

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第41号

昭和62年1月

目 次

— (総説) —

メタセシス反応のためのモリブデン系錯体触媒とその固定化…………… (1)

平間 康子, 高橋 富樹, 日野 雅夫, 神力 就子

— (報文) —

松前産滑石を用いたステアタイト磁器の製造と評価…………… (25)

下川 勝義, 関口 逸馬

— (総説) —

石炭液化反応の化学…………… (34)

吉田 諒一

工業技術院

北海道工業開発試験所

メタセシス反応のためのモリブデン系錯体触媒とその固定化

平間 康子, 高橋 富樹, 日野 雅夫, 神力 就子

はじめに

近年の科学の進歩は生物に学んでこれを人類社会に役立つ技術とすることを可能にするようになった。バイオテクノロジー, バイオミメティックテクノロジーの登場である。古くから, 常温・常圧の化学技術として酵素による発酵産業が伝統的に存在してきたが, 酵素の固定化法の飛躍的発展にともない最近では数多くの産業プロセスに酵素反応が取り入れられるようになってきている。これまでの重化学工業のほとんどが高温・高圧下の触媒反応によるものであり, この反応の過酷な条件がもたらす事故, 環境の汚染, エネルギーの浪費等は常温・常圧の化学, 無公害プロセスへの関心を高めてきた。しかし現代の産業において要求されている反応の多様性は酵素だけで応えきれものではなく, 加えて酵素の安定性などの問題もあって常温・常圧下で機能する触媒の探索がますます求められている。

酵素はMo, Feなど多くの種類の金属を含むタンパク質高分子であるが, その高次構造が基質と触媒作用点との接触を効率化し, 触媒反応の選択性を作り出していることが知られている。この機能に学ぶものとして金属錯体が挙げられ, その反応性が研究されてきた。例えば空気中の窒素を固定しこれをアンモニアに変える根粒菌などの微生物の作用はその酵素機能によるものであるが, この常温・常圧の温和な反応に倣って内田, 干鯛らはモリブデン, タングステンを含む窒素錯体を合成し¹⁾, これを原料として温和な条件でヒドラジン合成できることを報告した²⁾。この窒素錯体を改質し触媒として連続生産に持ち込むための研究が現在行われている。その他多種多様な金属錯体の触媒作用が少なからぬ人により研究されている。全般的には内田, 干鯛らの例と同様にいかに安定で活性のある触媒を作り出すかが問われてお

り, 実用化のための研究が始まっている。常温・常圧下で機能する触媒の開発は21世紀へ向けての正に最先端の研究課題であろう。

筆者らは上に述べた観点から最近Mo- π -アリル錯体の固定化とメタセシス反応の研究に着手したが, その開始に当たりメタセシス反応用としてのモリブデン系触媒について錯体触媒を中心に研究の現状を調査した。本課題に関連した総説はいくつか見られるが^{3), 4)}研究の内容を幅広く詳述したものは見当たらない。そこで, この方面の研究に関心を持たれる方々への一助にと考えその調査内容を紹介することにした。1は遷移金属錯体の触媒作用を, 2ではメタセシス反応とは何か, その反応の意義を, 3では均一系触媒のデメリットの改善策ならびに固体触媒の分子設計へのアプローチとしても大きな意義を持つ金属錯体触媒の無機担体への固定化の研究を紹介する。

1 遷移金属錯体触媒

遷移金属錯体の触媒作用はその化学反応の新しさ, 実用触媒としての可能性の2つの面から興味が持たれている。オキソ法 (1938年), Ziegler Natta重合法 (1954年), Wacker法 (1959年) などの実用均一系触媒の発見は, これらの触媒が温和な条件で反応をすすめ, かつ, 選択性が極めて良いなどの優れた特性を持つため, 化学工業に画期的変化をもたらすと同時に触媒化学への波及効果も大きく, 錯体触媒化学の進歩を著しく促した。

金属錯体触媒は合成化学の進歩と無機理論化学の進歩を基盤として発展をつづけてきた。すなわち, いろいろな遷移金属錯体の合成が可能となったことにより中心金属, その酸化数, 配位子の種類などと触媒作用との関係を系統的に研究できるようになり, 一方, 無機理論化学の進歩は触媒化学の理論的考察を深めたが, 特に均一反応系では

その理論的取り扱いが不均一系より容易なため多くの反応機構の研究がこの系でなされてきた。その結果錯体の化学構造と触媒機能との相関が次第に明らかにされ、高い選択性を持つ触媒設計の可能性も見い出されてきた。しかし現在のところ金属錯体触媒の多くは均一系で用いられるため、(1) 反応生成物の分離操作が必要である、(2) 触媒の損失が大きい、(3) 二量化や酸素、水との反応により失活するものもある、(4) 腐食性を持つものが多い、など実用上の問題点が多く工業化されているものは多くはない。そこで均一系と不均一系両方の利点を生かす触媒として均一系で活性な錯体を不溶性マトリックスに結合させる固定化錯体触媒⁵⁾の研究が始められており、将来に向けての重要な課題の一つとして注目されている。

1.1 遷移金属錯体の触媒作用^{6,7)}

遷移金属錯体が触媒作用を示すのは活性な遷移金属錯体が基質（有機物）と反応し金属～炭素結合を持った有機金属化合物を作り易く、また生成した有機金属化合物が反応性に富むためである。その遷移金属錯体の反応性は中心金属や配位子の性質、配位子の配置などの影響を受ける。これらについて以下に概説する。

1.1.1 触媒中の遷移金属イオン

遷移金属の触媒作用は原子価殻であるd軌道の性質に依っていると一言でよい。d軌道はいろいろな数の電子を収容することができ、s, p軌道とともに結合殻となりいろいろな形の金属～配位子結合を作ることができる。その結果同一金属でいくつもの酸化状態が安定に作られ、多くはそれぞれ配位数が異なり一つの触媒サイクル中で酸化数、配位数ともに変化することができることになる。d軌道のこのような性質のため中心金属イオンへの中性分子（オレフィン、COなど反応の基質）の配位が可能となる。

1.1.2 金属～配位子結合

金属と配位子が結合を作るときに最も重要な役割を果たす軌道間相互作用は最高被占分子軌道（HOMO）と最低空分子軌道（LUMO）間の電子的相互作用である^{8,9)}。金属と配位子の結合には、1. 各々1電子を持つ金属と配位子の軌道の結合（水素原子やアルキル基と金属間の σ 結合）、2. 金属の空軌道と配位子の満たされた軌道の結合（ NH_3 、 H_2O などの金属への配位）、3. 金属

の空軌道と配位子の満たされた軌道との結合および金属の満たされた軌道と配位子の空軌道との π 結合の両者からなる二重結合（COやオレフィンの配位）、などがある。

1.1.3 遷移金属～炭素結合

遷移金属錯体の触媒反応の中心は金属～炭素結合の性質にあり、これには σ 結合と π 結合がある。前者の解離エネルギーは金属に結合した他の配位子や金属の電子状態に影響されるが、およそ125～380Kcal/molでそれほど小さくはない。しかし解離エネルギーよりずっと小さなエネルギーで起こる協奏的な分解過程⁷⁾が存在するためこの結合は不安定である。この不安定性は触媒作用にとって重要であり、1.1.5で述べる β 水素の移動は触媒作用の中に一番多く見られる協奏過程である。後者の金属～炭素 π 結合は配位しているオレフィンなどの反結合性 π^* 軌道へ金属の電子が逆供与されることによって形成される。金属のd電子数が多いほど逆供与もしやすくこれによって金属～炭素結合は強くなるが、オレフィン分子では反結合性軌道に電子が入ることになるため分子としての結合はゆるみ金属の配位圏に適当なパートナーが来ると反応を起こすことになる。従って、触媒作用にとってこの逆供与の性質も重要である。またアリル基のように非結合性軌道に電子を一個持つ場合、 σ 結合と π 結合の両方の状態をとりうるため速い速度で両結合が入れ変わることもある。この σ - π 変換の性質も触媒反応で重要な役割を果たすと考えられている。これら金属～炭素の結合は1.1.5で述べる β 水素脱離反応や還元的脱離反応により切断される。

1.1.4 補助配位子の役割

錯体触媒で直接反応に関与しない配位子すなわち補助配位子の役割は次の3点に要約できる。(1) 金属の酸化状態を定め、ゼロ価の金属の析出（沈澱）をふせぐ。(2) 金属～基質結合に影響を及ぼす。すなわち、1. σ 供与性の強い配位子はそれとトランス位にある金属～配位子結合を弱める働き（trans influence）を持つので、トランス位に σ 供与性の強い配位子があると金属～基質結合は弱まる。2. π 結合性の配位子は金属と基質の間の π 結合に影響を及ぼす。3. 基質の交換速度にトランス位の配位子が影響を与える（trans effect）など。(3) 配位子の立体効果が触媒反応の選択性に影響する。すなわち、嵩高い配位子はき

つちりしたマトリックスを形成し、反応物質の配位の向きを規制したり配位サイトをブロックしたりするためこのような配位子を持つ触媒は顕著な選択性を示すことがある。^{10,11,12)}

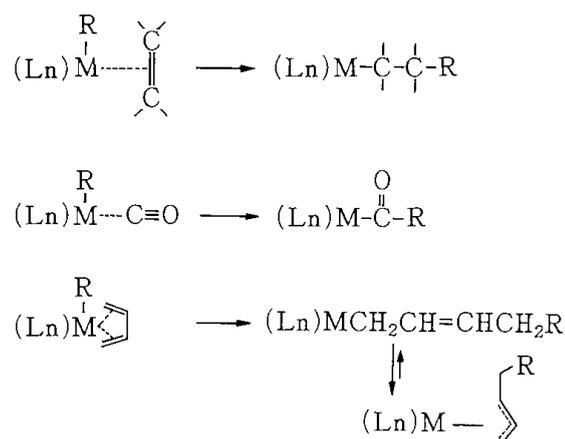
一つの触媒反応には後述のようないろいろな反応ステップが含まれ、それぞれのステップの活性化は配位子に関して全く異なる要求をすることもあつた。したがって、触媒をより有効にデザインするためには触媒反応の律速段階にプラスの効果を与えるような配位子を考える必要がある。

1.1.5 遷移金属錯体の触媒サイクル

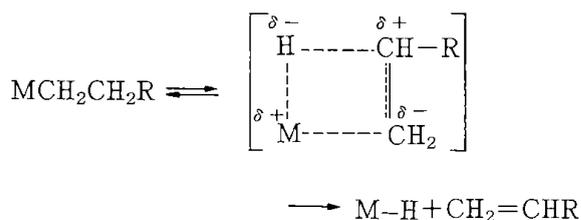
遷移金属錯体が関与する触媒反応機構は以下に述べるようないくつかの部分反応から成っている。このステップの数や順序のちがいでオレフィンの異性化、水素化、2量化、重合といった異なる触媒作用機構がつくり上げられる。これについて簡単に説明する。

(1) 配位子の解離、交換。 触媒活性種は前駆体である錯体から配位子が解離して作られる配位不飽和種であることが多い。これによって基質が結合する場がつくられるわけである。

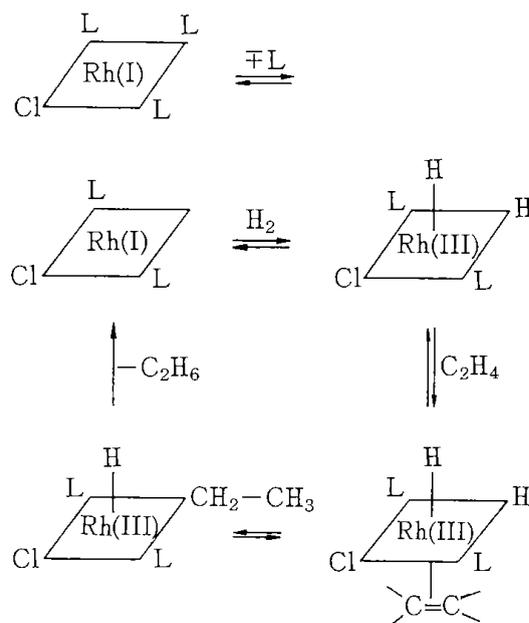
(2) 挿入反応。 下の式のように中心金属と結合している配位子R（通常アルキル基あるいは水素）と金属との間に同じ金属に配位している基質が入りこむ反応で多くの触媒反応にみられる部分ステップの一つである。



(3) β 水素の移動 (β 脱離)。 金属と σ 結合している有機配位子の β 位炭素に結合した水素は炭素との結合が切れて金属に移り金属水素化物を作る傾向がある。このとき有機配位子は下に示したようにオレフィン性の末端基を持って金属から離れる。



(4) 酸化的付加と還元的脱離。 配位不飽和な金属錯体へ中性分子例えば H_2 が付加するとき、 $\text{H}-\text{H}$ 結合が切れて新しく2つの $\text{M}-\text{H}$ 結合ができるが、金属から2つの電子がこの結合に供与されることになる。金属の酸化数は形式的に2だけ増すのでこのような中性分子の解離付加を酸化的付加と言う。酸化的付加の逆反応が還元的脱離で、下に示したようにこの脱離によって錯体はもとの状態にもどり引き続き触媒として作用する機能をとります。



1.2 遷移金属錯体が触媒する反応

1.2.1 遷移金属錯体触媒を用いる工業プロセス^{6,7)}

遷移金属錯体触媒は始めに述べたように多くは研究段階にあると言ってもよいが、既に実用化されているものもある。表1-1に遷移金属錯体を触媒とする工業プロセスの例を示した。これらの例からわかるように反応はごく温和な条件で行われている。ほとんどのプロセスが均一系の触媒で行われているので触媒と反応生成物を分離し、触媒

を回収、再生するための一連の精製装置が必要である。また反応溶液は腐食性なので高価な耐食合金の使用が必要となるが、その使用量を最小にとどめるために触媒も単一反応容器内にとどめるなど装置上の工夫がされている。個々のプロセスの反応機構やプロセスデザイン等については文献^{6,7)}を参照されたい。

1.2.2 遷移金属カルベン錯体の触媒作用^{3,13,14)}

オレフィンのメタセシス反応は金属カルベンを経て進むと考えられているのでここでカルベン錯体の性質とオレフィンとの反応についてふれておく。

遷移金属カルベン錯体は反応性に富み環境によって性質の変わる興味ある錯体である。カルベン(2価の炭素種, :CXY)は活性な中間体として有機合成に应用されているが活性が高いため単離することはできず、また特異な反応をする一方無差別な反応性を示すことも多い。カルベンが金属に配位したカルベン錯体(カルベノイド)は反応性に富み遊離のカルベンに比べて高い選択性を示すとともに安定に取り出せるものも多い。Fischerらが始めた数多くの研究^{13,15)}を通し種々のカルベン錯体が開発され、その化学合成への利用が検討されるとともに触媒反応の中間体としての役割が明らかになってきた。

表1-1 遷移金属錯体触媒を用いる工業プロセス⁷⁾

Process	Reaction	Typical catalyst	Approximate temperature, °C	Approximate pressure, atm
Wacker	$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO$	$PdCl_2/CuCl_2(aq)$	110	5
Vinyl acetate	$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 + CH_3CO_2H \longrightarrow CH_3CO_2CH=CH_2 + H_2O$	$PdCl_2/CuCl_2(aq)$	130	30
Oxo	$RCH=CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CHO + RCH-CH_3$	$HCo(CO)_4$ in organic solution or $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ in organic solution	150 100	250 15
Methanol carbonylation	$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3CO_2H$	$RhCl(CO)(PPh_3)_2$ with CH_3I promoter in organic or aqueous solution	175	15
Ziegler-Natta polymerization	$C_2H_4 \longrightarrow \frac{1}{n}(C_2H_4)_n$ $C_3H_6 \longrightarrow \frac{1}{n}(C_3H_6)_n$	$\alpha-TiCl_3(s) + Al(C_2H_5)_2Cl$ suspended in organic liquid	70 100	5 10

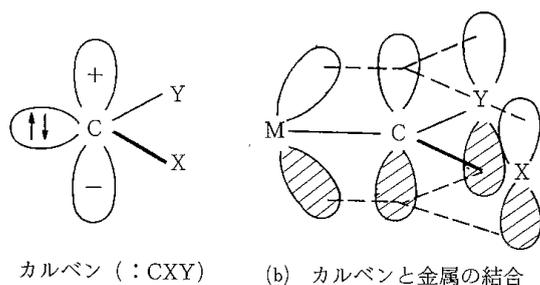
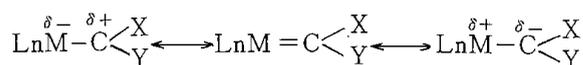


図1-1 カルベン錯体の結合¹⁴⁾

図1-1に示したようにカルベン錯体ではカルベンがその電子対で金属に配位しカルベン炭素上の空のp軌道に向って周りの原子からπ供与を受けている。:CH₂, :CR₂ (R; アルキル基)の場合には金属からの逆供与が起こる。カルベン炭素は金属と補助配位子の性質の違いによって+にも-にも荷電し反応性が強くなる^{13,14)}。



カルベン錯体のM-C結合の長さは金属に配位している配位子やカルベン上の置換基の違いにより異なるが、このことは二重結合性に違いがあることを示している。M-C結合のまわりの回転の難易はメタセシス反応で生ずるポリマーの立体規則度などに影響する¹⁶⁾。

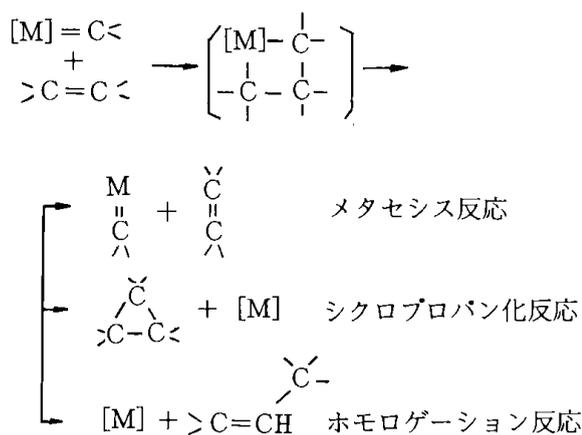


図1-2 金属カルベンとオレフィンの反応

金属カルベンとオレフィンとは金属シクロブタンを経由して図1-2のような生成物を生じるが、この際金属についての配位子とカルベンについての置換基の相違がこれら3つの反応経路のいずれをたどるのかに影響を与えていると考えられている^{13,15}。シクロプロパン化反応はオレフィンが極性の基を持っているときに起こりやすいことが知られている。SchrockらはTa-カルベン錯体で配位子を選ぶことによりメタセシス反応とホモロゲーション反応を微妙にコントロールできることを報告している¹⁷。

1.2.3 その他の反応

酸素や窒素の錯体は特に生物体における酸化や窒素固定に対するモデルとして興味を持たれ、Fe(II)ポルフィリンやCo(salen)などのO₂錯体¹⁸やモリブデン錯体のN₂固定^{1,2}に関して多くの研究がある。酸素分子を配位子として持つ遷移金属錯体はごく温和な条件で基質を酸化することができるが触媒的に進むものは少なく、また遷移金属へN₂を固定することはできるが次のステップであるアンモニアへの還元は触媒的プロセスとしては成功していないのが現状のようである。

有機物中に触媒を用いて選択的に酸素を導入する方法の一つにCOとの反応があり、多くの場合触媒は遷移金属カルボニルである。カルボニル錯体は最近C₁化学との関連で関心が持たれており多核金属錯体がCOの活性化に有効であり多核相互作用とCOの解離活性とが関連するという報告がある¹⁹。

最近、不斉触媒を用いる不斉合成の研究も盛んである²⁰。触媒的不斉合成の要は基質に最も適した構造を持つ不斉触媒を作ることである。不斉

触媒は不斉中心を持つ光学活性の配位子を中心金属に配位させて作ることで優れた不斉配位子の設計とその合成が重要となってくる。不斉合成はロジウム錯体によるL-DOPA (3,4-ジヒドロオキシフェニルアラニン)⁹や ℓ -メントール²¹などの医薬品の製造、銅錯体による菊酸(殺虫剤)の製造²²などすでに工業的に利用されている。

1.3 まとめ

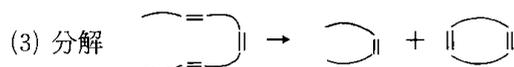
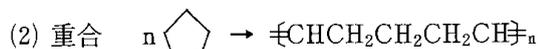
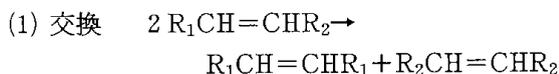
遷移金属錯体触媒は温和な条件で選択性よく反応をすすめるためしばしば酵素と比較され、実際に鉄やモリブデンの錯体では酵素のモデル物質として用いられているものもある。酵素は限られた条件下では極めて効率良く反応をすすめるので触媒の手本とされるところもあるが工業的実用化の見地からみると天然酵素の利用には将来ともある種の制限が予想される。これに対して遷移金属錯体では金属や配位子、反応条件などに選択の自由があるという利点があり、この触媒の将来には酵素に劣らぬ展開の可能性が秘められている。加えて遷移金属錯体触媒では錯体の立体構造と反応性の関係が理論的に明らかになりつつあり、これを基礎に理論的触媒設計へのアプローチも試みられつつある^{9b,23,24}。

2 メタセシス反応

オレフィンのメタセシス反応とは、二重結合が切れてできるアルキリデン基がランダムに交換・再配列して新しいオレフィンができる反応^{25,26}で、オレフィンの不均化反応とも呼ばれる。この反応の発見は1931年Schneiderらが無触媒、725℃でプロピレンとエチレンが反応しブテンが生ずることを報告²⁷したのが最初といわれているが、反応速度、選択性ともに低かった。その後1964年になってBanksとBailyがこの反応をすすめる不均一系触媒を報告²⁸し、1967年には均一系触媒が報告²⁹されるとこの新しい反応は多くの化学者の注目を集め、以来触媒系および反応の対象が広げられるとともにその機構が解明されてきた。Banksらの報告の2年後にはプロピレンから高純度エチレンとブテンを製造するtri-olefineプロセスが工業化されたが、現在までに4つの工業的プロセスが知られている³⁰。将来は大規模な工業原料の製造からファインケミカル合成に至るまで広範囲な応用が期待され、極めて利用価値の高

いオレフィン合成法として注目されている。

この反応の対象は鎖状アルケン、環状アルケン、ジエン、ポリエン、置換オレフィン、アルキンなどにわたり、反応様式は次の3つに分けられる。



触媒には均一系触媒、不均一系触媒の両者が用いられており、その種類は非常に多い。それらは遷移金属化合物をベースにしており中でも最も高い活性を示すのはMo, W, Reである。触媒系は(1) $\text{Ph}_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ のような金属カルベンから成るもの (2) アルキル基を成分の一つに含んでいるもの (3) カルベンもアルキル基も含まないものの3つに分けられる。これら触媒系によるオレフィンメタセシスの研究は極めて多く³¹⁾1982年までの300余の報文がIvinの成書³⁾にまとめられている。

以下、2・1で均一系触媒によるオレフィンのメタセシス反応を、2・2では不均一系Mo触媒による同反応を紹介し、2・3では反応機構について述べることとする。

2・1 均一系触媒によるオレフィンのメタセシス^{3,31)}

シクロオレフィンの開環重合、 C_5 以上の鎖状オレフィン、アセチレンなどのメタセシス反応の研究が均一系触媒を用いて行われている。触媒系は普通遷移金属化合物と共触媒とから成り共触媒はI~IV族の非遷移金属の有機金属化合物で一般的に用いられているのは EtAlCl_2 , R_3Al , BuLi , $\text{R}_4\text{Sn}(\text{R}:\text{Ph}, \text{Me}, \text{Bu})$ である。ペンテンのメタセシス反応に用いられたMo触媒系の例を表2-1に示した。

2・1・1 共触媒の役割

共触媒は (1)遷移金属にアルキル基を提供しアルキル金属を生成させる (2)空のサイトの生成に関与しオレフィンが配位できるサイトを作り出す (3)配位子として遷移金属原子の電子密度を変える、などの働きをするとされている^{32g, 33, 34)}。 $\text{MoCl}(\text{NO})_2(\text{Py})_2/\text{EtAlCl}_2$ 触媒系で触媒形成過

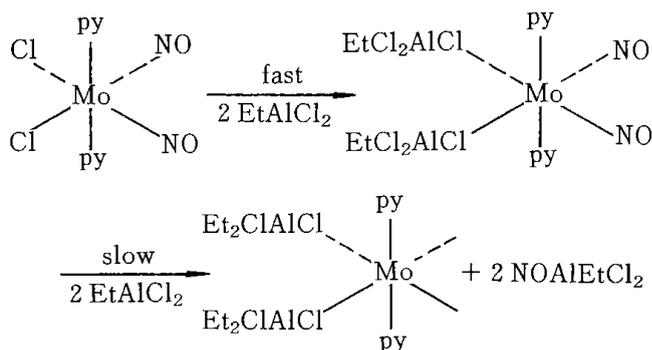


図2-1 $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{Py})_2/\text{EtAlCl}_2$ 触媒系における共触媒の働き³³⁾

程が調べられ、 Al/Mo の比が~5までは2-ペンテンのメタセシス活性が増すこと、 EtAlCl_2 を加えて約1時間後に最高活性が得られることおよびこの間のニトロシル伸縮振動の変化をIRで調べた結果などから触媒活性種が図2-1のようにして作られ、共触媒は空のサイトを生成する働きをしていると結論された³³⁾。 $\text{Me}_3\text{CCH}=\text{WBr}_2(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_2$ は $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ 溶液中で AlBr_3 が存在すると2-ペンテンから2-ブテンと3-ヘキセンを生ずる反応を促し、反応は1分以内で平衡に達する。 ^1H および ^{13}C -NMRの測定結果から AlBr_3 は金属カルベン中のBr配位に結合しカルベン炭素の電子密度を減らすことがわかり、この電子密度の少ないカルベン炭素を持つ化学種が2-ペンテンとすみやかに反応すると考えられた³⁴⁾。また遷移金属錯体/共触媒の2元系に第3の物質としてOH基をもつ化合物などを加えると触媒活性が増すことがあるがこれらの化合物が金属-水素の結合の形成を助けていることがIRとNMRで確認された³⁵⁾。この金属水素化合物や上記(1)のアルキル金属はメタセシス反応の触媒活性種と考えられている金属カルベンの生成に関与するとされている。

