

ガソリン合成中間工業試験 第五回報告 鐵觸媒による試験 (第二報)

喜 多 研 究 室

工學博士 兒 玉 信 次 郎

理 學 士 田 原 秀 一

工 學 士 舟 阪 渡

橋 本 義 一 郎

村 田 義 夫

緒 言

鐵觸媒に就てはフィツシャー氏が研究の初期に於て廣く研究したが、何れもその活性は劣弱であり、原料ガス 1 m³ より最高 50 cc のガソリンを得たに過ぎなかつた。其後フランス及印度で研究されたが現在のニツケル系、コバルト系、或はニツケルーコバルト系觸媒に比較すると、其の活性は約 $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ 程度であり、一般の注意を惹かなかつた。しかし鐵を主體とした觸媒は非常に低廉に得られ、原料も國產品のみで間に合ふこと、製造法にも別に困難な點は無く原料ガスとしては水性ガスより硫黄化合物を充分に除去するだけでそのまゝ（水素を過剰にする必要なく）使用し得られ、又生成したガソリンは多量のオレフィン系炭化水素を含有し、其オクタン價は相當高いと想像される事等の幾多の特點があり工業的に重要視する價值が多分にあるものと思はれる。斯かる見地から鐵觸媒に就て再検討を加へる必要を痛切に感じ、2 年程前より鐵觸媒に關する研究を開始し今日に到つてゐる。即ち鐵觸媒の調製法として種々の研究の結果、擔體として珪藻土を使用し、硝酸鹽溶液より沈澱法により調製し、少量のアルカリを添加し、又高溫での水素還元處理を廢止して、從來の成績を遙に凌駕する事が出来、Fe + 25% Cu + 125% 珪藻土 + 2% K₂CO₃ 觸媒により 78cc/m³ の合成油が得られた。亞で鐵觸媒の活性促進劑に就て多數の實驗を行ひ、以上の觸媒に 2% の Mn を添加したものにより 88cc/m³ の合成油を得た。斯様な系統の觸媒 (Fe + 25% Cu + 125% 珪藻土 + 3% K₂CO₃ 及 Fe + 25% Cu + 2% Mn + 125% 珪藻土 + 2% KOH) を用ひ、昭和 13 年 3 月頃 1 時間 100 l の原料ガスを處理する合成爐⁽¹⁾にて試験し、その結果を第 3 報として發表した。即ちこの場合は實驗室の装

置(1時間に4lの原料ガスを処理する)による結果の85~90%に達する合成油収量が得られたが、觸媒の耐久性はコバルト觸媒のそれに比し著しく劣る事が認められた。又活性の衰へた鐵觸媒はコバルト觸媒に於ける如く空氣による緩慢な酸化によつては充分その活性は回復されない事も認められた。第3報發表後も尙鐵觸媒の活性促進劑に關する研究が進められ上記の如く2%のMnを添加したものに更に3%の Al_2O_3 を添加すると94cc/m³のガソリンが合成された。又最近は硼酸或は其の鹽類が鐵觸媒の活性を著しく増加する事を發見し、Fe+25%Cu+2%Mn+125%珪藻土+20% H_3BO_3 +3%KOH觸媒により120cc/m³も合成され、將にコバルト觸媒の約85%に達する成績を得るに至つた(この活性の大な觸媒は本實驗の開始直前に發見されたのである)。斯様な鐵觸媒研究の發展の跡を顧ると第1表に示す様である。

第1表 鐵觸媒の改良の經過

觸 媒 組 成	ガス收縮 %	合成油収量 cc/m ³	合成油 沃素價
Fe+25%Cu+125%珪藻土+2% K_2CO_3	39.0	78	131.4
Fe+25%Cu+2%Mn+125%珪藻土+2% K_2CO_3	41.9	88	132.0
Fe+25%Cu+2%Mn+3% Al_2O_3 +125%珪藻土+2% K_2CO_3	39.7	94	131.0
Fe+25%Cu+2%Mn+20% H_3BO_3 +125%珪藻土+3%KOH	47.4	120	98.2

