

石炭直接液化の触媒

Catalyst for Direct Liquefaction of Coal

田部 浩三*

Kozo Tanabe

服部 英**

Hideshi Hattori

1 はじめに

石炭の直接液化に高性能を有する触媒としては、第1に石炭を分解して小さい分子にすることが必要であるから、その分解には酸性を有する触媒が有効であろうと考えられる。多くの炭化水素の分解は酸で触媒されカルボニウムイオン機構で進行するからである。実際に今まで使われた触媒(表1参照)¹⁻⁷⁾は酸性を有するものが多い。第2に分解してできるフラグメントが再結合して高分子化しないように低分子の状態で安定化させるためにフラグメントを水素化することが必要であるから、水素化能をもつ触媒でなければならない。第3には石炭は硫黄や窒素を含むので環境保全の見地から硫黄や窒素を除去し液化油中にそれらが含まれないようにする能力を有する触媒であることが好ましい。第4は硫黄に被毒されない触媒でなければならない。第5に石炭に含まれる灰分や金属により悪影響を受けない触媒でなければならない。

以上の見地から高性能の石炭液化触媒の開発が行われなければならない。しかしながら、表1に示す各種の従来使われた液化触媒は上記の総合的観点から満足しうるものでない。最近、液化触媒の研究がとみに活発となっているが、研究の対象となっている触媒のほとんどが $\text{MoO}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$ などの酸化物系と ZnCl_2 などのハロゲン化物系(ルイス酸系)であり、新しい触媒の開発に関するものはきわめて少ない。ルイス酸触媒は酸化物触媒にくらべ高い触媒活性を示すが、装置の腐食や触媒の回収に難点がある。しかし最近の研究の傾向として、ルイス酸系ではハロゲン化物を複合

させたもの、酸化物系ではモリブデン系および鉄系の触媒の担体効果あるいは添加物効果についての興味ある研究がある。また熔融金属や石炭中の灰分の触媒作用についての知見も得られている。これらの石炭直接液化の触媒についての最近の3~4年間の研究の現状を述べ、将来の液化触媒の開発の方向について論ずる。

石炭のモデル化合物の水素化分解、水素化脱硫黄および水素化脱窒素の触媒研究についても最近の数年に多くの報告があるが、今回は石炭直接液化に密接に関係するものに限った。

2 金属酸化物触媒

2.1 モリブデン系触媒

モリブデン系触媒では $\text{MoO}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MoO}_3\text{-NiO-Al}_2\text{O}_3$ がもっともよく研究されている。最近、細孔径の影響について、West Virginia coalの455°C, 90 minの水素化分解は、攪拌速度が小さい場合(250 rpm)、硫化した $\text{MoO}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$ では、細孔径が200 Åのものは26%の油を生成するが、100 Åのものは35%の油を生成することが報告された⁸⁾。アスファルテンの生成量は逆に200 Åのものの方が多い。他方、硫化しない $\text{MoO}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$ では、油の生成は細孔径が200 Åのものは36%であるが、100 Åのものは26%で、硫化した場合と逆である。攪拌速度が大きい場合(500 rpm)、硫化の有無にかかわらず細孔径による影響はほとんど見られない⁸⁾。しかし400°C, 60 minで攪拌速度が950 rpmの場合は、100~500 Åの間で細孔径の大きいほど石炭の転化率が高い。転化率が高くなるのはアスファルテンの収率が大きくなるためである。またMoとCoの担体に対する付着量は少ない方がよい⁹⁾。 SiO_2 を入れて安定化した $\text{MoO}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$ を用いて1-メチルナフタリンを水素化処理し

