

メタンの接觸的反應

(第一報)

各種金屬及び金屬酸化物を接觸劑とせるメタン—水蒸氣反應

池 田 鐵 作
小 倉 豊 二 郎

緒 言

一酸化炭素と水素の作用によりてメタンを生ずる事實は古くより知られてゐた¹⁾にも拘らずメタンを分解して CO 又は CO_2 と H_2 に分つ反應は餘り研究されてゐない。これは CH_4 の分解には高熱を要し且接觸劑を用ふるに非ざれば容易に反應を進め難いのがその原因と考へられる。

CH_4 と H_2O を作用せしめて CO と H_2 に分解する反應は Lang²⁾ によりて初めて研究せられたが接觸劑を用ひなかつた、めにその分解は甚だ不完全であつた。その後 Neumann³⁾ は Ni—MgO を接觸劑として CO_2 又は CO と H_2 より CH_4 の生成を研究してゐる。本邦に於ては久保田勉之助氏⁴⁾ によりてこの反應に使用する接觸劑に對するプロモーターの研究が行はれた。

以上の諸論文に於て得たる結果を要約すれば Ni—MgO は最も良好なる接觸劑にしてその割合によりて著しく接觸機能を異にし久保田氏によれば Ni 99.0 MgO 1.0 の時最も有效である。

然れども今この反應を實際化するためには尙幾多の基本的實驗を必要とする。著者等はこの點について現に研究を續行中であるがその一部をこゝに發表する。

第一報に於ては CH_4 と H_2O 反應に對する各種金屬及びその酸化物の接觸の効果を檢した。使用せる接觸劑は酸化物として WO_3 , Al_2O_3 , MgO , U_3O_8 , BaO , SiO_2 , ZnO , ThO_2 , V_2O_5 , MnO_2 , Cr_2O_3 及び金屬として Ni, Cu, Fe, Co を用ひ尚 coks 及び ZnCrO_4 も使用した。

メタンと H_2O の反應は次の二種が考へられ又實際に於ても低温に於ては A 反應が行はれ高温に於ては B 反應が進行する。その反應恒數も既に二三の研究者⁵⁾ によりて與へられてゐる。

1) Brodie, Proc. Royal. Soc. 21, 245, (1872.)
Sabatier, Senderen. C. r. 134, 514, 689.

2) Lang. Ph. Ch. 2, 164.

3) B. Neumann u. K. Jacob. Ztschr. Elektrochem. 30, 557, 1924.

4) 久保田、山中 Bull. chem. Soc. Japan 4, 211 1929.

5) Meyer, Aetmeyer, Gas. 52, 326.

Neumann, loc. cit.

Lang, loc. cit.

Chakravarty, Ztsch. Electrochem. 34, 22 (1928).



而して高温に於ては次の二反應も同時に進行するものと考へられる。

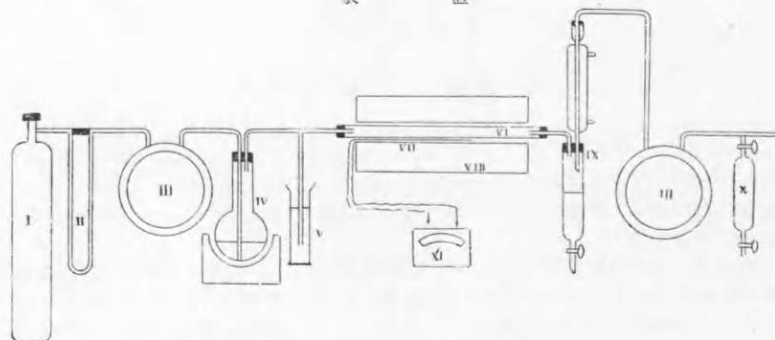


又 H_2O が過剰ならば



なる反應を生じて CO_2 の含量を増加する傾向がある。

装 置



I ポンプ
II 流速計
III 湿式ガスメーター
IV 水蒸気発生器
V 安全罫
VI 磁製管 長さ 80cm 内径 2cm

VII 熱電対
VIII 白金電氣爐
IX 液體膨脹装置
X 試料ビベット
XI ミリボルトメーター

接 觸 劑

Al_2O_3 , MgO , BaO , ZnO , ThO_2 , MnO_2 は Kahlbaum 製の純品を用いた。 SiO_2 は水ガラスより WO_3 は Am-Wolframate より U_3O_8 は Am-Uranate より Cr_2O_3 は Am-Bichromate より V_2O_5 は Am-Vanadate より作った。一回に使用せる接觸劑の量は約 10—30 gr である。還元金屬としては Cu , Co , Ni , Fe を用ひその助劑として MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , 軽石を用ひその割合による効果を檢した。

