

ガソリン合成中間工業試験 第十回報告

容量毎時 100 立方メートルの合成爐による試験 第二回報告

鐵觸媒による試験(鐵觸媒による試験 第五回報告)

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
	平	尾	説		市
理 學 士	田	原	秀		一
理 學 士	松	村	彰		一
工 學 士	河		東		準
工 學 士	多	羅	間	公	雄

緒 言

當合成石油試験工場の最終目的として居た、毎時 100m³ の合成瓦斯を處理する中間工業的試験設備は昭和15年7月に完成し、コバルト觸媒を用ひて2週間に亘り連續運轉を行ひ、豫期の様な成績を得た事は既に第九回報告⁽¹⁾に於て發表した所である。其の後本装置を用ひ鐵觸媒を使用して一ヶ月間に亘り連續運轉を爲し、豫期以上の好成績を得たので、其の結果を第十回報告として發表する次第である。

喜多研究室に於ける鐵觸媒の研究は其の後大いに進展し、一酸化炭素と水素とを 1 : 1 に含む合成瓦斯 1m³ 當り 151cc の石油を合成し得るに至り、收量の點からはコバルト觸媒に比較して遜色の無い迄に至つた。然し乍ら從來鐵觸媒の缺點の一つとして耐久性が小であると考へ

られて居たのであるが、此の點に關しても近來種々な方法によつて觸媒の耐久性を大いに増加し得ることが見出された。例へば反應溫度を低下せしめること及び合成ガス中に水素を増加せしめることにより鐵觸媒の耐久性を著しく増加する事が出来る。此等の實驗室的の研究の結果、我々は適當な條件に於て操業するときは鐵觸媒を充分に工業的に使用し得る自信を得るに至つた。

斯の如く實驗室に於ては石油收量及び耐久性の二點よりみて鐵觸媒を工業的に使用し得る自信を得たのであるが、更に中間工業的試験を行ひ、大規模な裝置によつても同様な結果が得られるか否かを知る爲に本試験を行つたのである。本試験は當試験工場に於ける第18回試験として昭和15年10月7日より同年11月6日まで一ヶ月間に亘り實施されたものであるが、其結果收量の點に於いては大體實驗室に劣らず耐久性の點に於いては實驗室の結果より豫想して居たよりも遙かに勝つた結果を得た。

實 驗 之 部

試 驗 装 置

第九回報告に於て發表した所の毎時 100 m³ の合成瓦斯を處理する熱水冷却式合成試験裝置を使用した。前回の實驗終了後配管の一部に改良を加へた他は全く同様であるが、参考の爲本裝置の配置圖を第1圖に示した。

觸 媒

觸媒は組成の異なる二種類の物を混合して使用した。此等は觸媒工場に於いて 350 l 宛製造し、毎回毎に其の性能を試験したものを 970 l 合成爐に充填して使用した。此等の平均試料を採り實驗室に於て性能試験を行つた結果を第1表Bに又二種類の觸媒の組成と使用した各の量を第1表Aに示した。

第1表A 觸 媒 の 組 成

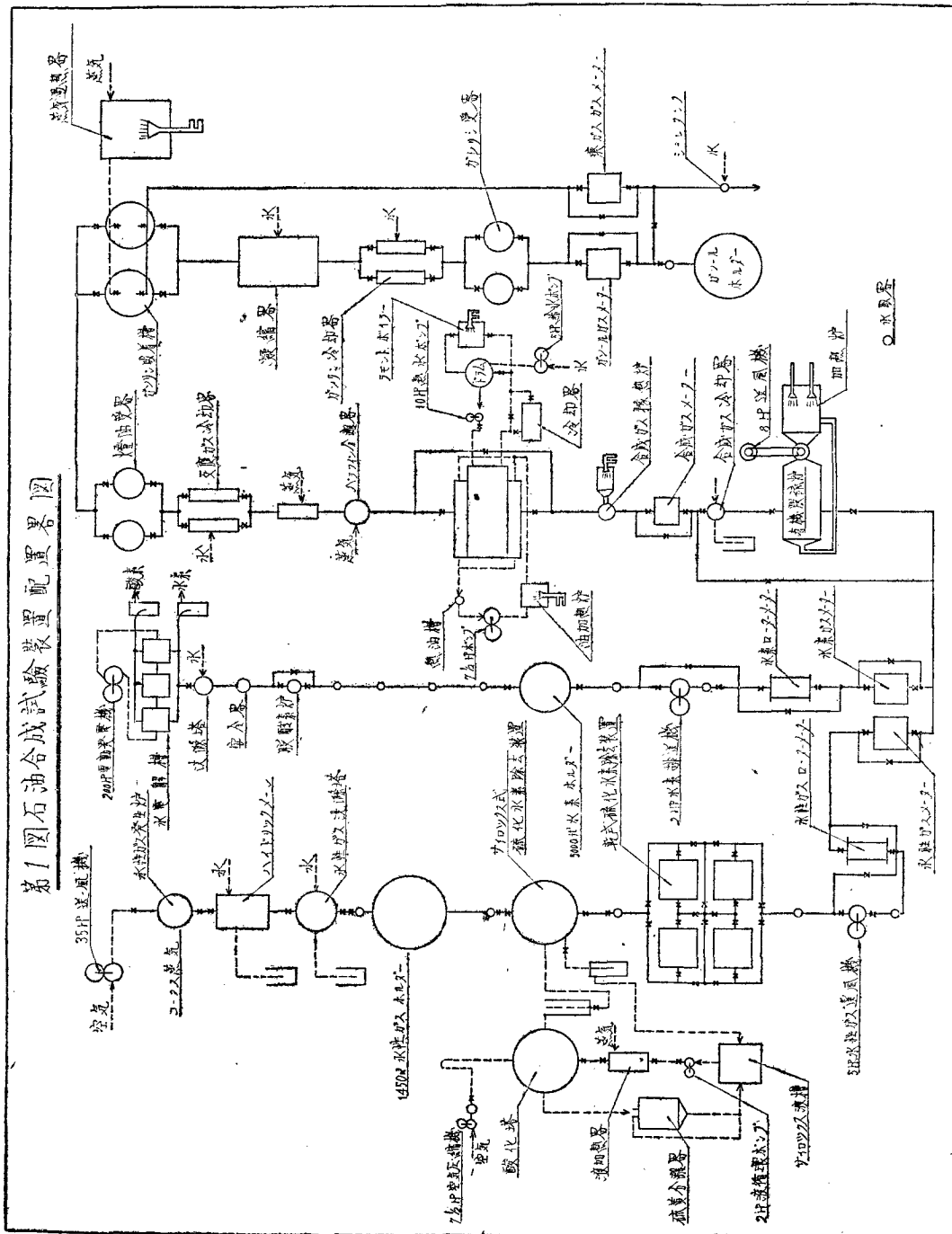
成	{ Fe + 25% Cu + 2% Mn + 125% 珪藻土 + 20% H ₃ BO ₃ + 4% K ₂ CO ₃	350 l
	{ Fe + 12.5% Cu + 2% Mn + 125% 珪藻土 + 20% H ₃ BO ₃ + 4% K ₂ CO ₃	620 l

