

《臺灣總督府天然瓦斯研究所報告》第肆號

小倉豐二郎、藤村俊雄，〈以天然氣製造氫氣(第一報): 甲烷—蒸氣之反應〉(昭和十四年六月)

附: 英文標題: Preparation of Hydrogen from Formosan Natural Gas 1st Report: The Thermal Reaction Between Methane and Steam.

[英文摘要部份]

No. 4

(日文原文之英文摘要)

[標題]以臺灣產天然氣備製氫氣. 第一部份

甲烷與蒸氣之反應

小倉豐二郎、藤村俊雄

(摘要)

有關在相對低溫下甲烷和蒸氣的反應之實驗，我們已經做了許多次了。茲將這些實驗之結果摘要如下：

- 1) 如果按照表 I 和表 II 之條件來做的話，可證明催化劑確實有效地促進反應之結果。

表 I

無催化劑
氣流速度: 5 lt./hr.
H₂O / CH₄ = 2

溫度 °C	產生氣體之成份					甲烷的分解程度 (%)
	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	
800	1.6	3.4	1.4	9.2	83.2	3.5
900	1.8	1.9	5.8	23.2	63.5	10.6
1000	2.0	0.4	8.7	32.2	56.6	15.9

表 II

有催化劑
氣流速度: 5 lt./hr.
H₂O/CH₄ = 10

溫度 °C	產生氣體之成份				甲烷的分解程度 (%)
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
500	18.6	1.4	76.4	3.3	85.4
600	18.6	3.0	77.6	0.7	96.4
700	18.2	3.2	77.1.	0.5	97.7
800	17.2	4.4	76.1	0.5	97.7

900	16.8	5.4	77.3	0.4	98.2
1.000	16.0	5.0	78.2	0.6	97.2

- 2) 甲烷的分解程度和二氧化碳的體積，乃隨蒸氣量的增加而增加，但是當蒸氣量超過甲烷量七倍後，其影響將變得較小。

表 III

有催化劑
氣流速度: 5 lt./hr.
溫度: 600°C

H ₂ O/CH ₄	產生氣體之成份				甲烷的分解程度 (%)
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
17.5	19.8	1.0	79.1	0.0	100.0
10.5	19.2	1.8	78.9	0.0	100.0
7.5	18.5	3.2	77.8	0.5	96.5
5.1	17.2	5.0	76.9	0.9	96.1
3.25	16.6	5.5	75.7	2.2	91.0
2.0	12.3	7.0	69.0	11.7	62.2
0.5	2.0	1.8	48.4	47.7	7.4

- 3) 於催化劑中加入少量的強鹼，對其活性並無影響，且會縮短催化劑的壽命。
4) 加入適量礬土(氧化鋁)、氧化鎂等，可增加催化劑活性。在我們的實驗中，當鎳與鋁的摩爾比為 1:0.025 之時，可獲致最佳成果。
5) 載體與催化劑之最適當的比率為 10:1。
6) 載體的性質深深地影響催化劑之活性與壽命，而在我們的實驗中，證明高嶺土(Kaolin)為最好的載體。
7) 催化劑粒子的尺寸愈小，其實驗成果愈佳。本實驗使用的是大小 3.4m.m.的粒子，而接觸時間的範圍從 25 秒到 30 秒。
8) 催化劑的活性有賴點燃的溫度和溫度減低程度。溫度愈低，成果愈佳。

表 IV

有催化劑
氣流速度: 5 lt./hr.
H₂O / CH₄ = 10

點火溫度	還原溫度	反應溫度	產生氣體之成份				甲烷的分解程度
			CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
°C	°C	°C	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	%
400	300	400	16.8	0.9	61.9	20.4	45.1

..	..	600	19.0	3.4	77.1	.05	97.8
..	..	800	16.3	5.5	78.2	0.2	99.3
..	..	1000	14.8	7.2	78.0	0.0	100.0
600	300	400	15.1	1.0	58.5	25.2	38.9
..	..	600	18.7	2.8	77.9	0.5	97.7
..	..	800	17.1	5.4	77.1	0.5	9.8
..	..	1000	15.5	6.3	78.2	0.0	100.0
800	400	400	5.7	0.8	23.6	69.9	8.5
..	..	600	17.4	1.7	69.6	11.1	63.1
..	..	800	16.9	4.6	77.8	0.5	95.7
..	..	1000	14.0	8.0	77.1	0.5	97.8
1000	700	700	16.3	2.5	68.3	12.7	59.7
..	..	800	16.0	5.4	76.8	1.4	93.8
..	..	900	15.6	5.5	78.0	0.5	97.6
..	..	1000	14.7	6.4	78.2	0.5	97.7

9) 針對各種催化劑的壽命所做長久調查 我們認為 Ni-Al₂O₃-Kaolin 是最好的選擇。

表 IV

溫度 600°C

H₂O / CH₄ = 10

氣流速度: 5 lt./hr.

