北大における最近の石炭液化に関する研究*

真 田 雄 三**

Recent Studies on Coal Liquefaction at Hokkaido University

Yuzo SANADA

1. 緒 言

第2次大戦以降、安価な石油が大量に供給されるようになって、これまで石炭を中心としたエネルギー需要構造は石油にとってかわられたことは周知の通りである。また同時に石油は化学工業原料としての地位も高めてきた。これらの情勢に連動して石炭関連の研究ならびに技術開発は下降の一途をたどってきた。1973年のエネルギー危機を端緒として再び石炭資源が見直されてきており、世界的にも大学、研究所、企業などで石炭関連の研究、技術開発が強力に行なわれるようになってきた。

北海道大学工学部では1956年以降石炭斜陽の時代にも一貫して石炭の研究を続けてきたが、本稿では応用化学科を中心とし、1965～1975年までの石炭化学に関する研究を概括し、ついで工学部石炭系資源実験施設、理学部化学科における最近の研究について併せて述べることにする。

2. 1975年以前の研究概要¹⁾

北大工学部応用化学科武谷恵教授（現同名誉教授）とその共同研究者によってなされた研究を分類すると、石炭の構造研究と石炭の高圧水素化分解反応による石炭の液化（水添反応と略されることもある）の研究になる。これを年代別に示すと表1、表2のようになる。

回分式オートクレーブならびに連続式流通系装置を用いて石炭液化反応の反応機構、反応速度論的研究が行なわれた。さらに本反応を小型装置でテストする分析装置として高圧熱天秤、高圧示差熱分析、高圧示差圧分析法が開発された。図1は開発された高圧示差熱分析（DTA）装置の一例を示した。この装置を用いて多数の研究が現在も継続されている。

* 昭和55年6月24日本会第64回例会において発表

** 北海道大学工学部石炭系資源実験施設
昭和55年4月22日受理

石炭の構造研究は、石炭自身の化学構造を究明することが目的であるが、周知のように石炭はきわめて複雑な構造を有する化合物（高分子）の混合物であり、構造解析はきわめて困難である。武谷研究室では核磁気共鳴吸収スペクトル法など戦後発展した機器分析手法を導入して、石炭の平均的、統計的な構造解析法の確立に寄与した。このような活動はさらに電子計算機を用いる構造解析法へと発展した。

石炭液化油を評価し、燃料、ケミカルズとしての適用を検討したり、また液化油の構造解析結果から液化反応

A 試料室用高圧容器, B 基準室用高圧容器
C 示差熱電対用耐圧保護管, D 照合用微小ヒーター
E 磁鉄片, F かくはん装置, G 断熱材
H アルミ鑄込みヒーター, I 示差熱電対

図1 高圧 DTA 装置

Table 1. Research history course on structural analyses at Hokkaido University

PERIOD	METHODS	SAMPLES
1957 - 1962	(1) Krevelen's densimetric method	15 Japanese coals
1963 -	(2) Brown-Ladner's ^1H -NMR method	Pyridine extracts of 12 Japanese coals
1963 - 1973	(3) Combination of IR and ^1H -NMR method	12 Japanese coals
1971 -	(4) Computer method	Coal tar pitch and heavy ends from petroleum cracking
1974 -	(5) ^{13}C -NMR method	Oils from coal hydrogenation
1975 -	(6) Mass spectrometric method	n-Hexane soluble portion of coal tar pitch

の反応機構を検討するうえからも、構造解析法、分析法自身を確立させることもまたきわめて重要であることを指摘しておきたい。

3. 直接水添液化反応に関する研究²⁻¹⁰⁾

石炭を 400~450°C の温度で高圧水素と反応させると、石炭は解重合し、次第に低分子液体へと転換する。これをきわめて単純なモデルであらわすと

となる。ここで preasphaltene はピリジン可溶分、asphaltene はベンゼン可溶分、oil はヘキサン可溶分と定義する。実際の反応は (1) 式のように単純なものではない。また preasphaltene を省略した機構も数多く提出されて

