

ガソリン合成中間工業試験第七回報告

鐵觸媒による試験(第四報)*

ガス流速を大にした合成試験

喜多研究室

工學博士 兒 玉 信 次 郎

工 學 士 舟 阪 渡

橋 本 義 一 郎

村 田 義 夫

理 學 士 田 原 秀 一

理 學 士 松 村 彰 一

工 學 士 多 羅 間 公 雄

工 學 士 河 東 準

工 學 士 近 藤 禎 造

緒 言

從來鐵觸媒の最適反應溫度は $250\sim 260^{\circ}\text{C}$ であるとされ、コバルト觸媒のそれと比較して相當高く、これは鐵觸媒の一缺點とされてゐたが、當研究室に於ける其の後の研究の結果 225°C の如き比較的低温に於ても觸媒の還元を長時間行ふ時は殆ど 250°C の場合と差異のない合成結果が得られる事が明となり、この結果を當試験工場に於て半工業的に試験した結果、少くとも 230°C 以上に於て實驗室に於ける成績と略同様の成績を得る事に成功した。この事は既に第六回報告⁽¹⁾に記載した通りである。斯様な大規模實驗の場合には觸媒の還元に要する時間を正確に知る事は不可能であるが、この場合實驗室に於ける程還元に長時間を要しなかつた。即ち24時間以上を要するものと想像されてゐたが、12時間程度で還元の終つた事が認められた。この原因に就ては不明であるが、觸媒の還元に長時間を要する事は工業的にみて不利であるから、其の後更に實驗室に於て比較的低温に於ても還元時間を短縮し得る方法に就て研究を進め、其の結果還元時に於ける合成用ガスの流速を大にすれば可能な事が明となつた。即ち第1表Aに示した様にガスの流速を普通の場合の 4 l/hr としたときは 225°C に於て約2日、 230°C に於て約1日を要したのに比較して、瓦斯流速を倍の 8 l/hr とすると6時間程度で還元する事が出来、ガスの

* ガソリン中間工業試験第六回報告を以て鐵觸媒による試験第三報とする。

收縮率及ガス 1 m³ 當りの合成油收率は當然減少したが、同一觸媒量及同一時間に對する合成油の收得量は約15%増加した（第1表A參照）。之等の實驗室に於ける結果を當試験工場に於て半工業的に試験した成績を本報に記載する。本實驗は當合成石油試験工場に於ける第15回實驗で、昭和14年8月24日より同年9月5日まで13日間に亘つて行はれたものである。

實 驗 之 部

觸 媒

本實驗に使用した鐵觸媒は第1表Bに記した如く、上記の實驗室的試験に使用した觸媒よりアルカリの添加量の稍大なるものを使用した。兩者に於て活性の大きな差異は認められず、ガス流速を2倍にした場合には合成油の收得量はやはり約15%増加してゐる。この觸媒を約30l使用した。

第1表 鐵觸媒の還元時間に對するガス流速の影響（實驗室）

A) 觸媒組成 Fe+25%Cu+2%Mn+125%珪藻土+20%H₃BO₃+3%K₂CO₃

觸 媒 量 40 cc

ガス組成 CO : H₂ ≒ 1 : 1 (純粹のガス)

反 應 溫 度 °C	還元時の ガス流速 l/時	還元 時間 時	合成時の ガス流速 l/時	合成 時間 時	ガ ス 收縮率 %	合成油收率 cc/m ³ 燈油分 揮發油分 合 計		
225	3.5~4.0	48	4.1	19.5	43.8	60	20	80
230	4.3	24	3.2	19.7	40.5	65	17	82
227	8.0	6	8.0	20	23.6	30	16	46
227	—	—	4.1	16	35.7	56	21	77*

* 本實驗は上記のガス流速8l/hrの實驗に引續いて行つた。即ちガス流速を4l/hr に下げ3時間經過後それより16時間に亘り合成した結果である。

B) 觸媒組成* Fe+25%Cu+2%Mn+125%珪藻土+20%H₃BO₃+4%K₂CO₃

觸 媒 量 40 cc

ガス組成 CO : H₂ ≒ 1 : 1 (純粹のガス)

反 應 溫 度 °C	還元時の ガス流速 l/時	還元 時間 時	合成時の ガス流速 l/時	合成 時間 時	ガ ス 收縮率 %	合成油收率 cc/m ³ 燈油分 揮發油分 合 計		
228	3.2	24	4.0	20	38.4	60	23	83
228	7.3	6	7.3	20	28.6	33	19	52

