

ガソリン合成試験第三回報告

鐵觸媒に依る試験（第一報）

喜 多 研 究 室

工學博士 兒 玉 信 次 郎

藤 田 環

村 田 義 夫

緒 言

昨年度より文部省其他の補助を得て成立した合成石油試験工場は爾來一ヶ年間主として觸媒の調製反應爐の構造等に関し合成試験を續行し工業的データの蒐集に移めて居る本試験は日尙淺きに拘らず着々成果を收め昨年末の化學研究所秋季講演會に於てはコバルト系觸媒を使用し1時間100 lの原料ガスを處理する第一期合成試験が豫想外の好成績裡に完成した事を報告した（化學研究所講演集第八輯11頁（昭和13年）参照）。

本報告は曩に著者等が實驗室に於て其の工業的使用の可能性を確認した，原料の低廉豊富なるしかも其他幾多の特點を有する鐵系觸媒を使用し上記コバルト系觸媒の場合と同様1時間100 lの原料ガスを處理する合成試験に就て行つた結果である。

實 驗 之 部

合 成 實 驗 装 置

合成に使用した實驗裝置は熱油循環加熱式に依る鐵製のものであり其の構造，合成系統等は全て合成試験第一回報告（前出）に詳細に記載したから茲では夫等の説明は省略する。只鐵觸媒を使用する時はコバルト觸媒の場合より最適の反應温度が高い（コバルト觸媒の最適反應温度は約200~210°Cであるに比し鐵觸媒の場合は250~260°Cである）爲に加熱用の油は沸點の高いものを使用する必要がありライジングサン株式會社製の“Shell Lubricants B4”油を使用した。

反 應 爐

前回の試験に於て最も優秀なる結果を與へた内徑 25mm 長さ 50cm なる反應室 4個を有する反應爐（前回の反應爐 A）を使用した。即ち全觸媒室の容積は約 1000cc である。

觸 媒

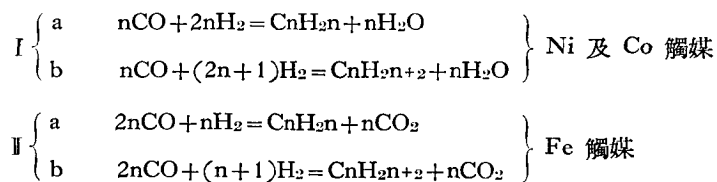
ガソリン合成用鐵觸媒の研究に關しては本反應の發見された當時 Fischer 研究室を始め當喜多研究室其他に於て可成詳細に研究されたのであるが、何れも其の活性が著しく低劣であつた爲其の研究も比較的輕視され其後優秀なるニツケル及びコバルト系觸媒の出現と共に愈々閑却さるゝに至つた状態である。

著者等は最も安價な鐵を主體とする觸媒の活性を更に増大せしむる事によりガソリン合成法の工業化を容易ならしめんと欲し最近に到り鐵觸媒の系統的研究を開始し其の結果は既に數回に亘つて發表した處であるが、Fischer 氏等の結果を殆ど倍加して最高 1 m³ の原料ガスから 90 cc のガソリンを合成するが如き優秀なる活性を有する觸媒の調製に成功して居る。

本實驗に於ては代表的な觸媒として Fe+25%Cu+125%珪藻土+3%K₂CO₃ 及び Fe+25%Cu+2%Mn+125%珪藻土+2%KOH の二種を選んだ。觸媒の調製は先づ鐵、銅、マンガン等各金屬の硝酸鹽溶液を所要の割合に混合し之に珪藻土を所要量混和したる後約 6N の炭酸加里溶液（後者の觸媒調製の際は同濃度の炭酸曹達溶液を使用した）を注加して沈澱を製り、熱湯にて數回洗滌した後約 100°C にて乾燥し粉碎して之に所要量の炭酸加里或は苛性加里溶液を添加して充分攪拌したる後再び 100 °C にて乾燥し粉末とした。この觸媒は使用に際しては豫め高温度で水素還元を行ふ必要がなく反應温度で約 6~7 時間原料ガスを通ずる事に依り自然に還元されるのである。

原 料 ガ ス

一酸化炭素と水素とよりガソリンを合成する化學反應式としては F.Fischer 氏等により提示された次の二式が擧げられ、ニツケル或はコバルト系の觸媒を使用した場合には反應は I 式に



従ひ一酸化炭素の酸素原子は主として水となつて除去せられ、一酸化炭素の一容に對し水素の

略々二容が消費されるのである。然るに鐵を主體とせる觸媒を使用した場合には反應はⅡ式に従ひ一酸化炭素の酸素原子は主として炭酸ガスとなつて除かれるのであつて一酸化炭素に對する水素の消費率はニッケル或はコバルト觸媒の場合と反對に略々1:0.5~0.8である。著者等が實驗室に於て鐵系觸媒を使用した場合の原料ガス組成の影響に就て實驗した結果に依れば(未發表)鐵觸媒を使用した場合には反應は前述の如く主としてⅡ式に従ふものであり一酸化炭素の一容に對して消費される水素の量は常に略々半容餘りなるも、實際に同一條件下にて原料ガス一回の通過により得られるガソリンの收量は原料ガス中の一酸化炭素と水素の量が略々同量に在る時が最高にして理論混合比と考へられる一酸化炭素二容水素一容の混合ガスを使用した場合には原料ガス單位容積當りのガソリン收量は却つて低いのである。又原料ガスの組成は使用する觸媒の組成に依つても著しく影響されるものであり特に鐵觸媒に於けるアルカリの添加量は最高收量と與へる原料ガスの組成と密接なる關係を有し原料ガス中の一酸化炭素量に對し水素の量が増加するに従つてアルカリの添加量は増大せしむる必要があり著者等の實驗結果(實驗室規模にて行つた結果)に依れば鐵に對して2%のアルカリ(K_2CO_3)を添加した觸媒に於ては原料ガスとしては一酸化炭素と水素が1:1の割合に在るものが最適であり3%のアルカリを添加した觸媒の時は1:2の原料ガスが最も適當である。

本實驗に於ては前述の如く二種の觸媒を使用し、しかもアルカリの添加量は夫々異つて居る爲原料ガスの組成も兩者に於て夫々相違すべきであり、即ち實驗Ⅰ(アルカリ添加量3%)に於ては一酸化炭素一容水素二容より成る混合ガスを原料とし、實驗Ⅱ(アルカリ添加量2%)に於ては一酸化炭素一容水素一容よりなる原料ガスを使用した。原料ガスは何れも蟻酸の分解によつて製造した一酸化炭素を市販の電解水素と夫々所定の割合に混合して使用した。

反 應 溫 度

ガソリン合成反應に於ては最適の反應溫度がありそれ以上の溫度に於ては液狀炭化水素の生成量が減少しガス狀炭化水素の生成量が増加する。又觸媒の最適反應溫度以上の高溫に於て一度合成を行つた後溫度を低下して最適の溫度に持ち來らず時は、最早該觸媒はその高溫處理の溫度の高低並に處理時間の長短に従ひその保有する活性を完全に喪失するか或は甚しく害はれるに到るものである(常岡, 村田, 第36報, 工化誌, 昭和12. 40. 1024)。