注意 何れも實驗室に於て調製、試験された結果である。

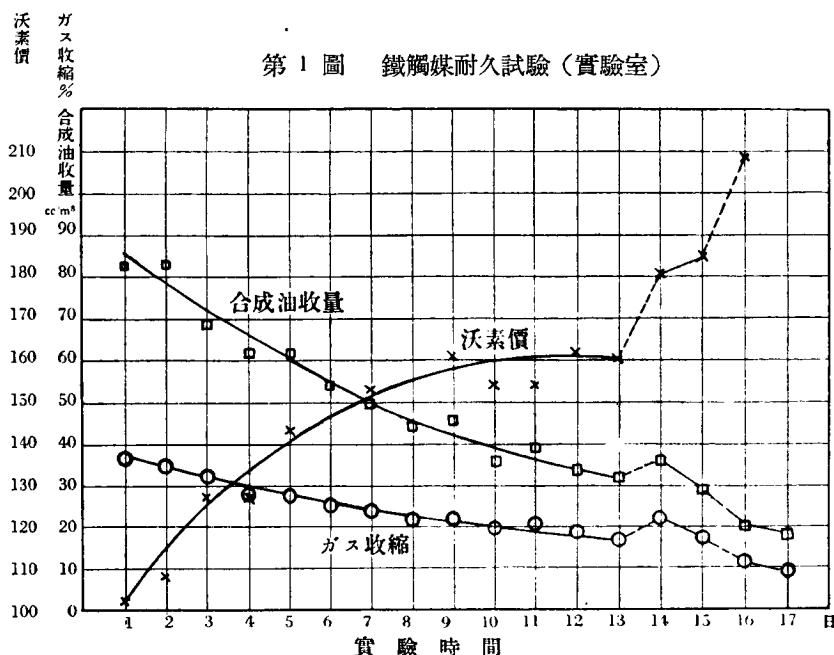
しかし斯様に活性の相當大となつた鐵觸媒によつても尙觸媒の耐久性は餘り大では無く、第2表に示した如く本試験工場で大規模に製造された鐵觸媒(タブレット)を17日間に亘り實驗室にて純粹な原料ガスを用ひ連續試験をなした結果10日にして合成油収量は最初(最高)の約半分になつてしまふ。即ち第1日は收縮36.5%, 合成油収量83cc/m³であるが、次第に活性を低下し10日目にはガス收縮率19.5%, 合成油収量36cc/m³にて觸媒の活性は約半分に減少してゐる。更に後に反應溫度を高めたが餘り活性は回復出来なかつた。之等の結果を第2表及第1圖に示す。

第2表 觸媒耐久試験

實驗條件	觸 媒	Fe+25%Cu+2%Mn+20% H_3BO_3 +125%珪藻土+3% K_2CO_3 +80% $CaCO_3$ 本試験工場製, タブレット觸媒																
		3.4~4.1 l/hr. (ガス空間速度 約100)																
		CO : H_2 ≒ 1 : 1 (純粹の混合ガス)																
反應溫度	日	254°C												264°C		270°C		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
ガス收縮%		36.5	34.8	32.0	27.3	27.2	25.0	23.7	21.5	21.7	19.5	20.5	18.2	16.7	22.0	17.0	16.2	14.0
合成油収量cc/m ³		83	83	69	62	62	54	50	44	46	36	39	34	32	36	29	25	23
合成油沃素價		102	108	127	127	143	—	153	144	161	154	153	162	160	181	185	208	—

注意 本試験工場製のタブレット觸媒を用ひ實驗室で試験せるもの

第 1 圖 鐵觸媒耐久試験（實驗室）



前述の如く鐵觸媒により合成された合成ガソリンはオレフィン系炭化水素を多量に含有し、そのオクタン價も相當大であると想像されるので、原料ガスの処理量毎時 3m³ の容量を有する合成爐 No.7 により大量の合成油を製造し、ガソリンの性能を試験すると共に鐵觸媒を大規模に使用する場合の合成状況を考察し、且つそれをコバルト觸媒の場合と比較せんとして本實驗を行つたのである。本報はかかる實驗結果の一部即ち合成試験に關する報告である。

本實驗は本合成石油試験工場に於ける大規模實驗の第13回に當るもので、昭和14年2月25日に開始し、同年3月6日まで連續10日間に亘り行はれたものであり、この間實驗は極めて順調に進行し、後述の如く豫期以上の好成績を収めたのである。

實 驗 之 部

觸 媒

本實驗に使用した鐵觸媒の組成は第3表 A に記した如く鐵-銅-マンガン-珪藻土-炭酸加里-硼酸系の觸媒で、鐵の原料には電解鐵を硝酸に溶解して用ひ、銅及マンガンの原料には夫々の硝酸鹽を用ひ、試験工場に於て大規模に調製、成型されたものである。三種の觸媒を製造して全量を30 l になる如く混合した。各々の觸媒の活性及混合量は第3表B に示した如くであつて、夫々の活性及混合量より平均活性を求めると合成油の収量は 87 cc/m³ となつた。而して斯様な觸媒の耐久性は第2表に示した所である。觸媒の活性試験及耐久試験は何れも實驗室に於ける合成装置（毎時 4 l の原料ガスを處理する）で純粹の $\text{CO}:\text{H}_2 \cong 1:1$ のガスを用ひ、反應條件を工場に於けるそれと略等しくして爲したものである。

第3表 觸媒の組成及活性

A) 觸媒の組成									
番 號	觸 媒 の 組 成								
Fe No. 1	Fe+25%Cu+2%Mn+125%珪藻土+20% H_3BO_3 +80% $CaCO_3$ +3% K_2CO_3								
Fe No. 2	同 上								
Fe No. 3	Fe+25%Cu+2%Mn+125%珪藻土+2.8% K_2CO_3 +20% H_3BO_3								
B) 觸媒の活性									
番 號	反應溫度	合成時間	ガス流速	ガス收縮	合成油收量cc/m ³			合成油 沃素價	觸 媒 混合量
	°C	hr.	l/hr.	%	燈 油	揮發油	合 計		
Fe No. 1	254	16	3.6	39.0	53	33	86	104	11l
Fe No. 2	254	16	3.5	41.9	49	41	90	98.5	16l
Fe No. 3	254	17.5	4.1	35.6	42	35	77	88.0	3l
平 均	254	—	—	40.2	50	37	87	99.4	合計30l

