ガソリン合成中間工業試驗第二回報告

喜多研究室
工學博士　兒玉信次郎
藤田環

試驗の經過及目的

第一期試驗に引續き，其以前から準備して居た第二期の試驗に移つた．反應室の建物が昭和十二年十月に完成し，裝置は追々出來て來たので順次据付けた．其間ガス發生爐の改造の試驗及び試運轉を行ひ，十二月末に反應爐までガスを通してみた．不完全の部分を改造して，昭和十三年三月初旬一週間故障なく運轉し得ることを確め得た．此の試驗では電解水素の裝置が未だ出來てなかつたので，水性ガス丈を使つた．三月末電解槽が完成したので四月末豫備實驗の後五月二日から十二日迄連續運轉を行つた．

第一報第一期試驗[1]に使用した裝置は，一時間ガス處理量 100l として設計したものであるが，本試驗に用ひた裝置は，其百倍の能力，即一時間 10 cbm のものである．本試驗に用ひた反應爐は前裝置同樣，觸媒を納めた反應管の外部に油を循環させて希望の溫度に保つ樣にした．

前試驗では蟻酸の分解で作つた一酸化炭素及び電解水素を使つたが，今度の試驗に於て初めてコークスから作つた水性ガスを原料とした．それで無機及び有機硫黃の脫硫裝置を設け，有機硫黃脫硫の固定劑の効果及び脫硫爐の性能を試驗した．

水性ガスの部分コンバージョンの裝置は，未だ出來てないから電解水素を補給して原料ガスの$CO:H_2$ の割合を適當にした．觸媒の還元裝置もないから前同樣反應溫度で原料瓦斯で還元して活性となるコバルト觸媒を使用することにした．

第一回報告の試驗に於いてはフイツシヤー式石油合成に關する工業化研究の第一歩として前述した樣に一時間 100 l の一酸化炭素及水素の混合瓦斯を處理する裝置を設計製作して，主として最も重要な反應爐其他の設計の基礎となるべき數値を知る目的を以て各種の實驗を行ひ大體の目的を達したので，今回は此の百倍の瓦斯を處理する裝置を設計製作して，此等の數値の適否を檢討すると共に，更に眞に工業的な大規模裝置の設計の基礎となるべき正確な諸種の數値を得る目的を以て實驗を行つた．

1） 化學研究所講演集第八輯

此の試驗は以上の目的の他に反應中の諸變化を觀察し，併せて觸媒活性の試驗，觸媒の中毒狀態，有機硫黄脫硫狀態等の試驗を行つた．其の結果 10 cbm の瓦斯を通じても大體實驗室に於けると同様な成績でベンジンを合成することが出來，我々の設計の基礎の概して誤りでないことを知つた．本報告は此等試驗結果の一部を記載する．

實 驗 之 部

原 料 ガ ス：原料ガスとしてはコークスから製造した水性ガスと，水の電氣分解に依り製造した水素ガスを混合し，水素と一酸化炭素の混合比を適當にして使用した．水性ガスは京都帝國大學構內ガス發生爐を使用し，コークスより製造し，水素ガスはシーメンス式双極電解槽を使用して製造した．

サイロツクス法及び水酸化鐵に依り，硫化水素の除去された水性ガスに水素を $CO : H_2 \fallingdotseq 1:2$ の割合になる様に混合し，有機硫黄脫硫器に送入し，有機硫黄の除去を行ひ精製ガスとしてガソリン合成に使用した．

觸 媒： 觸媒としては コバルト 100 部，銅 12.5 部，トリヤ 2.5 部，ウラン 1.25 部，珪藻土 125 部なる組成のものを選んだ．コバルトは金屬コバルトを硝酸で溶解し，硝酸コバルトとし，銅，トリヤ，及びウランは夫々硝酸鹽を使用した．此等の水溶液に珪藻土を添加し，充分混和せしめて，炭酸加里を用ひて沈澱法に依り製造し，タブレツトに成型した．此のコバルト系觸媒は水素還元を行はずとも反應溫度にて $CO : H_2 \fallingdotseq 1:2$ の原料ガスを通じて活性を得るものであつて，其の最適反應溫度は 205～210 ℃ である．

實驗室に於ける從來の實驗條件，卽蟻酸の分解に依り製造した一酸化炭素及電解水素を 1：2 の割合に混合した純粹のガスを使用し，內徑 20 mm のガラス製反應管に觸媒を塡め，電氣爐で加熱し，流速 4 ± 0.2 l/hr.（空間速度を本合成試驗と同一になる様に觸媒量を選ぶ）の瓦斯を通じ反應を行はしめる方法にてこの觸媒の試驗をしたが，その成績を第一表に示す．

第一表 實驗室に於ける觸媒活性の試驗

觸媒種類及使用量 (l)	反應溫度 (°C)	流速 (l/hr)	液狀收得量 cc/m³		收縮率 (%)
			水	ベンジン	
No. 1 (20 l)	210	3.8	185	113	76.3
	215	3.6	147	108	75.4
	220	3.8	165	92	71.7
No. 2 (40 l)	205	3.9	191	124	77.3
	210	3.8	185	113	77.0

No. 3 (40 *l*)	210	4.2	190	121	76.4
	215	3.8	185	106	75.4
	220	4.0	163	92	70.0
No. 4 (20 *l*)	205	4.0	184	117	72.8
	210	4.0	174	107	72.9

實驗條件

$CO:H_2=1:2$ （COは蟻酸の分解に依り，H_2は電解水素使用）

反應温度 205, 210, 215, 220°C

流速 4 ± 0.2 l/hr.