Ni , Co , Cu はその硝酸鹽より沈澱せしめたる水酸化物を焼き更に H_2 にて還元して用いた。¹⁾ 助劑と金屬接觸劑の割合は一方が壓倒的に多い時最も有効であり各々が同量に近づくに従つて次第に弱くなる。

又金屬の量の少ないものは多いものに比してその減衰速度が大きい。

1) 還元温度 300, 600, 900°C について實驗したが餘り確然とした差異は認められなかつた。唯還元温度が反應温度に近い程接觸劑の減衰速度が少くなる傾向がある。

原 料 ガ ス

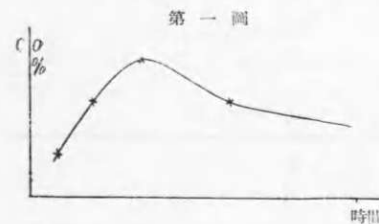
原料として用ひたるガスは新竹州竹南郡錦水日石礦場より噴出せる天然ガスをポンペに封入したるものにしてその成分は次表に示すが如く殆ど一定にして CH_4 約 95% を含む。

分 析¹⁾

No.	採集時日	CO_2	H.H.C.	O_2	CO	CH_4	C_2H_6	N_2	H_2
10 號	昭 5.9 月	0.57	0.60	0.36	0.0	95.73	1.83	0.91	0.0
8 號	昭 6.1 月	0.78	0.56	0.34	0.0	94.14	3.12	1.05	0.0

實 驗 結 果

一般に金屬酸化物を接觸劑として用ふる時 CO の生成量と時間の關係をグラフすれば次の如き特性ある曲線を得る。この事實は還元されたる金屬が最も效果的に接觸作用を営むことを示すものである。而してその極大値及びその後の減衰速度は金屬酸化物によりて異り一般に云へば難還元性酸化物は易還元性酸化物に比して極大値が低く減衰速度が大きい。



高温に於ては殆ど CO_2 を生じないから不反應の CH_4 は CO と對稱的の曲線を作る。

而して H_2 の量が餘り大差のないのは接觸作用の減衰につれて $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ なる反應に移行して夥しき游離炭素と共に H_2 を發生

するに原因する。

酸化クロム Cr_2O_3 Exp. 56, 29

Am-bichromate を約 800°C に熱して得られる綠茶狀の Cr_2O_3 10 gr. を用いた。これは酸化物の中で尤も成績がよく炭素を分離せず反應も順調に進行する。

反應温度 1000°C.²⁾ 通速 12 lt/hr. Steam-bath 125°C.³⁾

No. ⁴⁾	CO_2 ⁵⁾	CO	H_2	CH_4	Ep. C. ⁶⁾	Cal. ⁷⁾
1	1.2	18.7	70.6	9.5	2.6	3393
3	5.0	12.0	68.3	15.6	3.6	3679
5	4.4	10.3	61.6	23.7	2.9	4162

1) Bone-Wheeler の装置を用ひたるものにしてこの點に關しては江阿嬰氏に深謝す。

2) 電氣爐の温度は調節器を用ひて定温に保ち $\pm 5^\circ\text{C}$ の精度度を持つ。

3) 水蒸氣發生裝置の温度を調節することによりて水蒸氣が常に過剰に在る様にする。

4) 1, 3, 5 等の No. は實驗開始後の時間を示す。

5) ガス分析は Hempel 氏のピュレットを用ひて通常の方法に従つて行ふ。

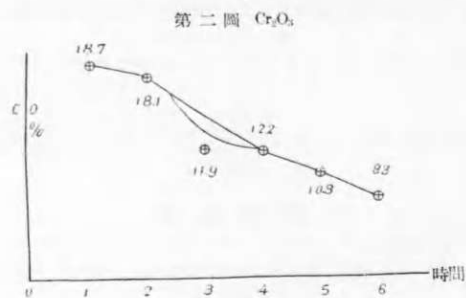
O_2 , C_2H_6 , 及び重炭化水素の含有量は實驗の誤差に覆はれる。

6) Expansion Coefficient 導入せるガス量と反應後のガス量との比である。

反應 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ に従へばその比は 4.00 であり、 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ に従へばその比は 5.00 である。

