



Title	沈澱鉄触媒を使用する加圧におけるFischer-Tropsch合成に関する研究. 第1報 : 予備実験
Author(s)	大塚, 博; Ohtsuka, Hiroshi; 飯尾, 賢二 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 18, 151-164
Issue Date	1958-05-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40626
Type	departmental bulletin paper
File Information	18_151-164.pdf



沈澱鉄触媒を使用する加圧における Fischer-Tropsch 合成に関する研究

第1報 予備実験

大塚 博 飯尾 賢二
富田 宣 西山 義孝

(昭和33年2月28日受理)

Studies on the Fischer-Tropsch Synthesis under Pressure with Precipitated Iron Catalysts

I. Preliminary Experiments

Hiroshi OHTSUKA
Kenji IIO
Nobu TOMITA
Yoshitaka NISHIYAMA

Abstract

This paper presents the preliminary tests of the Fischer-Tropsch synthesis under pressure with precipitated iron catalysts promoted with various amounts of Al_2O_3 and K_2O . The aim of this research is to find the best reaction conditions for obtaining the synthetic oil in good yield which contains large amounts of olefins and higher alcohols.

The tests were conducted under the following common reaction conditions:

React. temp.: 230°C React. press.: 20 atm gauge
Space vel. (mean): 170 Duration of each run: 48 hr.
Synthesis gas composition: $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 0.7-0.8$, $\text{CO} + \text{H}_2 = 85\%$
Catalyst amount used for each run: 40 cc (45-50 gr)
Catalyst composition: 100 Fe : 25 Cu : n Al_2O_3 : m K_2O
($n=0-5$, $m=0-2.5$)

The reaction tube is a vertical steel pipe of 10 mm i.d. and 1000 mm long surrounded with cast-aluminium cylinder. Three reaction tubes were used in parallel.

Material balance for each run was calculated and discussed and general tendency of the promotor actions of Al_2O_3 and K_2O was observed. Al_2O_3 -addition favored methane formation and K_2O -addition favored carbon dioxide formation. The addition of a large amount of Al_2O_3 (5% and over) seemed to retard the formation of alcohols and solid paraffins.

The composition of the synthetic oils containing solid paraffin obtained in this series of experiments varied in the following range:

Paraffins	20—40%	Olefins	25—40%	Acids	0.4—4%
Alcohols	10—35%	Aldehydes	5—13%	Esters	1—7%

(Feb. 15, 1958: Chemical Engineering Laboratory, Hokkaido University)

1. 本研究の目的

所謂 Fischer-Tropsch 合成は当初一酸化炭素と水素を原料として液体燃料を合成する目的で工業化された。しかし、適当な触媒と反応条件を適用すれば、オレフィンとアルコールを主とする含酸素化合物を主成分とする生成物が得られることが知られてから、この合成法は可塑剤、表面活性剤等の中間体の製造に応用せられることになり、石炭化学若は石油化学の分野に重要な地歩をしめるに到っている。

従来の研究によれば、鉄触媒を使用する加圧合成がオレフィン並びに含酸素化合物の生成に有利であるとされている。本研究は、この鉄触媒による加圧合成に於いて、原料ガス組成、触媒組成、反応温度、反応圧力、空間速度等の諸種の反応条件と生成物の得量並びに組成との関連を詳細に検討することを目的としている。

本報告の予備実験に於いては、一定の条件下における加圧合成の大略の物質収支を知るとともに、鉄触媒に対して酸化カリ及びアルミナを助触媒として添加し、生成物組成に現われる助触媒効果の傾向を観察した。

2. 実験装置及び実験方法

(1) 原料ガスの製造

合成原料ガスは主として水素と一酸化炭素の混合物である。水素は市販圧縮水素をそのまま使用し、一酸化炭素は炭酸ガスを高温炭素により還元する方法によつて製造した。すなわち、6~7 メッシュの粒度の木炭を直立した石英管中に充填し、これを電気炉により 1000~1100°C に加熱して、炭酸ガスポンベよりガスメーターを通して炭酸ガスを導入する。反応ガスは冷却後 20% 苛性ソーダ溶液で未反応炭酸ガスを除去して 5 m³ ガスホルダーに貯える。この発生装置の能力は約 0.5 m³/hr である。このようにして一酸化炭素を貯えたガスホルダーに水素を送つて両者の比の一定な原料ガスをつくる。この際ガス収縮の目安として 10% 程度の窒素を添加する。ガス成分に混和均一化の時間を充分与えた後、原料ガスは圧縮機で約 150 atm の圧力でポンベに充填されて合成実験に供せられる。

(2) 触媒の製造

本実験に使用した触媒は、銅を還元助剤とした沈澱鉄触媒で助触媒として酸化カリ並びにアルミナを添加している。その製造法を次に示す。

(a) 原料

i) 硝酸第 2 鉄 Fe(NO₃)₃·9H₂O

- ii) 硝酸第2銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- iii) 硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- iv) 苛性カリ KOH
- v) 炭酸ソーダ Na_2CO_3

何れも市販最純品を用いる。

- vi) 黒鉛 (化学用, 粉末)

これは触媒成型剤として添加する。

(b) 製造方法

製造方法の大略は、鉄、銅、アルミニウムの硝酸塩を溶液とし、これ等溶液の所定量を混合したものに炭酸ソーダ溶液を加えて生ずる沈澱を濾過洗滌し、さらに苛性カリ溶液の必要量を加えてよく混合し、乾燥、粉碎後黒鉛を加えて成型するのである。