* 北海道大学理学部化学科教授

** 北海道大学理学部化学科助教授

〒060 札幌市北区北10条西8丁目

表1 従来使われた石炭液化触媒¹⁻⁷⁾

酸化物系	SnO ₂ , ZnO, Fe ₂ O ₃ , MoO ₃ -CoO-Al ₂ O ₃ , MoO ₃ -NiO-Al ₂ O ₃ , WO ₃ -NiO-Al ₂ O ₃ , MoO ₃ -SnO ₂ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , MoO ₃ -NiSO ₄ -Al ₂ O ₃ , MoO ₃ -NiSO ₄ -TiO ₂ , MoO ₃ -NiSO ₄ -ZrO ₂ , MoO ₃ -TiO ₂ , Re ₂ O ₇ -Al ₂ O ₃ , Ni-Y, Co-Y, 赤泥, Adkins 触媒
硫化物系	FeS, FeS-ZnCl ₂ , MoS ₂ - 活性白土, SnS, ZnS, WS ₂ -HF, MoS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ -MoO ₃ -S, 赤泥-S
ハロゲン化物	SnCl ₂ , ZnCl ₂ , Cu ₂ Cl ₂ , SnCl ₂ -Al ₂ O ₃ , MoCl ₅ -ZnCl ₂ , CuCl-ZnCl ₂ , CrCl ₃ -ZnCl ₂
熔融金属	Zn, Cd, Ga, In, Tl, Bi, Sn, Pb, K
その他	しゅう酸すず一塩化アンモニウム, 酢酸銅一酢酸ニッケル, Fe(OH) ₂ -S, Zn・Cr・Mn・S・HF- 活性白土, Sn-NH ₄ Cl-HCl, (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄

た場合、450℃では環の水素化だけが促進されるが、550℃では環の水素化の他、水素化脱メチルと環の水素化分解が促進されるという報告がある¹⁰⁾。大内らはMoO₃-CoO-Al₂O₃を触媒とし28種の石炭のモデル化合物をH₂の代わりにCO+H₂Oを用いて300~400℃で反応させ、次の結論を得ている¹¹⁾。a) 芳香族をつないでいるC-C結合の切断は鎖が長いほど容易である。b) エーテル結合はC-C結合より容易に切れる。c) 環状のC-Cは直鎖のC-Cより一般的に切断し難い。d) アルコール性OH, スチルベンのカルボニルは最も還元され易いが、フェノール性OHは安定である。

MoO₃-CoO-Al₂O₃を触媒とする石炭のモデル化合物の水素化脱硫黄および水素化脱窒素も最近広汎に研究され¹²⁾、両反応に対する触媒の活性点が異なることが指摘され、反応スキームもかなり明らかにされている¹²⁾。

MoO₃-NiO-Al₂O₃触媒については、石炭抽出液の水素化とテトラリンやデカリンの脱水素との間に平行関係があること¹³⁾およびモデル化合物を用いる研究の有用性を石炭抽出液とそのモデル抽出液の水素化処理に対する触媒活性の序列の一致から指摘した報告¹⁴⁾の他、水素化分解の反応スキームについての研究がある¹⁵⁾。

石炭の液化には酸化物触媒の中ではMoO₃-CoO-Al₂O₃がもっとも良いとされているが、溶剤精製リグナイトの液化にはMoO₃-NiO-Al₂O₃の方が高活性である⁵⁾。また石炭中のCa, Mg, Si, Ti, Feなどの触媒表

面への付着量はMoO₃-NiO-Al₂O₃の方が少ないことが最近報告された¹⁶⁾。

2.2 モリブデン系触媒の担体効果と添加物効果

モリブデン系触媒を改良するため、最近担体と添加物の効果が研究されている。MoO₃-CoO-Al₂O₃に少量のMgOを添加するとチオフェンの水素化分解に対する活性が増大するが、これは担体の塩基性OHが増加するため有効Moの量が多くなるからである¹⁷⁾。

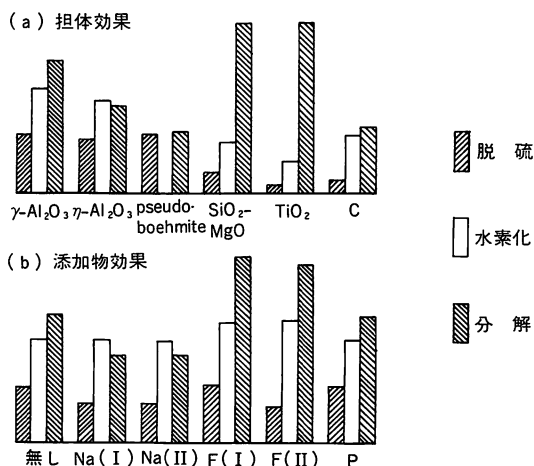


図-1 MoO₃-CoO触媒の担体効果およびMoO₃-CoO-Al₂O₃触媒への添加効果 Na(I)とF(I)はNaとFを担体のAl₂O₃に加えたもの、Na(II)とF(II)はNaとFをMoO₃-CoO-Al₂O₃に加えたもの