第1表B 觸 媒 の 活 性

反應溫度 爐溫 240°C, CO : H₂ = 1 : 2

日	溫度 °C	ガ ス 流 速 立 / 時	反 應 時 間 時	ガ ス 收 縮 率 %	合成油收率 cc/m ³		
					燈 油	揮發油	合 計
1	240	3.8	20	29.5	28.8	41.6	70.4
2	"	4.2	23	32.5	36.2	47.5	83.7
3	"	4.3	25	40.9	43.8	45.6	89.4
4	"	3.7	17	40.3	51.4	46.6	98.0

第1圖石油合成試驗裝置配置畧圖



5	"	3.7	26	41.1	44.6	49.8	94.4
6	"	3.9	21	39.8	44.2	52.8	97.0
7	"	3.9	26	42.7	44.8	50.8	95.6
8	"	4.1	20	49.4	44.8	49.7	94.5
9	"	4.2	26	41.1	44.3	51.5	95.8
10	"	4.0	26	41.9	51.0	48.0	99.0
11	"	4.1	26.3	40.7	42.4	45.3	87.7
12	"	4.1	23	39.2	39.3	55.2	94.5
13	"	4.0	22	40.7	48.3	42.6	90.9
14	"	3.9	24	39.8	44.8	43.7	88.5
15	"	4.0	23	30.8	42.0	46.8	88.8

注意 實驗室に於て電気爐を使用し、純粹の $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ の合成ガスによつて得られた結果である。

合成瓦斯製造（原料瓦斯の製造、混合及び精製）

後述の理由に依り本實驗に於いてはコバルト觸媒に於けると同様に $\text{CO} : \text{H}_2 \cong 1 : 2$ の合成ガスを使用したので合成瓦斯製造は前回の實驗に於けると殆んど同様に行つた。この際有効ガス含量（合成ガス中の CO 及 H_2 の含量）を大ならしめる爲、第2表に示した如く CO 37% 前後の水性ガスを製造し、前報の方法に依り硫化水素を完全に除去した後、電解水素を $\text{CO} : \text{H}_2 \cong 1 : 1.9$ 程度に混合し且つ混合ガス流速を毎時 100m^3 に保つ様にした。全試験を通じて、平均有効瓦斯含量は 87.2% であつた。

此の混合ガスを、 $215 \sim 230^\circ \text{C}$ に加熱した有機硫黄固定劑〔第17回實驗に於いて使用した水酸化銅—珪藻土—苛性ソーダ（銅含量20%，苛性ソーダ添加量3%）を 500l 残しその上に新しく製造したルツクスマス—水酸化銅（10%）—炭酸ソーダ（10%）を 500l 附加して用ひた〕に通し、有機硫黄を除去した後、合成爐に通し合成を行つたのである。この合成ガスの精製狀況は第3表に示した通りであり、その硫黄含量は全試験を通じ $0.2\text{gS}/100\text{m}^3$ 以下であつた。水性瓦斯の製造、電解水素の製造、水性ガス中より硫化水素の除去、有機硫黄除去裝置、ガスの混合、ガス分析及びガス中の硫黄含量の定量等に関しては第九回報告に記載した通りである。全試験を通じての合成ガスの組成を第6表に一括して表示した。

第2表・水性瓦斯の組成及硫黄含量

日	時	實驗時間	CO_2	ガ O_2	組 CO	成 H_2	vol. % CH_4	N_2	硫黄含量 g 全硫黄	$\text{S}/100\text{m}^3$ 有機硫黄
10月										
1	9日 9~11時	23~25	8.8	0.0	32.8	50.6	1.2	6.6	18.1	14.8
	9日 21~23時	35~37	6.8	0.2	37.3	46.6	1.4	7.7	20.4	17.4
2	10日 10~12時	48~50	6.9	0.0	37.3	46.0	1.9	7.9	23.8	21.7
	10日 20~22時	58~60	6.9	0.1	37.1	48.6	1.1	6.2	23.4	21.7
3	11日 9~11時	71~73	8.0	0.0	37.8	44.9	2.4	6.9	23.4	20.6
	11日 19~21時	81~83	8.2	0.1	36.8	47.8	1.4	5.7	22.7	18.1

4	12日 9~11時	95~97	7.9	0.1	37.2	47.0	1.4	6.4	—	20.9
	12日 19~22時	105~108	7.3	0.1	36.1	49.7	1.1	5.7	22.6	20.5
5	13日 10~12時	120~122	8.0	0.0	36.7	48.6	0.9	5.8	48.7	22.7
	13日 19~22時	129~132	8.5	0.2	36.3	46.5	1.6	5.9	40.8	26.3
6	14日 10~13時	144~147	8.2	0.1	36.7	48.1	1.4	5.5	47.8	29.5
	14日 19~21時	153~155	8.6	0.2	33.1	47.9	1.4	5.7	42.1	26.3
7	15日 9~12時	167~170	7.8	0.2	37.2	47.2	1.6	6.0	47.9	29.0
	15日 19~21時	177~179	8.1	0.1	35.7	47.9	1.7	6.5	36.3	21.4
8	16日 9~12時	191~194	7.8	0.1	37.3	47.9	1.6	5.3	38.3	23.6
	16日 19~21時	201~203	7.7	0.1	37.2	47.4	1.4	6.2	45.8	24.3
9	17日 9~11時	215~217	7.5	0.1	38.1	47.2	1.4	5.7	42.4	36.1
	17日 19~21時	225~227	7.4	0.1	37.7	44.8	1.9	8.1	34.4	26.1
10	18日 9~12時	239~242	7.4	0.1	37.5	47.4	1.9	5.7	34.7	25.6
	18日 19~22時	249~252	7.4	0.1	37.8	47.9	1.6	5.2	41.6	27.4
11	19日 9~12時	263~266	8.0	0.2	36.5	49.2	1.0	5.1	44.2	27.0
	19日 19~22時	273~276	7.8	0.1	37.4	47.1	1.9	5.7	47.6	23.3
12	20日 9~12時	287~290	7.6	0.2	38.1	48.6	1.1	4.5	46.6	33.0
	20日 19~21時	297~299	7.6	0.1	37.5	47.2	1.9	5.7	45.4	23.9
13	21日 9~12時	311~314	8.5	0.1	36.5	48.6	1.4	4.9	52.8	28.4
	21日 19~22時	321~324	7.7	0.1	37.6	47.4	1.9	5.3	48.0	22.6
14	22日 10~13時	336~339	7.5	0.1	38.3	47.6	1.6	4.9	61.4	31.3
	22日 19~21時	345~347	8.1	0.1	37.1	46.7	1.9	6.1	33.9	20.1
15	23日 10~13時	360~363	7.7	0.1	38.0	48.2	1.4	5.6	67.9	32.5
	23日 19~22時	369~372	6.9	0.1	38.5	47.9	1.1	5.4	51.4	25.1
16	24日 10~12時	384~386	7.5	0.1	38.2	48.0	1.4	4.8	82.3	29.5
	24日 19~21時	393~395	8.0	0.1	36.7	47.7	1.4	6.1	43.6	25.2
17	28日 9~11時	—	5.8	0.1	40.6	46.0	1.1	6.4	33.0	27.7
	28日 19~21時	414~416	6.0	0.2	38.9	48.1	1.2	5.7	63.5	22.9
18	29日 9~11時	428~430	6.1	0.1	39.7	45.3	1.1	7.7	34.5	30.4
	29日 19~21時	438~440	6.6	0.1	39.1	45.5	1.4	7.3	69.2	27.6
19	30日 9~11時	452~454	6.7	0.2	39.0	46.6	1.0	6.5	39.0	27.3
	30日 19~21時	462~464	6.3	0.1	38.5	46.6	1.4	7.0	48.9	26.3
20	31日 9~11時	476~478	6.9	0.1	39.3	46.4	1.3	6.0	58.7	24.1
	31日 19~21時	486~488	7.5	0.1	38.1	46.3	1.4	6.6	60.7	23.3
21	11月 1日 9~11時	500~502	7.4	0.1	38.1	46.8	1.1	6.5	42.0	22.9
	1日 19~21時	510~512	7.4	0.1	38.2	46.1	1.3	6.9	40.2	19.7
22	2日 9~11時	524~526	7.1	0.1	38.8	43.9	1.1	6.0	62.7	27.5
	2日 19~21時	534~536	7.2	0.1	38.6	46.3	1.3	6.5	63.3	18.1
23	3日 10~12時	549~551	7.8	0.1	37.9	46.7	1.1	6.4	41.1	24.9
	3日 19~21時	558~560	7.9	0.1	37.8	46.9	1.1	6.2	54.9	18.7
24	4日 9~12時	572~575	7.7	0.1	38.3	48.0	1.0	4.9	79.0	28.4
	4日 19~21時	582~584	7.6	0.1	38.1	46.3	1.4	6.5	28.8	14.3
25	5日 10~12時	597~599	6.0	0.1	40.2	46.2	1.1	6.4	84.8	25.0
	5日 19~21時	603~608	5.8	0.1	42.8	45.2	1.1	6.0	26.3	21.1

