

ガソリン合成中間工業試験 第四回報告

喜 多 研 究 室

工學博士 兒 玉 信 次 郎

藤 田 環

工 學 士 舟 阪 渡

村 田 義 夫

目 的 及 經 過

第一、¹⁾二、²⁾三回報告に於ては、容量が1時間ガス處理量100 l 又は 10 m³ で、觸媒を管内に收め周圍に加熱油を循環せしめる方式の鐵製合成爐を使用し、コバルト系又は鐵系の觸媒により、實驗室に於ける小規模の實驗結果と殆ど變らぬ成績を得、或る程度の工業的裝置でガソリン合成反應を行ふ事が出來た。

しかるに周知の如く、ガソリン合成反應は著しい發熱反應であり、大規模の合成爐では適當な冷却法を講じ反應熱を奪つて初めて反應溫度を一定に保ち得るのである。この著しい反應熱を利用する目的を以て、高壓の加熱水を冷却劑として使用し、本合成爐をして丁度ボイラーの如き作用をせしめ、この熱量を利用する場合には、熱經濟の點より極めて有利である。今日ドイツに於てもかゝる合成爐が實際に大規模に用ひられてゐる由である。高壓の加熱水をこの目的に用ふるには、從來の如き觸媒を管内に收め周圍に加熱油を循環せしめる方式の合成爐では構造上並に工作上種々困難の點がある。

茲に於て管内に冷却劑を通し管外に觸媒を充填する合成爐（今後かゝる合成爐を觸媒外置式合成爐と呼ぶ事にする）を製作する必要を生ずる。今回はかゝる觸媒外置式の合成爐を設計製作する上に必要な基礎的條件を検索する事を目的として實驗した。本報ではかゝる研究結果の一部を報告する。

昭和13年5月末頃より種々準備にかゝり、最初の實驗（第6回實驗）を同年7月25日に開始した。この後毎回の實驗結果を考察して、反應條件を變へ、或は合成爐を新しく製作し、或はそれに改造を加へて6回（第6～11回實驗）の實驗を繰返へし、この間實驗は極めて順調に進み同年12月25日を以てこの目的の實驗は一應完了したのである。

實 験 之 部

ガソリン合成と原料ガスの高度精製の二部に分つ。

Ⅰ ガソリン合成

合成爐 觸媒外置式合成爐二種を設計製作した。合成爐は鐵製で、觸媒量各30 l 或は100 l を充填し得て、1時間ガス處理量は夫々3 m³ 或は 10m³ である。内部に収めた冷却管は何れも千鳥配管とし、100mm~30mm の間で夫々そのピッチを異にしてゐる。之等の合成爐の要目を第1表に示し又大體の構造を略圖(第1圖)を以て示した。合成爐の加熱には從來のと同様に熱油循環式により、この加熱油を合成爐内の管内に通して觸媒の溫度を適當にするのである。

第 1 表 觸媒外置式合成爐の要目

合成爐の 番 號	容 量 (1時間のガス 處理量 m ³)	冷却管の 配置状態	冷却管の ピッチ	備 考
No.5	3	千鳥配管	大	熱油循環式 周壁は加熱せられぬ
No.6	10	同上	小	熱油循環式、周壁も加熱 油の循環により加熱する

合成爐 No.6(ガス處理量1時間10m³のもの)ではその周壁にも加熱油を循環する様に設計された。

觸 媒 第二回報告に記載したものと同様の組成即ちコバルト100分、銅12.5分、トリア2.5

第 2 表 合成用觸媒の活性

觸媒の 種 類	反應溫度 °C	ガス 流速 l/hr.	反應 時間 hr.	ガス 收縮率 %	收 得 量 cc/m ³			
					揮發油	燈油	油分 合計	水
使用前	205	4.0	20	72.8	51	66	117	184
使用前	210	4.0	20	72.9	52	55	107	172
使用後	210	4.0	20	86.1	30	44	74	170

