石炭直接液化反応における

鉄 鉱 石 の 触 媒 性 能^{*1}

—1981.7.7 受理—

山形大学^{*2} 森田 穰^{*3}, 池添 光則, 橋本 孝雄
佐藤志美雄, 今泉 武男^{*4}, 二瓶 裕之^{*5}

1. 緒 言

石炭直接液化の工業化に際しては、解決すべき問題点が種々ある。中でも触媒開発が特に重要であり、これまでに様々な方向からその探索がなされている^{1)~10)}。石炭直接液化用触媒を使用形態で大きく分類すると再生利用と使い捨て触媒が考えられる。本報告では、後者の使用法にかなう使い捨て可能、即ちディスポーザブル触媒の探索を目的とした。この種の触媒の備えるべき性能は、モリブデンなど高価な触媒と同等の高い活性を有し、短時間反応が可能で生成油が軽沸点留分に富み、かつ安価で大量に入手可能ことが望まれる。従来、ディスポーザブル触媒としては鉄系化合物に関する報告が多く、たとえば第2次世界大戦中、ドイツではアルミニウム製造の際、副生する赤泥、沼鉄鉱、硫酸鉄などを実用触媒として用いたことがある¹¹⁾。

著者らも、このような観点にたち、これまで鉄系触媒について検討を行ってきたが、現段階では鉄鉱石が最も有望な液化用ディスポーザブル触媒と考えられる¹²⁾¹³⁾。そこで、種々の鉄鉱石を用い、それらの触媒

性能について検討したので以下に報告する。なお、鉄鉱石を触媒として用いた場合、これは反応後、未反応炭、灰分、および液状物質とともに系外に取り出されるのでその固液混合物を蒸留し油分を除いたのち残渣を乾留し、さらにそのコーライトを製鉄用高炉に粘結剤を兼ねて投入するか、水素発生炉に投入して灰分とともに排出する後処理法が考えられる。

2. 実 験

2.1 試 料

実験に用いた石炭はおもに太平洋炭であり、鉄鉱石—硫黄の触媒活性については南大夕張炭もあわせて使用した。また、高圧示差熱分析ではブキットアッサム炭を使用した。石炭はボールミルにより 100 mesh 以下に粉碎し、乾燥後デシケーターに保存し使用した。Table 1 にその工業分析値および元素分析値を示した。石炭ペースト用混和油としては水素添加脱晶アントラセン油を使用した。この調製法は前報¹⁴⁾と同様である。その元素分析値は C : 91.1~92.6%, H : 5.89~6.10%, H/C : 0.78~0.79 (—) であった。

検討した鉄鉱石は以下の通りである。

Table 1 Analyses of coals

Coal	Proximate analysis (wt%)				Ultimate analysis (d. a. f., wt%)			
	Moisture	Fixed carbon	Volatile matter	Ash	C	H	N	O*
Taiheiyo	5.6	35.5	47.5	11.4	77.8	5.7	1.0	15.5
Minamiohyubari	2.0	57.7	39.1	1.2	87.1	6.2	1.6	5.1
Bukit Asam	10.5	42.6	45.3	1.6	72.0	5.2	0.8	22.0

* By difference

^{*1}第17回石炭科学会議にて一部講演

^{*2}工学部化学工学科 山形県米沢市城南4

^{*3}森田化学研究所 千葉県八千代市村上3551番地

^{*4}三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2三菱ビル

^{*5}三井造船株式会社千葉研究所 千葉県市原市八幡海岸通1

Table 2 Analyses of iron ores and red mud

Ore		Analytical value (%)								Color tone	Producing country
		Total Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Com- bined water		
MBR ^{a)}	(H)	68.1	0.43	0.62	0.31	0.05	0.09	—	0.57	B	Brazil
Iscor	(H)	65.3	0.21	3.19	1.59	0.08	0.03	—	1.16	R B	South Africa (Repot)
Mt. Newman	(H)	61.0	0.18	6.07	2.83	0.03	0.04	—	2.50	R B	Australia
Savage River	(H)	66.8	—	2.00	0.50	—	—	0.5	1.00	B	Australia (Tasmania)
Hamersley	(H)	61.2	0.28	5.04	3.30	0.10	0.08	—	3.02	R B	Australia
Dempo	(L)	59.9	0.28	1.18	2.50	0.04	0.07	—	7.11	B R	India
Goa	(L)	59.1	0.18	1.93	3.39	0.03	3.39	—	5.95	B R	India
Robe River	(L)	56.1	0.21	5.34	2.65	0.11	0.10	—	8.05	L B	Australia
Marcona ^{b)}	(M)	69.7	—	1.50	0.30	—	—	—	1.73	B	Peru
Taharoa	(M)	56.0	—	—	—	—	—	7.0	—	B	New Zealand
Red mud		45.0 ^{c)}	—	12.0	18.0	2.0	—	7.0	—	R B	

a) Containing a little metallic luster.