2・1・2 触媒の活性、選択性

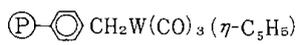
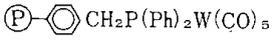
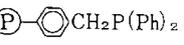
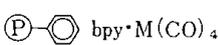
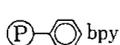
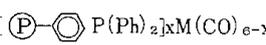
反応は普通可逆的で適切な触媒系では基質/触媒比が 10^4 オーダーでも数秒で平衡に達することもある。 $\text{WCl}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ のような強いルイス酸性を持つ触媒系ではFriedel Craftsタイプの副反応が起こるため、ルイス酸性の弱いW(II), Mo(II)の錯体(例えば $\text{L}_2(\text{NO})_2\text{MCl}_2$, L:トリフェニルホスフィン, ピリジン)がよく用いられる。また副反応は (1)アルキル化反応を抑える溶媒を

表 2-1 ペンテンのメタセシス反応³⁾

Catalyst system	Solvent	Typical yield	Reference ³²⁾
(1) 1-ペンテンの反応			
MoCl ₂ (NO) ₂ (PPh ₃) ₂ /Me ₃ Al ₂ Cl ₃	PhCl/5℃	48%/50min	a, b, c
MoCl ₂ (NO) ₂ (PPh ₃) ₂ /EtAlCl ₂	PhCl/25℃		d
Bu ₄ N[Mo(CO) ₅ COPh]/MeAlCl ₂	PhCl/20℃	62%/4h	e
(py)Mo(CO) ₅ /Me ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₄ NCl	PhCl/70℃	50%/30min	f, g
Bu ₄ N[(CO) ₅ Mo-Mo(CO) ₅]/MeAlCl ₂	PhCl/20℃	60%/2h	h
Bu ₄ N[MoCl(CO) ₅]/MeAlCl ₂	PhCl/20℃	90%/2h	i
(2) 2-ペンテンの反応			
MoCl ₅ /Et ₃ Al/O ₂	PhCl/-30℃	S	j
MoCl ₅ /Ph ₃ Sn	PhCl/20℃	S	k
MoCl(NO)(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ /RAlCl ₂	PhCl/20℃	VF	l
Mo(CO) ₅ (PPh ₃) ₂ /EtAlCl ₂ /O ₂	PhCl/20℃	S	m, n
(py) ₂ MoCl ₂ (NO) ₂ /EtAlCl ₂	PhCl/0℃	F	b, o, p

S, F, VF は反応の速さを表わし, 成分組成が平衡値の1/2に達するまでの時間がそれぞれ, 500, 5, 0.5 分のオーダーであることを示す。

表 2-2 有機高分子へ固定した錯体触媒

	ポリマー触媒	ポリマー支持体	触 媒 (遷移金属化合物) + 共 触 媒	触 媒 反 応	文献
I			Na[W(CO) ₃ (7-C ₅ H ₅)] + i-BuAlCl ₂ /O ₂	W:Al:O ₂ :オレフィン = 1 : 4 : 2 : 700 トランス-3-ヘプテン のメタセシスは60分 以内に平衡になる	36a
II			W(CO) ₅ + i-BuAlCl ₂ /O ₂		
III			M(CO) ₅ + EtAlCl ₂	W:Al:オレフィン = 1 : 5 : 60 2-ペンテンのメタセシス は40分で90%以上 の転化率	32n
IV			M(CO) ₅ + EtAlCl ₂		

Ph; , bpy; , i-Bu; イソブチル, Et; エチル, M=W, Mo, x=1, 2

	モノマー	重合触媒 (遷移金属化合物)	共 触 媒	触 媒 反 応	文献
V	エチレン イソプレン シクロペンタジエン	WCl _{6-n} -n-C ₅ H ₁₁ MgBr MoCl _{5-n} -n-C ₅ H ₁₁ MgBr	AlCl ₃	W:Al:Mg:オレフィン = 1 : 2 : 2 : 60 2-ペンテンの メタセシスは15 分で平衡になる	36b

選ぶ（クロロベンゼンのようなハロゲン化溶媒が好ましい）(2)カチオン性の副反応を抑えるのに塩基を用いる（3級アミンあるいは他の極性のある添加物を加える）(3)触媒，共触媒，基質の混合順に注意する（4）できるだけ低温で反応を行う，などの方法で避けることができ，99%以上の選択率で目的の反応を達成できる。

2.1.3 均一系触媒の有機ポリマーへの固定

オレフィンメタセシスに有効な均一系触媒を有機支持体に結合させ固定化する試みがいくつか行われている。表2-2にその例を示した。多くの場合，支持体にはジビニルベンゼン架橋ポリスチレンに遷移金属を結合させるための適当な官能基を導入したものが用いられている。表2-2のVは特別な例でエチレン，イソプレン，シクロペンタジエンなどのモノマーを遷移金属塩とグリニヤル試薬とで重合させ固定化触媒を得ている。これらの固定化触媒は単独では触媒作用を示さず共触媒としてアルミニウム化合物などのルイス酸を必要とする。活性，選択性を最高にするアルミニウム化合物の量は遷移金属の2～3倍のようである。また，金属カルボニル錯体を用いて作った触媒では，O₂の添加により著しい活性の増大がみられる。

これら固定化触媒系の内部オレフィンに対するメタセシス活性および選択性は一般に均一系の場合より優れており例えばIIIでは均一系より活性が一桁大きいと報告されている。固定化触媒はろ過して反応溶液から回収でき，再使用が可能であるがくり返し使用により活性，選択性が減少していく。この原因は錯体の溶液中への溶け出しや活性サイトが汚染されるためと考えられている。特にIIの場合にはホスフィンポリマーは配位不飽和なW錯体の一時的保持体の役割をしているにすぎず，メタセシス反応時にはW(CO)₅がアルキルアルミニウムと結合して溶け出し均一系として触媒作用すると考えられ，くり返し使用による活性低下は著しい。

2.2 不均一系Mo触媒によるオレフィンメタセシス反応

不均一系Mo触媒としてはMoO₃，Mo(CO)₆，Mo(C₃H₅)₄を無機支持体に担持あるいは固定化したものが研究されている。これら不均一系触媒によるメタセシス反応の例を表2-3に示した。

Mo(CO)₆，Mo(C₃H₅)₄を無機支持体に固定化した固定化錯体触媒は担持触媒に比べ研究の歴史は新しいが，優れた特性が期待されているものである。これについては3で詳しく述べることにし，ここではMoO₃担持触媒について紹介する。

MoO₃/γ-Al₂O₃系触媒はオレフィンの重合，メタセシス，炭化水素の改質，n-パラフィンの環化反応，アルドール縮合，脱水素，H₂-D₂交換，水素化脱硫，オレフィンのケトンまたは酸への酸化反応など種々の反応を促進するため，組成や処理条件，表面化学種と触媒活性との関連の研究が多数ある³⁸⁾。それによるとMoO₃担持量により表面に形成されるMo種が異なり，担持量が少ない時は図2-2の〔I〕，〔II〕が，担持量が多くなると〔III〕あるいは〔IV〕が形成されると考えられている。これらMoイオンの原子価はいずれも6価であるが配位数は異なり一般に反応性も異なる。Al₂O₃上では担持量の増加とともに6配位のMo(VI)が増加するといわれている。MoO₃/Al₂O₃を水素還元するときMo(VI)は均一に還元されるのではなく，例えばMoの平均原子価が5の状態では50%のMo(V)，25%のMo(IV)が生成し，25%がMo(VI)で残っているという。この時図2-3に示すように酸素空孔（口印）を持つMo表面種が生成すると考えられている³⁹⁾。

Moの平均原子価とメタセシス活性との関係が調べられている。それによるとMoO₃/SiO₂では平均原子価が4～2の間で活性が一定であり，MoO₃/Al₂O₃では見かけ上6価でも活性があるが平均原子価の低下とともに活性が増大するなどの結果が示されている⁴⁰⁾。しかし上述のように還元によっていろいろな原子価をもつMo種が生成することを考えるとこれらの系で活性種を特定するのはむずかしいといえる。ESRで観測される触媒中のMo(V)の量とオレフィンメタセシス反応活性はある場合には良い相関を示した^{40,41,42)}。しかしH₂，COなどで還元した場合，常にこの相関が認められるわけではなく，またMo含量に比べてMo(V)の量はごくわずかであることなどからMo(V)が活性種であるとは考えられず，よく分散された4価あるいはそれ以下のMo種であろうともされている⁴⁰⁾。また，UVスペクトルにおいて，2核モリブデン構造に帰属される270nmと330nmの吸収強度が触媒活性と良い対応を示すことから，Mo(V)ペア構造⁴¹⁾で

表 2-3 不均一系 Mo 触媒によるメタセシス反応³⁾

Mode of preparation of catalyst	Temp./°C	Olefin or acetylene	Reference ³⁷⁾
Molybdate/SiO ₂	407	Propene	a
Molybdate/ β -TiO ₂	20	Propene d ₆ + d ₀	b, c
Molybdate/ β -TiO ₂	20	But-1-ene d ₈ + d ₀	b, d
Molybdate/ β -TiO ₂	20	<i>cis</i> -But-2-ene d ₈ + d ₀ (also <i>trans</i>)	b
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	207	Propene	e
MoO ₃ /CoO/Al ₂ O ₃	45	<i>cis, cis</i> -Deca-2, 8-diene (liq)	f
MoO ₃ /CoO/Al ₂ O ₃	27(?)	Propene	g
MoO ₃ / γ -Al ₂ O ₃ /LiAlH ₄	20	Cycloalkenes	h
Mo(CO) ₆ /SiO ₂	140	Propene	i
Mo(CO) ₆ / γ -Al ₂ O ₃	20	Ethene d ₄ + d ₀	j
Mo(CO) ₆ / γ -Al ₂ O ₃	65	Propene	j
Mo(CO) ₆ / γ -Al ₂ O ₃		Propene	k
Mo(CO) ₆ / γ -Al ₂ O ₃	53	Propene	l
Mo(CO) ₆ / γ -Al ₂ O ₃	120	Pent-2-ene	m
Mo(CO) ₆ / γ -Al ₂ O ₃	120	2, 4, 4-Trimethylpent-2-ene	m
Mo(CO) ₆ / γ -Al ₂ O ₃	120	4, 4-Dimethylpent-2-ene	m
Mo(CO) ₆ / γ -Al ₂ O ₃	120	4, 4-Dimethylpent-1-ene	m
Mo(CO) ₆ /ZnO/O ₂		Propene	n
(π -C ₃ H ₅) ₄ Mo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	90	Propene	o
(π -C ₃ H ₅) ₄ Mo/SiO ₂	20	Hex-1-ene	p
(π -C ₃ H ₅) ₄ Mo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0	Propene	q, r, s
(π -C ₃ H ₅) ₄ Mo/Al ₂ O ₃	22	Propene etc.	t
(π -C ₃ H ₅) ₄ Mo/SiO ₂ etc.	350	Hex-2-yne etc.	u

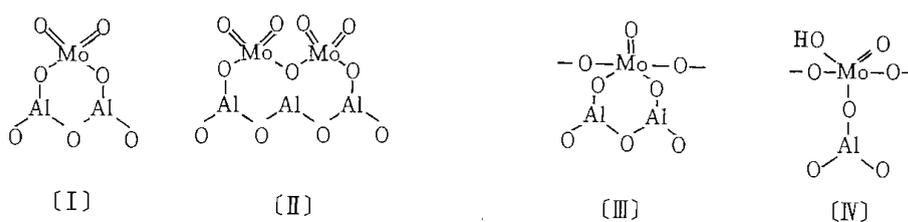


図 2-2 Al₂O₃表面に担持された MoO₃表面種³⁸⁾

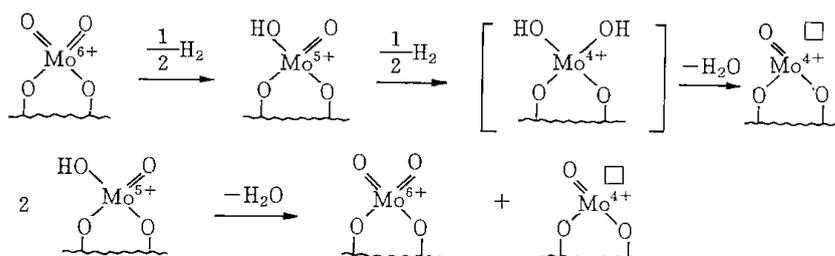
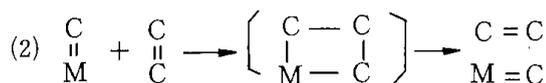
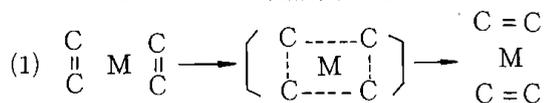


図 2-3 Mo表面種の還元³⁸⁾

あるともいわれている。

2.3 反応機構

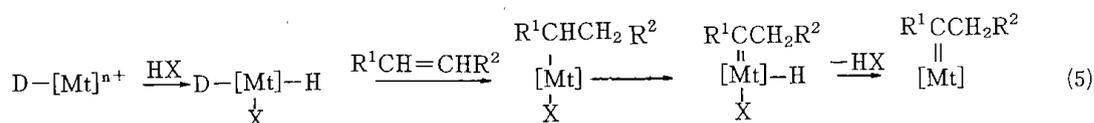
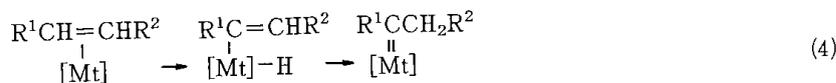
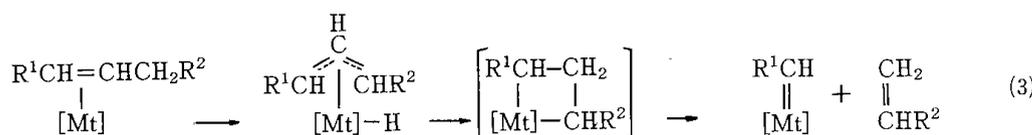
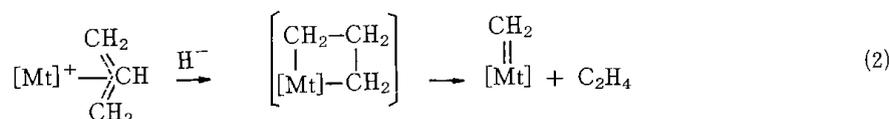
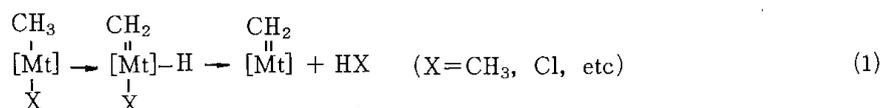
オレフィンメタセシスの反応機構として、当初2つのオレフィンが活性サイトに寄ってきて反応するという“Pairwise”機構(1)が考えられていた。



この反応に金属カルベン種が含まれていると初めて考えたのはHerissonらである⁴³⁾。その後Casey, Grubbs, Katzら⁴⁴⁾による生成物の詳細な解析および反応速度の研究,あるいはまた単離された金属カルベンや金属シクロブタンがオレフィンと反応しメタセシス生成物を与えることが見出される⁴⁵⁾など,金属カルベン機構(2)を支持する証拠

が多くの触媒系であげられ,現在ではこの機構がほぼ定説となっている。

最初のカルベンの生成機構についてはいくつかの触媒系で明らかにされており,均一系では共触媒から供給されるアルキルグループが関与し,不均一系ではオレフィンとの反応で作られると考えられている(図2-4)。例えば後者の場合について(1)金属水素化物とオレフィンとの反応で金属アルキル中間体ができ,α水素の脱離により金属カルベンに変る。最初の金属水素化物は担体表面OH基などから供給されるHによって形成される^{15d,35)}(図2-4(5)式)。(2)オレフィンがη³-アリル配位し,金属シクロブタンを経由して金属カルベンが生成される⁴⁶⁾(図2-4(2)式)。(3)配位オレフィンの分子内1,2水素移動でアルキリデン錯体を生ずる⁴⁷⁾(図2-4(4)式)の3種類の生成機構がこれまでに提案されている。また,Mo(C₃H₅)₄錯体を用いて作られる固定化触媒(3



(D=donor; HX=H₂O, ROH, PhOH, RCOOH, HCl, H₂, HO-Al(Si), etc.)

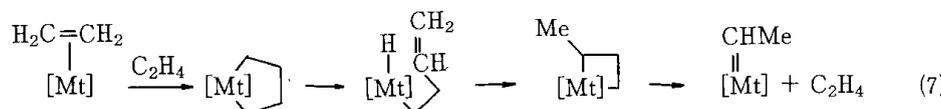
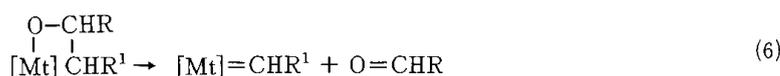
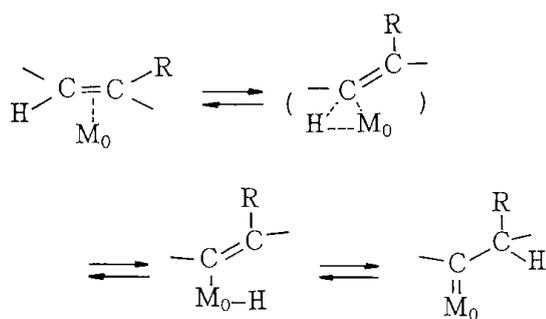


図2-4 オレフィンメタセシスでの金属カルベン生成ルート³⁾

参照)で、いろいろな重水素化プロピレン($\text{CH}_2=\text{CHCD}_3$, $\text{CH}_2=\text{CDCH}_3$, $\text{CD}_2=\text{CHCH}_3$, $\text{CD}_2=\text{CDCD}_3$)を用いてメタセシス反応を行い反応速度の同位体効果と生成物中の重水素の分布(出発物質の重水素が生成物中のどの位置に存在するか)との検討から次のschemeが提案されている⁴⁸⁾。



しかしこのように始めの金属カルベンができる機構が明らかにされている系はまだ多くはない。また補助配位子の同定、数、配位状態、反応への立体化学的な影響などについてはほとんどわかっていない。RappeとGoddard等は分子軌道法を用いてオレフィンのメタセシス反応機構について検討し、反応がオキシアルキリデン錯体を触媒として進行すると提案している⁴⁹⁾。

金属カルベンとオレフィンとの反応は、オレフィンが金属サイトに π -結合した錯体を形成して進行すると考えられている(図1-2)。

オレフィンメタセシス反応の反応次数は含浸触媒、錯体触媒でプロピレンに0.7~2.0次、固定化触媒ではプロピレン圧(6~150torrの範囲)に0.5次、吸着プロピレンに1次であると報告^{37,5)}されている。Mo(IV)と吸着オレフィンとの反応で最初のカルベン種ができ、これと吸着オレフィンとの反応で生成物ができるとして導かれた初期速度式 $r_0 = k[\text{Mo}^{4+}]_0[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{ad}}$ は実験値とよい一致を示した。

2.4 まとめ

オレフィンメタセシス反応触媒の発見は有機合成に新しい方法を提供するとともに反応の展開と反応機構を明らかにするために行われた多くの研究を通して触媒化学、有機金属化学における理論的、基礎的分野に新しい考え方を導入し、その発展に寄与した。現在、オレフィンのメタセシス反

応にはMo, W, Reを主成分とする均一系と不均一系の両触媒が用いられている。遷移金属の酸化物をシリカやアルミナに担持した不均一系触媒では、通常、反応は150~200℃、時には500℃という高い温度で行われている。一方、均一触媒では活性の発現には遷移金属錯体の他にAl, Li, Mg, Snなどの有機金属化合物を共触媒として必要とするが反応は室温あるいはそれ以下で行われることが多く、不均一系触媒より高い活性(例えば 10^3 倍)を示す。しかし副反応が大きい、触媒の溶媒への溶解性が低い、活性種が不安定であるなどの欠点を持つものも多く、これに対処するための検討がされている。オレフィンメタセシス反応に有効な均一系触媒を支持体に結合させて活性種を安定化させ、同時に反応生成物と触媒との分離を容易にする試みもその一つであり、有機ポリマーへの固定は2.1.3で述べた。無機担体への固定は3で述べる。オレフィンメタセシスに関する基礎および応用研究が活発に行われているのに比べると、工業的応用例は今のところ必ずしも多くない。高い活性・選択性を持つ触媒の分子設計、支持体の選択と支持体への固定方法などの研究が進み長期使用に耐えられる触媒が作られることが望まれている。

3 固定化モリブデン錯体触媒

金属錯体触媒あるいは触媒前駆体である金属錯体を、支持体と呼ばれる固体の表面に化学結合によって固定化する研究がここ十年来、活発に行なわれている。この研究は目的の違いにより次の2種類に分類することができる。その1)は、均一系錯体触媒を固体化することによってその欠点を除去しようとするものであり、その2)は、この手法によって金属の原子価、配位子の状態などが制御された触媒活性種を固体表面に均一かつ高度に分散された状態で形成しようとするものであって、固体触媒の表面設計を終局のねらいとするものである。ここではMo触媒についての、この第2の研究を紹介するが、この目的で調製された触媒も結果としては1)の機能を併せ持つことになり、この意味でそれらの研究は1), 2)の両方の意義を持つものである。この場合の支持体としては、現在のところ専ら金属酸化物が用いられており、固定化の方法としては錯体の配位子と固体表面のOH基との反応により、直接、酸素-金属結合を形成

させて固定化する方法がとられている。表面に形成される活性種は1)の場合常に錯体の形をとるのに対して、2)の場合では固定化後に分解処理が施される場合もあり、その結果活性種は必ずしも錯体の形態をとるわけではない。このような状態のものは単に固定化触媒とも呼ばれるが、一般的にはこれらすべてを包括して固定化錯体触媒と呼ばれている。

Moについてのこの第2の研究はカルボニル錯体とアリル錯体を用いて数多く行なわれている。すなわち、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ などを気相あるいはペンタンなどの有機溶媒に溶かしてシリカ、アルミナなどに吸着させた後、適当な温度で真空排気するなどの活性化処理を施すと配位子の数、Moの酸化数などが異った様々な状態の表面種が形成される。本来、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ などは単独では触媒活性を示さないがこのようにして作られた表面種はメタセシスをはじめ様々な反応に活性を示す。しかし全ての表面種が活性を示すわけではない。どのような表面種が活性なのか、またそれはどのような条件下で生成するのか、これらについて以下に詳しく述べる。

3-1 Moカルボニル固定化錯体触媒

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ へ $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を吸着させた後、加熱排気したものがオレフィンのメタセシス反応に活性を示すことがBanks²⁸⁾によって見いだされたのは1964年のことである。数年後、Davieら⁵⁰⁾はこの触媒反応に詳細な検討を加え $\text{Mo}(\text{CO})_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を100℃で脱気したものがメタセシスに最も高活性であることを示すと同時に、IRおよびMSの結果からこの活性種は $\text{Mo}(\text{CO})_x$ (Ployl-ene)_{6-x} ($x=3$ 又は4)であろうと推定した。しかし、この方法を固体触媒の表面設計を意図した新しい触媒調整化学として捕えた系統的な研究はHoweらおよびBurwellらによって始められたと見ることができる。HoweらはIR、ESR等の分光学的手法を中心として、Burwellらは熱分解により脱離するCOの定量、 O_2 -titration⁷⁸⁾など物質収支の測定を中心とする手法によって表面種の状態解析を行い、その研究を進めてきている。

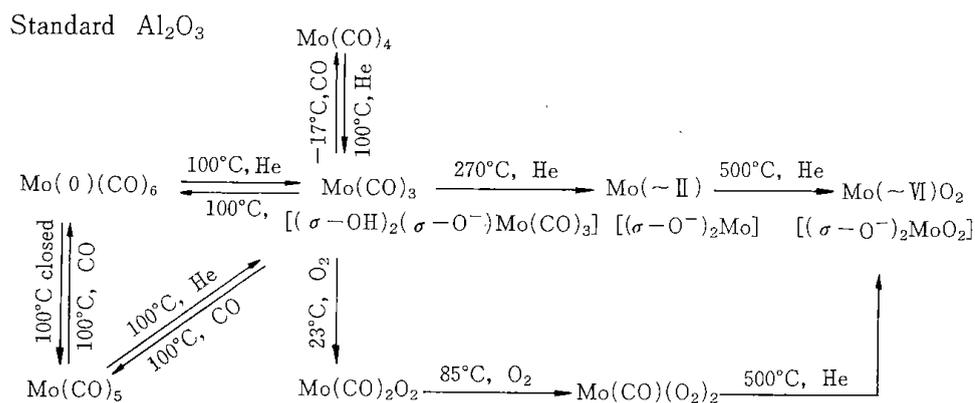
3-1-1 表面種の化学構造とその生成

Burwellらは Al_2O_3 を中心とした金属酸化物支持体上での表面種の構造とその生成要件について詳細な検討を行っている。まず、450℃で前処理

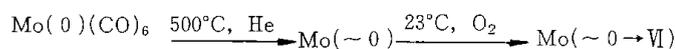
した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上の $\text{Mo}(\text{CO})_6$ について100℃でのHe気流中加熱処理、その他の条件下における挙動を熱分解により発生するCO、あるいは付加反応の際に吸収されるCOを定量する方法で調べた。その結果、COの発生あるいは吸収量がMoに対してほぼ化学量論的な数値を示したことから、一定の条件下で $\text{Mo}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_3$ および $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を単独、かつ可逆的に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上に調製できるとした(図3-1)⁵⁵⁾。さらに彼らは処理条件等を広範に広げた実験を行い、発生あるいは吸収されるCO、 H_2 の物質収支の測定、 O_2 -titrationなどの方法によって表面種の化学構造、中心Moの平均酸化数などについて検討を加え、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上のMoカルボニルは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の前処理条件、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 吸着後の活性化条件に依存して多種多様な形態をとることを示した⁵⁶⁾。それらの処理条件、生成表面種、Moの平均酸化数などを一括して図3-1に示した。

