



始



臺灣總督府天然瓦斯研究所報告第壹號

14.8  
211

REPORT OF THE NATURAL GAS RESEARCH INSTITUTE  
GOVERNMENT OF FORMOSA

No. 14 1944

臺灣總督府  
天然瓦斯研究所報告  
第十四號

ブチレン重合油の酸性白土による接觸分解に就いて

永井弘之  
佐多敏之

The Natural Gas Research Institute Government of Formosa.

臺灣總督府天然瓦斯研究所

昭和十九年八月二十二日

20. 2. 27

20 324

14.8  
211

## ブチレン重合油の酸性白土による接觸分解に就いて



永井弘之  
佐多敏之

ノルマルブチノールの脱水異性化によりブチレン混合ガスを得、之を重合水添せしめて航空燃料イソオクタンを製造する事は我が國現下の状態に於いて最も緊急を要する問題であるが、その研究の若さの故に種々の困難が未だに解決されずに残され、大工業としての茨の道を踏んでゐる状態にある。著者等は此の一年有半主としてブチノールの脱水異性化反応、特に觸媒の耐久性に就いて調べて來た。それらの研究結果に就いては近々發表する豫定であるが、茲に報告する實驗は此のブチノールよりのイソオクタン合成工業に於いて第一に高重合油オレフィンの接觸分解による揮發油分の取得、第二に分解ガスとしてイソブテンに富みたるガスをを得ることを目的として行はれたものである。

本實驗に使用せる重合油は、活性炭-磷酸觸媒によりブチレン混合ガスを125°Cにて重合せしめたものでC<sub>8</sub>、C<sub>10</sub>のモノオレフィンを主成分とする。而して蒸溜試驗の結果1.3kgの原油より約40lの溶解ガス、沸點170°Cまでの溜分70重量%及び沸點170°C以上の溜分30重量%を含み、溶解ガスはイソブテン7%を含むC<sub>4</sub>溜分、170°C以下の溜分はC<sub>6</sub>、170°C以上の溜分は主としてC<sub>10</sub>のモノオレフィンよりなるものである。觸媒としては石油中油分の接觸分解に用ひられる酸性白土(臺灣臺東産)を手または觸媒成形器により成形乾燥して用ひた。

### 實 驗 装 置

自動調節溫度計(アロメクロメル熱電對使用)を附したる電氣爐に内徑15mm長さ80cmの石英管を反應管として斜に挿入し上方より目盛付ビュレットを用ひ原油を一定流速にて滴下す。生成物は水冷却及び氷冷却により分解油を取り、ガスは5l容量の捕集瓶に溜めてその容量を計る。

### 實 驗 操 作

先づ爐温一定となりて後10分間原油を通じて後實驗を始める。一定流速一定溫度にて實驗後分解油の容量及重量、分解ガスの量(室温概ね30°C附近にてNTPに補正せずそのまま掲ぐ)を計量す。分解油はクライゼンフラスコにて蒸溜し170°C以下の溜分を揮發油分とした。生成ガスはイソブテン、ノルマルブテン+プロペン、エチレンを新宮氏(工化44 548, 昭16)に従つて分析し $\frac{i-C_4H_8}{i-C_4H_8 + C_2H_6} \times 100$ を異性化率として掲げた。殘ガス中CO<sub>2</sub>、COは殆んど皆無でH<sub>2</sub>及びC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>パラフィンがガスの主成分である。尙觸媒は實驗番號1~4及5~8にては交換せず9~16にては

發行所寄贈



各実験毎に新しいものを入れ換へて使用した。

### 実験結果

豫備実験の結果500~600°Cにて分解が始まるやに見受けられ、ガス生成量も著量となる故500~800°Cにて実験を行った。

実験番号 1~4 原油として全重合油を用ひ同一觸媒にて500~800°Cの間の温度効果を見た。

5~8 170°C以上の溜分を用ひ同一觸媒にて500~800°Cの温度効果を見た。

9~12 13~14 15~16 同溜分を用ひ、500、550、600°Cにて流速の影響を見た。

因みに此所に使用せる沸點170°C以上の溜分は分子量173にして殆んどブチレン三重合體より成る。

#### 1. 全重合油の500~800°Cに於ける分解

手で小豆大に成形、1日110°Cにて乾燥せる觸媒45.0gを30cmの長さで充填した。液空間速度0.3を標準とす。

| 実験番号 | 反応温度 | 反応時間 | 分解油の原油に對する% | 分解油中揮發油分の% | 原油11上の分解ガスの% | 原油11上のC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> の% | ガス分析                           |   |                               | 異性化率 |
|------|------|------|-------------|------------|--------------|---|--------------------------------|---|-------------------------------|------|
|      |      |      |             |            |              |   | iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | nC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |      |
| 1    | 500  | 2    | 69          | 79         | 13.7         | 35.8  | 31.8                           | 34.8  | 1.5                           | 48   |
| 2    | 600  | 2    | 64          | 84         | 89.9         | 51.9  | 25.3                           | 32.4  | 1.4                           | 44   |
| 3    | 700  | 2    | 48          | 89         | 136.5        | 66.0  | 21.1                           | 27.2  | 2.1                           | 44   |
| 4    | 800  | 2    | 32          | 85         | 224          | 88.0  | 14.6                           | 24.8  | 4.3                           | 37   |