b) Received as pellet.

c) As Fe₂O₃.

H: Hematite, L: Limonite, M: Magnetite, B: Black, RB: Reddish brown, BR: Brown, LB: Light brown

MBR 鉄鉱石 (赤鉄鉱, ブラジル産)

Iscor 鉄鉱石 (赤鉄鉱, 南アフリカ産)

Mt. Newman 鉄鉱石 (赤鉄鉱, オーストラリア産)

Savage River 鉄鉱石 (赤鉄鉱, オーストラリア産)

Hamersley 鉄鉱石 (赤鉄鉱, オーストラリア産)

Dempo 鉄鉱石 (褐鉄鉱, インド産)

Goa 鉄鉱石 (褐鉄鉱, インド産)

Robe River 鉄鉱石 (褐鉄鉱, オーストラリア産)

Marcona 鉄鉱石 (磁鉄鉱, ペルー産)

Taharoa 鉄鉱石 (砂鉄, ニュージーランド産)

鉄鉱石の触媒性能評価のため, 従来から諸家により検討されてきた赤泥-硫黄触媒についても実験を行った。鉄鉱石, 赤泥はいずれも200 mesh以下に粉碎し, 乾燥後デシケーターに保存し使用した。鉄鉱石および赤泥の分析値を Table 2 に示す。なお以下の記述では, 鉄鉱石名は単に MBR, Iscor などと記す。

2.2 装置および実験方法

液化実験は 500cc と 200cc の 2 基の回分型振盪式オートクレーブによって行った。液化生成物の蒸留試験により液化特性を検討する場合には, 比較的多量の試料を必要とするので 500cc オートクレーブを, それ以外では 200cc オートクレーブを用いた。500cc, 200cc いずれのオートクレーブも, ほぼ同じ振盪角度±15度, 振盪数 30回/分で振盪した。また攪拌球として前者では径18.7mm, 後者では径11.0mmの鋼球を2個

それぞれ用いた。実験操作の概略は以下の通りである。石炭ペースト (200cc オートクレーブの場合: 石炭 9.0g, 混和油 21.0g, 触媒所定量。500cc オートクレーブの場合: 石炭 15.0g, 混和油 35.0g, 触媒所定量) を反応器に仕込み, 水素初圧 10.1MPa (以下すべてゲージ圧) とし, 振盪しながら約 6.5°C/min の昇温速度で反応器を加熱し, 設定温度到達後一定時間 (以後これを見掛け反応時間: NRT と称す) 反応させ, その後 200°C まで振盪しながら自然冷却した。室温まで冷却後ガスを抜き取り, ガスクロマトグラフィーによりガス組成を分析し, 液状内容物は n-ヘキサンおよびベンゼン抽出を行い, さらに OBIS (有機ベンゼン不溶分) および触媒+灰分の量を求めるためにベンゼン抽出残渣の焼成も行い, ガス分 (X_{Gas}), オイル分 (X_{Oil}), アスファルテン分 (X_{Asph.}) および OBIS (X_{OBIS}) の各組成を定量分析し, 各組成を純炭単位重量当りで示した。また, 生成物の蒸留試験は ASTM-D1160 (原油減圧蒸留法) に準拠し, 10mmHg で減圧蒸留した。なお, 触媒添加量は仕込み石炭に対する重量比 (g-cata/g-coal) で表わした。