分、ウラン1.25分及珪藻土125分よりなるコバルト系タブレット觸媒を使用した。觸媒の製造法も上記報告に記載したものと同様である

注意 Ⅰ) 合成用ガスとして、實驗室で使用する純度の高い混合ガス(CO: H₂≒1:2)を用いた。

Ⅱ) 大規模實驗に於けると同様のガス空間速度(100)になる様に、觸媒を内徑20mmの硝子管に充填し、これを電氣爐で加熱して實驗した。

Ⅲ) ガス量に對しては溫度と壓力の補正を加へた。

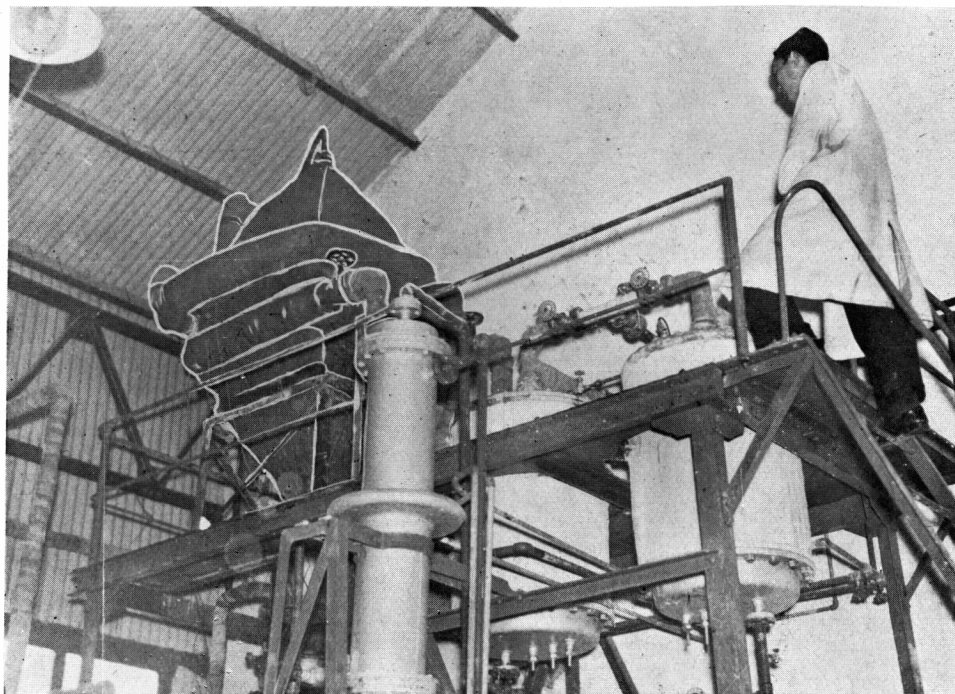
本實驗に使用した觸媒の使用前後に於ける活性を第2表に示した

有機硫黃固定劑 原料ガスの高度精製に用ふる有機硫黃固定劑も第二回報告に記載した如きルツクスマスー水酸化銅一苛性ソーダ固定劑を用いた(詳細は後述)。

原料ガス 第二回報告に記載したと同様にコークスより製造した水性ガス(第6表 A 参照)より硫化水素を除去し、これに電解水素(純度は99.9%以上)を混合し、これより有機硫黃化

合物を除去して合成用ガスを製造した。

実験装置及操作 水性ガス及電解水素の製造，原料ガスの精製，混合及分析，ガソリンの合成（合成爐に就ては前述），生成した油分の採取等に使用する装置及其の操作法等は凡て第二回²⁾報告に於けると同様である。参考の爲合成装置の一部を下に示して置く



合 成 装 置 の 一 部

合成の反應條件，狀況，結果及其の考察 6回に亘る各實驗の合成條件は第3表に示した通である。各實驗には實驗番號として實驗回数番號を附記した。又参考の爲その合成實驗中に認められた事項を記入した。

各合成實驗の結果を總括して第4表に，各回に於ける合成爐の加熱狀態を第5表A及Bに，合成用原料ガス及反應ガスのガス組成を第6表A,B及Cに表示した。

第 3 表 合 成 條 件 一 覧

実験 番 號	日 時 (昭和13年)	反應溫度 °C	ガス流速 m ³ /hr	合成爐及觸媒の使用狀況	合 成 狀 況
第 6 回	7月25日～ 7月28日	200～ 240	3～4	合成爐 No. 5 を水平に置き、 ガスを横に通す 觸媒 30 l	ガス入口部分の 溫度が特に高く なる
第 7 回	8月15日～ 8月17日	200～ 220	2.3 前後	合成爐 No. 5 使用狀況は同上、 觸媒231に充填物71を加へ前 半の觸媒の濃度を稀薄にする	大體一樣に反應 が起る
第 8 回	11月14日～ 11月22日	215～ 220	6 前後	合成爐 No. 6 を水平に置き、ガ スを横に通す 觸媒使用量 80 l (60 l)	觸媒の充填は少 少不充分と認め らる
第 9 回	11月28日～ 12月 1日	215～ 220	8～9	合成爐 No. 6 を直立に置き、ガ スを上より下に通す 觸媒使用量 95 l (75 l)	觸媒の充填は充 分
第10回	12月11日～ 12月14日	210～ 220	6.5～8.5	上記の狀態の合成爐をそのま ま水平に置きガスを横に通す	同 上
第11回	12月22日～ 12月25日	210～ 220	8～9	合成爐 No. 6 を水平に置きガ スを上より下に通す 觸媒使用量 110 l (75 l)	同 上

注 意 Ⅰ) 日時，反應溫度，ガス流速は全實驗を通じての値を示した。
Ⅱ) 第8～11回實驗に於て括弧内に示した數値は有効觸媒量である。

第 4 表 合 成 試 験 結 果

実験 番 號	日 時	實 験 時 間 時	反 應 溫 度 °C	平 均 ガ ス 流 速 m ³ /hr	ガ ス 處 理 量 m ³	平 均 ガ ス 收 縮 率 %	生 成 物 收 量					
							揮 發 油 cc/m ³	燈 油 cc/m ³	パ ラ フ ィ ン cc/m ³	油 分 合 計 cc/m ³	水 cc/m ³	ガ ソ ー ル l/m
第 6 回	7月25日午後8時 7月28日午後3時	5～72	200～ 230	3.4	226.5	41.2 (50.6)	35	14	—	49 (60)	126	2.5
第 7 回	8月15日午前11時 8月17日正 午	5～42	200～ 220	2.2	83.2	46.1 (56.5)	30	13	—	43 (53)	165	21.4
第 8 回	11月21日午前9時 11月22日午前9時	43～67	215～ 220	5.9	142.5	39.1 (47.9)	46	15	4	65 (80)	109	5.1
第 9 回	11月30日午前0時 12月11日午前10時	24～58	215～ 220	8.3	280.9	42.5 (50.8)	48	18	4	70 (84)	121	2.0
第10回	12月13日午前0時 12月14日午前8時	34～66	215～ 218	7.6	243.6	41.0 (50.6)	43	24	5	72 (89)	108	2.0
第11回	12月24日午前11時 12月25日午前10時	40～63	215～ 220	8.4	193.8	37.1 (47.3)	35	14	6	55 (70)	104	2.5