本実験は同じ觸媒により500~800°Cにて長時間の実験を要したため高温実験が低温の実験と同一觸媒状態で行はれなかつたが、大體に於いて温度の影響が表はれてゐると考へられる。即ち温度の高き程分解率大となり分解油中揮發油分含量も次第に大となり、分解ガス量も亦多くなる。分解ガスについていへばブテン含有量は増加するもイソブテン含量は減じ、又エチレンの含量は増加し異性化率は稍々減少する。

#### 2. 170°C以上の溜分の500~800°Cに於ける分解

前実験と同じ觸媒26.5gを23cmに充填した。

液空間速度 0.5

| 実験番号 | 反応温度 | 反応時間 | 分解油の原油に對する% | 分解油中揮發油分の% | 原油11上の分解ガスの% | 原油11上のC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> の% | ガス分析                           |   |                               | 異性化率 |
|------|------|------|-------------|------------|--------------|---|--------------------------------|---|-------------------------------|------|
|      |      |      |             |            |              |   | iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | nC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |      |
| 5    | 500  | 2    | 91          | 55         | 18.2         | 45.3  | 18.2                           | 18.2  | 3.7                           | 71   |
| 6    | 600  | 2    | 83          | 69         | 104          | 75.9  | 35.4                           | 37.5  | 1.7                           | 49   |
| 7    | 700  | 2    | 53          | 64         | 207          | 106   | 19.0                           | 32.1  | 3.4                           | 37   |
| 8    | 800  | 1.5  | 37          | 77         | 374          | 123   | 12.4                           | 20.4  | 4.5                           | 38   |

本実験を見るにその温度効果は前実験と殆んど同様な傾向を示すが、その變化は激しい。

之は空間速度の増大にも原因するのであらう。

#### 3. 170°C以上溜分の500°C分解に於ける流速變化の影響

本実験に使用せる觸媒は觸媒成形器にて適當に水煉した酸性白土を一定の穴より押し出し乾燥後5mmの長さで切断した(徑3mm)もので各実験毎に新しく入れ換へて使用した。觸媒充填長30cm

| 実験番号 | 液空間速度 | 反応時間 | 分解油の原油に對する% | 分解油中揮發油分の% | 原油11上の分解ガスの% | 原油11上のC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> の% | ガス分析                           |   |                               | 異性化率 |
|------|-------|------|-------------|------------|--------------|---|--------------------------------|---|-------------------------------|------|
|      |       |      |             |            |              |   | iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | nC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |      |
| 9    | 0.43  | 2    | 95          | 68         | 20.4         | 10.1  | 36.2                           | 13.3  | 1.0                           | 73   |
| 10   | 0.57  | 2    | 72          | 59         | 26.3         | 14.4  | 34.4                           | 20.2  | 1.5                           | 63   |
| 11   | 0.83  | 2    | 96          | 49         | 23.6         | 15.6  | 46.4                           | 19.6  | 0.5                           | 70   |
| 12   | 1.04  | 2    | 97          | 42         | 16.9         | 10.5  | 43.0                           | 19.1  | 1.1                           | 69   |

通過量を増すと共に分解率は概して小となり従つて揮發油含量、分解ガス量共に小となるも、ブテン含量は稍々増加しi-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>含量は大となる。しかし異性化率は稍々小となる。

#### 4. 170°C以上溜分の550、600°C分解に於ける流速變化の影響

觸媒は前実験と同様なものを使用した。

| 実験番号 | 反応温度 | 液空間速度 | 反応時間 | 分解油の原油に對する% | 分解油中揮發油分の% | 原油11上の分解ガスの% | 原油11上のC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> の% | ガス分析                           |   |                               | 異性化率 |
|------|------|-------|------|-------------|------------|--------------|---|--------------------------------|---|-------------------------------|------|
|      |      |       |      |             |            |              |   | iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | nC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |      |
| 13   | 550  | 0.67  | 1    | 81          | 62         | 71.0         | 36.7  | 28.8                           | 22.9  | 1.9                           | 56   |
| 14   | 550  | 0.82  | 1    | 74          | 61         | 58.6         | 33.3  | 32.8                           | 24.3  | 2.2                           | 57   |
| 15   | 600  | 0.62  | 1    | 78          | 67         | 115.4        | 52.8  | 23.8                           | 22.0  | 1.8                           | 52   |
| 16   | 600  | 0.77  | 1    | 90          | 65         | 90.7         | 45.1  | 29.4                           | 20.4  | 3.5                           | 59   |

