水素化脱硫触媒の表面設計と活性サイト構造

岡本康昭・広光一郎・久保田岳志

島根大学総合理工学部 ☎ 690-8504 島根県松江市西川津町 1060

(2008 年 9 月 10 日受理)

Surface Design for Hydrodesulfurization Catalysts and their Active Site Structure

Yasuaki OKAMOTO, Ichiro HIROMITSU and Takeshi KUBOTA

Department of Material Science, Shimane University
1060 Nishikawatsu, Matsue, Shimane 690-8504

(Received September 10, 2008)

In order to get deeper insights into Co-MoS₂ hydrodesulfurization (HDS) catalysts, we tried to prepare surface designed Co-Mo HDS catalysts, in which the active sites, CoMoS, are selectively and fully formed, by means of a CVD technique using Co(CO)₃NO as a precursor to Co sulfide. The CVD catalysts were characterized by XPS, XAFS, NO adsorption, and magnetic measurements. Thus CVD-Co/MoS₂ catalysts allow us to study the structure of CoMoS, the reaction mechanism of HDS, and the effects of additives and sulfidation conditions on HDS activity in terms of TOF. The structure of CoMoS is described as dinuclear Co sulfide clusters located on the edge of MoS₂ particles. The electronic state of CoMoS and its TOF are determined by the interaction between MoS₂ particles and the support.

KEYWORDS : hydrodesulfurization, Co-Mo catalysts, active site structure, XAFS, magnetic property of Co

1. はじめに

産地にも依存するが、原油中には 0.05~2.5% 程度の硫黄が有機硫黄化合物として含まれている。この硫黄は硫黄酸化物として酸性雨など環境汚染の原因となるばかりでなく、ディーゼル機関では、軽油中の硫黄分が多いほど内燃機関における粒子状物質 (PM) の生成が多くなることが知られている。さらに、硫黄分の存在は、NO_x や PM の排出量を低減させる排気ガス浄化装置の利用を妨げるため、硫黄分の一層の低減が求められている^{1,2)}。日本では超深度脱硫触媒の開発により、2005 年より世界に先駆けて、硫黄分 10 ppm 以下のいわゆるサルファーフリー軽油およびガソリンが市販されている。これら燃料油のサルファーフリー化を可能にし、環境保全に大きく貢献した超深度脱硫触媒の開発には、燃料油の特性、水素化脱硫触媒の構造と触媒特性、劣化に関する分子レベルでのキャラクタリゼーションと理解が不可

欠であった。更なる高活性触媒の開発は、環境保全のみならず、エネルギー・資源の有効利用の観点からも喫緊の課題となっている。画期的な触媒開発のためには、水素化脱硫触媒の活性発現機構に関する詳細な知見が必要である。ここでは、水素化脱硫触媒の表面設計、活性サイト構造、機能発現機構に関する我々の取り組みを中心に述べ、また、最近の研究動向についても触れたい。

2. 水素化脱硫反応と水素化脱硫触媒

水素化脱硫反応 (hydrodesulfurization, HDS) は、有機硫黄化合物の C-S 結合を水素存在下で切断し、硫黄を硫化水素 H₂S として取り除く反応である。例としてチオフェンの HDS 反応を (1) 式に示す。

水素化脱硫触媒として Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W 二元系硫化物触媒が主として工業的に用いられている^{1~3)}。Co, Ni, Mo あるいは W 硫化物のみでは、ほとんど HDS 活性を示さないが、二元系にすることにより、それぞれの

金属硫化物間に強い複合効果が発現する。この複合効果は、Topsøe ら³⁾の ^{57}Co メスバウアー発光分光法 (MES) や NO 吸着を用いた研究により、層状化合物である MoS_2 粒子のエッジに Co が存在する新規な活性サイトの形成によることが明らかとなった。Topsøe らはこのような MoS_2 エッジと相互作用している Co 種を CoMoS (相/構造) と呼んでおり、現在、 CoMoS が HDS 触媒の活性サイトとして一般に受け入れられている。さらに、Co 当たりの活性が異なる 2 種類の CoMoS (比較的低活性な $\text{CoMoS}(\text{I})$ と約 2 倍程度高活性な $\text{CoMoS}(\text{II})$) の存在が明らかになっている。