注 意 Ⅰ) 反應溫度，平均ガス流速，ガス處理量，平均ガス收縮率及收量は上
記の實驗時間の間に得られた値であり，日時はその間のものを示
す。
Ⅱ) ガス量には凡て，その當時の平均室溫を假定して，夫々溫度に對す
る補正を加へた。但し壓力に就ての補正は極めて微少であるから加
へてゐない。
Ⅲ) 括弧内の數値は有効ガスに對するものである。

第 5 表 A 合 成 爐 加 熱 狀 況 (第 6,7 回 實 驗)

實驗番號	測 定 日 時	實驗時間	反應爐油溫度°C		反應爐溫度°C(入口より)			ガス流速 m ³ /hr.	ガス收縮 率 %
			入 口	出 口	1	2	3		
第 6 回	7月25日午後8時	5	211	211	213	206	207	2.8	45.6
	26日午前8時	17	204	204	240	200	200	3.4	43.3
	26日午後8時	29	210	210	221	216	210	3.3	49.5
	27日午前8時	41	211	210	213	216	213	4.3	36.8
	27日午後8時	53	220	220	223	225	221	2.9	45.7
	28日午前8時	65	215	215	215	216	217	3.0	39.0
第 7 回	8月16日午前4時	10	208	208	218	205	205	2.6	45.0
	16日午後0時	18	211	210	215	217	211	2.3	52.3
	16日午後8時	26	210	210	211	213	211	2.4	46.0
	17日午前4時	34	215	216	217.5	222	217.5	2.4	47.1
	17日午後0時	42	211	211	211	216	216	2.4	44.8

注 意 I) 参考の爲、當時のガス流速とガス收縮率とを併記した。(溫度及壓力に對する補正なし)
II) 8 又は12時間毎の溫度を代表として記載した。

第 5 表 B 合 成 爐 加 熱 狀 況 (第 8~11 回 實 驗)

實驗番號	測 定 日 時	實驗時間	反應爐油溫度°C		反應爐溫度°C(入口より)				ガス流速 m ³ /hr.	ガス收縮 率 %
			入 口	出 口	1	2	3	4		
第 8 回	11月21日午後0時	46	219.5	218.5	216	221	221	222	6.5	44.3
	21日午後6時	52	217	215	213	218.5	219.5	220	6.5	41.0
	22日午前0時	58	215	213	210.5	215	216	216.5	5.9	37.3
	22日午前6時	64	216.5	215.5	213	219.5	219	220	6.3	37.5
第 9 回	11月30日午前1時	25	210.5	210	210	217	215	216	9.0	39.7
	30日午前9時	33	211	211	213	219	216	216.5	8.5	42.3
	30日午後5時	41	210	210	210.5	218.5	214	214.5	9.7	43.7
	12月1日午前1時	49	213	213	213	222	217	218	9.1	43.8
第 10 回	1日午前9時	57	215	213	215	220	217	218.5	7.3	40.0
	12月13日午前0時	34	211	211	212	215	215	216	8.5	37.5
	13日午前8時	42	213	212	214	217	215	218	6.8	44.3
	13日午後4時	50	211	210	211	215	214	218	8.0	40.3
	14日午前0時	58	211	210.5	211	215	216.5	214	7.9	39.5
第 11 回	14日午前8時	66	215	214.5	216	219	217	220	6.0	45.7
	12月24日午前10時	39	211	211	214	217	213	213	9.3	36.5
	24日午後6時	47	214.5	214.5	217	222	219	217	10.1	36.2
	25日午前2時	55	212	212	215	217	212.5	215	7.8	33.5
25日午前10時	63	209	210	213	215	210	213	8.0	34.2	

注 意 I) 参考の爲、當時のガス流速とガス收縮率とを示した(溫度及壓力に對する補正なし)
II) 6 又は8時間毎の溫度を代表として記載した。

第6表A 各実験に使用した水性ガスの組成及硫黄含量

実験 番 號	ガ ス 組 成 vol.-%						硫黄含量 g S/100m ³	
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	全 硫 黄	有機硫黄
第6回	3.9	0.1	41.7	47.9	0.9	5.5	19.1	18.7
第7回	5.4	0.2	38.7	49.7	0.5	5.5	14.5	14.3
第8回	2.8	0.0	44.4	46.0	0.4	6.4	21.0	19.3
第9回	2.6	0.2	43.8	44.6	0.4	8.4	19.6	19.1
第10回	2.8	0.0	43.0	44.6	1.0	8.6	19.3	17.1
第11回	3.0	0.1	42.3	44.8	1.3	8.5	26.2	19.3

注意 何れもその一例を示した。

第6表B 各実験に於ける合成用ガス及反応ガスのガス組成(第6,7回実験)