イ) 溶液の調製

i) 硝酸第2鉄溶液：硝酸第2鉄 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を蒸溜水にとかし、溶液 1 cc 中に Fe 約 0.1 gr を含むようにする。調製後鉄の含量を標定する。

ii) 硝酸第2銅溶液：硝酸銅溶液も同様に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を蒸溜水に溶解し、溶液 1 cc 中に Cu 約 0.1 gr を含むようにして、銅の含量を標定しておく。

iii) 硝酸アルミニウム溶液：1 mol/l の溶液とする。

iv) 苛性カリ溶液：1 mol/l の溶液とする。

v) 炭酸ソーダ溶液：沈澱に必要な理論量の 10% 過剰を秤取し、混合硝酸塩溶液と略同容の蒸溜水にとかす。

ロ) 溶液の使用量

1 種類の触媒をつくるのに鉄 50 gr を基準とした。すなわち、硝酸鉄溶液 500 cc をとる。硝酸銅溶液は常にこれに対し 125 cc を使用したから、Fe:Cu の比は常に 100:25 である。これに助触媒として、 Al_2O_3 を 0~5, K_2O を 0~2.5 加えてある。

ハ) 沈澱

所定割合の混合硝酸塩溶液を温浴上で 50°C に温め、同じく 50°C に温めた同容の炭酸ソーダ溶液と、沈澱生成中の pH が一定であるように、等容ずつ混合攪拌して沈澱を生成させる。沈澱生成中の pH は 7 以上である。

ニ) 熟成、洗滌及び濾過

沈澱を温浴上 80°C で 5 時間熟成し、冷却後、吸引濾過して、温水又は冷水で洗滌液の pH が 7 になるまでよく洗滌する。通常洗滌回数は 5~7 回で充分である。

ホ) 苛性カリの添加及び乾燥

助触媒として K_2O を添加する時には、洗滌、濾過した沈澱に所定量の苛性カリ溶液を加え、充分に混和した後、湯煎上で粉末化するまで水分を蒸発させ、 $110\sim 120^\circ\text{C}$ で約 10 時間乾

燥する。

へ) 粉碎, 黒鉛添加, 成型

乾燥触媒をメノウ乳鉢でよく粉碎し, これに 10 重量%の黒鉛末を加えてよく混合し, 錠剤成型機で径 5 mm, 高さ 5 mm の円筒に成型する。

ト) 触媒組成

触媒の一般組成は, $100 \text{ Fe} : 25 \text{ Cu} : n \text{ Al}_2\text{O}_3 : m \text{ K}_2\text{O}$ である。 n , m の量を次のように変じた各種の触媒をつくつた。枠内の記号は触媒番号である。

Al ₂ O ₃ n	K ₂ O m					
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
0	P ₀₋₀	P ₀₋₁	P ₀₋₂	P ₀₋₃	P ₀₋₄	P ₀₋₅
0.5		P ₁₋₁				
1.5		P ₃₋₁				
2.5	P ₅₋₀	P ₅₋₁	P ₅₋₂	P ₅₋₃	P ₅₋₄	P ₅₋₅
3.5		P ₇₋₁		P ₇₋₃		
5.0		P ₁₀₋₁		P ₁₀₋₃		

3. 合成反応装置及びその運転方法

合成反応装置の系統図を第 1 図に示す。

反応管は内径 10 mm, 長さ 1 m の鋼管で直立させて用いる。反応管の両端部を除く約 90 cm の部分には径 9 cm のアルミニウムブロック円筒を鑄はめ反応温度の均一化を図っている。加熱はアルミブロックの周囲より電熱で行う。反応管は 3 組あり, 並列に同時実験が出来る。

触媒は毎回 40 cc を使用する。その重量は組成によつて多少異なるが 45-50 gr である。反応管の下端より 30 cm の箇所に支持物をいれ, それより上部に充填する。充填した触媒は合成実験に先立つて, 原料ガスで 260°C に於いて 20 時間還元する。この際の原料ガス流速は 7 l/hr である。

反応管の下端に加圧受器を取りつけ液状生成物を捕集する。加圧受器の内部には同形の試験管をいれて生成物の取出しに便にしてある。

還元した触媒を充填した反応管を所定の反応温度に保ち, 原料ガスボンベから 2 段に減圧して, 高圧流量計を通して原料ガスを導入する。流量計は Fischer-Porter 社製トリフラットメーターを使用した。装置内の圧力は受器出口の減圧弁によつて調節する。減圧弁を出て常圧になつたガスは塩化カルシウム管, 活性炭管を経てガスメーターで計量され系外に去る。

毎回の実験時間は 48 時間で, 毎時間必要データを記録し, 8 時間毎に廃ガスの分析を行う。

実験終了後, 反応管より触媒をとり出し, これに附着している固状生成物 (主として固体パラフィン) をエーテルで抽出して捕集する。受器にたまつた液状生成物は油分と水分にわけらる。受器で別けられた水分の量と塩化カルシウム管の増量との含量を以て生成水の量とする。