時間 hr.	產生氣體之成份				甲烷的分解程度 (%)
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
10	19.1	1.8	78.9	0.2	99.0
30	19.1	2.6	78.2	0.0	100.0
50	19.5	2.9	77.0	0.4	98.2
70	19.1	1.7	78.5	0.5	97.6
90	19.2	3.2	77.0	0.5	97.8
110	18.9	2.4	78.3	0.4	98.2
130	19.4	2.4	77.4	0.8	96.5
150	19.3	0.5	77.6	0.5	97.8

10) 有關「甲烷-空氣-蒸氣」和「甲烷-二氧化碳-蒸氣」之反應，我們已經進行了無數次的實驗，並且誠如下表所示，已經有令人滿意的成果。

表 VI

氣流速度: 5 lt./hr.

H₂O / CH₄ = 10

氣體原料之組成成份

CH4 42.8%

O2 11.5%

N2 46.0%

CO2 0.2%

反應溫度	產生氣體之成份						甲烷的分解程度
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
°C							%
600	16.8	0.8	1.3	61.7	0.5	18.8	97.3
650	17.8	0.4	1.2	60.4	0.5	19.7	97.5
800	4.4	0.4	30.6	59.4	4.5	0.7	87.2
850	0.9	1.0	30.6	60.0	3.8	3.8	89.2
900	0.8	0.2	32.0	63.4	1.8	1.8	94.8

11) 總之，從上述各實驗結果中所導出的最佳狀況，茲陳述如下：

溫度: 600°C

H₂O/CH₄ =10

催化劑:Ni-Al₂O₃-Kaolin

1:0.043:10 重量比

點火溫度: 500°C

還原溫度: 300°C-500°C

催化劑數量: 每小時流入甲烷體積的 1/100

12) 我們也計算出其平衡常數，以及生產氣體的成份。特別是

$$K_{p1} = \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}{p^3_{H_2} \cdot p_{CO}}, \text{ 以及 } K_{p2} = \frac{p_{CH_4} \cdot p^3_{H_2O}}{p^4_{H_2} \cdot p_{CO_2}},$$

誠如上述，我們已經指出，平衡常數的變異與生產氣體的成份，皆可歸因於蒸氣量的增加，而使用列線表(nomographic tables)可讓計算式更容易做出來。

(臺灣總督府天然氣研究所)

=====

由天然氣製造氫氣

第一報

甲烷-水蒸氣反應

小倉豐二郎

藤村俊雄

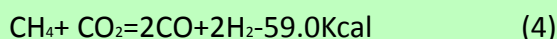
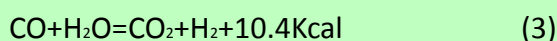
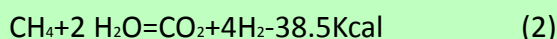
緒言

近年來氫氣利用工業，亦即以合成氨氣為先驅，以及甲醇合成、煤碳液化、合成石油工業等之進步狀況，著實令人感到驚異。其後，又有硬化油、四氫萘(tetralin)、十氫萘(decalin)或者是以添加焦油礦油類(Mineral oils)氫氣來製造輕質油等，這些工業在化學工業上，或者當然在燃料國策上，以國防的角度來看，皆是不可或缺之事。因而如何廉價地工業製造對於上述諸工業皆為必要之氫氣，實為緊急之重大問題。

製造氫氣之方法雖形形色色，但是其中以甲烷來製造的方法則是甚為有趣的問題。甲烷是天然氣、焦爐氣(COG)、發生爐煤氣(producer gas)、煤氣(煤衍生氣, coal gas)、石油等熱分解氣之中，所內含氫氣製造時之重要原料，而臺灣產天然氣富含甲烷，應是特別值得大家注目之事。

