

木質バイオマスの炭素化反応：スギ辺材の酸素-窒素雰囲気下での炭素化反応による炭素化物の酸性官能基形成

Carbonization of wood biomass : Formation of the charcoal having acidic groups by carbonization of Sugi (*Cryptomeria japonica*) sapwood under oxygen-nitrogen atmosphere

菅本和寛*, 松下洋一, 藤本 逸, 松井隆尚

Kazuhiro Sugamoto*, Yoh-ichi Matsushita, Suguru Fujimoto and Takanao Matsui

The sawdust of Sugi (*Cryptomeria japonica*) sapwood was carbonized at 300 °C for 1h under oxygen-containing atmosphere such as 5 % O₂ + 95 % N₂, 10 % O₂ + 90 % N₂, or air. The charcoals carbonized under 10 % O₂ + 90 % N₂ and air had high capacity of adsorption for both NaOH and NaHCO₃ in aqueous solution. The adsorption of NH₃ gas on the charcoals also increased with an increase in oxygen concentration of the atmosphere. It is suggested that the acidic groups on the charcoals increased on the carbonization under oxygen-containing atmosphere. Increasing carboxyl groups on the charcoal prepared under air was confirmed by IR and ¹³C-NMR spectra.

KEYWORDS : Carbonization, Sugi, Charcoal, Acidic groups, Adsorption

1. 緒言

現在、樹木は建築用材や製紙パルプ用材としての需要が大きい。再生産可能な特徴を活かし、バイオマスエネルギー資源・化学資源として利用用途の拡大を目指すことが重要である。

著者らは、木質系バイオマスの化学的有効利用の一環として、間伐材、廃材および樹皮などを有機化学資源として利用するための基礎的研究を行っており、すでに窒素下での炭素化における炭素化温度と炭素化生成物の収支、成分組成および化学構造の関係について詳細に検討し報告している¹⁾⁻⁶⁾。

木質原料から製造された炭素化物は木炭燃料として最も多く用いられている。近年、炭素化物は、吸着剤⁹⁾⁻¹³⁾、電磁波シールド材^{14), 15)}、窒素酸化物分解触媒¹⁶⁾など多くの用途が提案されている。特に調湿剤⁷⁾、水質浄化剤⁸⁾、有機化合物の除去⁹⁾⁻¹³⁾など吸着剤としての利用が活発に研究されている。

炭素化物の吸着性能は主に細孔径や表面積などの物理的構造および官能基やラジカルなどの化学構造によって左右される。著者らは、400 °C以下の比較的低温域で炭素化したスギ炭素化物が高温域で炭素化したものに比べアンモニアに対する吸着性能が優れていることを報告している⁴⁾。これは、低温炭素化物が表面に多くの酸性官能基を有しているためアンモニアを化学吸着していると考えている。また、活性炭の機能化を目指して、硝酸酸

化^{17), 18)}や気相あるいは液相での酸化¹⁹⁾⁻²²⁾により炭素化物表面の酸性官能基の導入も試みられてきた。また、木質材料の空気雰囲気下での炭素化反応を検討した研究も報告されている。安部ら¹¹⁾は空気雰囲気下900 °Cで得られるヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) 炭素化物が空気酸化で生成した二酸化炭素の賦活作用によりフェノールやベンゼンの優れた吸着剤になることを明らかにしている。一方、本間ら¹²⁾は空気雰囲気下250 ~ 400 °Cの低温域で炭素化して得られるトドマツ (*Abies sachalinensis*) の炭素化物がアンモニアの優れた吸着剤になることを報告している。

本研究ではスギ (*Cryptomeria japonica*) 辺材の低温域、酸素-窒素雰囲気下での炭素化において、酸素濃度が炭素化物の酸性官能基形成および吸着性能に及ぼす影響を調べることを目的とし、種々の酸素濃度での炭素化を行い、調製した炭素化物の収率、化学構造、および吸着特性について調べたので報告する。

2. 実験

2.1 試料

宮崎県田野町産のスギの辺材部分をウイレー型粉碎機を用いて粉末にした後、保温型ソックスレー抽出器を用い、メタノール抽出して溶媒可溶部を除去後、10 ~ 20 メッシュに大きさを揃えて105 °Cで乾燥を行い試料として用いた。