実験 番 號	日 時	実験 時 間	ガスの 種 類	ガ ス 組 成 度 vol.-%						消費率 CO:H ₂	ガス收 縮率 %	有効ガス 含量 %	
				CO ₂	CmHn	O ₂	CO	H ₂	CH ₄				N ₂
第6 回	7月28日 午前4時	61	合成用	4.3	—	0.3	29.6	54.3	0.9	10.6	1:2.18	46.2	81.5
			反応	10.2	1.0	0.0	23.8	32.9	10.0	22.1			
			残留	5.5 (1.2)	0.5	0.0	12.8	17.7	5.4 (4.5)	11.9			
第7 回	8月16日 午前10時	16	合成用	3.4	—	0.4	27.2	59.0	0.9	9.1	1:2.14	47.8	81.6
			反応	13.0	0.2	0.0	18.5	41.0	8.2	19.1			
			残留	6.8 (3.4)	0.1	0.0	9.7	21.4	4.3 (3.4)	9.9			

- 注意 I) 各実験に於ける代表的な結果を示した。
 II) 合成用ガスは CO:H₂≒1:2 となし、有機硫黄分を除去したガスである。
 III) 反応ガスは合成反応後のガス中より燈油分揮発油分及水分を除いたガスである。
 IV) 「残留」とあるのは残留ガス成分の合成用ガスに対する%を示す。
 括弧内の数値は反応中に生成した夫々の量である。
 V) CmHn とあるのは臭素水を用ひて定量した結果である。
 VI) 参考の爲合成用ガス中の有効ガス(CO:H₂≒1:2)の含量と當時のガス收縮率とを示した。
 VII) 合成用ガスと反応ガスとは同時に捕集しなかつた (兩者の間に20~30分の間を置き試料を採取した)。

第6表C 各実験に於ける合成用ガス及反応ガスの組成(第8~11回実験)

実験 番 號	日 時	実験 時 間	ガスの 種 類	ガ ス 組 成 vol.-%						消費率 CO:H ₂	ガス收 縮率 %	有効ガス 含量 %
				CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂			
第8 回	11月22日 午前1時	59	合成用	5.6	0.2	27.2	56.7	2.0	8.3	1:2.24	39.8	81.6
			反応	10.6	0.0	22.6	43.7	10.7	12.4			
			残留	6.4 (0.8)	0.0	13.6	26.3	6.4 (4.4)	7.5			
第9 回	11月30日 午後11時	47	合成用	4.8	0.0	28.8	55.8	2.7	7.9	1:2.18	48.4	83.7
			反応	10.0	0.0	23.6	39.2	14.6	12.6			
			残留	5.2 (0.4)	0.0	12.4	20.0	7.5 (4.8)	6.5			

第 10 回	12月13日 午後9時	55	合成用	6.0	0.2	27.0	54.9	2.7	9.2	1:2.28	39.4	81.0
			反應	10.2	0.0	24.4	43.0	10.5	11.9			
			殘留	6.1 (0.1)	0.0	14.5	26.4	6.4 (3.7)	7.2			
第 11 回	12月25日 午前1時	54	合成用	3.8	0.2	32.2	52.3	2.0	9.5	1:2.06	37.0	78.5
			反應	7.2	0.0	31.0	41.3	8.0	12.5			
			殘留	4.5 (0.7)	0.0	19.5	26.1	5.0 (3.0)	7.9			

注意 I) 重炭化水素 (CmHn) は定量しなかつた。
II) 其の他の注意事項は第6表Bに於けると同様である。

以下各回の實驗に就て簡単に説明する。

第6回實驗 合成爐 No. 5 を第1圖(合成爐 No. 6 の略圖)の如く水平に配置しガスを横方向に通した。新しい觸媒 30 l をこれに充填した。反應溫度は最初200°C 附近で、次第に溫度を上げ終期には240°C 近くに達した。ガス流速は3~4 m³/hr. である。従つてガス空間速度は約100である。この合成爐では冷却管のピッチが大、即ち觸媒の容積が冷却面積(冷却管の總表面積)に比して比較的大である爲か、觸媒が加熱され易く、その溫度を均一にする事は困難で特にガス入口で反應が著しく起り特にその部分の溫度上昇は大であり、觸媒全體を最適反應溫度に保持する事が困難であつて、場合によつては加熱油の溫度と觸媒のそれとの差が實に40°Cにも達する事があつた。(第5表A参照)。

ガス流速を7~8 m³/hr. に上昇してみた結果(實驗時間第54~60時)觸媒溫度の最高部分がガス出口の方に移動する事を認めた。

第7回實驗 前回と同じ合成爐を同様にして用ひた。但し前回の經驗に基き、觸媒溫度が反應熱の爲に異常に上昇する事を避け、觸媒溫度を均一にする様に、合成爐の前半には觸媒(第6回に使用済のもの)と充填物(珪藻土をタブレットにしたもの)との混合物を等容積になる如く入れ、有効觸媒の濃度を稀薄にして實驗した。

全體として觸媒を23 l、充填物を7 l 用ひた。反應溫度は200~220°C、ガス流速は2.5 m³/hr 前後で、ガス空間速度は有効觸媒の量より考へると約100である。豫期の如く觸媒を大體均一な溫度に保持する事が出来、反應を圓滑に行ふ事が出来た。但しガス流速が小であつた爲か觸媒の疲労の爲か、ガソール及水の生成が多く、ガス收縮率も大であつた。