第3表 有機硫黄除去状況

日	日	時	實 時 時	驗 間 時	全 含 g	硫 量 S/100m ³	日	日	時	實 時 時	驗 間 時	全 含 g	硫 量 S/100m ³
1	10月	9日	12~20時	26~34	0.09		14	22日	13~19時	339~345	0.19		
2		10日	12~20時	50~58	0.09		15	23日	12~19時	362~369	0.15		
3		11日	12~20時	74~82	0.13		16	24日	12~20時	386~394	0.10		
4		12日	12~20時	98~106	0.09		17	28日	23~翌6時	418~425	0.09		

5	13日12~20時	122~130	0.08	18	29日11~翌5時	430~448	0.11
6	14日12~20時	146~154	0.10	19	30日12~翌6時	455~473	0.07
7	15日12~20時	170~178	0.07	20	31日16~翌6時	483~495	0.09
8	16日12~19時	194~202	0.11	21	11月 1日12~翌5時	503~520	0.20
9	17日12~19時	218~225	0.11	22	2日12~翌5時	527~544	0.14
10	18日12~20時	242~250	0.10	23	3日12~翌5時	551~568	0.13
11	19日16~19時	270~273	0.10	24	4日12~翌4時	575~591	0.14
12	20日12~20時	290~292	0.07	25	5日12~翌6時	599~617	0.11
13	21日12~19時	314~321	0.13	25	5日17~24時	604~611	0.13 *

	反 應 温 度 °C	
日	燃焼瓦斯入 口	燃焼瓦斯出 口
第 1~15日	230	205
第16~25日	240	210
		有機硫黄固定剤層
		210~230
		215~230

注意 第11及17日以外は全部該時間中に 2 回の測定を行ひ、その平均値を示した。

第11及17日の値はその時間中に 1 回測定した値である。

何れの 1 回の値も $0.20\text{g S}/100\text{m}^3$ を超過してゐなかつた。

* 反応ガス中に残留してゐる全硫黄含量である。

試 験 条 件

i) 反應溫度 鐵觸媒の最適反應溫度は從來 250°C と考へられてゐたが、合成瓦斯中の水素を増加する時は 235°C 迄低下し得ることが明かになつたので、本試験に於ては原則として 235°C に於て運轉した。試験前に於ては使用日數と共に觸媒の活性が減退し、徐々に溫度を上昇する必要があるものと豫想して居たのであるが、實際運轉してみると活性の減退少く、殆んど溫度を上昇する必要が無かつたが溫度上昇の影響をみるために最後の 3 日間は 238°C で運轉した。

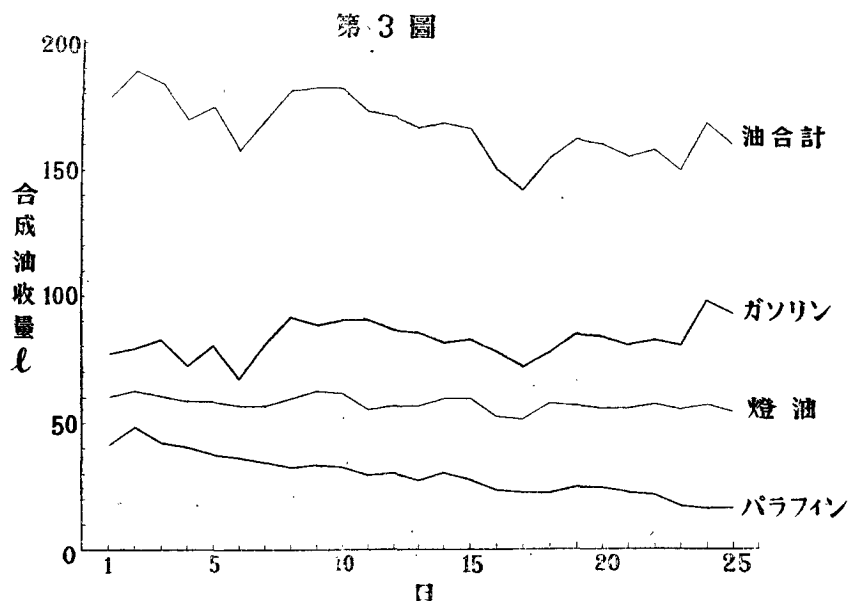
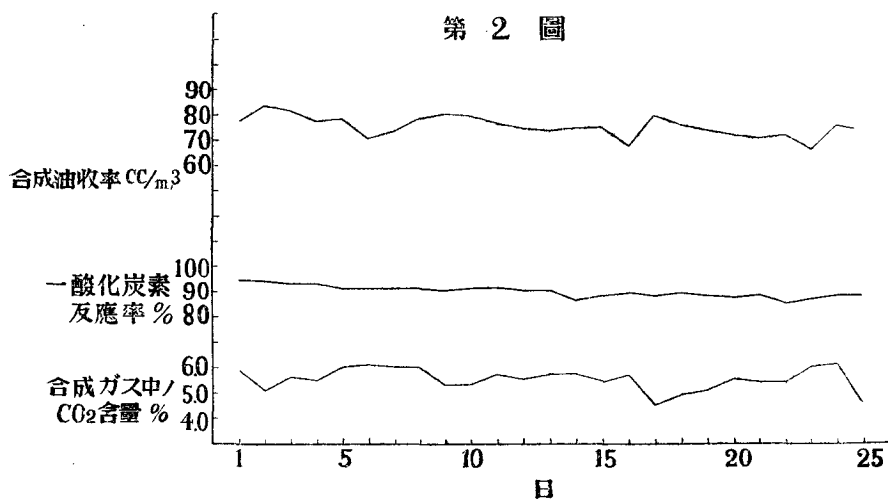
ii) 合成瓦斯の組成 鐵觸媒に於ては炭酸瓦斯が生成する關係上一酸化炭素と水素の消費率が $1 : 0.5$ になるが、斯の如き組成の瓦斯を用ひては觸媒の耐久性は極めて小なのである。合成瓦斯中の水素を増加すると反應溫度は低下し觸媒の耐久性は大となるが、合成瓦斯中の餘分の水素が多くなり不利益である事は免れない。此等の點を考慮して本試験に於ては上述の様に $\text{CO} : \text{H}_2 \cong 1 : 2$ の合成瓦斯を使用した。

iii) 瓦斯流速 勿論全試験を通じ毎時 100m^3 (溫度及び壓力の補正を加へずガスメーターの示度に於いて) であり、ガス空間速度は 100 (使用觸媒 970l) に相當してゐる。