支持体として酸素中450℃処理したStandard Al_2O_3 (この表面は4.5個/ nm^2 のOH基を持つ)、950℃処理したDehydroxylated Al_2O_3 (0.2個/ nm^2)、および水蒸気飽和He中で100℃で処理したFully hydroxylated Al_2O_3 (表面は完全にOHで覆われている)の3種類が用いられた。Dehyd. Al_2O_3 を支持体とした場合は、Std. Al_2O_3 あるいはFully hyd. Al_2O_3 の場合と異なって段階的、量論的な脱カルボニル化現象は認められず、特定数のCO配位子を持つサブカルボニル種は得られなかった。Std. Al_2O_3 の場合は処理温度の上昇とともにMoの酸化数が増加するのに対して、Dehyd. Al_2O_3 から出発した場合は酸化は進行せず、Moは初期の状態の0価のまま保たれることが見いだされた。この原因は、Std. Al_2O_3 の場合は270℃以上の高温活性化の際にCOと共に H_2 が発生するがDehyd. Al_2O_3 支持体の場合ではこの H_2 の発生が見られないことから、Smithら⁵⁴⁾が示唆した表面OH基による酸化作用によるものとして説明されている。

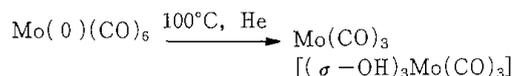
Brennerら^{65,66)}はこの分解過程を昇温分解法(Temperature programmed decomposition, TPDE)によって詳しく調べている。すなわち、500℃処理した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を吸着させた後、He気流中、室温~600℃で徐々に昇温し、発生するガスの分析を行った結果、発生CO微分量の温度に対するプロットは100℃および340℃に



Dehydroxylated Al₂O₃



Fully hydroxylated Al₂O₃



[] は支持体表面との化学結合も含めた表面種の構造を示す。

図 3-1 アルミナ上の Mo 表面種とその生成条件^{55,56)}

極大を持つ 2 本の対称性の良いピークを画き、配位カルボニルは 2 段階で解離することが分った。第一段階の解離は 200℃ で完了し、この間の CO 発生量はモル比で Mo の 3 倍であった。第 2 段階の CO 解離は 200℃ を越えた段階ではじまって 500℃ 近辺で完了し、Mo の 2.7 倍であった。第 2 段階の CO の解離の特徴として、CO の発生微量とほぼ同一のカーブを画いて Mo に対し 2 倍量の H₂ が発生した。また、同時に若干量の CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, の発生も認められた。この結果から彼らは 200℃ までの活性化では単純に CO が解離して Mo(CO)₃ が形成され、Mo は 0 価のままに止る。それ以上の温度での活性化では Mo の酸化が進行し最終的には表面種は Mo(IV), Mo(V) の混在したものになるとした。Yushen ら⁶⁷⁾ は Bi₂O₃-Al₂O₃ 上の Mo(CO)₆ の挙動を TPDE で検討しているが、この場合も上述の Brenner らの結果とほぼ同一の結果が得られた。また、彼らは 150℃ 以下で活性化した場合の Mo サブカルボニル種の挙動は可逆的であるが、320℃ 以上ではその可逆性が失われることを TPDE と IR で確認し

ている。

上述の Burwell らが見出した Dehyd. Al₂O₃ を支持体とした 0 価の Mo 種生成の事実は、従来作り得なかった 0 価の Mo 固体触媒の調整を可能にした点で極めて注目すべきである。さらに、これを室温で酸素処理することにより同じく従来不可能であった 0 ~ 4 価の Mo 固体触媒の調整が可能となった。この 0 価 Mo 触媒は CO 水素化⁵⁷⁾, 0℃ でのシクロプロパンの水素化分解⁵⁸⁾ に活性を示し、特にこれを水素処理して残留炭素を除去したものは -46℃ でのプロピレンの水素化に著しく高い活性を示した⁵⁹⁾。

Howe らも各種条件下での生成表面種の構造決定と活性種の検索を目的として IR その他の分光学的方法により検討しているが、得られた結論は Burwell らあるいは Brenner らのそれと必ずしも一致していない。すなわち、まず 650℃ 排気した γ-Al₂O₃ 上の Mo カルボニル種の比較的低温での可逆変換の過程を IR の測定によって調べている。その結果によれば Mo(CO)₆ ⇌ Mo(CO)₅ の過程は 0℃ 以下での排気と 45℃ での CO の導入によっ

て確認され、また $\text{Mo}(\text{CO})_5 \rightleftharpoons \text{Mo}(\text{CO})_x$ の過程も45℃での同様な処理で確認されたが、 $\text{Mo}(\text{CO})_x$ は $x \leq 4$ の2, 3種類の混合物であると結論された⁶⁰⁾。さらに、この Al_2O_3 および425℃で排気した MgO と SiO_2 を支持体として用い $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を吸着させた後、45℃～200℃間の各温度で加熱排気したもののIR測定結果においても、45℃処理した MgO 上に $\text{Mo}(\text{CO})_5$ が生成していることが確認されたが、それ以外の条件下では特定のカルボニル種が生成しているとは考えられず、数種類の $\text{Mo}(\text{CO})_x$ ($x \leq 4$)の混在が示唆された。これらの事実からBurwellらが $\text{Mo}(\text{CO})_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_4$ などが単独に存在するとした結論に疑問が残される。そこで数坂ら⁶¹⁾はBurewellらと同一の条件で処理した Al_2O_3 を用い、200℃活性化後に観測されるIR吸収帯を N_2O 吸着に対する挙動の違いから分離して検討した結果この条件下では2種類の $\text{Mo}(\text{CO})_x$ 種が存在し、その一方は $\text{Mo}(\text{CO})_3$ であってそのカルボニルの一つが Al^{+3} に配位した構造をとっているものと結論した。200℃以下の排気ではスペクトルがより複雑であることからさらに多くの種類の $\text{Mo}(\text{CO})_x$ が共存しているものとしている。

ゼオライト、特にH-Y型ゼオライトへの固定化も研究されている。Gallezotら⁶⁸⁾は、プロトン交換率80%の HNa-Y 型ゼオライトを支持体とした場合について報告しているが、 Al_2O_3 などの場合と違って CO は脱離し難く70℃以上の排気により Mo の酸化を伴いながら徐々に脱離するが150℃の排気でも表面種は $\text{Mo}(\text{CO})_4$ に止るとされている。小松ら⁶³⁾は支持体H-Yゼオライトの前処理温度、活性化温度と O_2 -titrationによる Mo の平均酸化数との関係を調べているが、酸化数は前処理温度が高いほど小さく、活性化温度が高いほど大きくなった。この結果は Al_2O_3 などの場合と同じく表面 OH 基によって Mo が酸化されるためとして説明された。この方法で平均酸化数0.6～3の Mo を任意に調製できた。

3・1・2 メタセシス反応とその活性種

メタセシスに活性を示すのはどのような表面種であろうか。Burwellらは図3-1に示された表面種の各々について53℃でのプロピレンのメタセシス活性をパルス法⁸¹⁾を用いて詳細に測定した。⁶²⁾その結果、表3-1に示したように多くの表面種に活性が認められた。いずれの場合も選択

率は99%以上であったが、活性には大きな差異が認められる。ここで注意すべきことはこれらの化学式で表わされた表面種が活性点そのものを意味するとは限らないことである。例えば $\text{Std. Al}_2\text{O}_3$ を支持体とした $\text{Mo}(\text{CO})_3$ についての固定化 Mo 量に対する転化率のプロットは Mo 量0.06wt%に折点を持つ折れ曲った直線となることから、 $\text{Mo}(\text{CO})_3$ には少なくとも2種類の状態があり、一方は他方の10倍の活性を持つことが示唆された。Fully hydroxylated Al_2O_3 を支持体とした $\text{Mo}(\text{CO})_3$ が全く活性を示さなかったことなどからこの相違が $\text{Mo}(\text{CO})_3$ の Al_2O_3 表面への結合状態、その他表面との相互作用に関係していることは明らかである。高活性表面種としてBurwellらは $(\sigma\text{-OH})_2(\sigma\text{-O}^-)\text{Mo}(\text{CO})_3$ を考えている。また、表中の相対活性値は第1回目にパルス導入したプロピレンの転化率の比を示すものであって、これらの多くはパルスのくり返し導入によって活性低下を示した。しかし、 $\text{Mo}(\text{CO})_3$ だけはこのくり返し導入により活性が増加し、約11倍に増大した後、安定的に活性を維持した。仮にメタセシスがカルベン反応機構をとるものとして、少量のプロピレン導入時に発生する1-ブテン、あるいはエチレンの導入時に発生するプロピレンの量から考察すると、この調製法によって活性化される Mo は全 Mo 量の1%に満たないことになるとされている。

Yushenら⁶⁷⁾は先に述べた $\text{BiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ に $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を吸着させ種々の温度で活性化したもののについてプロピレンのメタセシス活性を測定している。その結果は50℃、150℃活性化物はほぼ同等かつ最大の活性を示し、200℃処理で活性は低下し400℃処理ではほぼ失活した。先に述べたようにそのTPDEの結果から各温度で処理した後の表面種は上述したBurwellらのものとほぼ同一と考えられるにも拘わらず、活性についての結果は必ずしも一致していない。Yushenらはメタセシス活性点は配位不飽和な $\text{Mo}(0)$ であろうとしている。

一方、HoweらはIR、ESRなどを測定する方法で活性種の追究を試みている。*in situ*セル中⁷⁹⁾で625℃排気した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、および425℃排気した SiO_2 、 MgO に $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を吸着させた後、45～200℃間の各温度で加熱排気したものについて、IRの測定と45℃でのプロピレンのメタセシス活

表3-1 Moカルボニル表面種のメタセシス活性⁶²⁾

Nature of Catalyst	Relative activity	Turnover frequency/min·Mo
Mo(CO) ₆	0.0	0.0
Mo(CO) ₅	≤ 0.02	≤ 0.008
Mo(CO) ₄	< 0.6	< 0.25
Mo(CO) ₃	1.0	0.42
Mo(CO) ₃ + H ₂ O	0.0	0.0
Mo(CO) ₃ + C ₂ HCl ₃	90	37.8
Mo(CO) ₂ O ₂	14	5.9
Mo(CO) ₂ O ₂ + H ₂ O	0.0	0.0
Mo(CO)(O ₂) ₂	~ 0.0	~ 0.0
(σ-O ⁻) ₂ Mo(II)	23	9.7
(σ-O ⁻) ₂ Mo(II) + O ₂ at 23°C	36	15.1
Mo(VI)	~ 0.01	~ 0.004
Mo(0)/DeOH Al ₂ O ₃	2.1	0.88
Mo(0)/DeOH Al ₂ O ₃ + O ₂ at 23°C	6.5	2.73
Mo(CO) ₃ /Full.OH Al ₂ O ₃	0.0	0.0
Mo(CO) ₆ /SiO ₂ + 100°C, activation	15	6.3
Mo(CO) ₆ /SiO ₂ + 500°C, activation	~ 0.04	~ 0.02

1) 特に示されていない限り支持体は Standard Al₂O₃.

2) Activityは53°C, 第1回目のプロピレンパルス (0.86ml STP) 導入時の転換によるプロピレン減少量で測定, 触媒量 0.25g, Mo含有量0.6wt%.

3) SiO₂については, 固定化能が低いため Mo含有量は0.03 wt%.

4) Turnover frequencyはプロピレン2分子からエチレン1分子生成するものとして生成エチレン数に換算した. また文献62)のFig 3から Mo含有量0.6 wt%の時のMo(CO)₃で0.42であることを求め, この値に Relative activityの数値を乗じて求めた.

5) +表示は, 左に記された状態にその処理を施したことを示す. その結果生成する表面種の化学構造は不明.

性の測定を行った。その結果, 反応初速度と吸収帯強度との間にはいずれの吸収帯についても相関が認められなかった。また, カルボニル吸収帯をまったく示さない触媒もかなりの活性を示した。これらの結果から, 活性種はすべてのカルボニルが脱離したMoであるが, 0価金属ではなく低酸化数のMoであろうと考えた⁵¹⁾。ESRの測定⁵²⁾によっても活性種を直接的に特定することはできなかったが, その結果からはMo(IV)が活性種であろうと推定された。一方, NOによる選択的吸着被毒を利用した実験からは別な結論が得られている。すなわち, SiO₂支持体の場合について種々の温度で活性化したものをNO吸着によって被毒し, そのIRと活性を比較した結果, 1710cm⁻¹の吸収帯強度が活性と比例関係を示すことが見い出された。この吸収帯はMo(III)NOのNO伸縮振動によるものと帰属され, この結果からは活性種はMo(III)と推定された⁵³⁾。

彼らはまた活性種の生成要件と生成過程の究明を目的として, SiO₂, γ-Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃およびMgOを支持体とした場合の前処理温度と活性の関係, およびMo(CO)₆吸着後の活性化温度と活性の関係を詳細に調べ比較検討した。その結果, 支持体の前処理温度は活性, つまり活性種の生成に大きく影響し, 最適温度はSiO₂では23°Cと650°Cの2種類, γ-Al₂O₃では400°C, SiO₂-Al₂O₃では650°C, MgOでは700°Cと支持体による相違も認められた。また, 活性は言うまでもなく活性化温度にも著しく依存したが, その最適温度も支持体によって異なり, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃では200°Cと600°Cの2点に活性の極大を示し, γ-Al₂O₃では200°C, MgOでは300°Cであった。これらの結果は表面OH基濃度とMo(CO)₆の分散性の関係, OH基の塩基性度とMoサブカルボニル種の安定性の関係, OH基によるMoの酸化現象などによって説明されている。すなわち, Mo(CO)₆

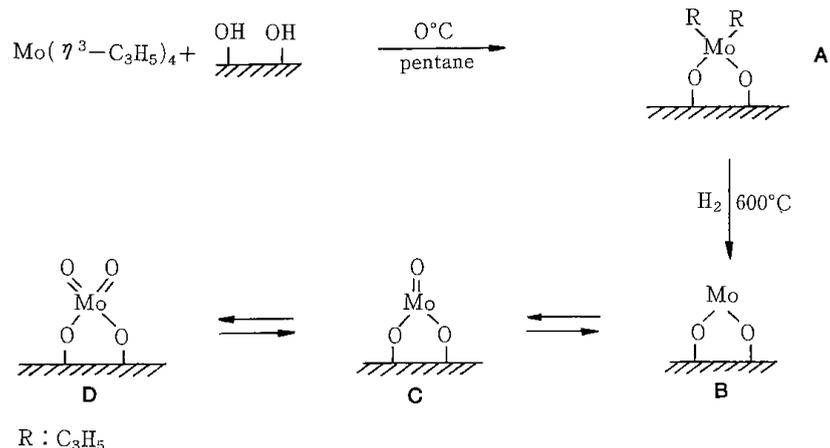


図3-2 Mo(η^3 -C₃H₅)₄の固定化により形成される表面種

と支持体との最初の相互作用は表面OH基とMo(CO)₆の1個のCO配位子との置換であって、昇温排気によって脱COが進行すると同時にMoの酸化が進行し一定の酸化数のMoを含む活性種が生成する。この時OH基の塩基性度が強いほどカルボニル種は安定であるためにMgOでは活性種の形成により高い温度を必要とする。SiO₂、SiO₂-Al₂O₃で600°Cに第2の活性極大が現われるのは、この温度で再びMoの還元反応が起きるためであると説明されている。しかし、ここでも活性種を特定するには至っていない⁵⁴⁾。

プロピレンのメタセシスについてゼオライトを支持体とした場合の研究が小松ら⁶⁴⁾によって報告されている。プロトン交換率36~65%のHNa-Y型ゼオライトを用いた場合最大の活性を示し、1°Cでのエチレンの生成速度から求めたTurnover frequency⁸⁰⁾は0.042/min·Mo (閉鎖循環系、プロピレン初期圧190 torr)であった。このもののO₂-titrationによる平均酸化数は0.60であったが、そのXPSスペクトルは2~6価の混合物であることを示した。この相違はゼオライト粒子の内部と外表面に近い部分にあるMoの状態の違いによるものと説明されている。

3.2 Mo π -アリル固定化錯体触媒

π -アリル錯体を用いてMoを固定する研究は、カルボニル法に数年遅れて1972年、Yermakovらによって始められた。その後、岩沢らによって詳細かつ系統的な研究が進められた結果、その全体像がある程度鮮明になってきた。岩沢らは多彩な分光学的手法をはじめ、多くの実験手法を駆使し

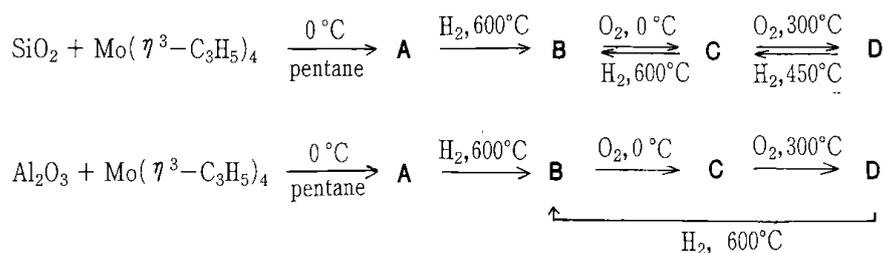
て表面種とその固定化構造の解析を行い、その生成要件を示すとともに、触媒作用との関連を見出ししている。この結果、触媒作用が明白に異なる単核固定化表面種、2核固定化表面種がそれぞれ単独に支持体上に合成されるなど、固体触媒の表面設計が現実可能になってきた感がある。

3.2.1 単核Mo固定化錯体触媒

Yermakovら⁶⁹⁾は、200°C~600°Cで加熱排気したSiO₂とMo(η^3 -C₃H₅)₄をペンタン中、0°Cで反応させると、Mo錯体が図3-2に示したAの形でSiO₂表面に固定され、これをH₂還元あるいはO₂処理することによりB~Dが得られることを見出した。A~Dについて、単位Mo当たりの90°Cでのプロピレンのメタセシス活性を測定した結果、A、Cが同程度に活性であり、B、Dはほとんど活性を示さなかった。このことから活性点はMo(IV)であり、配位子の種類は活性にほとんど影響を与えないとした。Aの活性は、従来の担持Mo触媒であるMoO₃/SiO₂をH₂還元して得られたものの5倍であった。また単位Mo当たりの活性がMoの担持量0.65~5.4 wt%の間で一定であったことから、このMoは表面に均一に分散しているとした。その後、岩沢らは^{37q, s, 70)}担体の種類をAl₂O₃、SiO₂-Al₂O₃およびSiO₂に広げ、Yermakovらと同一の方法を用いてA~Dの固定化表面種を合成し、詳細に検討を加えている。以下に岩沢らによる報告を中心に、若干詳しく紹介することにする。

3.2.1.1 表面種の化学構造とその生成^{37q, s, 70)}

O₂気流中500°Cで熱処理したSiO₂と550°C処理



した γ - Al_2O_3 を支持体とした場合、それぞれ上記の処理条件で表面種A~Dが生成した。

表面種B~Dの生成条件は SiO_2 と Al_2O_3 の場合とで必ずしも同一ではない。 SiO_2 の場合はDを段階的に温度を上げて H_2 還元することによりCおよびBが生成したが、 Al_2O_3 ではDの還元によってCを得ることはできなかった。また、Aの生成反応つまり $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ の固定化反応速度は支持体の種類によって異なり、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 \gg \text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{SiO}_2$ の順序を示した。このことから、この反応は酸性OH基との間に起こりやすいとされている。

表面種A~Dの化学構造は各種の分光学的手法ならびにそれらの相互変換の際の物質収支の測定によって検討された。まず表面種Aが2個のアリル基を持つことは次のようにして決められた。Aを600°Cで H_2 還元する際、アリル基は水素化分解し、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ の様々な炭化水素が発生した。これをガスクロマトグラフィーで定量し、さらに残留炭素を577°Cで酸化して CO_2 として定量した。これらから得られたC数をアリル基に換算した結果、Mo 1原子当たり2.1個の値を得た。また、Aの昇温水素化分解クロマトグラム(Temperature-programmed hydrolysis chromatogram, TPHC)を測定した結果およそ250°Cに唯一本のピークが認められた。この結果は唯一種類の炭化水素が分解したものと考えることができる。次に、CとDについて種々の分光学的検討が加えられた。DについてのUVスペクトルは、 SiO_2 支持体の場合で290nmと220~223nm、 Al_2O_3 支持体の場合は281nmと220~223nmに吸収が認められ、Moはテトラヘドラル配位構造を持つ6価イオンであることが示唆された。またそのIRは 925cm^{-1} と 916cm^{-1} の吸収を与えたが、これらはテトラヘドラル構造を持つMo上の2本の $\text{Mo}=\text{O}$ 結合によるものと帰属することができ、一方、ラマンでは不鮮明ではあるが、 968cm^{-1} に幅の広いバンドが観測され、

変形したテトラヘドラル構造の2本の $\text{Mo}=\text{O}$ によるものと考えられた。メタセシスに活性を示さないこのDと、活性を示す表面種Cについて、XPSによるMoの酸化数の検討がされた。 Al_2O_3 を支持体とした場合のDは236.4 eVと233.5 eV、Cは235.3 eVと232.5 eVにピークを示し、この結果から前者のMoは6価であり、後者のMoはおそらく4価の状態にあるものと考えられた^{37q)}。これらの結果を総合して表面種Dは図に示されたような Mo(VI) を含むテトラヘドラル・ジオキソ構造を持つものと結論された。一方、A~D間の変換の過程で発生あるいは消費される O_2 、 H_2 がMoに対して量論的数値を示したことから、それら O_2 、 H_2 の定量結果に基づいて他の表面種も図示された構造を持つものとされた。

Mo種の周辺の状況を調べるためにESRと蛍光分光法が用いられた。Mo(VI)にプロピレンを吸着させるとプロピレンは部分酸化を受け、Mo(V)が生じる。このMo(V)のESRシグナルの幅はその周辺の均一性を反映する。また、蛍光分光法では蛍光波長の励起光波長依存性とガス吸着に対する蛍光強度の変化の挙動からエミッションセンター周辺の均一性についての詳しい情報が得られる。 SiO_2 を支持体とした表面種Dと SiO_2 に担持した MoO_3 についてこれらの測定を行った結果、後者のMoは3種類の異なった周辺状態に存在しているのに対して前者のMo周辺は均一な状態にあるものと結論された。

表面種Aが生成する固定化反応、すなわち $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ と支持体との反応は表面のpaired OH⁷⁴⁾との間に起こるものと考えられ、Peri⁷⁵⁾が示した Al_2O_3 上のOH基分布のシュミレーションとの比較考察からこの化学種は Al_2O_3 表面上に均一に分布しているものとされている。

3.2.1.2 メタセシス反応活性^{37q, s, 48, 70a)}

表面種A~Dについての0°Cでのプロピレンのメタセシス活性測定の結果はYermakovら⁶⁹⁾によ

る結果と一致し、**A, C**がほぼ同等な活性を示し、**B, D**は不活性であった。活性の支持体依存性が認められ、**C**については $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ の順序を示し、 SiO_2 では $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合の $\frac{1}{4}$ であった。この相違は支持体が活性種の状態に及ぼす電子的影響の違いによるものと説明されている。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ を支持体とした**C**の Turnover frequencyはエチレンの生成量で $0.37/\text{min}\cdot\text{Mo}$ (プロピレン初期圧21 torr, Mo 1.0~1.5wt%)であり、この活性は $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の20倍に相当する。反応の選択性はいずれも良好であり、 Al_2O_3 支持体の**A**では99.8%, **C**では99.5%であった。しかし $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支持体の場合は若干不良であった。**C**についての単位Mo当りの活性はMo含有量0.73~1.98wt%の範囲で一定であった。

一般的に均一系金属錯体触媒は酸素との接触によって失活するが、固定化によりこの難点が除去される場合がある。この固定化触媒での酸素に対する安定性は表面種の構造によって異なり、**A**はMo 1原子あたり1個の O_2 の導入により不可逆的に完全に失活したが、**C**の場合は100個の O_2 をメタセシス反応系へ導入してもなお58%の活性が保持された。

結論としてメタセシス反応の活性種は良く分散した配位不飽和な4価Moであり、配位子および

支持体の種類がその活性挙動に影響を与えているものとされている。

3・2・2 2核Mo固定化錯体触媒

錯体として $\text{Mo}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ を用い表面OH基の数を制御した金属酸化物支持体に単核固定化触媒の場合と同様な処理で固定化すると2核Mo表面種が生成することが岩沢ら^{37, 48, 71)}によって見いだされた。この表面種の化学構造は処理条件、支持体の種類、表面OH基濃度などに依存して**図3-3**に示したように9種類にも及ぶことが確認された。これらは、それぞれ触媒活性を異にしており、反応によっては単核固定化種より著しく高活性なものが見いだされている。

3・2・2・1 表面種の化学構造とその生成^{37, 48, 71)}

支持体として $\text{SiO}_2\text{-1}$ (表面OH基数, 3.5個/ nm^2), $\text{SiO}_2\text{-2}$ (4.6個) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$ (2.6個) と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2}$ (4.5個) の4種類が用いられたが、それぞれ下記の処理によって各種表面種が生成することが明らかにされている。すなわち、 $\text{SiO}_2\text{-1}$ ではペンタン溶液中での固定化反応によりまず**1**が生成し、引き続き式**1**)に示した各処理を行うことにより段階的に**3, 4, 5, 8**の表面種が生成する。 $\text{SiO}_2\text{-2}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$ および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2}$ ではまず**2**が生成し、それぞれ**2**), **3**)および**4**)式に示された処理によって引き続き各種の表面種が生成する。