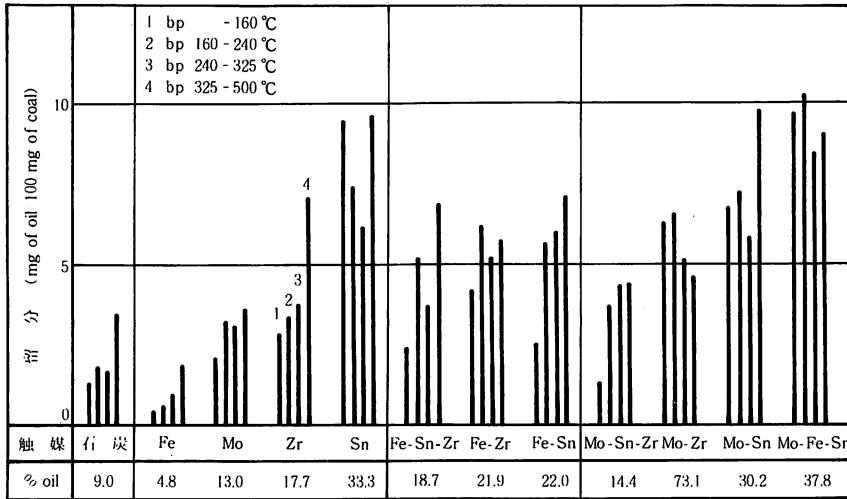


図-2 種々の金属酸化物及び複合酸化物を触媒とする太平洋炭の液化反応の生成物分布

Massoth らは $\text{MoO}_3\text{-CoO}$ 触媒の担体として Al_2O_3 と SiO_2 の比を変えたものを用い、水素化脱硫黄、水素化および水素化分解を行ない、その活性に及ぼす影響を調べ、水素化脱硫黄と水素化には Al_2O_3 100%の担体が良いが、水素化分解には SiO_2 を25~75%含む担体が良いことを示している¹⁸⁾。 SiO_2 の効果はブレンステッド酸点の増加であるとしている。また担体を別種のものに変えると触媒活性は変化し、図-1の(a)に見られるように $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ や TiO_2 を担体とすると水素化分解能が大きくなるが、水素化や水素化脱硫黄は小さくなる。 $\text{MoO}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$ に対する添加物効果は図-1の(b)に見られるように F の添加は水素化分解能を増大させる。 Na の添加は水素化分解と水素化の活性を減少させる¹⁸⁾。

MoO_3 を SnO_2 に担持したものは、1, 2-ジフェニルエタンおよびジフェニルメタンの $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ による水素化分解に対し、 $\text{MoO}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$ にくらべ2倍の活性を示す¹⁹⁾。面白いことには H_2 で水素化すると活性は小さくなる。 H_2 と $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ の H_2 との作用は異なるらしい。 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ではフォーメイトが生成しその水素の作用が H_2 のの異なると考えられる。 H_2 の代わりに $\text{CO} + \text{H}_2$ を用いるとコーキングが抑えられるとも言われている。太平洋炭の液化では図-2に示すように、Mo系触媒の中では $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ が最も良い²⁰⁾。 $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ は赤平炭の液化(400°C)に対しても最高の活性を示す(図-3)²¹⁾。この触媒は僅か1%の Mo と Fe をそれぞれ SnO_2 に付着さ