* 第15回實驗（本半工業的試験）に使用した觸媒

合成爐, 原料ガス, 實驗條件

合成爐及原料ガスに關しては第14回實驗（第6回報告）⁽¹⁾（鐵觸媒の比較的低溫に於ける合成試験）に於けると同様である。本實驗ではガスの流速を鐵觸媒に於いて從來實驗したガス流速の2倍の6 m³/hrにした點を異にするのみである。即ちこの場合ガス空間速度は約200である。反應溫度は最初225°C附近を保持し、次第に反應溫度を高め終期には255°Cに達せしめた。尙種

々の反應溫度に於て時々ガス流速を小にしその影響を調べた。

實驗の經過, 結果及其の考察

從來の實驗と同様にして $0.3 \sim 0.6 \text{ g S/100m}^3$ 程度まで高度に精製した水性ガスを $6 \text{ m}^3/\text{hr}$ のガス流速にて合成爐に通しつゝ次第に加熱用の油の溫度を高め觸媒の溫度を $225 \sim 230^\circ\text{C}$ に達せしめた。斯様な反應溫度に達してから直にガスの收縮は認められず、約 24 時間經過後始めて 2 % 程度のガス收縮率が認められた。即ちこの結果は全く豫期に反したものであつて、本半工業的實驗に於ては實驗室の場合に見られた様な還元時のガス流速を増加することにより還元時間を短縮し得る様な事實は認められなかつた。其の後ガス收縮率は漸増し、實驗時間第 48 時（觸媒の溫度が 225°C になつた時を實驗時間第 0 時とする）頃より約 10 % 程度に達し大體定常な状態となつた。

この合成試験の結果を第 2 表に一括して示した。合成試験の成績はこの表により明である。實驗時間第 120 時以後各反應溫度の一定範圍に於ける最後の 6 時間に亘りガス流速を $3 \text{ m}^3/\text{hr}$ に下げてみたがガスの收縮率は餘り上昇しなかつた。第 2 表にはこの各々のガス流速に於けるガス收縮率をも示した。

この合成成績をみるに、合成油收率は反應溫度 $245 \sim 250^\circ\text{C}$ に於て 36 cc/m^3 が最高であり、この場合の合成用ガスの有効ガス ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ として) 含量が約 75 % である事を考慮に入れると實驗室に於ける反應溫度 228°C の成績と略同様となるが、反應溫度が實驗室に於けるそれに相當する $225 \sim 230^\circ\text{C}$ の成績をみると有効ガス含量を考慮に入れても成績は稍不良であつた。而して全實驗を通じての合成油收得量を第 14 回實驗第 6 回報告¹⁾ (鐵觸媒, 比較的低溫, ガス流速 $3 \text{ m}^3/\text{hr}$) のそれに比較すると (實驗時間と同様になる様に補正して) 大體同様であり、即ち同一觸媒量及同一時間に對する合成油の收得量はガス流速の如何に拘らず、同様であつた譯で、實驗室に於て認められた様なガスの流速を大にすると單位觸媒量當りの合成油收得量が増加すると云ふ様な事實は認められなかつた。

本實驗中觸媒は大體均一に加熱されてゐたが、斯様にガス流速の大なる場合は高溫部は中央にある事が認められた。この事は第 3 表により明である。尙參考の爲本表に當時のガス流速及ガス收縮率 (ガス量には溫度の補正を加へてゐない) を併記した。又本表よりガス流速の小なる場合にはガス入口部分の方が高溫になる事が認められる。

本實驗に使用した原料の水性ガスのガス組成及硫黄含量を第 4 表 A に、合成用ガス及反應ガスのガス組成及合成反應によるガス組成の變化を第 4 表 B に記載した。これより副反應も餘り起つて居らず、反應ガス中では $\text{CO} : \text{H}_2 \cong 1 : 2$ になつて居り、又 CO と H_2 の消費率は 1 :

0.40~0.50 であり、ガス流速の小さな場合に比し水素の消費率は稍小であつた。

合成用ガスの硫黄含量を第5表に、反応ガス（活性炭通過前）中に残留した硫黄含量を第6表に記載した。斯様に反応温度が比較的低温かつガス流速の大なる場合には合成用觸媒に硫黄分が固定される事は少い様に思はれる。