7) Gross 氏の表によりて計算せるものにして 15°C, 760 mm. に於ける 1 m³ の cal. を示す。

又 K-bichromate より得た綠色 Cr_2O_3 をも使用したが前述のものと餘り大差のない結果を得た。



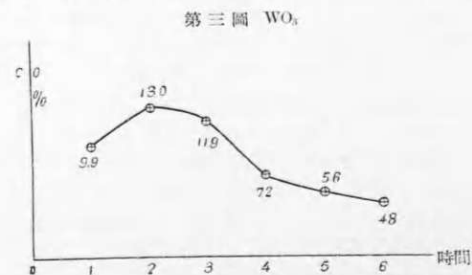
酸化タングステン Exp. 42

Kahlbaum 製の Am-wolframate を焼いて作る。暗紫色の粉末 20 gr. を用ふ。少量の炭素を遊離する。

反應温度 1000°C 通速 10 lt/hr. steam-bath 120°C

No.	CO_2	CO	CH_4	H_2	Exp. C.	Cal.
1	2.8	9.9	52.9	56.2	1.9	4814
3	4.0	11.9	31.7	52.1	2.4	4639
5	2.6	5.6	59.6	41.3	1.9	5846

WO_3 は最も規範的な曲線と與へる。



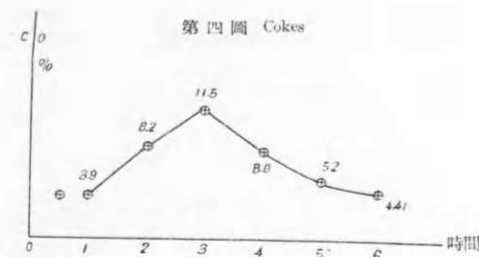
コークス Exp. 39

使用せるコークスは市販品をアルコール及びエーテルにて抽出洗滌せる粒狀品にして灰分 12.64% を含み發熱量は 6824 cal である。

反應温度 1000°C 通速 10 lt/hr. steam-bath 120°C 接觸劑 20 gr.

No.	CO_2	CO	H_2	CH_4	Exp. C.	Cal.
1	5.9	3.9	39.2	51.0	1.9	5782
3	2.0	11.5	52.9	33.6	2.3	4834
5	3.4	5.2	45.0	45.4	2.0	5511

不定形の炭素を遊離する。



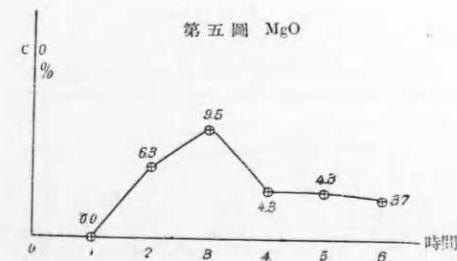
マグネシア MgO Exp. 34

Kahlbaum 製の純品 10 gr. を用ふ。

No.	CO_2	CO	H_2	CH_4	Exp. C.	Cal.
1	2.0	—	57.2	40.9	1.3	5273
3	1.8	9.5	46.9	41.8	1.9	5367
5	4.7	4.3	40.5	50.4	1.7	5775

反應温度 1000°C 通速 10 lt/hr. steam-bath 120°C

殆ど炭素を遊離しない。



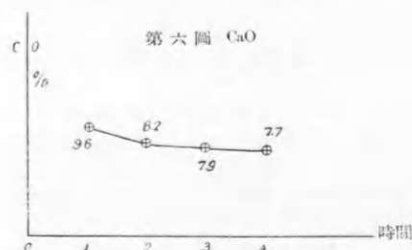
生石灰 CaO Exp. 39

Kahlbaum 製の純品を用ふ 15 gr.