最適反應溫度は觸媒の種類に依つて著しく相違するものにして、例へば現在の處ではニッケル系の觸媒は190~200°C, コバルト系觸媒は200~210°C, 鐵系觸媒は250~260°Cが最適の反應溫度と考へられてゐる。然しながら同一系統の觸媒に於ても觸媒の活性度並に組成, 其他

原料ガスの組成等の反應條件に依つて最適反應溫度は著しく相違するものである。

鐵觸媒は Fischer 氏が本反應を發見した當時は 260~270°C 附近が最適の反應溫度と考へられて居つた様であるがこれは活性度が著しく低い觸媒の場合であり、著者等の實驗に於る如く相當活性度の高い觸媒に於ては 250~255°C 附近が最適の反應溫度であると考へられる。然しながらこの溫度は原料ガス中の一酸化炭素と水素の割合が同容の場合であるが以下の實驗 I の如く水素の量が一酸化炭素の量の略々二倍量の時は反應溫度は更に低下し 245~250°C が最適である。

又觸媒は合成時間の経過と共に漸次活性を低下するのが常でありこの場合合成初期と略々同一活性度を保持せしめんと欲する時は合成時間と共に漸次反應溫度を上昇せしむる事が必要である。

實 驗 結 果

前述の如く二種の觸媒に就て實驗を行つた。夫等の詳細は次の如くである。

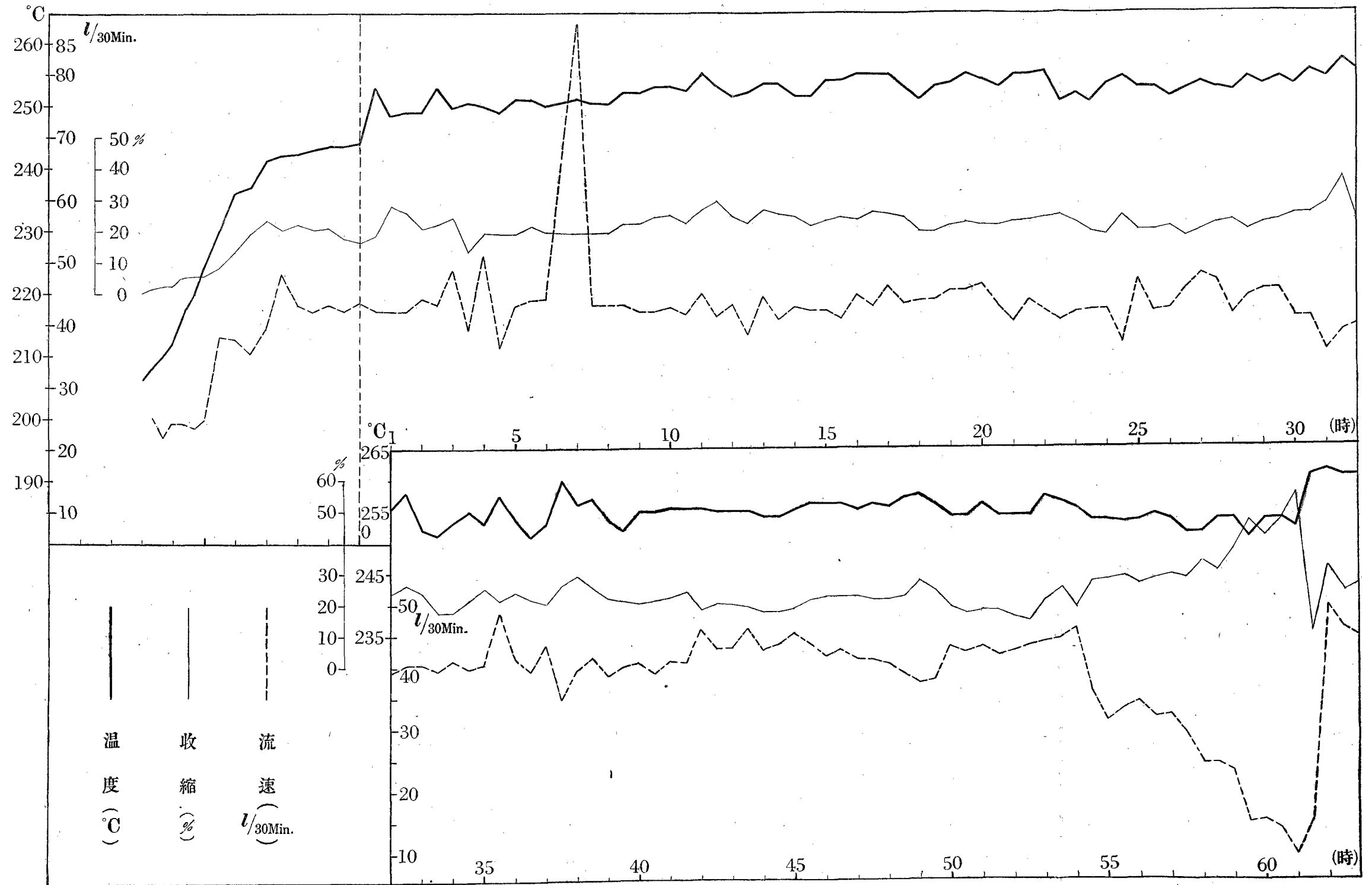
實 驗 I

觸媒としては $\text{Fe} + 25\% \text{Cu} + 3\% \text{K}_2\text{CO}_3 + 125\%$ 珪藻土なる組成のものを適當な大きさの錠劑とし内容約 1 l の容積を有する反應爐に約 850 cc. を充填して使用した。原料ガスとしては一酸化炭素 32.7%, 水素 65.9%, 窒素 1.4% よりなるガス即ち一酸化炭素と水素の割合が 1:2 の比に在るものを使用した。

實驗を開始するに當つて先づ反應室に一定量の觸媒を充填し各部分裝置の漏洩試験を行つた後原料ガスを徐々に通して反應室内の空氣を原料ガスと置換したる後循環油の加熱循環を開始し、油は過熱する事のなき様充分注意して反應溫度即ち約 250°C 附近まで加熱した。この時の實驗時間を 0 時とし以下油の加熱を適當に調節して反應室の溫度を略々 250°C 附近に保つた。ガス流速は毎時 84~85 l 即ちガス空間速度約 100 で行つた。其の結果を第二表に纏めて示した。又第一圖は實驗中に於ける反應室の溫度、ガス流速及ガス收縮率を圖示したものである。

第一表は以上と全く同一の觸媒及原料ガスを使用し實驗室に於てガラス製反應管を使用し電氣加熱式に依つて約 40 cc. の觸媒を使用した小規模裝置によつて實驗した結果であつて、反應溫度 250°C に於てガス流速 4.2 l/時 即ちガス空間速度約 100 ではガス收縮率 32.9% を示し水は全然生成せず燈油分 31 cc/m³ 揮發油分 25 cc/m³ 即ち 1 m³ の原料ガスから合計 56 cc のガソリンを生成した。

第一圖 第一回合成實驗經過



第 一 表

小 規 模 實 験 結 果 (I)

