

一酸化炭素の常壓接觸的還元による ベンジンの合成に就て (第56報)

合成油の分溜による分析

喜 多 研 究 室

工學博士 兒 玉 信 次 郎

工 學 士 多 羅 間 公 雄

工 學 士 大 島 太 一

藤 田 幸 一

高温用ポドビールニアク (Podbielniak) 式精密分溜装置を用ひ、京大合成石油試験工場で、鐵觸媒及びコバルト觸媒に依り得られた合成油の低沸點部分の成分を調べた結果を此處に報告する。

合成油の成分に關して F. Fischer 及び H. Tropsch (*Brenn. Chem.*, 1928, 9, 21) は主成分が脂肪族の飽和、不飽和炭化水素であることを認め、更に H. Tropsch 及び H. Koch (*Brenn. Chem.*, 1929, 10, 337) は種々な單體を分離した。A. Schaarschmidt 及び M. Marder (*Brenn. Chem.*, 1932, 13, 412) は五鹽化アンチモンを用ひて分析した結果、パラフィン炭化水素の 1/3 が 3 次結合の炭素原子を有するイソパラフィンであるとしてゐる。藤村及び常岡兩氏(本誌, 昭和, 9, 37, 115, 理研報, 昭和 9, 24, 79), 常岡及び村田兩氏(本誌, 昭和 10, 38, 504, 理研報, 昭和 10, 27, 32) 等は夫々コバルト及びニッケル系觸媒に依り得た合成油並に合金觸媒に依り得た合成油の分溜結果に就て報告した。尙 H. Koch 及び G. Ibing (*Brenn. Chem.*, 1935, 16, 185) は分溜に依り、コガシン II (Kogasin II) が 30~40% の直鎖パラフィンを含み、殘部は分岐度の少いイソパラフィンより成つてゐることを明かにし、且デカンよりオクタデカン迄の直鎖パラフィンを單離した。

著者等は分溜にポドビールニアク式の装置を用ひたのであるが、低沸點液狀有機化合物を精溜する装置にはこの外次の如き種々の物がある (J. B. Bill 及び S. W. Ferries, *Ind. Eng. Chem.*, 1927, 19, 379; K. C. Laughlin, C. W. Nash 及び F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 66, 1396; H. Brückner, *Gas u. Wasserfach*, 1934, 77, 58; *Chem.-Zeit.*, 1934,

58, 413; G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith 及び W. E. Vanghan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 878; H. Macura 及び H. Grosse Ostringhaus, *Brenn. Chem.* 1938, 19, 437)

實 験 の 部

実験装置及び操作 高温用ポドビールニアク式精密分溜装置を使用し、その操作は W. J. Podbielniak の報告 (*Ind. Eng. Chem. anal. Ed.*, 1933, 5, 135) に従つて行つた。この装置の性能を明かにする爲めにアセトン、ベンゾール、トルオール並に各種キシロールの既知量の混合物を分溜した結果、沸點差 $4\sim 5^{\circ}\text{C}$ の成分及び含有量 3 cc の成分の存在を分溜曲線から確認することが出来た。

尙沃素價は臭化ピリジン法で測定したもので、比重、屈折率の測定には夫々ピクノメーター及びアッベ屈折計を使用した。分子量の測定はベンゾールの氷點降下法に依つた。

試料油 鐵觸媒試料油は第14回試験 (化研講演集, 昭和 14, 10, 62) の際 Fe-25% Cu-2% Mn-125% 珪藻土 20% H_3BO_3 -3% K_2CO_3 の組成を有する觸媒を用ひ、一酸化炭素と水素を 1:1 に含むガスを原料とし、毎時 3 m^3 の流速の下に於て、 $245\sim 250^{\circ}\text{C}$ の反應溫度で得られたものである。

コバルト觸媒試料油は第16回試験 (未發表) の際、毎時 6 m^3 のガスを處理する熱水冷却装置に依り、Co-10% Cu-5% Th-2.5% U-125% 珪藻土の組成を有する觸媒を用ひ、一酸化炭素と水素を 1:2 に含むガスから $212\sim 214^{\circ}\text{C}$ の反應溫度で得られたものである。