注意 何れも試験工場製のタブレット觸媒を實驗室で試験せるもの、 $CO:H_2 \cong 1:1$
ガス空間速度 約100

合 成 爐

管内に觸媒を収めその周囲を加熱油を以て加熱する方式の鐵製合成爐で、ガス處理量毎時3 m³の容量を有し、觸媒の裝入量は約30lである。この合成爐 (No. 7) の概略は第2圖に示した如くであり、ガスは或る程度豫熱されるようになってゐる。加熱用の油としては引火點の高いShell Lubricant No. 4 を用ひた。

原料ガス

從來報告したのと同様に大阪瓦斯株式會社製の硫黄分の少いガスワークスを使用して製造した水性ガスを原料ガスとして用ひた。鐵觸媒に對する最適ガス組成は $CO:H_2 \cong 1:1$ で、水性ガスより硫黄化合物を除去しただけで用ひた。即ち水性ガスより、先づサイロックス法で、亞で水酸化鐵法 (乾式法) で完全に硫化水素を除去し、從來報告したのと同じ有機硫黄固定劑 (ルツクスマス-水酸化銅-苛性ソーダ) により有機硫黄化合物を除去して合成用ガスとした。ガス分析も従前通りオルザット式ガス分析裝置に改良を加へたものを使用した。使用した原料ガス (水性ガス) のガス組成及硫黄含量を第4表Aに示す。

第4表 A. 原料水性ガスのガス組成及硫黄含量

日	ガ ス 組 成 vol.-%						硫黄含量 gS/100m ³	
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	全硫黄	有機硫黄
第1日~第6日	3.6	0.0	43.3	47.8	1.1	4.2	30.0	18.2
第6日~第8日	1.0	0.1	44.3	45.9	1.6	7.1	24.6	15.8

第4表 B. ガス組成の變化

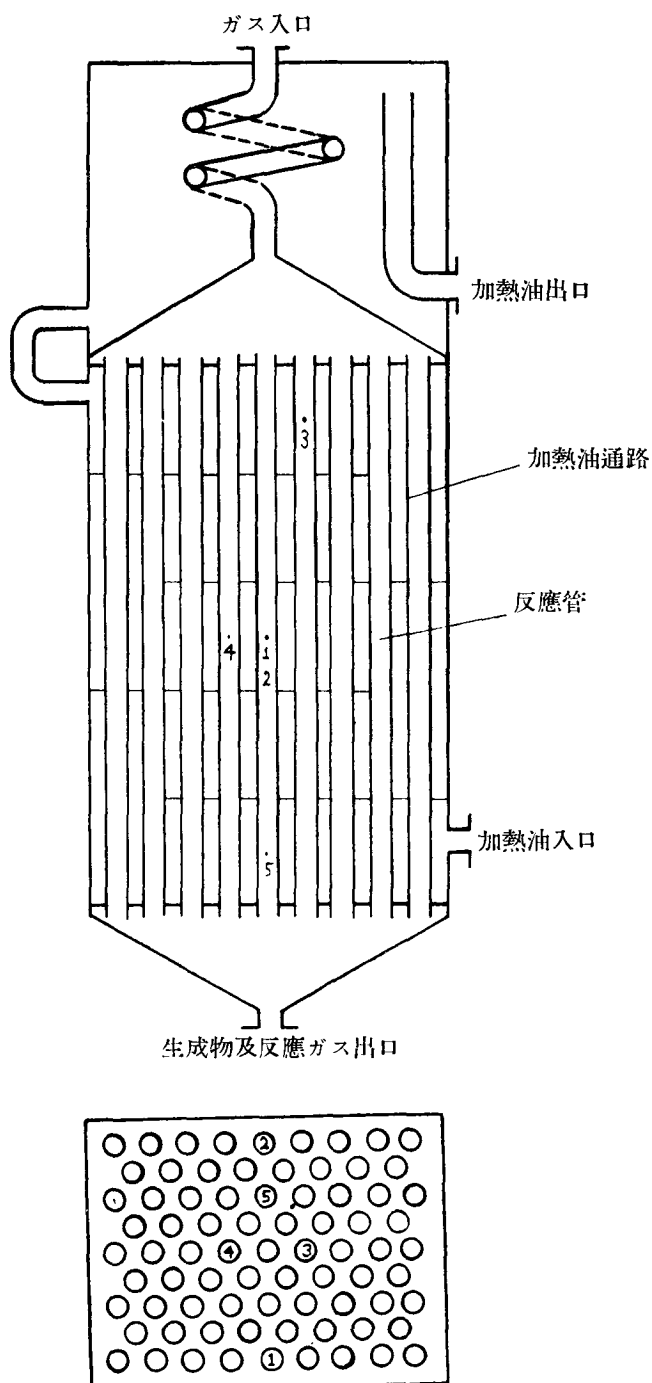
日	實 時	驗 間	ガスの 種 類	ガスの組成 vol.-%							ガス收縮 %	消 費 率 CO:H ₂	有効ガス 含量 %
				CO ₂	CmHn	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂			
第1日	{	2月27日	合成用	4.0	—	0.0	40.2	45.5	1.6	8.7	27.7	1:0.55	80.4
		午前0時	反 應	24.4	0.8	0.0	17.4	41.7	5.0	10.7			
		26時	残 留	17.6 (13.6)	0.6	0.0	12.6	30.2	3.6 (2.0)	7.7			