注意．第一欄の括弧内の *l* 數は合成に用ひた時の混合量の割合．

本合成試驗では，このタブレットに成型したものを約 120 *l* を使用した．

試 驗 裝 置： 水性ガス發生爐にて製造された水性ガス及電解水素は一旦ホルダーに貯へられる．ホルダーを出た水性ガスは，サイロックス法及び水酸化鐵により，硫化水素が除去され水素と混合される．この水素は壓力が水性ガスのそれよりも小であるから，送風器を用ひて壓送を行ひ，流速計を用ひて兩者の流量を加減し，$CO:H_2 \cong 1:2$ の割合に混合した．この混合ガスは有機硫黄脱硫器に入り，其處で有機硫黄分が除去され精製ガスとして合成に使用される．この精製ガスは先づ乾式メーターにて計量した後反應爐に至つて反應を受け反應生成物及び未反應のガスは反應爐を出て水冷凝縮器に至る．

Co 又は Ni を主成分とする觸媒を使用した場合は次の反應に依り，

$$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n} + nH_2O$$

$$nCO + (2n+1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

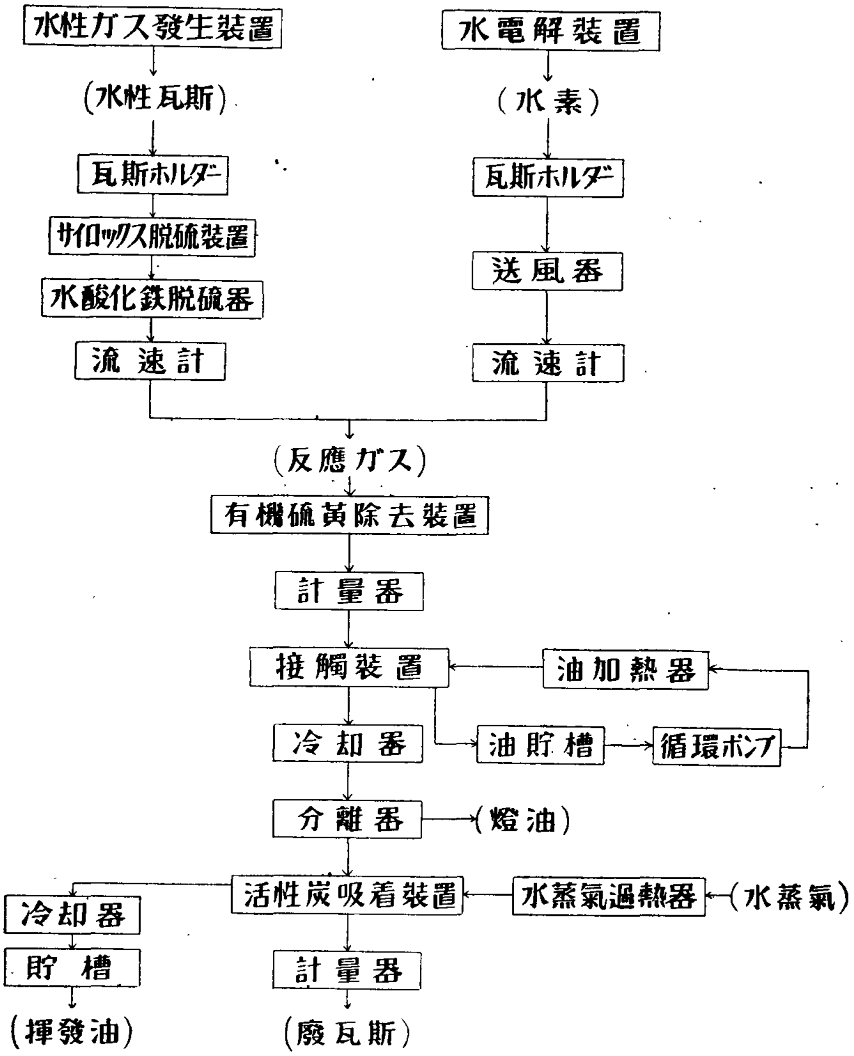
炭化水素と水とを生成する．

合成ガソリン中，最も高い沸點を有する所謂パラフィン分は，反應爐を出て直下に設けられた水蒸氣にて加熱されてゐるパラフィン分離器に溜る．比較的沸點の高い部分，所謂燈油分は，生成した水と共に水冷凝縮器に依つて液化し，第一次受器に溜る．この水冷凝縮器で凝縮しなかつた輕質ガソリン，所謂揮發油分並にプロパン，ブタンの如き所謂ガソール分は次の吸着塔に於てその中に充填された粒狀活性炭に依つて吸着される．ガス狀反應生成物並に未反應ガスは，ガスメーターにて計量した後放棄した．