第2表 合 成 試 験 結 果

日	時	實驗 時間 時	反應 溫度 °C	平均ガ ス流速 m ³ /hr	ガス 流量 m ³	平均ガス 收 縮 率 %	液狀生成物收得量 l					ガソール 收 得 量 l	收 率	
							水	パ ラ フィン	燈 油	ガ ソ リン	油分 合計		油分 cc/m ³	ガソ ール l/m ³
8月25日	pm10	24	225	5.5	261.7	8.8	2.2	1.0	1.2	4.1	6.3	444	24	1.7
~27日	pm10	72	230											
27日	pm10	72	230	5.4	258.2	10.8	0.0	1.8	1.4	3.6	6.8	410	26	1.6
~29日	pm10	120	235											
29日	pm10	120	230	5.1	244.5	9.6	0.0	1.7	1.2	3.3	6.2	504	25	2.1
~31日	pm10	~	~											
31日	pm10	168	235	2.7	16.1	13.0	0.0	1.0	0.9	3.0	4.9	547	28	3.1
~9月2日	am10	~	~											
31日	pm10	168	235	4.9	176.3	9.7	0.0	1.0	0.9	3.0	4.9	547	28	3.1
~9月2日	am10	~	~											
2日	am10	204	240	2.7	15.9	11.9	0.0	1.0	0.9	3.0	4.9	547	28	3.1
~3日	am10	~	~											
2日	am10	204	240	4.8	114.2	11.6	0.0	0.7	0.7	2.2	3.6	569	31	5.0
~3日	am10	~	~											
3日	am10	228	245	3.0	18.0	15.6	0.0	0.7	0.6	2.7	4.0	612	36	5.5
~4日	am10	~	~											
3日	am10	228	245	4.6	111.1	12.2	0.0	0.7	0.6	2.7	4.0	612	36	5.5
~4日	am10	~	~											
4日	am10	252	250	2.7	16.1	17.4	0.0	0.6	0.5	2.5	3.6	806	33	7.4
~5日	am10	~	~											
4日	am10	252	250	4.5	108.7	14.8	0.0	0.6	0.5	2.5	3.6	806	33	7.4
~5日	am10	~	~											
5日	am10	276	255	3.1	18.6	19.4	0.0	0.6	0.5	2.5	3.6	806	33	7.4
總 計		24												
(平均)		276		5.1	1274.7	10.5	2.2	7.5	6.5	21.4	35.4	3892	28	3.1

注意 ガス量には溫度及壓力の補正を加へた。

括弧内の値にして上段のものはその實驗時間の全體に亘る値、中段のはガス流速6m³/hrの場合のみに關する値、下段のはガス流速3m³/hrの場合の値。

第3表 合成爐加熱狀況、反應溫度及合成狀況一覽

日	時	實驗 時間 時	加熱用油溫度 °C		反應溫度 °C			ガス流速 m ³ /hr	ガス收縮率 %
			入口	出口	1	2	3		
8月25日	午前8時	10	225.5	225	225	225.5	225	6.0	0.0
	午後8時	22	229	229	229	231	229.5	4.5	1.8
26日	午前8時	34	226.5	226.5	226.5	233	228.5	5.8	3.2
	午後8時	46	229.5	229.5	229.5	233	231	5.3	5.7
27日	午前8時	58	227.5	227.5	227.5	233	229.5	5.9	9.4

午後8時	70	226	226	230	231	229.5	6.3	12.7
28日午前8時	82	232	232	233	234.5	233	6.0	11.8
午後8時	94	227.5	227.5	230	231.5	228	5.4	10.0
29日午前8時	106	227	227	230	232	229	5.6	9.7
午後8時	118	227	227	230	232	232	6.0	8.1
30日午前8時	130	230	230	234	235	232.5	5.8	8.7
午後8時	142	230	230	232	234	231.5	5.4	7.7
31日午前8時	154	228.5	228	232	234	228.5	6.0	8.6
午後8時	166	229.5	229	232.5	232.5	229.5	3.1	11.4
9月1日午前8時	178	234.5	234.5	238	240	236	5.6	7.9
午後8時	190	232	231	234.5	236.5	234.5	5.6	8.4
2日午前8時	202	233.5	232.5	236.5	235	234	3.1	13.7
午後8時	214	238	237	244	243	240.5	5.6	9.9
3日午前8時	226	237	237	242	240	240	3.2	12.5
午後8時	238	242	241.5	246	246	246	5.5	10.1
4日午前8時	250	244	244	248	245.5	244	2.8	15.6
午後8時	262	245	245	251	251	248	5.8	11.5
5日午前8時	274	251	251	257	253	251	3.9	13.8