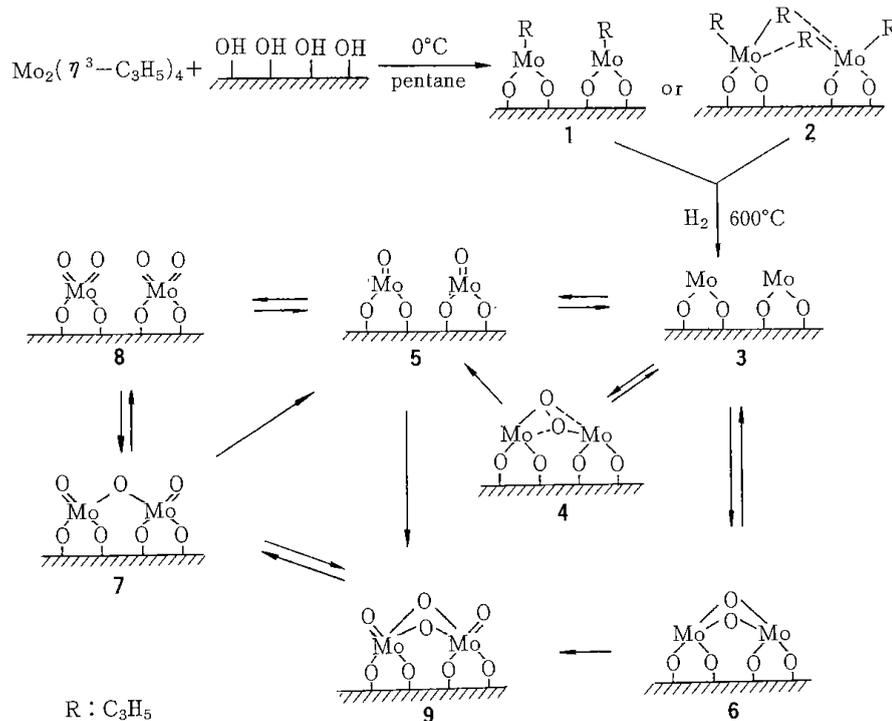
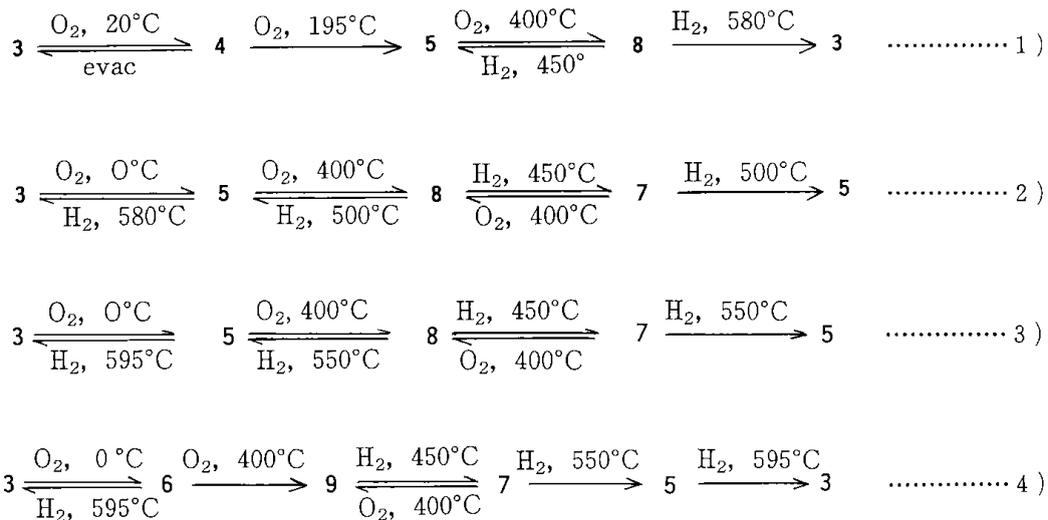


図3-3 $\text{Mo}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ の固定化により形成される表面種



表面種 1 ~ 9 の化学構造は単核固定化錯体の場合と同様な手法の他にEXAFSの測定をも加えて検討された。1, 2 でのアリル基の数は 3 に至る過程で発生する C₁ ~ C₄ 炭化水素と残留炭素の定量の他, 2 については, 後述するTPHC測定の結果から決定された。アリル基の結合型について Mckenna ら⁷²⁾ は 400°C 処理した Cab-O-Sil および γ-Al₂O₃ を支持体とした場合について IR と ¹³C-NMR とによる検討を行っている。その結果によれば SiO₂ の場合には σ および π の両結合型が共存しているのに対して Al₂O₃ では殆んど π-アリル基であるとされている。表面種 8 は単核型の D と同型であるが, 事実, その XPS から Mo は 6 価であることが確認され, また, UV も D と同一のスペクトルを示した。7 については UV に 310, 405nm の吸収を示したことから 5 価のビスモリブデンル構造が示唆された。5 については, 7 を H₂ 還元したものと, 3 を 0°C で酸化したものが 410, 317nm に吸収を持つ同一の UV を示したことから, この Mo は 4 価オキソ構造を持つことが考えられた。Al₂O₃-1 では 7 を 400°C, O₂ 処理すると 8 が得られたが, Al₂O₃-2 の場合には 7 を同条件で処理したものは 8 と異なる UV を与えた。そこでこのものについて EXAFS による検討が加えられた。その結果, Mo からおよそ 0.177nm の距離に約 5 個の酸素原子が存在する, また, Mo-Mo 間の距離は 0.31 ~ 0.32nm であるとの結論が得られた。このようにして 9 の構造が決められた。この EXAFS の結果は構造 1 ~ 9 が paired Mo 構造をとることの直接的な根拠になったが, その他

の根拠として表面種 2 の TPHC 測定結果があげられている。すなわち, 単核種 A の TPHC は唯一本のピークを与えたのに対して 2 の TPHC は支持体 Al₂O₃-1 の場合で ~250°C と 400°C, Al₂O₃-2 の場合で ~150°C と 250°C の 2 本のピークを示した。これらはそれぞれ 1 個の Mo としか相互作用を持たないアリル基 (図 3-3, 2 の外側のアリル基), 隣接した 2 個の Mo と相互作用を持つアリル基 (同じく内側のアリル基) に帰属された。

3・2・2・2 メタセシス反応活性

0°C でのプロピレンのメタセシス反応において, 基本的には 4 価 Mo を含む 2, 5, 6, および 3 価 Mo を含む 1 表面種が活性を示し, 2 価 Mo を含む 3, 6 価の 8 および 5 価の 7 は不活性であった。4 価が活性であり, 2, 6 価 Mo が不活性である点は単核 Mo 固定触媒の場合と一致している。これらの表面種は担持 Mo 触媒の 10 ~ 100 倍の活性を示した。活性表面種の Turnover frequency を単核錯体触媒のそれと共に表 3-2 に示した。

同型表面種について比較すると, この反応に対する活性では単核と 2 核の間に基本的な差異は認められない。(しかし, ここでは詳述しないが, 例えばエチレンの 20°C での水素化反応において SiO₂-1 上の単核種 B は全く活性を示さないが 2 核種 5 は著しく高い活性を示すことが見いだされている⁷³⁾。) 同一の表面種について比較すると支持体の相違による活性の違いが明らかに認められる。また, 同一の支持体では Al₂O₃ の場合には表面種の違いによる Mo 当たりの活性に差異はあま

表3-2 Mo π アリル表面種のメタセシス活性

Surface structure	Support	Turnover frequency
	Al ₂ O ₃ -1	0.281
	Al ₂ O ₃ -2	0.636
	SiO ₂ -1	0.278
	SiO ₂ -2	5.36
	Al ₂ O ₃ -1	0.222
	Al ₂ O ₃ -2	0.771
	SiO ₂ -2	3.33
	SiO ₂ -1	0.056
	Al ₂ O ₃ -1	0.238
	Al ₂ O ₃ -2	0.431
	Al ₂ O ₃ -1	0.126
	SiO ₂ -2	0.199
	Al ₂ O ₃ -2	0.325

R: C₃H₅

反応条件: 0°C, C₃H₆圧18.6torr (Al₂O₃-1, SiO₂-1),
19.3torr (Al₂O₃-2, SiO₂-2),

Turnover frequency: C₂H₄分子/min·Mo

りないが、SiO₂-2の場合には、Aあるいは2と5の間に著しい違いが認められる。このことから、支持体ごとに最も活性の高い表面種が存在することがわかる。

3.3 まとめ

以上、カルボニル錯体、アリル錯体を用いたMo錯体触媒の支持体への直接固定化の研究について述べたが、これ以外のMo錯体を用いた研究としてはMo₂(OAc)₄の固定化⁷⁶⁾が若干報告されているだけである。

上述のように生成表面種の状態は支持体の表面状態などに依存して微妙に変化するが、アリル錯体による結果が比較的明快であるのに比べカルボニル錯体による結果は複雑であり、表面種の化学構造、Moの酸化数、生成要件、メタセシス活性点などについて不明な点が多数残されている。この相違は生成表面種の均一性の良否を示すものと考えられ、後者における混迷はの場合表面種の生成に与える諸条件の影響がより複雑、微妙であるためにその均一性が必ずしも良好ではないことによるものと思われる。いずれにせよ、この調製法による場合においても担持法の場合と同様に支持体である固体の表面状態が、得られる触媒の性能を支配する一つの重要な因子になることは容易に想像される。従って、如何にして表面をcharacterizeするか、如何にして制御された固体表面を得るかがこの場合にも一つの重要な課題となるであろう。

おわりに

以上、メタセシス反応用としてのMo触媒研究の現状について、カルボニル錯体、あるいは π -アリル錯体を用いた調製法による新しい展開を中心に概説した。

固定化錯体触媒の研究が本格的に開始されて10年を経過した。当初、この研究は均一系触媒を単純に固体化しようとする意図、あるいは担持触媒での活性種を均一化しようとする意図で始められたのであるが、研究の進展に伴い当初予想されなかった特異な選択性、水、空気への安定性など従来の担持触媒あるいは均一系触媒にはない新たな特性も見い出され、この意味でも新しい触媒調製法として注目されている。しかし、この研究で最も注目すべきことは、この種の触媒の研究者が従

来の担持触媒を“Traditional catalyst”と称し、固定化錯体触媒を“Synthesized catalyst”と区別して呼んでいることに象徴されるように、この手法によってデザインされた表面種を作ることが可能になり、しかも、それら化学種あるいは活性点を構造化学的ないしは分子物理学的に明確にとらえて、そのベースの上で触媒作用を理解ないしは考察できるようになってきたことである。

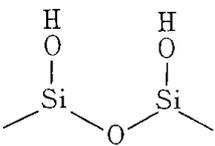
昨年度から工業技術院においても触媒設計を最終目標とした長期的研究が、テクノブレイクスルー計画の一環として実施されている。この目標は一世紀以上にわたる触媒研究の歴史の中で常に研究者の目標であり夢でもあった。固定化錯体触媒の研究は、この終着駅への確実な、しかも実在する近道の一つであると考えらる。

文 献

- 1) M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida and A. Misono, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 814; *idem, ibid*, **1969**, 1392; 干鯛眞信, 総説, *化学の領域*, **32**, 184 (1978)
- 2) M. Hidai, Y. Mizobe, T. Takahashi and Y. Uchida, *Chem. Lett.*, **1978**, 1187
- 3) K. J. Ivin, “Olefin Metathesis”, Academic Press, 1983
- 4) 岩沢康裕, *触媒*, **26**, 191 (1984)
- 5) a 溝呂木勉, *石油学会誌*, **19**, 455 (1976)
b 今中利信, *表面*, **16**, 333 (1978)
c 平井英史, *触媒*, **21**, 48 (1979)
- 6) G. H. Olive and S. Olive, “Coordination and Catalysis”, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1977
- 7) B. C. Gates, J. R. Katzer and G. C. A. Schuit, “Chemistry of Catalytic Processes”, McGraw-Hill, 1978
- 8) 福井謙一, *化学と工業*, **29**, 906 (1976)
- 9) a 中村晃, *化学の領域*, **30**, 665 (1976)
b 中村晃, *触媒*, **17**, 81 (1975)
c 北浦和夫, *化学増刊*, **106**, 151 (1985)
- 10) A. Nakamura, A. Konishi, Y. Tatsuno and S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3443 (1978)
- 11) B. Bogdanovic, G. Wilke, et al., *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 34 (1970)
- 12) W. S. Knowles, M. J. Sabacky and B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **10** (1972); *Chem. Tech.*, **2**, 590 (1972)
- 13) 碓屋隆雄, 吉川貞雄, *化学の領域*, **36**, 20 (1982)
- 14) 中村晃, *ibid*, **30**, 775 (1976)
- 15) a 金井宏俣, *化学と工業*, **21**, 66 (1979)
b E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, **86**, 651 (1974)
c C. P. Casey and T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7808 (1974)
d R. R. Schrock, *ibid.*, **97**, 6577 (1975)
- 16) K. J. Ivin, J. J. Rooney, L. Bencze, J. G. Hamilton, L. M. Lam, G. Lapienis, B. S. R. Reddy and H. T. Ho, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 447 (1982)
- 17) S. M. Rocklage, J. D. Fellman, G. A. Rupprecht, L. W. Meeserle and R. R. Schrock, *Tetrahedron Lett.*, **103**, 1440 (1981)
- 18) a 吉田善一, 生越久靖, *化学と工業*, **28**, 318 (1975)
b S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno and M. Miki, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3761 (1972)
- 19) a 市川勝, *表面*, **19**, 555 (1981)
b 荒川裕則, *表面*, **20**, 44 (1982)
- 20) a 辻二郎, *科学*, **55**,
b 大塚齊之助, *化学と工業*, **35**, 383 (1982)
c 野崎一, *化学*, **40**, 354 (1985)
- 21) 谷一英, *化学増刊*, **105**, 121 (1985)
- 22) 顕谷忠俊, *ibid.*, **105**, 133 (1985)
- 23) a 加藤博史, *表面*, **17**, 487 (1979)
b 榑茂好, *ibid.*, **17**, 579 (1979)
- 24) A. B. Evin, J. A. Rabo and P. H. Kasai, *J. Catal.*, **30**, 109 (1973)
- 25) a N. Calderon, et al., *Chem. Eng. News*, **45**, 51 (1967)
b N. Calderon and M. C. Morris, *J. Polymer Sci., Polymer Phys.*, **A5**, 1283 (1967)
c N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy and K. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4133 (1968)
- 26) J. C. Mol, J. A. Moulijn and C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 633 (1968)

- 27) V. Schneider and P. K. Frolich, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1405 (1931)
- 28) R. L. Banks and G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **3**, 170 (1964)
- 29) N. Calderon, H. Y. Chen and K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 3327
- 30) **a** *Hydrocarbon Proc.* **46**, 232 (1967)
b 宮下晃, *化学增刊*, **105**, 151 (1985)
- 31) **a** W. B. Hughes, *Organometal. Chem. Syn.*, **1**, 341 (1972)
b J. C. Mol and J. A. Moulijn, *Advan. Catal.*, **24**, 131 (1975)
- 32) **a** E. A. Zuech, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1182 (1968)
b E. A. Zuech, W. B. Hughes, D. H. Kubicek and E. T. Kittelman, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 528 (1970)
c W. B. Hughes, *Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser.*, **132**, 192 (1974)
d M. Leconte and J. M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7296 (1979)
e W. R. Kroll and G. Doyle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 839 (1971)
f H. W. Ruhle, *Chem. Abstr.*, **75**, 151341 (1971)
g V. W. Motz and M. F. Faron, *Inorg. Chem.*, **16**, 2545 (1977)
h W. R. Kroll and G. Doyle, *J. Catal.*, **24**, 356 (1972)
i G. Doyle, *J. Catal.*, **30**, 118 (1973)
j Y. Uchida, M. Hidai and T. Tatsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1158 (1972)
k P. B. van Dam and C. Boelhouwer, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1**, 165 (1974)
l K. Seyferth and R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, **229**, 275 (1982)
m J. L. Bilhou, R. Mutin, M. Leconte and J. M. Basset, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **96**, M5 (1977)
n S. Tamagaki, R. J. Card and D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6635 (1978)
o W. B. Hughes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 431 (1969)
p W. B. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 532 (1970)
- 33) W. B. Hughes, E. A. Zuech, E. J. Kittelman and D. H. Kubicek, XXIII IUPAC Congress, Boston, Mass., 1971 *Macromolecular Preprints*, Vol. II P. 1063
- 34) J. Kress, M. Wesolek and J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 514 (1982)
- 35) D. T. Laverty, J. J. Rooney and A. Stewart, *J. Catal.*, **45**, 110 (1976)
- 36) **a** S. Warwel and P. Buschmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **17**, 131 (1978)
b A. D. Shebaldova, V. I. Marin, M. L. Khidekel, I. V. Kalechits and S. N. Kurskov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Khim.*, 2509 (1976)
- 37) **a** R. Thomas, J. A. Moulijn, V. H. J. De Beer and J. Medema, *J. Mol. Catal.*, **8**, 161 (1980)
b K. Tanaka, K. Tanaka and K. Miyahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 314 (1979)
c K. Tanaka, K. Miyahara and K. I. Tanaka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **7 B**, 1318 (1981)
d K. Tanaka, K. Tanaka and K. Miyahara, *ibid.*, 666 (1980)
e R. Thomas and J. A. Moulijn, *J. Mol. Catal.*, **15**, 157 (1982)
f R. H. Grubbs and S. Swetnick, *J. Mol. Catal.*, **8**, 25 (1980)
g J. R. Hardee, *Diss. Abstr., Int. B.*, **40**, 1186 (1979)
h H. S. Eleuterio, U. S. Pat. 3074918 ; field 20 June 1957, patented 22 Jan. 1963, *Chem. Abstr.*, **55**, 16005 (1961)
i A. Brenner, D. A. Hucul and S. J. Hardwick, *Inorg. Chem.*, **18**, 1478 (1979)
j A. A. Olsthoorn and J. A. Moulijn, *J. Mol. Catal.*, **8**, 147 (1980)
k R. L. Burwell and A. Brenner, *J. Mol. Catal.*, **1**, 77 (1976)
l 翟羽伸, 田中虔一, 青村和夫, *日本化学会誌*, **1981**, 504
m M. F. Faron and R. L. Tucker, *J. Mol. Catal.*, **8**, 85 (1980)

- n 翟羽伸, 田中慶一, 青村和夫, 北海道大学工学部研究報告, **1982**, 83
- o Y. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, Y. P. Grobovski, A. N. Startzev, A. M. Lazutkin, V. A. Zakharov and A. I. Lazutkina, *J. Mol. Catal.*, **1**, 93 (1976)
- p J. P. Candlin and H. Thomas, *Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser.*, **132**, 212 (1974)
- q Y. Iwasawa, S. Ogasawara and M. Soma, *Chem. Lett. (Jpn.)*, 1039 (1978)
- r Y. Iwasawa, H. Kubo and M. Yamagishi, *ibid.*, 1165 (1980)
- s Y. Iwasawa, H. Ichinose and S. Ogasawara, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77**, 1763 (1981)
- t H. Ichinose, Y. Iwasawa and S. Ogasawara, *Chem. Abstr.*, **89**, 169664 (1978)
- u A. Mortreux, F. Petit and M. Blanchard, *J. Mol. Catal.*, **8**, 97 (1980)
- 38) a N. Giordano, J. C. J. Bart, A. Vaghi, A. Castellan and G. Martinotti, *J. Catal.*, **36**, 81 (1975)
- b N. Giordano, A. Castellan, J. C. J. Bart, A. Vaghi and F. Campadelli, *ibid.*, **37**, 204 (1975)
- c 清山哲郎, “金属酸化物とその触媒作用” 講談社, p.244 (1979)
- 39) W. K. Hall and M. L. Jacono, 6th Intern. Congr. Catalysis London, Preprint No. A16 (1976)
- 40) 中村隆一, 森田好則, 越後谷悦郎, *日本化学会誌*, **1973**, 244
- 41) N. Giordano, M. Padovan, A. Vaghi, J. C. J. Bart and A. Castellan, *J. Catal.*, **38**, 1 (1975)
- 42) 中村隆一, 森田好則, 越後谷悦郎, *日本化学会誌*, **1972**, 2276
- 43) J. L. Herisson and Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **141**, 161 (1970)
- 44) a C. P. Casey and H. E. Tuinsta, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2270 (1978)
- b R. H. Grubbs, P. L. Burk and D. D. Carr, *ibid.*, **97**, 3265 (1975)
- c R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin and P. L. Burk, *ibid.*, **98**, 3478 (1976)
- d T. J. Katz and J. L. McGinnis, *ibid.*, **97**, 1592 (1975)
- e R. Rofhchild, *ibid.*, **98**, 2519 (1976)
- 45) a J. McGinnis, T. J. Katz and S. Hurwitz, *ibid.*, **98**, 605 (1976)
- b G. J. A. Adam, S. G. Davies, K. A. Ford, M. Ephritikhine, P. F. Todd and M. L. H. Green, *J. Mol. Catal.*, **8**, 15 (1980)
- 46) a M. Ephritikhine, M. L. H. Green and R. Mackenzie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 619 (1976)
- b M. Ephritikhine and M. L. H. Green, *ibid.*, 926 (1976)
- 47) E. O. Fischer and W. Held, *J. Organomet. Chem.*, **112**, C59 (1976)
- 48) Y. Iwasawa, H. Kubo and H. Hamamura, *J. Mol. Catal.*, **28**, 191 (1985)
- 49) A. K. Rappe and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 448 (1982)
- 50) E. S. Davie, D. A. Whan and C. Kemball, *J. Catal.*, **24**, 272 (1972)
- 51) R. F. Howe, D. E. Davidson and D. A. Whan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **68**, 2266 (1972)
- 52) R. F. Howe and I. R. Leith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **69**, 1967 (1973)
- 53) R. F. Howe and C. Kemball, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **70**, 1153 (1974)
- 54) J. Smith, R. F. Howe and D. A. Whan, *J. Catal.*, **34**, 191 (1974)
- 55) A. Brenner and R. L. Burwell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2565 (1975)
- 56) A. Brenner and R. L. Burwell, Jr., *J. Catal.*, **52**, 353 (1978)
- 57) R. G. Bowman and R. L. Burwell, Jr., *J. Catal.*, **63**, 463 (1980)
- 58) R. Merta and V. Ponec, *Int. Congr. Catal.*, 4th, 896 (1968)
- 59) a A. Brenner, *J. Mol. Catal.*, **5**, 157 (1979)
- b R. Nakamura, R. G. Bowman and R. L. Burwell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 673 (1981)
- 60) R. F. Howe, *Inorg. Chem.*, **15**, 486 (1976)

- 61) 数坂昭夫, R. F. Howe, 触媒, **21**, 333 (1979)
- 62) A. Brenner and R. L. Burwell, Jr., J. Catal., **52**, 364 (1978)
- 63) 小松隆之, 難波征太郎, 八嶋建明, 触媒討論会 (A) 講演予稿集, **48**, 92 (1981)
- 64) 小松隆之, 難波征太郎, 八嶋建明, 堂免一成, 大西孝治, 触媒研究発表会講演予稿集, **1984**, 136 (1984)
- 65) A. Brenner, J. Mol. Catal., **5**, 157 (1979)
- 66) A. Brenner and D. H. Hucul, 3rd Int. Conf. of Molybdenum V-A (1979)
- 67) Z. Yushen, 田中慶一, 青村和夫, 日本化学会誌, **1981**, 504 (1981)
- 68) P. Gallezot, G. Coudurier, M. Primet and B. Imelik, ACS Symp. Ser., **40**, 144 (1977)
- 69) a Yu. I. Yermakov and B. N. Kuznetsov, 2nd Soviet-Japanese Seminar on Catalysis, p. 65, Tokyo (1972)
b B. N. Kuznetsov, A. N. Startsev and Yu. I. Yermakov, React. Kinet. and Catal. Lett., **2**, 29 (1975)
- 70) a 岩沢康裕, 市瀬宏, 小笠原貞夫, 触媒**19**, 242 (1977)
b Y. Iwasawa, and S. Ogasawara, J. C. S. Faraday Trans. **1**, **75**, 1465 (1979)
- 71) a Y. Sato, Y. Iwasawa and H. Kuroda, Chem. Lett., 1101 (1982)
b Y. Iwasawa, M. Yamagishi and S. Ogasawara, J. C. S. Chem. Comm., 871 (1980)
c 岩沢康裕, 千葉忠弘, 田中秀雄, 小笠原貞夫, 佐藤佳晴, 黒田晴夫, 触媒, **24**, 40 (1982)
d Y. Iwasawa and H. Hamamura, J. C. S. Chem. Comm., 130 (1983)
e Y. Iwasawa, Y. Sato and H. Kuroda, J. Catal., **82**, 289 (1983)
- 72) W. P. Mckenna and E. M. Eyring, J. Mole. Catal., **29**, 363 (1985)
- 73) Y. Iwasawa, M. Yamagishi and S. Ogasawara, J. C. S. Chem. Comm., 871 (1980)
- 74) 
- 75) J. B. Peri, J. Phys. Chem., **69**, 220(1965)
- 76) S. A. Best, R. G. Squires, and R. A. Walton, J. Catal., **60**, 171(1979).
- 77) 1つの結合の生成と他の結合の分解とが同時に起こるような条件下では, 結合の生成エネルギーと解離エネルギーとが相殺されるかたちになり, 結合エネルギーのすべてを必要とせず結合が切れるようになる。例えば1・5(3)で述べるβ脱離ではM-H結合の生成とM-C結合の分解が同時にすゝみM-C結合エネルギーのすべてを必要とせずM-C結合が切れる。
- 78) 触媒などに含まれる金属イオン(時には金属, あるいは金属が共存する場合もある)の平均酸化数決定法の一つ。イオン量が既知の系へ例えば500℃で酸素ガスを導入してイオンを完全酸化させる。導入量と余剰量の差は酸化数が未知のイオンを酸化数既知の完全酸化物に酸化するのに要した酸素量に対応する。従ってこの消費量から未知のイオンの平均酸化数が算出できる。この際, 系内に金属イオン以外に酸素を消費する物質が共存する場合にはそれについての考慮が必要となる。
- 79) 触媒化学の研究において, 反応物の吸着状態, 反応中間体, 活性点などの検索, 同定に分光学的測定が不可欠であるが, この際測定用セル内で触媒を調製したり反応を行わせたりすることが必要となる。これらの操作ができるように工夫された特殊なセルを*in situ*セルと呼ぶ。
- 80) 触媒活性を表わす方法の一つで, 触媒単位原子あたり, 単位時間あたりの反応回数を示す。ここではMo 1原子の1分あたりの反応回数を示している。
- 81) 触媒活性などの簡便な比較手段として使われる方法で, ガスクロマトグラフの注入口とカラムの間に, 100~200mgの触媒を充てんした直径4mm程度の小型反応器を直列に連結し, 反応物をパルス状で注入口より注入する。反応物は小型反応器で反応し, 生成物は直接分離カラムで分析される。