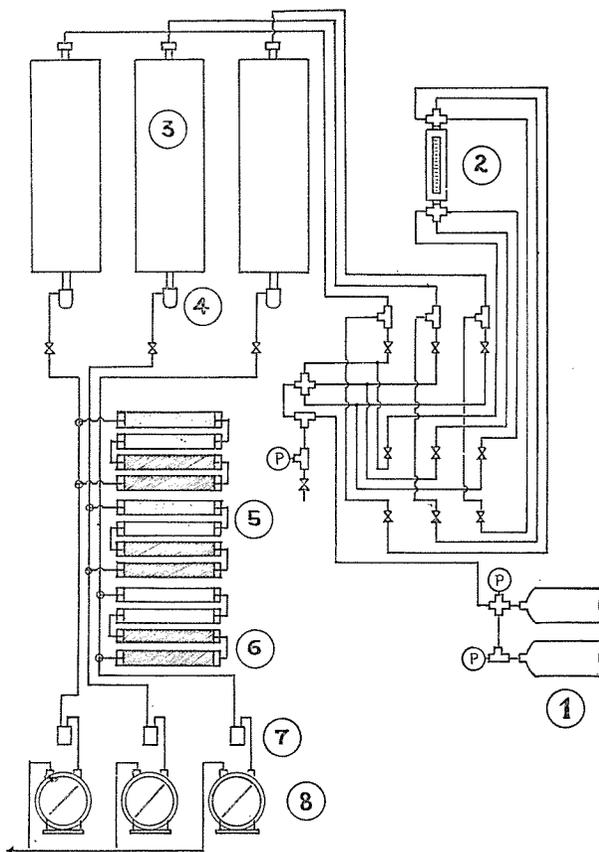


Fig. 1. Schematic Diagram of the Fischer-Tropsch Synthesis.

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1. Synthesis gas bomb | 2. Flowmeter |
| 3. Reactor | 4. High pressure receiver |
| 5. CaCl_2 -tube | 6. Active charcoal-tube |
| 7. Bubbler | 8. Waste gas gasmeter |

勿論この水の中には C_2 、 C_3 -等の水溶性アルコールが少量含まれているがその定量は行はなかつた。活性炭管の増量は $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ のパラフィン並びにオレフィンガスの吸着を示すものとしてこれをガゾール量とした。

8時間毎の廃ガス分析の結果を平均して全廃ガスの平均組成を算出する。

水を除く液状生成物については単蒸溜、物理恒数の測定、組成分析等を行つた。

3. 実験結果

合成実験の結果を原料ガス 1 m^3 当りに換算して第1表に示す。共通反応条件は次の如くである。

反応温度	230°C	反応圧力	20 kg/cm^2 (ゲージ)
触媒使用量	毎回 40 cc (45-50 gr)	空間速度 (平均)	170
合成時間	毎回 48 時間 (原料ガス約 350~400 l)		

原料ガス組成基準 $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 0.7 \sim 0.8$ $\text{CO} + \text{H}_2 = 85\%$ (詳細組成は別表に示す)触媒組成 $100 \text{Fe} : 25 \text{Cu} : n \text{Al}_2\text{O}_3 : m \text{K}_2\text{O}$ (n, m の値は別に示した)第1表 合成実験結果 (原料ガス 1m^3 当り換算)

触媒		ガ ス								生成物			
		CO_2	C_nH_m	O_2	CO	CH_4	H_2	N_2	合計	生成水	ガソール	液油	固油
P ₀₋₃ S.V. =177	原料ガス量 (ℓ)	27	0	13	529	0	356	75	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	204.8	14.2	6.4	128.7	20.1	174.0	82.6	631.4				
	ガス増減 (ℓ)	+177.8	+14.2	-6.6	-400.3	+20.1	-182.0	—	—	41.2	16.2	61.8	19.1
	ガス消費 (gr)	—	—	9.4	504.0	—	16.3	—	529.7	183.3			
	生成量 (gr)	349.0	17.8	—	—	14.4	—	—	381.2				
P ₀₋₅ S.V. =156	原料ガス量 (ℓ)	27	0	13	529	0	356	75	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	167.0	12.3	4.4	205.2	18.8	229.0	69.0	705.4				
	ガス増減 (ℓ)	+140.0	+12.3	-8.6	-323.8	+18.8	-127.0	—	—	30.0	16.7	60.0	16.7
	ガス消費 (gr)	—	—	12.3	405.0	—	11.4	—	423.7	123.4			
	生成量 (gr)	275.0	15.8	—	—	13.4	—	—	304.2				
P ₁₋₁ S.V. =161	原料ガス量 (ℓ)	27	0	13	529	0	356	75	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	119.5	10.2	2.9	294.7	14.8	275.0	70.4	787.5				
	ガス増減 (ℓ)	+92.5	+10.2	-10.1	-234.3	+14.8	-81.0	—	—	32.4	14.6	50.1	11.3
	ガス消費 (gr)	—	—	14.4	282.2	—	7.3	—	303.9	103.4			
	生成量 (gr)	181.5	12.8	—	—	10.6	—	—	204.9				
P ₀₋₀ S.V. =189	原料ガス量 (ℓ)	26	0	5	506	0	361	102	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	67.5	9.1	5.5	346.0	7.0	250.0	102.7	787.8				
	ガス増減 (ℓ)	+41.5	+9.1	+0.5	-160.0	+7.0	-111.0	—	—	51.0	8.3	44.1	9.6
	ガス消費 (gr)	—	—	—	200.0	—	9.9	—	209.9	113.0			
	生成量 (gr)	81.5	11.3	—	—	5.0	—	—	97.8				
P ₀₋₁ S.V. =163	原料ガス量 (ℓ)	26	0	5	506	0	361	102	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	131.0	6.3	3.8	256.5	4.7	246.0	99.2	747.5				
	ガス増減 (ℓ)	+105.0	+6.3	-1.2	-249.5	+4.7	-115.0	—	—	23.9	14.4	51.1	12.8
	ガス消費 (gr)	—	—	1.7	312.0	—	10.3	—	324.0	102.2			
	生成量 (gr)	206.1	7.9	—	—	3.4	—	—	217.4				
P ₀₋₄ S.V. =202	原料ガス量 (ℓ)	26	0	5	506	0	361	102	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	159.5	7.1	5.2	206.0	11.4	214.0	109.0	712.2				
	ガス増減 (ℓ)	+133.5	+7.1	+0.2	-300.0	+11.4	-147.0	—	—	23.6	6.4	59.9	12.9
	ガス消費 (gr)	—	—	—	375.0	—	13.2	—	388.2	102.8			
	生成量 (gr)	262.2	8.9	—	—	8.1	—	—	279.2				