* Corresponding Author, E-mail: sugamoto@cc.miyazaki-u.ac.jp

(平成15年9月16日受理, 平成16年3月10日採択)

宮崎大学工学部 : 〒889-2192 宮崎市学園木花台西1-1

Faculty of Engineering, University of Miyazaki : 1-1 Gakuen-Kibanadai Nishi, Miyazaki 889-2192, Japan

2.2 酸素-窒素雰囲気下でのスギ辺材の炭素化

試料の炭素化は、既報²⁾に従い、炉心管出口に冷却浴とリベッヒ冷却器をもつ受け器を接続した電気炉装置を用いて行った。試料は燃焼ボード(20mm×12mm×150mm)に約15gを詰め炉心管中央に置いた。酸素-窒素雰囲気下に200℃/hで300℃まで昇温して、1時間保持後、自然冷却する方法で炭素化を行った。炭素化の間に流出する木タール・木酢液を受け器に集め、遠心分離して上層の木酢液と木タールにそれぞれ分離した。炉心管内部に付着する木タールはアセトンに溶解し、減圧下にアセトンを留去して集め、受け器に捕集した木タールと合わせて収量とした。

得られた炭素化物はワンダーブレンダー(大阪ケミカル(株)製)で微粉末にし、105℃の乾燥器中で12時間乾燥したのち各種分析の試料とした。

2.3 スギ辺材炭素化物の官能基・化学構造の分析

2.3.1 アルカリ吸着実験

Boehmら²³⁾の方法に準拠してアルカリ吸着実験を行った。炭素化物0.25gを0.1mol/dm³ NaOHあるいはNaHCO₃水溶液25cm³中に懸濁し、25℃で196時間振とう後、上澄み液を5.0cm³秤取りし蒸留水で50cm³に希釈して、0.05mol/dm³ HCl水溶液で中和滴定し、NaOH吸着量およびNaHCO₃吸着量を求め、それぞれ全酸性官能基量および強酸性官能基量とした。

2.3.2 炭素化物懸濁水液のpH測定

JIS K 1474の方法に準じて測定を行った。30分間沸騰して脱気した蒸留水を測定に用いた。脱気蒸留水100cm³に炭素化物1.0gを加え、懸濁水液を10分間沸騰した。蒸発による減少分の蒸留水を追加し、炭素化物懸濁水液を密栓して室温まで冷却した。炭素化物懸濁水液をしばらく攪拌した後、静置して懸濁水溶液のpHを測定した。

2.3.3 フーリエ変換赤外吸収(FT-IR)スペクトル測定

フーリエ変換赤外スペクトル装置FT/IR-300(日本分光(株)製)を測定に用いた。FT-IRスペクトル測定はKBr法により行った。炭素化物を1mg/100mgの試料濃度として測定し、KBrのバックグラウンドを除去した。

2.3.4 ¹³C-NMR測定

NMR DSX-300(ブルカー製)を測定に用いた。¹³C-NMR測定は炭素化物を直径4mmのセラミックカプセルに入れ75.48MHzでVA-CP法により測定した²⁴⁾。

2.3.5 比表面積の測定

炭素化物の比表面積をヨウ素吸着法により求めた。ヨウ素2.538gおよびヨウ化カリウム4.00gを蒸留水に溶解し100cm³に定容し、0.2mol/dm³ヨウ素溶液を調製した。このヨウ素溶液10cm³に炭素化物0.5gを懸濁し25℃で120時間振盪後、上澄み液を秤取りし0.1mol/dm³チオ硫酸ナトリウム水溶液でヨウ素滴定し、ヨウ素吸着量を求めた。炭素化物の比表面積(m²/g)はヨウ素1分子の占める面積を0.400nm²として次式により算出した。

$$\text{比表面積(m}^2\text{/g)} = \left[\frac{\text{ヨウ素吸着量(g)}}{\text{ヨウ素分子量}} \right] \times \text{アボガドロ定数} \times 0.400(\text{nm}^2) \div \text{炭素化物重量(g)}$$