第6,7回實驗を通じてみるに、第4表に示した様に夫々49, 43 cc/m³の油分を得、合成用ガス中の有効ガス1 m³ 當に換算すると夫々60, 53 cc/m³となる。此の觸媒は實驗室に於て殆ど純粹な合成用ガスを使用して合成實驗を行ふと約110cc/m³となり(第2表参照)、本實驗に於て斯の如き結果を得たのは恐らく反應爐が小さい爲に爐壁の冷却作用が大きき、爐壁に近い部分の

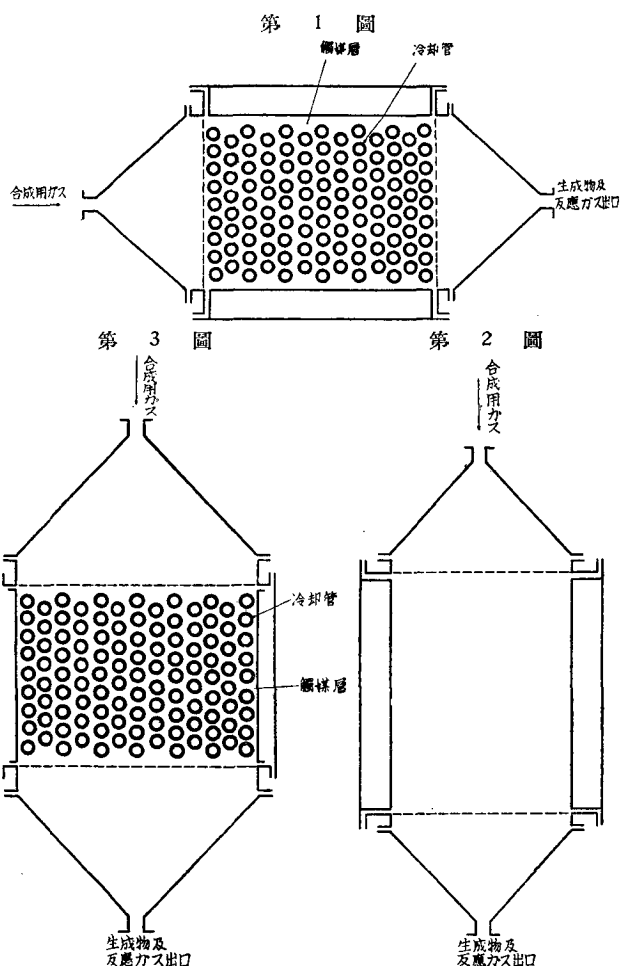
觸媒の温度がその觸媒の最適反應温度より遙に低く、従つて全觸媒中最適反應温度で充分の作用をしてゐた觸媒量が比較的少なかつた事が一番大きな原因では無いと思はれる。

この實驗により觸媒外置式合成爐に於いても、兎に角以前の管内に觸媒を充填する合成爐と同様に合成を行ひ得る事を認めた。

前述の様に第6回實驗に於ては冷却管のピッチが幾分大に過ぎ冷却面積が不足の傾向があつたが、斯様な場合に於ても觸媒を適當に稀釋して單位觸媒量上で發生する熱量を減少せしめる時（第7回實驗）は冷却面積を増加した場合と同様に反應熱による觸媒の温度上昇を防ぎ得る効果がある事を認めた。

第8回實驗 第6, 7回實驗

の結果より、冷却管のピッチを小さくして觸媒の異常な温度の上昇を防ぎ得るや否や、亦觸媒量を増し装置全體を大とし 爐壁の冷却作用の影響を幾分にも小さくして實驗するの必要を感じて、ピッチを少し小さくし、1時間ガス處理量 10m^3 の容量を有する合成爐 (No. 6) を新しく製作した。本實驗ではこの合成爐をやはり第1圖の如く水平に配置しガスを横に通した。これに新しい觸媒を 60l と數回の實驗に使用して活性の小となつた觸媒を合成爐の上下に 20l ばかり充填した（これは合成爐の上下の構造より冷却面積に比して觸媒容積が大なる爲、かゝる部分の觸媒に於ける反應熱の蓄積を防ぐ爲である。且つこの部分は可及的にガスが流れない様な構造になつてゐるので、この部分に活性の低い觸媒を充填した影響は少いと考へられる）。従つて觸媒充填量は合計約 80l であるが、合成爐の中央に在る有効な觸媒量は約 60l である。反應温度は $215\sim 220^\circ\text{C}$ ガス流速は



6 m³/hr. 前後で、ガス空間速度は有効觸媒量より考へると約100である。大體に於て觸媒は均一に加熱されたがガス出口に近い部分が幾分高温になつた(第5表B参照)。合成の成績は觸媒の活性及合成用ガスの有効ガス含量(第6表C参照)より考へて差程悪くはないが、ガス收縮率は僅か小である(第4表参照)。

これは觸媒の充填が不充分であつた爲と考へられる。實驗終了後合成爐の内部を點檢して觸媒の充填が少々不十分な事を認めたのである。しかし合成の成績及觸媒の加熱状態よりみて、本爐は合成爐 No.5 よりもより適切に設計されたものと云ひ得る。尙このタブレット觸媒の大きさを今少し小型とする時は觸媒の充填も極めて容易であり、反應も均一に起さしめ得ると思はれる。