いる。北大工学部応用化学科大内公耳教授とその共同研究者は流通系高圧示差熱分析装置を用いて、高圧水素添加反応時の発熱反応を観察している。この反応は窒素ガスでは認められないので、水素化分解に特有なものとされている。(図2参照) この発熱ピークは図3に示すように本反応で生成する水の量と比例関係にある。すなわち石炭の初期の水素化分解反応は水の生成を伴う非常に速い反応である。これは(1)式の $\text{coal} \longrightarrow \text{preasphaltene}$ への転換に担当するところであり、酸素が離脱して水が生成するのは、石炭中の架橋結合手であるエーテル結合(とくにアリル・アルキルエーテル結合)の切断にもとづくものと考えられている。

つぎに preasphaltene の低分子化反応については preasphaltene 中の重合度の小さい、脂肪族に富む部分から

Table 2. Research subjects on coal hydrogenation process at Hokkaido University

PERIOD	SUBJECTS
1956 -	(1) Coal Hydrogenation Reaction 1. Hydrogenolytic characteristics of 15 Japanese coals 2. Reaction rate and mechanism
1965 -	(2) Mild and Stepwise Hydrogenation of Coal 1. Initial stage of coal hydrogenation reaction 2. Chemical structure of coal related to the initial stage of coal hydrogenation 3. Structural analysis of all coal hydrogenation products
1965 - 1963	(3) Coal Hydrogenation by a Small Scale Continuous Apparatus (5Kg/hr. 450°C, 200 atm.)
1955 -	(4) Development of Differential Thermal Analysis Apparatus Under Pressure and Its Application (Type I-IV; 500-800°C, 200 atm.) (4)-1 Development of 4 types of high pressure DTA apparatuses (4)-2 Application 1. Hydrogenation of aromatic compounds 2. Hydrogenation of coal 3. Comparison of catalyst activity 4. Calculating method of Kinetic data 5. Hydrodesulfurization of heavy oil 6. Coal liquefaction with carbon monoxide and water

反応が起こり、未反応 preasphaltene 中には次第に環数の多い、かつ重合度の大きい芳香族に富む部分が濃縮されてくる。この段階においても preasphaltene 中のエー

テル結合の切断による解重合反応が起こっていると考えられている。同時にこの反応段階では芳香族環の飽和反応も起こっていることが推察される。

つぎに asphaltene の水素化分解反応による oil への転換についてみてみよう。大内研究室では赤平炭の asphaltene を試料としてさらに2次水添を行なった。(赤泥硫黄触媒, 反応温度 370°C, 400°C, 反応圧力 22.3~23.3MPa) この反応で oil への転換率に対して構造単位当りおよび平均一分子当りの環数変化を図4に示した。転換率が上っても未反応アスファレンの構造単位中の環数は一定であるので, asphaltene 中の構造単位の構造は均一であると考えられる。一方転換率に対して構造単位の重合度 (n) の変化を図5に示した。転換率とともに n が次第に増加することから, n の小さい asphaltene から oil へ転換し, 次第に重合度の大きいものが oil へ転換することを示している。転換率 100% への外挿したときの n は反応前の asphaltene の n とほぼ等しいことから, 反応温度が 400°C 以下の低い温度では asphaltene から oil

図2 石炭水素化分解反応の DTA 発熱ピーク

1. Sumiyoshi coal.
2. Taiheiyo Coal.
3. Yubari coal.
4. Sumiyoshi coal carbonized at 370°C.
5. Sumiyoshi coal carbonized at 380°C.
6. Sumiyoshi coal carbonized at 390°C.
7. Sumiyoshi coal carbonized at 400°C.