2.4 スギ辺材炭素化物を吸着剤とした気相吸着および液相吸着

メチルアミンおよびベンゼンに対する吸着実験は以下のように行った。炭素化物25mgをテドラーバックに入れ、窒素ガス5dm³を封入後、シリンジで初期濃度が200ppmになるようにメチルアミンあるいはベンゼンを含む窒素ガスを注入した。経時的にテドラーバック内の気体を採取し、ガステック製アミン類検知管あるいはベンゼンガス検知管でガス濃度を測定した。比較として市販のヤシガラ活性炭25mgを用い同条件で吸着実験を行った。

アンモニアに対する吸着実験は、炭素化物100mgをテドラーバックに入れ、窒素ガス5dm³を封入後、シリンジで初期濃度が700ppmになるようにアンモニアを含む窒素ガスを注入して行った。経時的にテドラーバック内の気体を採取し、テドラーバック内のアンモニアガス濃度をガステック製アンモニアガス検知管で測定した。

ベンジルアミンに対する吸着実験は以下のように行った。炭素化物50mgを0.2mg/cm³ベンジルアミンの水溶液(pH 10.5)10cm³に加え25℃で12時間振盪し、遠心分離を行った後、上澄み液をメンブレンフィルターでろ過して紫外可視分光光度計V-530(日本分光(株)製)で256nmの吸光度を測定し、ろ液中のベンジルアミンの残存量を求め、吸着量を算出した。

3. 結果と考察

3.1 スギ辺材の炭素化生成物量に対する酸素雰囲気の影響

スギ辺材を流速180cm³/minの酸素-窒素雰囲気(5% O₂ + 95% N₂, 10% O₂ + 90% N₂あるいは空気)下200℃/hの昇温速度で300℃まで昇温後、1時間保持する方法で炭素化を行った。炭素化生成物の物質収支をTable 1にまとめる。木タールの収率は一定だったが木酢液の収率は炭素化雰囲気中の酸素濃度の増加に伴い増加した。逆に、炭素化物の収率は、酸素濃度の増加に伴い低下した。すでに、本間らはセルロース系材料では熱分解の過程で酸素の存在が炭素化物の重量減少速度を速めることを報告している¹²⁾。この結果を考え合わせると、スギ材を酸素雰囲気下300℃で炭素化する条件でも酸素濃度が増加するとセルロースなどの分解が促進したため、木酢液の増加および炭素化物の減少に至ったと思われる。

3.2 スギ辺材炭素化物の化学構造の変化

酸素-窒素雰囲気下で調製した炭素化物のNaOH吸着量(全酸性官能基量)とNaHCO₃吸着量(強酸性官能基量)および炭素化物の懸濁水液のpH値をTable 2に示す。炭素化時の酸素濃度の増加に伴い、炭素化物の全酸性官能基および強酸性官能基の量が増加した。特に空気雰囲気下で調製した炭素化物で強酸性官能基の増加が著しく、酸素の存在により強酸性官能基の生成が促進されたと考えられる。また、炭素化物懸濁水液のpHは酸素濃

Table 1 Material balance of carbonization products of Sugi sapwood^{a)} carbonized at 300 °C under oxygen-nitrogen atmosphere.

Entry	Gas composition	Flow rate /cm ³ ·min ⁻¹	Yield ^{b)} /%			Total /%
			Charcoal	Wood-vinegar	Wood-tar	
1	N ₂	20	40	37	8	85
2	5% O ₂ + 95% N ₂	180	40	40	7	87
3	10% O ₂ + 90% N ₂	180	38	41	7	88
4	Air	180	31	42	7	80

^{a)} Moisture content : 2 ~ 3%.

^{b)} Based on the weight of the sapwood used.

Table 2 Amount of base uptake and pH of charcoals carbonized at 300 °C under oxygen-nitrogen atmosphere.