第2日	{	2月28日	合成用	2.7	—	0.0	42.4	46.7	0.6	7.6	30.7	1:0.66	84.8
		午前6時	反 應	24.8	0.4	0.0	17.2	38.4	7.8	11.4			
		56時	残 留	17.2 (14.5)	0.3	0.0	11.9	26.6	5.4 (4.8)	7.9			
第3日	{	3月1日	合成用	3.4	—	0.0	41.3	46.2	1.6	7.5	30.0	1:0.65	82.6
		午前4時	反 應	22.7	0.3	0.0	20.0	41.3	4.9	10.8			
		78時	残 留	15.9 (12.5)	0.2	0.0	14.0	28.9	3.4 (1.8)	7.6			
第4日	{	3月2日	合成用	3.6	—	0.0	40.0	45.7	2.2	8.5	29.2	1:0.72	80.0
		午後0時	反 應	24.2	0.4	0.0	17.8	36.6	9.4	11.6			
		110時	残 留	17.1 (13.5)	0.3	0.0	12.6	25.9	6.7 (4.5)	8.2			
第5日	{	3月3日	合成用	5.4	—	0.0	38.8	44.7	2.8	8.3	25.0	1:0.56	77.6
		午前5時	反 應	24.8	1.2	0.0	17.8	40.5	4.5	11.2			
		127時	残 留	18.6 (13.2)	0.9	0.0	13.3	30.4	3.4 (0.6)	8.4			
第6日	{	3月4日	合成用	4.4	—	0.0	39.2	44.4	4.0	8.0	28.9	1:0.60	78.4
		午前1時	反 應	25.5	0.3	0.0	16.4	39.4	6.9	11.5			
		147時	残 留	18.1 (13.7)	0.2	0.0	11.7	28.0	4.9 (0.9)	8.2			
第7日	{	3月5日	合成用	3.0	—	0.0	41.1	45.8	2.8	7.3	28.0	1:0.61	82.2
		午前8時	反 應	21.0	0.7	0.0	20.3	41.2	7.2	9.6			
		178時	残 留	15.1 (12.1)	0.5	0.0	14.6	29.7	5.2 (2.4)	6.9			
第8日	{	3日6日	合成用	3.2	—	0.0	40.2	45.3	3.4	7.9	21.0	1:0.67	80.4
		午後1時	反 應	17.7	0.7	0.0	25.9	40.6	6.7	8.4			
		207時	残 留	14.0 (10.8)	0.5	0.0	20.5	32.1	5.3 (1.9)	6.6			