3. 結果および考察

3.1 鉄鉱石-硫黄の触媒活性

鉄系化合物に硫黄を添加した場合, 化合物そのもののそれより触媒性能が向上すること¹⁵⁾ が知られている。そこで, 鉄鉱石に硫黄を添加した系を用い, 比較

Table 3 Catalytic activities of various iron ores-S and red mud-S

Catalyst	$X_{Conv.}^{a)}$	Composition (-)			
		X_{Gas}	X_{Oil}	$X_{Asph.}$	X_{OBIS}
None	0.761	0.072	0.501	0.188	0.239
MBR-S	0.854	0.081	0.635	0.138	0.146
Iscor-S	0.885	0.026	0.677	0.182	0.115
Mt. Newman-S	0.880	0.076	0.729	0.075	0.120
Savage River-S	0.885	0.108	0.704	0.073	0.115
Hamersley-S	0.898	0.141	0.668	0.089	0.102
Dempo-S	0.877	0.020	0.679	0.178	0.123
Goa-S	0.878	0.017	0.694	0.167	0.122
Robe River-S	0.918	0.044	0.798	0.076	0.082
Marcona-S	0.862	0.048	0.739	0.075	0.138
Taharoa-S	0.841	0.108	0.657	0.076	0.159
Red mud-S	0.930	0.041	0.689	0.200	0.070

a) $X_{Conv.} = 1 - X_{OBIS}$

Each 0.05 wt ratio of iron ore and sulfur added to the coal Coal: Taiheiyo, React. temp.: 420°C, NRT: 10 min

Table 4 Catalytic activities of various iron ores-S and red mud-S

Catalyst	$X_{Conv.}$	Composition (-)		
		$(X_{Gas} + X_{Oil})$	$X_{Asph.}$	X_{OBIS}
None	0.510	0	0.510	0.490
MBR-S	0.783	0.496	0.314	0.217
Savage River-S	0.730	0.386	0.344	0.270
Robe River-S	0.717	0.377	0.340	0.283
Taharoa-S	0.767	0.331	0.436	0.233
Marcona-S	0.765	0.280	0.485	0.235
Red mud-S	0.758	0.449	0.309	0.242

Each 0.017 wt ratio of iron ore and sulfur added to the coal Coal: Minamiohyubari, React. temp.: 410°C, NRT: 10 min

的炭化度の小さい太平洋炭の液化実験を行い、その液化特性からこの系の活性を検討した。その結果を赤泥-硫黄触媒の場合とともに Table 3 に示した。なお、触媒性能の比較では、 X_{Oil} の値がより大きくかつより小さい X_{OBIS} , X_{Gas} を示すものを性能の良好な触媒と定義した。Table 3 によれば、いずれの鉄鉱石とも無触媒の場合に比較して転化率が10%以上向上し、かつこの液化条件では全体的にみた場合 赤泥-硫黄触媒と同程度、あるいは Robe River-硫黄触媒の場合にはそれ以上の性能を示すことがわかる。また、太平洋炭よりも炭化度が高い南大夕張炭を用いて液化実験を行った結果を Table 4 に示す。これによれば、鉄鉱石-硫

Fig. 1 Liquefaction course of Taiheiyo coal in the absence of catalyst and in the presence of red mud-S catalyst with nominal reaction time (NRT) at reaction temperature 420°C and initial hydrogen pressure 10.1 MPa, where red mud and S in the catalyst are [contained at weight ratio of 0.05 to the coal

黄系を用いた場合の転化率は赤泥-硫黄触媒の場合のそれと同程度であり、炭化度の異なる石炭の液化においても、その触媒性能は赤泥-硫黄触媒に匹敵するものと考えられる。

Figs. 1, 2 にはそれぞれ無触媒、赤泥-硫黄触媒の場合と赤鉄鉱である MBR, Iscor, 褐鉄鉱である Goa,

Fig. 2 Liquefaction course of Taiheiyo coal in the presence of various iron ore-S [with nominal reaction time (NRT) at reaction temperature 420°C and initial hydrogen pressure 10.1 MPa, where the ores and S are contained at the same weight ratio as on Fig. 1

Dempo におおの硫黄を添加した場合のNRTに対する液化特性を示した。なお、Fig. 2 の各図中には比較のため、同じ条件下で赤泥-硫黄触媒を用いた場合のオイル分率を点線で示した。これらの結果によれば、いずれの場合も NRT の比較的小さい 30min 以内で OBIS 分率は 0.1 以下と比較的小さく、また褐鉄鉱の Goa-および Dempo- 硫黄の場合は赤泥-硫黄触媒に比較して若干高いオイル分率を示している。