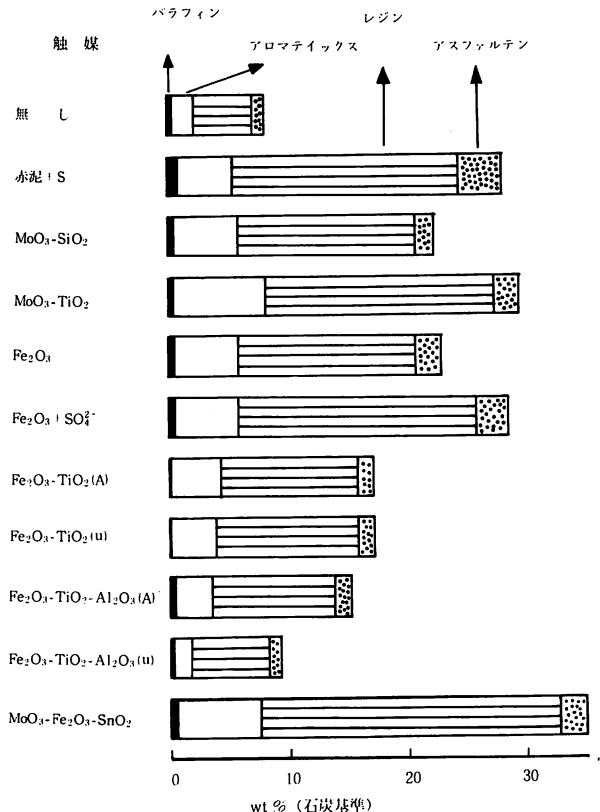


図-3 赤平炭の液化(400°C, H_2 : 200気圧, 1hr)のオイル生成物の分析 (A)はアンモニアで沈殿, (U)は尿素で沈殿

せたものでよい。

2.3 鉄系触媒

鉄系触媒は Bergius の時代より用いられているが、最近また活発に研究されている。鉄はモリブデンと同

様に硫黄に被毒されず、むしろ硫黄 (H_2S , S , CS_2) の添加により触媒活性が向上するのみならず、豊富に産出し値段が安く且つ人体に無害なのできわめて有用な液化触媒の1つである。近年の触媒調製法の著しい進歩と他の酸化物との混合による触媒性能の向上についての知見の蓄積は高性能の鉄系触媒の設計と開発を可能にするであろう。

先ず最近の鉄系触媒の研究状況を紹介しよう。Jacksonらは、brown coalの441°Cの水素化分解に対し Fe_2O_3 (ペーマイト型) は $\text{MoO}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$ と同程度の触媒効果があると報告している²²⁾。Gargらは石炭と溶剤精製炭の水素化分解 (410°C) で、一定水素消費量に対する硫黄除去の効果は試薬級還元鉄が最も良く、次いで Hematite および Magnetite であると云っている²³⁾。石炭のモデル化合物としてのテトラリン、1,2-ジヒドロナフタリンおよびナフタリンの水素化と脱水素化に対する各種鉱物の単位表面積当りの触媒活性は次の順序で、鉄鉱石の pyrite がベストである²⁴⁾。pyrite > magnetite > diaspore > limonite > prochloronite > marcasite > gypsum \approx calcite > kaoline \cdot kaolinite:

筆者らは、 Fe_2O_3 単独より $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ が太平洋炭からのオイル生成にかなり活性であることを示した (図-2参照)²⁰⁾。また Fe_2O_3 単独でも表2に示すように少量 (2 wt%程度) の硫酸アンモニウムを添加することにより、赤平炭の液化率を約20%増加させることを見出した²⁵⁾。この硫酸アンモニウムの効果の一つは触媒表面の酸性を増加させることによる。

最近 Cypres および Soudan-Moinet は、石炭の熱

表2 赤平炭の水素化分解に対する各種触媒の活性
反応温度：400°C，水素圧：200気圧
反応時間：1時間

触 媒	ベンゼン		ヘキサン	
	不溶分 %	ベンゼン* 可溶分 %	不溶分 %	ヘキサン 可溶分 %
触媒なし	87.5	12.5	4.0	8.5
赤泥+硫黄	47.6	52.4	27.9	24.5
$\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$	51.9	48.1	28.6	19.5
Fe_2O_3	47.8	52.2	30.7	21.5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4^{2-}$	30.1	69.9	44.3	25.6
$\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$	33.6	66.4	37.8	28.6
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	66.5	33.5	17.5	16.0

赤平炭組成：C：82.3%，H：5.92%，O+S+N：13.4%

* 液状生成物への転化率と考えられる。

分解に対する酸化鉄の作用に次の3つがあることを指摘している²⁶⁾。a)物理的影響：石炭粒子の間に酸化鉄粒子が入り、石炭のプラスチック性を抑制する。b)metaplastの芳香族化を促進し、セミコークス生成を促進する (タール生成をおさえる)。また2次の反応によって生成するメタンの量を増加させる。c) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の反応によって水素を消費し、タール、炭化水素生成に使われるべき水素の量を少なくする。

3 石炭の灰分の触媒作用

古くから石炭中の灰分が石炭液化の触媒として働いていると考えられているが、実証することが実験的に難しいので未だ触媒作用の詳細は明確でない。石炭のモデル化合物として1-メチルナフタリンの450°Cにおける水素分解に対しては Western Kentucky Coal の灰分を触媒として用いた研究が行なわれ、灰分は環の水素化をあまり促進しないが、環の水素化分解を少し促進することが報告された¹⁰⁾。石炭40gと溶剤精製炭80gの混合物の410°Cにおける水素化分解では水素消費量に対する硫黄除去率は石炭の灰分を触媒として添加することにより約50%増加する²³⁾。

