

## 触媒—天然ガス変換用触媒技術開発の最近の動向—

Catalysts—New Development of the Catalyst for Natural Gas Conversion—

竹平 勝臣\*・浜川 聡\*\*

Katsuomi Takehira Satoshi Hamakawa

## 1. はじめに

エネルギー関連の触媒技術は燃料油製造、燃焼あるいは燃料電池等多岐にかかわるが、個々の触媒に関しては既に多くの優れた総説が書かれている。本稿では、著者らの行っている天然ガスの酸化的変換のための触媒研究を中心に、最近のトピックスに焦点を絞って述べることにする。天然ガスは石炭、石油に続く第三の化石資源として近年注目されており、そのまま燃料として使用される場合は別として、水素源としてあるいはメタノール等液体燃料の原料としての合成ガスに変換されるのが普通である<sup>1, 2)</sup>。メタンから合成ガスへの変換は現在、高温下でスチームリフォーミングにより行なわれているが、この反応は大きな吸熱反応であると同時に、生成するガス中のH<sub>2</sub>/CO比が3/1であり、後続の液体燃料合成、即ちメタノール合成あるいはF-T合成には適していない。近年これを発熱反応であり、且つ生成ガス中のH<sub>2</sub>/CO比が2/1で後続プロセスに適した部分酸化反応に転換しようとする試みが欧州、米国を中心に行なわれつつある<sup>3, 4)</sup>。

CH<sub>4</sub>酸化反応は1300°C以上の高温であれば無触媒でも進行するが、活性な触媒を用いるとより低温での反応が可能となり、1945年にPrettreら<sup>5)</sup>は、触媒を用いてCH<sub>4</sub>を空気酸化して合成ガスへ変換できることを最初に示した。その後1990年までほとんど報告が無かったが、最近になって天然ガス有効利用の観点から研究が活発になってきており<sup>6)</sup>、合成ガスの新しい製造法として注目を集めている<sup>3, 4)</sup>。特に、CH<sub>4</sub>を一段で部分酸化してCOとH<sub>2</sub>へ変換できれば、熱力学的平衡の制約を受けないので、反応温度を下げるのが可能で平衡転化率は室温でもほぼ100%となる筈であ

る(図-1)。今までの触媒反応の研究を整理すると、一段でCH<sub>4</sub>の部分酸化反応が起こるとする例もあるが、多くの例ではCH<sub>4</sub>の完全酸化とリフォーミングの組み合わせで合成ガスへ変換されている。以下、天然ガス変換反応の触媒技術開発の最近の動向を、完全酸化-リフォーミングによるものおよび一段部分酸化によるものの二つに分類して概説する。

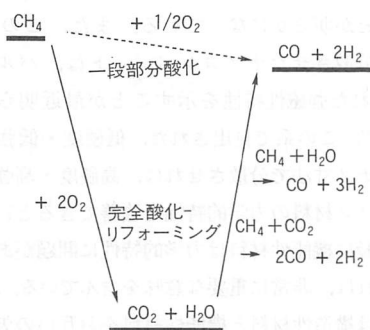


図-1 メタンの部分酸化反応

## 2. 完全酸化-リフォーミングによる天然ガス変換

燃焼活性およびリフォーミング活性を兼ね備えた触媒を用いると、CH<sub>4</sub>からCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oを経て、COとH<sub>2</sub>への変換が可能である。この方法では後段のリフォーミングの熱力学的平衡により反応温度を下げることはできない。

## 2.1 貴金属担持触媒

Rh, Ru, Ni, Pt, Pd, Ir等の金属触媒を用いると、通常、次式のように完全酸化(1)を経て(2)-(4)の反応が後続しCOとH<sub>2</sub>が生成する。



