

金属鉄およびニッケル触媒による
水性ガスシフト反応の反応速度沈 峰満*・高橋礼二郎*²・八木順一郎*²Kinetics of Water Gas Shift Reaction with the Catalysts
of Metallic Iron and Nickel

Fengman SHEN, Reijiro TAKAHASHI and Jun-ichiro YAGI

Synopsis :

An attempt was made to clarify the reaction mechanism and to determine the rate parameters for water gas shift reaction with solid metal as catalyst. For the reaction, the influence of gaseous adsorption on the surface of metal catalyst played an important role. In the present work, both lumpy iron and spherical nickel were used as catalysts and the rate of water gas shift reaction was observed at pressure range of 0.13 to 1.01 MPa. Adsorption of gas species was experimentally found to suppress the reaction. The rate equation of water gas shift reaction was derived on the basis of the Temkin's adsorption theory as follows :

$$-r_{\text{CO}_2} = k_{\text{app}} \frac{(p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} - p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} / K)}{p^m_{\text{CO}_2} p^n_{\text{H}_2}}$$

The parameters of k_{app} , m and n in the above equation were determined from the results of experiments. Calculated values based on the rate equation agreed well with observed data.

The order of catalytic activity of various catalysts at 873 K in the basis of unit area and unit time was found as follows :

Lumpy iron > Spherical nickel > Reduced iron pellet (reduced at 1273 K by hydrogen)

Key words : water gas shift reaction; catalytic reaction; metallic catalyst; rate equation; gas adsorption; catalytic activity.

1. 緒 言

大気中の CO_2 の濃度は徐々に増加し、地球は温暖化しているといわれている¹⁾。この状態を改善するため、最近、 CO_2 放出量の抑制策を考えている国もある。一方、 CO_2 ガスの再利用に関する研究が注目されている²⁾。水性ガスシフト反応は製鉄反応効率に影響を及ぼす重要な反応であるばかりでなく、 CO_2 ガスを水素により還元し、エネルギー源あるいは化学原料である CO ガスに転化することができるので、 CO_2 再利用の一つの方法でもあると考えられる。

CO_2 ガスと H_2 ガスの水性ガスシフト反応について、前報³⁾では還元鉄ペレットの触媒効果を検討し、反応速度定数は吸着項を考慮しない見かけ反応速度定数で評価した。しかし、還元鉄ペレットが多孔質であったため、触媒表面への吸着や表面での反応に加えて、細孔内への

拡散も生じていた。一方、反応有効面積も正確に求めることができず、結果的に反応機構や反応速度定数を明確に決定するまでには至らなかった。

本報では、触媒内部でのガス拡散の影響を無視できるようにするため、高純度の球状ニッケル (Ni 99.99%) および塊状鉄 (Fe 99.9%) などの緻密な金属触媒を用い、触媒表面におけるガスの吸着、脱着および表面反応過程が支配的である条件下で、水性ガスシフト反応の機構および反応速度式を検討した。

2. 実験方法

実験装置ならびに方法は前報³⁾と同様である。本報においては、Photo. 1 に示すような塊状鉄および球状ニッケル触媒を使用した。層高は約 2.5 cm の触媒充填層で、ガス流量、 $8.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ を一定として温度、圧力および入口ガスのモル比の範囲を変えて実験を行った。

平成 2 年 9 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 1 月 16 日受付 (Received Jan. 16, 1991)

* 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

*² 東北大学選鉱製鉄研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

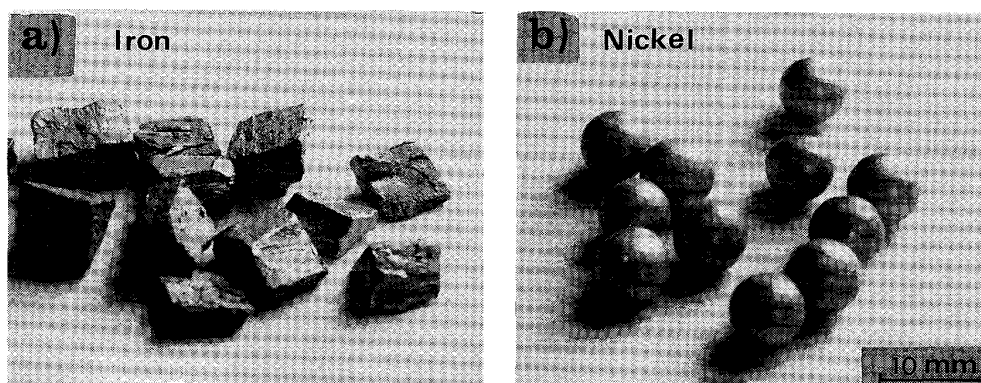


Photo. 1. Photographs of lumpy iron a) and spherical nickel b) catalysts used for experiments.

Table 1. Experimental conditions.