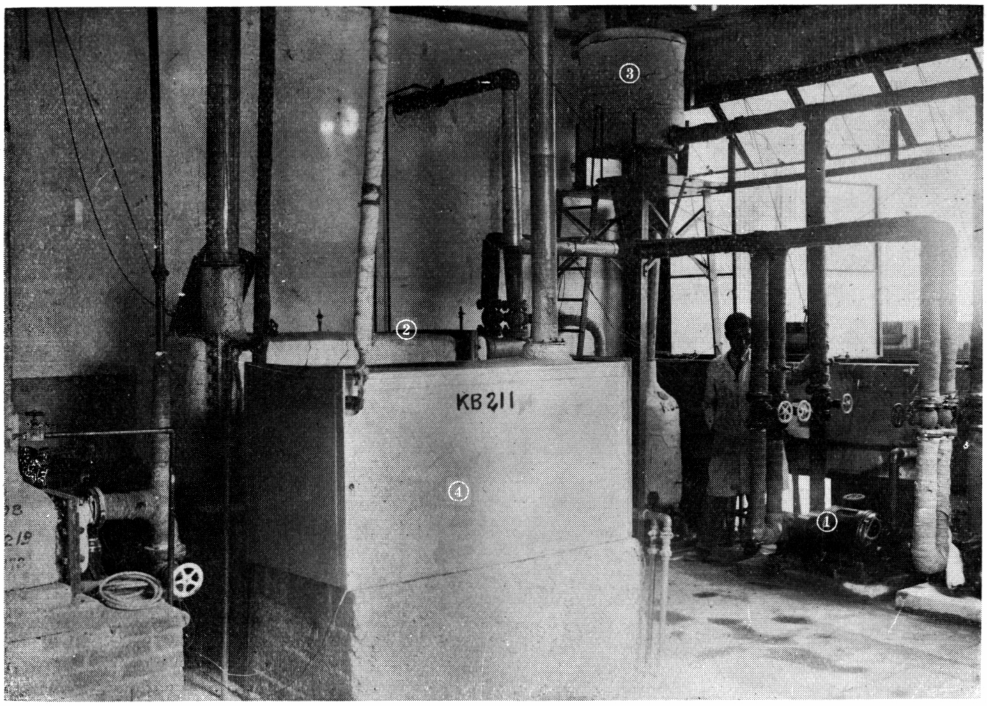
反應爐の加熱法としては熱油循環式を用ひ，油を循環ポンプで油加熱器に送り此所にて所要溫度迄加熱し反應爐に送る．反應爐を出た油は元の貯槽にもどる．

吸着塔は二個備付け，毎日切り換へを行つて交代に使用した．活性炭に吸着された輕質油ガソリン分は過熱水蒸氣によつて水蒸氣蒸溜して回收した．この活性炭は 200°C の熱空氣により乾燥し再生を行つた．

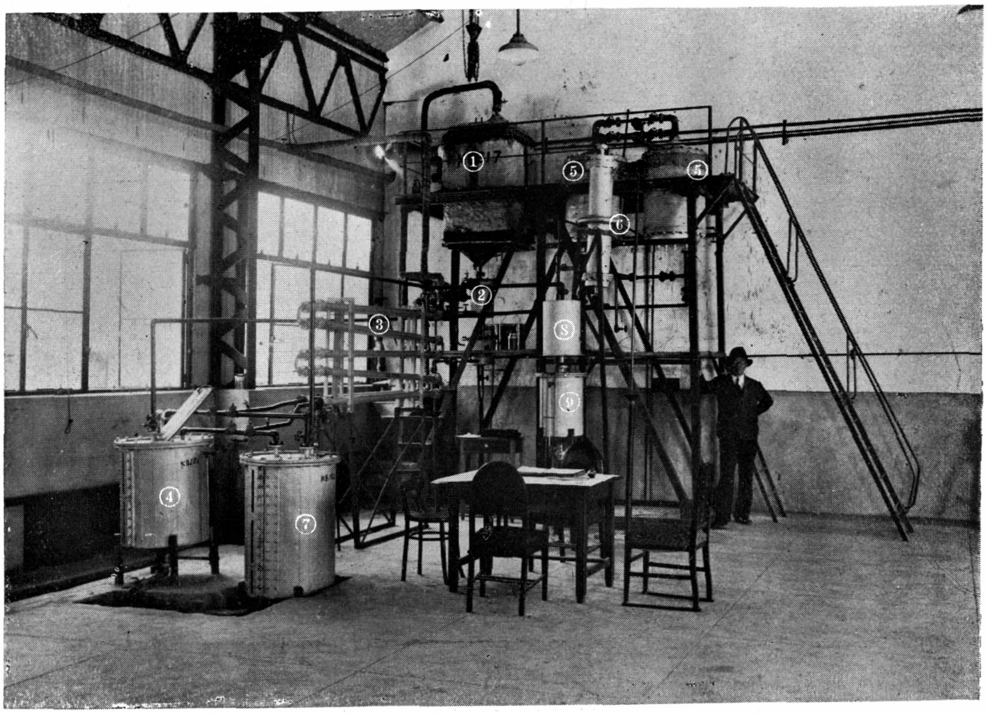
系統圖



第一圖　試驗裝置の一部（I）
①　有機硫黃除去裝置　　②　加熱用燃燒ガス裝置



第二圖　試驗裝置の一部（II）
①　循環ポンプ　②　油加熱器　③　油貯槽　④　水蒸氣過熱器



第三圖　試驗裝置の一部（Ⅲ）

① 接觸裝置	② パラフィン分離器	③ 水冷凝縮器
④ 燈油分離槽	⑤ 活性炭吸着裝置	⑥ 揮發油回收用第一次水冷凝縮器
⑦ 揮發油第一次貯槽	⑧ 揮發油回收用水冷凝縮器	⑨ 揮發油第二次貯槽

反應爐は鐵製多管式で觸媒室は三種の內徑を有する圓形鐵管よりなり，該鐵管の外部を加熱油が流れるやうになつてゐる.

有機硫黃脫硫器は，間接加熱式を採用し內部に固定劑を充塡し外部を燃燒ガスに依る熱空氣にて間接加熱した.

瓦斯分析裝置はオルザツト式に改良を加へたものを採用し，原料ガス及び反應ガスについて2～3時間每に瓦斯分析を行つた.

以上の裝置を一目明瞭にする爲に前頁に系統圖及び試驗裝置の一部（第一,二,三圖）を示した.

實驗結果：　本合成第四回試驗（前三回は本裝置に就て豫備の目的で行はれた）は，昭和十三年五月二日午前八時から五月十二日午前八時に至る十日間の連續合成を實施し，最初九日間は $CO:H_2\sim 1:2$ の組成を有する瓦斯を一時間 10 cbm の割合で合成を行ひ，第十日目は瓦斯の組成及び其の他の影響をみる爲に $CO:H_2\sim 1:1$ 乃至 $1:4$ に變更して試驗を行つた. 其の結果を第二表に示す.