これ等の油を分溜前にアルカリで洗滌し、水洗後鹽化カルシウムで乾燥した。

合成油の中揮發油といふのは、活性炭素から回収された油であり、燈油といふのは反應ガスを水で冷却して凝縮した油である。

更にこれ等試料油を水素添加したものに就ても分溜を行つた。水素添加は V. N. Ipatieff 及び B. B. Corson (*Ind. Eng. Chem.*, 1938, 30, 1039) の方法に依り、50% Ni と 50% 珪藻土とから成る觸媒を用ひ、水素初氣壓 $90\sim 100\text{ atm}$, $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ に於て沃素價が零となる迄繰返して行つた。

尙イソパラフィンを除く爲めに、クロルスルホン酸で處理した油に就ても分溜した。この處理法は Schephard 及び Henne (*Ind. Eng. Chem.*, 1930, 22, 316) の用ひたと同様な方法で、水素添加油の $\text{C}_6\sim \text{C}_9$ 溜分 250 cc に對し、クロルスルホン酸 80g を加へ、室溫で攪拌し、3 日毎に酸を取換へて約 2 週間連續處理し、80 cc となつた油をアルカリ洗滌、水洗、

乾燥して結局 39 cc の油を得、これに 50 cc のデカリンを加へて分溜した。

實 験 結 果

1. 先づ鐵觸媒に依て得た揮發油 175cc を取り分溜した。その分溜曲線を第1圖に示した。この曲線を見ると、炭素数を異にする溜分が相當明確に分離されてゐることがわかる。そこで炭素数の異なる溜分に分けて、各溜分の物理恒數その他を測定した。その結果は第1表に示した。

2. 鐵觸媒の揮發油と燈油を生成した割合に混合したもの 276cc を分溜した結果を第2圖及び第2表に示した。

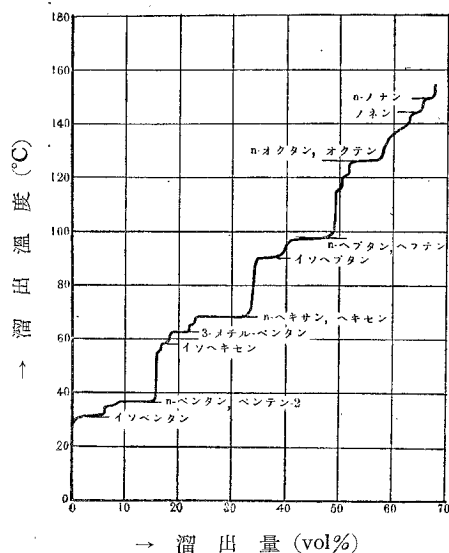
3. 上記混合油を水素添加して得た油 120cc の分溜結果は第3圖及び第3表に示した。