Catalyst		Ni sphere or Fe lump
Temperature	$T(K)$	673~973
Pressure	$P(MPa)$	0.13~1.11
Flow rate of gas	$G(m^3/s)$	8.33×10^{-5}
Ratio of inlet gas		
Composition x_{H_2}/x_{CO_2}	$\gamma(-)$	1.5~9.0
Height of packed bed	$H(cm)$	2.1~2.9
Diameter of reaction tube	$D(cm)$	4.2
Void of packed bed	$\epsilon(-)$	0.43(Ni), 0.45(Fe)

詳しい実験条件を Table 1 に示す。反応速度定数および吸着項の指数を求めるため、反応温度一定の条件下で、反応ガスの圧力を変化させ、水性ガスシフト反応の反応速度を測定した。反応速度 r_{CO_2} の実測値ならびに反応条件から決まるポテンシャル項の値から吸着項を含む見かけの反応速度定数の値を求め、得られた値に及ぼす反応およびガス吸着の影響を検討した。

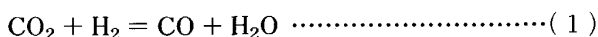
なお、触媒とする球状ニッケルおよび塊状鉄の表面積については、前報⁴⁾で報告した電解水溶液法により評価した。反応ガスのモル比 $\gamma (= x_{H_2}/x_{CO_2})$ については Fe および Ni などの金属触媒を酸化しないように選択した。

実験データの再現性を確認するため、同一の条件下で 2 回の繰返し実験を行った。得られた結果を Fig. 1 に示す。いずれの条件でも得られた吸着項を考慮しない見かけ反応速度定数 $X^\dagger$ の値はほぼ同一なので、本実験で得られた結果を用いて反応速度式を解析した。

3. 反 応 速 度 式

3.1 反応に及ぼす吸着の影響

水性ガスシフト反応は(1)式で表される。



この反応は触媒反応であるため、固体触媒表面へのガ

† 実測値に基づいて(9)式によって求められる。

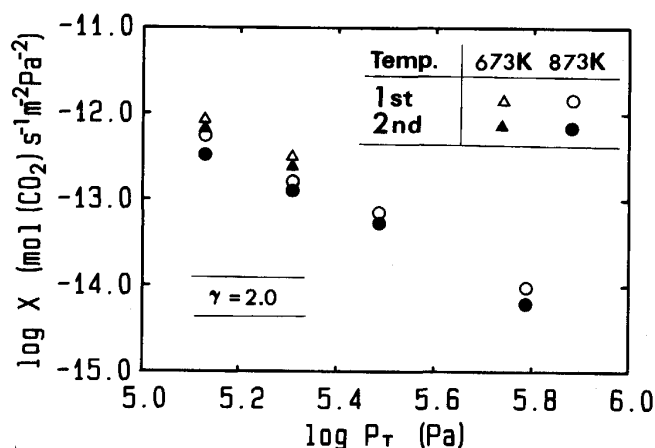


Fig. 1. Reproducibility of experimental data by nickel catalyst.

スの吸着、脱着および表面化学反応が生じ、その反応速度は一般に次の形式で表される。

$$\text{反応速度} = \frac{(\text{速度定数})(\text{ポテンシャル項})}{(\text{吸着項})}$$

水性ガスシフト反応に関与するガス吸着の影響を確認するため、前の形式において、測定可能な反応速度と実験条件から求められるポテンシャル項を与えて、見かけの速度定数 X を次のように定義する。

$$X = (\text{反応速度}) / (\text{ポテンシャル項}) \\ = (\text{速度定数}) / (\text{吸着項})$$

吸着項は圧力に依存するものの、速度定数は圧力依存性をもっていない。したがって、 X に及ぼす反応圧力の影響を明らかにすることにより、吸着の影響を確認することができる。

Fig. 2 は吸着項を考慮しない見かけ反応速度定数 X と反応管内圧力 P_T との関係を示す。この結果から、鉄触媒の場合、873 K および 673 K、いずれの温度でも反応管内の圧力 P_T が増加すると X の値は減少しており、

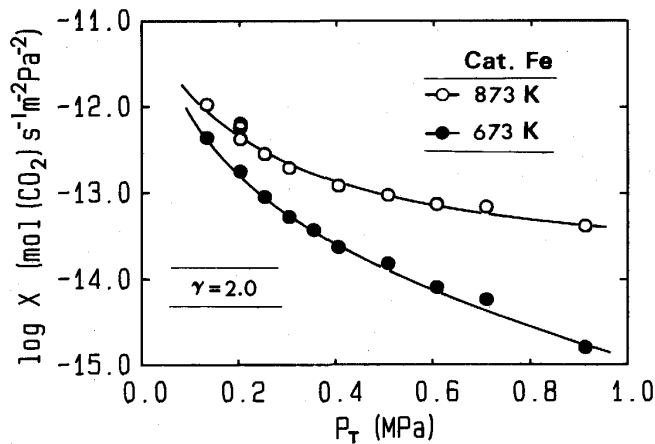


Fig. 2. Effect of pressure on $\log X$ with iron catalyst.