図3 DTA 発熱ピーク面積と生成水量との関係

- a : アスファレン1分子当りの環数変化
 b : アスファレン構造単位当りの環数変化
 △ : 370°C
 ○ : 400°C
 Rt : 全環数 (Ra + Rn)
 Ra : 芳香族環数
 Rn : ナフテン環数

図4 アスファレンの水素化分解反応生成物の環数変化

図5 アスファルテン、オイルの平均重合度の変化

への転換反応としては、構造単位間を結合している架橋構造部分の開裂による低分子化反応は起こらないことを意味している。すなわち 400°C 以下では asphaltene は構造単位の架橋結合の切断によって低分子化するというよりは芳香族環の水素化による飽和、ナフテン環およびヘテロ環の開裂、OH 基の脱離反応によって oil への転換が起こると考えられる。

以上の石炭水添液化反応の機構は設定されたせまい範囲の反応条件のもとでの考え方であり、石炭の種類、触媒、溶媒の有無とその種類によっても影響されるので、一般化された議論ではないが、これを模式的に示すと図6のようになる。まず石炭化度の低い石炭(図の左半分)は酸素含有量が多く、この中のエーテル結合は低温で容易に切断され低分子化する。生成する油は芳香環1~2程度の比較的軽質の油である。しかし酸素が多いために

図6 水素化分解反応モデル

反応温度が上昇すると、水の生成のために使用される水素の量が大きくなる。また反応温度が高いと脂肪族部分の熱分解によって切断されてガス状物質になってしまう。一方石炭化度の高い石炭を用いた場合(図6の右部分)には、主として熱分解反応によって得られる生成油は芳香族環数の多い重質の油となる。これを軽質化するにはさらに高圧の水素と高い反応温度によって芳香族環の飽和と、飽和されたナフテン環の熱分解反応を行わせる必要がある。すなわち低温高圧下においては重質の生成油を生成し、高温高圧下においては軽質の生成油がえられることになる。また反応温度が低く、しかも水素圧が低い場合には分解生成物の収量が少なく、低圧で高い反応温度の場合には、分解反応生成物の再縮合反応による高分子化生成物を生成するために、生成物の収量は少なくなるが、得られた油は軽質となる。

4. 石炭の高圧水素化分解反応液化油の分別と ^{13}C -, ^1H -NMR による構造研究

液化油の化学構造特性を的確におさえるためには、構造解析に適した類似の組成成分に分離し、これを解析試料の対象にすることが必要である。

北海道大学工学部石炭系資源実験施設ではこのような観点から石炭液化油の化学構造解析にさいして、常法の溶剤分別によってオイル、アスファルテン分に分離した後、オイル分に対して液体クロマトグラフィー(LC)、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分別法を単独に適用して構造解析の試料としてきた。ここでは石油重質油の分別法として開発された USBM-API 法を、石炭液化油の系統的な分別法としての適用性を検討し、芳香族炭化水素、極性化合物の含量が多い石炭液化油に適した分離法へと発展させた。

石炭液化油のこの分別系統図を図7に示した。この分離は次の4段階より成る。1) n-ヘキサン、ベンゼンによる溶剤分別法によってオイル、アスファルテン分に分離 2) オイル分のシリカ-アルミナゲル充填の LC 法による炭化水素タイプ(飽和(Fr-P), 1環芳香族(Fr-M), 2環芳香族(Fr-D), 3・4環芳香族(Fr-T), 多環・極性化合物(Fr-PP)への分離 3) Fr-PPを酸、塩基性成分(Fr-A,B)の分離 4) 各化合物タイプの GPC による分子サイズへの分離。

図8は赤平炭の高圧水素化分解反応液化油オイル分の LC クロマトグラムである。各溶出範囲を合わせて化合物タイプのフラクションとした。さらに Fr-PP を Fr-A, B, 多環芳香族・中性非炭化水素化合物(Fr-PPn)に分離した。H/C は Fr-P, M, D, T の順に1.837から0.965に減少し、飽和脂肪族、脂環構造の減少と芳香族構造の増加が示唆される。また、Fr-PPn(Fr-PPの中性成分)

図7 Separation scheme

は酸素、窒素が7.9、1.6%と多く、中性異節環，エーテル化合物が推定できる。Fr-A は10.6%の酸素を含む酸性成分，Fr-B は6.6%の窒素を持つ塩基性成分である。

各フラクションの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定することにより脂肪酸族，芳香族（環数，置換度），酸性 OH 基，塩基性 NH 基水素に関する情報がえられる。また， $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルの測定から，飽和炭素，芳香族炭素（第3級，第4級の区別）ならびに酸素，窒素置換基により影響をうけた芳香族炭素の区別が可能となってきた。

また $^{13}\text{C-NMR}$ 法による芳香族炭素分率 (fa) の直接定量が Gated decoupling 法，proton coupling 法により可能となった。このような ^1H ， $^{13}\text{C-NMR}$ 法を併用して石炭液化油とその分別物について詳細な構造解析が行なえるようになってきた。表3は構造パラメーターの定義と解析式をまとめて示した。これにより従来間接的にしか求められなかった種々の化学構造パラメーターが

図8 Liquid chromatographic separation for oil

直接的に求められるようになり，これらの解析法を応用して石炭液化反応そのものをより詳細に議論することが期待される。

5. 新しい反応による石炭の可溶化¹¹⁻¹³⁾

Bergius が1913年に石炭の高圧水素化分解法による石炭液化を発見したが，本法を直接水添液化法（Bergius 法）とも呼ぶが，本法は工業的にもっとも可能性の大きいプロセスとみられまた過去にその実績もある。しかし本法の欠点の一つに高価な水素を大量に使用しなければならない点にある。

そこで水素の消費量を少なくしたり，まったく使用しないプロセスがあればその意義はきわめて大きい。大内研究室では石炭をアルカリによって加水分解すると同時に，アルカリアルコールにより発生する水素を利用する新しい石炭の可溶化を研究している。石炭をアルコールと NaOH 溶液にまぜてオートクレーブに入れて反応させた結果の一例を紹介する。

太平洋炭を用いて温度を変えて1時間反応を行った生成物の溶媒抽出量を図9に示す。温度が上ると共にピリジン抽出量は上り，300°C 以上ではほとんど100%可溶となるが，450°C では再び縮合反応のため低下する。アルコール抽出量を400°C まで上昇し，400°C では約70%可溶となる。この点ではベンゼンにも80%可溶となる。これは高圧水添で同温度において反応させてもベンゼン抽出量が60%しかないことに比べると驚くべきことといえる。

各種石炭の300°C，1時間反応生成物の結果を図10に示す。82% Cまでの若い石炭はほとんど完全にピリジンに溶ける。87% Cの夕張炭では60%に落ちるが，350°C に温度を上げると90%以上可溶となる。アルコール抽出量は天北炭の70%から順次減少して強粘炭では10%程度となる。

石炭系資源実験施設では石油精製工場から大量にえら

図9 太平洋炭のアルカリ-アルコールによる可溶化（反応温度効果）

Table 3. Nomenclature and equation of structural parameter

Unit structure	Unit structure
fa : Aromaticity	$fa = \frac{Car}{C}$
z : Atomic H/C ratio for aliphatic substitution	$Z = \frac{(H\alpha/H + H\beta/H) H/C}{(Cal/C - H\gamma/H \cdot 1/3 \cdot H/C)}$
σ : Degree of substitution to aromatic ring	$\frac{Hau}{Ca} = \frac{(H\alpha/H \cdot 1/z + Ha/H) H/C + O/C + N/C}{Ca/C + (O/C + N/C) 1/2}$
$\frac{Hau}{Ca}$: Degree of aromatic ring condensation	$\sigma = \frac{H\alpha/H \cdot H/C \cdot 1/z + (O/C + N/C) 1/2}{(Ha/H + H\alpha/H \cdot 1/z) H/C + O/C + N/C}$
$\frac{Ho}{H\alpha} + 1$: Carbon numbers per aliphatic substitution	$Ho/H + 1 = \frac{Cs/C}{H\alpha/H \cdot H/C 1/z}$
Molecular structure	Molecular structure
C, H, O, N : Numbers of respective atom in molecule	$C = C\% \cdot M/1200$
Np : Numbers of unit in molecule	$Np = M/M_{(us)}$
Ca : Numbers of aromatic carbon in molecule	$Car = C \cdot Car/C + N$
Cp unsub : Aromatic peripheral carbons which are unsubstituted	$Cp \text{ unsub} = H \cdot Ha/H + N/2 + O/2$
Cp sub : Aromatic peripheral carbons substituted	$Cp \text{ sub} = H \cdot H\alpha/H \cdot 1/z + O/2 + N/2$
Cp : Aromatic peripheral carbon	$Cp = Cp \text{ unsub} + Cp \text{ sub}$
Ra : Numbers of aromatic ring in molecule	$Ra = (Car - Cp)/2 + Np$
Nchains=Ca : Numbers of aliphatic substitution in molecule	$Nchains = Ca = H \cdot H\alpha/H \cdot 1/z$
Cal : Numbers of aliphatic carbon in molecule	$Cal = C \cdot Cal/C$
Cr : Terminal methyl carbons which are γ and further position	$Cr = H \cdot Hr/H \cdot 1/3$
Co : β and further CH_2 carbon in aliphatic groups	$Co = Cal - Ca - C\gamma$
Rn : Numbers of naphthenic ring in molecule	$Rn = Cal - (Np - 1) + (Ca - Ha1)/2$
Cn : Numbers of naphthenic carbon in molecule	$Cn = 4 \cdot Rn$

れる分解軽油（オレフィンを含む）を石炭に反応させることを検討している。

石炭に分解軽油（沸点 300-477K, オレフィン分 30~43 vol %, 芳香族分 13~23 vol %）を反応させると, 石炭はピリジンに40%程度が可溶になる。（図11を参照）

図10 各種石炭のアルカリ-アルコールによる可溶化

Coal	Light oil	Run No.
○ Yubarishinko,	B	1-3
○ Taiheiyo,	A	4-6
△ Taiheiyo,	n-Hexane	7
△ Taiheiyo,	Benzene	8
○ Taiheiyo,	(1-Hexene 20g) (Benzene 30g)	9

図11 LOS and extent of dissolution without catalyst

Run No.	Coal	Light oil
1-3	○ Taiheiyō,	A
4	● Yubarishinko,	A
6	△ Taiheiyō,	(1-Hexene 20g) (Benzene 30g)
5	□ Taiheiyō,	Benzene

図12 Extent of dissolution with catalyst

これは石炭の一部が解重合反応とオレフィンによるアルキル化反応が起こった結果と、分解軽油の超臨界状態における強力な抽出作用によるものと考えられる。さらにp-トルエンスルホン酸 (PTS) を用いてその酸触媒による石炭中の結合を切断する解重合反応を加速させれば図12に示すように反応温度は 150~200°C で十分となり、反応生成物はほとんどピリジン可溶となる。

PTS よりさらに強力な酸 (トリフルオロメタンスルホン酸 TFMS) を用いると常圧下で 150°C 以下の温度で十分に反応が進行する。

図13には、TFMS の存在下で太平洋炭と 1-デセンとを反応させた場合について、反応温度と反応生成物中のピリジン不溶分の量との関係を例示した。ここで用いた太平洋炭には10.7%の灰分が含まれるので、この値を考慮に入れると、150°C 程度の反応温度で石炭のほぼ全量

図13 反応温度とピリジン不溶分の量との関係

がピリジンに可溶となることがわかる。150°C において反応させた太平洋炭のピリジン抽出物の平均分子量は1000程度であったが、この結果は石炭の低分子化が起こったことを示唆している。また、50°C の反応ではピリジン不溶分の重量が原炭の重量 1.0 g を上まわっており、石炭がオレフィンによってアルキル化されていることを示している。

6. 石炭液化の新触媒の設計と開発¹⁵⁻¹⁷⁾

石炭の液化として現在のところ本命は勿論高压水素を用いた水添液化反応である。このための触媒の開発は本技術成否のポイントの一つである。

石炭液化に高性能を有する触媒としては、第1に高分子の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。実際に今までに使われた触媒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を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には石炭は硫黄を含有するので環境保全の見地から脱硫能を有する触媒であることが好ましい。脱窒素ができればさらによい。第4は硫黄で被毒されない触媒でなければならない。第5に石炭の灰分により悪影響を受けない触媒でなければならない。

このような観点から北大理学部化学科田部浩三教授とその共同研究者は以下に述べるような研究を行なっている。

まず SRL (Solvent Refined Lignite) の水素化分解の触媒を設計した例を述べよう。SRL を試料とする場合、第5の点はさほど問題ないので、第1から第4までの要求を満たすものとして、 $\text{MoO}_3\text{-NiSO}_4\text{-TiO}_2$ (α), $\text{MoO}_3\text{-NiSO}_4\text{-TiO}_2$ (β) [TiO_2 (α) および (β) は、 α -および β -チタン酸から調製した TiO_2], $\text{MoO}_3\text{-NiSO}_4\text{-ZrO}_2$, $\text{MoO}_3\text{-NiSO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (FF) [Al_2O_3 (FF) は繊維状アルミナ], $\text{MoO}_3\text{-NiSO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (H) [Al_2O_3 (H) は尿素を用いる均一沈殿法で調製したアルミナ], $\text{MoO}_3\text{-NiSO}_4\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ を調製した。 MoO_3 は第2および第4の点から必要であり、とくに第4の制約から必須と考えられる。Ni は SRL の水素化分解によいことが知られているので、Co の代りに用いたが、硝酸ニッケルでなく硫酸ニッケルを用いた。 SO_4^{2-} は 500°C 程度の焼成では混合酸化物の場合分解せず残っており、種々の金属 (とくに Ti) と反応して硫酸塩をつくり、混合酸化物中のその硫酸塩は単独の硫酸塩よりずっと酸性が強くなることが知られているから、石炭分解能を促進すると考えられる。強酸の TiO_2 -

SiO₂ を用いたのも第1の観点からである。TiO₂ を用いたのは、還元性に富み MoO₃ を還元して水素化能を高めるであろうことおよび SO₄²⁻ が存在すると強酸性を発現することおよび MoO₃-TiO₂ (β) は脱窒能の高い触媒であることによる。繊維状アルミナは通常のアルミナよりも酸性、還元性ともに高いので用いた。ZrO₂ は酸塩基両機能をもっているので興味の観点から選択した。

新触媒のテストの結果は、MoO₃-NiSO₄-Al₂O₃ (FF) が転化率92%で、全液状分および大気圧での蒸留分は Harshaw の Synthoil 触媒を含むすべての触媒の中でもっとも良かった。MoO₃-NiSO₄-ZrO₂ は転化率89%であったが110~180°C (1 mmHg) の留分がもっとも多く、MoO₃-NiSO₄-TiO₂ (β) は転化率89%で180~230°C (1 mmHg) の留分がもっとも多かった。これらはいずれも転化率がよく、かつ選択性に富んだ触媒であった。後二者の触媒の表面積は55 m²/g 程度で Harshaw 触媒の1/4, MoO₃-NiSO₄-Al₂O₃ (FF) の1/3であった。興味あることは酸量または酸強度と活性との間にはまったく関係がなかったことである。酸性は必要であるかもしれないが、活性を支配する主要な因子ではない。450°C ではラジカル機構で進んでいる可能性もあると思われる。太平洋炭 (C: 76.7%, H: 6.4%, O: 15.9%, N: 1.0%, S: 0.0%) を用いて高圧示差熱分析法により、触媒の活性と酸性質との関係を検討した結果を表4と図14に示す。SiO₂-Al₂O₃ や SiO₂-TiO₂ のような酸強度の非常に高いもの (H₀ ≤ -8.2) でも水素化能のない触媒はまったく活性がない。しかし酸強度が H₀ ≤ -3 程度でも水素化能を有する MoO₃-SiO₂ や MoO₃-CoO-Al₂O₃ が活性である。このことから酸性質は石炭液化の触媒の性能の主要因子ではなく、水素化能が主要因子であることがわかる。水