4. この水素添加油中の $C_6 \sim C_9$ 溜分よりクロルスルホン酸處理に依り、イソパラフィンを除いた油の分溜結果は第4圖及び第4表に示した。

5. コバルト觸媒に依て得た揮發油と燈油を、矢張り生成した割合に混合した油 294cc を分溜した結果は第5圖及び第5表に示した。

6. この混合油を水素添加したもの 240cc を分溜した結果は第6圖及び第6表に示した。

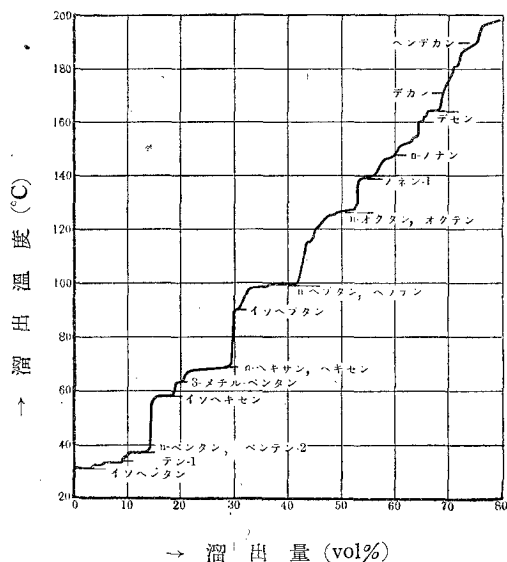
第1圖 鐵觸媒合成揮發油



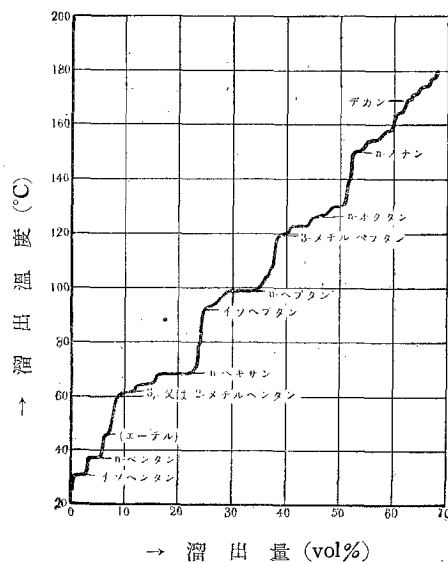
第1表 鐵 觸 媒 揮 發 油

溜分	温度範圍 °C	溜出量 cc	容 量 %	比 重 d_4^{20}	屈 折 率 n_D^{20}	Refractivity Intercept $\left(n - \frac{d}{2}\right)$	沃 素 價
C_5	26~ 41	27	15.4	0.6434	1.378	1.056	162.9
C_6	41~ 77	32	18.3	0.6737	1.392	1.055	145.6
C_7	77~108	26	14.9	0.6979	1.404	1.055	137.3
C_8	108~132	20	11.4	0.7158	1.413	1.055	105.3
C_9	132~154	15	8.6	0.7278	1.419	1.055	87.5
殘渣	154 以上	—	—	0.7409	1.430	1.059	45.0

第2圖 鐵觸媒合成油



第3圖 鐵觸媒合成水素添加油



第2表 鐵觸媒合成油

溜分	温度範囲 °C	溜出量 cc	容量 %	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	28~41	38	13.8	0.6425	1.376	1.055	189.9	79.5	59.5
C ₆	41~78	43.5	15.4	0.6783	1.391	1.052	140.4	83.8	47.4
C ₇	78~108.5	35	12.6	0.6961	1.401	1.052	125.2	97.7	48.3
C ₈	180.5~135	30.5	11.0	0.7169	1.408	1.050	105.2	104.6	43.3
C ₉	135~160	34	12.2	0.7312	1.415	1.049	90.5	118.8	42.3
C ₁₀	160~184	21.5	7.8	0.7422	1.420	1.049	68.7	128.6	34.8
C ₁₁	184~196	16.0	5.8	0.7548	1.425	1.048	57.9	132.3	30.2
残渣	196 以上	—	—	0.7732	1.437	1.051	29.3	217.8	24.7

第3表 鐵觸媒合成水素添加油

溜分	温度範囲 °C	溜出量 cc	容量 %	比重 d_4^{20}	屈折率 n_D^{20}	Refractivity Intercept $(n - \frac{d}{2})$
C ₆	33~41.5	5.5	4.6	0.6321	1.364	1.048
C ₈	41.5~78	20.5	17.1	0.6603	1.3765	1.046
C ₇	78~109	11.5	9.6	0.6889	1.391	1.047
C ₈	109~136	15.5	12.9	0.7081	1.401	1.047
C ₉	136~160	12.2	10.2	0.7233	1.408	1.047
C ₁₀	160~180	10.3	8.6	0.7376	1.415	1.0465
残渣	180 以上	—	—	0.7726	1.433	1.046

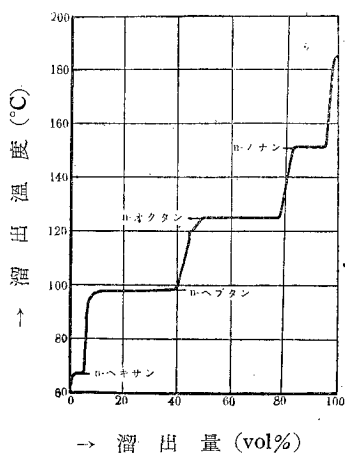
考 察

1. 従来合成石油は主として脂肪族炭化水素より成ると考へられてゐるが(F. Fischer 及び H. Tropsch (前出), H. Tropsch 及び H. Koch (前出), 藤村及び常岡(前出), 常岡及び村