注意 参考の爲當時のガス流速とガス収縮率とを併記した。

ガス量には温度及壓力の補正を加へてゐない。

反應温度 1, 2, 3 は夫々ガス入口より 20, 50, 80 cm の點である。

第4表A 水性ガスのガス組成及硫黄含量

日	ガス組成 Vol-%						硫黄量 g s/100m ³	
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	全硫黄	有機硫黄
8月24日~28日	2.8	0.2	41.6	44.4	2.4	8.6	25.7	22.9
28日~9月5日	4.5	0.2	42.2	43.3	1.6	8.2	34.8	24.4

第4表B 合成反應前後に於けるガス組成の變化

日時及 實驗時間	實驗條件	ガスの 種 類	ガ ス 組 成	CO ₂	skw	O ₂	CO	H ₂	Vol—% CH ₄	N ₂	消費率 CO : H ₂	ガス収縮 %
8月26日午前10時 36時	225~230°C	合成用	6.4	—	0.1	35.0	45.3	3.5	9.6			
	6m ³ /hr	反 應	12.2	0.0	0.2	27.0	47.2	3.6	9.8	1 : 0.43	6.6	
		殘 留	11.4	0.0	0.2~	25.2	44.1	3.4	9.1			
			(5.0)									
8月30日午後 2 時 136時	230~235°C	合成用	5.2	—	0.2	37.2	44.6	2.7	10.1			
	6m ³ /hr	反 應	13.1	0.3	0.2	28.8	43.3	3.4	10.9	1 : 0.46	8.4	
		殘 留	12.0	0.3	0.2	26.4	39.7	3.1	9.9			
			(6.8)					(0.4)				
8月31日午後 7 時 165時	230~235°C	合成用	4.2	—	0.2	38.2	44.8	3.1	9.5			
	3m ³ /hr	反 應	17.2	0.8	0.0	22.4	40.2	5.7	13.7	1 : 0.50	11.4	
		殘 留	15.2	0.7	0.0	19.9	35.6	5.1	12.1			
			(11.0)					(2.0)				

9月1日午後2時	235~240°C	合成用	4.8	—	0.0	36.4	43.5	4.1	11.2		
		反 應	12.8	0.0	0.2	27.2	41.5	6.0	12.3	1 : 0.44	9.2
184時	6m ³ /hr	殘 留	11.9	0.0	0.2	25.4	38.7	5.6	11.5		
			(7.1)					(1.5)			
9月3日午前1時	240~245°C	合成用	4.8	—	0.1	37.7	46.3	1.5	9.6		
		反 應	15.0	0.2	0.2	25.0	44.3	4.6	10.7	1 : 0.47	12.2
219時	6m ³ /hr	殘 留	13.2	0.2	0.2	21.9	38.9	4.0	9.4		
			(8.4)					(2.5)			
9月3日午後3時	245~250°C	合成用	4.6	—	0.1	35.1	45.7	2.6	11.9		
		反 應	15.4	0.0	0.0	22.6	43.1	5.6	13.3	1 : 0.50	11.1
233時	6m ³ /hr	殘 留	13.7	0.0	0.0	20.1	38.3	5.0	11.8		
			(9.1)					(2.4)			
9月4日午後10時	250~255°C	合成用	4.2	—	0.1	39.0	45.4	1.7	9.6		
		反 應	15.3	0.1	0.1	25.6	44.2	3.6	11.1	1 : 0.40	12.5
264時	6m ³ /hr	殘 留	13.4	0.1	0.1	22.4	38.7	3.2	9.7		
			(9.2)					(1.5)			
9月5日午前6時	250~255°C	合成用	4.5	—	0.1	37.7	45.2	2.2	10.3		
		反 應	21.9	0.4	0.1	18.2	41.5	4.7	13.2	1 : 0.49	17.8
272時	3m ³ /hr	殘 留	18.0	0.3	0.1	15.0	34.1	3.9	10.9		
			(13.5)					(1.7)			