注 意 残留とあるのは反応ガス組成の原料ガス組成に対する%を示す
重炭化水素 (CmHn) は濃硫酸を用ひて定量した値である。

實驗裝置及實驗操作

本實驗では新しく製作された合成爐 No. 7 を用ひた點と、原料ガスとして CO:H₂ ≒ 1:1 の水性ガスを用ひた爲に、從來行つた電解水素の補給を爲さなかつた點との二點を除いては水

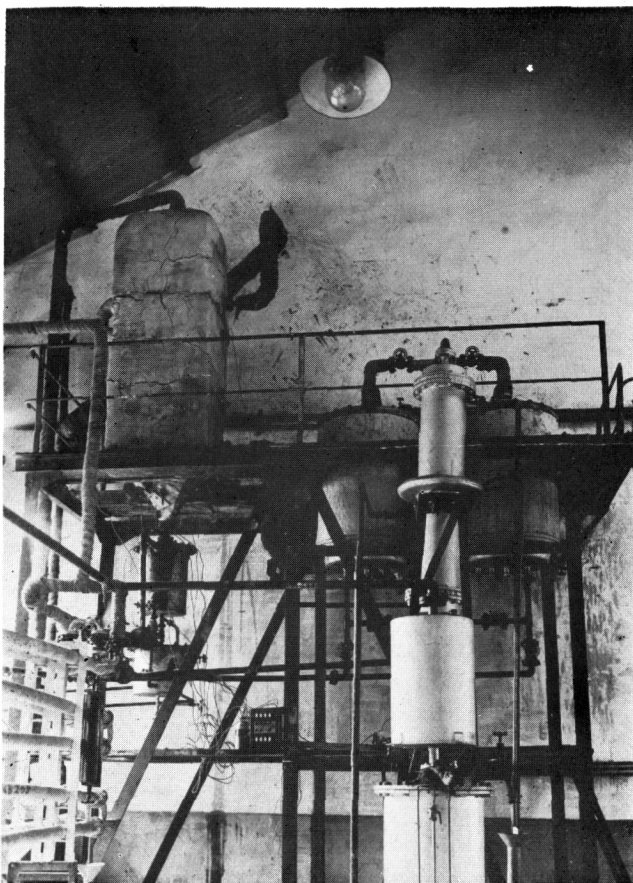
第 2 圖 合成爐(No. 7)の概略及溫度測定位置



性ガスの發生，ガスの精製，合成，油分の收得等に關する裝置及操作は全く從來の報告（第二回報告⁽²⁾）に記載したのと同様である。

尙一般の反應條件を示すと次の様である。鐵觸媒の最適反應溫度は $250\sim 260^{\circ}\text{C}$ であり，コバルト觸媒のそれが $200\sim 220^{\circ}\text{C}$ であるよりも高い ガス流速は $3\text{m}^3/\text{hr.}$ ，觸媒量は 30l を用ひた。即ちガス空間速度は約 100 である。

合成裝置の一部を下に示す。



實驗の經過，結果及其の考察

ホルダーに貯藏された水性ガスを先づサイロックス法により，次に水酸化鐵法（乾式法）により硫化水素を完全に除去し，これを 200°C 前後に加熱された間接加熱式有機硫黄除去爐に通した。有機硫黄固定劑は前回の實驗（第 $8\sim 11$ 回實驗，第 4 回報告⁽³⁾）より連續して使用したのであつて，ルックスマスに對して夫々 $10\text{wt}\%$ の水酸化銅と苛性ソーダを添加したものを約 300l 用ひた。これによつて有機硫黄化合物をその中に固定し，高度に精製されたガスは $0.4\sim 0.25\text{gS}/100\text{m}^3$ 程度の硫黄を含むに過ぎず，これを合成用に供したのである。合成用ガスの組成

第5表 有機硫黄除去状況

日	月	日	時刻	實 時 間	有機硫黄固定剤及合成用觸媒温度°C					全硫黄含量 gS/100m ³	
					1	2	3	4	5	合成用ガス	反應ガス
第3日	2月28日	"	午後1時~午後4時	63~66	216	202	200	200	—	0.38	0.43
			午後1時~午後10時	63~72	251	250	253	249	243		
第5日	3月2日	"	午後2時~午後10時	112~120	210	194	194	196	—	0.25	0.28
			午後3時~午後11時	113~121	250	252	254	252	248		
第5日 第6日	3月3日	"	午前9時~午後7時	131~141	210	194	192	194	—	0.39	0.38
			午前10時~午後7時	132~141	252	254	255	254	250		
第6日 第7日	3月4日	"	午前11時~午後8時	157~166	208	194	192	193	—	0.30	0.34
			午前10時~午後7時	156~165	254	255	257	256	253		
第8日	3月5日 ~6日	"	午後8時~午前8時	190~202	219	210	200	200	—	0.25	0.28
			"	"	259	259	260	260	257		

注 意 各上段は有機硫黄分の除去に関するもの(合成用ガス).
 各下段は反應ガスに関するもの(活性炭通過前).
 有機硫黄固定剤の温度1. 2. 3. 4 は除去爐に於ける測定箇所で燃焼ガスの入口に近きものの順である.
 合成用觸媒温度1. 2. 3. 4. 5 は第2圖に圖示した點の温度である. 温度は何れもその實驗時間中の平均温度である.

を第4表Bに, 有機硫黄除去爐の状況及合成用ガス中の硫黄含量を第5表に示した.

斯の如く高度に精製された合成用ガスを流速 3m³/hr. にて合成爐に通じつゝ次第に觸媒の温度を高めた. この温度が 230°C 程度になつた時, 反應管のガス入口部分の觸媒温度は急に劇しく上昇し, 加熱油の温度よりも約 40°C も高くなる事があつた. 第3報の 100 l の装置に於ては斯の如き現象は認められず, 觸媒層と油の温度に大きな差は無かつた. これはこの部分で急激に合成反應が起り出したものと考へられるが, この現象は本装置ではガスが若干豫熱される様になつてゐる爲であるか, 或は他の原因によるものかは不明である. 加熱油の温度を適當に調節して, 暫時の後觸媒温度は略均一になつた. しかし合成の初期には反應管の前半の温度が比較的高く, 其處で主として合成反應が起つてゐる事が認められ, 其の後實驗が進むにつれ, 觸媒の温度の最高部分は次第にガス出口の方に移動し, 中期には略中央が最高となり後期には全體が略均一の温度を示した. この觸媒の温度分布状況は觸媒の活性保持状態を判斷する一つの指標となり得る事を認めた. 之等の觸媒の温度分布状況を合成の各時期に別ち第6表に示した.