(昭和61年4月17日受理)

松前産滑石を用いたステアタイト磁器の製造と評価

下川 勝義, 関口 逸馬

1. はじめに

滑石 (Talc) は、粒度、色、形、化学組成などの品質に応じて製紙用、紡織用、塗料、農薬そして顔料などのほか、陶磁器の釉薬、ステアタイト磁器、化粧品、プラスチック及びゴム工業用添加物として幅広く利用されている。これらに使用される滑石の多くは中国を初め、オーストラリア、アメリカなどに依存しており、年間の輸入量は約60万トンにおよぶ。

一方、北海道松前町江良地区には、古くから良質の滑石鉱床の存在が知られており、1950年以降活発に稼行され、我が国の滑石生産額の約20%を占めていた。しかし高品位鉱床だけが採掘の対象になっていたために、現在では鉱床全体が低品位化するとともに資源の枯渇が問題となっている。そして年間約1万トンの規模で採掘されているが、白度、品位などの点で、安定した生産量の確保が難しい状態にある。このことから北海道開発庁は新たな鉱床の開発を行うための調査を行ない、その結果低品位ではあるが、数十万トン以上といわれる量的に多い滑石鉱床が発見された。

そこで低品位滑石を有効利用するための新たな用途開発が望まれており、当所では開発庁と仕事を分担する形でこれを取り上げることにし、特別研究として昭和58年度から3ヶ年の計画で松前産滑石の高度利用に関する研究を開始した。その具体的な利用として、従来の製紙用材の他電気絶縁用ステアタイト磁器、そして新しい利用には高温耐熱構造材料である炭化けい素製造について研究を進めている。

精製しない未処理の原鉱石から直接ステアタイト磁器の製造を示した。そしてこの生成物の電気特性を測定し、高周波絶縁材として利用することについて評価した。

これまで低品位滑石をステアタイト磁器化し、

その性状を評価したうえで用途開発を検討した報告は少ない。従って本報告では未利用低品位資源を利活用する一つの試みとして、有益と考える。

2. 試料および測定試料の作製

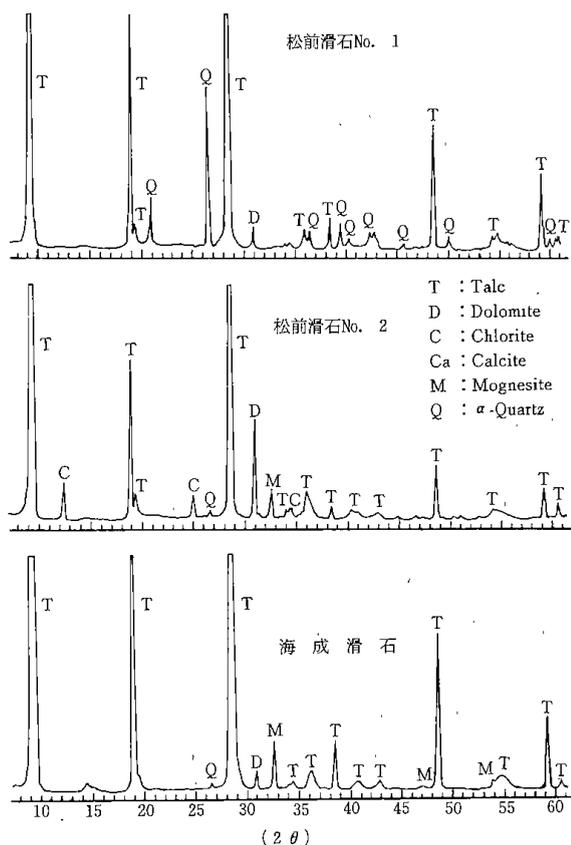
2-1 試料の化学成分と鉱物組成

試料は、鉱山より採取した松前産滑石No. 1 (上質) と松前産滑石No. 2 (良質サメ鉱) の原鉱石であり、また、比較のため市販品である中国海成産滑石の計3種を用いた。第1表にそれらの試料の高周波プラズマ発光分光分析による化学分析値を示した。松前産滑石は海成産滑石に比べ、主要成分のけい素、マグネシウム成分値が多少低く、微量成分の鉄、カルシウム成分値が高い。

次に第1図にそれらの鉱物組成のX線回折図を示した。

第1表 試料の化学分析値

試料名 化学組成	松前産滑石 No. 1	松前産滑石 No. 2	海成産滑石
SiO ₂ (Wt%)	57.77	57.86	61.00
Al ₂ O ₃	—	0.36	0.20
Fe ₂ O ₃	4.86	4.65	0.16
MgO	26.83	27.95	30.15
CaO	2.06	1.23	0.05
Na ₂ O	0.09	0.01	0.00
K ₂ O	0.46	0.33	0.35
lg · loss	7.79	6.88	6.22
V ₂ O ₅	0.0001	0.0002	0.0010
NiO	0.0490	0.2030	0.0041
Gr ₂ O ₃	—	0.0020	0.0023
ZnO	0.0300	0.0300	0.0009
MnO	0.0240	0.0460	—
Total	99.48	99.37	98.13



第1図 滑石原料のX線回折図

この場合の測定条件は以下の通りである。

Target Cu, Voltage 35KV, Current 20mA,

Time constant 1 sec, counts full scale 2000cps,

松前滑石No. 1では、マグネサイトはほとんどなく、石英のピーク強度が非常に強く現われている。また、松前滑石No. 2では、石英、マグネサイトの比較的弱いピークの外に、ドロマイトあるいはクロライトのピーク強度がかなり強く現われている。純度の良い海成滑石は、滑石の外に、マグネサイトが強く現れているのが特徴的である。

以上の結果から、松前産滑石鉱は主要鉱物である滑石の外に、緑泥石、ドロマイト、マグネサイトなどの鉱物からなる。さらに、数%の鉄分が含まれているが、この鉄分はX線回折試験などの結果から単独の、あるいはそれを主成分とする鉱物が認められないことから、その大部分がそれらの鉱物中に置換した形で存在すると考えられる。この鉄分は製品の熱伝導度を良くするなどの働きがある。しかしステアタイト磁器を着色させたり、融点を下げたりするなど、絶縁性に悪影響を与える可能性があるので、ステアタイト磁器として好

ましくないと考えられている。また滑石以外の炭酸塩鉱物の存在はステアタイト化する焼成条件に影響を与え、さらにアルカリ金属元素はそれを含むステアタイト磁器の電気特性を悪くする。このように滑石にはステアタイトを製造する各段階において影響を及ぼす要因となる不要成分および微量成分が含まれている。

2.2 試料の調整と成形

これらの試料は以下の手順により調整し、ステアタイト磁器の原料にした。

はじめに試料と同量の水を加え、ボールミルにて15時間微粉碎した。次に試料を取り出しボールを分離した後、濾過、乾燥(130℃)した。この試料85wt%に焼結助剤として炭酸バリウム10wt%、朝鮮カリオン3wt%、石灰石2wt%を調合し、再び同量の水を加え、ボールミルで約15時間粉碎、混合した後、試料を取り出して濾過、乾燥した。

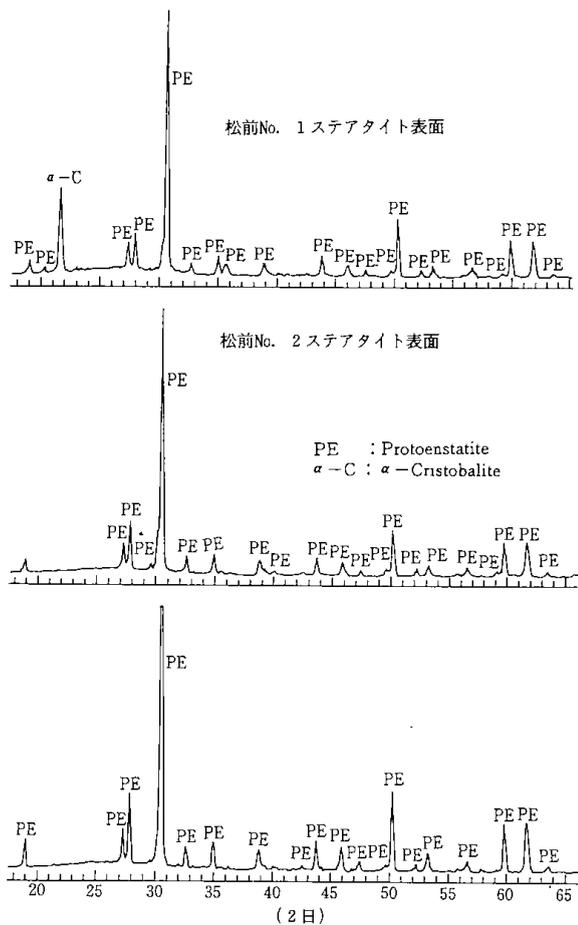
次に、これらの試料に16メッシュ以下に砕いたパラフィン5wt%を加えて約130℃に加熱しながら混合し、それを成形用試料とした。

調整した試料については金型を使って円板状成形体を作製した。試料約13gを成形し、直径60mmφ、厚さ約2mmの成形体にした。この場合の成形圧は750kg/cm²である。

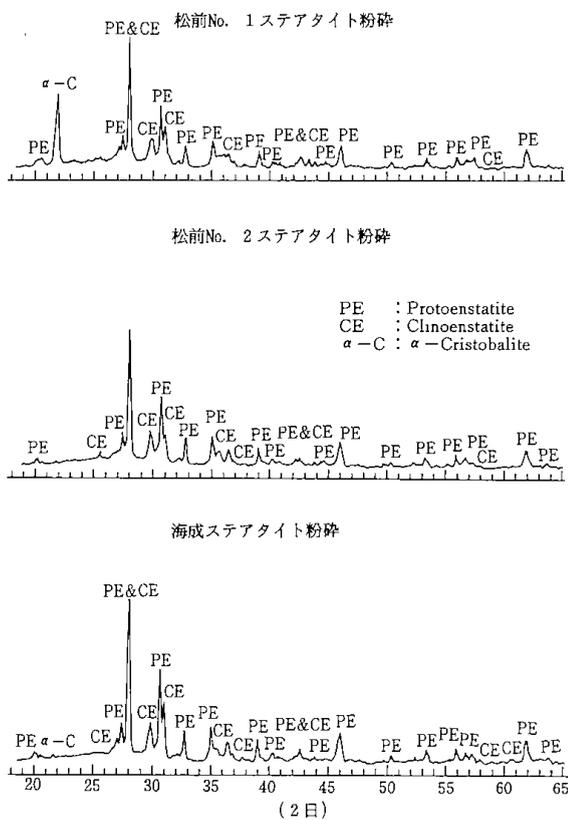
2.3 成形体の焼成

アルミナ板上にホワイトモランダム(アルミナ150~200mesh)を平らに敷き、この上に、前述した成形試料を乗せ、電気炉で焼成した。この時の焼成温度は松前滑石No. 1, No. 2が1290℃で、海成滑石が、1290℃と1320℃であり、それらの温度にまで到達する時間はいずれも6.5時間である。そして所定の温度で1時間保持した後、約10時間かけて室温まで冷却し、これを電気特性測定用試料とした。

次に焼成して得られたステアタイト磁器のX線回折分析結果について述べる。生成したステアタイト表面のX線回折図を第2図に示した。ステアタイト磁器表面は、いずれの試料も高温で電気特性がすぐれているプロトエンスタタイトが生成していた。しかし、松前No. 1のステアタイト磁器表面には、ピーク強度がかなり強いクリストバライトの生成がみられた。これは、原料中に含まれている石英が、そのままクリストバライトに転移したものと考えられ、添加物の組成や量をさらに



第2図 ステアタイト表面のX線回折図



第3図 ステアタイト粉砕物のX線回折図

第2表 ステアタイト磁器表面の蛍光X線分析結果

元素名	単結晶	2θ (度)	海成滑石 No.1	松前滑石 No.1	松前滑石 No.2
Al	TAP	37.8	93	100	96
Si	TAP	111.9	89	100	87
Mg	TAP	45.23	100	59	77
Fe	LiF	51.7	16	∞	∞
Ba	LiF	79.18	87	97	92
Ca	LiF	113.06	19	20	23
Sr	LiF	22.4	∞	57	61
Ni	LiF	48.64	3.3	18	∞
Co	LiF	52.8	7.5	tr	7.5
Cr	LiF	69.4	—	—	14
Mn	LiF	62.95	—	3.5	11
As	LiF	33.98	—	1	5.5

検討する必要のあることが認められた。

また第2表に焼成したステアタイト磁器表面の蛍光X線分析結果を示した。第2表は測定した元素の分光結晶ならびに測定角 2θ を示し、各々の元素についてのX線強度値を示した。主要成分であるアルミニウム、けい素、マグネシウム、バリウム、カルシウムのほか、強く認められる元素は鉄、ストロンチウム、ニッケルなどである。

次に第3図はステマタイト磁器を粉砕(播潰機で20分)した物のX線回折の結果を示したものである。これは、プロトエンスタタイトを粉砕したことによって、メカノケミカル反応が起こり、いずれの試料の場合も、プロトエンスタタイトと低温型のクリノエンスタタイトが生成している^{1),2)}。

この場合粉砕したときプロトエンスタタイトの状態で存在している(粉砕が難しい)ほど、すなわちクリノエンスタタイトの生成が少ないほど、メカノケミカル反応が起こりにくいことを示しており、このことは焼結が強固であることを示している。

この観点から見ると松前ステアタイト磁器は海成のそれにくらべ、焼結がやや劣っているようであり、とくに松前滑石No.1はクリスタライトがそのまま現われており、原料中の余分なシリカはそのままの状態に取り込まれていることが分った。それに対して海成ステアタイトでは、粉砕しても、なおかつ、プロトエンスタタイトのピーク

が強く現れており、緻密な微細粒子が強固に結合しているものと思われる。

3. 電気特性値の測定方法および計算式³⁾

電気絶縁特性として吸水率、絶縁耐力、誘電体損失角、誘電率、体積抵抗率およびTe値を測定し検討した。

この中で吸水率は焼成体の気孔や焼結性などについての知見を得る。絶縁耐力は絶縁破壊を起こす限界の電圧をいい、高い値であるほどよい。誘電率は電荷を引きつける能力を示す尺度となる。誘電体損失角とは電気エネルギーが熱エネルギーに代わる割合を示し、一般には1MHzの周波数に対する絶縁性が基準となっている。したがって誘電率および誘電体損失角は小さいほど優れている。体積抵抗率はその物質の単位体積の中を流れる直流の抵抗値をいい、一般には温度が高くなると磁器の抵抗は小さくなるが、それは高い値であるのがよい。またTe値とは体積抵抗率が $10^6 \Omega \text{cm}$ まで維持できる温度値をいい、この値が高いほど高温での電気絶縁性が優れていることを示す。

これらの特性についての測定ならびに解析方法について以下に述べる。

3.1 吸水率の測定

試験片を105~120℃の恒温槽中で乾燥し、この時の乾燥重量をW1とする。次に、この試験片を蒸留水の入ったピーカー内に入れ、真空ベルジャーの中で真空吸水させ、試料から気泡が出なくなった事を確認した後、水中から試料を助り出し、湿ったガーゼで手早く表面の水滴をふき取った後、秤量し、この時の飽水重量をW2とする。この場合の吸水率 (wt%) は次式で求められる。

$$\text{吸水率} = \frac{W2 - W1}{W1} \times 100 \quad (1)$$

3.2 絶縁耐力の測定⁶⁾

絶縁耐力の測定は、絶縁試験機を使用して以下に述べる方法で行った。試験片を油 (JIS C 2320, 2号絶縁油) 中で電極間に挟み、電圧を1KV/secで上昇させ、その時の試験片 (厚さ, m/m) の破壊電圧 (KV) を測定する。この時の絶縁耐力 (KV) は次式で求められる。

$$\text{絶縁耐力} = \frac{\text{破壊電圧}}{\text{試料の厚さ}} \quad (2)$$

3.3 誘電体損失角および誘電率の測定

Qメーターおよび誘電体損測定電極を用いて誘電体損失角と誘電率の測定を行った。

はじめに測定周波数 (1MHz) に応じた適当な標準線輪^{a)}を選び、これをQメーターの線輪用の端子に挿入して蓄電気で同調を取る。この時の容量C'とQの値のQ'を読む。次に電極用の端子に誘電体損失測定電極を挿入し、再び同調を取り、この時のC1およびQ1を読む。ついで、試料をマイクロメーターのついた電極の間に挟み、試料の厚みtxを測定し、この状態で同調を取り、C2, Q2を読む。次に試料を取りはずして、同調容量がC2と等しくなる場所の電極間の距離をt0とする。

誘電体損失角 ($\tan \delta$, $\times 10^{-4}$, 1MHz) と誘電率 (ϵ , 1MHz) は次式となる。

$$\tan \delta = C' \cdot t_0 \cdot \frac{Q1 - Q2}{Q1 \cdot Q2} \quad (3)$$

$$\epsilon = tx/t_0 \quad (4)$$

しかし(4)式の誘電率は測定用試料が変形している、試料と電極との間に空間が生ずる場合に測定値のバラツキが大きくなる。そこで本試験では次の方法で求めた。試験片の上下面に中心から13m/mの半径内を銀塗付焼付し、その両面の中心部を所定の長さの導線とハンダ付けする。

その導線とQメーターの端子とを接続し、前と同様にして同調を取り、この時の容量C1を読む。この時の誘電率 ϵ は次式で求められる。

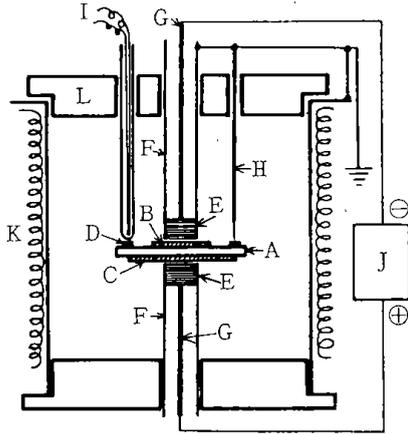
$$\epsilon = 11.3 \cdot \frac{C1 \cdot tx}{S} \quad (5)$$

上式のSは試料の電極の面積 (cm²) である。

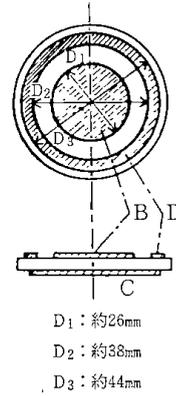
3.4 体積抵抗率, Te値の測定⁵⁾

測定には超絶縁抵抗測定計と電極セルを有する電気炉を用いた。その測定装置及び試験片電極を第4図に示した。試験片⁴⁾は直径約60mm ϕ , 厚さ $2.0 \pm 0.5 \text{mm}$ で0.01mmまで正確に測った円板試験片である。試験片の上, 下面は導電性銀ペーストを塗布した。電気炉は、試験片全体が最高800℃まで均一に加熱でき、3℃/minで昇温, 降温がで

注 a) コイルNo. 7, 周波数0.5~1.4MC, インダクタンス250 μH , 真空時の静電容量5 pF



- A : 試験片電極
- B : 主電極
- C : 対電極
- D : ガード電極
- E : 銀メッキ電極
- F : 石英管
- G : 白金線
- H : ニクロム線
- I : 熱電対
- J : 超絶縁抵抗計
- K : 電気炉
- L : 炉フタ



第4図 高温用体積抵抗率測定装置

きる構造である。また測定用炉内電極，温度検出端子及び誘導をさける構造として外周の金属部分には接地用端子を備えたものを用いた。また，炉内電極は図のように試験片を保持し，かつ試験電極を外部の絶縁抵抗測定装置（MΩ計）に接続できる構造のものを用いた。

測定は試験片を電気炉内の電極セルに固定し，約800℃にまで加熱させた後，100℃/hrの速度で冷却しながら，その途中の適当な温度間隔で超絶縁計により抵抗値を測定した。この時，電極間に加えた電圧は1000Vで行なった。

以上の方法により体積抵抗率 ρ (Ωcm) は次式で求められる。

$$\text{体積抵抗率} = \frac{\pi d^2}{4t} \cdot R \quad (6)$$

(6)式のRは抵抗値 (Ω)，tは試料の厚さ (cm)，dは試験片主電極D₁の半径 (cm) である。

第3表，第4表，第5表，第6表に各ステアタイト試料における抵抗値R (Ω) を実測し，(6)式を用いて体積抵抗率を求めた。このときの体積抵抗率の対数値 (log ρ) と絶対温度 (T) の逆数との関係は第5図に示すように直線となる。この関係からTe値は体積抵抗率が1×10⁶Ωcmになる温度をグラフで読む。例えば海成産滑石No. 1のステアタイトの場合で考えると，体積抵抗率が10⁶Ωcmのときの温度1/Tは0.76となり，Te値は(1/0.76)×10³-273=1042℃と求められる。

第3表 熱間体積抵抗率の測定結果

(海成ステアタイトNo. 1, 1320℃)

印加電圧 : 1,000V
試料厚さ(t) : 0.175cm
主電極(d) : 13.000mm

測定温度(℃)	R (Ω)	ρ
782	5.0×10 ⁶	3.79×10 ⁷
749	1.0×10 ⁷	7.58×10 ⁷
693	3.0×10 ⁷	2.27×10 ⁸
640	1.0×10 ⁸	7.58×10 ⁸
593	3.0×10 ⁸	2.27×10 ⁹
575	5.0×10 ⁸	3.79×10 ⁹
550	1.0×10 ⁹	7.58×10 ⁹

第4表 熱間体積抵抗率の測定結果

(海成ステアタイトNo. 2, 1290℃)

印加電圧 : 1,000V
試料厚さ(t) : 0.183cm
主電極(d) : 13.100mm

測定温度(℃)	R (Ω)	ρ
822	4.0×10 ⁶	2.94×10 ⁷
808	5.0×10 ⁶	3.68×10 ⁷
774	1.0×10 ⁷	7.36×10 ⁷
713	3.0×10 ⁷	2.20×10 ⁸
689	5.0×10 ⁷	3.68×10 ⁸
660	1.0×10 ⁸	7.36×10 ⁸
608	3.0×10 ⁸	2.21×10 ⁹
587	5.0×10 ⁸	3.68×10 ⁹
558	1.0×10 ⁹	7.36×10 ⁹

第5表 熱間体積抵抗率の測定結果
(松前ステアタイトNo.1, 1290°C)

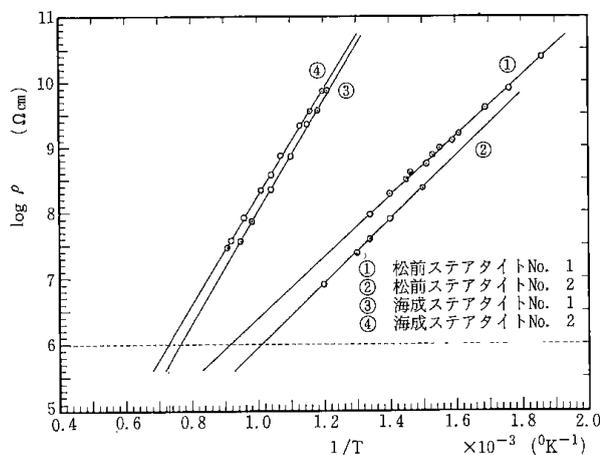
印加電圧 : 1,000V
試料厚さ(t) : 0.180cm
主電極(d) : 13.475mm

測定温度(°C)	R (Ω)	p
470	1.2×10^7	9.50×10^7
438	2.5×10^7	1.98×10^8
416	4.0×10^7	3.16×10^8
410	5.0×10^7	3.96×10^8
390	7.0×10^7	5.54×10^8
380	9.0×10^7	7.12×10^8
370	1.2×10^8	9.50×10^8
355	1.6×10^8	1.27×10^9
348	2.0×10^8	1.58×10^9
317	5.0×10^8	3.96×10^9
293	1.0×10^9	7.91×10^9
263	3.0×10^9	2.37×10^{10}

第6表 熱間体積抵抗率の測定結果
(松前ステアタイトNo.2, 1290°C)

印加電圧 : 1,000V
試料厚さ(t) : 0.175cm
主電極(d) : 13.300mm

測定温度(°C)	R (Ω)	p
558	1.0×10^6	7.93×10^6
495	3.0×10^6	2.38×10^7
470	5.0×10^6	3.97×10^7
438	1.0×10^7	7.93×10^7
392	3.0×10^7	2.38×10^8



