

GR6: 小川亨、松井明夫、妹尾英孝，〈甲烷與氧化鐵的反應〉，《臺灣總督府天然瓦斯研究所報告》，第 3 號（1940[昭和 15]年 1 月），頁 1-12。

[英文摘要部份]

No. 6

(日語原文之英文摘要)

甲烷和氧化鐵之間的反應，第一部分

小川 亨

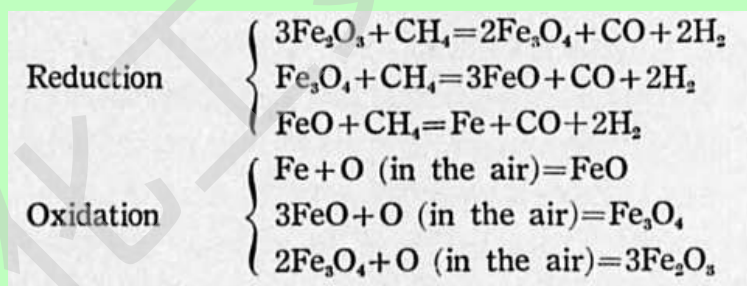
松井 明夫

妹尾 英孝

摘 要

我們已經針對甲烷與氧化鐵之化學反應，於溫度 900°C-1100°C 之下，執行了各種初步的調查。眾所皆知，該反應在此條件下期能獲得 $\text{Co}+2\text{H}_2$ 之混合物，亦即被使用為原料氣體(raw gas)的汽油或甲醇之合成物。

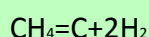
其方法包含了藉由甲烷進行氧化鐵的還原作用(reduction)，以及隨後引起的氧化還原之氧化作用(oxidation)，茲將此二者之化學式表述如下：



[譯注: Reduction(還原作用)、Oxidation(氧化作用; 氧化反應)]

實驗時，氧化作用和還原作用二擇一地交互進行，其中需先排除空氣中的氮，應其非氣態反應下之產物；而整體上，我們應將這些化學反應，視為是其與甲烷和氧氣之間所完成。實驗調查中，我們將 200 克的粉狀氧化鐵或是台灣新竹地區所生產的碎沼鐵礦(bog iron ore)置於一個直徑 2.6 公分的瓷管(porcelain tube)中，先以電爐加熱，然後將台灣錦水天然氣田(gas field)所產的天然氣(成份含 97%甲烷)導入其中，速度為每小時 2 l。

由分析數據中可見，此化學反應先產出 CO_2 和 H_2O ，其後則在一個相當長的時間下，以穩定的比例生產出 Co 和 H_2 。直到反應結束之時， H_2 的濃度更為增加，此因下列反應式之故：



故吾人可以結論道，此法至為適合，在還原氧化鐵的氧化被限制在一種不完全的狀態下之時，由天然氣來製造 ($\text{CO}+2\text{H}_2$)。

臺灣總督府
天然瓦斯研究所報告
第六號

甲烷與氧化鐵的反應 (第一報)

The Reaction between Methane and Iron Oxide. Part I.

理學博士 小川 亨
松井 明夫
妹尾 英孝

緒 言

有關甲烷的各種反應，其中利用金屬氧化物作為觸媒之研究頗多，然而使甲烷與金屬氧化物直接反應，以生成工業上之重要原料氣：CO 與 H₂ 混合氣之研究發表則甚為少見。

而甲烷與金屬氧化物的反應之相關研究，首先以冶金學上意義之研究為肇始，即：使氧化金屬礦與大量天然氣相作用並使之還元，亦即 C. M. Bouton¹ 使用甲烷，將赤鐵礦(Hematite)還元為磁鐵礦(Magnetite)時的還元速度之研究、C. E. William., E. P. Barrett 及 B. M. Larsen² 據甲烷來製造海綿鐵(sponge iron)、Mayer 及 Eiländer 二氏³ 進行磁鐵礦及褐鐵礦(Limonite)之以甲烷還元之製鍊實驗、H. A. Doerner⁴ 則將過往皆使用煤碳，而代之以還元製鍊之亞鉛礦 ZnO，與以甲烷為主的天然氣，而依 $ZnO+CH_4=Zn(gas)+CO+2H_2$ 之化學反應式為主之情況下，而實證其利潤與煤碳相比更加有利。