反応に及ぼす吸着の影響を無視できないことが明らかである。

3.2 Langmuir-Hinshelwood 型速度式による検討

気相触媒反応の反応速度の解析に Langmuir-Hinshelwood 機構（以後、L-H 機構と略す）がよく使用されている。本研究では以下に示す二つの方法で、実験結果が L-H 機構で説明できるか否かを検討する。

第一の方法は、 a 種のためのガスが Langmuir 型吸着であるとして、表面化学反応が律速すると仮定した場合の L-H 機構によって導出した反応速度式は (2) 式で表される。

$$-r = \frac{k_o (p_{H_2} p_{CO_2} - p_{CO} p_{H_2O} / K)}{(1 + K_a x_a P_T)^2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 r は反応速度 ($\text{mol/s} \cdot \text{m}^2$)、 k_o は反応速度定数 ($\text{mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^2$)、 K_a および x_a はそれぞれ a 種ガスの吸着定数 (Pa^{-1}) およびモル分率 (—)、 K は化学反応 (1) 式の平衡定数 (—)、 P_T は全圧 (Pa) である。

後述の (9) 式より得られた X を使用すると、(2) 式は次の式になる。

$$-X^{1/2} = (X^{1/2} \cdot P_T) x_a \cdot K_a - k_o^{1/2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3) 式によると、 x_a の値が一定の条件下では、 $X^{1/2}$ と $(X^{1/2} \cdot P_T)$ の関係から得られる直線の勾配と切片より K_a および k_o の値を決定することができる。この方法で実験データを整理すると、鉄触媒の場合、Fig. 3 のようになり、妥当な K_a および k_o の値を得ることができなかった。ニッケル触媒に対しても同様の結果になった。したがって、この場合において、データの解析に対する L-H の機構が不適当である。

第二の方法はすべてのガス種が Langmuir 型吸着であるとして、表面化学反応が律速すると仮定した場合の

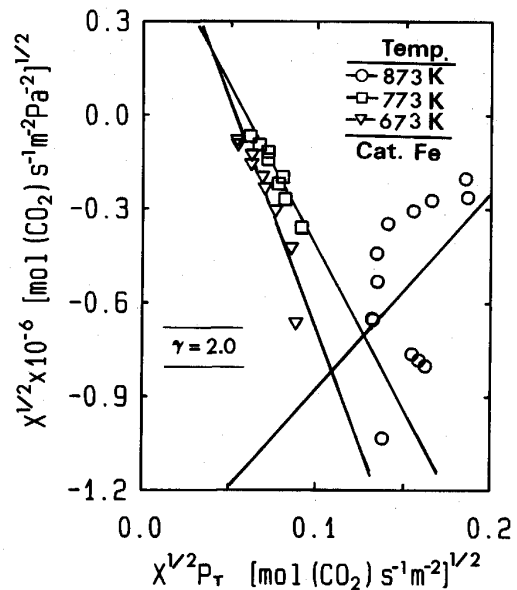


Fig. 3. Relationship between $X^{1/2}$ and $(X^{1/2} P_T)$ with iron catalyst.

L-H 機構の速度式は次のようになる。

$$-r = \frac{k_o (p_{H_2} p_{CO_2} - p_{CO} p_{H_2O} / K)}{(1 + \sum_i K_i p_i)^2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 K_i および p_i はそれぞれ i 種ガスの吸着定数 (Pa^{-1}) と分圧 (Pa) である。

この場合、 X の値および対応する p_i を用いて、(4) 式中の反応速度定数 k_o および 4 個の吸着定数 K_i の値を求めることができる。(4) 式に基づき実験結果を最小二乗法で解析したが、いずれのデータについても反応速度定数 k_o と吸着定数 K_i の値が同時に正である値を得ることはできなかった。また、ガスの吸着または脱着が律速すると仮定した場合の速度式についても解析を試みたが同様の結果が得られた。

したがって、本実験結果は L-H 機構では説明できないことが明らかとなった。

3.3 Temkin 型吸着を考慮した速度式

(1) 式の反応は 2 種類の反応ガスの触媒表面への吸着、吸着された分子の触媒表面での反応および生成ガスの脱着などの諸過程によって成立する。

A. S. PORTER⁵⁾ により鉄箔の触媒表面への H_2 吸着は (5) 式に示すような Temkin 吸着式に従うことが報告されている。

$$\theta = a \cdot \ln(K' \cdot p) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 θ および p はそれぞれガスの吸着量と分圧、 a および K' は定数である。

本報における速度式の導出にあたり、第一の仮定として、(1) 式の反応に関するガス種の吸着はすべて

Temkin 型であると考え、この仮定に基づくと、(6) 式のような多種類のガスが同時に吸着する場合の Temkin 式を使用することができる。

$$\theta_i = \sum_j m_{ij} \ln(K_j p_j) \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 m_{ij} は定数である。