Table. 4 石炭液化に対する各種触媒の活性

触 媒	焼成温度, °C	活 性 (DTA ピーク 温度, °C)
無触媒	—	465
SiO ₂ ・Al ₂ O ₃	550	478 (broad)
TiO ₂ ・SiO ₂	550	470 (broad)
MoO ₃ ・CoO・Al ₂ O ₃	550	457
SbF ₅ ・SiO ₂ ・Al ₂ O ₃	550	453
NiSO ₄ ・x H ₂ O	350	448
SiO ₂ ・MoO ₃	550	443

水素圧: 220~230気圧 (初圧: 170気圧)

太平洋炭: 15 g, 触媒: 1.5 g

素化能のある Ni-ゼオライト Y や Re₂O₇-Al₂O₃ は MoO₃-SiO₂ や CoO-MoO₃-Al₂O₃ よりも活性で DTA ピーク温度は427および430°Cであった。

7. お わ り に

以上北大における最近の研究を紹介したが、本稿に記さなかった研究も数多い。反応速度論的研究、質量分析、蛍光スペクトルを用いた構造研究などがあり、これらは割愛したことをおこたわりする。

文 献

- 1) G. Takeya, *Pure and Applied Chemistry*, **50**, (9/10), 1099 (1978) 本誌説に同研究室の研究報告38篇が紹介されている。
- 2) 伊藤博徳, 大内公耳, 触媒 **22**, 71 (1980)
- 3) 大内公耳, 化学工学, **41**, No. 7, 352 (1977)
- 4) 伊藤博徳, 大内公耳, 燃協誌, **58**, No. 622, 158 (1979)
- 5) 大内公耳, 竹川東明, 牧野和夫, 燃協誌, **57**, No. 617, 713 (1978)
- 6) T. Takegawa, K. Makino, K. Ouchi, *Fuel*, **57**, 797 (1978)
- 7) 加藤孝美, 伊藤博徳, 大内公耳, 日化北海道支部1979 夏季研究発表会 p 38 (1979)
- 8) N. Kanda, H. Itoh, S. Yokoyama, K. Ouchi, *Fuel*, **57**, 676 (1978)
- 9) K. Ouchi, T. Chikada, H. Itoh, **58**, 37 (1979)
- 10) 大内公耳, 炭素, No 93, 69 (1978)
- 11) 武谷愿, 真田雄三, 横山晋, 加藤隆, 科研費 (エネルギーの有効利用に関する工学的研究) 報告書 昭和54年, 55年
- 12) 下村雅人, 小野重好, 真田雄三, 日化第41春季年会 **3 J 39** (1980)
- 13) 小野重好, 千葉忠俊, 真田雄三, 日化6月号(1980)
- 14) 田部浩三, 化学工場, **22**, (10), 23, (1978)
- 15) K. Tanabe, H. Sasaki, H. Hattori, K. Ouchi, K. Makino, H. Itoh, *Fuel Processing Tech.*, **2**, 253 (1979)
- 16) 山口幸, 山口力, 田部浩三, 牧野和夫, 日化北海道支部1979年夏季研究発表会, Co₂, (1979, 8, 3)

図14 太平洋炭の高圧水素化分解反応の示差熱曲線