反應温度 1000°C 通速 15 lt/hr. steam-bath 120°C

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	6.4	9.6	53.4	30.6	1.1	4527
3	7.5	7.9	42.8	41.8	1.0	5174

CO₂ が CO に比して甚だ多い。又炭素を生ずることは少いがタール及びナフタレンの結晶を生ず。

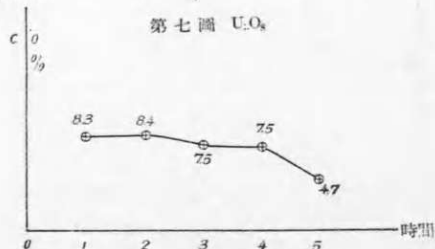
酸化ウランウム U₃O₈ Exp. 41

Am-uranate を焼きて得たる帶黄色の粉末 30 gr. を用ふ。

反應温度 1000°C 通速 10 lt/hr. steam-bath 120°C

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	3.6	8.3	48.1	40.1	2.0	5180
3	4.3	7.5	55.7	34.2	2.2	4847
5	4.3	4.7	44.9	46.1	1.9	5522

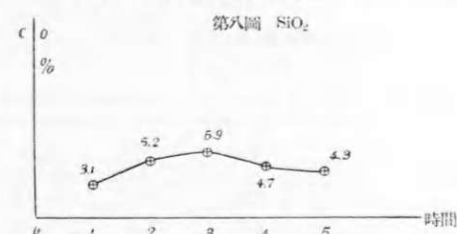
若干量の炭素を游離する。

シリカ SiO₂ Exp. 31市販の水ガラスより常法に従ひて製し充分にアルカリを除去せる SiO₂ 15 gr. を用ふ。

反應温度 1000°C 通速 15 lt/hr. steam-bath 115°C

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	1.6	3.1	32.3	63.0	1.1	6027
3	4.1	5.9	41.6	48.3	1.5	5666
5	3.2	4.3	39.3	53.4	1.3	5992

ナフタレン及びタールを生じ尙少量の炭素を游離する。

酸化トリウム ThO₂ Exp. 33

Kahlbaum 製の純品 30 gr. を用ふ。

反應温度 1000°C 通速 10 lt/hr. steam-bath 110°C

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	4.2	1.0	38.6	56.3	1.3	6250
3	3.9	2.4	35.3	58.5	1.6	6288
5	2.8	4.0	34.1	59.2	1.6	6366

CO の含量は次第に増加する傾向あれども CO₂ 及び不反應の CH₄ も亦徐々に増加す。

酸化亜鉛 ZnO Exp. 38

Kahlbaum 製の純品 10 gr. を用ふ。

反應温度 1000°C 通速 10 lt/hr. steam-bath 120°C

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	4.7	3.6	35.0	56.4	1.6	6129
3	4.2	3.2	34.4	57.2	1.6	6113
5	2.8	0.8	36.5	60.0	1.5	6414

二酸化マンガン MnO_2 Exp. 30

Kahlbaum 製の純品 30 gr. を用ふ。

反應温度 1000°C 通速 10 lt/hr. steam-bath 120°C

No.	CO_2	CO	H_2	CH_4	Exp. C.	Cal.
1	4.2	3.0	43.5	51.5	1.5	5915
3	4.5	1.8	39.6	54.1	1.5	6006
5	4.3	1.6	35.3	57.0	1.6	6118

反應中に MnO_2 は還元されて MnO となつて褐色する。クロム酸亜鉛 ZnCrO_4 Exp. 49 CrO_3 と ZnO より作りたる黄色粉末 20 gr. を用ふ。

反應温度 1000°C 通速 15 lt/hr. steam-bath 130°C

No.	CO_2	CO	H_2	CH_4	Exp. C.	Cal.
1	3.6	2.8	41.4	52.3	1.5	5924
3	3.4	1.4	40.7	54.6	1.5	6067

 ZnCrO_4 は還元されて灰白色の粉末となる。酸化バナヂウム V_2O_5 Exp. 40

Am-Vanadate を 800°C に焼きて得た橙赤色の粉末 20 gr. を使用する。

反應温度 1000°C 通速 10 et/hr. steam-bath 120°C

No.	CO_2	CO	H_2	CH_4	Exp. C.	Cal.
1	4.4	2.0	34.9	58.8	1.7	6295
3	2.8	0.4	31.9	65.0	1.5	6711
5	2.8	—	33.6	63.4	1.5	6565