Fig. 3 は MBR, Iscor および Goa に硫黄を添加した場合について、NRT 0 min で反応温度を種々変えて得た液化特性の結果である。これによれば、いずれの場合にも反応温度が高くなるに従い明らかに石炭の分解が進行している。この内、比較的高い反応温度域 430~450°C ではコークスと思われる固形残渣も認められなかった上に、Table 3 から解かるようにアスファルテン分率の小さいオイル分に富む液化生成物が得られることを示している。

以上の結果から、鉄鉱石-硫黄は赤泥-硫黄触媒を用

いた場合と同程度の液化特性および触媒性能を示すことが明らかになった。

3.2 液化生成物の蒸留試験

3.2.1 液化生成物の蒸留特性

石炭として太平洋炭を、触媒として鉄鉱石-硫黄を用いて液化実験を行った場合の液化生成物の蒸留特性について検討した。液化生成物は混和油そのものないしはそれからの生成物を含むので、液化生成物の蒸留特性を検討する場合には、混和油のそれもあらかじめ知っておく必要がある。Fig. 4 に混和油の蒸留曲線を示す。ここで、図中、横軸は水分を除いた液化生成物の体積に対する留出物の体積比 (V/V) を、縦軸は留出温度を示す。Figs. 5, 6 はそれぞれ NRT または反応温度をパラメータにとり、Iscor および Goa を用いて得られた液化生成物の蒸留曲線の一例である。それらによると、NRT の増大および反応温度が高くなるに従い、蒸留曲線は全体的に右側へ移動する傾向があり、生成物の軽質化が進行することを示している。

3.2.2 反応生成物分布

Fig. 3 Effect of reaction temperature on product distribution with iron ore-S as catalysts at nominal reaction time (NRT) 0 min and initial hydrogen pressure 10.1 MPa, where the ores and S are contained at the same weight ratio as on Fig. 1 (Coal: Taiheiyo)

Fig. 4 Distillation of hydrogenated and decrystallized anthracene oil

Fig. 5 Distillation of liquefaction products from Taiheiyō coal in the presence of Iscor ore-S and Goa ore-S catalysts with nominal reaction time (NRT) at reaction temperature 420°C and initial hydrogen pressure 10.1 MPa, where the ores and S are contained at the same weight ratio as on Fig. 1

Fig. 6 Distillation of liquefaction products of Taiheiyō coal in the presence of Iscor ore-S and Goa ore-S catalysts with reaction temperature at nominal reaction time (NRT) 0 min and initial hydrogen pressure 10.1 MPa, where the ores and S are contained at the same weight ratio as on Fig. 1

石炭として太平洋炭を用い鉄鉱石-硫黄および赤泥-硫黄触媒の触媒性能を蒸留試験により得られる反応生成物の分布から比較検討した。以下の検討は反応温度 420°C, NRT 10min の一定条件で行ったものであり、

反応生成物分布は純炭基準で示す。結果の一例を Fig. 7 に示した。ここで成分として IBP (初留)~250°C 留分, 250~330°C 留分, 330~380°C 留分および 380°C 以上の蒸留釜残分の 4 成分に分割し、その量は伊藤ら¹⁰⁾

Fig. 7 Effect of catalyst on component distribution (based on the d.a.f. coal) for Taiheiyo coal liquefaction at initial hydrogen pressure 10.1 MPa

Fig. 8 Effect of reaction temperature on component distribution (based on the d.a.f. coal) for Taiheiyo coal liquefaction under the influence of Goa ore-S catalyst at initial hydrogen pressure 10.1 MPa

が求めたように、蒸留試験取得各成分から混和油の対応する成分量を差し引いた値を純炭換算して求めたものである。Fig.7において、赤泥-硫黄触媒、Iscor-および Goa-硫黄はいずれも転化率が約 0.9 と同程度であり、反応生成物分布もほぼ同様の傾向を示している。また、この条件下ではいずれの場合も沸点 250~330°C の中・軽油留分が最も大きな割合を占めていることがわかる。なお、330~380°C 留分が負の値を示しているが、これはこの成分量の大部分を占める水素添加脱晶アントラセン油が液化進行に伴って軽質化あるいは重縮合することにより、その一部が他の成分へ変化したためか、または共沸混合物の生成によるものと考えられる。このような結果は、伊藤ら¹⁸⁾、吉田ら¹⁹⁾