第二の仮定として、吸着された分子の触媒表面反応が律速段階であると考え、反応速度は次のように表される。

$$r = (k_f p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} - k_b p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}) \exp(-u \sum \theta_i / RT) \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 u は定数 (—), R および T はそれぞれ気体定数 (8.314 J/mol·K) および温度 (K) である。 k_f , k_b はそれぞれ正、逆反応の速度定数で、次のように与えられる。

$$k_f = k_{f0} \exp(-E_f / RT)$$

$$k_b = k_{b0} \exp(-E_b / RT)$$

ここで、 k_{f0} , k_{b0} および E_b , E_f はそれぞれ正、逆反応の速度定数式における頻度因子および活性化エネルギーである。

(6) 式の θ_i を (7) 式に代入すると、(8) 式のような反応速度式を導出することができる。

$$-r_{\text{CO}_2} = \frac{k_f (p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} - p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} / K)}{\prod_j (K_j p_j)^{q_j}} \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 r_{CO_2} は水性ガスシフト反応の反応速度 (mol(CO₂)/s·m²), k_f は吸着された分子の触媒表面反応の速度定数 (mol(CO₂)/s·m²·Pa²), K は (1) 式の平衡定数 (—), $q_j (= \sum_k m_{kj} / RT)$ は j 組成の固有定数 (—), u は定数, K_j は j 成分ガスの吸着定数 (Pa⁻¹) である。

したがって、前述の X は $k_f / \prod (K_j p_j)^{q_j}$ に等しく、反応速度 r_{CO_2} の測定値を使用することによって、(9) 式から求めることができる。

$$X = -r_{\text{CO}_2} / (p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} - p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} / K) \dots\dots\dots (9)$$

吸着理論に基づけば、吸着熱の大きいガス種は優先的に吸着される⁶⁾⁷⁾。鉄およびニッケル触媒のガス吸着熱は ANDERSON⁸⁾ によると、Table 2 に示すようになる。表中、水蒸気の吸着熱は Stevenson 法⁹⁾ で推算したものを示した。したがって、鉄とニッケルの両者に対して

Table 2. Heats of chemisorption of gases on metals⁸⁾.

Metal	ΔH_a (kJ/mol)			
	CO ₂	H ₂ O*	CO	H ₂
Iron	280	274	192	142
Nickel	222	223	176	155

* Calculated values

同一の条件下 (温度、分圧など) で、吸着の優先順位は CO₂, H₂O → CO → H₂ となる。

しかし、実験条件によれば H₂ と CO₂ の割合を加え合わせると 100% に近く、生成物である H₂O と CO の濃度がかなり低い。したがって、H₂O と CO の吸着量よりも H₂ の吸着量が大きくなると考えられるので、ここで、吸着されるガス成分は H₂ および CO₂ ガスだけであると仮定する。結果として、(8) 式は次のように表せる。

$$-r_{\text{CO}_2} = k_{app} \frac{(p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} - p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} / K)}{p_{\text{CO}_2}^m p_{\text{H}_2}^n} \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 m および n はそれぞれ CO₂ ガスおよび H₂ ガス濃度の指数 (—) である。 k_{app} は吸着定数を含む見かけの速度定数で、 $k_{app} = k' \cdot \exp(-E_{app} / RT)$ (mol·s⁻¹·m⁻²·Pa^{m+n-2}) と表せる。 k' , E_{app} はそれぞれ頻度因子と見かけの活性化エネルギーである。

4. 結果ならびに考察

4.1 各種パラメーターの決定

(10) 式に含まれているパラメーター m , n および k_{app} の値は以下のように決定した。

4.1.1 指数 m および n

X の値に及ぼす反応ガスの分圧の影響を調べるため、反応管内の温度ならびに圧力を一定にして、入口での反応ガスのモル比 γ を 1.50 から 9.00 まで変化させて反応速度を測定した。Fig. 4 に示すように鉄およびニッケル触媒のいずれを使用した場合でも、得られた X の値は H₂ と CO₂ のモル比に無関係となった。(9) 式および (10) 式より得られる (11) 式にこの結果を適用すると (12) 式が成立することがわかる。

$$X = k_{app} / \{(x_{\text{CO}_2})^m \cdot (x_{\text{H}_2})^n \cdot P_T^{m+n}\} \dots\dots\dots (11)$$