試 験 經 過

10月7日より全工場の運轉を開始し、有機硫黄除去爐の溫度が正常となつた後、合成爐に瓦斯を通じ、其の溫度を徐々に上昇せしめた。10月8日午後1時には既に熱水溫度が 235°C 、ガス

収縮率が22%に達し、大體觸媒の還元が終つたものと認められた。そこで10月9日午前10時より24時間毎の成績を記録した。其の後順調に運轉してゐたが、10月25日の午後3時頃に合成



爐中の冷却管の熔接箇所故障を生じ、冷却用熱水が合成爐内に漏洩して來たので直ちに運轉を中止し修理した。10月27日午前中に於て修理完了し、直ちに運轉を開始し、10月28日午後1時より正常の状態となり、再び順調な運轉を續けた。かくて11月3日まで熱水溫度を 235°C に保持したが、觸媒の活性には些したる減退も認められず、反應溫度を上昇せしめる必要は無かつたが、特に溫度上昇の影響を見る爲に11月3日に熱水溫度を 3°C 上昇せしめ、試験を續け、11月6日午前10時を以て試験を終了した。この合成試験の成績を第4表、第2圖及び第3圖に示し、合成試験中に於ける觸媒の加熱状況を第5表に又合成反應によるガス組成の變化を第6表に、尙この場合同一合成ガスを用ひて行つた小規模合成試験(4l/hr.)の結果をも参考の爲第7表に示した。此等の表及び圖の日數は10月9日より起算し、10月25, 26, 27日、即ち還元及び故障中を除いて計算したものである。

更に第8表に生成した石油の性質を示した。

第4表 合 成 試 験 の 成 績

日	日 時	實驗 時間 時	熱水 溫度 ℃	瓦斯 流量 m³	瓦斯 流速 m³/hr.	收縮 率 %	生 成 物	收 得 量	l ガソ ール (m³)	生成物收率	cc/m³				
							水	パ ラ フィン	燈 油	ガ ソ リン	合 成 油 計	水	合 成 油	ガ ソ ール (l/m³)	
1	10月 9日10時 ～ 10日10時	24 ～ 48	235	2299	95.6	23.7	36	41	60	77	178	7.3	16	77	3.2
	10日10時 ～ 11日10時	48 ～ 72	235	2274	94.7	25.0	44	48	62	79	189	6.5	19	83 (94.5)	2.9
2	11日10時 ～ 12日10時	72 ～ 96	235	2265	94.4	24.3	37	42	60	82	184	7.0	16	81	3.1
	12日10時 ～ 13日10時	96 ～ 120	235	2215	92.3	24.4	40	40	58	72	170	7.0	18	77	3.2
3	13日10時 ～ 14日10時	120 ～ 144	235	2234	93.1	23.5	32	37	58	80	175	6.5	13	78	2.9
	14日10時 ～ 15日10時	144 ～ 168	235	2244	93.5	23.9	28	36	56	66	158	6.5	12	70	2.9
4	15日10時 ～ 16日10時	168 ～ 192	235	2316	96.5	23.2	31	34	56	80	170	7.0	13	73	3.0
	16日10時 ～ 17日10時	192 ～ 216	235	2330	97.1	23.6	28	32	59	91	182	6.0	12	78	2.6
5	17日10時 ～ 18日10時	216 ～ 240	235	2299	95.8	24.4	17	33	62	88	183	6.5	7	80	2.8
	18日10時 ～ 19日10時	240 ～ 264	235	2311	96.3	23.6	25	32	61	90	183	7.0	11	79	3.0

兒玉・船阪・橋本・村田・平尾・田原・松村・河東・多羅間：ガソリン合成中間工業試験 第十回報告

11	19日10時 ～ 20日10時	264 ～ 288	235	2282	95.1	23.0	29	29	55	90	174	6.5	13	76	2.9
12	20日10時 ～ 21日10時	288 ～ 312	235	2326	96.9	22.9	27	30	56	86	172	6.5	12	74	2.8
13	21日10時 ～ 22日10時	312 ～ 336	235	2307	96.2	23.1	29	27	56	85	168	6.5	13	73	2.8
14	22日10時 ～ 23日10時	336 ～ 360	235	2305	96.1	23.0	26	30	59	81	170	6.0	11	74	2.6
15	23日10時 ～ 24日10時	360 ～ 384	235	2265	94.4	22.8	28	27	59	82	168	6.5	12	74	2.9
16	24日10時 ～ 25日10時	384 ～ 408	235	2270	94.6	22.2	25	23	52	77	152	6.0	11	67	2.6
17	28日13時 ～ 29日10時	408 ～ 429	235	1835	87.4	24.6	30	22	51	71	144	6.0	16	79	3.3
18	29日10時 ～ 30日10時	429 ～ 453	235	2078	86.6	24.3	25	22	57	77	156	6.5	12	75	3.1
19	30日10時 ～ 31日10時	453 ～ 477	235	2240	93.3	24.6	29	24	56	84	164	6.0	13	73	2.7
20	31日10時 ～ 11月1日10時	477 ～ 501	235	2268	94.5	24.5	25	24	55	83	162	6.0	11	71	2.6
21	1日10時 ～ 2日10時	501 ～ 525	235	2246	93.6	24.4	28	22	55	80	157	7.0	12	70	3.1
22	2日10時 ～ 3日10時	525 ～ 549	235	2249	93.7	24.5	25	21	57	82	160	5.5	11	71	2.4
23	3日10時 ～ 4日10時	549 ～ 573	238	2288	95.3	24.9	29	17	55	80	152	7.0	13	66	3.1
24	4日10時 ～ 5日10時	573 ～ 597	238	2270	94.6	25.8	25	16	57	97	170	6.5	11	75	2.9
25	5日10時 ～ 6日10時	597 ～ 621	238	2239	93.3	24.5	27	16	54	92	162	6.0	13	73	2.7
合計 平均				56255	94.2	23.9	725	725	1426	2052	4203	161.8	13	75 (86)	2.9
還元中及び 故障中油収量								77	119	205	401				
總 計								802	1545	2257	4604				