触媒		ガ ス								生成物			
		CO ₂	C _n H _m	O ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	合計	生成水	ガソール	液油	固油
P ₁₀ -1 S.V. =182	原料ガス量 (ℓ)	26	0	5	506	0	361	102	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	78.2	12.1	5.1	306.2	22.8	170.4	104.2	699.0				
	ガス増減 (ℓ)	+52.2	+12.1	+0.1	-199.8	+22.8	-190.6	—	—	88.1	8.6	32.4	0
	ガス消費 (gr)	—	—	—	250.0	—	17.1	—	267.1	129.1			
	生成量 (gr)	102.6	15.1	—	—	16.3	—	—	134.0				
P ₃ -1 S.V. =170	原料ガス量 (ℓ)	26	0	5	506	0	361	102	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	104.5	8.6	4.0	299.5	12.7	260.0	98.1	787.4				
	ガス増減 (ℓ)	+78.5	+8.6	-1.0	-206.5	+12.7	-101.0	—	—	26.1	6.2	45.1	12.3
	ガス消費 (gr)	—	—	1.4	258.5	—	9.0	—	268.9	89.7			
	生成量 (gr)	154.2	10.7	—	—	9.1	—	—	174.0				
P ₅ -2 S.V. =184	原料ガス量 (ℓ)	76	0	5	475	0	389	55	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	202.7	11.0	3.3	174.0	37.5	216.7	50.7	695.9				
	ガス増減 (ℓ)	+126.7	+11.0	-1.7	-301.0	+37.5	-172.3	—	—	38.2	7.1	39.7	11.3
	ガス消費 (gr)	—	—	2.4	376.5	—	15.4	—	391.9	96.3			
	生成量 (gr)	249.0	13.8	—	—	26.8	—	—	289.6				
P ₅ -1 S.V. =178	原料ガス量 (ℓ)	76	0	5	475	0	389	55	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	180.4	12.3	4.5	210.0	34.0	230.0	53.9	715.1				
	ガス増減 (ℓ)	+104.4	+12.3	-0.5	-265.0	+34.0	-159.0	—	—	45.3	10.2	35.1	11.7
	ガス消費 (gr)	—	—	—	331.5	—	14.2	—	345.7	102.3			
	生成量 (gr)	205.0	15.4	—	—	24.3	—	—	244.7				
P ₅ -5 S.V. =164	原料ガス量 (ℓ)	79	0	7	465	0	374	75	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	220.0	11.2	7.5	127.6	45.2	182.0	73.8	667.3				
	ガス増減 (ℓ)	+141.0	+11.2	+0.5	-337.4	+45.2	-192.0	—	—	30.1	9.5	57.1	14.3
	ガス消費 (gr)	—	—	—	421.5	—	17.2	—	438.7	111.0			
	生成量 (gr)	276.7	14.0	—	—	32.3	—	—	323.0				
P ₅ -0 S.V. =162	原料ガス量 (ℓ)	79	0	7	465	0	374	75	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	124.3	10.1	3.2	279.0	57.0	185.6	77.0	736.2				
	ガス増減 (ℓ)	+45.3	+10.1	-3.8	-186.0	+57.0	-188.4	—	—	72.4	8.0	25.7	0
	ガス消費 (gr)	—	—	5.4	232.7	—	16.5	—	254.6	106.1			
	生成量 (gr)	89.0	12.7	—	—	40.7	—	—	142.4				
P ₇ -1 S.V. =170	原料ガス量 (ℓ)	79	0	7	465	0	374	75	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	150.0	12.7	7.0	236.2	45.9	183.6	81.2	716.6				
	ガス増減 (ℓ)	+71.0	+12.7	±0	-228.8	+45.9	-190.4	—	—	64.3	9.2	35.2	0
	ガス消費 (gr)	—	—	—	286.5	—	17.0	—	303.5	108.7			
	生成量 (gr)	139.5	15.9	—	—	32.8	—	—	188.2				

触 媒	ガ ス									生 成 物			
		CO ₂	C _n H _m	O ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	合 計	生成水	ガソール	液油	固油
P ₅ -4 S.V. =171	原料ガス量 (ℓ)	55	0	8	475	0	394	68	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	161.4	9.2	8.9	214.0	34.4	215.0	65.4	708.3				
	ガス増減 (ℓ)	+106.4	+9.2	+0.9	-261.0	+34.4	-179.0	—	—	24.3	4.6	42.5	12.2
	ガス消費 (gr)	—	—	—	326.0	—	16.0	—	342.0	83.6			
	生成量 (gr)	209.0	11.5	—	—	24.6	—	—	245.1				
P ₁₀ -3 S.V. =146	原料ガス量 (ℓ)	55	0	8	475	0	394	68	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	159.6	8.7	5.1	199.4	34.0	197.6	76.0	780.4				
	ガス増減 (ℓ)	+104.6	+8.7	-2.9	-275.6	+34.0	-196.4	—	—	41.0	3.6	60.6	10.7
	ガス消費 (gr)	—	—	4.1	344.5	—	17.5	—	366.1	115.9			
	生成量 (gr)	206.0	10.9	—	—	24.3	—	—	241.2				
P ₇ -3 S.V. =165	原料ガス量 (ℓ)	55	0	8	475	0	394	68	1,000				
	廃ガス量 (ℓ)	172.0	9.7	6.8	188.0	38.1	186.0	72.0	672.6				
	ガス増減 (ℓ)	+117.0	+9.7	-1.2	-287.0	+38.1	-208.0	—	—	31.6	4.8	55.4	14.2
	ガス消費 (gr)	—	—	1.7	359.0	—	18.6	—	379.3	106.0			
	生成量 (gr)	230.0	12.1	—	—	27.2	—	—	269.3				