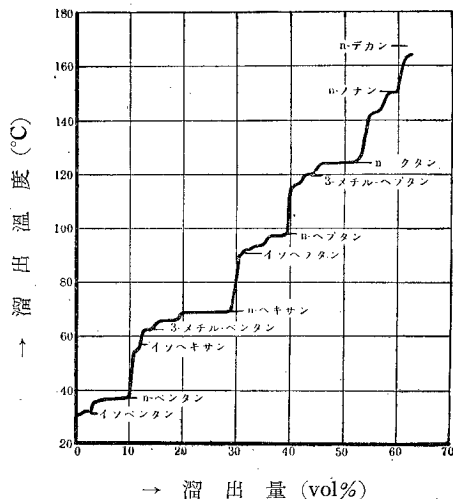
第4表 鐵觸媒合成水素添加後クロル・スルホン酸處理せる油

溜 分	温 度 範 圍 °C	溜 出 量 cc	容 量 %	比 重 d_4^{20}	屈 折 率 n_D^{20}	Refractivity Intercept $(n - \frac{d}{2})$	*純直鎖パ ラフィンの 比重 d_4^{20} 屈折率 n_D^{20}	
C ₆	53~77	2	5.1	—	—	—	—	—
C ₇	77~106	15	38.4	0.6961	1.389	1.041	0.6839	1.3878
C ₈	106~138	13.5	34.6	0.70255	1.3995	1.048	0.7028	1.3976
C ₉	138~162	8	20.5	0.7208	1.407	1.047	0.7180	1.4056
残渣(デ カリン)	162 以上	—	—	—	—	—	—	—

* (A. L. Ward and S. S. Kurtz, *Ind. Eng. Chem. anal. Ed.*, 1038, 10, 559)

 第4圖 鐵觸媒合成水素添加油をクロル・ス
ルホン酸にて處理せる油


第5圖 コバルト觸媒合成油



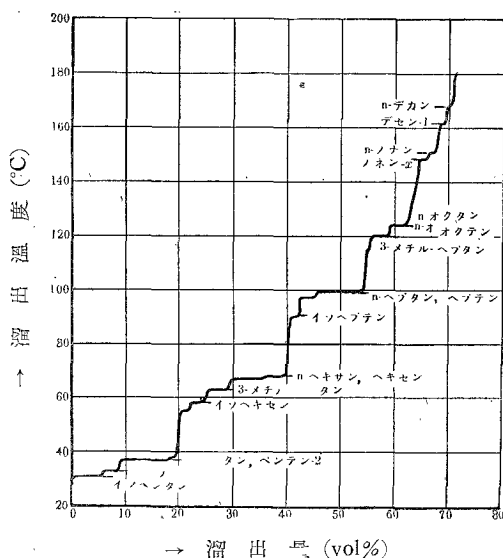
第5表 コバルト觸媒合成油

溜 分	温度範圍 °C	溜出 量 cc	容 量 %	比 重 d_4^{20}	屈 折 率 n_D^{20}	R. I. $n - \frac{d}{2}$	平均 分子 量	沃 素 價	不飽 和度 mol%
C ₆	28~41	59	20.0	0.6329	1.363	1.051	79.7	72.0	22.6
C ₇	41~78	60	20.4	0.6655	1.379	1.051	87.1	49.4	16.9
C ₈	78~113	41	14.0	0.6905	1.392	1.051	101.6	34.7	13.9
C ₉	113~135	25	8.5	0.7116	1.402	1.051	116.1	32.7	14.9
C ₁₀	135~158	15	5.1	0.7287	1.410	1.051	128.7	23.7	12.0
C ₁₀	158~186	11	3.7	0.7386	1.416	1.053	146.3	20.5	11.8
残渣	186 以上	—	—	0.7777	1.434	1.051	195.7	—	—

第 6 表 コバルト觸媒合成水素添加油

溜 分	温 度 範 圍 °C	溜 出 量 cc	容 量 %	比 重 d_4^{20}	屈 折 率 n_D^{20}	Refractivity Intercept $(n - \frac{d}{2})$
C ₅	20~ 48	25.0	10.4	0.6240	1.359	1.047
C ₆	48~ 82	45.0	18.8	0.6614	1.378	1.047
C ₇	82~113	34.0	14.2	0.6685	1.390	1.046
C ₈	113~135	22.0	9.2	0.7099	1.401	1.046
C ₉	135~164	15.3	6.4	0.7251	1.412	1.049
殘渣	164 以上	—	—	0.7743	1.435	1.048

第 6 圖 コバルト觸媒合成水素添加油



田(前出), H. Koch 及び G. Ibing (前出)等), 本實驗に於て第1,2表及び第5表の各溜分の Refractivity Intercept は脂肪族炭化水素のそれに近く矢張り主に脂肪族炭化水素から成つてゐることを證するものである。

又本實驗の各分溜曲線に於て、ベンゾールの沸點の所に階段が認められなかつた。若しベンゾールが存在すれば、C₇溜分に入つて来る筈であるが、この溜分の各物理恒数は餘り高く無い。従つてベンゾールが若し存在するとしても、その量は非常に少