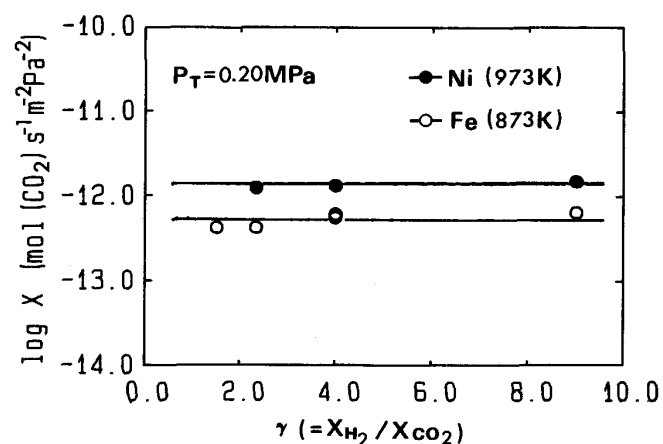
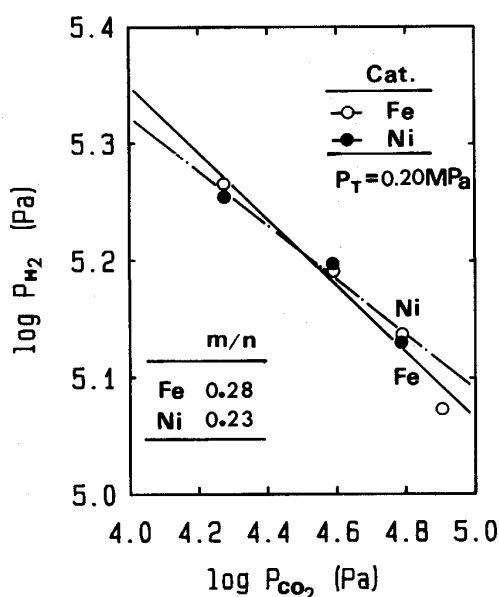
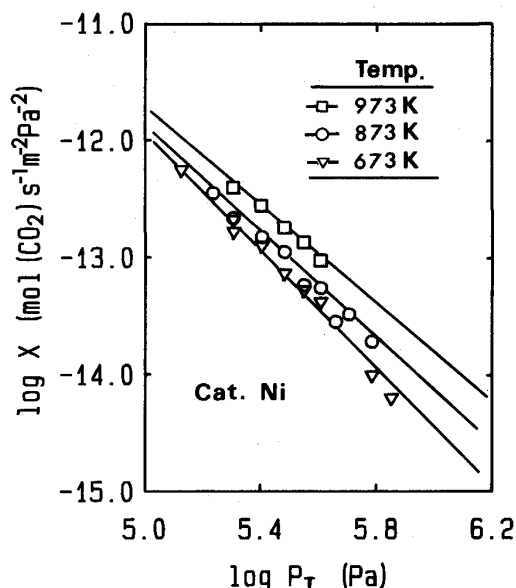
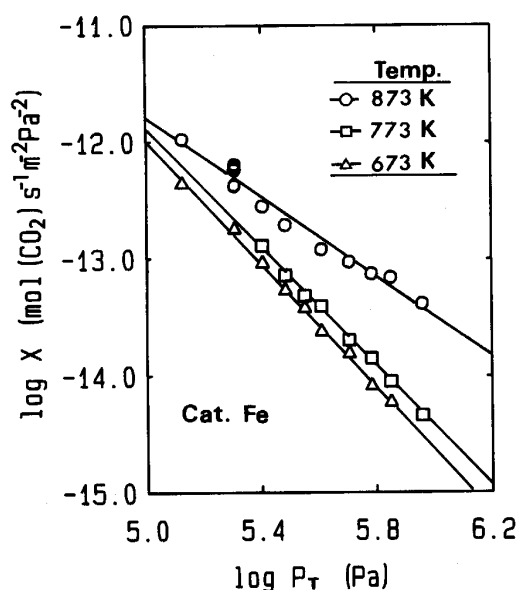


Fig. 4. Relationship between $\log X$ and $\gamma (=x_{\text{H}_2}/x_{\text{CO}_2})$.


 Fig. 5. Relationship between $\log p_{H_2}$ and $\log p_{CO_2}$.

 Fig. 7. Relationship between $\log X$ and $\log P_T$ with nickel catalyst.

 Fig. 6. Relationship between $\log X$ and $\log P_T$ with iron catalyst.

$$(x_{CO_2})^m \cdot (x_{H_2})^n = \text{Const.} \quad (12)$$

(12)式に基づき、全圧および温度が一定の条件下で得られた実験結果を p_{H_2} と p_{CO_2} に対して両対数でプロットすると、Fig. 5 に示すような直線関係が得られる。この直線の勾配から m/n の値として鉄触媒の場合 0.28、ニッケル触媒の場合 0.23 が得られた。

一方、(11)式より、温度、ガス組成一定の条件下で X の値を圧力 P_T に対して両対数でプロットすると、直線関係を示すことがわかる。Fig. 6 および Fig. 7 は金属鉄およびニッケルを触媒とした場合の実験結果

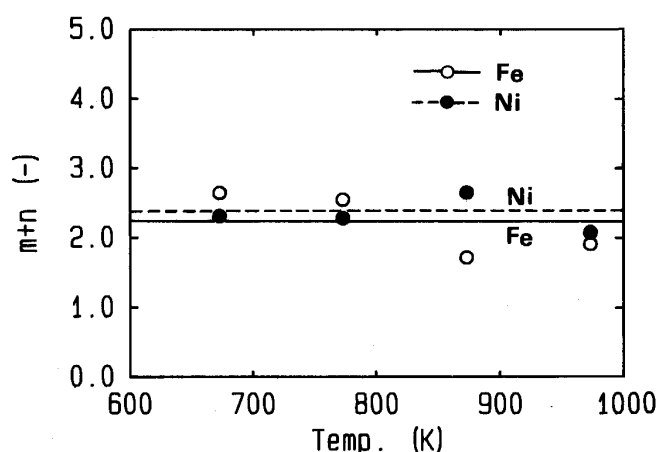


Fig. 8. Relationship between index of pressure and temperature.