 V_2O_5 は反應中に還元されて V_2O_3 となりて溶ける。炭素及びタールを生ず。アルミナ Al_2O_3 Exp. 26

Kahlbaum 製の純品 15 gr. を用ふ。

反應温度 1000°C 通速 16 lt/hr. steam-bath 130°C

No.	CO_2	CO	H_2	CH_4	Exp. C.	Cal.
1	0.8	0.8	66.2	34.1	—	4948

夥しき炭素を分離して開始後一時間にして管がつまる。生じたる炭素は石墨狀にして金屬光澤ありナフタレン及びタールを含む。

酸化バリウム BaO Exp. 36

Merck 製の純品を用ふ。

反應温度 1000°C 通速 10 lt/hr. steam-bath 120°C

No.	CO_2	CO	H_2	CH_4	Exp. C.	Cal.
1	1.3	0.4	40.9	57.3	1.1	6288
3	2.4	0.4	42.2	57.0	1.6	6282

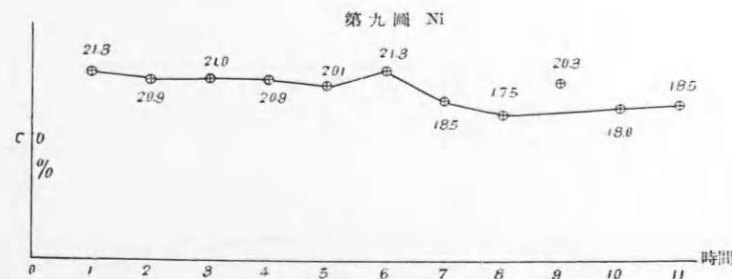
多量のタール、ナフタレン及び炭素を生ず。途中でとけて緑色のガラス狀物質となる。

ニツケル Ni Exp. 32

Kahlbaum 製の硝酸ニツケルをアルカリにて沈澱して得たる水酸化ニツケルを焼きて 600°C に還元して使用する。

反應温度 1000°C 通速 10 lt/hr. steam-bath 125°C

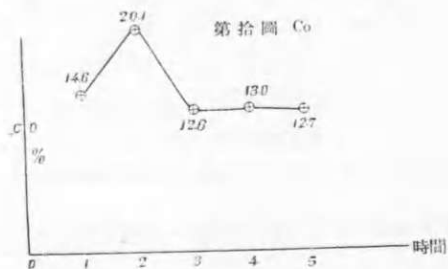
No.	CO_2	CO	H_2	CH_4	Exp. C.	Cal.
1	2.0	21.3	72.3	4.4	3.2	3059
3	1.2	21.0	74.8	3.1	4.5	3062
5	1.4	20.1	75.1	3.4	4.5	3015
7	2.0	18.5	75.1	4.5	4.5	3062

反應は頗る圓滑に進む。 Ni の還元温度が反應温度に近い程反應が完全に行はれる傾向があるが除り際立つた差異は認められない。コバルト Co Exp. 50

Kahlbaum 製硝酸コバルトより得た水酸化コバルトを 600°C に還元使用する。

反應温度 1000°C 通速 12 lt/hr. steam-bath 130°C

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	0.2	14.6	81.5	8.2	3.3	3459
3	0.4	12.6	76.6	10.5	4.2	3472
5	—	12.7	74.5	12.8	3.4	3626

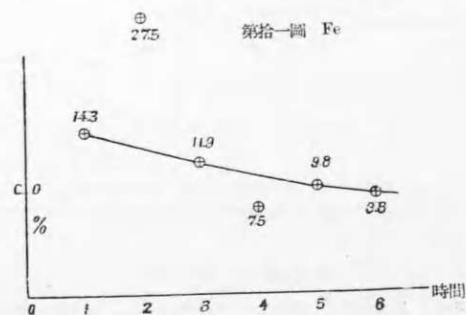


鐵 Fe Exp. 543

Kahlbaum 製の Fe₂O₃ を 800°C にて還元使用す。15 gr.