然而上述諸報告，皆未曾將實驗的目的放在金屬氧化物，與甲烷的氧化反應或氧化生成氣體的組成之關係的討論上。

唯有 B. Neumann 氏⁵ 曾使用作為金屬氧化物之 CuO、Fe₂O₃、SnO₂ 及 ZnO，進行與甲烷反應以生成氣體之分析，其實驗結果僅認可了以 ZnO 為主來生成 CO 與 H₂。又，有關專利的部份，E. Wilke 及 F. Fried⁶ 二氏使用 TiO₂(處理溫度 800°C)，或使用 Cr₂O₃ 與 MgO 之等量混合物(處理溫度 750°C)，與甲烷產生反應，以製造出混合比 1:2 之 CO 和 H₂。Martin de Simo⁷ 的論文中，則可見 ZnO 與天然氣，在 950°C-1000°C 之間使其作用之，以產生如前的混合氣之製造方法，但是相關內容卻

¹ U. S. Bur. Mines, Rep Investigation No. 2381 1922.

² U. S. Bur. Mines, Bull. No. 270 1927.

³ Arch. f. Eisenhüttenw. 4. 357, 1930/31.

⁴ U. S. Bur. Mines. Rep. Investigation No. 3071 1931.

⁵ Z. Angew. chem. 46, 57, 1933.

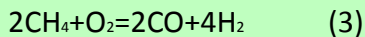
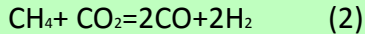
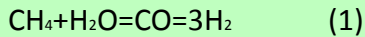
⁶ I. G. Farbenind, D. R. P. 525556, 1929.

⁷ Shell Development CO., U. S. P. 1899184, 1933.

未詳細說明。

[頁 2]

一般而言，有關以甲烷製造 CO 和 H₂ 混合氣，無論用或不用觸媒，在高溫下，使甲烷與水蒸氣、碳酸氣或氧氣作用時之化學式如下：



為達此目的，若甲醇或石油合成原料氣，為得 CO 和 H₂ 混合比 1:2 之最佳狀況，其與水蒸氣作用之時，有必要在生成氣中除去一部分氫氣，或者特別加入 CO，如此使其混合比確實達到 1:2。因之故，有者建議並行前述(1)及(2)之反應之方法，然而如此之下，則另需準備 CO₂ 產生器，而有了操作複雜化之缺點。再者，若以甲烷與氧氣直接作用，雖可直接得到混合比相當於 1:2 之混合氣，但是要由氧氣自空氣或水中分離製造，此又需要高額費用或特殊裝置。

以金屬氧化物氧化甲烷而生成 CO 和 H₂ 混合氣，被還元的金屬或金屬的低級氧化物，會因空氣之故產生氧化，轉變為原金屬氧化物後，再與甲烷進行氧化反應，而在如此還元、氧化之反覆交互作用下，不必要之空氣中的氫氣，即會自反應圈分離出來，而又會間接開始進行甲烷與氧氣之間的反應，此種 CO+2H₂ 混合氣製造方法，無需碳酸氣或氧氣分離等特別裝置，操作上亦相對簡單，因之此法應是於工業上富饒興趣之事。⁸

接下來，則將我們所進行的相關實驗結果，於此一併向大家報告。

[頁 11]

結 論

經由實驗，我們確認，以鐵為氧之媒介(carrier)，部分氧化甲烷，而獲取 CO+2H₂ 混合氣之沈澱法，因之所得之三氧化二鐵(Fe₂O₃)，在使用時之反應初期，主要是以生成 CO₂ 與 H₂O 之方向進行，漸漸地時間不斷流逝，如此持續一段很長的時間後，就會生成 CO+H₂ 混合比 1:2 之氣體。

[以下頁 12 第二段]

而有關溫度以及流速之影響，雖言溫度高者為佳，然 1200°C 以上，鐵易於熔融，因之 1100°C 最為適當；而有關流速，則為求得本實驗之目的，2 l/hr 實為最佳。

另外，各種鐵源之使用結果可證，不論何種情況，三氧化二鐵與供給氧氣，皆有著同樣的性質。

然後，此次反復連續地做過 50 次氧化還元之實驗後證明了，藉著適當地控制溫度和反應條件，氧化鐵之性能並不會減低，而可不斷地生成 CO+H₂ 之混合

⁸ 日本專利: 小川、松井、妹尾，129728 號。

氣。

總而言之，我們據此次以鐵為氧之觸媒以進行甲烷之部分氧化，而得一氧化碳與氫氣混合比 1:2 氣體之實驗結果可知，若能選擇得耐高熱的鐵源，以及選定好不會引起局部過熱的爐型，則可以容易且工業化地，以甲烷為主成份般的天然氣，來生產合成石油或製造甲醇之工業重要原料氣。

臺灣化工史料館