

一酸化炭素と水素よりガソリン合成に関する研究

（第 68 報）

合成油の分溜による分析（2）

工學士 多羅間公雄 工學士 田付 胖

工學士 故笠井研一 工學士 武上善信

曩に著者等は京大化學研究所の合成石油試験工場に於て合成せられた油を精密分溜した結果に就き報告した（工業化學會誌，昭16年，44，630. 本講演集，昭16年，12輯，19）が，其後同工場の大規模合成爐に於て鐵觸媒による長期合成試験（第18回試験）の際合成せられた油に就いて同様な分溜分析を行つたので其結果を報告する。

本實驗を行つた主なる目的は前報告の分析に用ひた鐵觸媒試料油（第14回合成油）と此回の試料油とがその合成條件特に合成爐の大きさ，原料ガスの組成及び使用した鐵觸媒の K_2CO_3 含有量等に相違がある爲め生成油の成分が如何に變化して居るかを知ることにあつたのである。

扱て合成油の成分に関する從來の研究には前報に示した様なものがあるが，著者等が前報を發表した直後 Fischer 研究室からも Koch 氏等（H. Koch, und F. Hilberath; Brenn. Chem. 1941, 22, 145）により合成油の低沸點溜分の詳細な分析結果が報告せられた。彼等の分析に供した油は恐らくコバルト系觸媒により合成せられたものと考へられるが，その分溜結果は著者等が前者に於て認めた所と大體良く似て居る。

實 驗 之 部

今回の分溜もやはり高温用ポドビール=アク式精密分溜装置を用ひて前報に於けると同様な方法で分析した。

試料油は第18回合成試験の際（第4表参照）に得られた全生成油（パラフィンを含む）を貯槽に貯へたものの内から良く攪拌して後その一部を取出したものである。分溜を行ふ前にアルカリ及び水で洗ひ乾燥したことは前報に述べたと同様である。

尙此の試料油を水素添加したものに就ても分溜を行つたが水素添加の方法は前報に行つた方法と異り W. T. C. de Kok, H. I. Waterman 及び A. van Westen 等（J. S. C., 1936, 55, 25, T）の方法に依り，活性炭素を擔體とする pd 觸媒を用ひ，水素氣壓 1 氣壓，室溫で沃素價が零となる迄行つた。

實 驗 結 果

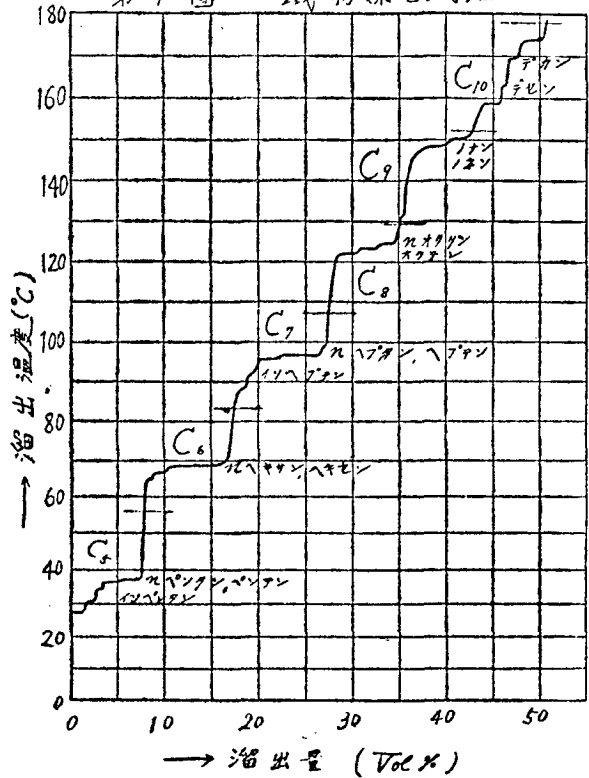
1. 鐵觸媒合成油（揮發油，燈油及びパラフィンの混合物）200ccを採り分溜して第1圖の如き分溜曲線を得た，更に炭素數を異にする溜分に分けて，各溜分の諸性質を調べた結果は第1表に表示した如くであつた。

従來の合成油の成分に関する諸研究の結果と同様此回の試料油も脂肪族炭化水素が主成分であることが，その Refractivity Intercept の値から良く判り，又分溜曲線の形及び物理恆數からベンゾール，トルオール等芳香族炭化水素は殆んど存在しない様である。此の油の沃素價はかなり大きく不飽和炭化水素が多く含まれて居ることを示し，その不飽和度は低沸點溜分程大である。之れは前報に於て認めた所と一致して居る。

2. 次に試料油を上記の方法で水素添加して得た油 130cc を分溜した結果は第2圖及び第2表に示した如くであつた。

第2圖の分溜曲線に於ても炭素數を異にする溜分は明かに分離せられて居るが，各溜分中には尙小さい階級が残つて居りイソ炭化水素が存在して居ることを示して居る。各溜分の Refractivity Intercept の値は水素添加した爲め幾分小さくなつて居り，飽和の脂肪族炭化水素が主