によるヤルーン炭の液化実験においても認められている。

Fig. 8 に Goa-硫黄系で反応温度を変化させた場合の反応生成物分布を示した。これによると、反応温度の増大とともにガス分、IBP~250°C 留分、250~330°C 留分の増加、未反応炭 (OBIS) の減少する傾向、さらに、沸点 380°C 以上のアスファルテン分に富むと考えられる成分量が反応温度 400°C で極大値を示すことがわかる。

このような蒸留特性によっても、鉄鉱石-硫黄は、現在のところ有望とみられている赤泥-硫黄触媒と同程度あるいはそれ以上の触媒性能を示しており、十分実用触媒として使用できるものと思われる。

Coal: Bukit Asam, Fe/Coal (d. a. f.): 0.60
(weight ratio), S/Fe: 0.75 (atomic ratio),
Reaction temperature: up to 460°C, Initial
hydrogen pressure: 20.3 MPa, Heating rate:
5.0°C/min

Fig. 9 Differential thermograms of hydrogenation of Bukit Asam coal with various iron ores-S and Fe_2O_3 -S catalysts

3.3 触媒の形態変化

石炭水素化分解反応過程における鉄鉱石-硫黄系の作用機構に関する基礎的な知見を得るため、分解または反応に伴う熱的变化を高圧示差熱分析 (DTA) 装置により測定し、またX線回折により触媒の形態変化を追跡した。測定装置および方法は既報¹⁸⁾と同様であり、DTA より得られたピークの前線で試料を DTA 装置からすばやく取り出し、それぞれX線回折によりそれらの物質を同定した。

3.3.1 鉄鉱石-硫黄による石炭の高圧水添反応における DTA

試料炭としてブキットアッサム炭を使用し、鉄鉱石に硫黄を添加した系による高圧水添反応の DTA 曲線の一例を Fig. 9 に示した。また、比較のため無触媒および市販 Fe_2O_3 に硫黄を添加した触媒で得られた DTA 曲線も示した。いずれも S/Fe (原子比)=0.75 として添加した。本実験条件において、無触媒の場合にはピークの発生がほとんど認められないのに対して、上記のものを添加した場合にはピークが発生しており、明らかに触媒添加の影響が認められる。Iscor, Dempo, Goa および Fe_2O_3 にそれぞれ硫黄を添加したものを使用した場合にはいずれも 200°C 付近に 2 つの発熱ピークが見られ、かつ類似の DTA 曲線が得られた。MBR-硫黄についてはやはり前者らと同様の発熱ピークが見られるものの、ピーク温度が高温側にずれ、かつ前者らの場合と比較してやや異なったピーク形状を示している。また、いずれの鉄鉱石-硫黄でも石井ら⁷⁾が報告している 350~420°C の石炭水添反応に相当する発熱ピークが見られ、DTA 曲線からもその触媒効果が認められる。

3.3.2 高圧水素雰囲気における鉄鉱石-硫黄の DTA

高圧水素雰囲気において鉄鉱石-硫黄の形態変化を検討するため、代表例として Iscor を、また比較のため市販 Fe_2O_3 を使用し、それぞれに硫黄を添加した場合の DTA 曲線を Fig. 10 に示した。なお、各温度でサンプリングした試料の常温におけるX線回折結果を一括して Figs. 11, 12 に示した。 Fe_2O_3 -硫黄触媒の場合、120°C 付近に硫黄の融解によるものと考えられる吸熱ピークが見られ、また 220°C 付近には 2 つの大きな発熱ピークが認められた。220°C 付近における

Experimental conditions are the same as those shown in Fig. 9

Fig. 10 Differential thermograms of Fe_2O_3 -S and Iscor ore-S in hydrogen, and identified materials by X-ray diffraction pattern analysis shown in the following figure

Radiation : Fe-K α , Filter : Mn○ : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ASTM13-534), □ : Fe_{1-x}S (JCPDS 29-724), △ : FeS (JCPDS 24-80A)

a) Temperature of sampling, b) Color tone of sample, c) Magnetism of sample

Fig. 11 X-ray diffraction pattern of a mixture of Fe_2O_3 with S Radiation : Fe-K α , Filter : Mn○ : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ASTM 13-534), □ : Fe_{1-x}S (JCPDS 29-724), △ : FeS (JCPDS 24-80A), ● : Fe_3O_4 (ASTM 19-629)

a) Temperature of sampling, b) Color tone of sample, c) Magnetism of sample

Fig. 12 X-ray diffraction pattern of a mixture of Iscor ore with S

それぞれのピーク後の試料 (①, ②) を X 線回折した。それによれば, 初めのピーク後試料①はその大部分が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であり, その他に若干の不定比硫化鉄 Fe_{1-x}S を含むことがわかった。また廃ガス中に硫化