第5図 体積抵抗率ρの温度特性

4. 結果と考察

絶縁磁器として利用するという観点からセラミックスの微細構造について考えると、製造した焼結片は結晶粒とマトリックスおよび気孔よりなっている。この場合ステアタイトの結晶粒は1~100μぐらいの径であり、不規則に存在している。マトリックスの多くはガラス質であり、粒境界を形成している。そして気孔はマトリックス部分に多いと言われている⁸⁾。一般に気孔や結晶粒は絶縁性に対して正に働くが、マトリックス部はとくに高温になるほど電気伝導性が良くなる傾向を示すことが多く、絶縁性に対しては負に働く。特に、絶縁性はマトリックス相の性状に著しく影響されると言われている。また、気孔についてそれが固体内部に存在する場合には、絶縁破壊以外の問題は少ない。しかし、表面に存在する気孔は、水分や汚れが着きやすくなるので、表面絶縁性を著しく劣化させる原因となる。このため、絶縁セラミックスは原則として、気孔が少なく、吸水性のない、緻密質であるところの焼成温度で製造されなければならないが^{7), 8)}、これは製造した磁器の外観と吸水率等から推定できる。

実験結果では松前滑石の焼成温度が海成のそれと比べて低く、また、最適温度範囲が狭かった。例えば焼成温度を1320°Cにして焼成した松前滑石No. 1とNo. 2のステアタイト磁器は過焼のため気泡が表面に多数生じた。これは炭酸塩鉱物等の存在量に関係するものと考えられる。

これらの結果から、不要鉱物の少ない海成滑石は1320°C付近がよく、鉄分や炭酸塩鉱物を多く含有する松前滑石では1290°C付近が最適であった。

上述の条件で焼成し、製造したステアタイト磁器の電気特性測定結果ならびに解析結果を第7表に示した。表の体積抵抗率は500°Cにおける値を示した。また文献からステアタイトの標準とされる値も比較のため記載した⁸⁾。

表の結果から海成ステアタイトは標準値を超えており、高圧用および高周波用絶縁磁器としての使用が可能である。次に松前ステアタイトはそれが上質滑石から作られたもの(松前No. 1)は標準値に達している。しかし、良質サメ鉱から作られたステアタイト(松前No. 2)はTe値がやや低く他のものに比べ劣ることが認められる。さらに海成、松前の二つのステアタイト磁器を前述の項目についてとくに注目される点を見ると、まず絶

第7表 ステアタイト磁器特性の測定結果

	標準 ⁸⁾	海成No.1 (1320℃)	海成No.2 (1290℃)	松前No.1 (1290℃)	松前No.2 (1290℃)
吸水率 (%)	0.03	0.7	5.27	0.09	0.11
絶縁耐力 (KV/mm)	9~13	14.5	—	17.1	17.0
体積抵抗率 (Ωcm) (500℃)	10^8	4×10^{10}	6×10^{10}	7×10^7	3×10^7
T _e 値 (℃)	740	1042	1097	826	717
誘電率 (ϵ) (1 MHz)	6.3	4.1	3.8	3.8	3.7
誘電体損失角 ($\tan \sigma \times 10^{-4}$ 1 MHz)	4~6	2.1	4.5	8.5	4.5

縁耐力は松前ステアタイトのほうが僅かであるが優れている。しかし体積抵抗率および誘電率は海成ステアタイトのほうが良い結果となっている。松前ステアタイト磁器の絶縁耐力が、標準のステアタイトあるいは、それと同様の電気絶縁用セラミックスとして使用されているアルミナやベリリアよりも良い値を示している。これは、滑石がエンスタタイトに変るとき、1モルのSiO₂が遊離し、それがガラス状となって粒子相互境界が充填される。その結果、粒子間に存在する気孔を減少させるためと考えられる。またSiO₂自身の絶縁耐力も高いためと考えられる。ちなみに石英ガラス(SiO₂)の絶縁耐力は32KV/mmである⁸⁾。さらに松前ステアタイトがとくに優れているのは焼結がされ安いことと、第2図、第3図の松前滑石No.1のX線回折図で認められるクリストバライトの存在によることが考えられる。

セラミックスの電気絶縁性は、セラミックスのイオン伝導が重要でイオンの電荷や拡散係数によって影響される。それは、格子欠陥の種類と、そこを通り抜けるイオンの電荷と大きさによって影響される。一般に、電荷やイオン半径が小さいイオンほど拡散しやすく、また活性化エネルギーも小さくなる。このため電気絶縁用セラミックスは、アルカリイオン、特にナトリウム、カリウムイオンが絶縁性を低下させる。このためできるだけアルカリ成分の少ない原料が使用される。原料の蛍光X線による微量元素の分析結果ではナトリウムは確認されなかった。しかしICP発光分光分析では第1表に示したように、海成滑石には検知されなかったが、松前滑石中に微量含まれている。このことが松前ステアタイトが海成ステアタイトに比べ、数値がやや低い傾向を示す原因と思われる。

る。しかし、松前ステアタイトにしてもこの程度の含有量では、電気絶縁特性を著しく劣化させるほどにはなっていない。また第3図の粉碎物のX線回折図からわかるように前述のメカノケミカル現象からも松前ステアタイトに比べ、海成ステアタイトの方が焼結性が良く、このことから海成ステアタイトのほうが優れていると考えられる。

5. まとめ

以上の結果から松前産滑石の原鉱から製造したステアタイト磁器は市販品よりはやや劣るが、それに近い特性を示しているといえる。特に、松前産ステアタイトには鉄が数%も含有されており、これは市販品の約10倍量に相当する。これにもかかわらず特性値の極端な低下が見られなかったことに注目される。今後この点の解明が必要である。

また、ステアタイト製品は真白であるのが普通であるが、松前ステアタイトは茶褐色を帯びている。このことは、たとえば電気特性が同一であったとしても不良品のイメージを与え不利な条件となる。しかし最近では、熱伝導性をよくする目的のために、着色したセラミックスの需要が増加していること、あるいは、融点を下げるために、わざわざ鉄を含む成分を添加することもある。このことは着色する不純物質があるということ即ち不良品に連がるものではなく、用途によっては要求される品質も異なることを述べている。さらに、原料が低品位な鉱物であるとか、国内の資源であり、量的にも十分確保できるなどのことから市販品よりも低価格で安定して製造できる。これらいくつかの優利な点が考えられるので、今後の需要が期待される。さらに、高度な利用を図るには原料等の精製が必要になる。例えば選鉱等の手段を

講じた精鉍を原料にしたステアタイト磁器の製造が行われている。これについての性能は後述する。

おわりに、本研究のステアタイト磁器の製造と、その電気的特性値の測定は工業技術院名古屋工業技術試験所第5部第2課において行われたものである。この実験を行うにあたり御指導と御助言を頂いた佐野資郎主任研究官ならびに関係各位に深謝する。

参考文献

- 1) セラミックス材料技術編集委員会：セラミックス材料
技術集成，産業技術センター，昭和54年，p163
- 2) 久保輝一郎他：粒体（理論と応用），丸善，昭和54年，p165
- 3) 佐野資郎：セラミックスの電気的特性の試験法（測定法），昭和57年，中小企業技術者研修テキスト
- 4) JIS, C 2141-1974（電気絶縁用セラミックス材料試験法）
- 5) JIC, C 2141-1978（電気絶縁用セラミックス材料試験法）
- 6) JIC, C 2110-1975（固体電気絶縁材料の絶縁耐力の試験法）
- 7) 吉木文平：鉍物工学，技報堂，昭和35年，p453
- 8) 小西良弘，辻俊郎：エレクトロセラミックスの基礎と応用，オーム社，昭和57年，p11

The preparation of Steatite Porcelain from Matsumae Talc and Its Electric Characteristic

In accordance with the grade of talc ; its particle size, color, shape and chemical composition, etc, it is widely used for ceramic-glaze, steatite porcelain, paper-manufacturing, paints and so on. Matsumae talc mine in Hokkaido had good deposits, and the mining of these has been in active operation since 1950, comprising 20 % of Japanese talc output. At present, the high-grade talc resources of Matsumae have been exhausted. The Hokkaido Development Agency has conducted a survey for the purpose of the development of new ore deposits and has discovered new low-grade talc deposits of more than several hundred thousand tons.

In this report, in order to develop the utilization of low-grade talc, the direct preparation of steatite porcelain from talc ore and the measurement of electric characteristic of the steatite were carried out. The results showed that the electric materials from the Matsumae steatite could be utilized in a similar manner as the commercial steatite, although the iron content of the Matsumae steatite was about 10 times that of the commercial one.

石炭液化反応の化学

吉田 諒一

和文要旨

石炭の液化反応機構に関連して反応条件(温度, 圧力, 溶剤, 触媒)により生成油がどのように変化するか, その機構および炭種による相違等について総括的に検討した。液化反応機構に関する考察から, 液化反応の大筋は, ①初期段階における早い熱反応とそれに続く, ②律速となる比較的ゆるやかな軽質化反応の2つからなっているものと考えられた。既に検討されたあるいは開発中の液化プロセスを, ①初期段階の熱的反応とその後の軽質化反応を触媒の存在下に単一の反応器で同時に行なう場合を一段階液化法, ②初期段階の熱的反応と触媒存在下での軽質化反応を別々の反応器で連続的に行なう場合を二段階液化法, とに分類し, これら2つのカテゴリーの液化法について反応条件と生成油の性状との関連について概説した。

1. はじめに

石炭の本質は, それを構成する単位体の大きさおよびその重合度に分布を有する高分子体として理解され, さらに単位体の大きさおよび重合度の分布の程度は炭種により異なっている^{1)~5)}。高温高圧下の液化条件下において, 石炭は物理的・化学的に大きく変化し, 液化反応機構を複雑にしている。石炭の液化反応条件下での現象としては, 石炭の軟化・溶融, 溶剤中への分散および溶解, 熱および水素による分解, 水素化, また条件によっては逆に重合なども起こる⁶⁾⁷⁾。工業的利用を目的とした液化触媒としては通常鉄系の固体触媒が用いられ効果があることが認められているが, その作用は水素の活性化にあるものと推察されている。またこれらの現象は温度, 圧力, 触媒, 攪拌などの反応条件および原料炭の炭質特性などの諸因子の影響を受け複雑さを増している。しかしな

がら, 種々の研究結果から石炭液化反応の大筋は, 石炭の軟化・溶融あるいは溶剤との相互作用を経て熱的開裂により活性フラグメント(フリーラジカル)を生成し, このフラグメントが触媒で活性化された水素および溶剤分子などによる安定化の経路を経由すれば, 低分子量の液体生成物を生成し, また条件によりフラグメント同志の再結合などによる安定化の経路を経由すれば, 高分子量の固体生成物の生成を招くことになると考えられる(図1)⁸⁾。従って石炭の液化反応に関する研究の究

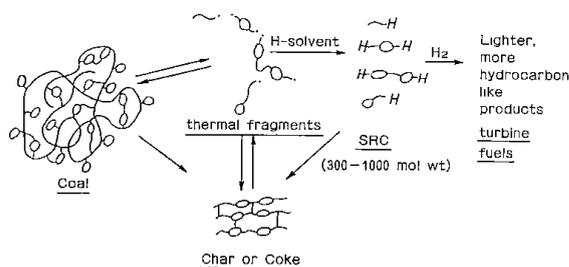


Figure 1 Chemistry involved in coal conversion (Whitehurst, 1978)⁹⁾

極的な目的は, 活性フラグメントの再結合による高分子量生成物の生成を伴う逆反応を抑制し, 活性フラグメントを水素あるいは溶剤分子により安定化し, 低分子量の液体生成物の生成を促進すべき最適反応条件を設定し, 石炭の液化反応装置の工業的な連続操業を可能とすることにある。このために液化反応に影響を及ぼす反応諸因子の検討がなされ, 反応機構が検討されている。

2. 石炭液化反応の化学

2.1 反応機構

石炭の液化反応に関連した石炭の熱分解, 溶剤中への溶解反応および高温高圧水素による水素分解反応は, 各々その到達可能な最高転化率は異なるが(図2), 最高転化率に対する比転化率で比

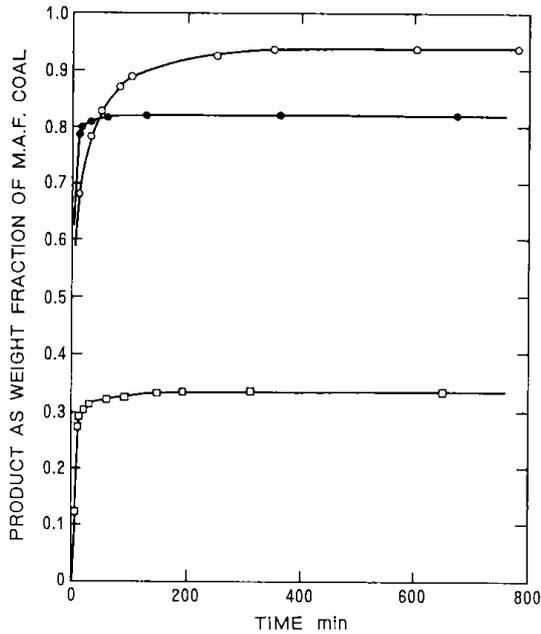


Figure 2 Fractional weight-loss—time curves⁶⁾
 ○ dissolution at 430°C; ● batch hydrogenation at 500°C;
 □ pyrolysis at 497°C

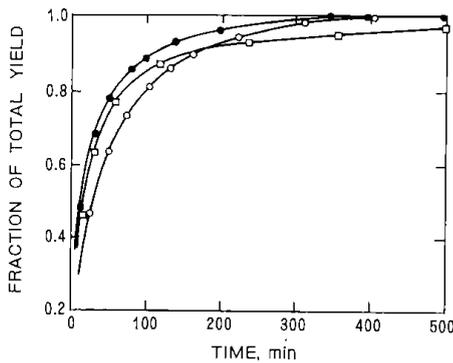


Figure 3 Comparison of fraction of total yield with time⁶⁾
 ● dissolution at 410°C; □ batch hydrogenation at 400°C;
 ○ pyrolysis at 409°C

Coal macromolecule has this possible structure

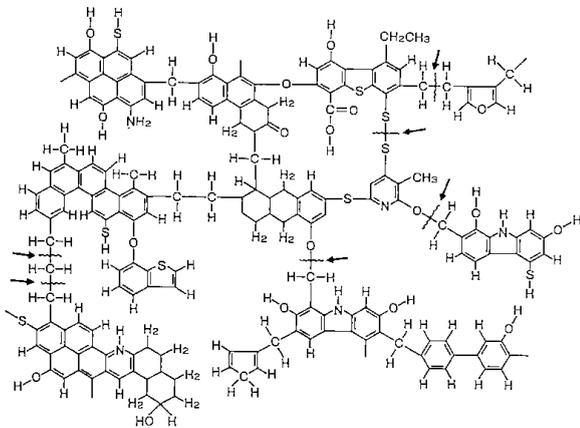
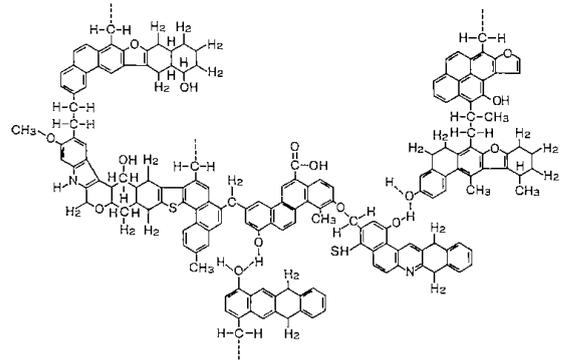


Figure 4 Wisner's model of coal structure⁴⁾

Pyrolytic cracking of this hypothetical coal molecule...



...probably would yield these initial fragments

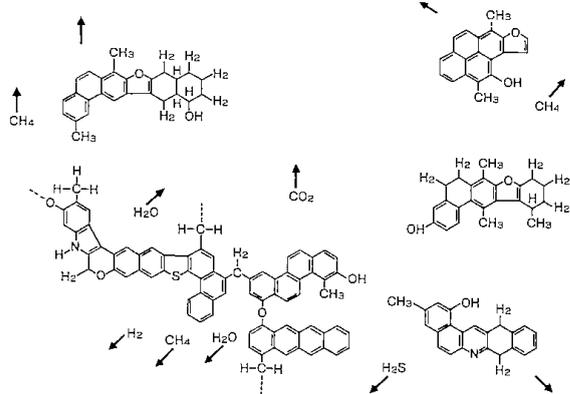


Figure 5 Solomon's model of coal structure⁹⁾

較すると、何れも極めて類似した挙動を示し (図 3), 活性化エンタルピーも 28.8kcal/mole から 38.6kcal/mole と近似した値を示し、いずれの反応においても基本的反応は類似していることが予測される⁶⁾。石炭の構造に関する Wisner モデル (図 4)⁴⁾ あるいは Solomon モデル (図 5)⁹⁾ で示されているように、いずれの反応も基本はまず熱分解によって始まり、熱的解裂においては脂肪族炭素間あるいは酸素と脂肪族炭素間の比較的弱い結合が解裂し^{9)~12)}, 芳香族炭化水素ラジカルおよび含ヘテロ原子芳香族ラジカルを生成する。Solomon ら¹⁰⁾ は、石炭転化プロセスにおける揮発性生成物収率が石炭中の酸素含量と FTIR により求めた脂肪族水素含量と良い相関関係を有することを認めている。また Petrakis ら¹³⁾ は、液化反応条件で ESR 測定を行ない、g 値の異なる 2 種類のラジカル種の存在を実証している (図 6~8)。つまり、g 値が 2.0036 のキノン類のような酸素を含む芳香族炭化水素ラジカル (図 6) と g 値が 2.0026~2.0028 の芳香族炭化水素ラジカル (図 8) の g 値の異なる 2 種類のラジカルの存在を ESR 測

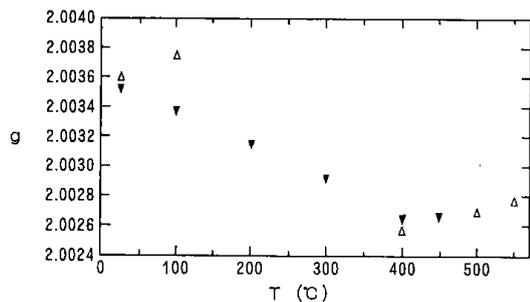


Figure 6 g-Value versus evacuation temperature for ▼, resinite hvC bit UT; ▲, resinite subbit WY¹³⁾

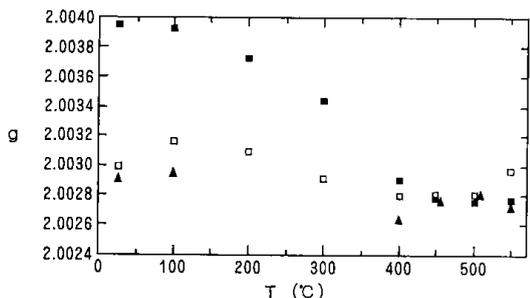


Figure 7 g-Value versus evacuation temperature for; ■, vitrinite subbit WY; □, vitrinite hvAb WV; ▲, vitrinite hvBb PGH No. 8¹³⁾

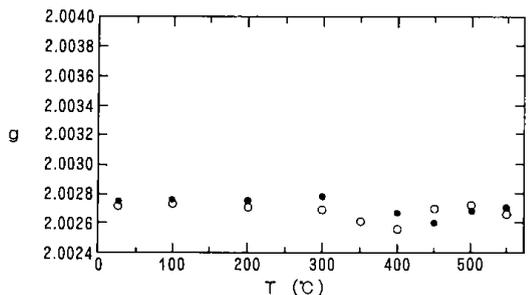


Figure 8 g-Value versus evacuation temperature for ●, fusinite Waynesburg hvAb; ○, fusinite ILL No. 6 hvb¹³⁾

定により認めている。これらのラジカルは熱分解においては石炭構造中からの水素あるいはラジカル同志、溶剤による溶解反応においては溶剤からの水素あるいは溶剤分子、接触的水素化分解においては以上の安定化剤に加えて水素ラジカルにより安定化される。このような安定化により形成さ

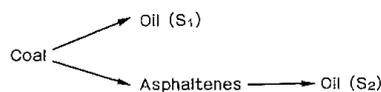
Table 1 Fractionation of coal hydrogenation product (Maekawa et al., 1979)¹⁴⁾

Solvent	Fractionation procedure	Fraction	Symbol
N-hexane	1 Room temperature decantation	Oil-1 : n-hexane soluble oil	O ₁
	2 Soxhlet extraction	Oil-2 : n-hexane extract	O ₂
Benzene	3 Soxhlet extraction	Asphaltene benzene soluble, n-hexane insolubles	A
		(Organic benzene insolubles)	(O.B.I)
Pyridine	4 Room temperature decantation	Pyridine soluble, benzene insolubles	Py-1
	5 Soxhlet extraction	Pyridine extract	Py-2
	Soxhlet extraction residue	Organic pyridine Insolubles	O.P.I

れた液化生成物は通常溶剤に対する溶解度によりオイル（ヘキサン可溶分）、アスファルテン（ヘキサン不溶ベンゼン可溶分）およびプレアスファルテン（ベンゼン不溶ピリジン可溶分）に分別される（表1）¹⁴⁾。

速度論的解析から反応機構については、1976年頃まではアスファルテンを中間生成物とする反応モデル、例えばIshiiらのモデル（図9）¹⁵⁾、が提案されてきたが、1970年に前河ら¹⁶⁾によってプレアスファルテンも反応中間体としての挙動を示すことが見出され、1976年にStenbergら¹⁷⁾やFarcasius¹⁸⁾によりプレアスファルテンの存在が

Ishii et al (1965)¹⁵⁾



The importance of preasphaltenes in the initial stage of coal liquefaction .

Maekawa et al. (1970)¹⁶⁾

Sternberg et al.¹⁷⁾ & Farcasius et al.¹⁸⁾ (1976)

Schweighardt et al. (1976)¹⁹⁾

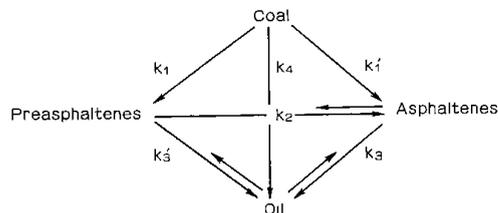


Figure 9 Reaction mechanisms of coal liquefaction

Abichandani et al. (1982)²⁵⁾

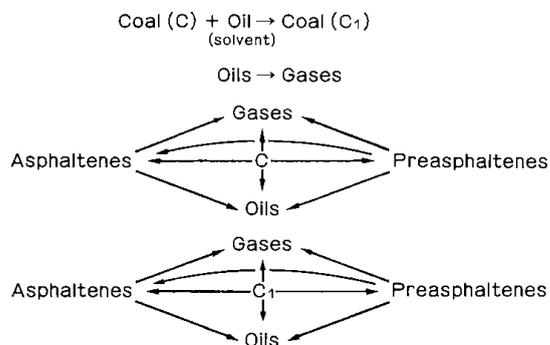


Figure 10 Reaction mechanism of coal liquefaction

重要視されて以後、アスファルテンおよびオイルの先駆体としてプレアスファルテンを考慮した反応モデルが提案されている（例えば、図9のSchweighardtらのモデル^{19)~25)}。さらに石炭(C)と溶剤から生成した、より反応性に富む反応種(C₁)を加味した反応モデル(図10)により遅い空間速度での石炭の膨潤および液化初期段階でのスラリーの粘度上昇などの現象の説明がなされている²⁵⁾。従って、石炭液化の初期段階は上述のように反応性に富む反応種(C₁)の形成とそれに続くプレアスファルテンを主生成物とする早い熱反応であり^{25),26)}、次いで起こる液化の第2段階はアスファルテンおよびオイルの生成により特徴づけられ、この段階では触媒の役割が重要視される^{27)~32)}。プレアスファルテンの反応性についてOuchiら²⁸⁾により検討がなされ、図11に示したようにプレアスファルテンのアスファルテンおよびオイルへの転化は主としてエーテル結合の開裂であり、これにより、重合度が減少し、また芳香族環の飽和によりベンゼンへの溶解度が増すとされている。SRC-II石炭液化プロセスについて

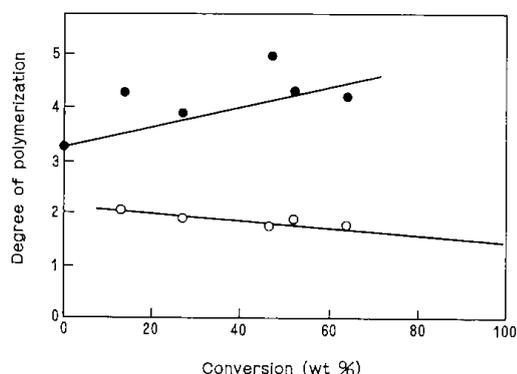


Figure 11 Variation of the polymerization degree of structural unit of the products. ●, Remaining preasphaltenes; ○, benzene-soluble product (Ouchi et al. 1981)²⁸⁾

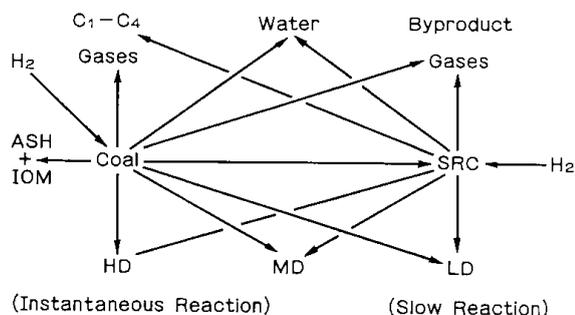


Figure 12 Overall reaction pathways. (Shah et al., 1982)³³⁾

でも同様に、初期段階は早い石炭の溶解反応であり、それに続く律速となる第2段階は液相での反応性有機成分の軽質化からなる2段階の反応速度論的モデルが考えられている(図12)³³⁾。さらに初期段階は360℃以上で、第2段階は400℃で進行すると報告されている³²⁾。一方、Maekawaら¹⁴⁾は反応生成物をさらに多成分に溶剤分別するといずれの成分も反応中間体としての挙動を示し、液化反応が連続的、逐次的な低分子化反応であることを指摘している。