を示しているが、いずれの温度においても $\log X$ と $\log P_T$ との間に良好な直線関係が得られた。したがって、(11)式における全圧 P_T の指数 ($m+n$) の値は Fig. 6 および 7 に示した直線の勾配から求めることができる。異なる実験温度で求めた ($m+n$) の値を Fig. 8 に示す。この図から鉄およびニッケル触媒について ($m+n$) の平均値はそれぞれ 2.22, 2.33 であった。また、Fig. 5 で得られた m/n の値を用いると、鉄触媒について m および n の値はそれぞれ 0.49, 1.73 となり、ニッケル触媒についてはそれぞれ 0.44, 1.89 となった。

4.1.2 見かけの反応速度定数 k_{app}

前節で求めた m , n を用い、(11)式に基づき、種々の温度条件下で $\log X$ を $\log(p_{CO_2}^m p_{H_2}^n)$ に対して

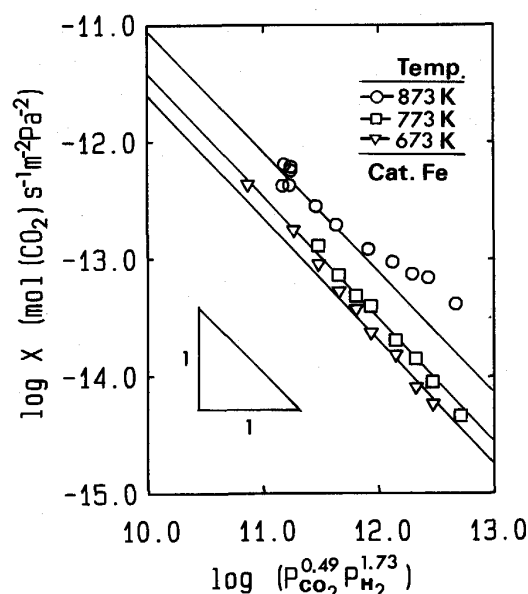


Fig. 9. Relationship between $\log(p^m_{\text{CO}_2} p^n_{\text{H}_2})$ and $\log X$ with iron catalyst.

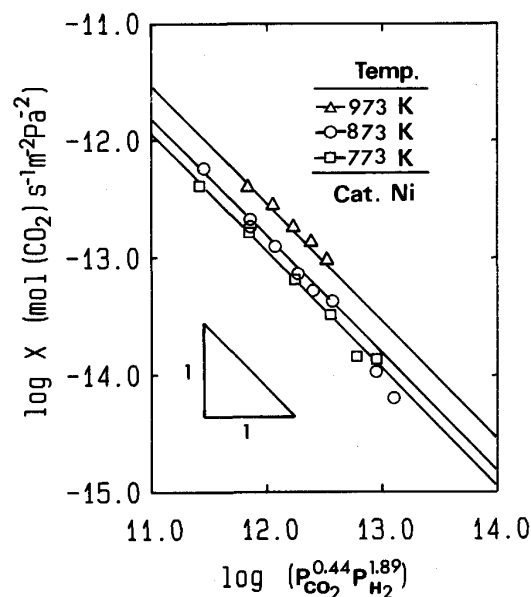


Fig. 10. Relationship between $\log(p^m_{\text{CO}_2} p^n_{\text{H}_2})$ and $\log X$ with nickel catalyst.

プロットすると、鉄触媒の場合 Fig. 9 が、またニッケル触媒の場合 Fig. 10 が得られた。図において、 $\log(p^m_{\text{CO}_2} p^n_{\text{H}_2})$ の直線切片の値は所定の温度における見かけの反応速度定数 k_{app} の対数値を与える。

得られた反応速度定数 $\log k_{\text{app}}$ の温度依存性を Fig. 11 に示す。図から鉄触媒の場合 973 K、ニッケル触媒の場合 673 K でのデータを除くと鉄触媒およびニッケル触媒について得られた実験データは Arrhenius 式に従うことがわかる。

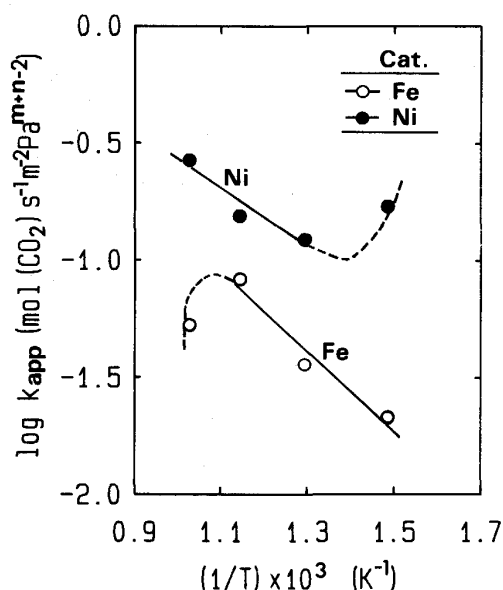


Fig. 11. Temperature dependencies of apparent rate constants of water gas shift reaction with catalysts.