水素が検出されたことから, 初めのピークは硫化水素生成による発熱ピークと考えられる。また, X線回折より, 後のピーク後試料②はそのほとんどが Fe_{1-x}S であることがわかったので, 後のピークは硫化水素と Fe_2O_3 の反応によって Fe_{1-x}S が生成する際の発熱ピークと推定される。330°C における小さな吸熱ピークがどのような変化に対応するかは不明である。以上, 高圧水素雰囲気においては, Fe_2O_3 -硫黄触媒は 250°C 付近までに不定比硫化鉄 Fe_{1-x}S に形態変化すること, 250°C 以後, 330°C 付近の生成水の蒸発による吸熱ピークを除いてその DTA 曲線に特別な変化が認められないことにより, 不定比硫化鉄 Fe_{1-x}S が石炭水添触媒として作用を示すものと推測される。Guin ら¹⁹⁾も硫化鉄触媒によるベンゾチオフェンの水素添加反応において同様のことを報告している。しかし, 試料②と 460°C まで昇温し得た試料③を比較した場合, 色調が黒色から灰黒色に変化しており, X線回折の結果より Fe_{1-x}S の他に $2\theta=55.0^\circ$ に定比硫化鉄 FeS の回折ピーク (Fe_{1-x}S と FeS の $2\theta=37.5^\circ, 42.5^\circ, 68.2^\circ$ の回折ピークは重なっていると考えられる) が認められ, 高温になると Fe_{1-x}S はしだいに硫化が進行し, 定比硫化鉄 FeS になるものと思われる。

次に, Iscor-硫黄の DTA 曲線の場合, 120°C にみられる吸熱ピークは硫黄の融解によるものであり, 200~250°C の発熱ピークは Fe_2O_3 -硫黄触媒の場合と同様のピークと考えられる。また, 253°C の発熱ピーク直後の試料⑥と 460°C まで昇温し得た試料⑦の X線回折結果と色調および磁性の有無から, 253°C の試料⑥中には $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_{1-x}S が, 460°C の試料⑦中には $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_{1-x}S , FeS および Fe_3O_4 が存在するものと考えられる。従って, Iscor-硫黄の高圧水素雰囲気における反応過程は Iscor の主成分が Fe_2O_3 であることから, 先に述べた Fe_2O_3 と本質的に変わらないものと考えられる。しかしながら, Fe_2O_3 では 250°C 前後でそのほとんどが Fe_{1-x}S に変化し, 460°C ではさらに硫化が進行しているのに対し, Iscor では 460°C まで昇温し得た試料⑦中に未反応の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が存在していた。これは, 天然物である鉄鉱石が市販 Fe_2O_3 に比較して, 内部の気孔がきわめて微細でかつその量も少なく非多孔性構造を有するものと考えられ, そのため硫化水素との有効接触面積が小さく, Fe_{1-x}S への転化反応速度が遅いため, 460°C の昇温時まで Fe_2O_3 として残存するものがあるためと考えられる。以上のことより, 鉄鉱石の触媒性能をより有効に作用させるためには, 鉱石粒子をきわめて細くし

触媒有効面積を増大することが望まれ、鉄鉱石の粒度および比表面積とその活性に及ぼす影響について検討する必要がある。

4. 結 論

(1) 見掛け反応時間が短く、反応温度 420℃ の比較的穏和な反応条件下で、鉄鉱石-硫黄系触媒は赤泥触媒と同程度あるいはそれ以上の性能を有し、ディスポーザブル触媒として十分使用可能と考えられる。

(2) 液化生成物の蒸留試験の結果、鉄鉱石-硫黄は赤泥-硫黄触媒の場合と同様な反応生成物分布を示し、かつその生成物分布中 250～330℃ の中・軽油留分が大きな割合を占めた。

(3) 高圧示差熱分析の結果、赤鉄鉱および褐鉄鉱に硫黄を添加した場合の作用機構は Fe_2O_3 -硫黄触媒のそれと同様で、活性中心は不定比硫化鉄 Fe_{1-x}S と考えられる。

本研究を行うにあたり、石炭試料、鉄鉱石および赤泥を提供下さった太平洋炭礦株式会社、三菱石炭鉱業株式会社南大夕張礦業所、新日本製鉄株式会社、日本軽金属株式会社苫小牧工場、X線回折分析に協力いただいた東北大学金属材料研究所ならびに鉄鉱石に関し鉱物学的な立場から助言をいただいた本学理学部の大町北一郎教授に対し厚く謝意を表します。なお、本研究の一部は、通産省工業技術院サンシャイン計画推進本部の研究費による。

文 献

- 1) 阿部良之助, 藤川博康, 角谷忠次郎, 岡村 保, 杉山邦一, 工化, **41**, 862 (1938)
- 2) 熊谷直記, “硬化油”, 触媒化学シリーズ, 尚賢堂 (1938)
- 3) 黒川真武, 工化, **45**, 1030 (1942)
- 4) 黒川真武, 工化, **46**, 535 (1943)
- 5) S. Weller, M. G. Pelipetz, S. Friedman, H. H. Storch, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 330 (1950)
- 6) 石井忠雄, 真田祐治, 武谷 愿, 工化, **71**, 1783 (1968)
- 7) 石井忠雄, 真田祐治, 武谷 愿, 工化, **72**, 1269 (1969)
- 8) 伊藤博徳, 牧野和夫, 梅田憲章, 武谷 愿, 上田 成, 燃協誌, **50**, 919 (1971)
- 9) 上田 成, 前河涌典, 石井忠雄, 武谷 愿, 燃協誌, **50**, 938 (1971)
- 10) 森田 稔, 佐藤志美雄, 橋本孝雄, 丹羽龍史, 志布恵司, 燃協誌, **57**, 980 (1978)
- 11) H. Buchholz-Meisenheimer, “Ullmanns Encyklopadie der Tech. Chemie.”, **10**, 488 (1958)
- 12) 豊嶋弘幸, 佐藤志美雄, 橋本孝雄, 森田 稔, 第 16 回石炭科学会議論文集, 118 (1979)
- 13) 森田 稔, 橋本孝雄, 佐藤志美雄, 豊嶋弘幸, 伊藤敏雄, 日化, 931 (1980)
- 14) 森田 稔, 佐藤志美雄, 橋本孝雄, 原 祥夫, 燃協誌, **59**, 314 (1980)
- 15) 宗像英二, “化学研究の開発技術について” (朝鮮窒素阿吾地工場における石炭液化工業の研究開発)
- 16) 伊藤秀伸, 原 祥夫, 村田勝英, 北岡洋治, 第 17 回石炭科学会議発表論文集, 130 (1980)
- 17) 吉田 忠, 中田善徳, 上田 成, 前河涌典, 神田伸靖, 三枝 等, 第 17 回石炭科学会議発表論文集, 137 (1980)
- 18) 橋本孝雄, 豊嶋弘幸, 今泉武男, 池添光則, 佐藤志美雄, 森田 稔, 燃協誌, **60**, 21 (1981)
- 19) J. A. Guin, J. M. Lee, C. W. Fan, C. W. Curtis, J. L. Lloyd, A. R. Tarrer, *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 440 (1980)

Catalytic Activities of Iron Ores in Direct Liquefaction of Coal

Minoru MORITA, Mitsunori IKEZOE, Takao HASHIMOTO,
Shimio SATO, Takeo IMAIZUMI and Hiroyuki NIHEI

(Faculty of Engineering, Yamagata University)

SYNOPSIS :—Catalytic activities of various iron ores, hematite, limonite and magnetite, mixed with sulfur were examined in order to develop a disposable catalyst in direct liquefaction of coal. A catalytic mechanism of them was investigated with differential thermal analysis and X-ray diffraction analysis.

The following results were obtained ; (1) Most of them were as active as or more active than red mud mixed with sulfur, which has been regarded as the catalyst, even under relatively mild liquefaction conditions and liquefaction products under the influence of them were rich in middle and light oils. Thus they are expected to become one of the catalysts; (2) The catalytic mechanism in the presence of them, except for magnetite, was supposed to be similar to that of Fe_2O_3 mixed with sulfur.