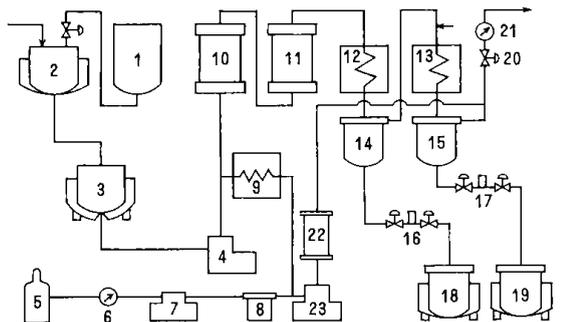
以下では、上述の石炭液化反応の初期段階における熱反応とそれに続く第2段階の水素化軽質化反応を触媒の存在下に単一の反応器で行なう場合を一段階液化法、および初期段階の熱反応と第2段階の軽質化反応を連続的に別々の反応器で行なう場合を二段階液化法と分類し(表2)^{34),35)}、各々の液化法の反応条件の変化によって変化する生成物の性状について概説する。

Table 2 Classification of coal liquefaction processes^{34) 35)}

<u>SINGLE STAGE DIRECT LIQUEFACTION</u>	
-	H-COAL
-	EXXON DONOR SOLVENT
-	SRC-I
-	SRC-II
<u>TWO STAGE DIRECT LIQUEFACTION</u>	
●	GOAL: SELECTIVE H ₂ UTILIZATION
-	THERMAL 1st STAGE REACTOR
-	CATALYTIC 2nd STAGE REACTOR
●	SRC-I
	<u>DISSOLVER</u> → K-M CS DEASHING → <u>L-C FINER</u>
●	LUMMUS
	<u>DISSOLVER</u> → LUMMUS AS DEASHING → <u>L-C FINER</u>
●	KERR-McGEE
	<u>DISSOLVER</u> → K-M CS DEASHING → <u>H-OIL</u>
●	CHEVRON
	<u>DISSOLVER</u> → <u>FIXED BED HYDROFINER</u> → <u>HYDROCLONES</u>
●	CRE LIQUID SOLVENT EXTRACTION
	<u>DISSOLVER</u> → <u>FILTRATION</u> → <u>FIXED BED HYDROFINER</u>
●	HRI
	<u>DISSOLVER</u> → <u>H-COAL</u> → <u>HYDROCLONES</u>
●	GFK
	<u>MILD HYDROGENATION REACTOR</u> → <u>HOT SEPARATOR</u> → <u>HYDROCKER</u>
<u>PYROLYSIS AND HYDROPYROLYSIS</u>	
<u>INDIRECT LIQUEFACTION</u>	
-	SASOL
-	METHANOL AND MOBIL MTG
-	FISCHER-TROPSCH

2.2 一段階液化法と生成物性状

ここでは、北海道工業開発試験所の0.1Ton/Day石炭直接液化連続試験装置(図13)³⁶⁾で得られた実験結果を中心に述べる^{37),38)}。この装置は昭和52年から昭和53年にかけて工事、テスト、改修が行なわれ、昭和54年から全系のテスト運転を行ない、本格的な操業を開始した。現在までに約250の反応条件下で3300時間以上の運転を行ない



- | | |
|-----------------------------|----------------------------------|
| 1. Vehicle Oil Tank | 13. 2nd Cooler |
| 2. Coal Paste Tank | 14. 1st Gas-Liquid Separator |
| 3. Weighing Vessel | 15. 2nd Gas-Liquid Separator |
| 4. High Pressure Paste Pump | 16. Let-down Valve |
| 5. Make Up Hydrogen | 17. Let-down Valve |
| 6. Inlet Gas Flowmeter | 18. Receiver of Coal-derived Oil |
| 7. Hydrogen Compressor | 19. Waste Water Tank |
| 8. Hydrogen Accumulator | 20. Pressure Control Valve |
| 9. Hydrogen Preheater | 21. Outlet Gas Flowmeter |
| 10. Coal Paste Preheater | 22. Mist Separator |
| 11. Reactor | 23. Recycle Compressor |
| 12. 1st Cooler | |

Figure 13 Flow diagram of 0.1t/d coal liquefaction bench plant³⁶⁾

日本炭をはじめ中国炭，オーストラリア炭およびカナダ炭について試験を行なってきた。

炭種による生成油の性状の相違を比較するために反応温度450℃，反応圧力300kg/cm²，反応時間50分でヤルーン褐炭（C%：66.2），宗谷小石炭（C%：72.0）太平洋炭（C%：76.6）および新夕張炭（C%：87.4）について得られた結果について検討してみると，沸点325℃以上のボトム留分も含めた液化油収率（図14）は，太平洋炭にお

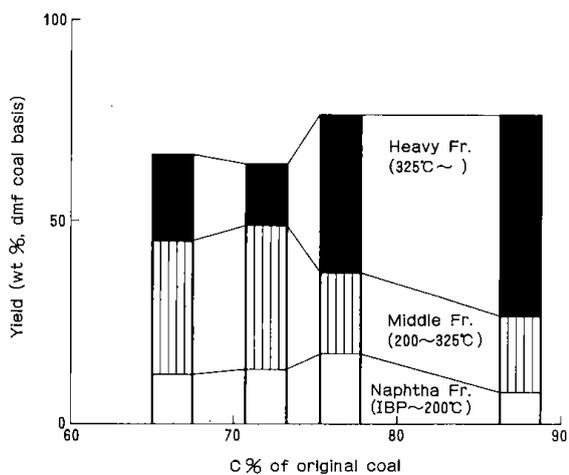


Figure 14 Change of distillate yields with coal rank³⁶⁾

- Liquefaction condition
- reaction temp. = 450℃
 - reaction pressure = 300kg/cm²
 - residence time = 50min.

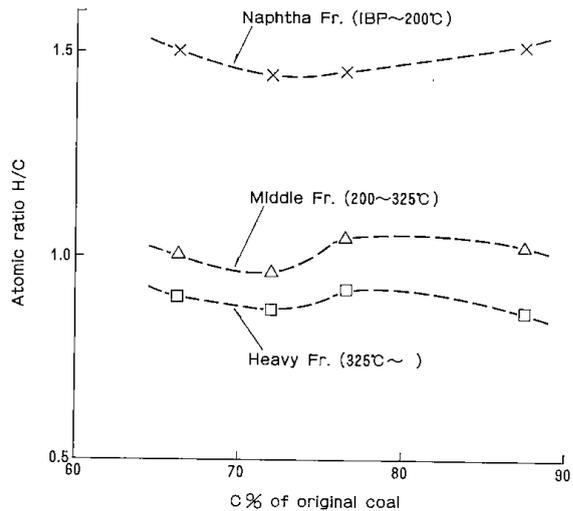


Figure 15 Change of H/C ratios of various distillates with coal rank³⁶⁾

- Liquefaction condition
- reaction temp. = 450℃
 - reaction pressure = 300kg/cm²
 - residence time = 50min.

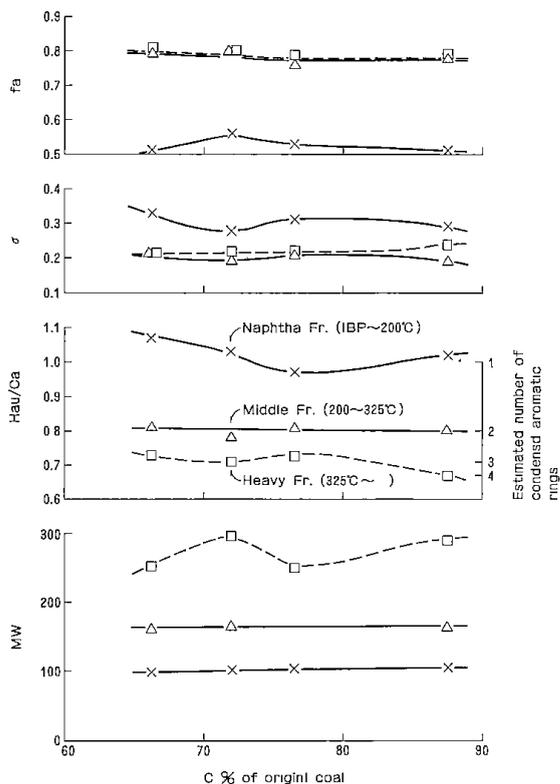


Figure 16 Change of structural characteristics of various distillates with coal rank³⁶⁾

- Liquefaction condition
- reaction temp. = 450℃
 - reaction pressure = 300kg/cm²
 - residence time = 50min.

いて最大値 (76.5wt%, d. m. f. coal basis) を示すが, 沸点200℃~325℃の中間留分収率は宗谷小石炭で最大値 (35.5wt%, d. m. f. coal basis), 沸点200℃までのナフサ留分収率は太平洋炭において最大値 (17.2wt%, d. m. f. coal basis) を示す。図15は各留分の原子比H/Cと炭種との関係を示したものである。ナフサ留分で1.5前後, 中間留分で1.0前後であり, 炭種による大きな変化は見られない。各留分の芳香族性 f_a , 芳香族環の置換指数 σ , 芳香族環縮合度 H_{au}/Ca および平均分子量MW (図16) も炭種によりあまり大きな変化を示さず, 炭種が異なっても反応温度450℃, 反応圧力300kg/cm², 反応時間50分といった反応温度, 反応圧力が十分に高い同一条件下で得られた同一留分の化学性状は類似していることが明らかになった。図16に示したように,

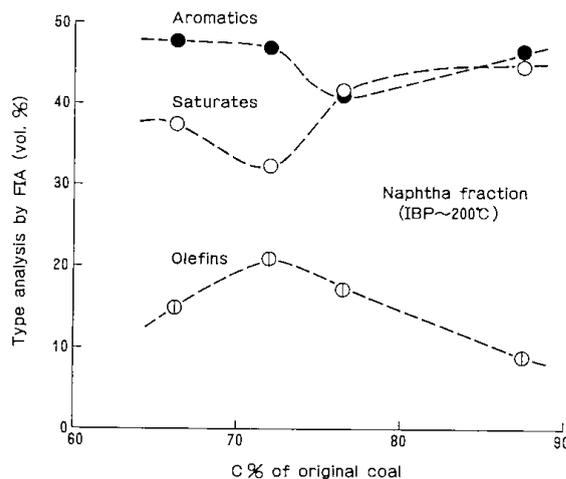


Figure 18 Type analysis by FIA method of naphtha fraction from coals with different rank³⁹⁾

Liquefaction condition
 reaction temp. = 450℃
 reaction pressure = 300kg/cm²
 residence time = 50min.

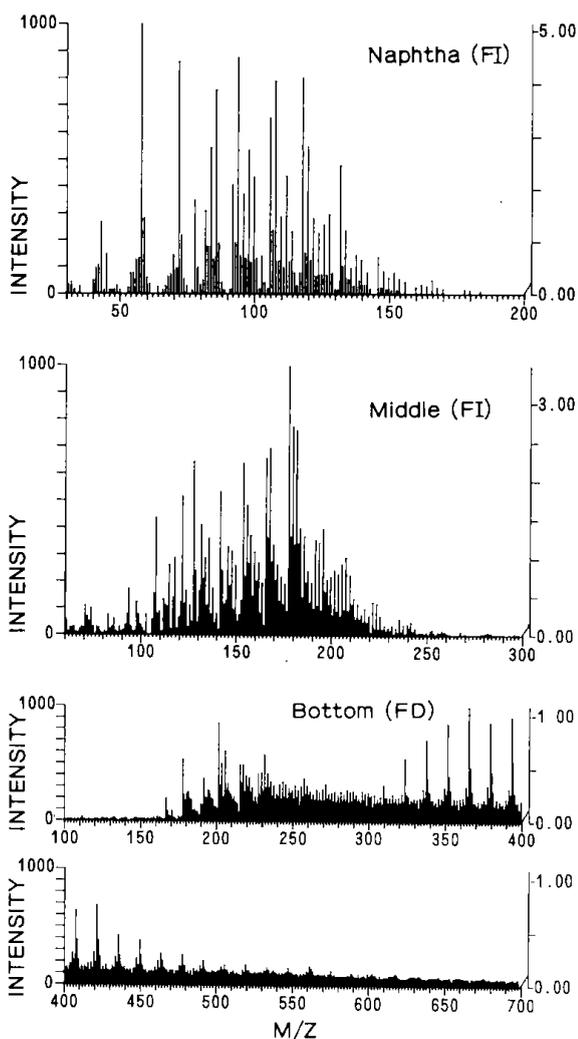


Figure 17 FI and FD mass spectra of Yallourn coal-derived oil (RUN-702)³⁸⁾

ヤルーン褐炭からのナフサ留分の平均分子量MWが100前後, 中間留分については150前後およびボトム留分では250前後であるが, その分子量分布をマススペクトル分析により検討した結果 (図17), ナフサ留分で40~170, 中間留分で70~260, ボトム留分で170~700以上の分布を有することが判った。またナフサ留分のFIA法によるタイプ分析の結果では (図18), 芳香族成分は低石炭化度炭で若干多く (46.8~47.8vol. %), 飽和炭化水素成分は高石炭化度炭で若干多い (41.7~44.6vol. %) 傾向を示し, この傾向は芳香族性 f_a の変化とも対応することが認められた。表3は太平洋炭から沸点130℃までのナフサ留分のGC-MS測定の結果をまとめたものであり, ブタノン, メチルエチルケトンを除いて殆んど含酸素化合物は含まれておらず, 主としてシクロパラフィン, アルキルベンゼン (約10%) などから構成されていることを示している。

赤泥触媒の添加量 (石炭に対して2wt%および5wt%) を検討したところ, 太平洋炭の450℃, 300kg/cm², 50分の結果では, 液化油収率, ナフサ留分収率およびナフサ留分のタイプ分析値 (FIA法) には, その影響は認められなかったが, 5wt%添加の場合においてボトム留分収率の4wt%程度の減少, 中間留分収率の3wt%程度の増加が認められ, やや軽質化が進んでいたが, 実際の連続操業においては赤泥触媒の添加量は石炭に対して2wt%で充分と考えられる。

Table 3 Identified components in the fraction RUN-605 IBP-130°C³⁸⁾

Peak No.	M ⁺	Name	Peak No.	M ⁺	Name
1	86	2-methyl-pentane	19	92	Toluene
2	72	2-butanone, Methyl-ethyl-ketone	20	96	1-methyl-cyclohexene
3	86	n-hexane	21	114	2-methyl-heptane
4	84	Methyl-cyclopentane	22	112	Unknown
5	78	Benzene	23	112	Cis-1-methyl, 2-ethyl-cyclopentane
6	84	Cyclohexane	24	112	Trans-1, 3-dimethyl-cyclohexane
7	82	Cyclohexene	25	114	n-octane
8	100	3-methyl-hexane	26	100,122	Mix
9	98	Trans-1, 3-dimethyl-cyclopentane	27	110	2, 5-dimethyl-1, 5-hexadiene
10	98	Cis-1, 3-dimethyl-cyclopentane	28	100,112	Mix
11	98	1, 2-dimethyl-cyclopentane	29	112	Ethyl-cyclohexane
12	98	1-heptene	30	128	2-methyl-octane, 2, 6-dimethyl-heptane
13	100	n-heptane	31	110	1-ethyl-cyclohexane
14	96	2-methyl-2, 4-hexadiene	32	106	Ethylbenzene
15	98	Ethyl-cyclohexane	33	106,124	Mix
16	98	Ethyl-cyclopentane	34	110,124	Mix
17	96	4-methyl-cyclohexene	35	106	O-xylene
18	100,112	Mix	36	128	n-nonane

媒体油の影響に関しては、太平洋炭を試料炭として400℃ではクレオソート油とアントラセン油、450℃においてはアントラセン油とアントラセン油の沸点340℃以上の留分を用いて検討した。石炭ペースト基準の計算結果では、各反応温度において液化油収率はほぼ等しいが、重質な媒体油を用いた場合の方が中間留分収率が少なく、ボトム留分が多く、水素消費量も多かった。once throughの実験結果では、中間留分以上の重い留分の収率に媒体油の沸点分布の影響が直接表れた。またナフサ留分のFIA分析の結果は、重い留分の媒体油を用いた場合の方が、芳香族成分が少なく、飽和炭化水素成分が多く、水素化分解を伴う軽質化が進行していることが判った。

反応温度、反応時間の影響については、両者の増大とともにナフサ留分並びに中間留分が増加し、ボトム留分が減少する傾向が認められた。ナフサ留分のFIA分析の結果においても、両者の増大とともに芳香族成分が減少し、飽和炭化水素成分が増加し水素化分解を伴う軽質化が進行していることが認められた。

反応圧力の影響については、同様に太平洋炭を試料炭として450℃、50分の反応条件下で反応圧力を200kg/cm²から300kg/cm²まで増加したところ、ガス生成が抑制され、水素消費率が3.83%か

ら6.15%までに増加し、ナフサ留分収率および中間留分収率が増加し、液化油の比重は低下し、ナフサ留分中の飽和炭化水素成分が増加し、芳香族成分が減少して、反応圧力の増大による水素化の促進を主因とする軽質化が認められた。

循環ガス流量の影響については、宗谷小石炭では435℃、300kg/cm²、50分、太平洋炭については450℃、300kg/cm²、50分の反応条件下で検討がなされた。その結果、循環ガス流量の増加により、水素消費量が低下し、中間留分収率の増加傾向は認められるものの、ナフサ留分中の飽和炭化水素成分が減少し、芳香族成分が増加する傾向を示したところから、これはガスホールドアップの増加により石炭の反応器内平均滞留時間が減少し、反応がむしろ進行しなくなる傾向を示しているものと考えられる。ペースト中の石炭濃度を40%から45%まで増加した場合においても水素消費率が6.14wt% (d.m.f. coal basis) から4.59wt% (d.m.f. coal basis) まで減少し、ガス収率が9.77% (d.m.f. coal basis) から14.27wt% (d.m.f. coal basis) と増加傾向を示した。

メイクアップ水素流量の影響は、太平洋炭においては450℃、200kg/cm²、35分の反応条件下で3.41Nm³/hrから5.90Nm³/hrまで増加したが、この範囲ではメイクアップ水素流量の増加により

中間留分収率の増加およびナフサ留分中の芳香族成分の減少が幾分認められるが、明らかな変化は認められなかった。

2.3 二段階液化法と生成物性状

二段階液化法の目的は、水素の選択的有効利用ということであり、表2に示したようなプロセスが開発あるいは検討されてきた。

図19はCE-Lummus/Cities Serviceが開発したshort contact time (SCT) 液化/Lummus Anti-solvent Deashing/LC-Finingの組み合わせから成るIntegrated Two-Stage Coal Liquefaction Process (ITSL) のフローシートである。1段目のSCT液化は463°C, 165kg/cm², 17~41分の反応条件を採用し、2段目のLC-FiningではShell324 (Ni-Mo) を触媒とし、410~433°C, 186kg/cm²の反応条件で運転された。New Brunswick, NJに建設された3/4 Ton/Dayプラントは30ヶ月間の操業に成功している^{39)~44)}。各反応段階は全体の水素消費量が最少に保たれる

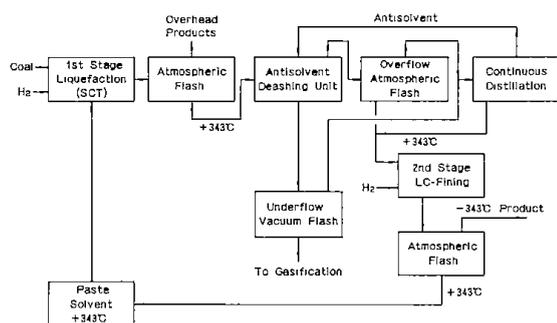


Figure 19 Integrated two stage liquefaction PDU current process flowscheme⁴¹⁾

ように別々に最適化することができる。SCT液化段階では石炭の溶解反応に必要なとされる水素はガス状水素よりはむしろ循環溶剤から主として供給される。中間段階のAntisolvent Deashing Unitへは500F⁺ (260°C⁺) 留分が供給され、鉍物質および未反応炭が分離される。2段目のLC-Finingへは850・F⁺ (455°C⁺) の非留出抽出物と重質留分油の650F~850F (344°C~455°C) 留分が供給され、前述したような比較的温和な反応条件下で処理される。それ故、表4 (Indiana V炭; C: 69.76wt%, MF basis) に示したようにITSL法では低いガス収率 (5.1wt%) および高い留出油収率 (55.2wt%) が得られ、その結果、高い水素利用効果 (11.8) が達成される。表5 (Indiana V炭; N: 1.38wt%, MF basis, S: 3.41wt%, MF basis) は同じ沸点留分の製品中のヘテロ元素含量を比較したものであるが、硫黄含量については各留分においてITSL法はH-Coal法とほぼ同程度であるが、SRC-II法に比べて著しく低い、さらに窒素含量においてはITSL法は他の2法に比べて著しく低いことが明らかである。

図20はChevron Research Companyが開発したChevron Coal Liquefaction Process (CCLP) のフローシートであり、dissolution/fixed-bed hydrorefining/hydroclonesの組み合わせから成る。4.5~22.5kg (coal) /Day規模のプラントで研究が開始され、6 Ton/DayのPilot Plantが建設された^{45), 46)}。CCLP法では、1段目の溶解反応 (~425°C) で生成した反応性に富む反応種

Table 4 Integrated Two Stage Process vs. Single Stage Coal Liquefaction Processes for all Distillate Products⁴¹⁾

	SRC-II*	H-Coal***	ITSL
<u>Yields, wt % of MAF Coal</u>			
C ₁ -C ₄ Gases	18.8	14.8	5.1
C ₅ -390°F (200°C) Naphtha	11.6**	18.6	7.4
390°F-650°F (200°C-344°C) Mid Distillate	20.3**	24.7	38.8
650°F-850°F (344°C-455°C) Heavy Distillate	9.0**	5.3	9.0
Hydrogen Added, wt. % of MAF Coal	5.0	5.5	4.67
Distillate Yield, wt. % of MAF Coal	40.9	48.6	55.2
Hydrogen Consumption Efficiency (lb distillate/lb Hydrogen Added)	8.2	8.8	11.8

*"The SRC II Demonstration Project," Free, Jackson, Schmid, Synfuels Conference, San Francisco, California, October 1980.

** SRC II distillate boiling ranges are C₅-390°F(193°C), 390-600°F(193°C-316°C), 600-900°F(316°C-488°C).

***"Engineering evaluation of Conceptual Coal Conversion Plant Using the H-Coal Liquefaction Process," EPRI AF-1297, Project 411-4; December, 1979.

Table 5 Integrated Two Stage Process vs. Single Stage Coal Liquefaction Processes Distillate Product Quality⁴¹⁾

	SRC-II*	H-Coal***	ITSL
<u>Typical Distillate Nitrogen</u>			
Concentration (wt %)			
C ₅ -390°F (200°C) Naphtha	0.45**	0.29	0.06
390°F-650°F (200°C-344°C) Mid Distillate	0.80**	0.55	0.14
650°F-850°F (344°C-455°C) Heavy Distillate	1.10**	0.73	0.21
<u>Typical Distillate Sulfur</u>			
Concentration (wt %)			
C ₅ -390°F (200°C) Naphtha	0.19**	0.06	0.06
390°F-500°F (200°C-344°C) Mid Distillate	0.22**	0.08	0.07
500°F-650°F (344°C-455°C) Heavy Distillate	0.38**	0.08	0.09

*"The SRC II Demonstration Project," Frel, Jackson, Schmid, Synfuels Conference, San Francisco, California, October 1980.

** SRC II distillate boiling ranges are C₅-380°F(193°C), 380-600°F(193°C-316°C), 600-900°F(316°C-488°C).

***"Engineering evaluation of Conceptual Coal Conversion Plant Using the H-Coal Liquefaction Process," EPRI AF-1297, Project 411-4; December, 1979.