第二表　第四回合成試驗結果

日時及實驗時間	一日のガス處理量 (m^3)	平均一時間のガス流量(m^3)	平均收縮 (%)	生成物收得量(l) 水	燈油	揮發油	パラフイン	合計	ガソール (l)	ガソリン收得量 (cc/m^3)
3日 時 ～19	179.1	9.5	19.2	—	—	—	—	—	—	—
4日 19～43	254.7	10.6	58.9		6.3	11.9	1.66	19.9	536	46
5日 43～67	245.3	10.2	63.8		9.7	13.2	1.23	24.1	700	98
6日 67～91	251.8	10.5	57.7		7.9	10.7 (12.0)	0.76	19.4 (20.7)	910	83
7日 91～115	243.8	10.1	61.0		7.3	12.1	0.65	20.1	907	83
8日 115～139	246.5	10.3	58.5		6.6	10.1 (12.6)	0.60	17.3 (19.8)	476	80
9日 139～163	248.0	10.3	59.3		5.2	13.7	0.62	19.5	708	79
10日 163～187	236.9	9.9	58.3		4.9	14.7	0.62	20.2	985	85
11日 187～211	234.5	9.8	58.4		4.9	13.5	0.41	18.8	940	80
12日 211～235	206.6	8.6	54.8	288.4	1.7	10.6	0.35	12.7	1500	61
合計	2168.1			288.4	54.5	110.5 (114.3)	6.88	172.0 (175.8)	7662	
平均		10.0	54.5	cc/m^3 133						79
實驗時間19時より211時迄の合計	1961.5							159.3		
〃 〃 平均		10.2	59.5					19.9l/Day		81

注　以上の結果には原料ガスの壓力，溫度の補正を行はなかつた．

前記の新製造のタブレットに成型した觸媒約 120 l を觸媒室に充塡し，爐の保溫を充分に施した後，五月二日午前八時原料ガスを反應爐に通じ，午前九時三十分油加熱器に點火した．加熱開始後 10 時間にして觸媒室內部の溫度は 205° となつた．それより約 20 時間後ガス收縮率は 60 %を示すに至つた．これは觸媒の還元が大體終了し合成反應が圓滑に行はれ初めたことを示す．これより，第六日迄，卽實驗時間 140 時迄は反應溫度を 210°C に保持してもガス收縮率は常に 60 %以上を示したが，第七日目よりはガス收縮を 60 %以上に保つ爲には漸次溫度を上昇せしめる必要があつたので以後は 216°～218°C で合成を行つた．

本試驗の結果は第二表に示した樣に全ガス處理量は 2168.1cbm で，172.0 l のガソリンと 288.4 l の水を得，平均ガス收縮率は 54.5%，ガソリン收量は 79cc/m^3 となつてゐる．觸媒の還元が行はれ合成反應が圓滑に行はれるやうになつてからの八日間の連續試驗に於ては，ガス處理量 1961.5m^3 に對して，159.3 l のガソリンを得一日平均 19.9 l のガソリン收量と

なつてゐる．この平均ガス收縮率は 59.5 % でガソリン收量は 81 cc/m³ である．

第二表より判ることは，第3日目が最も收量よく，平均ガス收縮率 63.8 % で 98 cc/m³ のガソリン收量を示し，一日の生産高 24.1 *l* となつてゐる．第四日目よりはガソリン收量は僅に減少してゐるが其後は殆んど同量の收得量を示してをり，長期連續合成によつても觸媒の活性は殆んど低下してゐない．然し，第七日目から同一ガス收縮率を得る爲には反應温度を高める必要があつた．この様に合成時間と共に漸次反應温度を上昇させることに依り觸媒の活性は低下することなく，合成を繼續する事が出來た．第七日目より燈油分に比して揮發油分が增してゐるのは，反應温度を高めた爲であらう．

第四日及び第六日目の揮發油分收得量の他に比べて減少してゐるのは，吸收塔の一つが活性炭不足であつた爲に揮發油分の吸着が不充分であつて，一部吸着されずに逃げた爲である．第二表の揮發油收得量の括弧內の數字は排出ガスの一部で，シリカゲルを用ひ不反應ガスと共に持去られた揮發油分を採集し，損失量を計算補正した値である．

本試驗に於ては，不活性ガスを含まない純粹ガスを原料とした實驗室に於ける結果（第一表參照）と比較すると劣つた結果となつてゐるが，これは本試驗に使用した原料ガスはコークスを原料とした水性ガスを使用した爲に，CO_2，CH_4，N_2 等の不純物が混在して居り，有効ガスとしては相當稀釋されたものであること，コークスより製造せる水性ガス中には相當多量の硫黄分が存在して居り，脫硫精製後も殘つてゐる一部の硫黄化合物が觸媒に中毒作用を及ぼし，その活性を低下させること，又この外に合成時間と共に生成したパラフインが觸媒表面に附着すること，（實驗室の試驗は本合成時間に比し，短時間の測定結果なる故この影響少し）合成實施中一酸化炭素と水素との混合比を 1:2 に一定することが困難であつて，時々瓦斯混合が不良であつたこと，自動温度調節器がなくて温度を恆温に保つことが困難であつたこと，又活性炭に依る揮發油の吸着が不充分であつた點等に基因するものと考へられる．然し原料ガス中の CO_2，CH_4，N_2 等の不純物を除いた有効ガスを 84% と假定してベンジン收量を計算すると約 100 cc/m³ の收量となり，實驗室に於ける場合と大差ないことゝなる．