觸媒: Fe + 25%Cu + 125%珪藻土 + 3%K₂CO₃

觸媒量: 40 cc

原料ガス組成: CO 32.7%, H₂ 65.9%, N₂ 1.4%

反應管: ガラス製, 内徑 20 mm

觸媒充填長: 約 13 cm

ガス流速 (l/時)	反應溫度 (°C)	ガス空間速度	反應時間 (時)	ガス收縮 (%)	液狀生成物收量 (cc/m ³)			
					水	ガソリン 燈油分	揮發油分	計
4.2	250	100	17	32.9	0	31	25	56
2.1	250	50	20	42.6	9.6	34	24	58

第 二 表

鐵製裝置に依る實驗結果 (I)

觸媒: Fe + 25%Cu + 125%珪藻土 + 3%K₂CO₃

觸媒量: 850 cc

原料ガス組成: CO 32.7%, H₂ 65.9%, N₂ 1.4%

反應管: 鐵製, 内徑 25 mm

觸媒充填長: 約 48 cm

實驗 時 間	反應 時間 (時)	ガス 流量 (l)	平均ガス 流速 (l/時)	平均ガス 空間 速度	反 應 室溫度 (°C)	平均ガス 收縮 (%)	液狀生成物收量 cc/m ³				ガソール 生 成 量 (l/m ³)	
							水	ガ ソ リ ン				
								燈油分	揮發 油分	計		
1	0~ 63.00	63	5050	80	94	250~ 260	23.0	23	12	26	38	5.9
2	6~ 63.00	57	4535	80	94	〃	23.5	25	13	29	42	6.6
3	10~ 63.00	53	4200	79	93	〃	23.5	27	14	31	45	7.1
4	0~ 54.00	54	4560	85	100	250~ 260	22.8	25	13	29	42	6.6
5	6~ 54.00	48	4040	84	99	〃	22.7	28	15	32	47	7.4
6	10~ 54.00	44	3690	84	99	〃	22.8	31	16	35	51	8.1

生成ガソリン元素價 { 燈油分 32.7
揮發油分 129.0

又同一温度でガスの流速を 2.1l/時 に半減した結果は 42.6% のガス収縮を示し 9.6cc/m³ の水を生成しガソリンの収量は 58cc/m³であつた。この結果は曩に著者等が鐵觸媒の研究に於て得た同一組成の觸媒の活性と比較すれば著しく低い(約70%)様であるがこれは觸媒を一度に多量製造した事及錠劑として使用した等の點が原因するものと考へられる。兎も角この實驗は次の本實驗と比較する爲に行つたものである。

本實驗に於ては第一圖に示した如く反應爐の温度、ガス流量等は30分毎に測定してガス流速、ガス収縮率等を計算したが反應爐の温度は循環油の加熱を適度に加減する事に依り比較的簡単に調節する事が出来この實驗に於ては殆ど一定の温度に保たしめる事が出来た。實驗は反應温度が所定の温度(250°C)に達した後約63時間連續して行つたが最初の 6~10時間は主として觸媒の還元が行はれる爲ガソリンの生成が正常な状態となるのは略々 6~10時間後と考へるのが至當であらう。ガスの収縮率は相當廣範圍に増減して居るがこれはガスの流速其他反應温度等に依つて影響されたものと考へられる。合成時間と共に觸媒の活性が多少低下する爲反應爐の温度は漸次上昇せしめたのであるが斯様な短期間の合成に於ては觸媒の活性は殆ど低下しない事が窺はれた。

次に實驗時間54時間を経た後ガスの流速を低下して實驗した。即ち實驗時間54~57時間の間は 64l/時(空間速度75), 57~59時間の間は 47l/時(空間速度55), 59~61.5時間は 25l/時(空間速度30)に夫々ガス流速を変更して行つた。

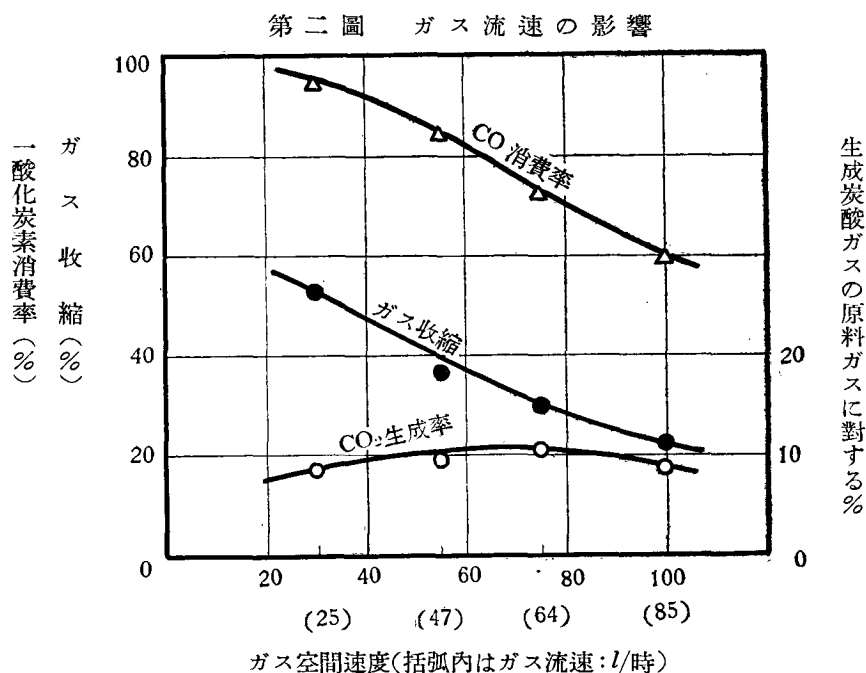
最後に實驗時間 61.5~63.00時間は再びガス流速を 85l/時(空間速度100)に増加し尙反應温度を 260°C に上昇して實驗を行つた。其の結果は第三表に示した如くであり、實驗時間 0~

第 三 表
ガ ス 流 速 の 影 響

實 驗 時 間	反應爐 温 度 (°C)	ガ ス 流 速 (l/時)	ガス空間 速 度	ガ ス 収 縮 (%)	反應ガス分析 (%)			CO 消費率
					CO ₂	重 水	炭 化 素	
0~ 54.00	255	85	100	22.0	11.7 (9.1)	0	16.7 (13.0)	60.3
54.00~ 57.00	253	64	75	30.0	15.2 (10.6)	0	12.7 (8.9)	72.8
57.00~ 59.00	253	47	55	37.0	15.4 (9.7)	1.2 (0.8)	8.0 (5.0)	84.7
59.00~ 61.50	253	25	30	53.0	18.6 (8.7)	0	3.8 (1.8)	94.5
61.50~ 63.00	260	85	100	27.0	17.9 (13.1)	0	11.0 (8.0)	75.5

括弧内は殘溜ガス成分の原料ガスに對する%

54.00 時間の間即ち空間速度 100 の時 (反應溫度は約 253°C) はガス收縮率は略々22%程度であり一酸化炭素の消費率は 60.3%であり又反應ガス中には炭酸ガスの 11.7%を含有した (反應ガスの分析は夫々各實驗の最終期に行つた)。次にガス流速が 64 l/時 に減少した時は約30%のガス收縮率を示し一酸化炭素の消費率は 72.8%に増加し反應ガス中の炭酸ガス含有量も 15.2%に増加した。又ガス流速47 l/時の時はガス收縮率37%を示し、25 l/時の時は53%のガス收縮率を示流し一酸化炭素消費率は 94.5%に増加し又炭酸ガス含有量は 18.6%に増加して居る。最後にガス速を再び 85 l に増加し反應溫度も 260°C に上昇せしめた場合には25%のガス收縮率を示し一酸化炭素消費率は 75.5%に増加し炭酸ガス含有量も18%にまで増加した。第二圖はガス空間速度



(ガス流速)とガス收縮率、一酸化炭素消費率並に反應により生成した炭酸ガスの原料ガスに對する%との關係を圖示したものであり、この實驗ではガス流速が減少する程ガス收縮率及一酸化炭素の消費率は増加して居るが炭酸ガスの生成率には大した相違は認められない様である。

結局以上爐の溫度が反應溫度に (250°C) 達して後 63時間の合成を繼續した結果生成物としては水 115cc, 燈油分 60cc, 活性炭素より回収して得られた所謂揮發油分 130cc, 及ガソール分約 30 l を得た。從來の結果に徴すれば鐵觸媒を使用した時は多くの場合水の生成は殆ど認められないのであるがこの場合 115cc の水を生成して居りこの大部分は觸媒中に含有されて居つた水分及還元作用に依つて生成した水と考へられる。然しながら鐵觸媒を使用した時に於ても少

量のメタンを生成しこの際少量の水が副生するものと考へられるから以上の水の一部は斯の如くして生じたものであらう。

第二表は此等生成物の得量を處理した原料ガスの單位容積當りに就て換算した結果を簡潔に示したものであり即ち 1 は爐の溫度が反應溫度に達してから合成終了まで、2 は反應溫度に達して後 6 時間目から合成終了まで、3 は 10 時間目から合成終了までの各種實驗條件及生成物の收得量を示したものであり、4 は反應溫度に達してより實驗時間 54 時間即ちガス流速を變更して行つた實驗を除外して考察した場合であり、同様 5 は實驗時間 6 時間より 54 時間までに就て又 6 は 10 時間より 54 時間までに就て考察した結果である。即ち本觸媒は還元に 6～10 時間を要するものであるからこの間のガス流量を無視して考へるとガソリン收量は $42\sim 51\text{ cc/m}^3$ でありガソールの收量は $6.6\sim 8.1\text{ l/m}^3$ となる。又ガスの收縮率は何れも 23% 程度である。これを第一表の實驗室で行つた小規模實驗の結果と比較すると同一ガス空間速度ではガソリン收量は實驗室の場合の 75～90% となる。又ガス收縮率は略々 70% に當る。

又本實驗に於て生成した燈油分及揮發油分の沃素價を測定した結果燈油分は 32.7、揮發油分は 129 なる値を示した。これを兩者の生成率から計算すると生成ガソリンの沃素價は約 99 となる。鐵觸媒を使用して得たガソリンはニッケル或はコバルト觸媒より得たガソリンに比し沃素價が著しく大であり即ち不飽和炭化水素の含有量が大であり（村田、常岡、第 38 報、工化誌、昭和 13. 41. 30）オクタン價も相當高いものと想像されることは既に發表した通りであるが此の場合の沃素價も矢張り相當高い價を示した。

又鐵觸媒を使用する時は固形パラフィン分の生成が顯著でありガスの通路を閉鎖する事があるから反應爐の出口にパラフィン分の分離器を設置する事が必要である。

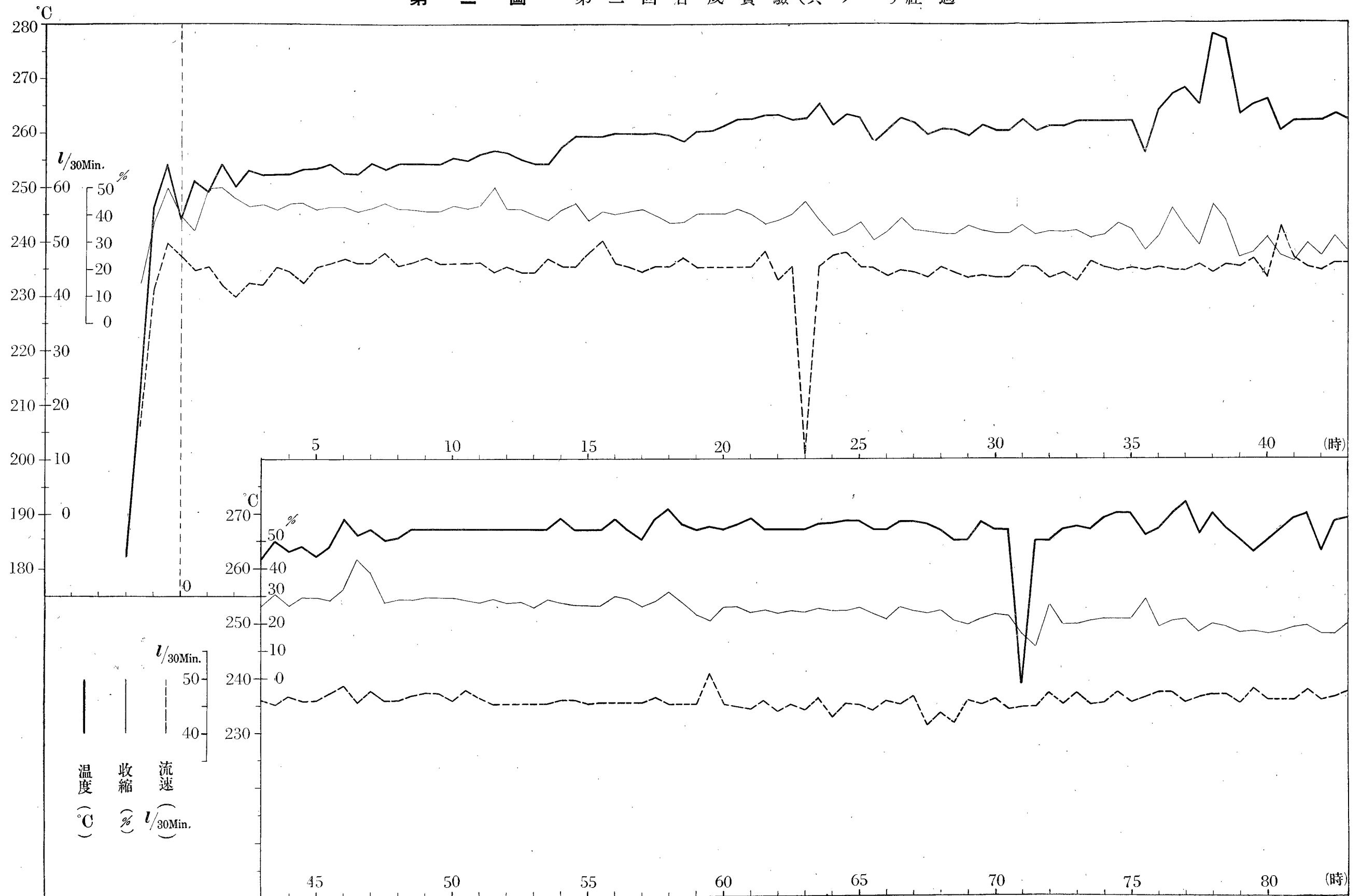
又本實驗に於ては實驗室の結果に比し燈油分の生成量に對する揮發油分の生成量が遙に多い事は注目すべきである。