第1圖、鐵觸媒合成油



第1表 鐵觸媒合成油

溜分	溜出量 cc	Vol%	比重 d_4^{20}	屈折率 n_D^{20}	Refractivity Intercept $(n - \frac{d}{2})$	沃素價	平均分子量	不飽和度 mol%
C ₅	16.0	8.0	0.6402	1.3745	1.055	237	71	65.9
C ₆	19.1	9.6	0.6709	1.388	1.053	211	84	69.8
C ₇	19.9	10.0	0.6944	1.398	1.051	159	100	61.3
C ₈	15.3	7.7	0.7109	1.407	1.052	131	113	57.7
C ₉	15.0	7.5	0.7241	1.414	1.052	116	122	57.5
C ₁₀	16.3	8.2	0.7344	1.418	1.050	93	140	

成分であることが判る。

実験結果の考察

1. 本分析に供した鐵觸媒合成油の成分を前報に報告した鐵觸媒合成油（第14回試験）の成分と比較するに（參第3表）飽和及び不飽和の脂肪族炭化水素が主成分であり、芳香族炭化水素は殆んど含まれず、相當多量の

第2表 鐵觸媒合成水素添加油

溜分	溜出量 cc	Vol%	比重 d_4^{20}	屈折率 n_D^{20}	R. I. $(n - \frac{d}{2})$
C ₅	3.3	2.5	—	—	—
C ₆	14.4	11.1	0.6639	1.377	1.045
C ₇	12.9	10.7	0.6880	1.390	1.046
C ₈	14.7	11.3	0.7074	1.401	1.047
C ₉	11.4	8.8	0.7197	1.407	1.047
C ₁₀	9.0	6.9	0.7379	1.416	1.047

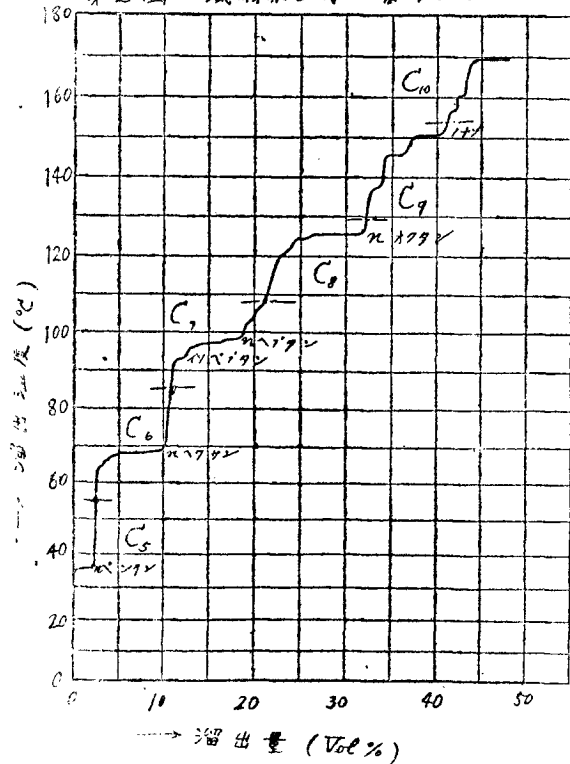
イソ炭化水素が含まれて居る等の諸點に於ては兩者良く類似して居るが、第3表に示した如く本報の試料油の方がイソ炭化水素の含有率が少しく少い様であり、更に不飽和度は全般的に高くなつて居る。

2. 上述の如く兩油の成分に差違を生じた原因に就いて少しく考察する。

先づ今回の油の不飽和度が高い原因であるが、從來合成條件と生成油の不飽和度との關係に就いては既に多くの研究が行はれて居り、特に當喜多研究室に於て村田、常岡兩氏の行つた研究が最も總括的なものである。即ち兩氏等はコバルト觸媒に關して、1. 觸媒の組成 2. 原料ガスの組成 3. 原料ガス空間速度（ガス流量）等が生成油の不飽和度に著しい影響を與へることを認めた。

第4表に兩合成油の合成條件を比較して示したが最も著しい相違は原料ガスの水素含有量である。即ち今回の油の方が水素の多いガスから合成せられたのである。原料ガス中の水素含有量の多い程生成油の不飽和度が低下することは從來多くの研究者により認められて居るが鐵觸媒に關しては常岡、村田、牧野氏等（工化

第2圖 鐵觸媒合成水素添加油



第 3 表 兩液觸媒合成油性質比較

溜分	R. I. ($n - \frac{d}{2}$)		不飽和度 mol%		イソ炭化水素 含有量 Vol%	
	14回	18回	14回	18回	14回	18回
C ₆	1.055	1.055	59.5	65.9	40.6	34.0
C ₆	1.052	1.053	47.4	69.8	43.7	30.0
C ₇	1.052	1.051	48.3	61.3	—	—
C ₈	1.050	1.052	43.3	57.7	—	—
C ₉	1.049	1.052	42.3	57.5	—	—