注意 SKWとあるのは重炭化水素を示し、濃硫酸にて定量した。

合成用ガスは合成爐入口に於て、反應ガスは反應ガスより油分を完全に除去してから（活性炭通過後）採取した。

殘留とあるのは反應ガス組成の合成用ガス組成に對する%。

ガス收縮率は當時の値にして、溫度及壓力の補正を加へてゐない。

第5表 合成用ガスの高度精製狀況

日 時	實驗時間 時	有機硫黃固定劑 反應溫度 °C	全硫黃含量 g S/100m ³
8月25日 pm 1 ~ pm 7	15~21	227~178	0.48
26日 am 10 ~ pm 5	36~43	230~185	0.62
27日 am 0 ~ am 8	50~58	235~185	0.34
27日 pm 4 ~ pm 10	66~72	224~185	0.50
28日 am 6 ~ pm 0	80~86	234~185	0.46
29日 am 0 ~ am 8	98~106	222~183	0.44
29日 pm 3 ~ pm 11	113~121	222~185	0.30
30日 am 9 ~ pm 3	131~137	225~185	0.68
31日 pm 1 ~ pm 7	159~165	225~175	0.53
9月1日 am 9 ~ pm 4	179~186	223~185	0.34
1日 pm 11 ~ 2日 am 9	193~203	222~175	0.37
2日 pm 2 ~ pm 10	208~216	222~187	0.46
2日 pm 11 ~ 3日 am 7	217~225	234~175	0.35
3日 pm 1 ~ pm 6	231~236	220~184	0.29
4日 am 9 ~ pm 4	251~258	220~175	0.44

注意 有機硫黃除去裝置の直後に於て試料を採取した。

第6表 反應ガス中の残留全硫黄含量

日	時	實驗時間 時	合成用觸媒の温度 °C	全硫黄含量 g S/100m ³
8月25日	pm 1 ~pm 8	15~22	233~228	0.18
26日	am 10~pm 6	36~44	235~225	0.32
27日	am 0 ~am 8	50~58	233~228	0.34
27日	pm 4 ~pm 10	66~72	234~229	0.40
28日	am 6 ~pm 0	80~86	234~230	0.46
29日	am 0 ~am 10	98~108	234~229	0.42
30日	am 9 ~pm 3	131~137	234~229	0.40
31日	am 0 ~am 6	146~152	234~229	0.29
9月1日	am 9 ~pm 5	179~187	238~234	0.40
2日	pm 2 ~pm 10	196~204	237~234	0.35
3日	pm 1 ~pm 9	231~239	249~244	0.49

注意 この試料は反應ガスが活性炭槽に入る直前に採取した。

總 括

1) 銑—銅—マンガン—珪藻土—硼酸—炭酸加里系の鐵觸媒を使用し、熱油加熱觸媒内置式合成爐により、比較的低温に於てガス流速を大、(從來の2倍の 6m³/hr, ガス空間速度約 200) にして合成試験を行つた。

2) 實驗室ではガス流速を大にする事により鐵觸媒の比較的低温に於ける還元時間を短縮する事が出来、且つその場合單位觸媒量當りの合成油の收得量を増大さす事が出来たのであるが、本半工業的試験に於ては全く豫期に反し斯かる事實が認められなかつた。

この原因に就ては後日研究の上發表する豫定である。

文 獻

(1) 化學研究所講演集第十輯

後 記

本合成試験を爲すに際して、裝置の設計及建設には兒玉信次郎、橋本義一郎、平尾説市、觸媒の製造には村田義夫、水性ガスの發生には舟阪渡、橋本義一郎、ガスの精製には舟阪渡、合成試験には舟阪渡、橋本義一郎、村田義夫、田原秀一、松村彰一、多羅間公雄、河東準、近藤禎造、平尾説市、湯淺幸雄、白石博、清水丈、大路源一、北村禎造、西村照光、櫻井武雄、平井直行、卯尾義行、田中辰男、辻田雅司、水谷内剛、中井周二、澤田安久、岩本健二郎、以上の諸氏が夫々を主として擔當し、他に本試験工場員一同の協力により遂行されたのである。

尙株式会社住友本社及住友化學工業株式會社より財政上及技術上多大の御援助を得た。殊に

津上雄三及八木裕兩氏より技術上多大の御助力を得た。茲に記して感謝の意を表す。

又松永先生より引續き種々御助力を賜つて居る事を茲に記して感謝の意を表するものである。
尙本實驗をなすに當り北海道人造石油株式會社の中井周二氏及玉造船所の澤田安久氏の御助力
を賜つた。 (昭和14年10月)