石炭の灰分の組成と液化率との関係は表3に示すように²⁷⁾、 Fe_2O_3 の含量と反応率との間に定性的ながら関係があるようである。しかし Loveridge と Wyodak を比較すると、Wyodakの Fe_2O_3 の含量は Loveridge の3分の1であるのに反応率はほぼ同じである。CaOとMgOの含量は Wyodakの方が Loveridgeの3~4倍であることから、 Fe_2O_3 の他にCaOやMgOの Fe_2O_3 との協力による触媒作用も関係があるのではないかと思われる。米国東部炭はPyrite (FeS_2)を多く含むが、この触媒作用をSRC II (Solvent Refined Coal II) プロセスは利用していると云われる²⁷⁾。しかし WyodakのようにCaOを多量含む石炭を用いると、液化時に発生する CO_2 とCaOが反応し CaCO_3 を生成しそれが器壁や触媒表面上に析出し、粒状化した析出物は反応器中の液の流れに影響を与えることがあると云う²⁷⁾。

4 ハロゲン化物触媒

ZnCl_2 , SnCl_2 などのハロゲン化物 (ルイス酸) は石炭液化触媒として古くから知られているが、これらの触媒は既述のように装置の腐食と触媒の回収という問題をかかえているが、触媒活性が高いという利点をもっている。最近も多くの研究が報告されている。

表3 石炭灰分の組成と液化反応率

石 炭	Pittsburgh Seam			Kentucky No. 9, No. 14	Illinois No. 6	Wyodak
	Loveridge	Ireland	Blacksville No. 2			
揮発性炭素 wt %	25.74	25.18	24.62	20.72	22.03	24.06
灰 分 MF* wt %	7.44	14.14	12.35	8.87	12.77	7.30
硫 黄 MF* wt %	2.70	4.60	2.62	3.21	3.70	0.61
灰分の組成 wt %						
Na ₂ O	1.12	0.47	0.84	0.38	0.50	1.69
K ₂ O	1.19	1.56	1.35	2.20	1.74	0.57
CaO	5.70	2.92	6.38	2.00	4.77	24.20
MgO	1.25	0.75	1.12	0.65	1.13	3.48
Fe ₂ O ₃	17.67	25.29	17.29	31.78	16.65	5.06
TiO ₂	1.10	0.81	0.81	0.98	0.84	1.25
P ₂ O ₅	0.17	0.24	0.18	0.14	0.17	0.61
SiO ₂	42.71	45.12	45.96	39.10	49.18	29.79
Al ₂ O ₃	21.98	20.71	20.71	20.91	19.65	16.02
SO ₃	6.17	1.19	4.92	1.71	4.56	17.10
未測定分	0.94	0.94	0.44	0.15	0.81	0.25
石炭中の Fe %	0.92	2.50	1.49	1.97	1.48	0.26
反応率 %	85.4	93.2	89.4~91.4	92.6~95.4	93.6~95.7	85.1

* MF : moisture free basis

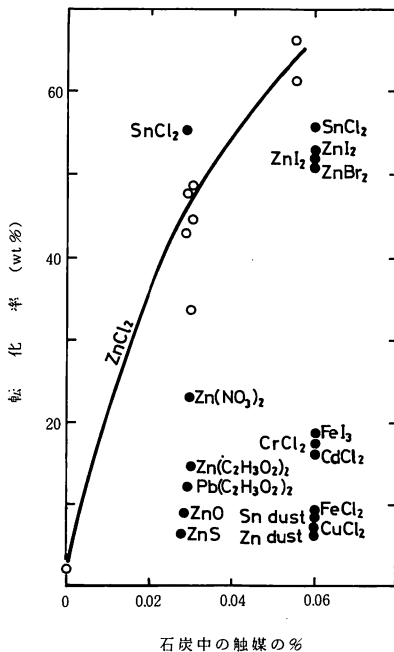


図-4 Utah coal の水素化分解に対する ZnCl₂ 触媒
と他の触媒との活性比較
反応温度：675℃，水素圧：120気圧

石炭液化に対する触媒活性の序列は、図-4に示すように触媒量が0.06%の場合、 $ZnCl_2 > SnCl_2 > ZnI_2 = ZnBr_2 \gg FeCl_3 = CrCl_2 = CdCl_2 > FeCl_2$ である²⁸⁾。石炭-テトラリン系の400℃における水素移行に対しても $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ は $MoO_3-CoO-Al_2O_3$ より活性が高い²⁹⁾。また $ZnCl_2, FeCl_2, SnCl_4$ を触媒とすると、石炭液化油中の極性物質が少なくなる。また水素結合が少なくなり粘性が小さくなる³⁰⁾。 $SnCl_2$ の担持法を変えて触媒のシタリングの相違を調べた研究もある³¹⁾。 $SnCl_2$ を触媒とし H_2 と D_2 を用いて450℃で石炭の液化を行ない、生成物の重水素分布を求めた実験から aromatics の46%が水素化で生成すると結論している報告もある³²⁾。