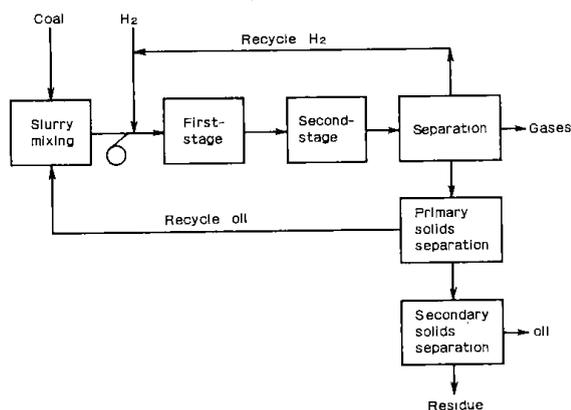


Figure 20 The Chevron coal liquefaction process (CCLP)⁴⁵⁾

が再縮合などの逆反応を起こす前に2段目の接触的水素化プロセスで速やかに安定化させることを目的として、1段目と2段目の間に固液分離段階を設けていないのが特徴である。しかしながら、2段目の水素化プロセスの触媒への鉱物質あるいは未反応炭の堆積および被毒がプロセス上の重要な因子であろうと考えられるが、これに対する対応策は明らかにされていない。表6は、褐炭から瀝青炭までの広い範囲の炭種に対するCCLP法の適用性を示したものであり、いずれの炭種に対しても高い転化率(低いundissolved coal)および高い液収率(oil yield)を与えている。Illinois No. 6炭については、高い転化率(90.2wt%, daf coal)および低いC₁-C₃ガス生成率(7.4wt%, daf coal)を示し、その結果、非常に高いオイル収率(4.6bbl/ton)が得られ、この液収率に対

Table 6 Product distributions for coals liquefied using CCLP⁴⁵⁾

Feed coal	Illinois No. 6 (Burning Star)	Illinois No. 2 (Sunspot)	Dietz No. 1 (Decker)	Australian brown coal (Morwell)
Products (wt %, daf coal)				
C ₁ -C ₃	7.4	6.8	10.7	10.2
>C ₄ liquid	73.7	79.6	65.2	66.1
Undissolved coal ^a	9.8	4.2	11.8	4.5
H ₂ O, CO _x	15.3	17.8	20.0	28.0
H ₂ S, NH ₃				
Oil yield (bbl (>C ₄) t ⁻¹ (daf coal))	4.6	5.2	4.2	4.4
H ₂ consumption, (m ³ bbl ⁻¹ (>C ₄))	142	173	195	218

^a Ethyl acetate-insoluble material

する高い選択率が低水素消費率、142m³/bblに寄与してゐる。またDecker亜瀝青炭およびMorwell褐炭のような若い石炭を処理する時には、転化率は高いが、C₁-C₃ガス生成率は増加する傾向にある(10.7および10.2wt%, daf coal)。この高いガス生成率および原炭中の有機酸素のためにオイル収率は僅かに低下している(4.2~4.4bbl/Ton)。その結果、水素消費率が増加する(195および218m³/bbl)。表7は、高いオイル収率に加えて、高品質の液状生成物がCCLP法において生成することを示している。液状生成物は硫黄含量が300ppm以下、窒素含量も2500ppm以下と非

常に低く、そして少量の>538°C (>1000°F) 蒸留残渣(≦10wt%)を含んでいる。低い水素消費率でこのような高品質の液状生成物が生成することは、CCLP法における水素の効率的利用を実証している。表8は205~370°C (400~700°F) 留油の小型燃焼器における試験結果を石油系No. 2 oilと比較して示したものである。CCLP留油の燃焼結果は石油系No. 2 oilのそれと類似しており、特に低いNO_x濃度およびsmoke emissionsが観察されたことは意味がある。石炭液化により生成した高芳香族性油の燃焼においては、通常高いsmoke emissionsが得られるが、いかなるアッ

Table 7 CCLP >C₄ liquid product inspections⁴⁵⁾

Feed coal	Illinois No. 6 (Burning Star)	Illinois No. 2 (Sunspot)	Dietz No. 1 (Decker)	Australian brown (Morwell)
>C ₄ liquid inspections				
Gravity (°API)	22.6	29.3	27.0	32.0
S (ppm)	130	130	50	10
N (ppm)	2300	400	2500	250
Atomic H/C ratio	1.48	1.76	1.60	1.69
C ₇ -insoluble materials (wt %)	2.3	0.3	1.6	0.2
Distillation ^a (wt %)				
C ₄ -205°C (400°F)	13	21	17	24
205-343°C (400-650°F)	36	26	37	48
343-538°C (650-1000°F)	42	43	35	26
>538°C (>1000°F)	10	10	10	2
Oil yield				
(bbl (>C ₄) t ⁻¹ (daf coal))	4.6	5.2	4.2	4.4
H ₂ consumption				
(m ³ bbl ⁻¹ (>C ₄))	142	173	195	218

^a Simulated by TGA

Table 8 Mini-combustor^a tests on coal-derived fuel⁴⁵⁾

Fuel	No. 2 Oil			CCLP400-700°F Illinois No. 6 Distillate										No. 2 Oil		
Air flow (gs ⁻¹)	49	58	58	58	58	58	58	54	54	54	58	54	54	54	54	
Fuel flow (gs ⁻¹)	1.0	1.4	1.9	1.2	1.2	1.6	1.5	1.6	1.6	1.8	1.8	1.8	1.0	1.4	1.8	
Atomizing air (gs ⁻¹)	2.58	2.58	2.63	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	
Combustor																
Inlet pressure (kPa)	310	310	303	310	290	303	310	296	310	317	317	317	310	310	310	
Inlet temp. (°C)	282	299	299	299	302	302	299	295	293	290	290	289	288	288	288	
AV combustor																
Cutlet temp. (°C)	899	1021	1166	866	849	1040	1046	1030	1032	1135	1127	1113	880	1016	1168	
Comb. 1 (°C)	568	560	693	627	521	674	696	690	699	763	754	754	485	646	696	
Wall 2 (°C)	738	718	902	804	707	899	927	910	921	990	971	957	566	763	854	
Temp. 3 (°C)	630	757	1032	696	596	807	890	796	802	954	949	910	588	802	957	
CO ₂ (%)	4.8	5.3	5.8	4.9	4.9	5.8	5.8	5.8	5.9	5.9	6.2	6.4	4.9	5.4	5.9	
CO (ppm)	7	5	6	4	3	4	4	4	5	7	6	6	5	7	8	
UHC ^b (ppm)	2	3	4	1	1	2	1	1	1	1	1	1	2	2	1	
NO _x ^c (ppm)	115	140	200	100	115	165	170	160	160	185	185	175	115	140	200	
Smoke ^d	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Flame temp. (°C)	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	
Nozzle	6gph			45° Hollow cone										6gph		
														10° Hollow cone		

^a Combustor 100 mm diameter

^b UHC in equivalent CH₄, ppm

^c NO_x refers to reading with a chemiluminescent instrument

^d Smoke number is in Bacharach Smoke No.

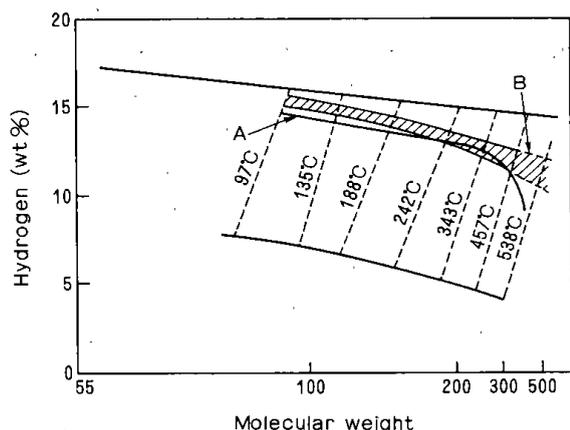


Figure 21 CCLP Illinois No. 6 coal-derived liquids on the Stangeland surface. A, CCLP liquids; B, range of cuts from typical petroleum oils⁴⁵⁾

プグレーディングも受けないCCLP留出油について表8に示したような良好な燃焼結果が得られたということは注目されるべきである。石油系留出油とCCLP留出油との性状を比較するために、Stangelandプロットを用いてキャラクターゼーションした結果を図21に示した。CCLP法からの各留出油フラクションが石油系の対応する各留出油フラクションと性状が非常に類似していることが明らかになり、この類似性は留出油の精製処理の際に経済的にも大きな利点になることを示している。表9は、CCLP法における溶解、接触的水素化および固液分離の各段階を独立して制御することにより、異なる生成物分布を達成することができ、操業上のフレキシビリティを有することを示している。Illinois No. 6炭について高苛酷度 (higher severity) で操業すると、窒素含量の少ない、そして比較的低沸点留分に富む製品

Table 9 Effect of operating severity on product properties in CCLP.⁴⁵⁾

Feed coal, Illinois No. 6 (Burning Star)

Operational change	Lower severity	Higher severity
>C ₄ liquid		
product properties		
Gravity (°API)	22.6	25.9
N (ppm)	2300	600
Atomic H/C ratio	1.48	1.71
C ₇ -insoluble materials (wt %)	2.3	1.0
Distillation ^a (wt %)		
C ₄ -205°C (400°F)	13	28
205-343°C (400-650°F)	36	41
343-538°C (650-1000°F)	42	25
>538°C (>1000°F)	10	6
H ₂ consumption, (m ³ bbl ⁻¹ (>C ₄))	142	176

^a Simulated by TGA

が得られる。一方、もし低品質の製品が必要であれば、低苛酷度 (lower severity) での操業を用いることにより、水素消費率における低減をもたらす、経済的に有利となる。CCLP法は他の液化法に比較して、1) 高いオイル収率、2) 高い石炭転化率、3) 優れた生成物性状および4) 効率的な水素利用、を達成しようとされている。

その他の二段階液化法としては、表2に示したようなプロセスが開発されている。International Coal Refining Co.ではDissolver/K-M CS Deashing/L-C Finerの組み合わせによるSRC-I法^{47), 48)}を、WilsonvilleでEdison Electric Institute/Southern Company Services, Inc./Catalytic, Inc.がDissolver/K-M CS Deashing/H-Oilを組み合わせるKerr-McGee法^{49)~51)}を、National Coal BoardではDissolver/Filtration/Fix-Bed Hydrofinerの組み合わせによるCRE Liquid Solvent Extraction法^{52)~54)}を、Hydrocarbon Research Inc.ではDissolver/H-Coal/Hydroclonesの組み合わせによるHRI法^{55)~57)}を、およびGFKではMild Hydrogenation Reactor/Hot Separator/Hydrocokerの組み合わせによるPyrosolプロセス⁵⁸⁾を研究している。

さらに、Derbyshireら⁵⁹⁾は図に示したような反応装置を用いて、二段階液化法の基礎的検討を行

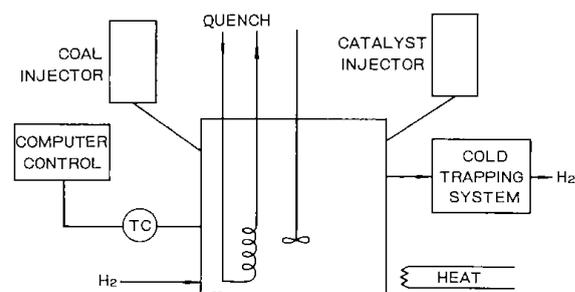


Figure 22 Schematic of autoclave system⁵⁹⁾

Table 10 Effect of interstage cooling on two-stage coal conversion (Belle Ayr coal, hydrogenated solvent, solvent/daf coal/catalyst = 2.0:1.0:0.34)⁵⁹⁾

Reaction	Low solvent ratio	
	450°C, 9 min	450°C, 9 min
Thermal	450°C, 9 min	450°C, 9 min
Interstage	None	Cool to ambient
Catalytic	450°C, 60 min	450°C, 60 min
Conversion (%)	91.7	79.7
Selectivity to heptane-soluble (%)	83.6	74.4
C ₁ -C ₄ yield ^a	4.0	6.1
C ₆ -204°C yield ^a	21.2	13.5

^a Per cent of solvent + mf coal charged

Table 11 Changes in free radical concentration in SCT thermal products on storage⁵⁹⁾

Sample age	Radicals g ⁻¹ daf coal
1 day	4.22 (× 10 ¹⁶)
3 days	0.56 (× 10 ¹⁶)

Belle Ayr coal, hydrogenated solvent/daf coal = 3/1, 427°C, 15min

なっている。表10は、低い溶剤/石炭比(～2:1)では、1段目の熱的溶解反応と2段目の接触水素化反応との中間段階における冷却が転化率およびヘプタン可溶分への選択率などの生成物分布に影響を与えることを示している。つまり、中間段階における冷却が2段目の接触的水素反応に対して反応性の乏しい物質を生成する逆反応を促進することを明らかにした。さらに表11は、1段目のSCT液化の生成物中のフリーラジカル濃度の貯蔵中(-10°C)における変化を検討したものであり、貯蔵3日目では1日目の1/8のラジカル濃度になることが示された。図23は、1段目のSCT液化における溶剤性状の影響を検討したものであり、水素化溶剤が優れた液化結果を与え、1段目の溶剤性状が2段目の接触的水素化を受け易い溶解生成物を生成する際の反応因子となることを示している。表12は、1段目の熱的溶解反応における滞留時間の影響を検討した結果を示している。450°C、9分の熱的溶解反応のみの結果は、450°C、60分の熱的溶解反応と2段目の接触的転化との組み合わせよりも高い転化率および良い生成物分布を与え、明らかに60分間の熱的溶解反応の間に不可逆的縮合反応が起こり、ガス発生が増加し、溶

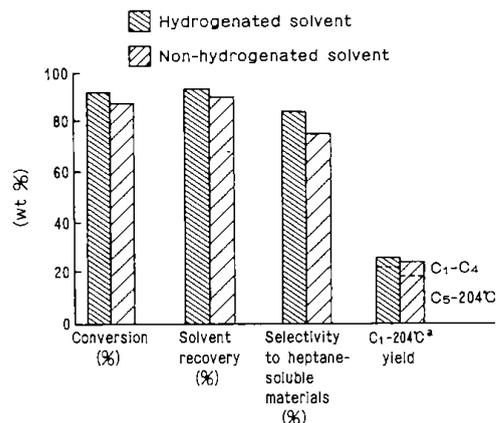


Figure 23 Effect of solvent quality on two-stage conversion⁵⁹⁾ (Belle Ayr coal, solvent/daf coal/catalyst=2/1/0.34. Reaction: 450°C, 9 min thermal; 450°C, 60 min catalytic)^a (% solvent+mf coal charged)

Table 12 Influence of extended thermal reaction on two stage conversion⁵⁹⁾

Reaction	450°C, 9 min	450°C, 9 min	450°C, 60 min
Thermal	(R _s = 104.0)	(R _s = 104.6)	(R _s = 549.7)
Interstage	—	—	—
Catalytic	—	450°C, 60 min	450°C, 60 min
Conversion (%)	64.2	91.7	50.5
Solvent recovery (%)	93.6	91.7	74.7
Selectivity to heptane-solubles (%)	50.9	83.6	50.3
Yield of light products (% solvent + mf coal charged)			
C ₁ -C ₄	3.08	3.98	9.06
C ₅ -204°C	8.55	21.22	12.71

Belle Ayr coal, hydrogenated solvent/daf coal/catalyst = 2:1:0.34

Table 13 Product distributions in Wyodak coal conversion⁵⁹⁾

Source	Experimental data (this study)			Exxon Bottoms recycle mode	H-coal Normal recycle
	A Non-hydrogenated	B Hydrogenated	C Non-hydrogenated		
Reaction conditions					
Thermal	—	427°C, 18 min	450°C, 9 min	427°C, 100 min	—
Catalytic	427°C, 60 min	400°C, 60 min	400°C, 60 min	—	445°C ^a
Pressure (MPa)	9.7	9.7	9.7	16.8	20.6
Solvent/daf coal/catalyst					
	2.13/1/0.34	2.22/1/0.35	2.1/1/0.33	3.4/1/—	2.2/1/ND ^b
Product (% daf coal)					
C ₁ -C ₃	6.5	7.6	6.7	12.6	10.1
C ₄ -400°F	35.1	26.2	32.8	33.9	28.6
Solvent recovery (%)	102.5	103.8	100.3	—	101.9
Coal conversion (%)	94.4	86.7	80.9	—	90.0

^a Approximately 30 min residence time

^b Catalyst age 934 lb coal per lb catalyst

剤相当留分が減少している。9分間の1段目のSCT熱的溶解反応と2段目の接触的転化との組み合わせはSCT段階のみよりも転化率およびヘプタン可溶率およびヘプタン可溶分への選択率を増加させる。ガス収率(C₁-C₄)が若干増加するが、ナフサ収率(C₄~204℃)は2倍以上となる。以上の1段目の熱的溶解反応における滞留時間の延長の影響は、石炭の液化し易い部分が溶解した後は、もし水素の供給が不十分であれば、ラジカルは縮合反応により安定化するというを示している。表13は、オートクレーブによる二段階液化の結果とH-CoalおよびEDSプロセスによる結果を比較したものである。オートクレーブによる二段階液化の結果は、ガス収率(C₁~C₃)がかなり低い、ナフサ収率(C₄~400°F)はH-CoalおよびEDSプロセスと類似していることを示している。またオートクレーブによる二段階液化が2つのパイロットプラント実験におけるよりも低い反応圧力で行なわれていたということは注目すべきであろう。

3. おわりに

以上で述べてきたように望ましい石炭液化プロセスの特徴は表14のように要約されるであろう^{45), 60)}。すなわち、

- ①多種類の石炭に対する適応性
- ②石炭の高転化率
- ③高い液状生成物収率
- ④ガス生成の抑制：炭化水素ガス（特にメタン）の生成は、液状生成物への転化すべき供給炭素源の損失、高価な水素の損失、および水素分圧の減少により接触的効率が減ずるなどのプロセスの経済性の低下を招く
- ⑤重質油留分生成の抑制
- ⑥水素の高い利用効率
- ⑦高品質な液状生成物の生成

Table 14 Desirable characteristics for a coal liquefaction process^{45), 60)}

Ability to process a wide variety of coals
High coal conversion
High liquid yields
Minimal gas make
Minimal residuum production
High hydrogen utilization efficiency
High quality liquid product

などであり、以上述べて来た各種の液化プロセス開発研究は種々の工夫によって上述の条件を実現しようとしている訳である。この他、特に大規模なプラントにおいては縮合芳香族類の分子状水素による水素化に基く発熱反応の制御を容易にするため、縮合芳香族類の水素反応に伴う発熱に相当する熱量を水素供与性溶剤の主成分であるハイドロアロマティックスの脱水素反応に伴う吸熱により吸収し、プロセスの等温化を図ることなども重要な検討要素である。

文 献

- 1) Hill, G. R. and Lyon, L. B., *Ind. Eng. Chem.*, **54**, 36 (1962)
- 2) 吉田諒一, 石井忠雄, 武谷愿, 日化, 1982 (1962)
- 3) 吉田諒一, 前河涌典, 武谷愿, 燃協誌, **51**, 1225 (1972)
- 4) Wiser, W. H., *Proc. EPRI Conf. on Coal Catalysis (Santa Monica, Calif.)* p. 3 (1973)
- 5) 真田雄三, 石油学会誌, **17**, 835 (1974)
- 6) Wiser, W. H., Anderson, L. L., Qader, S. A. and Hill, G. R., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **21**, 82 (1971)
- 7) 坂部孜, 化学工業, **25**, 1049 (1974)
- 8) Whitehurst, D. D., *ACS Symp. Ser.*, No. 71, p. 1 (1978)
- 9) Solomon, P. R., *ACS Symp. Ser.*, No. 169, p. 61 (1981)
- 10) Solomon, P. K., Hobbs, R. H., Hembler, D. G., Chen, W., La Cara, A. and Graff, R. S., *Fuel*, **60**, 342 (1981)
- 11) Kuhlman, E., Boerwinkle, E. and Orchin, M., *Fuel*, **60**, 1002 (1981)
- 12) Panvelker, S. V., Shah, W. T. and Cronauer, D. C., *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **21**, 236 (1982)
- 13) Petrakis, L. and Grandy, D. W., *Fuel*, **60**, 115 (1981)
- 14) Maekawa, Y., Nakata, Y., Ueda, S., Yoshida, T. and Yoshida, Y., *ACS Div. Fuel Chem., Preprints*, **24** (2), 134 (1979)
- 15) Yoshida, R., Maekawa, Y., Ishii, T. and Takeya, G., *Fuel*, **55**, 337 (1976)

- 16) 前河涌典, 上田成, 長谷川義久, 横山慎一, 広木栄三, 吉田雄次, 燃協誌, **49**, 908 (1970)
- 17) Stenberg, H. W., Raymond, R. and Schweighardt, F. K., ACS Div. Petroleum Chem., Preprints, **21** (1), 198 (1976)
- 18) Farcasiu, M., Mitchell, T. O. and Whitehurst, D. D., ACS Div. Fuel Chem., Preprints, **21** (7), 11 (1976)
- 19) Schweighardt, F. K. and Sharkey, A. G., Jr., Preprints of the 1976 Coal Chemistry Workshop (1976) , p. 72
- 20) Cronauer, D. C., Shah, Y. T. and Ruberto, R. G., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **17**, 281 (1978)
- 21) Han, K. W. and Wen, C. Y., Fuel, **58**, 779 (1979)
- 22) Shalabi, M. A., Baldwin, R. M., Bain, R. L., Gary, J. H. and Golden, J. O., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **18**, 474 (1979)
- 23) Gertenbach, D. D., Baldwin, R. M. and Bain, R. L., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **21**, 490 (1982)
- 24) Nakako, Y., Katsushima, S., Oya, S., Okui, T., Matsumura, A. and Tanaka, N., Fuel, **61**, 953 (1982)
- 25) Abichandani, J. S., Shah, Y. T., Cronauer, D. C. and Ruberto, R. G., Fuel, **61**, 276 (1982)
- 26) Yoshida, R. and Bodily, D. M., Fuel, **65**, 380 (1986)
- 27) Han, K. W., Dixit, V. B. and Wen, C. Y., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **17**, 16 (1978)
- 28) Ouchi, K., Katoh, T. and Itoh, H., Fuel, **60**, 689 (1981)
- 29) Yoshida, R., Maekawa, Y., Ishii, T. and Takeya, G. Fuel, **55**, 341 (1976)
- 30) Kanda, N., Itoh, H., Yokoyama, S. and Ouchi, K., Fuel, **57**, 676 (1978)
- 31) Yoshida, R., Yoshida, Y., Bodily, D. M. and Takeya, G., Fuel Processing Technol., **6**, 225 (1982)
- 32) Cassidy, P. J., Hertan, P. A., Jackson, W. R., Larkins, F. P. and Rash, D., Fuel, **61**, 939 (1982)
- 33) Singh, C. P. P., Shah, Y. T., Carr, N. L. and Prudich, M. E., Can. J. Chem. Eng., **60**, 248 (1982)
- 34) Salmon, R., Cochran, H. D., Jr. and McNeese, L. E., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints, **27** (3/4) ,195 (1982)
- 35) Salmon, R., Cochran, H. D., Jr. and McNeese, L. E., 第3回工業技術院筑波総合シンポジウム「技術開発と国際協力」要旨集, p. 27 (1982)
- 36) 成田英夫, 石炭液化に関するシンポジウム(第3回北海道石炭研究会講演会) 発表論文集, p.63 (1986)
- 37) 前河涌典, 上田成, 長谷川義久, 吉田諒一, 横山慎一, 中田善徳, 吉田忠, 成田英夫, 三枝等, 原祥夫, 酒井直秀, 小野重好, 第18回石炭科学会議発表論文集, p. 187 (1981)
- 38) 吉田忠, 中田善徳, 横山慎一, 吉田諒一, 奥田猛, 長谷川義久, 上田成, 前河涌典, 神谷博, 岡直樹, 高橋道夫, 神田伸靖, 三枝等, 酒井直秀, 燃協誌, **60**, 762 (1981)
- 39) Chillingworth, R. S., Hastings, K. E. and Potts, J. D., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **19**, 34 (1980)
- 40) Carson, T. C., Hastings, K. E., Potts, J. D. and Caspers, J., Can. J. Chem. Eng., **58**, 703 (1980)
- 41) Schiffer, A. N., Peluso, M., Chen, J. M. and Schindler, H. D., Energy Progress, **2**, 220 (1982)
- 42) Schindler, H. D., Chen, J. M., Peluso, M., Moroni, E. C. and Potts, J. D., 化学経済, 1982年5月号, p. 35
- 43) Moroni, E. C., Burke, F. R., Winschel, R. A. and Wilson, B. W., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints, **28** (1), 154 (1983)
- 44) Neuworth, M. B. and Moroni, E. C., Fuel Processing Technol., **8**, 231 (1984)
- 45) Rosenthal, J. W., Dahlberg, A. J., Kuehler, C. W., Cash, D. A. and Freedman, W., Fuel, **61**, 1045 (1982)
- 46) Sullivan, R. F., Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, **30** (3), 503 (1985)
- 47) Chem. Eng., June 28, 1982, p. 23
- 48) Tao, J. C. and Jones, J. P., III, Energy

- Progress, **3**, 1 (1983)
- 49) Styles, G. A., Energy Progress, **2**, 160 (1982)
- 50) Rao, A. K., Moniz, M. J., Lee, J. M. and Pillai, R. S. Chem. Eng. Prog., November, 1984, p. 33
- 51) Adkins, B. D. and Davis, B. H., Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, **30** (3) , 479 (1985)
- 52) Davies, G. O. and Williams, D. F., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints, **26** (1) , 67 (1981)
- 53) Paul, P. F. M. and Hermolle, P., J. Inst. Energy, December 1982, p. 201
- 54) Chem. Eng., March 8, 1982, p. 20E
- 55) Oil & Gas J., June 13, 1983, p. 70
- 56) C & EN, June 13, 1983, p. 16
- 57) McLean, J. B., Comolli, A. G. and MacArthur, J. B., Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, **30** (3) , 530 (1985)
- 58) Würfel, H. E., Proceedings of the 1985 International Conference on Coal Science (Sydney) , p. 55 (1985)
- 59) Derbyshire, F. J., Varghese, P. and Whitehurst, D. D., Fuel, **62**, 491 (1983)
- 60) Moroni, E. C., Proceedings of the 1985 International Conference on Coal Science (Sydney) , p. 47 (1985)

Chemistry of Coal Liquefaction Reaction

Ryoichi Yoshida

SYNOPSIS

The effect of the reaction conditions such as temperature, pressure, solvent, catalyst and coal rank, on the properties of liquid products is discussed in relation to the coal liquefaction mechanism.

On the basis of the consideration on coal liquefaction mechanism, it has been understood that the outline of coal liquefaction reaction consists of two steps ; the first step being a rapid thermal reaction and the second step being a comparatively slow hydrogenation/hydrocracking reaction of coal-derived products and it is also considered to be a rate-controlling step.

Then, the various developed or developing coal liquefaction processes are classified into two categories ; (a) a single-stage liquefaction process : both the initial thermal reaction of coal and the upgrading of the coal-derived products are carried out in the presence of a catalyst at the same time in a single reactor, and (b) a two-stage liquefaction process : the initial thermal reaction of coal and the catalytic upgrading of the coal-derived products are carried out sequentially under independent reaction conditions in two separate reactors. And the relationship between the properties of liquid products and reaction conditions is investigated in conjunction with the coal liquefaction processes of these two categories.

北海道工業開発試験所報告
第 41 号

昭和62年1月30日 印刷
昭和62年1月30日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0 1 5 1
印刷所 富士プリント株式会社
札幌市中央区南16条西9丁目
電話 011 (531) 4 7 1 1

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No.41 January 1987

Contents

— (Review) —

Catalytic Activities of Molybdenum Complexes in Metathesis
Reaction and Their Immobilization..... (1)

Yasuko Hirama, Tomiki Takahashi,
Masao Hino, Nariko Shinriki

— (Scientific Papers) —

The Preparation of Steatite Porcelain from Matsumae Talk
and Its Electric Characteristic..... (25)

Katsuyoshi Shimokawa, Itsuma Sekiguchi

— (Review) —

Chemistry of Coal Liquefaction Reaction..... (34)

Ryoichi Yoshida

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2J6 17Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan