

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

石炭直接液化触媒

関西大学 名誉教授 鈴木 俊光

1. はじめに

石炭の化学構造については未だによく分かっていないが、原油が水素と炭素の比が1.6~1.8程度と水素を多く含むのに対して、石炭では水素が著しく少なくその比は0.7~1.1程度であり、かつ酸素を7~30%も含

み、さらに狭雑物質として土壌成分などの無機質(灰分)数%含む。石炭の平均構造を比較的良好に表していると考えられるモデル(Shinn)を図に示す[1]。

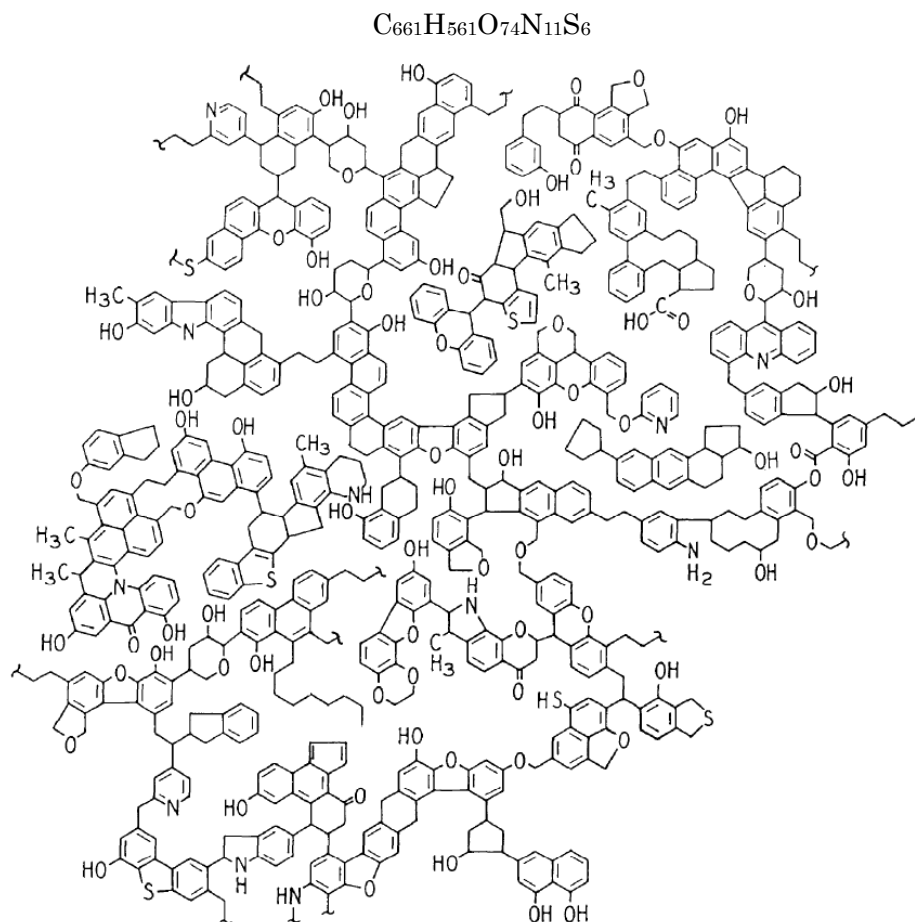


Figure 4 Model of bituminous coal structure

石炭を酸素を遮断して加熱すると石炭の種類にもよるが、400 °C前後において一部の炭素-酸素、炭素-炭素間の弱い結合が開裂し、ガスおよび液体のタールが生成し揮発する、揮発しなかった部分はチャーとして残る。さらに高温の 1000 °C以上に加熱すると、チャーは水素を失いほぼ炭素のみからなるコークスが生成し、これは製鉄では鉄鉱石（酸化鉄）の還元利用される。これらの技術はすでに 19 世紀に実用化されていた。20 世紀に入り自動車、航空機が発達し、ガソリンの需要が高まってき、艦船の燃料も石炭から石油に移行しつつあった。しかし、原油は 20 世紀初頭では米国を中心に産出されるのみであり、当時の予測では米国の原油の埋蔵量は少ないと見積もられていた。

2. ドイツにおける石炭直接液化の開発

ドイツでの石炭液化の開発に関する文献の入手は困難であるが、1980 年代に刊行された "Catalysis Science and Technology" に掲載されている解説からかいつまんで紹介する [2]。豊富な石炭資源を有したドイツでは、石炭を原油代替液体燃料に転換できないかという強いニーズがあった。このような状況の下で固体の石炭を液体にして原油相当のものを調製するという試みは第一次世界大戦の始まる少し前の 1913 年に Bergius が成功し特許を取得した（高压化学の研究によって 1931 年に Bosch と Nobel 賞を共同受賞）。第一次世界大戦により工業化は遅れたが戦後の 1924 年に工業的試験がマンハイム近くの IG (IG Farbenindustrie, AG) の Ludwigschafen

において成功した。

石炭を微粉碎し、タールなどの油と混合しペーストを調製し、高压の水素とともに反応基に装入し 400~450 °Cにおいて滞留時間 1 時間程度処理するというものであった。種々の石炭やペースト(現在はスラリーと呼んでいるが古い文献ではこのように記載されている) に用いる溶剤の試験にはオートクレーブを用いるバッチ試験が用いられた。この間多くの石炭の試験が行われ、石炭中の硫黄分に由来して発生する H₂S を補足する目的で、アルミニウム精錬の廃棄物である酸化鉄を含むアルミナ(赤泥)を添加すると、H₂S の補足のみならず、液化油の収率が向上することが認められた。当時の水素化反応では硫黄化合物は触媒の被毒になるという常識に反した事柄であった。なお、ここでいう触媒は通常の意味での触媒とは異なり、固体の石炭を含むペーストに粉末を混合したもので、反応後は未反応石炭あるいは石炭灰分と共存するために一回限りしか利用できないが、反応から見れば多数回の反応を促進するので触媒といえる。

石炭の種類によって液化油の収率は異なり、適した石炭として石炭中の揮発分(空気を遮断して加熱したときのガス、タールとして抜ける成分)が多く、炭素分が 85%以下の石炭が適していることなどが分かった。水素圧 150 気圧 400~450 °Cにおいて次の表に示すような液化収率を得た。

Bergius による石炭液化の結果

	%
Naphtha 503 K	15.0
Middle oil	20.0
Heavy oil	6.0
Gases	21.0
water	7.5
Ammonia	0.5
Residue	35.0

アンモニア合成、メタノール合成に成功していた BASF は Bergius の特許を買い商業化にのりだした。ここで、メタノール合成触媒の開発に成功していた M. Pier が加わり、石炭液化触媒の開発が行われた。この過程では石炭を用いず、タールの分別成分を用いて触媒探索を行い開発の迅速化を行った。石炭を原料に用いると、結果の分析に時間を要し開発が遅れるのがその理由である。この過程で、モリブデン、タングステン、コバルトの硫化物および酸化物、鉄の硫化物に活性があることが見出された。その後、その地方の褐炭から得られるタールの処理が検討された。そして、モリブデン触媒を用いると 200 気圧 450°C において、コーク析出なしにほとんど完全にタールをガソリンに変換できることに成功した。

次に石炭の直接液化を検討し、反応を 2 段階に分けて行うことを提案した。

すなわち、(1) 微粉碎した石炭とタールまたは液化した石炭液化油の沸点 320 °C 以上の高沸点成分とを混合しペーストを調製し粉末の触媒を添加し高温高压化に反応させる。(2) 液化油の沸点 320 °C 以下の留分を気相でタールの水素化処理で得た知見を基に開発した触媒を用いて固定床で反応させる。この 2 段階のプロセスの構築が石炭

液化の工業化を決定する極めて重要な発明であった。

これをベースにドイツ各地に 12 のプラントが建設され 1942-43 年の期間に年間 400 万トンの石炭由来のガソリンが生産された、二次水素化処理の触媒は現在も石油脱硫触媒の基本となっていることは注目すべきであろう。

3. わが国における石炭の直接液化

古い記録をたどることは困難であるが、1973-4 年のオイル危機の後にわが国でも石炭直接液化に対する期待が高まり、かつて、わが国でベルギウス法石炭液化に携わった方の記録が残されていた。わが国において石炭液化がドイツにおいて成功したことに着目したのは、当時の海軍燃料廠であった[3]。同廠は 1921 年に製油所を開設し原油の精製に着手するとともに、わが国に産する石炭の液化の基礎研究にも着手していた。ドイツでの 1925 年の試験の成功を聞き、わが国の石炭の試験をドイツで行ったが成功にいたらなかったので独自に基礎研究を進めていた。

この間に独自に石炭液化を研究していた南満州鉄道株式会社(満鉄)大連中央試験所は撫順大山炭の液化の基礎研究に成功していた。その後 1936 年海軍主導の下に陸海軍、政府、各大学の研究者・技術者を集め、海軍の石炭液化技術を公開し工業化の可否を問う会議を開催した。その結果、満鉄、朝鮮窒素工業(わが国の日本窒素工業の子会社)の 2 社が工業化を推進することになった。

満鉄の計画は以下のものであった。

満鉄の工業化計画

原料炭 撫順大山炭	21000t/y
水素用コークス	16000t/y
ボイラ用石炭	25400t/y
電力	20000 k W

製品

航空用揮発油	3400 k L/y
自動車用揮発油	5130 k L/y
軽油	2700 k L/y
重油	1090 k L/y

プロセスは微粉石炭と液化油の重質分および触媒を空塔へ導入し、生成物を蒸留し、残渣は石炭との混合する溶剤に用い、留出分はさらに水素化処理するものであった。

朝鮮窒素工業の現地の阿吾地炭を用い自動車用揮発油 50000kL/y を目標とした。後述するが、複雑な反応塔を用いたために予期した成果は得られなかった。

触媒 触媒は Bergius 法において酸化鉄が良しとされていたが、海軍の研究により塩化亜鉛を用いると脱水反応を促進し反応条件の緩和が可能となったので工業化は当初塩化亜鉛触媒を用いることになった。後に述べるが、連続装置では塩化物による材料の腐食、塩化亜鉛の製造時に金属亜鉛

を塩酸に溶かしアンモニアで過剰の塩酸を中和して用いたため、塩化アンモニウムの混入が避けられず、それが液化反応中に析出するなどの諸問題が生じた。さらに錫化合物の有用性が認められたが、塩化錫を用いると塩化亜鉛同様の問題が生じる。その後、酸化鉄と硫黄の混合触媒および石炭に in-situ で担持した FeS が連続試験では触媒として用いられた。

二次水素化処理ではモリブデン、タングステン単独またはニッケルを添加したものが用いられ、担体としては酸性白土を用いていた。原料に硫黄分を含むので、硫化物を用いていた。これら海軍に関する記述は断片的でまとめ難いので以下に、実際に工場建設を行ったケースについて記す。

3. 1. 朝鮮人造石油の石炭液化

日本窒素肥料株式会社(後のチッソおよび旭化成)は創業 30 周年(1935 年)の事業として国のために役立つ事業として石炭液化の工業化を目指し、朝鮮の満州の国境付近の阿吾地(アオジ)の石炭を用いて合成石油を製造することを計画した。次の表は宗像による現地の液化の進捗状況を示したものである[4、5]。

表1 石炭液化阿吾地工場操業年表

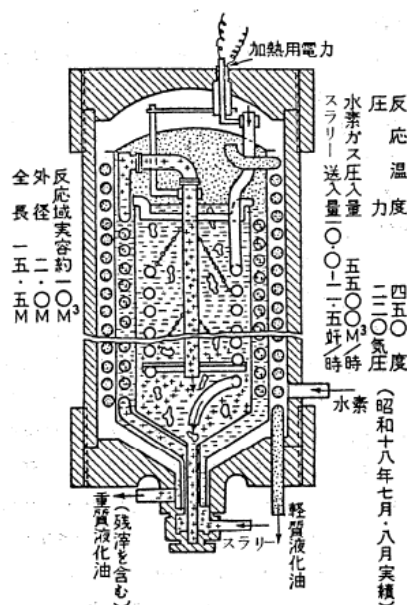
昭和11~12年	日本窒素肥料会社創立30周年記念事業として企画。 工場長工藤宏規主宰の下に設計・発注・建設する。
13	酸素工場操業を開始 張鼓峯事変(国境紛争)勃発,工場は軍事基地となり大混乱 水素工場操業を開始。 反応筒にタール重質油を送入し運転を開始する。
14	反応筒にペースト送入。コークス化閉塞惹起(発熱過剰と説明)。鋼管の腐蝕発生(触媒の含む塩化物の分解生成物の影響と睨む)。電熱加熱器の短絡による短絡電流に基づく過熱によるコークス化。絶縁碍子の改良に着手。
15	触媒の電導性に不審を抱き触媒の探究。 まず塩化鉄系で試験,次いで高分子物質を膨潤する作用のあるロダン塩に着目し,遂に硫黄粉末と泥状水酸化鉄混合物触媒を発明。絶縁碍子を改良して三重鍔付型を採用。
16	ガス発生炉による製鉄実験。 海軍の指令により,石炭液化を中止し,メタノール合成に転換するに決す。工藤工場長辞任。転換の過渡期に海軍案液化法を実験する。野口社長病氣のため引退。大島博士社長となる。
17	酸素製造安定す。ガス発生炉の安定運転を維持する。ガスの安定供給を受け,液化反応筒の運転が軌道に乗る。反応筒の運転日数の増加に伴い,反応筒の整備の強化が求められる。反応筒の構造材質の改善が求められる。加熱器に耐熱特殊鋼の要求。
18	大島社長が白石社長に交代。海軍案反応筒据付完了。実験運転を始めたが,修理のため休転を繰返す。その修理休転の期間に耐熱鋼 HCM 5 加熱器装備の阿吾地式反応筒が運転され,予想以上の好成績をあげた。メタノール合成,好調に開始。
19~20	メタノール生産極めて好調。白石社長は御所社長と交代。 ソ連軍の侵入(20.8.9)工場を放棄して撤退。

↑ 反応筒の改良に尽力
↑ 水素ガス供給不安定
↑ 酸素不足

この計画の特徴は、一次液化反応塔の構造にあった、試験規模の反応塔(内径 30 ~ 40cm 程度)の大きさならば液化に必要な高温の 450 °C 水素圧 200 気圧に耐える材料の選定は当時でも可能であり、実際には大砲の砲身が使われていた。しかし、工業規模を目指すにはさらに大きな塔径が必要でこの大きさになると、適切な材料が得られないことに鑑み、耐圧容器を高温にさらさないような内熱式の反応塔を用いたことにある。おそらく、アンモニア製造設備から得たアイデアであろうと思われる。その構造を図に示す。

当時も、現在と同様に固・液相、さらに気相の 3 相が存在する石炭液化においては塔の内部に機器を設置する考えは無謀と多くの反対があったようである。この反応塔は

塔の外径 2 m。長さ 15 m 内径は 1.76 m で



あり、液化反応の起こる中心部の温度が

450 °Cのとき外筒の温度は 200 °Cを超えないように内部で断熱されていた。さらに、塔の内部には 2 重の内塔があり外側の内筒に鋼管製の蛇管が巻きつけられ液化生成物が流出するようになっており、内側の内筒にも蛇管が巻き付けられその中を原料の石炭ペーストが通る構造であった。さらにその内側が反応室で 10 m³の容積がありここに電流を流す鋼管製の加熱コイルがあり内側を水素が流れ、底部から反応室に導入される構造になっていた。石炭ペーストは反応室の下部へ導入され水素と混合され反応し、上部から内側の内塔と外側の内筒の間から下部へ流れ出る。このような複雑な構造であり、運転は必ずしも順調に行われなかった。最大の問題は、ペーストのコークス化が起こったことであった。加熱用コイルは碇子によって懸垂されており、碇子の構造を変更し解決した。ここで触媒には海軍により見出された塩化亜鉛を用いていたことによる腐食の問題が生じた。当時日本窒素から派遣されていた宗像英二氏らはベンベルグの開発を行っていた経験から、触媒の探索を独自に行い鉄化合物のロダン鉄 (FeSCN · H₂O) が優れた触媒になることを見出した。しかし、この化合物が反応温度では分解されて硫化鉄が生成しているとの仮説の基づき、硫化鉄の活性を調べたが、既

存の硫化鉄には活性が無く、水酸化鉄と硫黄の混合物を石炭に混合すると反応条件下で硫化鉄が生成し活性を示すことを見出した。ここで、ドイツの液化における酸化鉄 (赤泥) が活性を示したと先に記したが、ドイツの石炭中には硫黄分が多く含まれており、阿吾地の石炭には硫黄分が少なかったことが、硫黄を添加したときに活性が発揮されたことにある。

このとき用いた石炭は朝鮮阿吾地炭 (褐炭に分類される) その分析値は以下のとおりであった。 水分 : 20%、揮発分 : 38%、固定炭素 : 35%、灰分 : 7% ; 元素分析値 dry base H : 5.2%、C : 68.5%、O : 16.0%、S : 0.4%、N : 1.1%)

石炭と重質油 1:1.5 の混合ペースト送入手量 10~11.5 kL/h、反応温度 440~450 °C、全圧 220 気圧で行われた。結果は以下に示すが、炭素基準の石炭の転化率は 72%と計算された。このときの水素の純度は 87%と低かったことがコークの生成が多いことと関係しているものと考えられる。しかし当時の石炭液化としてはきわめて優れた成果であったと思われる。

残念ながら、海軍の指示により石炭液化は中断され、メタノール合成に装置は転換されることになった。

石炭液化 (原料—生成物の重量関係)

石炭・重質油 100.0		触媒 1.7			水素 2.3					
104.0		104.0			104.0					
水 8.5	ガス 9.5			ベンゼン 1.6	油 72.5			コークス 11.9		
	C _n H _{2n+2} (n=1.4) 5.7	CO ₂ 1.4	CO 0.9		揮発油 2.3	軽油 23.8	重質油 46.4	炭分 6.7	灰分 5.2	
	その他 1.5									

3.2. 満鉄における石炭液化の研究

第2次世界大戦前、中を通じて石炭液化触媒の学術報告が得られるのは、満鉄中央試験所における報告のみである。昭和6年(1931)満鉄中央試験所阿部良之助氏を中心とするグループから、“撫順炭液化に関する接触剤の研究”として第1報から1941年の第13報までの一連の研究報告[6]、ならびに“石炭熱反応と高压水素添加作用について”第1報から1942年の同第16報までの報告[7]が見られる。現在の水準から見れば内容的には問題もあるが、機器分析は写真法によるX線回折ぐらいしかない時代としては膨大な分析を行っていることに先人苦勞を知り、改めて敬意を表す次第である。これらの連名の著者の中には触媒学会に極めて関係の深かった森川清氏の名前も見られる。一連の論文には石炭の元素分析値が示されていないが、森川氏の記録によるとC:78.2%、H:5.5%、N:1.29%、O:14.5%、S:0.5%であった。

先にも記したが、満鉄は撫順の炭鉱も経営していたので、そこから産出する石炭の液化を基礎研究として独自に検討している。また、海軍が関与してからは海軍触媒の検討を行っている。撫順炭鉱は露天掘りで表土に頁岩(けつがん)層があり、頁岩の乾留によって得られるシェール油の利用も行っている。

第1報から7報までは酸化鉄系の触媒を中心に検討している、なぜか、ここでは石炭を分散させる溶剤として、流動パラフィンを用いている。また、撫順炭は硫黄分の少ない石炭であるので、酸化鉄のみでは顕著な触媒作用を発揮できず、現在から見ると、いささか奇妙な記述も見られる。酸化鉄とし

ては Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO を用いて検討した。流動パラフィンのみを用いた空試験と石炭を加えたときの差を蒸留試験から検討したが、触媒酸化物間に差も無く、特に鉄の酸化物が触媒活性を発揮するという結果は得られなかった。反応後の触媒をX線解析により分析し、 Fe_2O_3 を出発物質したとき 400°C 、 75kg cm^{-1} 水素初圧のとき $\alpha\text{-Fe}$ と Fe_3O_4 の混合物からなり、 400°C で60min保持すると $\alpha\text{-Fe}$ の強度が増加することを見出している、 Fe_3O_4 を出発原料に用いると、 400°C 到達時点では Fe_3O_4 のままであったが、90min後には $\alpha\text{-Fe}$ のみの回折線が見られ、 FeO を用いたとき 400°C 到達時には $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3O_4 、 FeO の回折線が見られ、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3O_4 の回折線が強く、 FeO は弱いことを認めた。

次の第8報は1938年に公表され、1936年に海軍方式で液化を行うことになり、改めて各種金属塩の触媒活性の試験を行った。今回は石炭の低温乾留タールを分散媒体に用いて試験を行っており、現在の石炭液化に関する研究から見ても極めて妥当な結果が得られている。海軍の触媒は塩化錫であったので、次の触媒の検討を行った。Mg, Fe, Zn, Co, Ni, Cu, Snなどの塩化物V, Mn, Co, Fe, Mo, Wの酸化物およびMoの硫化物を選んだ。これらの中で、 CoCl_2 、 Cu_2Cl_2 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 MoO_3 、 MoS_2 、 SnCl_2 などが良好な触媒活性をしめしたが、 FeCl_2 は高い活性を示さなかった。

さらに塩化物について検討し、原子番号27のCo、28のNi、29のCu、30のZnがすぐれ、42のMo、50のSnが著しく高い触媒作用を示すことが報告されている。

この間に、連続試験装置が運転され、石炭

液化油が試験に用いることができるようになり、新しい触媒が開発された。石炭液化反応と触媒の関係について、重要な知見が得られ、触媒の固体石炭中での分散がキーであることを理解するに至った。このような観点から、海軍触媒を凌ぐ鉄系触媒が独自に開発された。組成調製法が秘匿されている 1200 番触媒と称される触媒は森川氏による石油学会誌の記録によると次のような処方である [5]。撫順炭を水中で微粉碎し（これは空气中で粉碎すると表面が酸化されペーストが粘濁になり操作性が著しく悪くなるためであった）、ここへ FeSO_4 を溶かし Na_2S の水溶液を加え FeS を高濃度で

石炭微粒子に付着させたものである。ここで生成する Na_2SO_4 は水洗により除去した。（これら触媒原料も FeSO_4 はくず鉄と硫酸、 Na_2S は Na_2SO_4 を石炭コークスにより還元してそれぞれ調製したとのことである。）
すべての石炭に触媒付着処理し、液化するのでは大変手間がかかるので触媒付着（担持）量を大きくした(10wt%)石炭1部と粉碎石炭9部を媒体とよく混合し液化反応に供した。触媒金属として 0.25wt%の混合で十分な性能を発揮し、1wt%では石油エーテル可溶分 78%にまで達することを認めた。少し見にくいだが、表のコピーを以下に示す。

第 2 表 触媒量 0.5% 及び 1.0% 両者の比較
共通なる実験条件： 石炭 無水炭として 50.0g 媒体 無水液化重油 50.0g ベースト製造方法
1/10 別途調製固体法触媒 1200 番 豫熱時間約 180 分 反応温度 435 ± 3°C
反応時間 60 分 水素初圧 (20°C) 100 kg/cm²

番號	触媒量 對石炭 %	試料中の 含水量 g	終 壓 kg/cm ²	壓力降下 kg/cm ²	生成物抽出量%		生成物外状
					ベン ゾール	石 油 エー テル	
Y 86	0.0	8	87	13	—	—	{未反応固形状 45g 及び液状物 55g の 2 層に別る
Y 70	0.5	8	74	26	92.7	71.2	{完全液化、生成物 99g、油質は重く粘稠 なるも器底に触媒並に灰分を沈降す
Y 82	1.0	11.9	70	30	96.3	76.9	{完全液化、生成物 99g、流動性の黒褐色 油にして静置すれば灰分沈降す

ここまでの報告では、定性的な表現が多いが、“石炭熱反応と高压水素添加作用について”の一連の報告[7]ではより定量的な記述になっている。第1報から3報までは接触剤の研究とおおむね重複するところが多い。第4報で、他の反応条件を一定にし、200 °C/hの昇温速度で加熱し、200°Cから425°Cに到達した時点で反応を止め、生成物、水素吸収量などを検討した。425 °C到達時の水素吸収量を SnCl_2 2%添加時と無触媒を比較すると、触媒添加時には10倍に増加し、石炭はほとんど液化したのに対して無触媒ではコークス化が起こり石油エーテル可溶分

も15%と触媒添加時の67%に比較して著しく低かった。 ZnCl_2 、 CuCl_2 などについて同様の検討を行った結果を述べている。

1940年の第9報において、石炭構造についてほぼ現在知られている概念が述べられている。“石炭の固体構造が極めて高分子量の架橋構造ではなく、比較的小さな分子量のユニットが物理的な力---ファンデア・ワールス力、水素結合-----などによって凝集体を構成している。これが最初に熱的な反応によって解重合し（一次過程）、比較的小さなユニットに分解される。ついで、さらに熱分解、水素化（この時点では水素化分解の

概念は示されていない)、脱酸素反応などが起こり液体が生成する”。もし、媒体油に可溶性触媒を用いれば固体の石炭と触媒の接触が良好になり、可溶化がより促進されると考え、ステアリン酸金属塩の触媒作用を検討した。触媒を可溶化するために、塩化物を用いるときは水を加えていたが、反応容器の腐食の問題があったが、ステアリン酸塩ではこの問題も解決できる利点を指摘している。Cu, Zn, Sn, Fe, Co, Ni, Pb, Mg, Crなどの塩を用いた。媒体油なし石炭と触媒のみと石炭—媒体油ペーストの液化の比較を行っている。塩化物が最も活性であった Sn はステアリン酸塩としても石炭単独の液化では最も活性を示し、他の金属の活性は低かった。媒体油と石炭のペーストの液化では Ni が最も高い活性を示し、Co, Fe などのステアリン酸塩も活性を示したが、Cu, Pb, Cr, Mg は石炭単独、ペーストいずれにおいても活性は低かった。Sn は液化の一次過程、水素化にも活性を示すが、Ni は液化の一次過程に活性を示さないためにこのような結果が得られたと考察している。このような観点から、Cu, Ni 二元触媒を提案し、一次液化過程 (Cu) と水素化 (Ni) に有効で、石炭単独に対して Sn より活性なことを示した。このことから、塩化物触媒を用いたときに水の添加が不可欠であったのは、塩化物を溶解させ触媒の分散を良好ならしめたことにあると結論した

ついで工業化に最適と考えられる 1200 番触媒を用いた液化の反応諸条件：触媒量、反応温度、水素初圧、石炭/媒体油比などを検討し、本触媒は工業的使用しうる触媒として最適なことを報告した。第14報では、炭種、媒体油、触媒の關係に

ついて検討した結果を報告し、SnCl₂は極めて高い触媒活性を炭種、媒体油の種類によらず発揮した。石炭化度の低い石炭に対しては媒体油の影響は少ないが石炭化度の高い石炭になると媒体油の効果は大きくなる。石炭化度の低い石炭では触媒の効果はより重要になることを認めている。これらのことから、低度瀝青炭(亜瀝青炭)が石炭液化の最適原料と結論している。この知見は第二次石油危機後NEDOを中心に1982から1998年にかけて行われた石炭液化のパイロットプラント関連の研究成果からも確認されたもので、困難な状況下でこのような貴重な結論を得ていることは驚嘆すべきである。

満鉄における40日間の連続運転の試験成績は次のようであった：

反応基 0.95(D) m x 15.2(L) m, 反応温度 400-420°C, 圧力 200 kg cm⁻²
(反応塔の径は外径と推察される)

石炭/媒体油=40/60

期間中の石炭送分量 5700 t, 洗炭後 触媒担持炭を含め 4200 t, 媒体油低温タール1000 kL 触媒 FeS 石炭に対し 1wt% 液化収量 ナフサ <220 °C 392 kL, 中油 220~320 °C 1010 kL, 重油 320 °C < 2360 kL, 残渣油 3200 kL, これから、2300 kLの油がコーカーから回収される (合計6920 kL)

油の比重はナフサが0.86、中油および重油は0.97および0.99であるのでざっと計算すると物質収支が100%を超える (生成物には液体以外にガス：炭化水素およびCO₂、CO、水がある)

ペースト調製には液化油の沸点320 °C以上を用いることになっているが実際には低温

タールを、ここに記した以上に使用したものと推察される(森川氏による)。

一次液化油はMo-Ni/Al₂O₃系の触媒を用いて精製されている。

結言

朝鮮人造石油、満鉄の2社は海軍の技術を基にZnCl₂触媒を用いて石炭液化の工業化に取り組んだ。

期せずして、両者ともに塩化物を触媒に用いることによる装置腐食などの問題に直面し、最終的にはFeSの形態になる触媒をそれぞれが独自に開発した。なお、現在ではFeSの活性形態は純粋なFeSではなくFe_{1-x}Sなる不定比化合物であることが理解されている。

文献

1. J. H. Shinn Fuel 63, 1187 (1984)
2. Donath E.E., History of Catalysis in Coal Liquefaction, in "Catalysis Science and Technology Vol. 3" Eds. Anderson J. R. Boudart M. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1982
3. 三井啓策 燃料協会誌 54, 846 (1975)
3. 宗像英二 燃料協会誌 55, 820 (1976)
4. 宗像英二 燃料協会誌 63, 90 (1984)
5. 森川清 石油学会誌 18, 377 (1975)
6. 阿部良之助 工業化学雑誌 34, 1297, 1303, 1307 (1931), 35, 29, 32, 38, 1015 (1932)
- 6b 阿部良之助, 藤川博康, 角谷忠次郎, 岡村保, 杉山邦一 工業化学雑誌、41, 862,

864 (1938)

6c 阿部良之助, 森川清, 金井千春, 石川三郎 工業化学雑誌 44, 308 (1941)

6d 森川清, 岡村保, 木野文一, 金井千春, 佐藤福三, 阿部良之助 工業化学雑誌 44, 424, 427, 430 (1941)

7. 阿部良之助, 藤川重雄, 杉山邦一 工業化学雑誌 35, 1251, 1257 (1932) 36, 1466 (1933)

7b. 森川清, 岡村保, 阿部良之助 工業化学雑誌 41, 884 (1938)

7c 森川清, 山形一男, 阿部良之助 工業化学雑誌 41, 887 (1938)

7d. 阿部良之助, 杉山邦一, 定野寿夫, 坂東政男 工業化学雑誌 43, 931, 932 (1940)

7e. 阿部良之助, 藤川博康, 角谷忠次郎, 岡村保, 杉山邦一 工業化学雑誌 41. 862, 864 (1938)

7f. 石川三郎, 山形一男, 森川清, 阿部良之助 44, 383 (1941)

7g. 森川清, 岡村保, 木野文一, 金井千春, 佐藤福三, 阿部良之助 44, 424, 427, 430 (1941)

7h. 佐藤福三, 森川清, 阿部良之助, 岡村保, 小田憲三 45, 892, 895, 898 (1942)

あとがき

これらの研究は宗像英二氏、阿部良之助氏の強力なリーダーシップの下に成功したものと推察される。両氏の経歴を以下に簡単に示した。工業化学雑誌、燃料協会誌はJ-STAGE ([//www.jsatge.jst.go.jp](http://www.jsatge.jst.go.jp))により全文が公開されている。

宗像英二氏 1908年生 東京帝国大学工学部応用化学科卒業 日本窒素の関連会社 日本ベンベル

グ絹糸入社 著書「道は歩いた後ろにある」東京化学同人 1986,

本書は同氏の経験を通じて研究開発に何が必要かを述べたもので、研究は個人の独創的な発想に基づくものであり、開発は組織として行うものであるなど、今も有用な考えを表しておられる。終戦に伴い苦難ののち帰国後旭化成にてベンベルグのピスコース法にない特徴を利用した工業化に成功され、旭化成の役員も務められた。後原子力研究所所長などの要職も歴任。

阿部良之介氏 1897年生 京都帝国大学工学部工業化学科卒業、卒業後大学院に残り研究を続けられた。液体燃料に関する研究で学位取得 1928年満鉄に入社、同社の石炭液化の基礎研究から連続試験までを指導実施。

著書 石炭液化工業の諸問題 中央公論社 1938
石炭液化工業に関する諸問題に対する鋭い洞察
(直接液化、間接液化 (FT 法) 低温乾留タールの

取得の一体化工場の建設の必要性) と満州の各炭鉱から産出する石炭の性状を液化との適正から論じた。

招かれざる国賓 植民地帝国人物叢書 48巻 ゆまに書房 2011 (1949年刊行の復刻版)

1973,1978年の2度のオイル危機を契機にわが国はエネルギー政策を見直す必要に迫られ、1980年に特殊法人として新エネルギー総合開発機構(現在の新エネルギー・産業技術振興機構—NEDO)が創設され。その主導の下にサンシャイン計画の一環として、豪州褐炭の液化(BCL 法 50t/日 豪州 Victoria 州) および瀝青炭液化 (NEDOL 法 150t/日 茨城県鹿島) のパイロットプラントが建設された。いずれも鉄系の触媒を一次液化に利用した。これらの結果については多くの文献が入手可能であるので、今回は省いた。