第2表 原料ガス1m³当り生成したC₂炭化水素以上の高級化合物の全得量並びにその配分比率

触媒番号	全 得 量 (g)	C _n H _m (%)	ガソール (%)	液状生成物 (%)	固状生成物 (%)
P ₀ -0	73.3	15.4	11.3	60.1	13.2
P ₀ -1	86.2	9.2	16.7	59.1	15.0
P ₀ -3	114.9	15.5	14.1	53.8	16.6
P ₀ -4	88.1	10.1	7.3	69.0	13.6
P ₀ -5	109.2	14.5	15.3	54.9	15.3
P ₅ -0	46.4	27.4	17.3	55.3	0
P ₅ -1	72.4	21.3	14.1	48.5	16.1
P ₅ -2	71.9	19.2	9.9	55.2	15.7
P ₅ -4	70.8	16.7	6.5	60.0	17.3
P ₅ -5	94.9	14.8	10.0	60.2	15.0
P ₀ -1	86.2	9.2	16.7	59.1	15.0
P ₁ -1	88.8	14.4	16.4	56.3	12.9
P ₃ -1	74.3	14.4	8.3	60.6	16.7
P ₅ -1	72.4	21.3	14.1	48.5	16.1
P ₇ -1	60.3	26.4	15.2	58.4	0
P ₁₀ -1	56.1	26.9	15.3	57.8	0
P ₀ -3	114.9	15.5	14.1	53.7	16.7
P ₇ -3	86.5	14.0	5.5	64.0	16.5
P ₁₀ -3	85.8	12.7	4.2	70.7	12.4

合成実験の結果より、原料ガス 1 m^3 当りの C_2 以上の高級化合物の生成量を各実験毎に示すと第 2 表の如くなる。

液状生成物(生成水を除く)について、その物理恒数等を測定した数字を第 3 表に、組成分析を行つた結果を第 4 表に集録する。

第 3 表 液状生成物の性質 (生成水を除く)

触媒番号	平均分子量	比重 (D_4^{20})	屈折率 (n_D^{20})	沸点範囲 ($^{\circ}\text{C}$)
P ₀ -0	163.91	0.7748	1.4291	59.0~235.5
P ₀ -1	170.47	0.7870	1.4300	70.0~176.5
P ₀ -2	111.06	0.7858	1.4241	66.0~214.5
P ₀ -3	141.26	0.7902	1.4261	69.5~158.0
P ₀ -4	156.08	0.7830	1.4259	59.0~273.5
P ₀ -5	134.74	0.7905	1.4258	64.0~214.5
P ₁ -1	116.87	0.7803	1.4212	66.0~220.5
P ₃ -1	126.40	0.7840	1.4262	68.5~250.5
P ₅ -0	138.85	0.7640	1.4214	78.0~234.5
P ₅ -1	140.12	0.7792	1.4250	56.0~260.0
P ₅ -2	121.81	0.7816	1.4222	70.5~132.0
P ₅ -3	118.08	0.7846	1.4209	63.0~161.0
P ₅ -4	133.49	0.7856	1.4263	70.0~215.0
P ₅ -5	123.25	0.7907	1.4290	75.0~243.0
P ₇ -1	140.31	0.7690	1.4210	75.5~225.0
P ₇ -3	139.15	0.7845	1.4249	64.0~251.0
P ₁₀ -1	144.92	0.7631	1.4252	70.0~201.5
P ₁₀ -3	128.33	0.7857	1.4263	69.0~251.0

[注] 液状生成物の精製したのは淡黄色~黄色透明のさらつとした液体である。

第 4 表 液状生成物の組成 (生成水を除く)

触媒番号	酸 価	脂肪酸 含有率	エステ ル 価	エステ ル含有 率	カルボ ニル価	アルデ ヒド含 有率	ヒドロ キシ ル 価	アルコ ール含 有率	沃素価	オレフ イン含 有率	パラフ イン含 有率
P ₀ -0	1.6	0.5	11.6	3.4	44.2	12.9	45.5	13.3	72.8	47.0	22.9
P ₀ -1	9.7	2.9	14.3	4.3	50.7	15.4	92.7	28.2	69.5	46.6	2.6
P ₀ -2	8.0	1.6	29.7	5.9	52.9	10.5	153.1	30.3	83.4	36.5	15.2
P ₀ -3	10.2	2.6	33.1	8.4	55.5	13.9	118.9	29.9	80.1	44.6	0.6
P ₀ -4	12.3	3.4	19.0	5.3	34.9	9.7	99.9	27.8	82.0	50.4	3.4
P ₀ -5	9.4	2.3	37.2	9.0	39.7	9.5	112.9	27.1	70.8	37.6	14.5
P ₁ -1	13.3	2.8	26.3	5.5	34.3	7.1	126.7	26.4	93.6	43.2	15.0
P ₃ -1	5.6	1.2	27.7	6.2	23.7	5.3	100.7	22.7	83.3	41.5	23.1
P ₅ -0	2.0	0.5	5.4	1.3	13.2	3.3	103.3	25.6	51.2	28.0	41.3
P ₅ -1	7.7	1.9	19.4	4.8	33.6	8.4	161.5	40.3	79.5	43.8	0.8