實 驗 II (其一)

觸媒としては $\text{Fe} + 25\% \text{Cu} + 2\% \text{Mn} + 125\% \text{珪藻土} + 2\% \text{KOH}$ を錠劑として 0.95 l を使用し原料ガスは一酸化炭素 48.1%，水素 48.2%，窒素 3.7% ($\text{CO} : \text{H}_2 \cong 1 : 1$) なる組成のものを使用して前回同様な實驗を試みた。

この觸媒を實驗室で試験した結果（觸媒量 40 cc.）は第四表に示した如くであり最適反應溫度は略々 250°C 附近でありこの溫度に於てガス流速 3.9 l/時 即ち空間速度 97 では 37.9% のガス收縮率を示し 1 m^3 の原料ガスより 70 cc のガソリンを生成してゐる。生成ガソリンの沃素價は 117

第三圖 第二回合成實驗(其ノ一)經過



であつた。

第 四 表

小 規 模 實 験 結 果 (I.)

觸 媒 組 成 : Fe+25%Cu+2%Mn+125%珪藻土+2%KOH

觸 媒 量 : 約 40 cc

原料ガス組成 : CO 48.1%, H₂ 48.2%, N₂ 3.7% (CO : H₂ ≒ 1 : 1)

反 應 管 : ガラス製, 内徑 20mm

觸媒充填長 : 約 13 cm

ガ ス 流 速 (l/時)	ガ ス 間 隙 速 度	反 應 温 度 (°C)	反 應 時 間 (時)	ガ ス 收 縮 率 (%)	液 状 生 成 物 收 量 (cc/m ³)			ガソリン (燈+揮) 沃素價
					水	ガ ソ リ ン	計	
3.3	83	245	16	26.0	0	燈油分 32 揮發油分 26	58	
3.9	97	250	16	37.9	0	36 34	70	117
3.3	83	254	16	33.9	0	30 29	59	

本實驗に於る反應溫度, ガス收縮率, ガス流速等の經過を示せば第三圖の如くである。即ち最初反應溫度が 250°C に達した時 (實驗時間 0 時) にはガス流速 90 l/時にて約 40~50% のガス收縮率を示し小規模實驗の結果以上の高收縮率を與へたがこの收縮率は漸次減少する傾向があり 40% 以上の收縮率を與へる爲には反應溫度は漸次上昇せしむる必要があり實驗時間 15 時間に於ては反應溫度は 260°C に上昇せしめた。以後實驗時間 35 時間邊りまで反應溫度は 260°C を保たしめたがガス收縮率は益々減少の傾向を辿り略々 30% 程度を示すに至つた。斯くして 83 時間の合成を繼續したが 83 時間目には反應溫度は略々 270°C 附近迄上昇せしめたがガス收縮率は僅か 20% 程度を示すに過ぎなかつた。即ち實驗時間 83 時間の間に反應溫度は合成初期より約 20°C 上昇せしめたに拘らずガス收縮率は約 50% の低下率を示した。實驗時間 71 時間に於て溫度が低下して居るのは循環油の不足を補ふ爲新油を供給した爲である。ガス流速は略々 90 l/時 に一定して合成を行つたが實驗時間 23 時間に於て低下して居るのは反應ガス分析用資料の採取の爲である。

以上 83 時間の合成により生成物としては水 30cc, 燈油分 125cc, (内パラフィン分 45cc), 活性炭より回収して得たる揮發油分 275cc, ガソール約 35 l を得た。これを前回の實驗 (I) にならひ使用した原料ガスの單位容積當りの收得量に換算すれば第五表に示した如くである。

第 五 表

鐵製裝置に依る實驗結果 (I)

觸媒組成: Fe+25%Cu+2%Mn+125%珪藻土+2%KOH

觸媒量: 950cc

原料ガス組成: CO 48.1%, H₂ 48.2%, N₂ 3.7%

反應管: 鐵製, 内徑 25 mm

觸媒充填長: 約 54 cm

	實驗時間	反應時間 (時)	ガス流量 (l)	平均ガス流速 (l/時)	平均ガス空間速度	反應室溫度 (°C)	平均ガス收縮 (%)	液狀生成物收量 (cc/m ³)				ガソール生成量 (l/m ³)
								水	ガソリン	揮發油分	計	
1	0~83	83	7500	90	95	250~270	31.4	4	17	37	54	4.7
2	6~83	77	6980	91	96	252~270	30.5	4	18	39	57	5.0
3	10~83	73	6600	90	95	255~270	29.9	5	19	42	61	5.3

即ち反應爐の溫度が反應溫度 (約 250°C) に達してから實驗終了まで, 6 時間後より實驗終了まで及10時間後より實驗終了までに就て考察すれば何れも平均ガスの流速は 90 l/時 即ち空間速度約95でありガスの平均收縮は30~31%である. 又ガソリンの收量は略々60cc/m³ と考へられる. これを實驗室の結果 (第四表) と比較すればガス收縮率は約80%に相當しガソリン收量は85%程度に相當してゐる. 又少量ではあるが水を生成して居るがこれは觸媒中に含有されて居つたもの及還元反應によつて生成したものと考へられる.

次に以上の實驗中に行つた反應ガスの分析結果を示せば第六表の如くである.

第 六 表

原料ガス組成

CO 48.1%

H₂ 48.2% CO : H₂ ≒ 1 : 1

N₂ 3.7%

實驗時間	反應溫度 (°C)	ガス收縮 (%)	反應ガス組成 (%)					殘留ガス成分の原料ガスに對する %					CO:H ₂ 消費率
			CO ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂	
34.00~34.500	262	37.0	28.8	19.5	39.8	6.2	5.7	18.1	12.3	25.1	3.9	3.6	1:0.65
39.00~39.500	265	26.3	25.5	22.3	—	—	—	18.8	16.6	—	—	—	—
67.500~68.00	267	25.2	20.3	28.0	40.7	6.3	4.7	15.2	20.9	30.5	4.7	3.5	1:0.65