注意 ガス量は凡てガスメーターの補正を加へ且つ標準状態に換算した。
括弧中の値は有効ガス含量より純ガスの割合に換算した値である。

第5表 合 成 爐 加 熱 狀 況

			實驗時間		合成爐加熱狀態 °C										瓦斯流速	
日	日	時	實驗時間	熱入口	水出口	1	2	3	4	5	6	7	8	9	m ³ hr	收縮 %
10月																
一	9日	6時	20	235	235	234	234	235	235	235	239	235	233	234	108.2	27.0
1	10日	6時	44	235	236	234	235	234	235	235	238	235	234	233	100.9	25.3
2	11日	6時	68	235	236	234.5	234.5	235	235	235	237	235	233	233	102.8	26.1
3	12日	6時	92	235	236	234	234	235	234.5	235	238	234.5	232	233	103.1	24.9
4	13日	6時	116	235	236.5	235	235	235	235	235.5	237	235.5	233.5	233.5	102.1	24.1
5	14日	6時	140	235	236	235	235	236	235	235.5	237	235	234	234	106.5	22.9
6	15日	6時	164	235	236	235	235	235	234.5	235	237.5	234.5	233	233	103.6	23.5
7	16日	6時	188	235	236	234.5	234.5	235	233	234.5	237	234.5	233	233	93.9	25.3
8	17日	6時	212	235	236	235	234.5	235	234.5	235	237.5	235	233	233	105.4	23.3
9	18日	6時	236	235	236	235.5	235	235.5	234	235.5	238	235	233.5	233.5	95.0	24.3
10	19日	6時	260	235	236.5	234	234	234	233	234	238	234	232	233	104.4	22.9
11	20日	6時	284	235	236.5	234	234	234	233	234	238	234	232	232	98.8	22.7
12	21日	6時	308	235	237	234.5	234	234	233	234	238	234	232	232.5	108.4	22.9
13	22日	6時	332	235	236.5	234.5	234	234	233	234.5	238	234	232	232.5	102.8	23.4
14	23日	6時	356	235	236	235	234	234	233	235	238	234.5	233	234	103.9	23.7
15	24日	6時	380	235	236	235	235	234	233.5	235	238	234	233.5	233	98.5	22.4
16	25日	6時	404	235	236	235	235	235	233.5	234	238	234.5	232	233.5	100.9	21.5
17	29日	6時	425	235	234	234.5	234	233	231.5	233.5	233	233.5	231.5	231.5	101.4	24.7
18	30日	6時	449	235	234	234.5	234	234	231.5	233.5	233.5	233	232	232	98.9	23.7
19	31日	6時	473	235	234	232.5	231	231.5	229	231	235	234	229.5	230.5	101.7	24.5
11月																
20	1日	6時	497	235	234	233.5	233	233	230.5	233.5	233	234	230.5	231	101.4	25.2
21	2日	6時	521	235	234	233	233	233	230	233	235	234	231	231	99.2	23.8
22	3日	6時	545	235	234	232	232	232	229	231	235.5	232	230	230	100.4	24.0
23	4日	6時	569	238	237.5	234	234	234	232	233	238	234	232	231	102.6	25.0
24	5日	6時	593	238	237.5	234	234	234	232	234	239	234	232	232	99.3	26.6
25	6日	6時	617	238	237.5	234	234	234	232	234	238.5	234	232	233	96.3	24.2

第6表 瓦 斯 組 成 の 變 化 (平均)

日	日 時	實驗 時間 時	ガス の 種類	ガ ス 組 成 vol. %							有 効 ガ ス 含 量 %	ガ ス 收 縮 率 %	CO 變 化 率 %	消費率 CO : H ₂
				CO ₂	O ₂	CmHn	CO	H ₂	CH ₄	N ₂				
1	10月													
	9日10時	24	合成	5.9	0.1	—	29.4	57.0	1.4	6.2	86.4	23.7	93.8	1 : 0.48
	10日10時	48	反應 殘留	26.8 (14.5)	0.1	0.6 0.5	2.3 1.8	57.4 43.8	4.0 3.0	8.8 6.7				
2	10日10時	48	合成	5.1	0.0	—	30.1	57.8	1.3	5.7	87.9	25.0	94.4	1 : 0.52
	11日10時	72	反應 殘留	26.5 (14.8)	0.1	0.7 0.5	2.3 1.7	57.4 43.1	4.7 3.5	8.3 6.2				
	11日10時	72	合成	5.6	0.1	—	29.3	58.0	1.4	5.6	87.3	24.3	93.2	1 : 0.52
3	12日10時	96	反應 殘留	26.3 (14.3)	0.1	1.0 0.8	2.6 2.0	57.8 43.7	4.3 3.3	7.9 5.9				

児玉・舟阪・橋本・村田・平尾・田原・松村・河東・多羅間：ガソリン合成中間工業試験 第十回報告

4	12日10時	96	合成	5.5	0.1	—	29.7	57.9	1.5	5.3	87.6	24.4	92.6	1 : 0.51
	13日10時	120	反応 残留	26.5 (14.6)	0.0	0.7	2.9	58.1	4.2	7.6				
5	13日10時	120	合成	6.0	0.0	—	30.0	53.2	1.6	6.2	83.2	23.5	91.3	1 : 0.48
	14日10時	144	反応 残留	27.5 (15.0)	0.1	1.0	3.4	56.3	4.6	7.1				
6	14日10時	144	合成	6.1	0.1	—	29.9	56.1	1.3	6.5	86.0	23.9	91.3	1 : 0.45
	15日10時	168	反応 残留	26.5 (14.1)	0.1	1.1	3.4	57.3	4.1	7.5				
7	15日10時	168	合成	6.0	0.1	—	29.6	56.2	1.5	6.6	85.8	23.2	90.9	1 : 0.49
	16日10時	192	反応 残留	26.2 (14.2)	0.1	1.1	3.5	56.0	5.0	8.1				
8	16日10時	192	合成	6.0	0.1	—	29.6	56.7	1.5	6.1	86.3	23.6	90.9	1 : 0.50
	17日10時	216	反応 残留	26.4 (14.2)	0.1	0.9	3.5	56.3	5.6	7.2				
9	17日10時	216	合成	5.3	0.1	—	29.9	57.1	1.6	6.0	87.0	24.4	90.0	1 : 0.57
	18日10時	240	反応 残留	26.6 (14.8)	0.2	0.9	4.0	55.3	5.4	7.6				
10	18日10時	240	合成	5.3	0.1	—	30.1	56.9	1.9	5.7	87.0	23.6	90.7	1 : 0.52
	19日10時	264	反応 残留	26.3 (14.8)	0.1	0.9	3.7	56.1	5.7	7.2				
11	19日10時	264	合成	5.7	0.1	—	30.2	57.1	1.6	5.3	87.3	23.0	90.7	1 : 0.49
	20日10時	288	反応 残留	25.7 (14.1)	0.1	0.9	3.7	53.8	5.7	7.1				
12	20日10時	288	合成	5.5	0.1	—	30.3	57.0	1.7	5.4	87.3	22.9	90.0	1 : 0.48
	21日10時	312	反応 残留	25.6 (14.2)	0.2	0.9	4.1	57.1	5.5	6.6				
13	21日10時	312	合成	5.7	0.1	—	30.1	56.8	1.7	5.6	86.9	23.1	89.4	1 : 0.49
	22日10時	336	反応 残留	26.0 (14.3)	0.1	1.1	4.2	53.8	5.3	6.5				
14	22日10時	336	合成	5.7	0.1	—	30.2	58.0	1.4	4.6	88.2	23.0	86.4	1 : 0.50
	23日10時	360	反応 残留	24.8 (13.4)	0.2	0.8	5.3	58.5	4.1	6.3				
15	23日10時	360	合成	5.4	0.1	—	31.0	57.9	1.6	4.0	88.9	22.8	88.4	1 : 0.48
	24日10時	384	反応 残留	25.6 (14.4)	0.1	1.1	4.7	57.9	4.7	5.9				
16	24日10時	384	合成	5.7	0.1	—	30.1	57.3	1.5	5.3	87.4	22.2	89.0	1 : 0.48
	25日10時	408	反応 残留	25.6 (14.2)	0.1	1.1	4.2	57.2	4.8	7.0				
17	28日13時	408	合成	4.5	0.1	—	30.7	57.0	1.5	6.2	87.7	24.6	87.9	1 : 0.54
	29日10時	429	反応 残留	24.8 (14.2)	0.1	0.9	4.9	56.1	5.1	8.1				
18	29日10時	429	合成	4.9	0.1	—	30.3	57.0	1.4	6.3	87.3	24.3	89.1	1 : 0.50
	30日10時	453	反応 残留	24.6 (13.7)	0.1	1.0	4.4	57.1	5.3	7.5				