第6表 反應管内の溫度分布

測定時期 (實驗時間)	反應管 の位置	反應管内の溫度測定點(上よりの距離 cm.)										
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
合成初期 (第1日目) 21時	3	253	256	257	257	256	253	250	246	244	237	223
	4	—	247	250	252	253	250	247	244	242	237	224
	5	252	255	255	255	253	249	247	244	242	236	223
合成中期 (第5日目) 136時	3	251	252	253	253	253	253	252	251	250	246	213
	4	—	248	250	250	252	251	251	250	248	240	200
	5	—	252	253	253	252	252	251	250	249	244	211
合成後期 (第8日目) 196時	3	257	258	259	259.5	259.5	259.5	259	259	258.5	257	230
	4	—	256	257	258	258.5	259	259	258.5	258	257	236
	5	—	258	259	259	259.5	259	259	258.5	258	255	229

注 意 反應管の位置3. 4. 5 は第2圖参照のこと。

第7表 合成爐加熱狀況, 反應溫度及合成狀況一覽

日	月	日	時 間	實驗 時間	加熱油溫度°C		反應管內觸媒溫度°C					ガ 流 速 m³/hr.	ガ 收 縮 %
					入口	出口	1	2	3	4	5		
—	2月	26日	午後0時	14	238	233	248	250	255	238	234	3.0	26.0
第1日	{	27日	午前0時	26	237	235	258	259	262	244	238	2.8	27.7
		27日	午後0時	38	235.5	235.5	255	255	257	241	242	4.0	27.4
第2日	{	28日	午前0時	50	237	237	250	250	252	248	242	3.0	32.1
		28日	午後0時	62	238	238	250	250	251	248	243	3.2	31.8
第3日	{	3月 1日	午前0時	74	240	240	250	250	253	250	244	2.8	32.1
		1日	午後0時	86	242	242	253	253	255	256	247	2.8	32.7
第4日	{	2日	午前0時	98	246	246	258	256	260	258	252	3.1	31.5
		2日	午後0時	110	244	244	248	252	254	254	250	3.1	29.6
第5日	{	3日	午前0時	122	246	244	251	253	255	254	250	2.7	27.3
		3日	午後0時	134	246	244	250	252	254	254	250	3.7	22.3
第6日	{	4日	午前0時	146	246	245	252	254	255	254	252	2.5	30.5
		4日	午後0時	158	248	248	253	254	256	255	253	3.1	26.7
第7日	{	5日	午前0時	170	252	251	255	255	257	256	254	2.8	27.5
		5日	午後0時	182	254	254	258	259	260	259	258	2.9	25.6
第8日	{	6日	午前0時	194	254	254	259	259	259	259	257	5.6	14.6
		6日	午後0時	206	254	254	259	255	259	259	256	2.9	20.5

注 意 反應管内溫度測定箇所1. 2. 3. 4. 5 は第2圖を参照されたし。

觸媒が漸時均一に加熱され $235 \sim 260^{\circ}\text{C}$ になつた時、ガス收縮率は $25 \sim 32\%$ を示し、更に實驗が進むにつれ觸媒の加熱状態は漸時均一となり、この最高及最低温度の差が $15 \sim 5^{\circ}\text{C}$ となり、全體に亘り最適反應温度となつた結果、ガス收縮率は上昇し 32% 前後を示し、合成用ガス中の有効ガス含量 ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) が約 80% ある事を考慮に入れると極めて満足すべき結果が得られた。第5日目に到りガス收縮率は若干下り觸媒の疲勞が認められて來たが、反應温度を次第に少しづつ高める事により 27% 前後のガス收縮率を第7日目まで保持する事が出來た。

本實驗中時々ガス流速を $3\text{m}^3/\text{hr.}$ より大にしてみたが、これより少しでも大にすると觸媒が疲勞してゐない場合は些程の影響は無かつたが、觸媒の疲勞につれガス收縮率は著しく低下する事が認められ、第8日目にはガス流速を $6\text{m}^3/\text{hr.}$ 程度にしたが、ガス收縮率は 15% 程度となり、流速を元にもどすと再び 20% 程度まで上昇した。これと逆にガス流速を之より小にするとガス收縮率は増大した。

合成爐の加熱状況、觸媒の温度 (反應温度)、ガス流速及ガス收縮率の代表的の値を第7表に纏めて示した。これにより上記の事を明に爲し得ると思ふ。

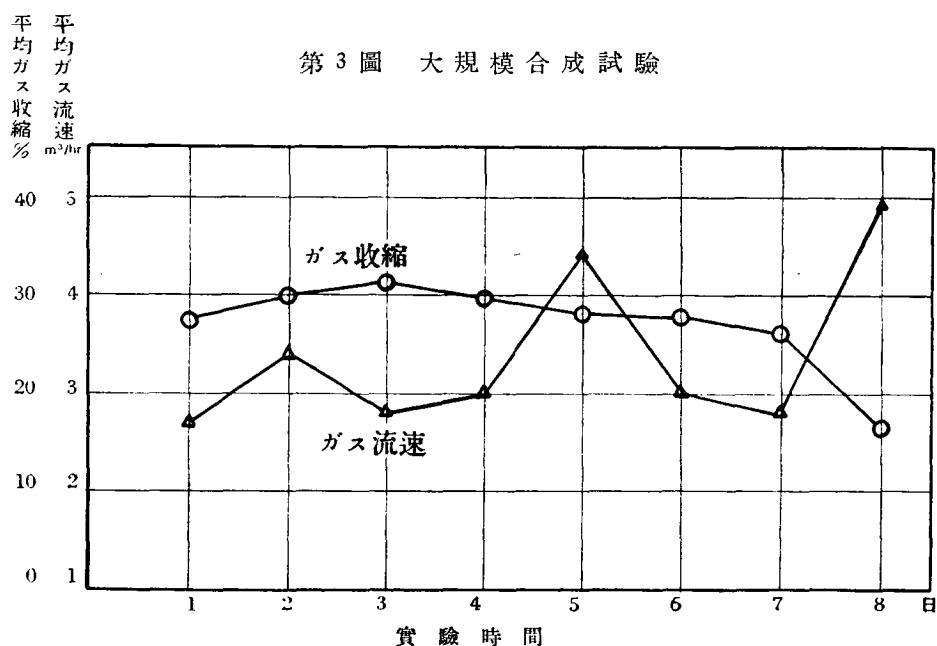
全實驗を通じての合成成績を第8表及第3圖に示す。即ち反應爐の直下で 5.5l のパラフィン分が得られ、水冷却器で凝縮して得られた燈油分は 11.8l 、活性炭に吸着された揮發油分は 27.6l であり、合成油總計は 44.9l であつた。尚水も若干得られた。