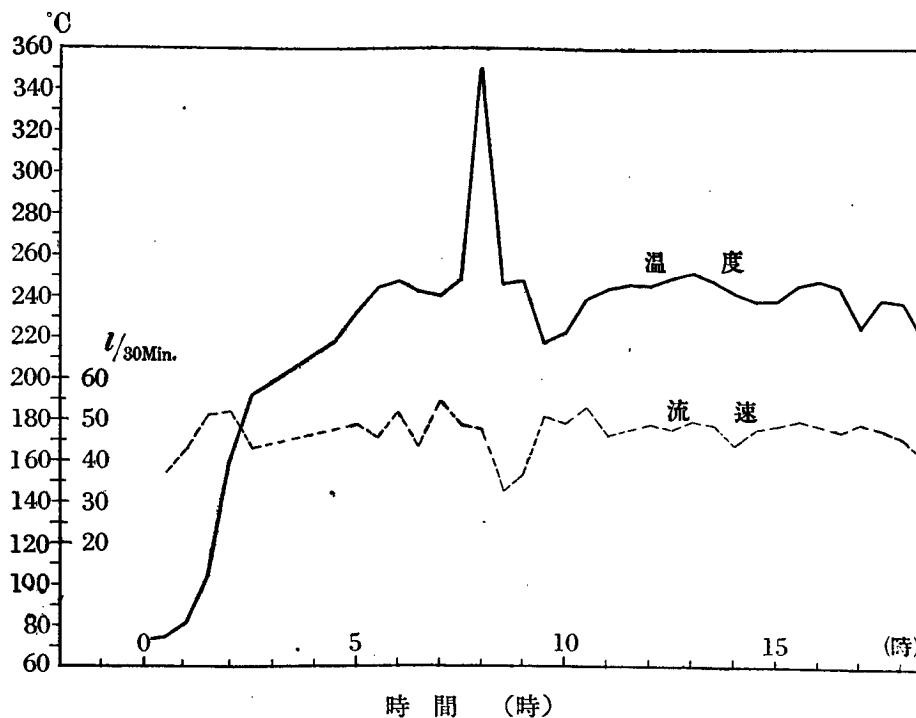
即ち實驗時間34~34.5時間, 39.0~39.5時間及 67.5~68時間の三回に亘つて反應ガスを採取し分析に供した. この表より明かなる如く實驗時間の延長と共に反應溫度は稍上昇して居るがガス收縮率及炭酸ガス生成量は減少して居る. 又一酸化炭素の反應率は時間と共に減少して居る. これは取りも直さず實驗時間と共に觸媒の活性が減退する事を示すものである. 一酸化炭素と水素の消費率は何れも 1:0.65 を示した.

實 驗 I (其二)

再生觸媒使用合成實驗

以上の實驗結果に依れば該觸媒の耐久性は實驗Iにて使用した觸媒に比し著しく低劣である事が判るが著者等は斯の如く一度活性を低下した觸媒を高温にて空氣により酸化する時に該觸媒の活性は再び増加し或る程度の再生が行はれる事を實驗室にて確認したから(未發表)この場合にも斯かる再生處理を行つた後再び合成實驗を行つた. 觸媒の再生處理は次の如くである. 即ち以上の實驗(其一)を終了したる後原料ガスを送入しつゝ循環油の加熱を中止し反應室の

第四圖 再 生 實 驗 經 過

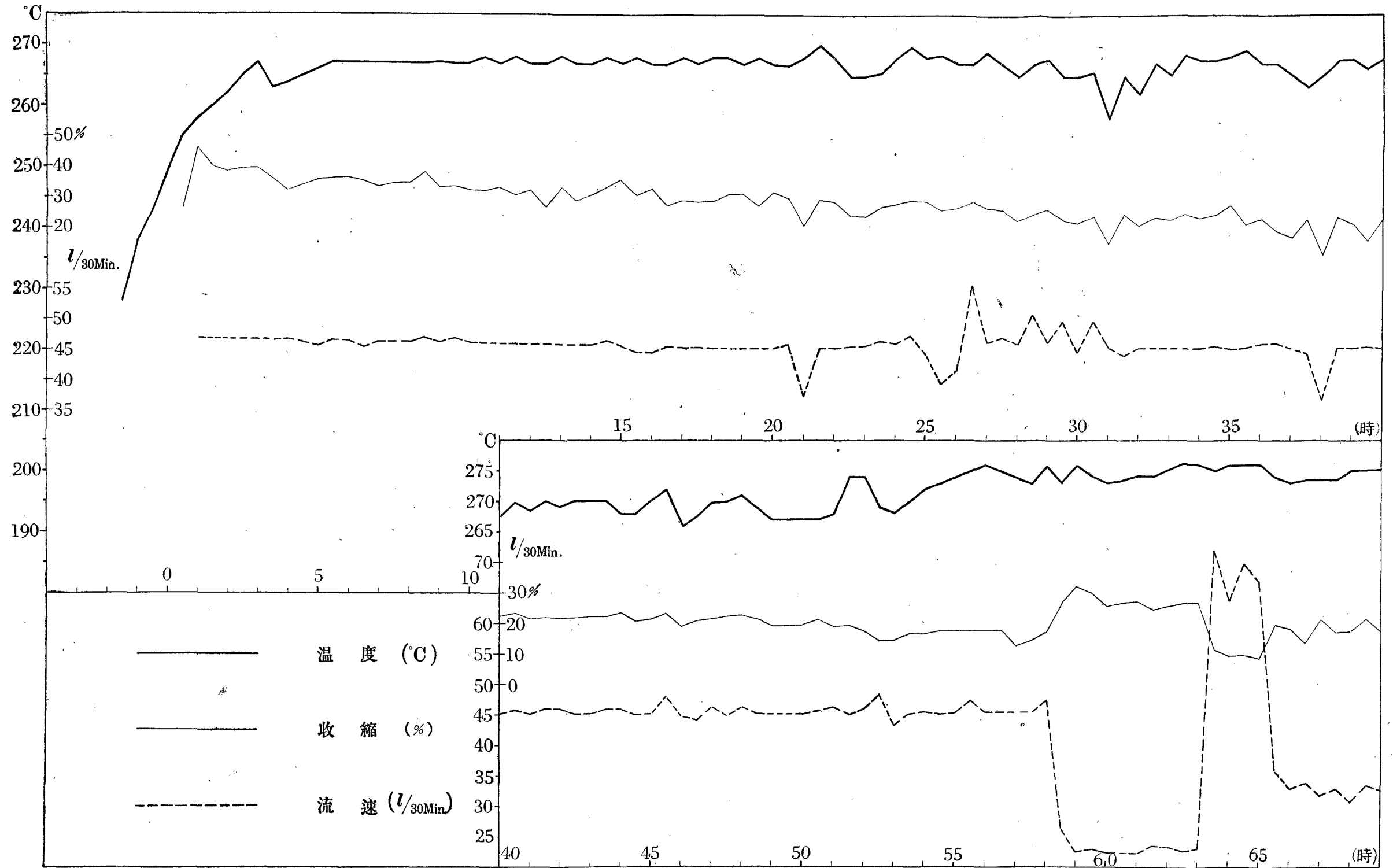


温度が約 80°C に低下した時(約5時間半を要した)原料ガスの送入を中止してその代りに反應室へ空氣を約5 l/時の流速にて流込み漸次空氣の流速を増加して約90 l/時とし反應室の温度も徐々に上昇せしめて約5時間にして $240\sim 250^{\circ}\text{C}$ 附近に達せしめこの温度にて約13時間空氣を通し觸媒の酸化を行つた。かくの如く酸化處理を行ふ時は觸媒表面に附着して居るパラフィン分の一部は溶出し或る程度觸媒の再生が行はれるものと考へられる。酸化再生實驗中に於ける空氣の流速並に反應室温度は第四圖に示した如くである。空氣酸化中は酸化熱の爲に觸媒の温度が急激に上昇する事があり反應室の温度には特に注意を拂つたが爐の温度が $240\sim 250^{\circ}\text{C}$ に達して後約2時間を経た時より反應室内の温度が急激に上昇し、直に循環油の加熱を中止したが反應室の温度は約 350°C 附近まで上昇した。(斯様に温度が急激に上昇した場合には循環油の加熱を中止するよりは導通空氣の流速を低下した方が効果的である)其後は温度の急激な上昇現象は認められなかつた。