19	30日10時	453	合成	5.1	0.1	—	30.0	57.3	1.6	5.9	87.3	24.6	88.0	1 : 0.53
	～	～	反應	24.1	0.1	1.0	4.8	57.3	4.9	7.8				
	31日10時	477	殘留	18.2	0.1	0.8	3.6	43.2	3.7	5.8				
				(13.1)					(2.1)					
20	31日10時	477	合成	5.5	0.0	—	29.9	56.9	1.5	6.2	86.8	24.5	87.0	1 : 0.53
	～	～	反應	24.7	0.1	0.9	5.1	56.8	5.0	7.4				
	11月1日10時	501	殘留	18.7	0.1	0.7	3.9	42.9	3.8	5.4				
				(13.2)					(2.3)					
21	1日10時	501	合成	5.4	0.1	—	30.0	56.9	1.5	6.1	86.9	24.4	88.3	1 : 0.51
	～	～	反應	24.4	0.1	0.8	4.6	57.3	5.7	7.1				
	2日10時	525	殘留	18.4	0.1	0.6	3.5	43.3	4.3	5.4				
				(13.0)					(2.8)					
22	2日10時	525	合成	5.4	0.1	—	30.1	57.9	1.2	5.3	88.0	24.5	85.4	1 : 0.59
	～	～	反應	24.3	0.1	1.3	5.8	56.8	5.0	6.7				
	3日10時	549	殘留	18.3	0.1	1.0	4.4	42.8	3.8	5.1				
				(12.9)					(2.6)					
23	3日10時	549	合成	6.0	0.1	—	30.0	57.0	1.4	5.5	87.0	24.9	87.3	1 : 0.56
	～	～	反應	25.5	0.1	0.7	5.0	56.3	5.0	7.4				
	4日10時	573	殘留	19.1	0.1	0.5	3.8	42.3	3.8	5.5				
				(13.1)					(2.4)					
24	4日10時	573	合成	6.1	0.0	—	30.4	57.0	1.3	5.2	87.4	25.8	87.5	1 : 0.57
	～	～	反應	25.6	0.1	0.9	5.1	56.4	5.0	6.9				
	5日10時	597	殘留	19.0	0.1	0.7	3.8	41.8	3.7	5.1				
				(12.9)					(2.4)					
25	5日10時	597	合成	4.5	0.1	—	30.8	57.6	1.3	5.7	88.4	24.5	87.7	1 : 0.53
	～	～	反應	24.4	0.1	1.0	5.1	57.4	5.0	7.0				
	6日10時	621	殘留	18.4	0.1	0.8	3.8	43.3	3.8	5.3				
				(13.9)					(2.5)					
平 均	24	合成	5.5	0.1	—	30.1	57.1	1.5	5.7	87.2	23.9	89.7	1 : 0.51	
	～	～	反應	25.7	0.1	1.0	4.1	56.7	4.9	7.5				
	621	殘留	19.5	0.1	0.8	3.1	43.2	3.7	5.7					
				(14.0)					(2.2)					

注意 CmHn とあるのは重炭化水素で濃硫酸により定量した値である。

殘留とあるのは反應ガス組成を合成ガス100の割合に割算した値である

第7表 小規模合成試験の成績

日	日	時	實驗時間 時	反應 溫度 ℃	瓦斯 流速 l/hr	瓦 斯 收縮率 %	液狀生成物收量 cc				收率 cc/m ³	
							水	燈油	揮發油	油合計	水	合成油
10月												
1	9日	10時~10日10時	24~48	235	92.5	32.9	2.3	2.6	4.1	6.7	25	73
2	10日	10時~11日10時	48~72	235	92.4	34.8	2.4	3.0	3.7	6.7	26	73
3	11日	10時~12日10時	72~96	235	96.5	33.8	2.6	2.8	4.3	7.1	27	74
4	12日	10時~13日10時	96~120	235	90.9	35.0	2.3	2.3	4.4	6.7	26	74
5	13日	10時~14日10時	120~144	235	95.0	32.9	2.4	2.4	4.0	6.4	25	67
6	14日	10時~15日10時	144~168	235	96.2	34.3	2.4	2.7	3.8	6.5	25	68
7	15日	10時~16日10時	168~192	235	90.0	35.2	2.4	2.4	3.6	6.0	27	67
8	16日	10時~17日10時	192~216	235	96.8	35.8	2.5	2.5	3.5	6.0	26	62
9	17日	10時~18日10時	216~240	235	93.0	36.4	1.1	2.9	3.7	6.6	12	71
10	18日	10時~19日10時	240~264	235	91.1	35.9	1.2	2.4	3.8	6.2	13	67
11	19日	10時~20日10時	264~288	235	87.6	33.7	1.5	1.9	3.8	5.7	17	65
12	20日	10時~21日10時	288~312	235	91.3	34.4	1.0	2.2	3.9	6.1	11	67
13	21日	10時~22日10時	312~336	235	94.6	35.8	1.2	2.2	3.6	5.8	13	61
14	22日	10時~23日10時	336~360	235	95.4	34.1	2.0	2.6	4.2	6.8	21	71
15	23日	10時~24日10時	360~384	235	89.7	33.4	1.0	2.3	4.1	6.4	11	71

16	24日10時～25日10時	384～408	235	92.5	31.5	0.9	2.2	3.7	5.9	10	64
17	28日13時～29日10時	408～429	235	94.1	31.6	2.3	2.0	3.8	5.8	24	62
18	29日10時～30日10時	429～453	235	93.2	32.7	2.2	1.9	3.4	5.3	24	57
19	30日10時～31日10時	453～477	235	92.1	31.9	2.4	2.0	3.4	5.4	26	59
20	31日10時～11月1日10時	477～501	235	90.4	32.9	2.3	1.7	3.7	5.4	26	60
21	1日10時～2日10時	501～525	235	90.6	31.5	1.1	2.0	3.9	5.9	12	65
22	2日10時～3日10時	525～549	235	87.7	38.0	1.1	1.9	3.7	5.6	13	64
23	3日10時～4日10時	549～573	238	90.0	33.0	1.2	1.5	3.8	5.3	13	59
24	4日10時～5日10時	573～597	238	89.8	32.5	1.2	1.9	3.7	5.6	14	62
25	5日10時～6日10時	597～621	238	92.8	31.9	1.1	1.4	4.2	5.6	12	60

試験結果の考察

觸媒の耐久性

石油收量を見ると、試験開始後徐々に増加の傾向があり、二日目にて最高(189 l/日, 83cc/m³)に達し、其の後は幾分減退の傾向があつたが、25日間殆んど變化が無かつた。此の間毎日の油收量には幾分の増減があり、使用中に於ける觸媒の活性の變化を正確に數字にて表はすことは不可能であるが、しかし消費された一酸化炭素の百分率を示した所の一酸化炭素反應率の曲線(第2圖參照)から計算すると、一酸化炭素反應率は最後の日に於て尙最高の92.9%に及んでゐる。

最後の三日間は温度上昇の影響を見る爲に熱水温度を3°C上昇せしめたが、油の收量其の他に大した變化は認められなかつた。

之の點から見ると、鐵觸媒の活性低下は反應温度を一定に保持しても一ヶ月間に10%に足らないことが判る。更に此の温度で使用すれば何日間に如何程活性が低下するか、又徐々に反應温度を上昇して行くときは何日間一定の油收量を保持し得るかと云ふ問題は、更に長期の試験を行はねば不明であると云ふ外は無い。

然し乍ら、本試験の結果は、一定の反應温度に於いても少くとも一ヶ月は些したる活性の減退なく、觸媒を使用し得ることを證明したものであつて、此の結果から、徐々に反應温度を上昇して行くときは、鐵觸媒は260°Cまで使用し得るから、相當長期に亘つて鐵觸媒が使用し得るものであることを想像出來、鐵觸媒を工業的に使用する場合の耐久性の點に關する懸念を解消するに大いに役立つ様に思はれる。

合成瓦斯及び反應瓦斯

前述の様に本試験に於いては、觸媒の耐久性を増加する必要上、CO : H₂ ≒ 1 : 2 の合成瓦斯を使用した。従つて反應瓦斯中には約57%の水素が残つてゐた。一酸化水素は殆んど90%

が消費され、反應瓦斯中には 2—6% の一酸化炭素が残つてゐるに過ぎなかつた。従つて斯の如き組成の合成瓦斯を使用する限り最早や反應すべき一酸化炭素は残つてゐないのであるから、如何なる方法によつても油收量を増加する望みは無い譯である。一酸化炭素と水素の消費率の比はやはり 1 : 0.5 程度になつてゐた (第 6 表参照)。

亦反應ガス中に約 57% の水素が残留することは、鐵觸媒の現状に於いては、消費率以上の水素を含む合成ガスを使用する必要があるので止むを得ないことであつて、此の水素を適當に循環して使用する方法を考慮すべきである (後述)。

尙第 2 圖より明かな如く、合成ガス中に炭酸ガス含量のやゝ多い場合には、僅かではあるが、石油の收量が少なくなつてゐる。従つて合成ガスがこの程度よりも尙多くの炭酸瓦斯を含む場合には、合成ガス中より炭酸ガスを除去する必要があるように思はれる。

石 油 收 量

一日間の最高收量は二日目に於て 1m^3 當り 83cc であり、炭酸ガス、メタン及び窒素を除いた有効瓦斯 (一酸化炭素と水素との和) 1m^3 當りに換算すると 94.5 cc となり、實驗室で得た第 1 表の結果と大差が無いこととなる。

一ヶ月間の平均では 1m^3 當り 75cc で有効瓦斯 1m^3 當りでは 86cc である。消費された一酸化炭素と水素との總和 1m^3 當りに換算すると此の收量は 180cc (コバルト觸媒の場合は 139 cc, 第 9 表参照) となる。之等の結果から見ると、鐵觸媒による收量はコバルト觸媒のそれと比較して遜色無い様に思はれる。

生成石油の性質

生成した石油の性質は第 8 表より明かな様に 220°C までに約 67% を溜出し、 270°C 迄に約 78% を溜出した。特に興味の有るのは、石油の不飽和度の高いこと、即ち生成油の沃素價は 138、活性炭より回收した揮發油のそれは 167 に達すること及び第 3 圖より判る様に運轉日數の經過と共にパラフィンの生成を減じ、揮發油の生成を増加することである。コバルト觸媒による生成油と比較すると鐵觸媒による生成油は不飽和分に富み、又一般に高沸點の溜分が多い。

第 8 表 A 合 成 油 の 性 質

	比 重 d_4^{20}	屈折率 n_D^{20}	沃素價	全酸價
揮 發 油	0.6896	1.3980	167	—
燈 油	0.7526	1.4270	60	—
合 成 油	0.7301	1.4178	138	0.10

蒸溜試験

温度 °C	初溜點	10%點	50%點	80%點	95%點	乾 點
揮 發 油	40.0	58.0	92.8	124.5	172.0	206.0
燈 油	102.0	154.0	205.0	242.5	282.0	—
合 成 油	39.5	68.1	156.0	278.5	—	—

溜 出 量 %	150°C迄	200°C迄	220°C迄
揮 發 油	90.0	97.2	—
燈 油	7.6	46.0	63.4
合 成 油	47.2	61.9	66.9

注意 合成油とは生成した揮發油、燈油及びパラフィンの全部の混合物である。

第8表B ガソールの性質

日	CO ₂	O ₂	ガソールの組成 vol. %					n 數	N ₂
			CO	H ₂	オレフィン C ₃ 以上	C ₂ H ₄	C _n H _{2n+2}		
12	48.4	0.3	0.7	3.3	29.1	7.5	5.8	3.2	4.9
16	40.3	1.0	2.0	6.4	21.0	5.7	15.3	1.2	8.3
18	36.4	1.0	2.0	3.1	26.2	5.3	21.7	1.6	4.3

注意 C₃ 以上のオレフィンとあるのは 88% H₂SO₄ により定量した値である。

C₂H₄ は 濃度 102%のH₂SO₄に0.5%のAgSO₄を添加したものにより定量した値である。

水素は過マンガン酸銀液による吸収法によつた。

C_nH_{2n+2} は爆發法によつた。

其 の 他

鐵觸媒を用ひた場合實驗室に於いては水の生成は見られなかつたのである、かくの如き大規模合成試験の場合は第3表に明かな様に鐵觸媒によつても水の生成が認められる。

尙この試験に於いては反應温度が低かつた爲か、ガソールの生成は餘り多くなく平均 3l/m³の割合であつた（第3表参照）。このガソールの組成の一例を第8表Bに示した。