第9回實驗 合成爐 No.6 を使用し、觸媒の充填を充分にする様に特に注意した。且つ第8回の實驗では實驗中に觸媒の容積が減じ、上部に空隙が出来、こゝをガスが通る疑があつたので、第9回實驗では合成爐を第2圖の如くそのまゝ直立して使用しガスを上より下に通した。第8回に使用済の觸媒 60 l (古觸媒を除く) に新しい觸媒 15 l を加へ、やはり周囲には古觸媒 20 l を加へ合計約95 l を充填した。有効觸媒量は75 l である。反應温度は 215~220°C, ガス流速は8~9 m³/hr. で、有効觸媒量より考へるとガス空間速度はやはり約100である。觸媒の加熱状態は略均一であつたが、ガス入口に近い部分が少し高温となつた(第5表B参照)。油分收量及ガス收縮率は共に第8回實驗に於けるよりも好成績を示したのは、やはり觸媒の充填を充分にした爲であらうと考へられる(第4表参照)。

第10回實驗 第8回實驗に於いては前述の様に幾分觸媒の充填が不充分であつて、第8回實驗と第9回實驗とを直接比較する事が出来なかつたので、第9回實驗に使用した合成爐を觸媒も共にそのまゝ再び第1圖の如くして實驗を行つた。反應温度は215~218°C, ガス流速は6.5~8.5 m³/hr. (ガス空間速度はやはり約100) で第9回實驗に於けると大體同様の成績を得た(第4表参照)。觸媒の加熱状態も略均一であつた(第5表B参照)。即ち以上の第9及10回の實驗結果より合成爐を直立に使用しても水平にして使用しても同様の成績が得られ、觸媒を充分に充填すればガスを水平に通した爲に上部の空隙をガスが通る様な疑の無い事が明となつた。

第11回實驗 第10回に使用した合成爐 (No. 6) をそのまゝ水平に置き (觸媒もそのまま) その一部を改造してガスを上より下に通過する様にした(第3圖参照)、即ち本實驗では第8~10回實驗の如く(第1及2圖参照)千鳥式に配列した管群の何れにも直角にガスが衝突する様にガスを流した場合と第3圖に示した如く管群に衝突する事なく管列に平行にガスを

流した場合と差異有りや否やを知る目的で行つたものである。

一部改造の結果その部分に新しい觸媒約15 lを追加した。即ち觸媒充填量は合計約110 lであるが、中央に在る有効觸媒量はやはり約75 lである。反應溫度は215~220°C，ガス流速は8~9 m³/hr. で、やはりガス空間速度は有効觸媒量より考へると約100である。觸媒の加熱状態も大體同様であつた（第5表B参照），しかし實驗結果（第4表参照）をみると第8~10回の實驗に比し、油分の收量及ガス收縮率共に少であつたが、これは觸媒の疲勞も考へられ（第8回實驗より連続して使用してゐる故）（第2表参照），又合成爐の一部を改造した結果、合成爐の周壁の冷却作用も他に比し大となつたと認められるので、結局斯様なガスの通過法も別段惡影響を與へるものではないと考へられる。

以上の實驗結果より、合成爐 No. 5 を使用した第6~7回の實驗結果と、合成爐 No. 6 を使用した第8~11回の實驗結果とを比較すると、後者に於いて油收量の著しい増加が認められる。即ち後者に於て冷却面積の増加により反應溫度を均一になし得た事と、爐壁の冷却作用の影響を小にし得た事が之に與つて力があつたのであらう。殊に第10回實驗では合成用ガス中の有効ガス含量より考へると油分收量は 89cc/m³ に達し、これは新しい觸媒を實驗室に於いて使用した合成結果（第2表参照）の約81%に相當し、更に觸媒の疲勞を考へに入れると（第2表参照）、この結果は殆ど實驗室に於ける合成結果と變りは無いものと考へる事が出来、更にかゝる方式の合成爐を大にした場合には周壁の冷却作用の影響は小となり、實驗室に於ける合成結果と同様な結果を得るのも難事ではないと考へられる。

以上の様な觸媒外置式の合成爐を使用した實驗で認められた事項を次に總括して記載する

合成爐内部の冷却管のピッチを適當の大きさにする事が必要である。これが大に過ぎる時は觸媒量に對する冷却面積が小となり、觸媒に蓄積した反應熱を充分に奪ふ事は困難となり、觸媒の一部は過熱されてこれを均一に最適反應溫度に保つ事が困難となる。しかしかゝる現象は有効觸媒を適當に稀釋する等、觸媒の充填法を適當に変更する事により、或る範圍内に於て防止され反應を圓滑に進行せしめる事が出来る。

タブレット觸媒の大きさを適當にしなければならない。上記の冷却管のピッチを小にする時には、比較的均一に反應を起さしめる事が出来るが、タブレット觸媒の大きさを適當にしなければその充填は困難である。

觸媒外置式合成爐に於ては觸媒が合成爐の周壁に直接接する爲に、その部分が冷却され勝で、觸媒の全部を最適反應溫度に保つ事は困難であるが、この影響は特に小さい合成爐に於て甚しい。

合成爐内部の冷却管の配置に對するガスの流通方向は餘りガソリン合成反應には影響しない様である。兎に角斯様な觸媒外置式合成爐にても、從來使用した管内に觸媒を入れ周圍に加熱油を循環さして加熱する合成爐に於けると同様にガソリン合成反應を大規模に行ひ得る事を認められた。