触媒番号	酸 価	脂肪酸含有率	エステル価	エステル含有率	カルボニル価	アルデヒド含有率	ヒドロキシル価	アルコール含有率	沃素価	オレフィン含有率	パラフィン含有率
P ₅ -2	21.7	4.7	21.4	4.7	30.4	6.6	169.2	36.7	84.4	40.5	6.8
P ₅ -3	8.2	1.7	42.7	9.0	43.4	9.2	135.0	28.4	81.7	38.1	13.6
P ₅ -4	2.8	0.7	30.8	7.3	35.6	8.5	100.3	23.9	65.0	34.2	25.4
P ₅ -5	4.0	0.9	32.2	7.1	49.6	10.9	144.3	31.7	58.3	28.3	21.1
P ₇ -1	3.5	0.9	8.0	2.0	25.3	6.3	139.5	34.8	60.8	33.6	22.4
P ₇ -3	11.9	2.9	20.9	5.2	36.4	9.0	120.2	29.8	62.9	34.5	18.6
P ₁₀ -1	2.9	0.8	5.1	1.3	34.1	8.8	34.8	9.0	62.6	35.7	44.4
P ₁₀ -3	11.9	2.7	23.2	5.3	34.3	7.9	101.6	23.2	63.0	31.9	29.0

[注] パラフィンの含有率は酸、エステル、アルデヒド、オレフィン含有率の残部で、これをもつてパラフィン系炭化水素とする。

4. 実験結果に対する考察

(1) 物質収支について

第1表の実験結果より原料ガス1m³当りの物質収支を作成すれば第5表に示す如くなり、原料ガス中の反応成分である一酸化炭素と水素の消費量の合計と、反応生成物重量の合計とは相当よい一致を示している。

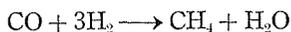
第5表 原料ガス1m³当り物質収支

触 媒 番 号	入 量					CH ₄ (gr)	C _n H _m (gr)	ガゾール (gr)	液油 (gr)	固油 (gr)	H ₂ O (gr)	CO ₂ (gr)	合計 (gr)
	CO (l)	(gr)	H ₂ (l)	(gr)	合計 (gr)								
Al ₂ O ₃ の添加なし、K ₂ O/Fe=0~2.5%に変化したとき													
P ₀ -0 K ₂ O=0	160.0	200.0	111.0	9.9	209.9	5.0	11.3	8.3	44.1	9.6	51.0	81.5	210.8
P ₀ -1 K ₂ O=0.5	249.5	312.0	115.0	10.3	322.3	3.4	7.9	14.4	51.1	12.8	23.9	206.1	319.6
P ₀ -3 K ₂ O=1.5	400.3	504.0	182.0	16.3	520.3	14.4	17.8	16.2	61.8	19.1	41.2	349.0	519.5
P ₀ -4 K ₂ O=2.0	300.0	375.0	147.0	13.2	388.2	8.1	8.9	6.4	59.9	12.9	26.6	262.2	382.0
P ₀ -5 K ₂ O=2.5	323.3	405.0	127.0	11.4	416.4	13.4	15.8	16.7	60.0	16.7	30.0	275.0	427.6
Al ₂ O ₃ /Fe=2.5%一定で、K ₂ O/Fe=0~2.5%に変化したとき													
P ₅ -0 K ₂ O=0	186.0	232.7	188.4	16.5	249.2	40.7	12.7	8.0	25.7	0	72.4	89.0	248.5
P ₅ -1 K ₂ O=0.5	265.0	331.5	159.0	14.2	345.7	24.3	15.4	10.2	35.1	11.7	45.3	205.0	347.0
P ₅ -2 K ₂ O=1.0	301.0	376.5	172.3	15.4	391.9	26.8	13.8	7.1	39.7	11.3	38.2	249.0	385.9
P ₅ -4 K ₂ O=2.0	261.0	326.0	179.0	16.0	342.0	24.6	11.5	4.6	42.5	12.2	24.3	209.0	328.7
P ₅ -5 K ₂ O=2.5	337.4	421.5	192.0	17.2	488.7	32.3	14.0	9.5	57.1	14.3	30.1	276.7	434.0

触媒番号	入量					CH ₄ (gr)	C _n H _m (gr)	ガソール (gr)	液油 (gr)	固油 (gr)	H ₂ O (gr)	CO ₂ (gr)	合計 (gr)
	CO (l) (gr)	H ₂ (l) (gr)	合計										
K ₂ O/Fe=0.5% 一定で Al ₂ O ₃ /Fe=0~5.0% に変化したとき													
P ₀ -1 Al ₂ O ₃ =0	249.5	312.0	115.0	10.3	322.3	3.4	7.9	14.4	51.1	12.8	23.9	206.1	319.6
P ₁ -1 Al ₂ O ₃ =0.5	234.3	282.2	81.0	7.3	289.5	10.6	12.8	14.6	50.1	11.3	32.4	181.5	313.3
P ₃ -1 Al ₂ O ₃ =1.5	206.5	258.5	101.0	9.0	267.5	9.1	10.7	6.2	45.1	12.3	26.1	154.2	263.7
P ₅ -1 Al ₂ O ₃ =2.5	265.0	331.5	159.0	14.2	345.7	24.3	15.4	10.2	35.1	11.7	45.3	205.0	347.0
P ₇ -1 Al ₂ O ₃ =3.5	228.8	286.5	190.4	17.0	303.5	32.8	15.9	9.2	35.2	0	64.3	139.5	296.9
P ₁₀ -1 Al ₂ O ₃ =5.0	199.8	250.0	190.6	17.1	267.1	16.3	15.1	8.6	32.4	0	88.1	102.6	263.1
K ₂ O/Fe 1.5% 一定で, Al ₂ O ₃ /Fe=0~5.0% に変化したとき													
P ₀ -3 Al ₂ O ₃ =0	400.3	504.0	132.0	16.3	520.3	14.4	17.8	16.2	61.8	19.1	41.2	349.0	519.5
P ₇ -3 Al ₂ O ₃ =3.5	237.0	359.0	208.0	18.6	377.6	27.2	12.1	4.8	55.4	14.2	31.6	230.0	375.3
P ₁₀ -3 Al ₂ O ₃ =5.0	275.6	344.5	196.4	17.5	362.0	24.3	10.9	3.6	60.6	10.7	41.0	206.0	357.1