量であると思はれる。

2. 第1,2圖及び第5圖の分溜曲線に於て、同數の炭素原子を有する溜分に尙多くの階段が見られることから、各溜分は決して單一の物で無いと想像される。この階段の多數は第3圖及び第6圖の如く、水素添加した油に就ても尙消滅せず存在する。しかるにクロルスルホン酸で處理した油の分溜曲線に於ては、第4圖に見られる如く、これ等の階段が殆ど消失し、各溜分が大體單一の炭化水素から成つてゐると考へられる。實際これ等各溜分の物理恒数は第4表の如く、夫々に相當する直鎖パラフィンの物理恒數と大差が無い。即ちこの事實は少くとも水素添加油の同一炭素數の溜分に現れる小さい階段は、イソパラフィンの存在に起因してゐるものであることを示すのであり、この結果から合成油には相當イソ炭化水素が含まれてゐるといへる。その含量を分溜曲線から推定すれば第7表の如くである。イソ炭化水素が、或觸媒油に

第 7 表

試 料 油	溜 分	直鎖炭化水素 vol%	イソ炭化水素 vol%
鐵 觸 媒 合 成 揮 發 油 {	C ₅	61.8	38.2
	C ₆	58.3	41.3
鐵 觸 媒 合 成 油 {	C ₅	59.4	40.6
	C ₆	56.3	43.7
鐵 觸 媒 添 加 合 成 油 {	C ₅	61.1	38.9
	C ₃	53.8	46.2
コ バ ル ト 觸 媒 合 成 油 {	C ₅	63.0	37.0
	C ₆	63.0	37.0
コ バ ル ト 觸 媒 添 加 合 成 油 {	C ₅	72.0	28.0
	C ₆	57.0	43.0

於ては 40~45%。コバルト觸媒油に於ては 30~40%存在する様に思はれる。この結果は H. Koch 及び G. Ibing (前出)がコガシン II に認めた處並に A. Schaarschmidt 及び M. Marder (前出)が五鹽化アンチモンの作用より推定した處と大體一致してゐる。

鐵觸媒に依る揮發油の方が、コバルト觸媒に依る揮發油よりもオクタン價が高いのであるが(未發表)、その原因は從來鐵觸媒油の方が不飽和分に富む爲めと考へられてゐたが、そのみで無く、イソ炭化水素の含量が鐵觸媒油の方が多いといふ事も與つて力あるのであらう。

尙高沸點溜分程、イソ炭化水素含量の多いことが第 1, 2, 3, 5 及び 6 圖の各分溜曲線から認められるが、この事は U. von Weber (*Angew. Chem.*, 1939, 52, 607) に依ても確認されてゐる。

3. 第 1, 2 及び 5 表から知られる様に、低沸點溜分程不飽和炭化水素に富んでゐる。この事は既に H. Koch 及び O. Horn (*Brenn. Chem.*, 1932, 13, 164) が、コバルト觸媒に依り得たコガシン II に就て認め、又常岡及び村田兩氏(前出)も合金觸媒に依り合成した油に就て明かにしてゐる所である。

4. 分溜結果から見て、コバルト觸媒油と鐵觸媒油との異なる第一の點は、第 2 表と第 5 表とを比較すれば明かな如く、コバルト觸媒油の方が低沸點の部分に富んでゐる事である。次に又これ等の表から、鐵觸媒油の方が遙に不飽和分に富んでゐる。C₆ 溜分に就ていへば、鐵觸媒油では不飽和分が 59.5%であるが、コバルト觸媒油では 22.6%である。尙イソ炭化水素含有量に就ても、鐵觸媒油の方が少し多いことは上述した如くである。

總 括

1. 鐵觸媒及びコバルト觸媒に依り得た合成油を、高溫用ボドピールニアク式精密分溜装置

を用ひ、炭素數を異にする溜分に分け、その量及び諸性質を調べた。

2. 各溜分の Refractivity Intercept の値から見て、合成油は主に脂肪族炭化水素から成つてゐると考へられる。
3. 合成油には直鎖の飽和及び不飽和炭化水素の外に、相當量のイソ炭化水素が含まれてゐる。
4. 低沸點溜分程不飽和分に富み、又イソ炭化水素含量は高沸點溜分程多い。
5. 鐵觸媒に依る合成油は、コバルト觸媒に依るものより不飽和炭化水素及びイソ炭化水素を多く含有するが、逆にコバルト觸媒に依る合成油は比較的低沸點溜分に富んでゐる。