ハロゲン化物を複合せた触媒の研究も行なわれ、複合により活性が著しく増大することが認められている。たとえば夕張炭の400℃における液化に対して、 ZnX_2-CuX (Xはハロゲン) は ZnX_2 より良い触媒である³³⁾。 $ZnCl_2$ に5 wt %の $MoCl_5$ を添加したものは最も活性が高く、複合効果の活性順位は、 $MoCl_5-ZnCl_2 > CrCl_3-ZnCl_2 = CuCl-ZnCl_2 > ZnCl_2$ である⁶⁾。

この順位は H_2 と D_2 の交換反応に対する活性順位とほぼ一致しているから、複合により水素化能が増加すると考えられる。 $MoCl_5-ZnCl_2$ の場合、液化生成物のヘキサン可溶分は 50.5% で、ベンゼン可溶分とガス生成物を含めると転化率は約 91% である。 $MoCl_5-ZnCl_2$ は単独の $ZnCl_2$ にくらべ、多環化合物を減少させ 2 環化合物を増加させる。他方、 $CrCl_3-ZnCl_2$ は $ZnCl_2$ にくらべ、極性化合物と 2 環化合物を減少させ、単環化合物を増加させる⁶⁾。 $ZnCl_2$ に KCI を複合させると、溶剤精製炭の水素化分解 (350°C, 水素圧: 100 kg/cm², 3 hr) の場合、単独の $ZnCl_2$ にくらべてヘキサン可溶分が約 20% 増加し、ガス生成が抑えられ、レジン分の酸素含量が高く、OH が多く残留するようになる⁶⁾。 $MoCl_3-AlCl_3$ および $NiCl_2-AlCl_3$ は石炭の水素化分解に高活性で、活性種はガス状の $Mo(AlCl_4)_3$ および $Ni(AlCl_4)_2$ が水素をとりこんだものであるという³⁾⁴⁾。

$AlCl_3$ を触媒とし石炭を $i-C_3H_7Cl$ でアルキル化すると、アルキル化しないものにくらべ石炭液化の転化率は約 20% 増加する³⁵⁾。また溶剤精製炭をイソプロパノールでアルキル化したものは溶剤精製炭の溶解性を増加させる³⁶⁾。

5 溶融金属触媒

$Zn, Cd, Ga, In, Tl, Bi, Sn, Pb$ の溶融金属の石炭液化活性とそれら金属の酸化物生成熱 (ΔH_f) との間に図-5 に示すような火山型の関係が最近見出された⁷⁾。液化は 400°C, 水素圧 80 kg/cm² で溶融金属 50 g と石炭 10 g を用いて 4 hr 行なわれた。反応は還元雰囲気なので、図-5 では最低酸化状態の ΔH_f を採用している。荻野

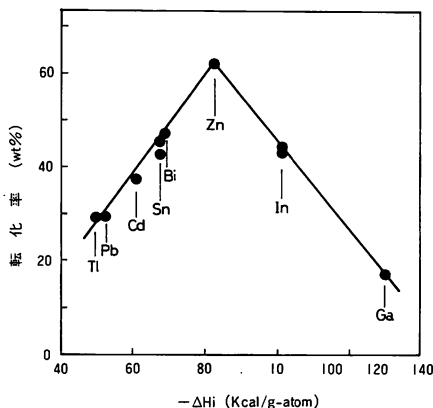


図-5 溶融金属の酸化物生成熱と新夕張炭の液化に対する触媒活性との関係
 反応温度: 400°C, 水素初圧: 80 kg/cm²,
 触媒: 50 g, 石炭: 10 g

らは図-5の関係から触媒の金属原子と石炭の酸素との相互作用が液化活性を支配すると結論している。

溶融Kを用いる石炭の還元的アルキル化では石炭のアニオン化が短時間に高効率で進行することがアルキル化から明らかで、この方法を三池、夕張などに適用すると、多量のベンゼン可溶分 (平均縮合環構造は 4 環) が得られる⁶⁾。