今、C₂以上の生成物が合成される主反応の他に、代表的な副反応としてメタン生成反応と一酸化炭素変成の反応が併発しているものと考えてみる。

メタン生成の反応は専ら



の形式で行はれるものと仮定すれば、メタン1 molの生成に対して、一酸化炭素1 mol、水素3 molの消費と水1 molの生成があるわけである。

物質収支の表に示した一酸化炭素、水素の消費量、水の生成量から、メタン生成に関係した分を差引いたものを、P₀-0~P₀-5列、P₅-0~P₅-5列の実験について示すと第6表の如くなる。

しかしこの表では未だ一酸化炭素変成に関係した分は修正されていない。一酸化炭素変成の反応がどの程度生起しているか、従つてこれに消費される一酸化炭素と水の量、並びにこの反応で生成する水素及び炭酸ガスの量がどの位であるかを推定することは甚だ困難である。



それで、ここに甚だ大胆な仮定を設けてこれ等の量を推算してみた。すなわち、触媒に助触媒としてK₂Oが入ると炭酸ガスの量が急激に増大すること、並びにC₂以上の生成物は炭酸ガスの生成が増加する割には増加しないことに着目して、媒触にK₂Oが入らない時の実験(P₀-0, P₅-0の如き)における炭酸ガスはC₂以上の生成物合成の際副生したものであり、その炭酸ガス

第6表 メタン生成に消費されたCO, H₂の量, H₂O生成量を
差引いたCO, H₂の消費量及びH₂O生成量

触媒番号	メタン生成量 (ℓ)	CO消費量 (ℓ)	H ₂ 消費量 (ℓ)	H ₂ O生成量 (gr)
P ₀ -0	7.0	193.0	90.0	45.4
P ₀ -1	4.7	244.8	100.9	20.1
P ₀ -3	20.1	330.2	121.7	25.1
P ₀ -4	11.4	238.6	112.8	22.7
P ₀ -5	18.8	305.0	70.6	14.9
P ₅ -0	57.0	129.0	17.4	26.6
P ₅ -1	34.0	231.0	57.0	18.0
P ₅ -2	37.5	263.5	46.5	8.0
P ₅ -4	34.4	226.6	75.8	-3.3
P ₅ -5	45.2	292.2	56.4	-6.2

生成量はC₂以上の生成物の得量に比例するものと仮定した。この仮定によれば、K₂Oの入った触媒による実験における炭酸ガス生成量は合成反応の際副生するものと一酸化炭素変成の際生成するものとの含量であつて、前者はK₂Oの入っていない時の炭酸ガス生成量から、C₂以上の生成物の量に比例出来ることになる。

このような仮定に基づいて、P₀-0~P₀-5列、P₅-0~P₅-5列の実験について、前記2種の反応によつて生成する炭酸ガスの量をそれぞれ分離算出し、これによつて一酸化炭素変成に関係した一酸化炭素、水の消費量、水素の生成量を算出したものが第7表である。

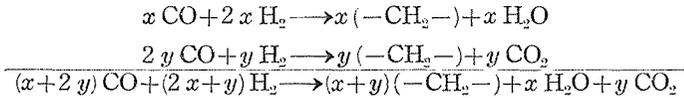
第7表 一酸化炭素変成に関係した一酸化炭素、水の消費量並びに水素生成量

触媒	C _n H _m ~ 液, 固状 生成物 (gr)	CO ₂ 生成量 (ℓ)	合成反応 の副生 CO ₂ 量 (ℓ)	CO一変成 反応によ り生成し たCO ₂ 量 (ℓ)	CO消費量 (ℓ)	H ₂ 生成量 (ℓ)	水消費量 (gr)
P ₀ -0	73.3	41.5	41.5	0	0	0	0
P ₀ -1	86.2	105.0	48.8	56.2	56.2	56.2	45.2
P ₀ -3	114.9	177.8	65.0	112.8	112.8	112.8	90.7
P ₀ -4	88.1	133.5	49.9	83.6	83.6	83.6	67.1
P ₀ -5	109.2	140.0	61.9	78.1	78.1	78.1	62.8
P ₅ -0	46.4	45.3	45.3	0	0	0	0
P ₅ -1	112.2	104.4	109.8	0	0	0	0
P ₅ -2	71.9	126.7	70.2	56.5	56.5	56.5	45.4
P ₅ -4	70.8	106.4	69.2	37.2	37.2	37.2	29.9
P ₅ -5	94.9	141.0	92.7	48.3	48.3	48.3	38.8

以上の二つの仮定によつて、反応成分、反応生成物に対する副反応の影響を修正すると、C₂以上の生成物に消費された一酸化炭素、水素の量、並びに炭酸ガス及び水の副生量が算出

来るわけであつて、次の第8表中のCO, H₂, CO₂, H₂Oの実量として示したのがその数字である。

合成反応の機構に関しては色々の説があるが、一応次の2反応が最も優勢に並進するものと仮定して、他の反応を無視してみる。



今、H₂O, CO₂の実量を基準として、これをx mol, y molに相当するとすれば、これに対応するCO消費量(x+2y) mol, 水素消費量(y+2x) mol, 理論生成物量14(x+y) grが算出出来る。これ等の数字も第8表に示してある。