Entry	Gas composition	Base uptake ^{a)} / mmol·g ⁻¹		pH ^{b)}
		NaOH	NaHCO ₃	
1	N ₂	5.63	0.13	5.51
2	5% O ₂ + 95% N ₂	5.71	0.17	5.33
3	10% O ₂ + 90% N ₂	5.85	0.27	5.00
4	Air	6.61	0.86	4.57

^{a)} 0.25g of the charcoal was soaked in 25cm³ of 0.1M NaOH or 0.1mol/dm³ NaHCO₃ for 196h. The supernatant was titrated with 0.05mol/dm³ HCl.

^{b)} The dispersed solution of charcoal (1.0g) in distilled water (100cm³, pH 7.56) was measured.

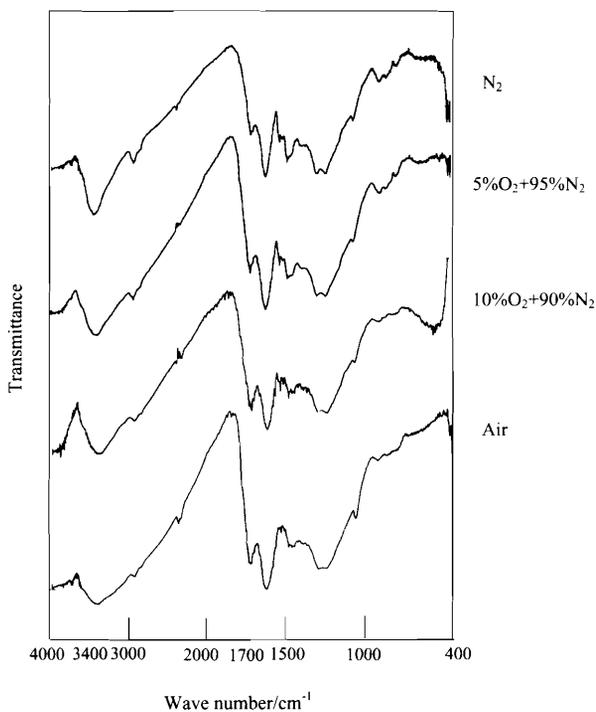


Fig.1 FT-IR spectra of the charcoals carbonized at 300 °C under oxygen-nitrogen atmosphere.

度の増加に伴い酸性に傾く傾向を示し、炭素化物の酸性官能基の増加と一致する結果となった。

次に酸素-窒素雰囲気下で調製した炭素化物の化学構造の変化をFT-IRおよび¹³C-NMRスペクトルを測定して比較した。

Fig.1に炭素化物のFT-IRスペクトルを示す。炭素化雰囲気中の酸素濃度の増加に伴い、1700cm⁻¹付近のC=O伸縮振動の吸収

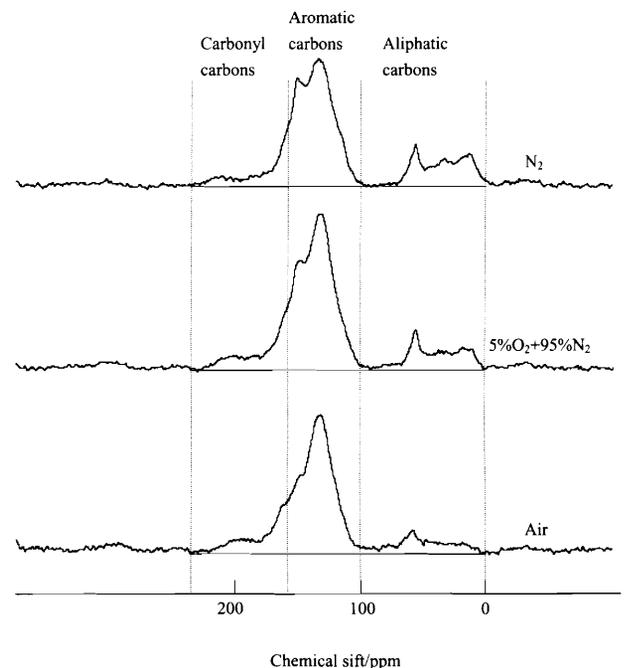


Fig.2 ¹³C-NMR spectra of the charcoals carbonized at 300 °C under oxygen-nitrogen atmosphere.