比較の爲に同一のタブレット觸媒及び原料ガスを使用し，從來實驗室に於て行はれてゐる實驗條件，即，內徑 20 mm のガラス製反應管に觸媒を充め電氣加熱し，ガス流速 4 ± 0.2 *l*/hr（空間速度は本實驗と同一になるやうに觸媒量を選ぶ），で同期間合成試驗を行つたが其の結果を第三表に示す．

第三表　小規模比較試驗結果

日時及實驗時間	一日の處理ガス量 (l)	平均流速 (l/hr)	收縮 (%)	收得量 (cc) 水	燈油	揮發油	合計	(°C) 反應溫度
5月 2日								
3日 ～19 時	38.20	4.2	52.9					210
4日 19～43	97.20	4.1	60.4					210
5日 43～67	95.70	4.0	60.6					210
6日 67～91	123.30	5.5	51.1					210
7日 91～115	92.20	3.8	54.9					211
8日 115～139	90.05	3.8	51.5					211
9日 139～163	83.70	3.5	53.2					215
10日 163～187	90.65	3.8	50.7					218
11日 187～211	92.60	3.9	49.6					219
12日 211～235	97.70	4.1	40.8	120.3	25.5	28.2	53.7	220
合　計	901.30 l			120.3	25.5	28.2	53.7	
平　均		4.0	53.0	cc/m³ 133			cc/m³ 59.5	

實驗條件　1. $CO : H_2 \fallingdotseq 1 : 2$,（水性ガスと水素使用）

2. コバルトタブレット觸媒（空間速度を本合成と同一なる如く觸媒量を撰ぶ）

3. 流速　4 ± 0.2 l/hr

4. 反應溫度　210～220°C　表中の溫度は實驗時間中の平均値を示す.

注. 以上の結果は原料ガスに壓力及溫度の補正は行はなかつた.

この結果より見ると，平均ガス收縮率 53 %，ベンジン收量 59.5 cc/m³ となつて居り，本試驗はこれに比べて遙に良好なる結果を得てゐる. この小規模の實驗をみると，第四日迄は 60.4 %附近のガス收縮率を示して居り，大體本實驗と同樣の結果を示して居るが，第五日目よりは急激に減少し，51% 內外のガス收縮率を示すに至つた. 故に實驗時間 140時 より溫度の上昇を行ひ 215° で合成を行つたに拘らず，收縮は上らず，段々に減少の傾向を示し，更に，實驗時間 170 時より 218～220°C に反應溫度を上昇したが，ガス收縮率は益々減少する一方で，實驗時間 190 時以後はガス收縮率 50% 以下に低下して了つた.

かく小規模の實驗に於て急激に活性の低下したのは，精製原料ガス中に殘つてゐる硫黃化合物が觸媒の表面に蓄積され，その中毒により接觸能力が害せられたと考へられる. この樣に小規模實驗に於ては硫黃の影響は相當鋭敏と考へられるが，之が大規模となり觸媒量が多くなると，硫黃の影響は相當緩和せられるものと思はれる. これはフイツシヤー法の工業化につい

て興味ある問題である.

原料ガス及反應ガスについては，オルザツト式ガス分析裝置に改良を加へたものを使用し，2～3時間毎に分析を行つた．ベンジン合成用ガス製造に關しては，已に Fischer, Pichler, Reder氏等に依りかなり詳細な研究がなされ，又其の精製法についても多數の研究がある．本合成試驗に用ひた原料ガスは前述のやうに，原料としてコークスから製造した水性ガスと，水の電氣分解に依る水素とを$CO:H_2 \cong 1:2$ の割合に混合したものである．原料ガス，反應ガス，水性ガス，及び水素ガスの分析の代表的なものを第四表に纏める.

第四表より判る樣にコークスから製造した水性ガス中には，不純物として CO_2, CH_4, 及 N_2, を相當多量混入してゐて，有効ガスとして大體 85～88% 程度のものとなつてゐる．水素は殆んど純粹で 99.8% であり，O_2 は僅に 0.2% にすぎない．原料ガスとして．$CO:H_2 \cong 1:2$ の組成に混合したものは，有機硫黄脱硫器に入り，一酸化炭素は一部分解されるがそれはごく僅かで（後述）反應爐に入る原料精製ガスの純度は有効ガスとして約 88%～83% 程度である.

ガス分析の結果副反應による CO_2, CH_4, の生成は極めて僅少である．CO_2, 及 CH_4 の括弧内は收縮より算出した實際に反應によつて生成した CO_2 及び CH_4 の量を示す．これからすると CO_2 の生成は 1% 前後であり，CH_4 の生成は溫度が高い程其の生成は多少增加してゐるが 4～10% 程度に過ぎず，副反應はたいして起つてゐないことが判る．又一酸化炭素及び水素の消費率は約 1：2.0～1：2.1 である.

水性ガスのみに依るベンジン合成の試驗：

Ni 又は Co を主觸媒とするベンジン合成反應機構は既知のやうに，

$$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n} + nH_2O$$

$$nCO + (2n+1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

なる反應に從ひベンジン合成に使用される原料ガスとしては $CO:H_2 \cong 1:2$ なるガスを使用した場合が最も良好である．之れも本合成試驗に於て．$CO:H_2 \cong 1:2$ なる混合ガスを使用した場合，反應ガス分析結果より CH_4, CO_2 の副反應ガス生成は僅少で殆んど大部分の CO 及 H_2 が液狀炭化水素の合成に使用せられ，$CO:H_2$ の消費率が大體 1：2.0～1：2.1である ことよりして知られる.