第 4 表 兩試料油合成條件の比較

	第 14 回 合成油 (第 56 報)	第 18 回 合成油 (本 報)
原料ガス	co : H ₂ = 約 1 : 1	約 1 : 2
觸媒組成	Fe+25%Cu+2%Mn+125%珪 藻土+20%H ₃ BO ₃ +3%K ₂ CO ₃	Fe+25%Cu+2%Mn+125%珪 藻土+20%H ₃ BO ₃ +4%K ₂ CO ₃ 及び Fe+12.5%Cu+2%Mn+125%珪 藻土+20%H ₃ BO ₃ +4%K ₂ CO ₃
實驗室的試験	油 收 量 89cc / m ³ 油 沃 素 價 (99.4)※	91.2 c.c / m ³ 138
合 成 爐 觸 媒 量 ガ ス 流 量 ガ ス 空 間 速 度	No. 7. 30l 3m ³ / hr 100	No. 9. 970l 100m ³ / hr 約 100
反 應 溫 度	245°C(7日目)	235°C(平均)
油 收 得 量	70 cc / m ³ (7日目)	75 cc / m ³
合 成 時 間	7 日目の生成油	25日間の全生成油

※ 第14回と全く同じ条件で行つた

第12回合成油(實驗室的)の沃素價

誌, 昭和14, 42, 204)の研究によればコバルト, ニッケル觸媒の場合程著しくはないがやはり幾分原料ガス中水素含有量の多い程生成油の不飽和度が低下する傾向がある. 然るに本報の油の方が不飽和度が高く又第4表に示した如く大規模合成實驗に平行して行つた小規模實驗の場合第14回試験の合成油(前報)と第18回試験の合成油(本報)とは合成条件が全く同様で只觸媒の組成が今回の場合 K₂CO₃ が少し多いのみで其生成油の沃素價がかなり大となつて居る. 即ち鐵觸媒に對する K₂CO₃ 添加量が多い程生成油の不飽和度が大になると云ひ得るのであつ

て此の事は既に屢々認められて居る處である。即ち本報の試料油が前報のものより不飽和度が大なる原因の一つは觸媒の K_2CO_3 含有量が多い點にあると考へられる（参照 常岡，村田，及び牧野氏等（前出））

一方ガス空間速度は兩試験の場合大體同様であるが第18回試験の場合は觸媒量及びガス流量が非常に多く之れも生成油の不飽和度増大の一因をなして居ると思はれる，即ち村田，常岡，氏等（前出）及び常岡，西尾兩氏等（工化誌，昭和13，41，26）が認めて居る如く例へ空間速度は同一であつても装置の大規模化即ちガス流量の増加と共に生成油の不飽和度が大となる譯である。

更に合成時間も生成油の不飽和度に影響を及ぼすと考へられる村田，常岡氏等（前出）によると合成時間が長くなるに従つて生成油の不飽和度が大となることを認められて居るが，前報の試料油は合成開始後7日目（144～192hr）の生成油であるが本報の試料油は25日間に亙る長期合成中に生成した油を全部混合したものの一部であるから本報に於ける試料油の方が合成時間が遙かに長い譯である。此の合成時間の長いこともその不飽和度が大である原因の一つを爲して居ると見做される。

此の外にも合成條件の相違して居る點は二，三，あるが上述した如き原因即ち，觸媒の K_2CO_3 含有量の多いこと，觸媒量，ガス流量の多いこと，及び合成時間の長いこと等が本報の試料油の不飽和度の大きい原因を爲して居ると思はれる。

次にイソ炭化水素含有量が幾分少ない原因は明確ではないが，Koch 等（前出）の研究によると不飽和のイソ炭化水素が飽和のものより少し少ない結果が認められて居り，本報の試料油が不飽和炭化水素に富むことを考へると何等か關連した原因によつてイソ炭化水素が少なくなつたのであると考へられる。

總 括

京大化學研究所合成石油試験工場に於ける第18回試験の鐵觸媒合成石油（原料ガス組成 $CO : H_2 = 1 : 2$ ）を高溫用ポドビルニク式精密分溜装置を用ひて分溜し，炭素數を異にする溜分に分けて，各溜分の諸性質を調べた。

1. 分溜曲線及び各溜分の物理恆數から見て此の合成油は主に脂肪族炭化水素から成り，芳香族炭化水素は殆んど含まず，相當多くイソ炭化水素を含有し，不飽和炭化水素含有量は高沸點溜分程少ないこと等を認めた。之等の諸點は前報の第14回試験鐵觸媒合成油原料ガス組成 $CO : H_2 = 1 : 1$ の場合と同様であるが，イソ炭化水素含有量が多い點及び不飽和炭化水素含有量が多量の點で異つて居る。

2. 本報の試料油の方が不飽和炭化水素に富んで居るのは觸媒の K_2CO_3 含有量の多いこと觸媒量及びガス流量の多いこと及び合成時間が長いこと等が主な原因を爲して居り，又イソ炭化水素の幾分少ないのは不飽和炭化水素の多いことと關連があるのではないかと考へられる。