メタン及炭酸ガス生成の如き副反應も餘り起らず、一酸化炭素と水素の消費率も大體從來通り 1:2.1~2.2 程度である (第6表B及C参照)。

以上の各實驗に於て、ガソリン合成反應を順調に進行さす事が出来、觸媒の使用前後の活性、合成用ガス中の有効ガス含量及合成爐が小さくて外壁による冷却作用が大である事を考へ入れると、大體満足な合成成績が得られたと考へられるが、これは合成爐の設計が適切であつた事を物語るものである。

勿論合成用ガスの高度精製も後述する如く大體満足すべき結果が得られてゐたのである。

大規模實驗と同時に平行して行つた小規模實驗 (合成用ガスは大規模實驗に使用したのと同じものを用ふ) では、直接の比較は出来ないが、大規模實驗に比しガス收縮率は大きで油分の收量は少く水の收量が大きであつた (第7表参照)。

第 7 表 小 規 模 實 驗 結 果

實 驗 番 號	日 時	實驗時間	反應溫度 °C	平均ガス 流 l/hr.	ガ ス 處 理 量 l	平均ガス 收 縮 率 %	收 得 量 cc/m ³			
							揮發油	燈油	油分 合計	水
第 6 回	7月26日午前0時 ~ 7月28日午後2時	9~71	210	5.5	340.1	37.5	10	14	24	119
第 9 回	11月30日午前2時 ~ 12月1日午前10時	26~58	215	4.3	137.0	58.7	29	36	65	155
第10回	12月11日午後6時 ~ 12月14日午前8時	4~66	210	4.2	262.3	52.6	24	34	58	149
第11回	12月22日午後11時 ~ 12月25日午前10時	4~63	215	4.1	243.7	54.8	21	23	44	142

- 注意 I) 第7回及第8回實驗では小規模實驗を行はなかつた。
 II) 上記の日時及實驗時間はその小規模實驗を測定した時間に關するものである。
 III) 第9, 10, 11回實驗に於ては、第8回實驗に使用済の觸媒を毎回新しく使用した。合成用ガスは大規模試驗に用ふるものと同一物である。
 IV) 當時の平均室温を假定し、ガス量には温度による補正を加へた。但し壓力に對する補正は加へてない。
 V) この實驗には内徑 20mm の耐子管に、大規模實驗に於けると同様のガス空間速度 (100) になる様に觸媒を充填し、これを電氣爐で加熱して實驗した。

II 原料ガスの高度精製

2)
 第二回報告に於けると同様に、水性ガスよりサイロックス法及水酸化鐵法により硫化水素を

除去し、これに電解水素を混合して $\text{CO}:\text{H}_2 \cong 1:2$ にした合成用原料ガスより有機硫黄化合物の除去を行った。

第6及7回実験では、第4回実験（第二回報告）に使用した、間接加熱式脱硫爐とルツクスマス—水酸化銅—苛性ソーダ固定劑（水酸化銅及苛性ソーダの添加量はルツクスマスに對し夫々10 wt.-%）とを、そのまま連続して使用した。即ちこの固定劑約 470 l を使用した。特に第7回実験では二段に別つて脱硫を試験した。即ち第一段ではルツクスマス—苛性ソーダ（苛性ソーダの添加量はルツクスマスに對し10 wt.-%）固定劑約100 l を直接加熱式脱硫爐（小型）に充填しこれを200°C 前後に加熱して用ひ、第二段には上記のを使用した。

第8～11回実験ではやはり間接加熱式脱硫爐を用ひ、第8回に新しく製造したルツクスマス—水酸化銅—苛性ソーダ固定劑（組成は前記と同様）を約300 l 充填した。これを第11回実験までそのまま連続して使用した。この固定劑はルツクスマスと所定量の水酸化銅と苛性ソーダとを同時に練り合せて成型したものであり、實驗室に於ける實驗では、有機硫黄含量18.7g S/100m³ の水性ガスを、反應溫度250°C、ガス空間速度400に於て 0.2 g S/100m³ 以下まで精製し得る能力を持つてゐる。何れの實驗に於ても脱硫爐の反應溫度を 200～250°C に保持した。各實驗に於けるガスの高度精製の狀況を第8表に示す。

第6及7回実験では相當長時間に亘り使用した固定劑を使用した爲か、充分な精製は出来なかつたが、第8～11回実験では固定劑も新しく 0.4～0.2 g S/100m³ まで精製出来、大體満足すべき結果が得られた。

何れの實驗に於ても一酸化炭素の分解は殆ど認められなかつたが、場合によつては瓦斯狀、液狀及固狀の炭化水素の生成が極めて微量ではあるが認められた。又何れの實驗に於ても實驗時間の進むにつれ、有機硫黄化合物が良く除去されたのは、固定劑の各部が次第に充分に加熱されて來る事によるものと思はれる。

第11回実験に於て合成反應を終つたガス中の硫黄含量を定量したが0.24～0.20 g S/100m³ であつた（第8表参照）。この結果よりガソリン合成用ガスは 0.2 g S/100m³ 程度まで精製しなければならぬ事が明となつたが、從來フィッシャー氏等により謂はれてゐる程度即ち 0.2 S/100m³ 以下にまでする必要はない様に思はれた。しかし本實驗では相當疲勞した合成觸媒を使用した場合の結果であつて、一般的の斷定を下す事は出来ない。（ガス中の硫黄含量の定量法はガスを燃焼せしめてこれを炭酸ソーダの稀薄溶液に吸収さし、後にこれに臭素水を若干加へ、鹽酸で微酸性にして後に硫酸バリウムとして定量した）