6 その他の触媒

ピートの $CO + H_2O$ による水素化分解 (350°C) に対して炭酸塩触媒の活性は $K_2CO_3 > Li_2CO_3 \approx Na_2CO_3$ の順で、 I_2 を添加すると K_2CO_3 の使用量を減らしてもよい³⁷⁾。ペンタン、オクタン水素化分解に Ni を触媒とすると、分解が進み温度が高くなると C_1 生成の選択率が増加する。Ni の担体として Al_2O_3 , モレキュラーシーブ, ThO_2 -Kieselgur を用いたが担体効果は見られなかった³⁸⁾。ペリレンの水素化分解に $Sn + NH_4Cl$ を触媒として用いると 500°C で水素化、開環および環の縮小が観測される³⁹⁾。またナフタリン、アンスラセン、フェナンスレンの水素化分解に対しては $\eta^3-C_3H_3Co [P(OCH_3)_3]_3$ などの有機金属化合物が触媒として用いられ、それらの水素化活性はきわめて大きいことが認められた⁴⁰⁾。しかし石炭やアスファルテンに対しては活性はない。その他 KOH -アルコールは石炭をピリジン可溶にする作用をもっている⁴¹⁻⁴²⁾。その作用は塩基共存下ではアルコールが水素供与体として働くことによる⁴²⁾。

7 今後の石炭液化触媒の開発

石炭を直接水素化分解して液化する触媒の作用は、石炭の種類 (無煙炭, 半無煙炭, 粘結瀝青炭, 瀝青炭, 半瀝青炭, 褐炭, 亜炭など) によってかなり異なり、硫黄, 窒素, 灰分の含量によっても異なるので、それぞれの炭種に最適の触媒が開発されることが望まれる。また触媒をどのような状態でどのような反応型式で使用するかによっても開発の方向が異なる³⁾。

液化触媒の最近の数年間の研究は、種々の面で基礎知見を進歩せしめたと言えるが、触媒の開発という点では不十分である。多くの研究が既知触媒しか使っていないからである。性能の良い新しい触媒の開発の可能性は金属複合酸化物において大きいと思われる。複合酸化物の今後の研究と開発の方向について述べよう。液化触媒の備えるべき必要条件 (1 節参照) と最近の触媒活性についての実験結果 (2 節参照) から、複合

酸化物触媒の主要成分としては Fe, Mo, Sn の 3 つが好ましい。MoO₃-SnO₂, Fe₂O₃-SnO₂, MoO₃-Fe₂O₃-SnO₂ はいずれも好成绩を示している。Fe, Mo, Sn の 3 つの中で特に Fe が好ましいことを指摘したが, Fe₂O₃ と組合せる酸化物として MoO₃ と SnO₂ の他に MgO, CaO, ZnO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ および ZrO₂ の 7 種がそれらの物理化学的性質³⁾, 値段および豊富に産出することなどの観点から好ましい。これら 7 種の酸化物の中の 2 つをとって混ぜると物性(表面積, 細孔径, 酸塩基性, 酸化還元性など)も触媒作用も著しく変化⁴³⁻⁴⁵⁾。したがって単独酸化物としてのみならず, 二元あるいは三元酸化物も含め, それらと主要酸化物である Fe₂O₃, MoO₃, SnO₂ の中の一種あるいは二種を混合させることにより石炭液化に良い触媒が開発されると期待される。この方向での系統的な基礎および応用研究が望まれる。また金属酸化物および複合酸化物の物理化学的性質と触媒活性は調製法により著しく変わる^{46, 47)}。同じ物質種でも数十倍, 数百倍も活性が異なる場合がある^{24, 48, 49)}。したがって酸化物の組合せ方とともに調製法を色々変えて触媒をつくること大切であり, 好成绩をおさめる確率が大きい。