斯くして再生を終了したる後反應室の温度を約 220°C 附近まで低下せしめ次で空氣の導通を中止し、再び原料ガスを通して合成を行つた。原料ガスは最初は約5 l/時の流速にて通し次第に流速を増加して前回實驗と同様90 l/時にて合成を行つた。實驗經過の詳細は第五圖に示した如くであり即ち最初 $250\sim 255^{\circ}\text{C}$ の温度に於てはガス收縮率は $28\sim 29\%$ 程度であつたが反應温度を 260°C 附近迄上昇せしめた時は 40% 以上のガス收縮率を示した。然しこのガス收縮率は漸次低下の傾向にあり約 40% 近くのガス收縮率を保持するには反應温度は次第に上昇せしむる必要があり實驗時間8時間後には反應温度は 267°C 迄上昇し以後反應温度を約 $267\sim 268^{\circ}\text{C}$ に一定して行つた結果實驗時間20時間ではガス收縮率は略々 30% に又30時間では $24\sim 25\%$ に、50時間では約 20% に減少した。次に反應室の温度を更に 275°C 附近まで上昇せしめたがガス收縮率は大した増加を示さなかつた。

次に實驗時間58時間より63時間迄5時間の間ガス流速を約45 l/時に低下して實驗を行つた。其の結果反應温度 275°C 附近にてガス收縮率は約 30% 附近まで増加した。次で實驗時間63~65時間の間に於てはガス流速を145 l/時として實驗した。その結果ガス收縮率は著しく低下して略々 10% を示すに過ぎなかつた。最後に實驗時間65~69時間に於てはガス流速を約65 l/時として實驗したがガス收縮率は 20% 前後であつた。以上の流速を變更して行つた實驗の詳細を集録すれば第七表の如くである。最初の二つは何れもガス流速90 l/時(空間速度95)であるが只反應ガスの採取の時間が異なるものであり即ち後者は觸媒の活性が減退して居る爲にガス收縮率も悪く一酸化炭素並に水素の消費率其他炭酸ガスの生成量等は減少して居る。

第五圖 第二回合成實驗(其ノ二)經過



第 七 表

ガ ス 流 速 の 影 響

原料ガス組成 CO 48.1%
 H₂ 48.2
 N₂ 3.7

實 験 時 間	反應爐 溫 度 (°C)	ガ ス 流 速 (l/時)	ガ ス 空 間 速 度 (%)	ガ ス 收 縮 (%)	反應ガス組成 (%)					殘留ガス成分の原料 ガスに対する(%)					CO 消費率	H ₂ 消費率	CO:H ₂ 消費率
					CO ₂	CO	H ₂	CnH 2n+2	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	CnH 2n+2	N ₂			
0~ 14.0	250~ 267	90	95	31.9	26.3	21.1	40.6	6.7	5.3	17.9	14.4	27.6	4.6	3.6	70.0	43.0	1:0.61
14.0~ 33.5	267~ 268	90	95	25.5	21.4	26.7	41.4	5.7	4.8	15.9	19.9	30.9	4.2	3.6	58.6	35.9	1:0.61
58.0~ 63.0	273~ 276	45	47	27.7	21.5	26.3	39.0	8.4	4.8	15.5	19.0	28.2	6.1	3.5	60.5	41.5	1:0.69
65.0~ 69.0	273~ 276	65	68	19.3	13.7	33.4	41.6	6.7	4.6	11.1	26.9	33.6	5.4	3.7	44.0	30.3	1:0.69

ガス收縮率は分析試料採取時の値を示す

次にガス流速 45 l/時 空間速度 47 の時は反應溫度も 273~276°C に上昇して居るがガス收縮率も 27.7% に増加し一酸化炭素及水素の消費率も稍増加して居る。最後にガス流速 65 l/時 (空間速度 68) の場合は 19.3% のガス收縮率を示し一酸化炭素及水素の消費量並に炭酸ガスの生成量は著しく減少して居る。

以上 69 時間に亘る合成實驗に於て反應生成物としては水は認められず、燈油分 55 cc (内パラフィン分 18 cc), 活性炭素より回収して得たる揮發油分 105 cc, ガソール 23.5 l を得た。これを原料ガス單位容積當りの收得量として計算すれば第八表の如くである。

第 八 表

鐵製裝置に依る實驗結果 (■)

	實 験 時 間	反 應 時 間 (時)	ガ 流 量 (l)	平均ガ ス流速 (l/時)	平均ガ ス空間 速度	反應室 溫 度 (°C)	平均ガ ス收縮 (%)	液 狀 生 成 物 收 量 cc/m ³				ガソール 生 成 量 (l/m ³)
								水	ガ ソ リ ン		計	
									燈油分	揮發油分		
1	0~ 69.00	69	6000	87	91	250~ 276	25.3	0	9	18	27	3.9
2	6.0~ 69.00	63	5470	87	91	267~ 276	24.3	0	10	19	29	4.3
3	10.0~ 69.00	59	5115	87	91	267~ 276	23.5	0	11	20	31	4.6
4	0~ 58.0	58	5240	90	95	250~ 276	26.4	0	11	20	31	4.5
5	6.0~ 58.0	52	4705	90	95	267~ 276	25.2	0	12	22	34	5.0
6	10.0~ 58.0	48	4345	90	95	267~ 276	24.4	0	13	24	37	5.4

即ち全實驗（流速を變化して行つた實驗も含む）に於て觸媒の還元に要する時間を6～10時間とすればガス收縮率は平均24%程度でありガソリン收量は略々30cc/m³となる。又最後の流速を變化して行つた實驗を除外して考察すればガス收縮率は平均25%程度となり、ガソリン收量は34～37cc/m³となる。

この結果を實驗Ⅱ（其の一）と比較すれば平均ガス收縮率に於ては約20%の減少率を示して居るがガソリン收量に於ては約40%の減少量を示して居る。然しながら以上の如き觸媒の酸化處理に依つて或る程度觸媒の再生が行はれて居る事は事實である。

以上鐵觸媒に依る實驗に於ては何れも反應室（觸媒）の溫度は反應室の外部を循環する油の溫度より約2～3°C 高くなつて居る。又實驗室にて行つた小規模實驗の結果と比較すればガソリン收量は何れも10～15%の減少率を示して居るがこれは溫度の調節が不都合であつた事及ガス流速に不同があつた事等に起因するものと考へられる。又何れの場合に於ても本實驗に於ては實驗室の場合より燈油分の生成量に比し揮發油分の生成量が著しく増加して居る事は注目すべきである。

合成ガソリンの蒸溜試験

以上の實驗Ⅱ（其の一）にて Fe+25%Cu+2%Mn+125%珪藻土+2%KOH 觸媒により合成したガソリン（燈油+分揮發油分）を Widmer 氏の精溜裝置を用ひ油浴加熱法に依り常壓