第8表 純合成反応の物質収支

触 媒	C _n H _m ~液、 固状生 成物 (gr)	CO 消費量			H ₂ 消費量			H ₂ O 副生量		CO ₂ 副生量		理論生 成物量 14(x+y) (gr)
		実 量 (l)	x+2y (mol)	x+2y (l)	実 量 (l)	y+2x (mol)	y+2x (l)	実 量 (gr)	x (mol)	実 量 (l)	y (mol)	
P ₀ -0	73.3	153.0	6.22	149.1	90.0	6.89	154	45.4	2.52	41.5	1.85	61.1
P ₀ -1	86.2	188.6	8.99	201.5	158.1	9.44	218	65.3	3.63	48.8	2.18	81.5
P ₀ -3	114.9	267.4	12.22	274.0	234.5	15.74	352	115.7	6.42	65.0	2.90	130.5
P ₀ -4	88.1	205.0	8.98	201.0	196.4	11.27	253	81.5	4.52	49.9	2.23	94.5
P ₀ -5	109.2	226.9	9.83	220.0	148.7	11.38	255	77.7	4.31	61.9	2.76	99.0
P ₅ -0	46.4	129.0	5.52	127.0	117.4	4.98	111.5	26.6	1.48	45.3	2.02	49.0
P ₅ -1	112.2	231.0	10.84	242.0	57.0	6.95	156	18.3	1.02	109.8	4.91	83.0
P ₅ -2	71.9	207.0	9.24	207.0	116.3	9.09	204	53.5	2.98	70.2	3.13	85.5
P ₅ -4	70.8	189.4	7.66	171.5	113.0	6.05	135.5	26.6	1.48	69.2	3.09	64.0
P ₅ -5	94.9	243.9	10.09	226.0	104.7	7.76	174.0	32.6	1.81	92.7	4.14	83.1

第8表の結果は、何段もの仮定に基いた計算によつたものであり、又、含酸素化合物の生成反応は考慮していないから、一酸化炭素、水素の消費実量と理論消費量との間に相当大きい開きがあるのは当然である。それにも拘らず一酸化炭素消費量は理論量とかなり近似した値になつている。水素消費量が少く現われていることは今後大に検討すべき点である。

以上の物質収支に対する考察は並発反応を観察する一方法を提案したに過ぎない。しかし多数の実験結果をこの方式に基いて整理解析すれば幾多の興味ある結論が得られるものと信じている。

(2) 触媒組成の影響

本報の合成実験においては、他の反応条件を一定にして、触媒組成のみを変じているから、生成物の得量、組成の変動は触媒組成の影響と見てよい。しかし、触媒組成の影響、換言すれば助触媒の影響は甚だ複雑であつて、今後引続き綿密に検討すべきものであるから、今回は第2

第9表 液状生成物+固状生成物の組成

触媒番号	パラフィン (%)	オレフィン (%)	アルコール (%)	アルデヒド (%)	酸 (%)	エステル (%)	液状生成物の平均的 分子量
P ₀ -0	36.7	38.6	10.9	10.6	0.4	2.8	163.9
P ₀ -1	22.1	37.3	22.6	12.3	2.3	3.4	170.5
P ₀ -3	24.1	34.0	22.8	10.6	2.0	6.5	141.3
P ₀ -4	20.5	41.4	22.9	8.0	2.8	4.4	156.1
P ₀ -5	33.1	29.4	21.2	7.4	1.8	7.1	134.7
P ₅ -0	41.3	23.0	25.6	3.3	0.5	1.3	133.9
P ₅ -1	25.5	32.9	30.2	6.3	1.4	3.7	140.1
P ₅ -2	27.5	31.5	23.6	5.1	3.7	3.6	121.8
P ₅ -4	40.7	27.2	19.0	6.8	0.6	5.7	133.5
P ₅ -5	36.9	22.6	25.4	8.7	0.7	5.7	123.3
P ₀ -1	22.1	37.3	22.6	12.3	2.3	3.4	170.5
P ₁ -1	30.6	35.3	21.5	5.8	2.3	4.5	116.9
P ₃ -1	39.6	32.6	17.3	4.2	0.9	4.9	126.4
P ₅ -1	25.5	32.9	30.2	6.3	1.4	3.7	140.1
P ₇ -1	22.4	33.6	34.8	6.3	0.9	2.0	140.3
P ₁₀ -1	44.1	35.7	9.0	8.8	0.8	1.3	144.9
P ₀ -3	24.1	34.0	22.8	10.6	2.0	6.5	141.3
P ₇ -3	34.8	27.5	23.7	7.2	2.3	4.1	139.2
P ₁₀ -3	39.7	27.1	19.7	6.7	2.3	4.5	123.4

* 固状生成物は全部パラフィンと仮定した。

表, 第5表, 次の第9表の実験結果から, アルミナと酸化カリの助触媒の傾向を示すに止める。

- (i) アルミナの添加量を増すとメタン生成が盛になる。
- (ii) 酸化カリの添加は炭酸ガス生成量を増す。
- (iii) アルミナの添加量が多い時は, 固体パラフィン, アルコールの生成が減少する傾向がある。
- (iv) 今回の実験の範囲でアルミナと酸化カリの添加量が相互に変動しても, 液状, 固状生成物の組成には大きい変動がない。但しアルミナが5%以上になると (iii) に述べた傾向が見られる。

[本研究は文部省科学試験研究費によつて行つたものである]