実用触媒系では CoMoS を形成する Co 種以外にも Co 硫化物 (Co_9S_8) クラスタや担体と結合した Co 種 (通常用いられている Al_2O_3 担体では、 CoAl_2O_4 に似た局所構造をもつ Co^{2+} 種) 等が共存し、Fig. 1 に示すように複雑な表面構造をもつことが明らかになっている³⁾。Ni-Mo、Ni-W 触媒に関しても同様である。触媒の活性は、活性サイトの数とそのサイト当たりの活性 (Turnover Frequency ; TOF) で決まることを考慮すると、触媒開発においても活性サイトに関する情報を、触媒調製パラメータの関数として得ることが非常に重要である。さらに、活性サイト構造およびそのサイトへの反応物、被毒物質の吸着、活性サイトでの反応の微視的機構に関する詳細な知見により、種々触媒作用が合理的に説明可能になると考えられる。しかし、実用触媒系の複雑性を考えると、MES など特殊な手法を用いることなしに、このような情報を得ることは容易ではない。

水素化脱硫触媒は、通常 XPS, TEM, NO あるいは O_2 分子の吸着量、NO 吸着の FTIR、昇温硫化、XAFS など種々の手法を用いてキャラクタリゼーションされて

きた。しかし、Fig. 1 に示すように実用触媒系では、活性種に加え種々の化学種が共存する。また、担体は多くの場合絶縁体であり、種々の電子分光法の情報も不明瞭となる。このような状況下では、それぞれのキャラクタリゼーション手法から得られる情報さえ不明確なものとならざるを得ない。実用触媒系のもつこのような問題点を「モデル触媒」の構築により克服し、より深く水素化脱硫触媒を理解しようとする試みがなされつつある^{4,5)}。ここでは、水素化脱硫触媒の表面設計と活性サイト構造、水素化脱硫触媒機能の発現機構を中心に述べたい^{6,7)}。

3. 高活性 Co-Mo 水素化脱硫触媒の表面設計

Fig. 1 に示したように、実用触媒系では全ての Co が CoMoS を形成するという保証はない。このことが実用触媒系の解析を困難にしてきた。もし、触媒に含まれる Co が CoMoS のみとして存在する触媒の表面設計ができれば、活性サイト構造の解析と HDS 反応機構、TOF とその触媒調製因子依存性など、触媒化学的に重要な知見が得られ、合理的な触媒設計へと展開することができるであろう⁷⁾。我々は、 CoMoS を選択的に活性種としてもつ、Fig. 1 に示す触媒の表面設計を目指し、 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ の CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を試みた。このような触媒系をここでは「CVD 触媒」と呼ぶことにする。

まず予備硫化処理により担持 MoS_2 触媒を調製し、それに $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を用いた CVD 法により Co を導入後再硫化した触媒、CVD-Co/ MoS_2 を調製した^{8,9)}。CVD-Co/ MoS_2 / Al_2O_3 触媒について XPS 測定の結果を Fig. 2 に示す⁸⁾。CVD 触媒では、 $\text{Co}2p_{3/2}$ の BE は Co_9S_8 クラ

Fig. 1. (color online). Surface structure models of a conventional HDS catalyst and the designed catalyst.⁷⁾

Fig. 2. (color online). XP spectra of the $\text{Co}2p$ level for CVD-Co/ Al_2O_3 , CVD-Co/ MoS_2 / Al_2O_3 , CVD-Co/ MoS_2 / Al_2O_3 after the second CVD and sulfidation, and a Co-MoS_2 / Al_2O_3 impregnation catalyst.⁸⁾

スターに比較し 0.8~0.9 eV 高く, Co 硫化物クラスターとは異なる Co 種の生成が明らかである。また, BE は CoMoS による値と一致した。XPS の結果は, CVD 法で導入固定化された Co が MoS₂ 粒子と選択的に相互作用していることを示している。Co K-吸収端 XANES の結果も Co 硫化物クラスター以外の新たな Co 種の生成を支持した⁹⁾。さらに, CVD 法により固定化された Co 量 (Co/Mo) と MoS₂ 触媒における NO 吸着量 (NO/Mo) 間に比例関係が見られた⁸⁾。NO 分子は, MoS₂ エッジサイトに選択的に吸着することを考慮すると, CVD 法で導入された Co は MoS₂ エッジと相互作用をしていると結論される。このことは, CVD 法を用いることにより, 選択的に CoMoS を調製できることを示している^{8, 9)}。

Fig. 3 に示すように, (1) 式に示すチオフェンの HDS 活性は, MoS₂/Al₂O₃ に CVD 法で Co を導入することにより大きく増大し, Co-Mo 硫化物間に強い複合効果が見られる^{8, 10)}。しかし, このように調製された CVD-Co/MoS₂/Al₂O₃ に, 再度 CVD 法を用いて Co を導入しても HDS 活性は増加しない。一方, Co 量は約 2 倍に増えた。このことは, 本実験条件下では, 一度の CVD 操作で CoMoS を形成できる MoS₂ エッジを完全に CoMoS で被覆し, CoMoS の量すなわち, 活性サイトの数を最大にできることがわかった。また, すでに Co-MoS を形成する Co と結合している MoS₂ エッジサイトは, CVD 法でさらに Co を添加しても, その Co は硫化処理後 Co 硫化物クラスターに変化した⁹⁾。このことは, Fig. 2 の XPS スペクトルで Co2p_{3/2} 準位の BE が低下することと一致する⁸⁾。さらに, CVD-Co/MoS₂/Al₂O₃ に吸着した NO プローブ分子の FTIR スペクトルは, Co サイトに吸着した NO によるダブルピークのみを与え, MoS₂ エッジが実際 CoMoS で被覆されていることを示した¹⁰⁾。このように, CVD 触媒では, 固定化され

た Co は選択的に CoMoS を形成し, その量が活性サイトである CoMoS の量に対応しており, 種々の現象を CoMoS の量および TOF で議論できる可能性を示している。

以上の結果は, Fig. 1 に示した水素化脱硫 (HDS) 触媒の表面設計が CVD 法で可能であることを示している。さらに, CVD-Co/MoS₂ 触媒では CoMoS 量が最大となっており, 最大活性を示す触媒の表面設計でもあることは, 注目すべきである⁷⁾。このことを利用して HDS 触媒のユニークなキャラクター化が可能となるが, 文献^{6, 7, 11, 12)}を参照されたい。

4. CoMoS 構造と水素化脱硫反応機構

活性サイトである CoMoS の (局所) 構造は, 複合効果発現機構解明との関連で, 多くの研究者により XAFS を中心として検討されてきた。Bouwens ら^{13, 14)}は, 活性炭担持 Co-Mo 硫化物触媒について Mo および Co K-吸収端 EXAFS を用いて解析した。触媒は, CoMoS が選択的に生成すると期待されるキレート剤を添加して調製された。フーリエ変換に Co-Mo によるピークが見られ, Co が MoS₂ と直接結合していることを示している。Co-Mo 原子間距離は, 0.28±0.01 nm であった。Co-Co 間の寄与は見られず, Co は MoS₂ エッジ上で原子状に高分散していると推定された。Co-S (0.221~0.222 nm) および Co-Mo 原子間距離は, それぞれ Mo-S (0.241 nm) および Mo-Mo (0.316 nm) 原子間距離より短いこと, また, それぞれの配位数 ($N_{Co-S}=6.2$, $N_{Co-Mo}=2.0$) を考慮して, CoMoS の活性構造では, MoS₂ エッジの硫黄 4 原子と結合した Co に硫黄 1 原子が配位した 4 角錐型の局所構造をもち, 原子状に高分散していると結論された。Co の局所構造は, 反応中 5-6 配位の間で変化すると推定されている。Niemann ら¹⁵⁾および Louwers と Prins¹⁶⁾は, XANES および EXAFS の結果から NiMoS における Ni の局所構造も同様であると結論している。後者のグループは, Ni-WS₂ 触媒の活性サイトである NiWS についても同様な結論を得た¹⁷⁾。

Bouwens ら¹⁸⁾は, さらに CoMoS(I) および CoMoS(II) の構造, および担体効果について XAFS, XPS, MES を用いて詳細に検討した。Al₂O₃ 担持の CoMoS(I) では, MoS₂ 粒子は単分子層を形成しており (XPS), Co-S 配位数は 5 である。一方, Al₂O₃ 担持および SiO₂ 担持 CoMoS(II) では, MoS₂ は数層程度の多層構造を形成しており (XPS), 一部の Co は硫黄 5 配位, 他は 6 配位である。さらに, 活性炭 (C) 担持の CoMoS(II) では Co-S の配位数は 6 である。Co-Mo 配位数も担体および CoMoS の種類に依存し, CoMoS(I)/Al₂O₃ では 1, Co-

Fig. 3. (color online). Effects of the number of the CVD cycle on the thiophene HDS activity (front bars) and the amount of Co anchored (back bars) for CVD-Co/MoS₂/Al₂O₃.

MoS(II)/C では 2 であり, 他はその中間の値であると報告されている。しかし, これらの構造は, 他の方法では確認されておらず, 検討の余地が残されている。

我々は, CVD 法を用いると CoMoS が選択的に調製できることを利用し, Co の磁氣的性質を用いて, CoMoS 構造について新たな知見を得ようとした¹⁹⁾。CVD-Co/MoS₂/Al₂O₃ について, Co の磁化率 χ の測定結果を Fig. 4 に示す。磁化率の温度依存性は, Co が反強磁性的性質をもつことを示しており, 硫化 Co 間に磁氣的相互作用が存在することを示している。層状構造をもつ MoS₂ のエッジに存在する Co は, 一次元鎖状化合物と見做することができる。硫黄を配位子としてもつため, 強い配位子場にある Co²⁺ (3d⁷) イオンであることを考慮すると, 反強磁性的挙動から偶数個の Co イオンが相互作用をしていると推定される。MoS₂ 粒子のサイズ (1~5 nm) を考慮し, そのような最小単位である Co 硫化物のダイマーを仮定すると, Co の磁化率 χ は (2) 式で表すことができる²⁰⁾。

$$\chi = \alpha N_A g^2 \mu_B^2 / k_B T [3 + \exp(-2J/k_B T)] \quad (2)$$

ここで, J は $H = -2JS_1 \cdot S_2$ で定義される磁氣的相互作用の大きさを表し, α は CoMoS を形成する Co の割合である。Fig. 4 に示すように, 実験結果は, (2) 式でシミュレーションできることがわかった¹⁹⁾。このことは, CoMoS を形成する Co は, MoS₂ エッジで Co-S-Co 結合をもつダイマーとして存在することを示唆している。

この点をさらに明らかにするため, Co K-吸収端 EXAFS の詳細な解析を行った²¹⁾。Fig. 5 に $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換を示す。Ni などの不純物もなく, k の大きい範囲まで解析できるため, フーリエ変換の各ピークは非常によく分離しており, Co-S, Co-Mo に加え Co-Co によ

るピークも明瞭に観察されることがわかる。Fig. 5 のフーリエ変換の解析により, 磁化率の測定結果から予測されるように, CoMoS は Co-S-Co 架橋結合をもつ Co ダイマー構造をもつことが明らかとなった。CoMoS への NO 吸着特性 ((NO)₂/Co=0.5)^{19,22)} もダイマー構造に基づき容易に理解される。Fig. 6 に推定される CoMoS 構造を示す²¹⁾。

MoS₂ 構造には, 結晶学的にいわゆる Mo エッジ (10 $\bar{1}$ 0) と S エッジ ($\bar{1}$ 010) が存在する。EXAFS の結果からは, Co 原子の存在するエッジを特定できない²¹⁾。Lauritsen ら²³⁾ は, Co-MoS₂/Au(111) クラスターの STM による観察結果から, Co は S エッジにしか存在しないと推定している。しかし, Co は MoS₂ の Mo エッジに

Fig. 5. (color online). Fourier transforms of $k^3\chi(k)$ Co K-edge EXAFS oscillations for CVD-Co/Al₂O₃ and CVD-Co/MoS₂/Al₂O₃.²¹⁾

Fig. 4. Magnetic susceptibility (χ) and magnetic moment of Co as a function of temperature for CVD-Co/MoS₂/Al₂O₃.¹⁹⁾

Fig. 6. (color online). Proposed structures of CoMoS on S-edge and Mo-edge.²¹⁾

Fig. 7. (color online). Sulfur-selenium atom exchange during the hydrode-selenium reaction of selenophene over CVD-Co/MoS₂/Al₂O₃.²⁶⁾

存在することを示唆する DFT 計算の結果も報告されている²⁴⁾。

活性サイト CoMoS で HDS 反応が起こる時の、硫黄の挙動を通して CoMoS の構造、反応機構などを推定しようとした^{25,26)}。チオフェンの硫黄がセレンで置き換わった化合物セレンフェンを用いて、Co-Mo 硫化物触媒で水素化脱セレン反応 (HDS_{Se}) を行った。反応初期では、触媒の S が Se に置き換わる S-Se 交換反応により、H₂S が生成するとともにセレンが触媒に取り込まれた。Se および Co K-吸収端 EXAFS を測定することにより Se の取り込み口、触媒内部での動きを推察することができる²⁶⁾。反応の進行に伴い Co-S 配位数が減少し、逆に Co-Se 配位数が増加し、CoMoS を形成する Co と結合した硫黄がセレンで置き換わって行く様子を捉えることができた。この結果は、Fig. 6 に示す CoMoS ダイマー構造に基づき、Co の局所構造変化を矛盾なく説明できることが明らかとなった。Mo エッジの CoMoS について S-Se 交換反応の挙動を Fig. 7 に示した²⁶⁾。

5. CoMoS の比活性

活性サイト CoMoS には、比活性の異なる 2 種類、CoMoS (I)、CoMoS (II) があることが知られている³⁾。その生成理由を明らかにすることは、Co-Mo 間の複合効果発現機構についての知見が得られるだけでなく、高活性触媒の開発にも有用である。CVD-Co/MoS₂/SiO₂ 触媒でのチオフェン HDS 反応の TOF の予備硫化温度依存性を検討した^{7, 27)}。TOF は硫化温度の上昇とともに増加し、873 K 以上の硫化で一定値となった。その TOF は、CoMoS (I) の活性サイトをもつ CVD-Co/MoS₂/Al₂O₃ での TOF の約 2 倍であり、873 K 以上での硫化処理により CoMoS (II) が生成することを示している。MoO₃/SiO₂ の硫化挙動を昇温硫化法を用いて検討した

ところ、通常の硫化温度である 673 K では Mo の MoS₂ への硫化が不十分であり、873 K 以上ではじめて完全硫化されることが明らかとなった。完全硫化により MoS₂ 粒子と担体間の相互作用 (Si-O-MoS₂ など) が消失し、MoS₂ 粒子の電子状態が変化し、エッジに存在する Co の活性に影響を与えるためと推定される。Hinnemann ら²⁸⁾ は、Mo-O-Al 結合の存在により Mo-S 結合エネルギーが増加し、HDS 反応活性の低下に繋がることを DFT 計算から推定している。

CoMoS (II) の生成は、担体の化学修飾によっても達成できる。CVD-Co/MoS₂/Al₂O₃ では、Al-O-MoS₂ 間の強い相互作用のため CoMoS (I) が 673 K での硫化処理により形成される。Al₂O₃ に B₂O₃ を添加した担体に担持した CVD-Co/MoS₂/B₂O₃-Al₂O₃ 触媒では、ボロンの添加に伴い TOF は上昇し、1.2 wt% B 以上で一定となった²⁹⁾。ボロンの添加により Mo と非常に強く相互作用する塩基性表面水酸基が Al-O-B 結合の生成により除かれ、Mo がより容易に硫化される。その結果、MoS₂ 粒子と担体間の相互作用が弱くなり CoMoS の TOF は上昇する^{30,31)}。リンの添加も同様な効果があることが明らかになっている^{32,33)}。SiO₂, B₂O₃-Al₂O₃, Al₂O₃ 担持触媒における CoMoS の TOF と反強磁性パラメータ (-J) との間に直線関係が見出された³⁴⁾。CoMoS の TOF と担持 MoS₂ の TOF 間に平行な関係があることを考慮すると^{7,29)}、担体と MoS₂ 間の相互作用 (Mo-O-Al/B/Si) により CoMoS 相の電子状態が影響を受け、TOF が変化することを示唆している。

6. おわりに

ますます高活性、高選択性、高耐劣化性をもつ脱硫触媒の開発が望まれている。今後、工業触媒の開発は、活性サイトの数、活性サイト当たりの活性、活性サイト構造、反応機構に関する知見および、それに基づく表面設計と開発指針、精密に制御された触媒調製化学なしには行えない程ますます高度になっていく。Co(CO)₃NO を用いる表面設計は、それらの知見を得る一つの有効な手法となると期待される。理論化学や in situ 分光法の発展、STM など表面科学的手法の適用^{5,23)}、多元機能触媒作用のより深い理解とも相まって、水素化脱硫触媒に関する全貌が明らかになり、また、さらなる高機能水素化脱硫触媒の合理的開発も可能となることを期待している。

文 献

- 1) 藤川貴志: 触媒 **44**, 345 (2002).
- 2) 瀬川幸一: 触媒 **48**, 228 (2006).

- 3) H. Topsøe, B.S. Clausen and F.E. Massoth : "Catalysis Science and Technology", ed. by J.R. Anderson and M. Boudard (Springer, Berlin, 1996) Vol. 11.
- 4) 岡本康昭 : ペトロテック **27**, 34 (2004).
- 5) 岡本康昭 : 触媒 **50**, 28 (2008).
- 6) 岡本康昭 : 化学工業 **58**, 489 (2007).
- 7) Y. Okamoto : Catal. Today **132**, 9 (2008).
- 8) Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano, K. Kobayashi and T. Kubota : Appl. Catal. A **226**, 115 (2002).
- 9) Y. Okamoto, S. Ishihara, M. Kawano, M. Satoh and T. Kubota : J. Catal. **217**, 12 (2003).
- 10) Y. Okamoto and T. Kubota : Catal. Today **86**, 31 (2003).
- 11) Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano and T. Kubota : J. Catal. **222**, 143 (2004).
- 12) Usman, T. Kubota and Y. Okamoto : Ind. Eng. Chem. Res. **45**, 3537 (2006).
- 13) S.M.A.M. Bouwens, R. Prins, V.H.J. de Beer and D.C. Koningsberger : J. Phys. Chem. **94**, 3711 (1990).
- 14) S.M.A.M. Bouwens, J.A.R. van Veen, D.C. Koningsberger, V.H.J. de Beer and R. Prins : J. Phys. Chem. **95**, 123 (1991).
- 15) W. Niemann, B.S. Clausen and H. Topsøe : Catal. Lett. **4**, 355 (1990).
- 16) S.P.A. Louwers and R. Prins : J. Catal. **133**, 94 (1992).
- 17) S.P.A. Louwers and R. Prins : J. Catal. **139**, 525 (1993).
- 18) S.M.A.M. Bouwens, F.B.M. van Zon, M.P. van Dijk, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen and D.C. Koningsberger : J. Catal. **146**, 375 (1994).
- 19) Y. Okamoto, M. Kawano, T. Kawabata, T. Kubota and I. Hiromitsu : J. Phys. Chem. B **109**, 288 (2005).
- 20) O. Kahn : "Molecular Magnetism" (VCH, 1993) Ch. 6.
- 21) 久保田岳志, 角野健史, 川端隆夫, 落合啓二, 広光一郎, 岡本康昭 : 触媒 **48**, 92 (2006).
- 22) Y. Okamoto, M. Kawano and T. Kubota : J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1086 (2003).
- 23) J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stegsgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe and F. Besenbacher : J. Catal. **197**, 1 (2001).
- 24) A. Travert, H. Nakamura, R.A. van Santen, S. Cristol, J.F. Paul and E. Payen : J. Am. Chem. Soc. **124**, 7084 (2002).
- 25) 久保田岳志, 伊藤正貴, 岡本康昭 : 触媒 **49**, 105 (2007).
- 26) 久保田岳志, 伊藤正貴, 田村健太, 岡本康昭 : 触媒 **49**, 525 (2007).
- 27) Y. Okamoto, A. Kato, Usman, K. Sato and T. Kubota : Chem. Lett. **34**, 1258 (2005).
- 28) B. Hinnemann, J.K. Nørskov and H. Topsøe : J. Phys. Chem. B. **109**, 2245 (2005).
- 29) Usman, T. Kubota, Y. Araki, K. Ishida and Y. Okamoto : J. Catal. **227**, 523 (2004).
- 30) Usman, M. Takaki, T. Kubota and Y. Okamoto : Appl. Catal. A **286**, 148 (2005).
- 31) Usman, T. Kubota and Y. Okamoto : Bull. Chem. Soc. Jpn. **79**, 637 (2006).
- 32) J.A.R. van Veen, E. Gerkema, A.M. van der Kraan, P.A.J.M. Hendriks and H. Beens J. Catal. **133**, 112 (1992).
- 33) Usman, T. Yamamoto, T. Kubota and Y. Okamoto : Appl. Catal. A **328**, 219 (2007).
- 34) 岡本康昭 : 触媒 **50**, 205 (2008).