本文諸位作者所做的，是有關天然氣利用方法之一，即以 1000°C 以下的溫度，並在觸媒存在的狀況下，從事有關甲烷與水蒸氣的反應之研究。

將甲烷與水蒸氣接觸，以進行分解之時，會產生如下的各種反應。



亦即，若在一般高溫下會進行(1)的反應，低溫狀況下則傾向於進行(2)的反應。水蒸氣若是過剩，則會產生(2)(3)的反應，再者，高溫狀況下則會伴隨誠如(4)般的副反應。若將甲烷與水蒸氣之混合比做為理論值，其混合比較大時，就算在相對低溫下亦會產生反應，但是混合物則分解速度相當慢，故知想要讓混合物完成其反應的話，1000°C 以上的高溫實為必要。

有關將甲烷以水蒸氣分解的反應之研究，1888 年乃由 J. Lang¹創始，其下則有 Sabatier 及 Senderens²二氏研究以一氧化碳與氫氣生成甲烷及其逆反應，然而上述諸位因未使用觸媒，故分解甚不完全。

此後則有 Mond、Lang³二氏，使用鎳(nickel)、鈷(cobalt)做為觸媒，再來 Weitzel⁴、Neumann、Jacob⁵三位[譯注：原文「二氏」應有誤?]則指出以鎳-鎂砂類為觸媒(效果)相當優秀。Pease⁶、Kljukuwin、Kljukuwina⁷、Padovani⁸等則提出，使用鎳-二氧化鈾(thorium)為觸媒時，500°C 就開始產生反應。

Mayer 及 Altmayer⁹二氏一起，針對 Neumann 等實驗再從事平衡性及理論性的研究。而 Fischer 及 Tropsch¹⁰二氏則從事各種觸媒的活性之比較研究，結果為

¹ J. Lang, Z. Phys, Chem, abt. A. 2, 164 (1888).

² P. Sabatier et J. B. Senderens, Compt. Rend. 134, 514, 689 (1902).

³ Mond u. Lang, D. R. P. 515721 1889.

⁴ Weitzel, B. A. S. F, D. R. P. 296866/1912.

⁵ B. Neumann u. K. Jacob, Z. Elektro. chem., 30 557 (1924).

⁶ R. N. Pease & P. R. Chesebro, J. Amer. Chem, Soc. 50, 1464 (1928).

⁷ Kljukuwin & K. Kljukuwina, J. Chem. Ind. (Moscow). 8, 377 (1931).

⁸ C. Padovani, Chinr. Ind, 32, 517 (1934).

⁹ M. Mayer u. v. Altmayer, Ber. 40, 2134 (1907); J. Gasbel, 52, 166, 238, 305 (1909).

¹⁰ F. Fischer u. H. Tropsch, Brenn, Chem, 9, 39 (1928); 12, 365 (1931).

鎳-鎂砂類較為傑出，而 Glund、Keller¹¹二氏、以及 Kawk¹²等人亦使用鎳-鎂砂類觸媒，而得良好之結果。

再者，Nitrogen Corp¹³以鐵鎳合金、Klempt¹⁴以鐵鎳鉻合金為觸媒而獲得專利。Karzhavin¹⁵以氧化鉻(chromic oxide)激活之鎳為觸媒，得致良好結果。又，Peter、Pranschke¹⁶的報告則指出使用高壓電，可輕易地將甲烷分解為一氧化碳及氫氣。

在我國[譯注：指日本]久保田、山中二氏¹⁷則主要研究以鎳做為促進劑之影響，而在報告中指出其中鎳-鎂砂相當傑出。竹中氏¹⁸使用鎳鋁碳酸鉀；池田、小倉¹⁹報告了各種觸媒的機能；藤本、久保²⁰二氏指出，鎳中加入鋁錳之觸媒，比起單獨使用鎳，可使分解溫度較低；加福、小倉²¹亦在報告指出，鎳觸媒效果良好，但是若能另外添加助劑(auxiliary)，則比單獨使用，其效果更加有效；堤氏²²針對鎳做為促進劑和載體(擔體)進行了研究；小倉、藤村²³則在最近研究了與本報告相關，即水蒸氣量、觸媒的影響，以及促使觸媒活性低下的原因等問題。