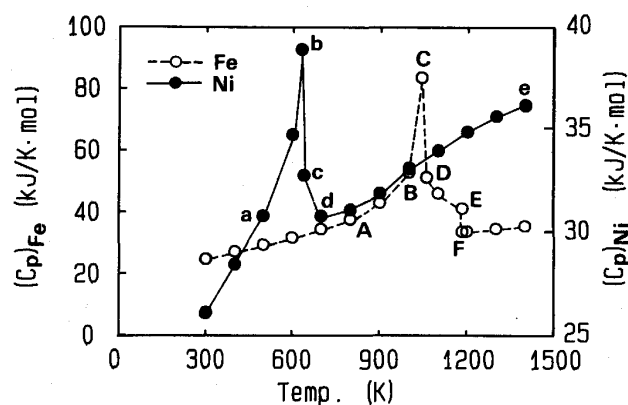


Fig. 12. Between specific heat of solid iron and nickel from data of BARIN, et al.¹⁰⁾.

鉄触媒の 973 K およびニッケル触媒の 673 K でのデータが Arrhenius の関係からずれた理由として次のことが考えられる。Fig. 12 は鉄およびニッケルの比熱に及ぼす温度の影響¹⁰⁾を示す。図において、点 A~F および点 a~e はそれぞれ鉄とニッケルの変態点である。鉄の場合 973 K 付近に、ニッケルの場合 673 K 付近に変態点が存在し、これらの変態点を境として鉄およびニッケルの比熱温度依存性が変わっている。これは鉄およびニッケルの性質が変化したことを意味しており、そのことが触媒能を変えたものと考えられる。

ニッケル触媒の場合には 773 K 以上の温度範囲で見かけの活性化エネルギー E_{app} は 23.90 kJ/mol となり、頻度因子 k' は $4.81 \text{ mol(CO}_2) \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{m+n-2}$

Table 3. The values of k_{app} , m and n in the rate equation (10).

Catalyst	m (-)	n (-)	$k_{app}(\text{mol}(\text{CO}_2) \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{m+n-2})$
Fe	0.49	1.73	$6.40 \exp(-32450/RT)$
Ni	0.44	1.89	$4.81 \exp(-23900/RT)$

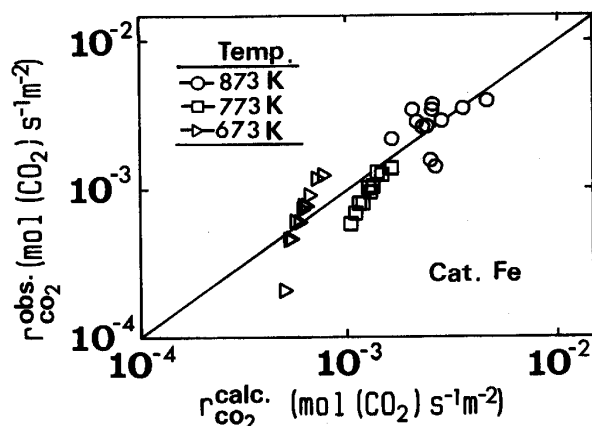


Fig. 13. Comparison of calculated reaction rate with observed one in packed bed of iron as catalyst.

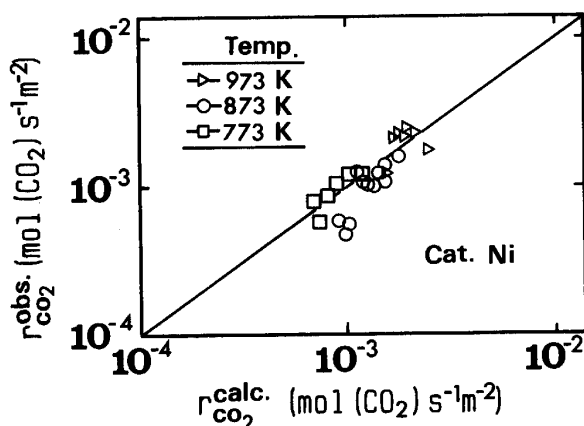


Fig. 14. Comparison of calculated reaction rate with observed one in packed bed of nickel as catalyst.