第 8 表 合成用ガスの高度精製(有機硫黄分除去)状況

実験 番 號	日 時 (測定開始時刻)	実験時間	有機硫黄脱硫爐の温度°C (燃焼ガス入口より)				合成用ガス 中の全硫黄 含量 gS/100m ³	水性ガス中 の有機硫黄 含量 gS/100m ³	備 考
			1	2	3	4			
第 6 回	7月25日午後6時	3~9	223	210	203	200	1.09	18.7	
	7月26日午後1時	22~29	220	209	204	200	0.77		
	7月27日午後2時	47~56	245	230	223	220	0.79		
	7月28日午前7時	64~72	243	229	224	220	0.56		
第 7 回	8月16日午後1時	19~23	215	207	200	200	0.69	14.3	以上は連続 使用済の固 定剤を用ひ た
	8月17日午前9時	39~42	221	213	203	203	0.88		
第 8 回	11月15日午前10時	(4 時間)	247	228	213	211	0.52	19.3	以下新しい 固定剤を連 続使用した
	11月20日午前10時	20~26	248	228	222	217	0.32		
	11月21日午後2時	48~54	249	224	216	210	0.24		
第 9 回	11月28日午後7時	(7 時間)	248	232	219	219	0.80	19.1	
	11月29日午後3時	15~23	241	223	216	216	0.43		
	11月30日午前11時	35~40	240	224	218	217	0.32		
第 10 回	12月12日午前10時	20~25	247	230	222	220	0.38	17.1	
	12月13日午前10時	44~55	245	230	224	220	0.37		
第 11 回	12月23日午後0時	17~24	242	226	218	217	0.34	19.3	
	12月24日午後0時	41~48	242	223	210	210	0.20		
第 11 回	12月23日午後0時	17~24	209	212	211	208	0.24	同上	反應ガス中 の全硫黄含 量を示した
	12月24日午後2時	43~50	215	219	216	216	0.20		

注意 I) 脱硫爐の温度は當時の最高温度の平均を示した。第7回実験では第2段脱硫爐の結果のみを示した。

II) 参考の爲全実験期間に亘り測定した結果を示した。

III) 本表の最下段の温度(反應ガス中の全硫黄含量を定量した場合)は合成爐の平均温度を示す。こゝで1~4の番號は第5表Bのそれに相當する。

總 括

(1) ガス處理量1時間夫々3m³及10m³の容量を有する觸媒外置式合成爐二種を設計製作し、種々の合成條件でガソリン合成試験を行つた。

(2) 水性ガス及電解水素より CO:H₂≒1:2 の合成用ガスを製造し、合成用觸媒としてはコバルト系タブレット觸媒を使用した。

(3) 生成油分の收量は實驗室に於ける結果より幾分低かつたが、これは觸媒の使用前後に於ける活性、合成用ガス中の有効ガス含量及合成爐が小さい爲に外壁による冷却の影響が大で

あつた事を考へると大體満足すべき合成試験結果を得たものと云へる。即ち此等の觸媒外置式合成爐の設計が大體適切であつた事を認めた。

(4) 觸媒外置式合成爐では爐壁の冷却作用を避ける事は出来ないが、合成爐を大きくするに従ひこの影響は無視し得る程度となるであらう。

(5) 觸媒外置式合成爐に於て注意すべき點は、冷却管のピッチを適當にする事即ち冷却面積を適當にする事又タブレット觸媒の大きさを適當にする事であり、ガスの流通方向は大した影響は無い様である。又觸媒の加熱状態の不適當なものは、その充填法を適當にする事によりある程度まで改良出来る事を認めた。

(6) 合成用原料ガスの高度精製はルツクスマス—水酸化銅—苛性ソーダ固定劑により 0.4 ~ 0.2g S/100m³ まで精製出来、大體満足すべき結果を得た。

(7) 合成用原料ガスは、その硫黄含量を 0.2g S/100m³ 程度まで精製すれば充分である様に思はれる。

附 記

本研究に當つて、装置の設計には兒玉信次郎、藤田環、中田勉、椿初夫；装置の建設には橋本義一郎、平尾説市、白石博、水谷内剛；水性ガスの製造には橋本義一郎、舟阪渡；電解水素には平尾説市、舟阪渡、白石博；觸媒の製造には村田義夫、山本貢；ガスの精製には舟阪渡；合成試験には藤田環、村田義夫、田原秀一、舟阪渡、牧野正三、窪田壽、小出公、山本貢、山田哲造、清水丈；以上の諸氏が夫々を主として擔當し、其の他多數の本試験工場員の協力により遂行されたものである。尙合成試験には本學工學部工業化學科學生田付胖、多羅間公雄、東條徹男三君の助力を得た。

尙住友本社及住友化學工業株式會社から財政上及其の他多大の援助を得特に津上雄三及八木裕兩氏より技術上種々援助を得た。茲に記して感謝の意を表す。 (昭和14年2月)

文 献

- 1) 京大化學研究所講演集 第八輯
- 2) 同 上 第九輯
- 3) 同 上 第九輯