\* 広島大学工学部応用化学科教授

〒739 東広島市鏡山1-4-1

\*\* 物質工学工業技術研究所 機能表面化学部研究員

〒305 茨城県つくば市東1-1

すなわち、完全酸化で生成した $H_2O$ と $CO_2$ による $CH_4$ のリフォーミング(2 & 3)が起こって $CO$ と $H_2$ を生成すると同時に逆水性ガスシフト反応(4)も併発する。 $CO$ と $H_2$ への可能な反応経路は、上の式の組み合わせとして、(1)(2)(3)、(1)(2)(4)および(1)(3)(4)の3通りがあるが、いずれの経路でも平衡組成は同じになる。大きな発熱反応である完全酸化(1)においては、全ての $O_2$ が $CO_2$ と $H_2O$ になると仮定して平衡計算をしてもよい。従って、 $CO$ と $H_2$ への平衡転化率は結局(2)-(4)の平衡で決まることになる。(2)と(3)とは吸熱反応であるため、高温ほど $CO/H_2$ 生成が有利となり、常圧で90%以上の転化率を得るには $827^\circ C$ 以上の温度が必要となる。

この反応系では完全酸化反応とリフォーミングが逐次的に進行するため、反応器内における触媒の表面状態は酸化・還元により不均一になる。固定床流通反応器内では、触媒層の入口付近では完全酸化(1)が起こり、酸素が消費されたのち後段の出口付近では主として反応(2)-(4)が起きる<sup>7)</sup>。完全酸化の領域では大きな発熱により触媒層の温度が上昇し、また原料供給速度を上げると、 $CH_4$ の燃焼反応が加速されるので入口温度はさらに上昇する。金属の酸化状態も入口と出口では大きく異なる。スチームリフォーミング用の $Ni/\alpha-Al_2O_3$ 触媒を用いた反応例では、合成ガスが生成する $500-900^\circ C$ の温度領域では、触媒層入口付近には $NiAl_2O_4$ や $NiO$ が生成し、出口にかけて $Ni$ が金属に還元されていることがわかる<sup>7)</sup>。すなわち、

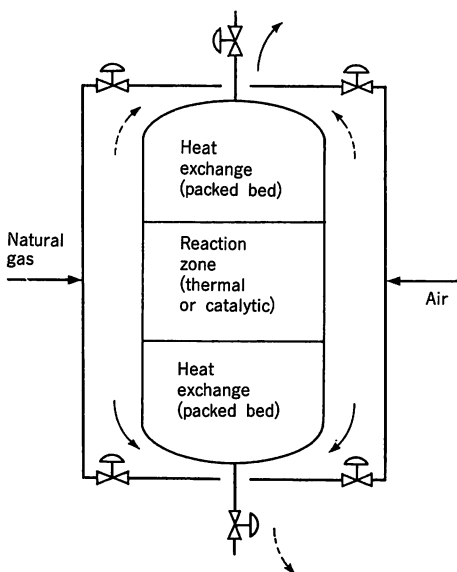


図-2 Amoco社の“Adiabatic Syngas Generator”

気相に $O_2$ が存在して完全酸化が進行するところでは金属は酸化状態にあり、 $O_2$ が消費しつくされると $Ni$ は金属状態になってリフォーミングに活性を示す。

この反応方式では、リフォーミングの熱力学的平衡から反応温度を下げることは原理的に不可能であるが、完全酸化による発熱を後段の改質反応に供給することにより省エネルギーを計ることは可能である。例えば、Amoco社では、図-2に示すように、反応器の上下に熱交換器をつないだ処理量 $1400m^3/day$ のパイロットプラントを作り、反応管の入口と出口を交互に切り替えて原料を供給しながら天然ガスから合成ガスを製造している<sup>8)</sup>。スチームリフォーミング用 $Ni$ 触媒を充填し、原料供給の方向を1時間間隔で周期的に逆転させ、発熱を効率良く利用しているが、反応熱以外にエネルギーを供給する必要がない。この他に、触媒層を流動床にして内熱型の反応装置を設計する試みもあるが、この場合は $LaRhO_3$ からin situ調製した比較的比重の大きい $Rh/La_2O_3$ 触媒が用いられている<sup>9)</sup>。