本合成試驗にて九日間 $CO:H_2 \cong 1:2$ のガスにより連續合成を行つた後，水性ガスのみに依るベンジン合成の狀態を知る爲に，實驗時間211時より，216時迄の間，水素の補給を止め，水性ガスのみ通じて218°C にて合成を行ひたる所，ガス收縮は 43～50%程度に低下した．こ

の際の水性ガスの組成は $CO : H_2 = 38.7 : 49.0 = 1 : 1.26$ であつた．かく一酸化炭素の過剩なるガスを使用した場合にも $CO : H_2$ の消費率は 1 : 2.0 で，又 CO_2, CH_4 等の生成は少く副反應は殆んど起らず，過剩の酸化炭素は不活性ガスとして原料ガスを稀釋してゐることゝなる故にベンジン合成に於けるガス收縮率が降下したことは當然である．又この際爐の溫度に比し反應管內部の溫度が $CO : H_2 \cong 1 : 2$ のガスを使用した場合より低下する傾向が認められた．この結果を第五表に示す．

水素過剩なるガスに依るベンジン合成の試驗：

續いて 216 時より 221 時の 5 時間に亙つて水素量を增加し $CO : H_2 \cong 1 : 4$ の瓦斯を用ひ 218°C で合成を行つた所，ガス收縮率は $CO : H_2 \cong 1 : 2$ の瓦斯を用ひた場合に比べて大差なく 52% 程度であつた．從來の研究に依ると，過剩の水素は反應速度を速くするが水の生成を助長し，瓦斯狀及飽和液狀炭化水素の生成の大なることが認められてゐる．本實驗のガス分析の結果を見ると，（第六表參照）水素過剩の爲，多少メタン生成反應は起つてゐるが，$CO : H_2 \cong 1 : 2$ のガスを使用した場合と殆んど大差がない．又この場合 $CO : H_2$ の消費率は 1 : 2.73 となり，水素の消費が $CO : H_2 \cong 1 : 2$ のガスを使用した場合より多くなつてゐることは上のことを裏書するものである．

この際過剩水素により還元を行ひ觸媒の表面に附着したパラフインの除去が行はれ觸媒の活性が上昇するか否かを試驗する爲に五時間 $CO : H_2 \cong 1 : 4$ のガスを通じた後，再び $CO : H_2 \cong 1 : 2$ のガスを通じて合成を行つた所，別段ガス收縮率の上昇するのは認められなかつた．然しこの場合は，溫度も低く短時間であつた爲に，過剩水素による觸媒の再生が行はれるか否かについては，之を以て斷定することは困難であると思はれる．

反應爐加熱狀態及反應溫度： 反應爐加熱には前述の樣に熱油循環式に依り反應管の外部を油が循環して，反應管を加熱する樣になつてゐる．五月二日午前九時半．油加熱器に點火し油を循環してから，約 10 時間にして油の溫度は 200°C になつた．この際反應管の溫度は 205°C であつて，これより更に 10 時間後に收縮は 60% に達した．これは既に合成反應が圓滑に行はれてゐる證據であることは前述したことである．從來知られてゐる樣に，一酸化炭素と水素とよりの炭化水素合成反應は著しい發熱反應である故，大規模の裝置で合成を行ふ際は，反應熱が著しい爲に却つて冷却する必要が起つてくる．本合成試驗に於ても上述のやうに反應の起り初めに於ても既に反應爐を出る循環油は油加熱器を出た油よりも 2～5°C 高くなつて居ることは之を明示したものである．この點，及び反應爐を出る循環油が反應管內部溫度より低いこと，循環油の反應爐の前後に於て出口の方が高く 0.5～1°C 近くの溫度差のあ

ること，等よりしてこの循環油が反應爐にて反應熱を奪ひ冷却作用をしてゐることが分る．反應爐加熱狀態及反應管內部溫度を第七表に示す．

第七表　反應爐加熱狀態及び反應管內部溫度

時日	測定時間	實驗時間	反應爐 油溫度 (°C)		反應溫度 (°C)		
			入口	出口	A部	B部	C部
5月2日	午後 8.00	7	205	205	205	205	205
3日	午前 8.00	19	206	206	206	206	206
3日	午後 8.00	31	205	206	208	208	205
4日	午前 8.00	43	207	208	210.5	210	208
	午後 8.00	55	203	203	208	205	203
5日	午前 8.00	67	206	206	209	207	206
	午後 8.00	79	205	205	208	206	205
6日	午前 8.00	91	206	207	210	206	206
	午後 8.00	103	207	208	214	210	208
7日	午前 8.00	115	209	210	214	211	210
	午後 8.00	127	209	209	214	211	209
8日	午前 8.00	139	209	209	214	210	209
	午後 8.00	151	213	213	218	214	214
9日	午前 8.00	163	215	215	219	215	215
	午後 9.00	175	215.5	216	220	216	216
10日	午前 8.00	187	215	215	219	216	215
	午後 8.00	199	215	215	219	216	215
11日	午前 8.00	211	216	216	222	217	216
	午後 8.00	223	215	216.5	218.5	217	216
12日	午前 8.00	235	217	217	218	218	217

反應裝置の色々な場所で內部溫度を測定したが 3～5°C の溫度差を認めたに過ぎなかつた．最高の溫度を示したのは（所謂 Fischer 法合成に於ては反應管の內徑太さにより著しい影響を示すことは從來の研究で知られてゐることであるが）最も徑の大であつた反應管で，內徑が多少太きにすぎる嫌があり，從つて反應熱の傳播が充分行はれなかつたものに依ると考へられる．本試驗に使用した Co 系觸媒は 205～210°C を最適溫度とする爲に，油加熱器を調節して中徑の反應管の溫度を標準として大體希望の溫度に保つ樣にした．

有機硫黃除去の狀態

所謂 Fischer 法のガソリン合成に於ては原料ガス中より硫化水素は勿論有機硫黃分も完全に除去し，原料ガス中の硫黃含量を 0.2g S/100m^3 以下に爲なければ，合成用觸媒を長期に亘り使用出來ないと言はれてゐる，從つて原料中の硫黃含量を此の程度迄除去しなければフイツシヤー法の工業化に成功出來ない．京大合成石油試驗工場に於ては昭和十二年一月以來この點に就て研究を進め實驗室的には優秀なる硫黃固定劑の發見に成功してゐる．