が強くなり、また3400cm⁻¹(O-H)付近の吸収は低波数側まで幅広くなる傾向を示した。**Fig.2**に¹³C-NMRスペクトルを示す。また、**Table 3**には、0 ~ 100ppmを脂肪族炭素のピーク、100 ~ 165ppmを芳香族炭素のピーク、165 ~ 240ppmをカルボニル炭素のピークとし、その面積比率をまとめた。炭素化雰囲気中の酸素濃度の増加に伴い、芳香族炭素の比率はほとんど変わらないが、脂肪族炭素の比率は減少し、カルボニル炭素の比率が増加した。

Table 3 Relative contribution of carbon species to the total signal intensity in ¹³C-NMR spectra of the charcoals carbonized at 300 °C under oxygen-nitrogen atmosphere : aliphatic carbons (0 ~ 100ppm), aromatic carbons (100 ~ 165ppm), carbonyl carbons (165 ~ 240ppm).

Entry	Gas composition	Relative contribution of carbon species/%		
		Aliphatic carbons	Aromatic carbons	Carbonyl carbons
1	N ₂	23.2	61.9	14.9
2	5%O ₂ +95%N ₂	18.2	65.8	16.0
3	Air	15.7	65.2	19.1

Table 4 Adsorption of iodine and apparent surface area of charcoal carbonized at 300 °C under oxygen-nitrogen atmosphere^{a)}.

Entry	Sample	Gas composition	Adsorbed I ₂ /g · g ⁻¹	Surface area /m ² · g ⁻¹
1	Sugi charcoal	N ₂	0.302	578
2	Sugi charcoal	5%O ₂ +95%N ₂	0.288	546
3	Sugi charcoal	10%O ₂ +90%N ₂	0.281	533
4	Sugi charcoal	Air	0.270	513
5	Activated carbon		0.495	939

^{a)}0.5g of the charcoal was soaked in 10cm³ of 0.2mol/dm³ I₂ for 120h. The supernatant was titrated with 0.1mol/dm³ Na₂S₂O₃.

以上のFT-IR および¹³C-NMR スペクトルの変化から炭素化雰囲気中の酸素濃度の増加に伴い炭素化物表面のカルボキシル基量が増加していると考えられる。

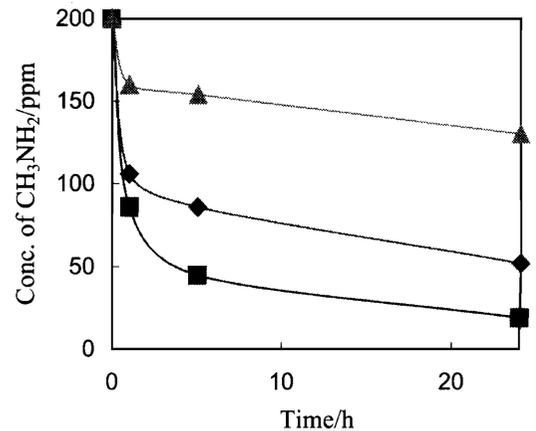
酸素-窒素雰囲気下で調製した炭素化物の吸着表面積の測定をヨウ素吸着法により行った。市販のヤシガラ活性炭を比較のために測定した。炭素化物の単位重量当たり吸着したヨウ素重量を求め、ヨウ素1分子の占有面積 (0.400nm²) から換算して比表面積を算出した (Table 4)。炭素化雰囲気中の酸素濃度の増加に伴う比表面積の変化は小さく、いずれの炭素化物も比表面積は活性炭の約1/2であった。

以上の結果より、炭素化雰囲気中の酸素濃度の増加は炭素化物の比表面積にはほとんど影響しないが、炭素化物表面にカルボキシル基などの酸性官能基を増加させることがわかった。