反應温度 1000°C 通速 15 lt/hr. steam-bath 120°C

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	—	14.3	82.4	3.4	3.7	3952
3	3.2	12.0	60.0	24.9	4.8	4266
5	4.3	9.8	42.4	43.6	1.9	5375



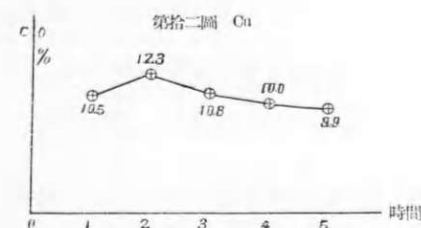
銅 Cu Exp. 37

硝酸銅より作りたる水酸化銅を焼き 800°C にて還元使用す。

反應温度 1000°C 通速 10 lt/hr. steam-bath 120°C

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	4.2	10.5	69.9	16.9	1.8	3791
3	2.0	10.8	62.7	24.6	2.4	4281

接觸劑の一部がとけて磁製管に附著する。



ニツケル—アルミナ

反應温度 1000°C 通速 10 lt/hr. steam-bath 120°C 接觸劑 20-30 gr

硝酸ニツケルより得たる水酸化ニツケルをアルミナと混和して用ふ。

Ni—Al₂O₃ 0.9:0.1 モル Exp. 65

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	2.8	20.2	75.3	2.0	4.8	2897
3	3.4	18.8	75.9	2.0	5.5	2872

Ni—Al₂O₃ 0.7:0.3 モル Exp. 58

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	0.8	24.6	73.8	1.7	5.0	2957
3	1.2	24.1	72.8	1.9	4.7	2932

Ni—Al₂O₃ 0.5:0.5 モル Exp. 54

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	4.4	17.4	73.6	4.7	4.9	3009
3	0.4	14.3	79.5	6.7	—	3259

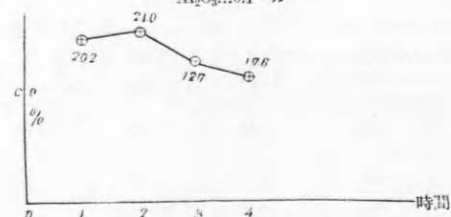
Ni—Al₂O₃ 0.3:0.7 モル Exp. 57

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	—	14.3	8.7	76.7	3.5	3101
3	0.4	23.4	4.9	70.3	3.9	3375
5	—	22.6	5.1	73.8	4.4	3202

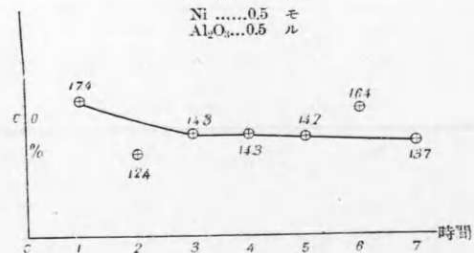
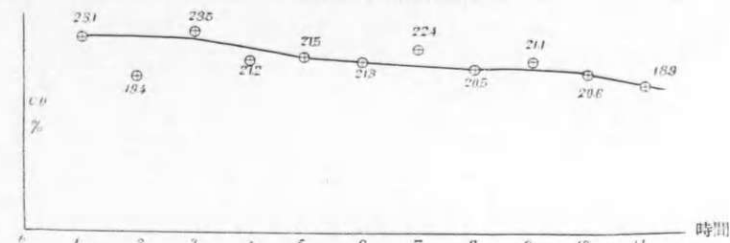
Ni—Al₂O₃ 0.1: 0.9 モル Exp. 28

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	0.2	23.1	76.0	1.0	2.5	2866
3	0.6	23.5	73.0	2.9	4.3	3009
5	1.4	21.5	74.9	2.2	3.8	2940

第拾三圖

Ni0.9 モル
Al₂O₃...0.1

第拾四圖

Ni0.5 モル
Al₂O₃...0.5第拾五圖 Ni0.1 モル
Al₂O₃...0.9

ニッケル—マグネシア

反應溫度 1000°C 通速 10 lt/hr. steam-bath 120°C

接觸劑 20—25 gr. を用ふ。

Ni—MgO 0.9: 0.1 Exp. 69

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
2	1.1	22.1	75.3	1.5	4.7	2907
4	2.2	18.7	81.7	—	8.2	2859