本試驗工場に於ける第一及び第二回の實驗に於ては，圓筒，直火式の脱硫器を使用し，硫黄固定劑としては，ルツクスマス—NaOH（添加量10%）を使用したが，脱硫器を均一に加熱する事が出來ず，一酸化炭素の分解及び，メタンの合成が起り，有効ガスの減少を來し，合成反應の結果を不良ならしめた．第三回實驗に於ては均一なる加熱をなす爲間接加熱式を採用し，硫黄固定劑もルツクスマス—NaOH—Cu(OH)$_2$（NaOH 及 Cu(OH)$_2$ の添加量夫々10%）を採用した，

本第四回實驗に於ては，第三回實驗に使用した硫黄固定劑350*l* に更に新しい固定劑 120*l* を追加し全量 470 *l* の硫黄固定劑を使用した，ガス流速は 10m^3/hr. であるからガス空間速度は約20である．第四回試驗に原料ガスとして使用した水性ガスは，コークスから製造しこの水性ガスの全硫黄含量は15.8g S/100 m^3, 有機硫黄含量は 12,6g S/100m^3～14.7g S/100m^3 である．

サイロツクス法及び水酸化鐵を使用する乾式法により，このガスより硫化水素を除去し，これに水の電氣分解による水素を混和し CO : H$_2$≃ 1:2 となし，これを前記有機硫黄除去装置に通して有機硫黄分も除去し，其の後水洗し，ガスメーターに通じ計量し合成爐に導いた．

硫黄固定劑の反應溫度は 200～250°C で，250°C を越ゆれば一酸化炭素の分解及びメタンの合成反應の起る可能性が大となる．從つて，加熱溫度は 200°C に保つ如く努力した．即ち加熱用ガスの燃燒により 260°C 程度の加熱ガスを得，これで硫黄固定劑を充塡した管を周圍より加熱しつゝ 200°C で煙突に逃す樣にした．しかし，加熱ガスの入口の位置及煙突の位置の關係より硫黄固定劑の溫度を全部200°Cに保つことは不可能であつた．例へば硫黄固定劑の溫度は 4ケ所で測定（銅コンスタンタン熱電對に依る）したが，加熱用ガスの入口に近い方から順次低く一例をあげると順次 245°, 235°, 215°, 190°C の樣であつた，前述のやうに，250°C 以上に溫度を上昇すればガス組成の變化があるので，大體この溫度を保持する樣にした．勿論圓筒直火式のやうな著しい加熱狀態の不均一は認められず，溫度差も 50°C 程度にすぎず，概して均一の加熱が出來從つてガス組成變化も全實驗を通じて殆んど認められなかつた．第八表は有機硫黄除去装置の入口及び出口に於ける原料ガスの成分を示したものである．

第八表　有機硫黄除去装置前後に於けるガス組成

時	間	實驗時間		ガス組成%					
				CO_2	O_2	H_2	CO	CH_2	N_4
5月 2日	午後 午後 4.00～4.30	3	前 後	3.6 7.3	0.2 0.1	58.0 57.7	29.6 25.8	0.7 0.7	7.9 8.4
5月 2日	午後 午後 9.40～10.20	8	前 後	3.6 4.5	0.3 0.1	59.7 5.97	28.4 27.6	0·7 0.7	7.3 7.4
5月 4日	午前 午前 10.00～10.30	35	前 後	4.7 4.9	0.2 0.1	5.82 58.9	28.5 28.0	0.7 0.7	7.7 7.4
5月 6日	午前 午前 8.30～9.30	92	前 後	5.2 5.2	0.2 0.1	59.2 58.2	29.6 29.4	0.7 0.7	5.1 6.4

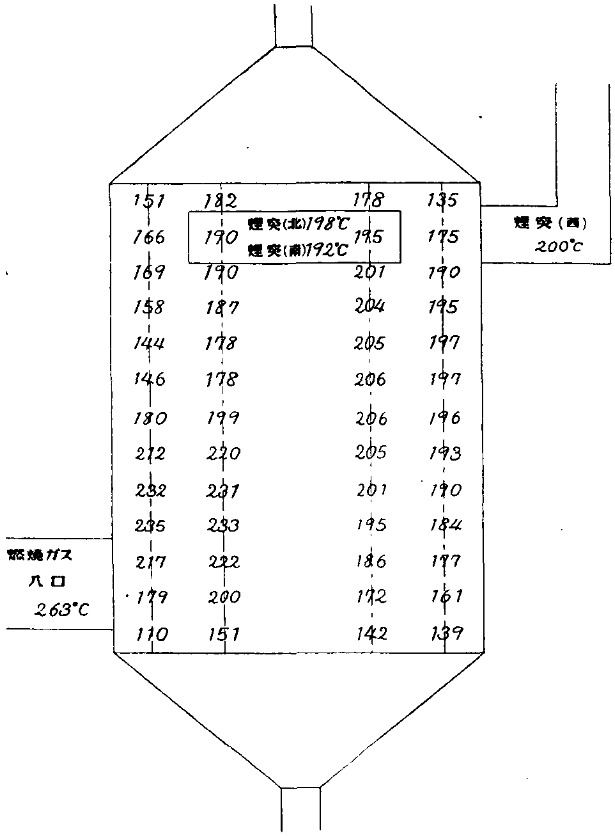
然し反應溫度が一般に低く，200°C 以下の部分もあり，有機硫黄の除去は完全と云へず平均 1.05 g S/100 m³ の硫黄分を殘留してゐた．しかし 1.05g S/100 m³ の硫黄分を含むガスで長期の連續合成を行つても，合成觸媒の活性の低下は殆んど認められない位であつた．前記の如く小規模の實驗では，硫黄の影響に鋭敏であるが大規模となり觸媒量が大となると，硫黄の影響が相當緩和されるらしく，1 g S/100 m³ の程度でも合成出來ると推定出來る．これは前にも述べたやうにフイツシヤー法の工業化について興味ある問題である．然し乍ら我々は決して 1 g S/100 m³ の脱硫成績に滿足してゐるものでなく，今後除去劑及び裝置の改良研究により更に完全な脱硫を行ひ得るやう努力する考である．