3.3 スギ辺材炭素化物を吸着剤とした吸着実験

空気または窒素下で調製した炭素化物およびヤシガラ活性炭を吸着剤としてメチルアミンとベンゼンの気相吸着を行った。結果を Fig.3 にまとめる。塩基性物質であるメチルアミンの気相吸着は、空気下で炭素化して調製した比表面積が最も小さい炭素化物の吸着速度が速く、ついで窒素下で調製した炭素化物、活性炭の順になった。本間ら¹²⁾は、空気雰囲気下炭素化温度300 °Cで調製したトドマツ材の炭素化物は窒素下で調製した炭素化物よりアンモニアの吸着速度が速いことを報告している。また、丸山ら²²⁾は、過硫酸アンモニウム水溶液で液相酸化した活性炭のアンモニア吸着特性は表面酸性官能基の導入が大きく影響することを報告している。今回のスギ辺材炭素化物を用いたメチルアミンの吸着も同じ傾向を示した。すなわち、メチルアミンのような塩基性物質の気相吸着は炭素化物表面の酸性官能基に基づく化学吸着により起こるため、空気雰囲気下で炭素化して調製した炭素化物は酸性官能基が多く吸着能力が最も優れていた。一方、中性物質

(A)



(B)

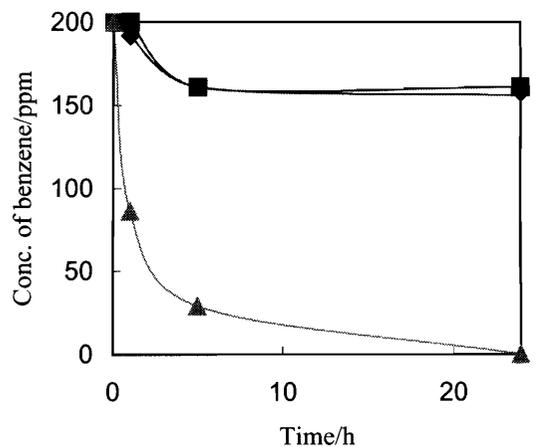


Fig.3 Time courses of adsorption of CH₃NH₂ (A) and benzene (B) on the charcoals carbonized at 300 °C under N₂ (◆) and air (■) and activated carbon (▲): charcoal, 0.025g; initial concentration of CH₃NH₂ or benzene, 200ppm in N₂ (5dm³); detector, amins or benzene detecting tube.

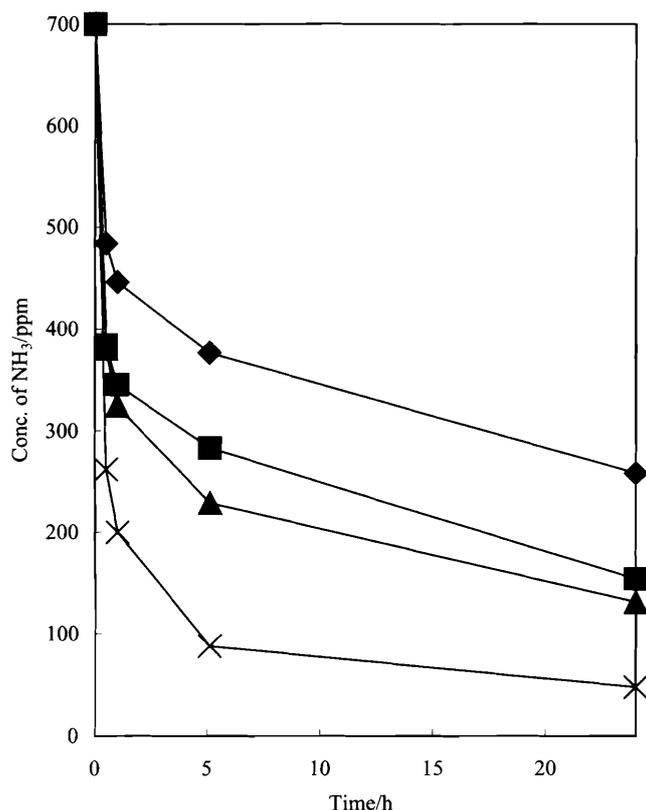


Fig.4 Time courses of adsorption of NH₃ on the charcoals carbonized at 300 °C under N₂ (◆), 5% O₂ + 95% N₂ (■), 10% O₂ + 90% N₂ (▲), and air (×): charcoal, 0.1g; initial concentration of NH₃, 700ppm in N₂ (5dm³); detector, NH₃ detecting tube.