これに對しガス通過量は觸媒の還元が大體終つたと考へられる點より起算して 641.2m^3 (温度及壓力の補正なし) に及び、全體として $70\text{cc}/\text{m}^3$ の合成油を得た事になる。これは合成用ガスの有効ガス含量の約 81% より計算すると實に $86\text{cc}/\text{m}^3$ となる。尚ガスの平均温度を 10°C と假定するとガス通過量は 618.5m^3 となり、 $73\text{cc}/\text{m}^3$ の合成油收量となる。これを有効ガス含量の 81% より計算すると $90\text{cc}/\text{m}^3$ となる。又之等の値は全實驗に亘つて居り、最適反應條件下で行はれたものばかりでは無い事に注意しなければならない。一方この合成試験に用ひた觸媒の平均活性は第3表Bに示した如く $87\text{cc}/\text{m}^3$ (ガス量には温度及壓力の補正を加へた) であり、斯の如く水性ガスを使用して大規模に實驗したに拘らず實驗室に於ける試験 (毎時 4l のガスを處理する) 結果より少し優れた成績が得られたのである。尚本實驗を通じての最高收量を有効ガス含量より換算した値は約 $100\text{cc}/\text{m}^3$ に及び實驗室に於ける成績より遙によい。斯くして安價な鐵觸媒により工業的にも極めて有利にガソリンを合成し得る事が明となつた。

第8表 合 成 試 験 成 績

日	實 驗 時 間	反應溫度 °C	平均ガス 收縮率%	平均ガス 流 速 m ³ /hr	合 成 油 收 量 l				水收 量 l	ガソ ール 收量	合成油 平均收量 cc/m ³
					パラフィン	燈油	揮發油	油分合計			
第1日	10~39	235~260	27.5	2.7	0.7	2.0	6.8	13.4	3.0	{727 l	80
第2日	39~63	240~255	29.8	3.4	1.2	2.7			1.1	{4.4l/m ³	
第3日	63~87	240~255	31.3	2.8	1.3	1.8	9.1	16.4	0.6	{652 l	77
第4日	87~111	245~255	29.5	3.0	0.8	1.4			0.5		
第5日	111~135	250~255	28.0	4.4	0.7	1.3	5.7	8.3	0.8	{3.1l/m ³	58
第6日	135~159	250~255	27.7	3.0	0.4	0.9			0.8	{493 l	
第7日	159~183	255~260	26.0	2.8	0.3	1.0	6.0	6.8	0.6	{3.4l/m ³	58
第8日	183~207	255~260	16.3	4.9	0.1	0.7			—	{850 l 7.3l/m ³	
總 計	10~207	—	—	—	5.5	11.8	27.6	44.9	—	{2722 l 4.2l/m ³	70

第 3 圖 大 規 模 合 成 試 験



ガソールも第8表に記した如く大體3~4l/m³得られ、コバルト觸媒の場合(2l/m³)に比して多量であつた。ガソールから重合ガソリンが製造し得るものと考へられるから、鐵觸媒でガソールが多量に得られる事は、これを工業的に用ふる場合に更に利點を加へる事になる。

又斯く大規模で合成した場合は、觸媒の耐久性は實驗室で試験した場合よりも大であると考へられる。即ち第5日目頃より少し疲勞が認められたに過ぎず、第7日目に於て合成油收量及ガス收縮率も夫々最高値の73%, 83%であつた。この間時々ガス流速を變化してゐる事、反應溫度が漸次高くなつてゐる事及合成装置全體の規模の點より毎日ガソリンを回收せず2,3日毎に回收した點等より、眞に比較する事は困難であるが、實驗室で試験した場合よりも耐久性が

大である事は第2表(第1圖)及第8表(第3圖)と比較すれば明であると思はれる。メタン合成の如き副反應も大して起つて居ない。又一酸化炭素と水素との消費率も1:0.5~0.7で實驗室に於ける結果と差異がない。尙反應ガス中の一酸化炭素と水素との比は略 1:2 になつてゐるから、これをコバルト觸媒に用ひ得る(第4表B参照)。