Ni—MgO 0.7:0.3 Exp. 63

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	0.6	23.7	75.3	0.5	4.7	2865
3	0.6	22.1	75.0	2.5	4.4	2990

Ni—MgO 0.5:0.5 Exp. 44

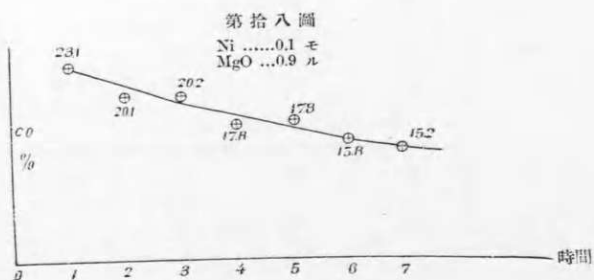
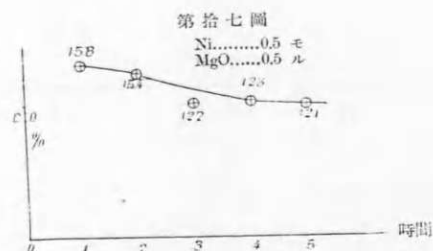
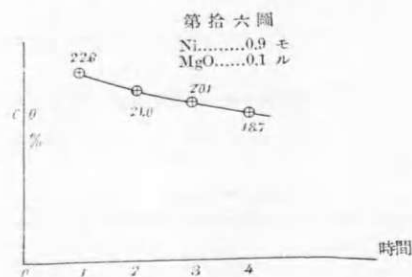
No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	2.0	15.8	69.9	12.4	3.4	3542
3	2.4	12.2	72.0	13.5	4.1	3599

Ni—MgO 0.3: 0.7 Exp. 48

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	0.4	17.1	74.3	8.3	—	3298
3	—	13.1	73.6	13.3	—	3653

Ni—MgO 0.1—0.9 Exp. 46

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	1.6	23.1	73.3	2.0	3.6	2924
3	1.6	20.2	73.3	4.9	—	3202
5	1.8	17.8	73.9	6.5	4.6	3194



ニツケル—シ リ カ

反應の條件は Ni—MgO とおなじ。

Ni—SiO₂ 0.1:0.9 Exp. 68

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	0.8	22.1	73.3	4.0	4.6	3074
3	2.8	18.6	74.7	4.0	4.6	3012

ニツケル—酸化クロム

Ni—Cr₂O₃ 0.1: 0.9 Exp. 60

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	4.0	16.3	54.4	25.4	2.5	4278
3	1.6	21.8	63.2	10.7	3.0	3459

ニ ツ ケ ル—輕 石

輕石は市販品をくだきて粗粒となしエーテル及びアルコールにて洗滌せるものにして接觸劑は 10% の Ni を含む。

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	0.6	23.2	72.0	4.5	3.8	3114
3	—	21.4	70.6	8.0	7.4	3332

粉末狀の輕石は粗粒に比して少々工合が悪い。

No.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Exp. C.	Cal.
1	2.8	22.4	74.3	1.3	4.7	2868
3	2.0	19.4	75.6	2.5	5.0	2974

總 括

金屬酸化物は $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ なる反應に對する良好なる接觸劑と云ふことは出来ない。然し Cr_2O_3 については特殊な結果が得られた。

還元金屬は一般に有効であるが就中 Ni は尤も傑出してゐる。¹⁾

1) F. Fischer, H. Pichler Breun. Chem. 12, 370 (1931).

Ni と他の難還元性酸化物との混合接觸劑は最も有効であり Ni と酸化物との混合割合によりて著しく機能を異にする。著者等の實驗に於ては Ni 0.7 モルに對して助劑としてアルミナ或はマグネシア 0.3 モルを混合したる接觸劑が尤も効果的であつた、又 Ni 0.1 モル助劑 0.9 モルのものも有効であるが減衰度が著しく大きい。

終りに臨み懇切なる指導と忠言を給はりし加藤均三氏、市川信敏氏に深き感謝の意を表す。

(昭和七年一月十五日)

メタンの常壓に於ける各種溶劑に 對する溶解度

庄 野 信 司
小 林 肇