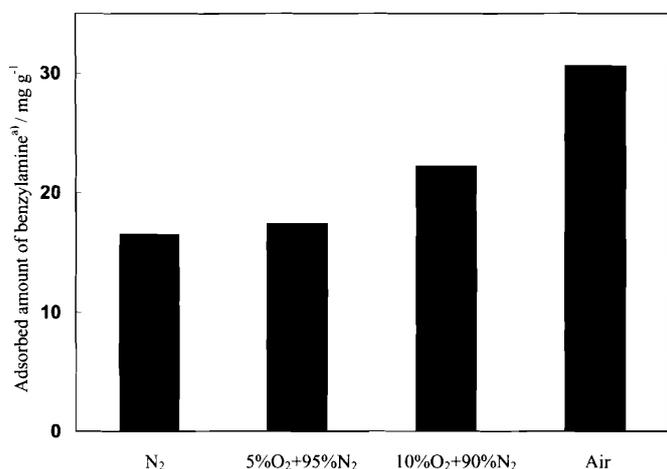


Fig.5 Adsorption of benzylamine on the charcoals carbonized at 300 °C under oxygen- nitrogen atmosphere.
^{a)} 0.05g of charcoal was soaked in 10cm³ of 0.2mg/cm³ benzylamine solution (pH 10.5) for 12h. After centrifuging, the supernatant was analyzed by UV (256nm).

であるベンゼンの気相吸着では、吸着速度は活性炭が速く、空気雰囲気下で調製した炭素化物が遅くなった。また窒素雰囲気下での炭素化物も同じく遅かった。ベンゼンの吸着は比表面積の

大きさとよく相関する結果となり、物理吸着によって起こっていると考えられる。

次に酸素濃度の影響を調べるために、種々の酸素濃度雰囲気下で炭素化した炭素化物を用いアンモニアの気相吸着実験を行った (Fig.4)。酸素濃度の増加に伴いアンモニアの吸着速度は速くなった。酸素濃度が増加すると、炭素化物表面の酸性官能基が増加することを前に述べた。このため、酸性官能基が最も多い空気雰囲気下での炭素化物が、化学吸着によりアンモニアを最もよく吸着したと考えられる。

ベンジルアミンの液相吸着実験の結果を Fig.5 に示す。酸素-窒素雰囲気下で調製した炭素化物は酸素濃度の増加に伴い、ベンジルアミンの吸着量が多くなった。この結果は、アンモニアの気相吸着とよく一致し、同じく酸性官能基による化学吸着で説明できる。

以上のように、炭素化物の酸性官能基量は炭素化時の酸素濃度に影響され、酸素濃度が高い雰囲気下で炭素化して調製したスギ辺材炭素化物はその表面にカルボキシル基などの酸性官能基が多く形成されていることを、炭素化物の物性、表面官能基分析および吸着特性の評価から明らかにした。

4. まとめ

スギ辺材炭素化物の表面に酸性官能基を形成する目的で、酸素濃度を変化させ酸素-窒素雰囲気下、300 °Cで炭素化を行った。調製した炭素化物の収率、化学構造、および吸着特性について研究し、次のような点を明らかにした。

- 1) スギ辺材を酸素-窒素雰囲気下、300 °Cで炭素化して調製した炭素化物の収率は酸素濃度が増加すると低下した。
- 2) 炭素化時の酸素濃度が増加すると、炭素化物はアルカリ (NaOH, NaHCO₃) の吸着量が増加し、pH がより酸性側に変化した。炭素化時の酸素濃度が増加すると炭素化物表面の酸性官能基の増加が示唆された。
- 3) 炭素化物のFT-IR および¹³C-NMR スペクトル測定から、炭素化時の酸素濃度が増加すると炭素化物表面のカルボキシル基が増加することがわかった。
- 4) 炭素化時の酸素濃度が増加すると、炭素化物は気相中のメチルアミンやアンモニアおよび水液中のベンジルアミンをより多く吸着した。炭素化物表面の酸性官能基が増加し、塩基性物質との化学吸着量が増加したためと推定した。

5. 謝辞

炭素化物の¹³C-NMR 測定は産業技術総合研究所九州センター、安達芳雄博士のご指導により行いました。記して深く感謝の意を表します。

文献

- 1) T. Matsui, Y. Matsushita, K. Sugamoto, Y. -X. Li and Y. Tokuda, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Miyazaki University* **28** (1999) 81-86 [in Japanese].
- 2) T. Matsui, Y. Matsushita, K. Sugamoto, Y. Tokuda, K. Kodama, K.