次に有機硫黄除去爐の加熱狀態及び精製ガスの硫黄含量を第九表及び第四圖に示す．

第九表　有機硫黄除去爐の加熱狀態及び精製ガス中の硫黄含量

測定時．日時		實驗時間	燃燒ガス入口溫度	燃燒ガス出口溫度			反應爐內部				精製ガス中の全硫黄含量 gS/100m³
				南	西	北	1	2	3	4	
5月 3日	午前 11.30～午後 4.20	22～27	263	203	193	200	251	227	202	192	0·61
5月 4日	午後 2.00～午後 6.30	49～53	267	191	197	197	243	233	200	187	0.98
5月 5日	午後 3.50～午後 7.20	74～78	264	188	184	193	242	232	202	190	0.95
5月 6日	午後 5.00～午後 10.50	88～93	266	200	198	199	246	235	206	196	1.10
5月 7日	午前 9.00～午後 1.00	116～120	266	200	200	198	246	238	210	201	0.78
5月 8日	午前 9.00～午後 1.00	140～144	268	185	184	195	239	232	203	193	1.37
5月 9日	午前 9.00～午後 1.00	164～168	266	196	198	198	240	236	205	196	1.36
5月10日	午前 8.30～午後 1.30	187～192	266	192	200	198	240	235	205	197	1.13
5月11日	午後 7.00～午後 11.00	222～226	264	185	189	193	232	220	196	187	1.14

注意　各溫度はその實驗時間中の平均溫度°C
反應爐內部の溫度 1. 2. 3. 4 は燃燒ガス入口に近いものの順
有機硫黄除去率は平均 92%



第四圖　有機硫黃除去爐の加熱狀態

結　　論

以上概略報告した樣に，我々は第一回の實驗の數値を基礎として，10 cbm の原料ガスを處理する半工業的裝置を設計製作し，之を使用した成績は，大體滿足すべきものであり，我々の設計が概して正鵠を得たものであることを確めた，我々は更に此の裝置を使つて各種の測定を行ひ確實に工業的大規模裝置の設計を爲し得る基礎を得んとするものであるが，今迄得た實驗を總括すると次の樣である.

1. 一時間 10 m^3 の原料瓦斯（$CO:H_2 \cong 1:2$）を處理する裝置により約 10 日間の連續運轉を行ひ，觸媒活性の試驗，觸媒の中毒狀態及び其他有機硫黃脱硫器の試驗を行つた.
2. 實驗室にて平均 120 cc/m^3 程度の活性を有する觸媒を使用し，水性ガス及電解水素とより $CO:H_2 \cong 1:2$ の原料ガスを製造し合成を行ひたる結果，本裝置の成績は 81～85 cc/m^3 となり，有効ガス（100%）に換算すれば 100 cc/m^3 のガソリン生成量を示した.
3. 合成時間と共に觸媒の活性は漸次低下するがこれは原料ガス中の有機硫黃化合物の外に

パラフィンの觸媒表面に附着するに歸因するものと考へられる.

4. 合成時間と共に漸次反應溫度を上昇せしむる事により觸媒の活性は低下することなく合成を繼續することが出來る.

5. 副反應に依る CH_4, CO_2 等の生成は極めに僅少であつた.

6. $CO:H_2 \cong 1:1$ の原料ガスを使用すると爐の溫度に比し反應管内部の溫度が 1:2 の場合より低下する傾向がみとめられた.

7. 有機硫黃脫硫器として間接加熱式を採用し，硫黃固定劑としてルツクスマス — NaOH — $Cu(OH)_2$ を用ひ，水性ガス中に含まれてゐる有機硫黃分 12.6 g $S/100m^3$ ～ 14.7 g $S/100m^3$ のものを 平均1.05 g $S/100m^3$ 迄精製することが出來た.

8. 小規模の實驗では硫黃の影響に銳敏であるが大規模のものでは相當緩和されるらしく，本合成にては平均 1.05 g $S/100m^3$ 程度の硫黃分を含むガスで長期合成を行ひ觸媒活性の低下は殆んどみとめられず，1.05 g $S/100m^3$ 程度の硫黃分を含むガスでも長期合成を實施し出來ると考へた.

附記　本研究は裝置の設計は藤田環及び中田勉，裝置の建設は橋本義一郎，平尾說市，湯淺幸雄，白石博，水谷內剛，觸媒の製造は村田義夫，山本貢，合成試驗は村田義夫，舟阪渡，田原秀一，牧野正三，窪田壽，片山巖，小出公，山本貢，山田哲造，脫硫に關する事項は舟阪渡の諸氏が主として擔當され其他多數の本試驗工場員の協力に依り遂行されたものである.

尙住友本社及び住友化學工業株式會社から財政上其他多大の援助を得特に津上雄三八木裕兩氏より技術上種々援助を得た，玆に記して感謝の意を表す(昭和十三年七月)

尙第二回報告は化學研究所講演集第九輯別刷として昭和13年7月に發表したが多少の誤植，其の他遺憾の點が認められたので，本報では之等を訂正して發表した.