この完全酸化-リフォーミングによる合成ガス製造に活性を示す触媒金属種としては、 $Ru$ 、 $Rh$ 、 $Pt$ 、 $Ir$ 、 $Ni$ 等が報告されている<sup>6, 10, 12)</sup>。これらの触媒の活性を議論するには、それぞれの(1)-(4)の素反応に対する活性を考慮することが重要である。触媒として要求される条件は、完全酸化とリフォーミングの両者に対する高い活性を有することであり、前者に対しては貴金属が活性を示し、例えば $Al_2O_3$ を担体とした場合の活性序列は $Pd > Rh > Pt$ となる<sup>10)</sup>。一方、後者のうちスチームリフォーミング(2)に対する活性は $Ru \sim Rh > Ir > Ni > Pt \sim Pd >> Co \sim Fe$ の序列となり<sup>10)</sup>、ドライリフォーミング(3)に対しては $Ru > Rh, Ni, Ir > Pt > Pd$ の活性序列が報告されている<sup>10)</sup>。しかし、(3)が起こらなくても、(2)と(4)の組み合わせによって実質上 $CO_2$ と $CH_4$ を合成ガスへ変換することができ、実際に $Pt/SiO_2$ 触媒上ではこの経路で $CO$ と $H_2$ とが生成する<sup>10)</sup>。担体の効果も顕著に認められ、例えば、 $Pd/Al_2O_3$ 上では反応が完結して $CO$ と $H_2$ が生成するが<sup>10)</sup>、 $Pd/SiO_2$ 上では完全酸化生成物の一つである $CO_2$ が未反応のまま残る<sup>10)</sup>。これは $Al_2O_3$ 担体上で逆水性ガスシフト反応(4)が進行することによって考えられる。 $Rh$ 触媒の場合には、担体の種類によって $Rh$ 金属粒子径および分散度が大きく変化し、粒子径が大きくなると完全酸化は促進されるが、後段のスチーム並びにドライリフォーミングは抑制されることが分かった<sup>10)</sup>。

## 2.2 固相晶析法により調製した高分散担持金属触媒

現在、稼働しているNi触媒によるスチームリフォーミングは、触媒上へのコーキングを防止するため、理論量の3倍量のスチームを用いて操業されている。部分酸化法の場合にはスチームを加えることができず、コーキングが顕著となるが、その速度は触媒金属種によって大きく異なる。例えば、Claridgeら<sup>17)</sup>によると、Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は200hr反応を継続しても活性を保っているが、NiやPd触媒では数時間の内にコーキングにより劣化する。金属種間で比較すると、コーキングが起こり易い順にNi>Pd>Rh>Irとなる。一般に、貴金属系触媒上ではコーキングが抑制され、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でも高活性が得られる<sup>18)</sup>。活性金属種を含む各種の複合金属酸化物、例えばパイロクロア型のLn<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln:ランタニド元素)<sup>6)</sup>あるいはEu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>12)</sup>を触媒として部分酸化を行うと、700°C前後の比較的低温で高い活性が得られる。これらの酸化物は反応中に分解し、還元されてRu/Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持触媒として機能している。同様な例がRhVO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>でも報告されており、反応中にRh/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>となり、Rhの高分散化およびRh-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>間の強い相互作用が活性の向上に寄与しているようである<sup>19)</sup>。このように適当な前駆体を用いて、反応条件下でin situ還元されて生成した担持金属触媒は高い分散状態を示し、高活性ならびに高い耐コーキング性を有するようである。既に述べたLaRhO<sub>3</sub>から誘導されるRh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒<sup>9)</sup>では、Rhが触媒表面に高分散することによって高い耐コーキング性を示すが、同様にLaNiO<sub>3</sub>から得られるNi/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒では分散度が低くこのような効果は認められない。RhあるいはRuをハイドロタルサイト構造Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)·nH<sub>2</sub>O中に部分的にイオン交換したものを前駆体として用いると、高分散で安定な担持金属触媒を調製することが可能である<sup>20)</sup>。高価な貴金属よりも安価なNiを高分散担持して高活性の触媒を調製することが望ましい。部分酸化ではないが、スチームリフォーミングにNi<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>Oの組成の固溶体を高温下(>800°C)で還元して調製した触媒が、市販のNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO触媒よりも高活性ならびに高い耐コーキング性を示す<sup>21)</sup>。著者ら<sup>22,26)</sup>は、ペロブスカイト化合物を前駆体として、“固相晶析法”により高分散の担持Ni触媒をin situ調製して部分酸化反応に用い、コーキングが殆ど無く高活性を維持することを見出している。例えば、クエン酸法<sup>27)</sup>により(Ca, Sr)TiO<sub>3</sub>のTiサイトをNiで部分的に

置換した前駆体を調製し反応に用いると、還元雰囲気中で結晶構造中から金属Niが表面に微粒子として析出するのが観測され、この金属微粒子の高分散性と強い担体との相互作用(SMSI)が活性と耐コーキング性に大きく影響すると考えられる。BaTiO<sub>3</sub>を用いるとさらに多量のNiをTiサイトに固溶させることができ、反応中のin situ還元により粒子径<1 nmのNi金属微粒子を表面に高分散させることができ、さらに高い耐コーキング性が得られる<sup>26)</sup>。

## 3. 一段部分酸化法による天然ガス変換

一段部分酸化反応においては、触媒表面においてCH<sub>4</sub>がO<sub>2</sub>の存在下で完全酸化されることなく、COとH<sub>2</sub>の状態での反応を停止させねばならない(5)。CH<sub>4</sub>+1/2O<sub>2</sub>→CO+2H<sub>2</sub> ΔH<sub>1000K</sub>=-22.2kJ·mol<sup>-1</sup>(5)ダウンヒル型で燃焼反応に移行し易い酸素酸化の特性から考えて、この部分酸化反応は極めて困難と予想され、触媒の研究においては極めて挑戦的な課題でもある。現行のエネルギー多消費型の天然ガス変換技術を革新しようとする一連の動きの中で、この一段部分酸化反応が二つの系で検討されるようになった。一つは、原理的には低温下で進行するこの反応を、工業的応用を目指して反応効率を稼ぐためにモノリス触媒を用いて高温および大きいガス流速下で検討した例であり、他の一つは、直接一段部分酸化反応が起きていることを検証するために、吸着酸素等を用いて基礎的な検討を行った例である。

### 3.1 モノリス触媒による酸化

この系に関しては、著者らの得ている情報によれば、以下に述べる公表された報告とは別に、既に欧州、米国で企業を中心に、Rh等の触媒を用いて実用化に向けての検討が行われているようである。本稿では公表されたものを中心に最近の研究動向を紹介する。

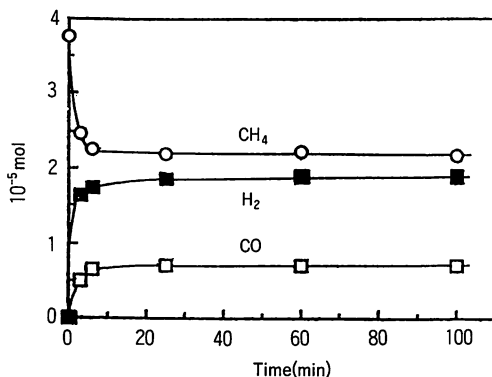
Schmidtら<sup>28,30)</sup>は、PtおよびRhをコーティングしたモノリス触媒を用い、10<sup>-4</sup>-10<sup>-2</sup>secと小さな滞留時間、即ち大きなガス流速で、927-1127°Cの温度で反応を行い、CH<sub>4</sub>が完全酸化されることなく、直接COとH<sub>2</sub>に部分酸化されるとしている。その生成物分布は、水性ガスシフト反応やリフォーミングの組み合わせから予想されるものとは大きく異なるが、高温下での反応であり、一段部分酸化反応であることの直接の証明は明確ではない。反応機構としては、触媒表面でCH<sub>4</sub>が解離して生成する表面炭素が酸素と反応してCOを生成し、表面水素は再結合してH<sub>2</sub>を生成すると

考えている。PtとRhを比較すると、Rhでは $H_2$ への選択性が高いのに対して、Ptではかなりの $H_2O$ が副生する。この原因は、表面水素と吸着酸素との反応によるOH生成の活性化エネルギーが、Pt表面では2.5 kcal/molであるのに対して、Rh上では20kcal/molと著しく大きい $H_2O$ が生成しにくいことによるとしている。この一段部分酸化法の長所としては、エネルギー効率が良いこと、接触時間が短いため反応器を小型化できること等が挙げられる。

Choudharyら<sup>31,30)</sup>は、NiO/CaO、Ni/MgO、Ni/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO/MgO、NiO/希土類酸化物等の触媒を用いて、熱力学的平衡で予測されるよりも低温の400-500°Cで一段部分酸化(5)が起こることを発表し、大きな反響を呼んだ。一段で合成ガスが得られるという結論の根拠は、(2)および(3)のリフォーミングの反応を上回る速度でCOと $H_2$ が生成すること、および完全酸化-リフォーミングから計算される平衡転化率を越える量の合成ガスが得られる点である。しかし、反応は大きい空間速度(GHSV=5.2x10<sup>5</sup> cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)で行われているため、反応熱の蓄積が予想され、事実Lunsfordら<sup>33)</sup>による追試に示されたように、触媒層の一部に熱電対に示される温度よりも300°C以上もの高温の“hot spot”が存在することが分かっている。即ち、Choudharyらはより低い反応温度を用いて平衡計算をしているため実験値に合わず、hot spotの温度を用いた平衡転化率は実験値と良く一致するという指摘である。同様にChangら<sup>30)</sup>も、Co/MgO触媒を用いてChoudharyらの実験の追試を行い、600-850°Cも高温のhot spotを確認している。

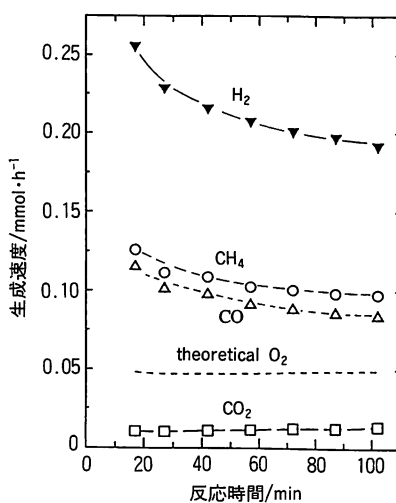
### 3.2 吸着酸素あるいは膜反応器による酸化

二段反応では、後段のリフォーミングの熱力学的平衡から高温が必要であるが、部分酸化のみで進行する一段反応では、原理的に低温でも反応が十分に進行する筈である。一段部分酸化反応であることの証明は、吸着酸素を用いることにより得られている。中村ら<sup>37)</sup>あるいは松本ら<sup>38)</sup>はそれぞれ300°CでRh/SiO<sub>2</sub>あるいは800°CでPd/Y-Zeolite触媒上に吸着させた酸素種がCH<sub>4</sub>から合成ガスへの直接部分酸化に有効であることを見出ししている。前者では、あらかじめO<sub>2</sub>を用いてRh触媒表面に吸着酸素を生成させておき(6)、その吸着酸素とCH<sub>4</sub>とを反応させると低温で合成ガスが生成する(7)。



反応温度：400°C，触媒：Rh/SiO<sub>2</sub>

図-3 CH<sub>4</sub>と表面酸素の反応



反応温度：500°C，Rh | YSZ | Ag，Rh表面を800°Cで空気酸化処理

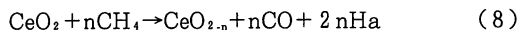
図-4 透過酸素によるCH<sub>4</sub>の酸化反応

即ち、閉鎖循環装置内でRh/SiO<sub>2</sub>触媒表面に300°Cで吸着酸素を生成させておき、それをCH<sub>4</sub>と400°Cで反応させると、反応開始直後からCOと $H_2$ が生成するが、CO<sub>2</sub>や $H_2O$ は生成しない(図-3)。CO/ $H_2$ の生成量から計算した表面酸素量はRh表面のほぼ一層に相当する。これに対し、600°Cで生成させた表面酸素はCH<sub>4</sub>と反応してCO<sub>2</sub>と $H_2O$ を生成する。これは、バルク領域まで酸化されたRh表面は酸化能が高まり、CH<sub>4</sub>が完全酸化されることを示唆している。さらに、<sup>16</sup>O/<sup>18</sup>Oの酸素同位体を用いた実験結果では、SiO<sub>2</sub>からRh表面への酸素の逆スピルオーバーが観察され、この吸着酸素種が反応(7)に有効であることが示唆されている。

以上の結果はRh表面に吸着酸素を供給することに

より、連続的なCH<sub>4</sub>からCO/H<sub>2</sub>への変換が可能になることを示唆する。最近、著者ら<sup>39,43)</sup>は中村らとの共同研究で、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) を用いる酸素ポンプRh | YSZ | AgによりRh面上に吸着酸素を供給しながら、O<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>から500°Cという比較的低温でCO/H<sub>2</sub>へ連続的に転換することに成功した(図-4)。さらに詳細な検討の結果、YSZを経由してRh-YSZ-気相の三相界面に現れた酸素はCH<sub>4</sub>の完全酸化を行ない、さらに酸素がRh表面に移動して吸着酸素となると直接部分酸化を行うことが推定された<sup>43)</sup>。この時、Rh陽極膜を薄くして(0.3-0.5 μm)その表面を部分酸化処理してやると、Rh膜は三次元の網目状構造に変化し、同時にCH<sub>4</sub>の直接部分酸化活性が著しく向上するのが認められた。このRh膜のモルホロジーの変化により透過酸素の移動が容易になり、Rh表面の吸着酸素量が増加するため、直接部分酸化への選択性が向上したと考えられる。

この反応系では、金属酸化物中の構造酸素が酸化反応に関与するが、構造酸素を利用した反応例として、CeO<sub>2</sub>によるCH<sub>4</sub>からCO/H<sub>2</sub>への変換がある。700°CでCeO<sub>2</sub>上にCH<sub>4</sub>を流すと、選択的にCO/H<sub>2</sub>へ変換され(8)、続いて還元された酸化セリウムにCO<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>Oを導入すると酸化セリウムが再生され、同時に純粋なCOまたはH<sub>2</sub>が生成する(9)<sup>44)</sup>。



実用を目指した研究としては、ArgonneのグループのLa-Sr-Fe-Co-O系ペロブスカイト型酸化物焼結体にRh触媒を組み合わせた膜反応器の例がある。この焼結体は混合導電体で、電極を用いることなく酸素の取り込み・放出を行うことができ、850°Cの高温下では十分な酸素のフラックスが得られる。これを利用してCH<sub>4</sub>の部分酸化を行ったところ、転化率>98%、CO選択率90%の高活性が1000h以上に渡って持続するという<sup>45)</sup>。

#### 4. おわりに

天然ガスの部分酸化による合成ガス製造のための触媒の最近の研究状況について概説した。直接部分酸化による一段での合成ガス生成の可能性がかなり明かとなりつつある。実用化への検討も欧州各国で行なわれており、今後の研究の進展が期待される。間接部分酸化とも言える完全酸化-リフォーミングの反応系も、触媒作用機構等に関して新しい知見が集積され、さら

にコーキングに関しても、これを抑制するための技術開発が着実に進展しつつある。コーキングはスチームリフォーミングにおいても未だに課題となっており、これを抑えて天然ガスから簡便に合成ガスを得ることができれば、今後の天然ガス変換技術の進展に寄与するところが大きい。CO<sub>2</sub>によるCH<sub>4</sub>のリフォーミングは、低質天然ガスの有効利用のみならず、エネルギー輸送システムとしての利用も考えられる。いずれの場合も、コーキングによる触媒活性劣化を防ぐことが要求される。これらの天然ガス利用のプロセスはいずれの手法をとるにしても大型となるため、安価で且つ高活性の触媒の開発が鍵となるであろう。

#### 引用文献

- 1) B. Neumann and K. Jacob, *Z. Electrochem.*, **30** (1924) 557-576.
- 2) J. R. Rostrup-Nielsen, *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 5, Springer, Berlin, 1984, Editors, J. R. Andersen and M. Boudart, pp. 1-118.
- 3) 竹平勝臣, 早川 孝, 中村潤児, 内島俊雄, *PETROTECH*, **17** (1994) 838-845.
- 4) S. C. Tsang, J. B. Claridge and M. L. H. Green, *Catal. Today*, **23** (1995) 3-15.
- 5) M. Prettre, C. ichner and M. Perrin, *Trans. Faraday Soc.*, **42** (1946) 335-340.
- 6) A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, J. S. Foord, M. L. H. Green, C. P. Grey, A. J. Murrell and P. D. F. Vernon, *Nature*, **344** (1990) 319-321.
- 7) D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. C. Kharas and J. Lunsford, *J. Catal.*, **132** (1991) 117-127.
- 8) R. F. Blanks, T. S. Wittrig and D. A. Peterson, *Chem. Eng. Sci.*, **45** (1990) 2407-2413.
- 9) A. Slagtern and U. Olsbye, *Appl. Catal. A: General*, **110** (1994) 99-108.
- 10) J. Nakamura, S. Umeda, K. Kubushiro, K. Kunimori and T. Uchijima, *Bull. Jpn. Petrol. Inst.*, **36** (1993) 97-104.
- 11) P. D. F. Vernon, M. L. H. Green, A. K. Cheetham and A. T. Ashcroft, *Catal. Lett.*, **6** (1990) 181-186.
- 12) R. H. Jones, A. T. Ashcroft, D. Waller, A. K. Cheetham and J. M. Thomas, *Catal. Lett.*, **8** (1991) 169-174.
- 13) S. H. Oh, P. J. Mitchell and R. M. Siewert, *J. Catal.*, **132** (1991) 287-301.
- 14) J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, **31** (1973) 173-199.
- 15) J. R. Rostrup-Nielsen and J. H. Bak Hansen, *J. Catal.*, **144** (1993) 38-49.
- 16) 中村潤児, 佐藤剛一, 相川慶太, 国森公夫, 内島俊雄, *触媒*, **35** (1993) 84-87.
- 17) J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, A. T. Ashcroft and P. D. Battle, *Catal. Lett.*,

- 22 (1993) 299-305.
- 18) M. G. Poirier, J. Trudel and D. Guay, *Catal. Lett.*, **21** (1993) 99-111.
- 19) K. Kunimori, S. Umeda, J. Nakamura and T. Uchijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65** (1992) 2562-2564.
- 20) F. Basile, L. Basini, G. Fornazari, M. Gazano, F. Trifiro and A. Vaccari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 2435-2436.
- 21) O. Yamazaki, K. Tomishige and K. Fujimoto, *Appl. Catal. A : General*, **136** (1996) 49-56.
- 22) T. Hayakawa, A. G. Andersen, M. Shimizu, K. Suzuki and K. Takehira, *Catal. Lett.*, **22** (1993) 307-317.
- 23) K. Takehira, T. Hayakawa, A. G. Andersen, K. Suzuki and M. Shimizu, *Catal. Today*, **24** (1995) 237-242.
- 24) T. Hayakawa, H. Harihara, A. G. Andersen, A. P. E. York, K. Suzuki, H. Yasuda and K. Takehira, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **35** (1996) 192-195.
- 25) T. Hayakawa, H. Harihara, A. G. Andersen, K. Suzuki, H. Yasuda, T. Tsunoda, S. Hamakawa, A. P. E. York, Y. S. Yoon, M. Shimizu and K. Takehira, *Appl. Catal., A : General*, **149** (1997) 391-410.
- 26) R. Shiozaki, A. G. Andersen, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, M. Shimizu and K. Takehira, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, in press.
- 27) M. P. Pechini, US Patent 3,330,697 (1967).
- 28) D. A. Hickman and L. D. Schmidt, *J. Catal.*, **138** (1992) 267-282.
- 29) D. A. Hickman, E. A. Haufear and L. D. Schmidt, *Catal. Lett.*, **17** (1993) 223-237.
- 30) D. A. Hickman and L. D. Schmidt, *Science*, **259** (1993) 343-346.
- 31) V. R. Choudhary, S. D. Sansare and A. S. Mamman, *Appl. Catal. A : General*, **90** (1992) L1-L5.
- 32) V. R. Choudhary, A. M. Rajput and B. Prabhakar, *Catal. Lett.*, **15** (1992) 363-370.
- 33) V. R. Choudhary, A. M. Rajput and V. H. Rane, *Catal. Lett.*, **16** (1992) 269-272.
- 34) V. R. Choudhary, A. M. Rajput and V. H. Rane, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 8686-8688.
- 35) D. Dissanayake, M. P. Rosynek and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 3644-3646.
- 36) Y. F. Chang and H. Heinemann, *Catal. Lett.*, **21** (1993) 215-224.
- 37) J. Nakamura, K. Kubushiro and T. Uchijima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **77** (1993) 373-376.
- 38) H. Matsumoto and S. Tanabe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90** (1994) 3001-3006; H. Matsumoto, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 5180-5182.
- 39) T. Hayakawa, K. Sato, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, J. Nakamura, K. Takehira and T. Uchijima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1899-1900.
- 40) 佐藤剛一, 中村潤児, 内島俊雄, 早川 孝, 角田達朗, 竹平勝臣, 触媒, **36** (1994) 452-455.
- 41) K. Sato, J. Nakamura, T. Uchijima, T. Hayakawa, S. Hamakawa, T. Tsunoda and K. Takehira, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91** (1995) 1655-1661.
- 42) K. Takehira, T. Hayakawa, S. Hamakawa, T. Tsunoda, K. Sato, J. Nakamura and T. Uchijima, *Catal. Today*, **29** (1996) 397-402.
- 43) K. Sato, J. Nakamura, T. Uchijima, T. Hayakawa, S. Hamakawa, T. Tsunoda and K. Takehira, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, in press.
- 44) K. Ohtsuka, T. Ushiyama and I. Yamanaka, *Chem. Lett.*, **1993**, 1517-1520.
- 45) U. Balachandran, J. T. Dusek, R. L. Mieville, R. B. Poeppel, M. S. Kleefisch, S. Pei, T. P. Kobylinsky, C. A. Udovich and A. C. Bose, *Appl. Catal., A : General*, **133** (1995) 19-29.

共催行事ごあんない

## 「第35回燃焼シンポジウム」について

〔主催〕 日本燃焼学会

〔共催〕 日本学会会議熱工学研究連絡委員会他

〔実行委員長〕 国土館大学工学部 中山 満茂

〔開催日〕 平成9年11月20日(木)~22日(土)

〔会場〕 早稲田大学国際会議場

(〒169 東京都新宿区戸塚町1-104,

TEL 03-3204-2253 (早大教務部))

〔講演申込締切日〕 平成9年7月21日(月)(必着)

〔前刷原稿締切日〕 平成9年9月13日(土)(必着)

〔問合せ先〕 〒154 東京都世田谷区世田谷4-28-1

国土館大学機械工学科内

第35回燃焼シンポジウム事務局

TEL 03-5481-3333 (中山),

3268 (岸本)

FAX 03-5481-3269

E-mail cmbmg@kokushikan.ac.jp