参考文献

- 1) 田部浩三, 触媒, **19**, 442 (1977).
- 2) 田部浩三, 化学工場, **22**, [10], 23 (1978).
- 3) 田部浩三, 山口力, “炭素素原料の化学原料化”, 第 4 章, 209頁, CPC 研究会, 1981.
- 4) Tanabe, K., et al., *Fuel Processing Tech.*, **2**, 253 (1979).
- 5) Ralston, D. et al., *Fuel Processing Tech.*, **1**, 143 (1977).
- 6) 吉川彰一, エネルギー特別研究, 昭和 55 年度研究成果概要, p. 73, 1981.
- 7) Matsuura, M. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 721.
- 8) Scinta, J., Weller, S. W., *Fuel Processing Tech.*, **1**, 279 (1978).
- 9) Ho, P. N., Weller, S. W., *Fuel Processing Tech.*, **4**, 21 (1981)
- 10) Brammer, S. T., Weller, S. W., *Fuel Processing Tech.*, **2**, 155 (1979).
- 11) 加部利明, 燃料協会誌, **59**, 970 (1980).
- 12) Takemura, Y., Itoh, H., Ouchi, K., *Fuel*, **60**, 379 (1981).
- 13) Dziewiecki, Z., Ihnatowicz, M., Makowski, A., *Fuel*, **58**, 737 (1979).
- 14) Badilla-Ohlbaum, R., Chadwick, D., Gavin, D. G., *Fuel*, **60**, 452 (1981).
- 15) Badilla-Ohlbaum, R., Pratt, K. C., Trimm, D. L., *Fuel*, **58**, 309 (1979).
- 16) Thomas, M. G., Sample, D. G., *Fuel*, **60**, 145 (1981).
- 17) Okazaki et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 654.
- 18) Muralidhar, G., Massoth, F. E., Shabtai, J. よりの私信.
- 19) Tanabe, K., Stenberg, V., et al., 未発表
- 20) 山口力, 山口幸, 田部浩三, 国際石炭科学会議, デュセルドルフ, 1981, 9 月
- 21) 横山, 梅松, 真田, 田部, 服部, 山口, 未発表
- 22) Jackson, W. R. et al., *Fuel*, **58**, 281 (1979).
- 23) Garg, D. et al., *Fuel Processing Tech.*, **3**, 245 (1980).
- 24) Gangwer, T., Prasad, H., *Fuel*, **58**, 577 (1979).
- 25) Tanabe, K., Kayo, A., Yamaguchi, T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 602.
- 26) Cypres, R., Soudan-Moinet, C., *Fuel*, **59**, 48 (1980).
- 27) 森憲二, 石炭の性質とその低分子化技術, 高分子学会研究会資料 p. 13, 1981, 7 月
- 28) Lytle, J. M., Wood, R. E., Wisner, W. H., *Fuel*, **59**, 471 (1980).
- 29) Tsai, M. C., Weller, S. W., *Fuel Processing Tech.*, **2**, 313 (1979).
- 30) Kershaw, J. R., Barrass, G., Gray, D., *Fuel Processing Tech.*, **3**, 115 (1980).
- 31) Kritz, J. F. et al., *Fuel Processing Tech.*, **2**, 221 (1979).
- 32) Kershaw, J. R., Barrass, G., *Fuel*, **56**, 455 (1977).
- 33) Ida, T. et al., *Fuel*, **58**, 361 (1979).
- 34) Butler, R., Snelson, A., *Fuel*, **59**, 93 (1980).
- 35) Schlosberg, R. H., et al., *Fuel*, **59**, 45 (1980).
- 36) Tanner, K. I., Bell, A. T., *Fuel*, **60**, 52 (1981).
- 37) Cavalier, J. C., Chornet, E., *Fuel*, **56**, 57 (1977).
- 38) Kuleli, O., Cecen, F., *Fuel*, **57**, 46 (1978).
- 39) Dekker, J., Nell, B. C. K., Potgiarter, H. G. J., *Fuel*, **57**, 361 (1978).
- 40) Larsen, J. W., Chang, L. W., *Fuel*, **57**, 57 (1978).
- 41) Ouchi, K. et al., *Fuel*, **60**, 474 (1981).
- 42) Ross, D. S., Blessing, J. E., *Fuel*, **58**, 433, 438 (1979).
- 43) Tanabe, K., “Solid Acids and Bases”, Academic Press, New York, 1970.
- 44) 田部浩三, “触媒のはたらき”, 化学同人, 1974.
- 45) 田部浩三, 清山邦郎, 笹木和雄編, “金属酸化物と複合酸化物”, 講談社, 1978.
- 46) 田部浩三, 触媒, **19**, 350 (1977).
- 47) 尾崎草ほか編, “触媒調製化学”, 講談社サイエンティフィック, 1980.
- 48) Okazaki, S. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 654.
- 49) Tanabe, K. et al., “Preparation of Catalysts”, Elsevier, 1976, p. 65.