以甲烷和水蒸氣製造氫氣之事，普遍來說，若依照前述(1)的反應，會分解為一氧化碳與氫氣，其後再利用水蒸氣來轉化一氧化碳為碳酸氣，以行除去。若以(2)的反應，則是利用過剩的水蒸氣，在較低溫度 500°C-600°C 之下，直接分解為碳酸氣與氫氣。依前人研究所見，(2)的反應有著未得適當觸媒而反應速度較遲

本文諸位作者，即以上述角度來進行各種研究之結果，即成功製造了低溫狀態、永續性佳且極為合適的觸媒。

以下報告實驗之結果。

結 語

進行了低溫下甲烷與水蒸氣反應的各種研究實驗之後，我們將結果簡要地敘述如下：

- 1) 在反應中，觸媒乃不可或缺。
- 2) 若增加水蒸氣之量，分解率及碳酸氣亦會隨之增加，然若其量超過 7 倍以上，則幾乎無任何影響。
- 3) 觸媒中添加少量的強鹼，不僅對活性無影響，還會縮短觸媒壽命。

¹¹ G. Glund, K. Keller u. W. Kempf, Ber. Ges. Kohelntech, 3. 211, 230 (1931).

¹² C. O. Hawk, P. L. Goldern, H. H. Storch & A. C. Fieldner, Ind. Eng. Chem., 24, 23 (1932).

¹³ Nitrogen Corp, A. P. 1425579/1920.

¹⁴ J. S. Ohlendieck-Dolge (Klempt), D. R. P. 514394/1928; A. P. 1931442/1933.

¹⁵ W. A. Karzhavin. Ind. Eng. Chem., 28, 1044 (1936).

¹⁶ K. Peters u. A. Pranschke, Brenn. Chem., 11,473 (1930).

¹⁷ 久保田勉之助、山中龍雄，Bull. Chem. Soc. Japan, 4,211 (1929).

¹⁸ 竹中寬，燃研報，15 號 (昭和 8 年)。

¹⁹ 池田鐵作、小倉豐二郎，臺總中研工報告 No. 73 (昭和 7 年)。

²⁰ 加福均三、小倉豐二郎，日化誌 56,1445 (昭和 10 年)。

²¹ 藤本春季、久保作平，海燃研報，81,1667 (昭和 8 年)。

²² 堤繁，燃研報，34 號 (昭和 12 年)。

²³ 小倉豐二郎、藤村俊雄，日化誌 60. 139. (昭和 14 年)。

4) 添加適量助劑，確可提高活性。據筆者們之實驗，Ni:Al₂O₃ 於 1:0.025 mol 之時，最為良好。

5) 擔體與觸媒之百分比，亦要在一定的限度內，10% 左右乃最為有效。

6) 擔體的性質於觸媒的活性，有著顯著的影響。本實驗中，高嶺土之表現最為傑出。

7) 有關粒子的大小，小者雖較為有效，然在某個程度以下，則並不影響甲烷的分解率。接觸時間亦與分解率亦有關係，觸媒大小約 3-4mm、接觸時間 30 秒為佳。

8) 另，觸媒活性亦可為「煨燒溫度」與「還元溫度」所左右。兩者皆低時為最宜。

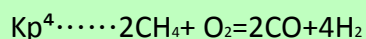
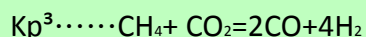
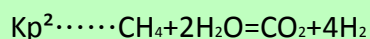
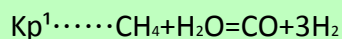
9) 針對各種觸媒所做長期實驗之結果，Ni-Al₂O₃-Kaolin 系之物最為優秀，且可耐長期使用。

10) 在施行過上述數種有關甲烷—空氣—水蒸氣及甲烷—碳酸氣—水反應之實驗之後，我們應該已經得到了令人滿意之結果。

11) 以下為在筆者們的實驗下所得最佳條件：

反應溫度 600°C H₂O/CH₄ 7-1-
觸媒量 每小時甲烷通過量之 100 分之一容
Ni-Al₂O₃-Kaolin 1:0.043:10 (重量比)
煨燒溫度 500°C 還元溫度 300°C-500°C

12) 以下計算出反應之平衡常數及產生氣體成分，特別是以列線圖的方式，表示出有關 K_p¹、K_p² 中，據水蒸氣量的增加之平衡常數、反應溫度、產生氣體成分等之變化。



最後，特別針對市丸典次、釜口正弘二位對本實驗之協助，表達誠摯的謝意。