Y. Nishiyama: *Fuel Proc. Technol.*, **43** (1995), 95-110.
- 18) K. Murakami, T. Yamada, K. Kaga, K. Fuda and T. Matsunaga: *Colloids Surf. A*, **193** (2001), 153-159.
- 19) K. Murakami, R. Kondo, K. Fuda and T. Matsunaga: *J. Colloid Interface Sci.*, **260** (2003), 176-183.
- 20) M. Shirai, M. Arai and K. Murakami: *Energy Fuels*, **14** (2000), 1038-1042.
- 21) K. Murakami, M. Arai and M. Shirai: *Top. Catal.*, **18** (2002), 119-123.
- 22) K. Murakami, M. Arai and M. Shirai: *Energy Fuels*, **16** (2002), 752-755.
- 23) T. Haga and Y. Nishiyama: *J. Catal.*, **81** (1983), 239-246.
- 24) T. Haga and Y. Nishiyama: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26** (1987), 1202-1206.