第 九 表

合 成 ガ ソ リ ン の 蒸 溜 試 験

合成條件	觸 媒 : Fe+25%Cu+2%Mn+125%珪藻土+2%KOH
	原料ガス : CO : H ₂ ≒ 1 : 1
	ガス流速 : 90 l/時 (ガス空間速度約95)
	合成時間 : 83 時間

第 一 回 蒸 溜 試 験 (試料250cc)

割分番号	溜出溫度(°C)	溜 出 量(vol%)
I	80°C迄	24.0
II	80～120°C	14.4
III	120～160°C	14.8
IV	160～200°C	11.6
V	200°C以上	28.0
	損 失	7.2

にて分溜試験を行つた。試料 250cc を分溜フラスコに採取し第一回の分溜により第九表の 5 劃分に分つた。續いて此の各劃分を順次第二回の分溜操作により劃温分溜を行ひ 10°C 劃分に分溜した。其の結果は第十表及第六圖に示した如くである。

第 十 表

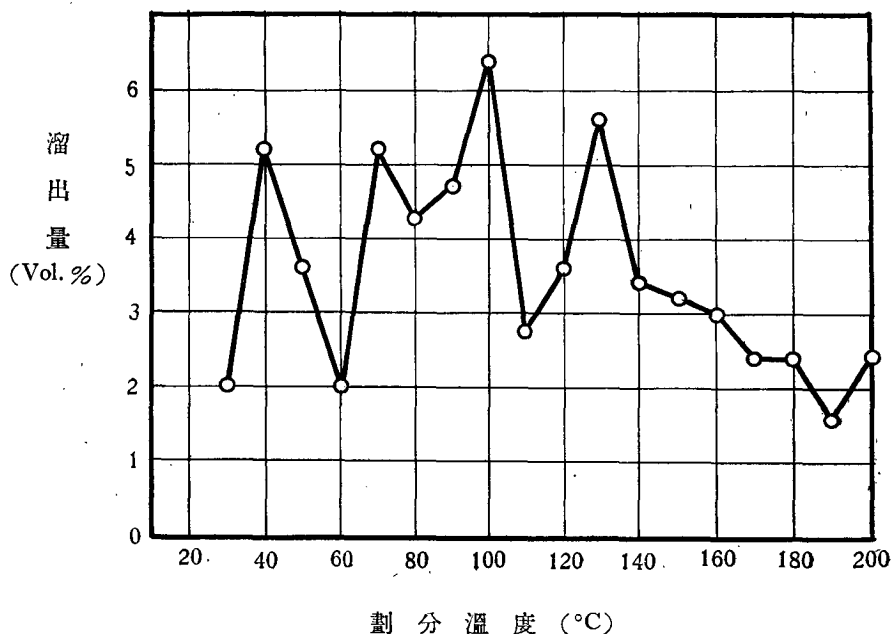
第 二 回 劃 分 蒸 溜

劃分番號	溜出溫度(°C)	溜出量(vol%)	全溜出量(vol%)
—	初 溜	20°C	
1	20~30	2.0	
2	30~40	5.2	7.2
3	40~50	3.6	10.8
4	50~60	2.0	12.8
5	60~70	5.2	18.0
6	70~80	4.3	22.3
7	80~90	4.8	27.1
8	90~100	6.4	33.5
9	100~110	2.8	36.3
10	110~120	3.6	39.9
11	120~130	5.6	45.5
12	130~140	3.4	48.9
13	140~150	3.2	52.1
14	150~160	3.0	55.1
15	160~170	2.4	57.5
16	170~180	2.4	59.9
17	180~190	1.6	61.5
18	190~200	2.4	63.9
	殘 油	24.8	88.7
	損 失	11.3	100.0

即ち本合成ガソリンは初溜温度は 20°C であり、 150°C 迄に52%を又 200°C 迄には約65%を溜出し、鐵觸媒に依り合成した本ガソリン中の揮發油分（沸點 220°C 以下）の含量は一般に Ni 或は Co 系の觸媒より合成したものに較べると稍少い様に推察されるが、これが果して觸媒性質の相違に基因するものか否かは甚だ疑問がある。試料は微黄色に着色して居り分溜に於ては $120\sim 130^{\circ}\text{C}$ 劃分以下は無色透明であるがそれ以上は微黄色に着色し沸點の上昇と共に着色度は漸次濃厚となつた。

又特に注目すべきは今まで Fischer 法に依つて實驗室的に合成したガソリンはかゝる分溜試験を行ふ時は非常に優れた精溜結果を示し主として直鎖狀脂肪族炭化水素に相當する溜分に於て著しい溜出量を示すものであつたのに拘らず本合成ガソリンの場合は第六圖より明かな如く

第 六 圖



$30\sim 40^{\circ}\text{C}$ (C_5 溜分), $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ (C_6 溜分), $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ (C_7 溜分) 及 $120\sim 130^{\circ}\text{C}$ (C_8 溜分) の4劃分に於て稍著しい溜出量を示して居るが從來の如き明確な差違は認められなかつた。これが觸媒の性質によるものであるか或は又大規模装置に依り合成した場合に得られる結果であるかは今後の研究に俟つべきであらう。

結 論

1. 1時間 100 l の原料ガスを処理するガソリン合成第一期試験装置に依り前報(第一回報告)に引續き鐵を主成分とする觸媒を使用して實驗を行つた。
2. 使用した觸媒は $\text{Fe}+25\%\text{Cu}+125\%\text{珪藻土}+3\%\text{K}_2\text{CO}_3$ 及び $\text{Fe}+25\%\text{Cu}+2\%\text{Mn}+125\%\text{珪藻土}+2\%\text{KOH}$ の二種であり何れも實驗室装置 (1時間4 l の原料ガスを處理する) に依つて得られた結果の 85~90% に相當するガソリン收量を與へたが後者の觸媒は其の耐久性が前者に比し著しく劣等である事を認めた。これは活性促進劑として添加したアルカリの性質に依つて相違するものゝ如く即ち K_2CO_3 は KOH に比し耐久性大なる促進劑と考へられる。
3. 鐵觸媒の最適反應溫度は略々 250°C 附近であるが觸媒の活性は合成時間と共に漸次減退し最適反應溫度は漸次高溫部に移動する。
4. 長時間の使用により活性を低下した觸媒は高溫 (250°C 附近) にて空氣を通し酸化を行はしむる事により或る程度の再生は行はれるが元の活性は回復し得ない事を認めた。
5. 鐵觸媒に依り合成したガソリンの蒸溜試験を行ひ合成ガソリン中の揮發油分 (沸點 220°C 以下) 含量は約65%であつた。

附 記: 本研究は裝置の設計は兒玉信次郎, 藤田環が, 裝置の建設は平尾説市, 湯淺幸雄, 白石博, 水谷内剛が, 觸媒の製造は村田義夫, 牧野正三が, 合成試験は村田義夫, 牧野正三, 窪田壽, 片山巖, 小出公, 山本貢の諸氏が主として擔當され其他多數の本試験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た。茲に記して感謝の意を表す。(昭和十三年九月)