となった。一方、鉄触媒の場合には、973 K 以下の温度範囲で見かけの活性化エネルギーは 32.45 kJ/mol となり、頻度因子は $6.40 \text{ mol}(\text{CO}_2) \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{m+n-2}$ となった。

以上の解析により得られたパラメーターの値をまとめて Table 3 に示した。これらのパラメーターを用いて、(10)式に基づいて水性ガスシフト反応の速度を推定することができる。

4.2 水性ガスシフト反応速度式の妥当性

金属触媒が存在する場合の反応速度式の妥当性を検討

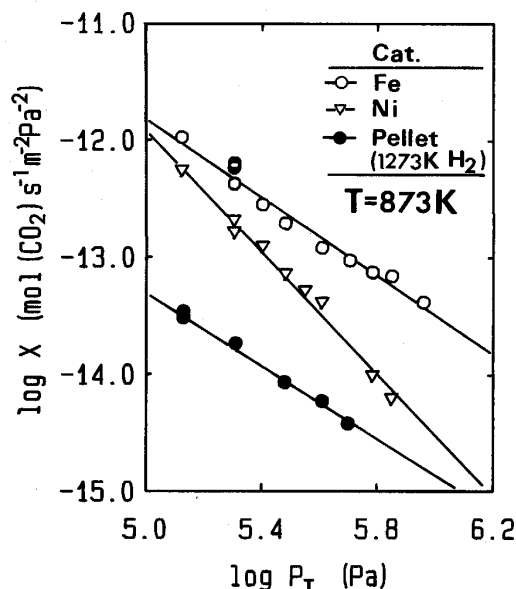


Fig. 15. Comparison of catalytic activity of different catalysts.

するため、(10)式で計算した反応速度の値と測定値を比較した。

Fig. 13 と Fig. 14 はそれぞれ鉄触媒とニッケル触媒について計算値と測定値を比較したものである。図から計算結果と測定結果は比較的一致することがわかる。したがって、(10)式は速度式として有効であると考えられる。

4.3 異種触媒の触媒効果の比較

異なる触媒の場合、(1)式の反応における吸着項を考慮しない見かけ反応速度定数の圧力依存性は Fig. 15 に示す。図においては還元鉄ペレットは焼成ペレットを 1273 K で H_2 還元したもので、触媒表面積はペレット比表面積の測定値を使って評価した。異なる触媒の単位表面積あたりの触媒効果は、873 K では次の順序になる。

$\text{Fe} > \text{Ni} > \text{還元鉄ペレット}$

このうち、 $\text{Fe} > \text{Ni}$ の序列は VANNICE¹¹⁾ による CO-H_2 系におけるメタン化 ($\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) 活性序列および BRODEN ら¹²⁾、SOMORJAI ら¹³⁾¹⁴⁾ による CO の解離吸着 ($\text{CO} = [\text{C}] + [\text{O}]$) 序列と一致する。

還元鉄ペレットについては、 X (=反応速度定数/吸着項) の値が Fe の場合より小さくなっているが、これは還元鉄ペレットの細孔内表面積はすべてが反応に有効ではないことを示している。有効反応面積の評価については今後の課題である。

5. 結 言

高純度の球状ニッケルおよび塊状鉄触媒下で水性ガス

シフト反応の反応速度を測定し、その反応機構および速度式について検討した。得られた結果を要約すれば以下のようになる。

①全反応過程において、反応ガスの吸着あるいは脱着過程が無視できないことが確認された。

②反応速度は Temkin 型吸着を考慮した(10)式で表すことができた。実験結果から求めた各種パラメーターの値は Table 3 に示されている。

③873 K 温度における触媒の単位表面積あたりの触媒効果の序列は次のようになった。

Fe>Ni 還元鉄ペレット

本文をまとめるにあたり、有益な助言をいただいた東北大学選鉱製錬研究所助手 村松淳司工学博士に深く感謝します。また、本研究の一部は文部省科学研究費補助金(1987~1989 年度試験研究 62850121)によって行われたものであることを記して謝意を表します。

文 献

1) 徳増有治: 化学工学, **54** (1990), p. 2

- 2) 稲葉 敦: 資源・素材 '90, 分科研究会資料 [B] (1990), p. 19
- 3) 沈 峰満, 高橋礼二郎, 八木順一郎: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 523
- 4) 沈 峰満, 佐藤史生, 高橋礼二郎, 八木順一郎: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 49
- 5) A. S. PORTER and F. C. TOMPKINS: Proc. R. Soc. London, Ser. A, **217** (1953), p. 544
- 6) 鍵谷 勤: 化学反応の速度論的研究法 (下) (1970), p. 577 [化学同人]
- 7) 慶伊富長: 触媒化学 (1981), p. 132 [東京化学同人]
- 8) J. R. ANDERSON: Structure of Metallic Catalysts (1975), p. 14 [Academic Press]
- 9) D. P. STEVENSON: The Journal Chemical Physics, **23** (1955), p. 203
- 10) I. BARIN, O. KNACKE and O. KUBASCHEWSKI: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1977), p. 245, p. 460 [Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Verlag Stahleisen m. b. H. Dusseldorf]
- 11) M. A. VANNICE: J. Catal., **37** (1975), p. 449
- 12) G. BRODEN, T. N. RHODIN and C. BRUCKER: Surf. Sci., **59** (1976), p. 593
- 13) G. A. SOMORJAI: Catal. Rev., **18** (1978), p. 173
- 14) I. TOYOSHIMA and G. A. SOMORJAI: Catal. Rev., **19** (1979), p. 105