反應ガス中の硫黄含量は合成用ガス中のそれが0.4~0.25 gS/100m³ なるに對應して、やはり0.4~0.25 gS/100m³ を示した(第5参照)。これによる鐵觸媒の場合にもコバルト觸媒に於けると同様に(第四回報告⁽⁵⁾) 合成用ガスを 0.2 gS/100m³ 以下までの如く精製しなくても充分の様に思はれる。

鐵觸媒によりガソリンを合成する場合にはコバルト觸媒による場合に比して高沸點の炭化水素が比較的多量に合成される様で、反應爐より後部のパイプに度々パラフィン分がつまり障害を起した。鐵觸媒により合成された揮發油分及燈油分は、淡黃色透明で、沃素價は夫々 191.5, 68.7 であり、コバルト觸媒によるそれ等は無色透明であり、沃素價は夫々 124.5, 42.9 であつて、鐵觸媒による合成油がオレフィン系炭化水素の含量に富む事を物語つてゐる。

合成ガソリン及合成燈油の蒸溜試験の結果、夫々約83%, 44%を200°C 以下に溜出する事が明となつた。

このガソリンの成分及性狀に就ては都合により本報には記載しないが、このオクタン價はコバルト觸媒によるそれよりも大であり、單味のもの(アンチノック剤を加へずに)にて自動車燃料に適してゐる事が認められてゐる。尙合成ガソリンはエチル効果が非常に良い事も明にされてゐる。

鐵觸媒の工業的意義

今日フィツシャー法の石油合成の工場に就いてはコバルト觸媒が使用されて居り、此の爲に觸媒費が生産費の重要な部分を占めて居る。故にコバルト觸媒の代に鐵觸媒を用ふる事が出来れば、合成石油の生産費の低下に寄與する處は甚だ大なるものがあらう。

前述の様に最近當研究室では鐵觸媒により、CO:H₂ ≅ 1:1 のガスを用ひてその 1 m³ より 120cc の合成油を得るに成功した。

又本實驗の結果を見るに、鐵觸媒の廢ガスは一酸化炭素と水素とを1:2の割合に含んで居り、此ガスが丁度コバルト觸媒に適してゐる事は周知の事實である。若し本實驗の廢ガスをコバルト觸媒に使用したものとすると、全體として 1 m³ 當り 120cc の合成油を得る事は容易で、コバルト觸媒を用ひた場合と殆んど變らない。即ち收量の點からは今日既に少くともコバルトの一部は鐵で代用し得るものと考へられる。

唯此際本實驗結果及第三回報告に示した結果を夫々第二回報告⁽²⁾及第一回報告⁽⁴⁾と比較すると明

な如く、鐵觸媒の一つの欠點はコバルト觸媒に比し耐久性が少い様に思はれる事である。これは如何なる原因に基くものであるかは目下研究中であるが、その一原因としては鐵觸媒によつては比較的高沸點の重質の炭化水素が出来るので、觸媒上に附着するパラフィンの害がコバルト觸媒の場合に比べて大であると云ふ點に在るのでは無いかと思はれる。若しそうであるとしても、コバルト觸媒の場合にも十數日毎に觸媒上のパラフィン分を除去しその活性を回復して使用してゐると云ふことであるから、鐵觸媒の場合にはその回数が幾分増加すると云ふ程度で、鐵觸媒の耐久性が少であると云ふ事は別段致命的な缺點ではない様に思はれる。しかし鐵觸媒の耐久性を増大さす研究は勿論の事、その反應溫度を低下さす事及觸媒の活性回復に就ても目下鋭意研究を進めてゐる次第である。

總 括

(1) 鐵-銅-マンガン-珪藻土-硼酸-炭酸加里系の鐵觸媒を使用し、毎時のガス處理量 3m^3 の容量にて大規模合成試験を行つた。

(2) 全實驗を通じ合成油收量は $73\text{cc}/\text{m}^3$ であつた。これは合成用ガス中の有效ガス含量を考慮に入れると實驗室に於ける成績よりも少し優秀であつた。

(3) 大規模に合成する場合には、觸媒の耐久性は實驗室的規模に於けるよりも大であると考へられる。しかし鐵觸媒はコバルト觸媒に比しその耐久性は少し劣る様である。

(4) 鐵觸媒に就ても合成用ガスは $0.2\text{g}/100\text{m}^3$ 以下まで精製する必要は無い様である。

(5) 反應ガス中には一酸化炭素と水素とが 1:2 の割合に含まれてゐる事を認めた。

(6) 鐵觸媒の工業的意義に就て言及した。

文 獻

(1) 化學研究所講演集 第九輯

(2) 化學研究所講演集 第九輯

(3) 同 上 第十輯

(4) 同 上 第八輯

後 記

本合成試験を爲すに際して、合成爐の設計には兒玉信次郎、藤田環；裝置の建設には橋本義一郎、平尾説市、白石博；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、村田義夫、田原秀一、橋本義一郎、平尾説市、白石博、湯淺重雄、小出公、山田哲造、清水丈、武内堅一；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ものである。

尙今回の實驗より松永六二先生の御助力を得る事になつた。株式會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。

(昭和14年5月)