鐵觸媒及びコバルト觸媒の比較

昭和15年7月に行つたコバルト觸媒に依る二週間に亘る合成試験の結果（第九回報告⁽¹⁾）をこの鐵觸媒に依る結果と簡単に比較すると第9表の通りである。

第9表 コバルト觸媒と鐵觸媒の比較

運 轉 日 數	日	コバルト觸媒	鐵觸媒
最 初 の 温 度	°C	14	25
最 後 の 温 度	°C	202	235
		211	238

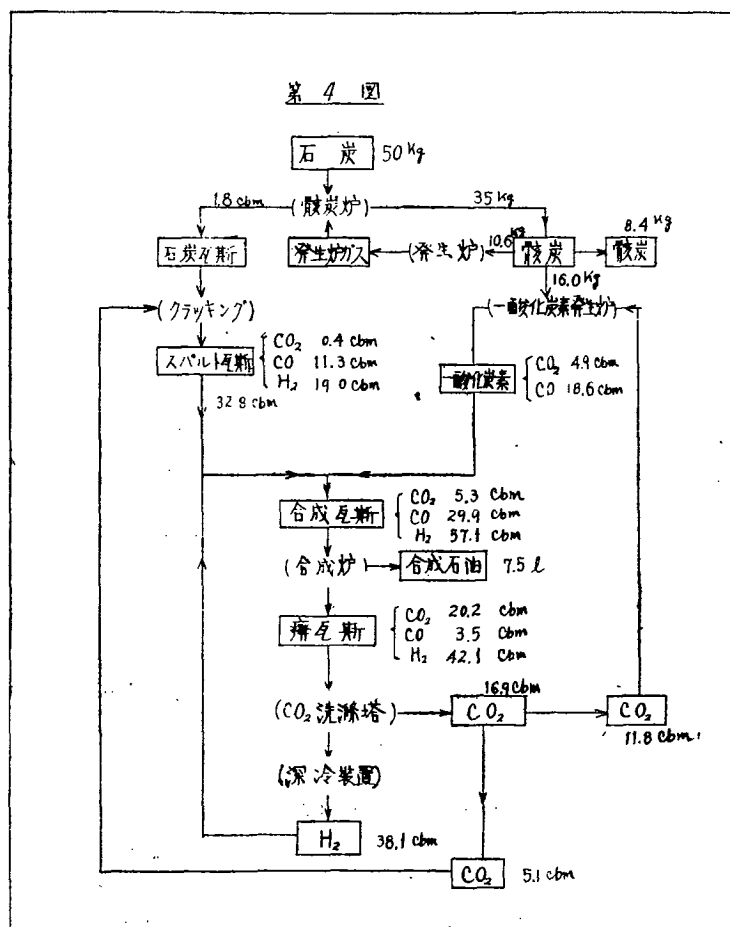
總瓦斯使用量	m ³	26729	56255
合成油收得量	l	2288	4203
合成油收率(合成ガス)	cc/m ³	86	75
合成油收率(有効ガス)	cc/m ³	102	86
合成油收率(消費ガス)	cc/m ³	139	180

注意 最初(最後)の温度とあるのは試験開始(終了)當時の合成爐に於ける熱水の温度である。

有効ガス 1m³ 當りの收量とあるのは合成ガス中のCO 及び H₂ の含量の和 1m³ 當りに對する値である。これに對して消費ガス 1m³ 當りの收量とあるのは實際合成反應により消費された有効ガスに對する値である。

鐵觸媒に依る工業的石油合成法

前述の様に收量及び耐久性の點に關しては、鐵觸媒は充分に工業的に使用し得ると思はれるが、消費率と組成の異なる合成瓦斯を使用する關係上、平均瓦斯組成 CO₂ 25.7, O₂ 0.1, CmHn 1.0, CO 4.1, H₂ 56.7, CH₄ 4.9, N₂ 7.5% の反應ガスが生ずるので、之を適當に繰返へして使



用することを考へねばならない。此の爲には色々な方法が考へられるが最も簡単な一例を参考として示すと第 4 圖の如くである。即ち廢ガスより先づ炭酸瓦斯を除いて更に深冷法により水素を分離してこれを繰返して使用する。一方此の炭酸瓦斯は石炭瓦斯の分解(石炭瓦斯中のメタンと此の炭酸ガスとを反應さす)及び特殊の一酸化炭素發生爐(此の炭酸ガスを骸炭により還元して一酸化炭素となす、

この反應はかなり高温を要するから、同時に酸素を吹込むことを考案すればよい）により再び一酸化炭素に變へ、これに循環すべき水素を加へて所要の合成ガスを製造する。石炭ガス及び骸炭は石炭より製造する事は勿論である。斯の如くすると鐵觸媒により石炭 50kg より 7.5l の合成石油が得られ、他に餘分の骸炭 8.4kg を得る事となり、一方廢ガスは循環して使用出来るのである。

總 括

1. 1時間 100m³ の合成瓦斯を處理する装置を使用し、鐵觸媒に依るガソリン合成試験を一ヶ月間連続して行つた。
2. CO : H₂ $\cong$ 1 : 2 の合成瓦斯を使用したか、一ヶ月間に亘つても觸媒の活性の減退は殆んど認められなかつた。
3. 油收量は平均 75cc/m³ (有効ガス換算 86 cc/m³) でありコバルト觸媒に比較して悪くはない。
4. 生成油は特に不飽和分に富んでゐる。
5. 油收量及び觸媒耐久性に就いては、鐵觸媒は充分に工業的に使用する事が出来ると思はれる。
6. 然し此の場合廢瓦斯中の水素を循環して使用する必要がある。
7. 鐵觸媒に依る石油合成の一工業的實施案を示した。 (昭和15年11月)

後 記

本合成試験を爲すに當り、装置の設計及建設には兒玉信次郎、河東準、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；電解水素の製造には湯淺幸雄、白石博；瓦斯の精製には多羅間公雄；合成には松村彰一、田原秀一、河東準、平尾説市；工場運轉の各部の連絡には兒玉信次郎、舟阪渡、以上の諸氏が夫々を擔當し、他に後記の各所より本試験の援助に御派遣願つた諸氏及び本試験工場員一同の協力により遂行されたものである。

株式會社住友本社、住友化學工業株式會社及び住友鑛業株式會社より財政上及び技術上に多大の御援助を得た。殊に津上雄三及び八木裕兩氏より技術上多大の御助力を得た。

川崎重工業株式會社、殊に同社の郷田兼則及び田中正三兩氏より技術上多大の御助力を行つた。松永六二先生より引續き種々御助力を賜つてゐるが、殊にこの鐵觸媒による試験に於ては熱水の壓力が大となる點より、特に多大の御援助を賜つた。

北海道人造石油株式會社よりも財政上及び工場の建設上一方ならぬ御援助を得た。

又本試験の遂行に當り陸軍燃料廠よりは花岡實業氏、黒澤慶三氏、保坂信禮氏、外に12名；帝國燃料興業株式會社よりは林敏雄氏；北海道人造石油株式會社よりは常岡俊三氏、外に16名；滿洲合成燃料株式會社よりは堀川喜八郎氏、外に3名；以上の諸氏は本試験に協力の爲御派遣を賜つた。

本試験は斯く多數の官廳、諸會社、其の他の御援助に依り遂行し得たものであつて、其の當路の各位及び直接試験に御参加下さつた諸氏に對して茲に深甚の謝意を表するものである。

文 獻

- (1) ガソリン合成中間工業試験 第九回報告 化學研究所講演集 第十一輯