流速變化の効果は、500°Cに於ける前実験と略同様であるが、異性化率は流速大なると共に稍々増加し、600°Cにて著しい。

### 実験總括

本実験はブタノールよりイソオクタン合成経過中に生成するブチレン重合油主として高重合油の酸性白土による接觸分解に關するものである。反応温度高き程揮發油收量は小となり、分解ガス量は多くなる。又生成ブチレン量は増加するもイソブテン含量は減少する。又500°Cでは流速大なる程揮發油分、分解ガス量、ブテン收量、異性化率悉く小となり、500~600°Cでは殆ど500°Cの場合と同様であるが、異性化率が上昇する。分解ガスは反応温度高き程多量となり流速大

なる程幾分減少するが大差はない。著者等は本実験を始める前ブタノール脱水異状化による*i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>含量の増大を企圖し居りたるも、異性化率大なるガスを得んとせば分解ガス量少く、多量のガスを得んとせば異性化率小となる憾みあり。到底重合原料ガスの*i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>含量を著しく増大せしめる事は不可能なる事が証明した。併しながら本実験は吾人の豫期したよりも多量の*i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>に富みたる混合ガスと好収量で分解揮發油とが得られる事を示した。

高重合油より低重合揮發油を得る目的ならば分解油より揮發油分を分離採取し更に高沸點物を分解して得べく、又相當多量の*i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>に富みたるブチレン混合ガスの重合により高オクタン價イソオクタンを得る事も出来ると思ふ。反應温度は500°Cよりも600°C附近がよく空速速度大なる程揮發油分収量及び分解ガスの異性化率は、0.8程度又はそれ以上が良效であらうと考へられる。一例を挙げれば600°C液空速速度0.8の場合、揮發油分の収量60%、原油1立より分解ガス90立を得、その50%が60%のイソブテンを含むC<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>溜分である。

本実験はブタノール脱水異性化反應に関する研究の一部として行つたものである。本実験を主とし擔當された林、黄二君に對し茲に謝意を表してをく。

完

These publications are issued at irregular intervals.

All communications relating the Reports should be addressed to the Director of the Natural Gas Research Institute, Government of Taiwan, Sintiku, Taiwan,

本報告は不定期に發行す

本報告に關する照會通信は

臺灣總督府天然瓦斯研究所長(臺灣新竹市赤土崎)に宛てられ度

|      |                                     |                           |
|------|-------------------------------------|---------------------------|
| 第一號  | 臺灣産石炭の液化試験                          | 小川 亨・松井明夫・妹尾英孝 (12. 8.)   |
| 第二號  | 天然瓦斯の熱重合                            | 桑名彦次・今井正弘 (12. 12.)       |
| 第三號  | メタンの鹽素化に就て                          | 小倉豊二郎・永井弘之・吉川幸二 (12. 12.) |
| 第四號  | 天然ガスより水素の製造 (第一報)<br>メタン-水蒸氣反應      | 小倉豊二郎・藤村俊雄 (14. 6.)       |
| 第五號  | アセチレンの熱重合                           | 鹽見賢吾・岩本友一 (14. 7.)        |
| 第六號  | メタンと酸化鐵との反應 (第一報)                   | 小川 亨・松井明夫・妹尾英孝 (15. 1.)   |
| 第七號  | 天然ガスより水素の製造 (第二報)<br>連続式外熱爐による研究    | 小倉豊二郎・藤村俊雄 (15. 9.)       |
| 第八號  | メタンの酸化分解反應に関する研究 (獨文)               | 小倉豊二郎 (16. 10.)           |
| 第九號  | 臺灣産天然瓦斯の壓縮度                         | 大内一三 (17. 5.)             |
| 第十號  | 天然ガスより水素の製造 (第三報)<br>メタン-炭酸瓦斯反應     | 小倉豊二郎・永井弘之 (17. 5.)       |
| 第十一號 | 天然ガスより水素の製造 (第四報)<br>メタン-酸素反應に関する研究 | 小倉豊二郎・市丸典次 (18. 5.)       |
| 第十二號 | 交流弧光放電に於ける炭素電極の消耗に就て                | 大曾健太郎・羽島文雄 (18. 10.)      |
| 第十三號 | ガソリンの構造分析法及びその臺灣産水産ガソリンへの適用に就て      | 富樫喜代治 (19. 9.)            |

昭和 19 年 11 月 22 日 印刷

昭和 19 年 11 月 28 日 發行

臺灣總督府天然瓦斯研究所

田 代 人 神 後 茂 雄  
新竹市東門外二丁目一六八番地

田 代 所 山科商店新竹印刷所  
新竹市東門外二丁目一六八番地

148  
-  
211

14. 8-211



1200501227594

11.8

1

終