- Nakata, M. Oda and H. Yamauchi, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Miyazaki University* **28** (1999) 73-80 [in Japanese].
- 3) T. Matsui, Y. Matsushita, K. Sugamoto, Y. Tokuda and K. Hidaka, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Miyazaki University* **29** (2000) 51-58 [in Japanese].
 - 4) T. Matsui, Y. Matsushita, K. Sugamoto, Y. Tokuda, K. Kodama, K. Nakata, M. Oda and H. Yamauchi, *Nippon Kagaku Kaishi* **2000** 53-61 [in Japanese].
 - 5) T. Matsui, Y. Matsushita, K. Sugamoto and K. Hidaka, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Miyazaki University* **30** (2001) 35-40 [in Japanese].
 - 6) Y. Matsushita, K. Sugamoto, K. Hidaka and T. Matsui, *Nippon Kagaku Kaishi* **2002** 385-391 [in Japanese].
 - 7) Y. Kurimoto, K. Kano, Y. Kohdzuma, M. Norimoto and O. Sawabe, *Wood Industry* **57** (2002) 392-397 [in Japanese].
 - 8) M. Yatagai, R. Ito, T. Ohira and K. Oba, *Mokuzai Gakkaishi* **41** (1995) 425-432.
 - 9) M. Hitomi, Y. Kera, H. Tatsumoto, I. Abe, I. Kawafune and N. Ikuta, *TANSO* **1993** [No.160] 247-254 [in Japanese].
 - 10) I. Abe, *Wood Industry* **51** (1996) 294-300 [in Japanese].
 - 11) I. Abe, S. Iwasaki, Y. Iwata, H. Kominami and Y. Kera, *TANSO* **1998** [No.185] 277-284 [in Japanese].
 - 12) S. Honma, Y. Sano, M. Kubota, K. Umehara and K. Komazawa, *Mokuzai Gakkaishi* **46** (2000) 348-354 [in Japanese].
 - 13) M. Mori, Y. Saito, S. Shida and T. Arima, *Mokuzai Gakkaishi* **46** (2000) 355-362 [in Japanese].
 - 14) C. Nagasawa, *Wood Industry* **51** (1996) 188-193 [in Japanese].
 - 15) T. Okabe, *Wood Industry* **51** (1996) 570-574 [in Japanese].
 - 16) H. Kominami, K. Sawai, M. Hitomi, I. Abe and Y. Kera, *Nippon Kagaku Kaishi* **1994** 582-584 [in Japanese].
 - 17) H. Tamon and M. Ozaki, *Carbon* **34** (1996) 741-746.
 - 18) S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski and A. Świątkowski, *Carbon* **35** (1997) 1799-1810.
 - 19) S. Go, K. Yamabe, H. Takahashi and Y. Saito, *TANSO* **1985** [No.120] 2-10 [in Japanese].
 - 20) K. Kushiro, H. Oda and C. Yokokawa, *TANSO* **1998** [No.148] 151-155 [in Japanese].
 - 21) H. Rong, Z. Ryu, J. Zheng and Y. Zhang, *Carbon* **40** (2002) 2291-2300.
 - 22) K. Maruyama, H. Takagi, M. Kodama, H. Hatori, Y. Yamada, R. Asakura, H. Izumida and M. Morita, *TANSO* **2003** [No.208] 109-113 [in Japanese].
 - 23) H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck and R. Sappok, *Adv. In Catalysis* **9** (1996) 179-274.
 - 24) Y. Adachi, *J. Jpn. Inst. Energy* **79** (2000) 222-230.