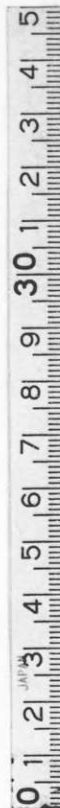


始



(日本化學會誌第五十六卷第十二號別刷)

臺灣總督府中央研究所工業部報告

第一六五號



メタン—水蒸氣反應

附メタン酸素反應



加 福 均 三
小 倉 豐 二 郎

Report of the Department of Industry, Government Research Institute,
Formosa, Japan.

No. 165.

The Reaction between Methane and Water Vapour

By
Kinzô Kafuku
Toyozirô Ogura

(Reprinted from the Journal of the Chemical Society of Japan
Vol. 56 No. 12 1935).

1936

メタン—水蒸気反應

附 メタン酸素反應

(昭和十年十月卅日受領 昭和十年十二月廿五日印刷)

加 福 均 三 小 倉 豊 二 郎

目 次

I. 緒 言	V. 流通法による研究
II. 文 献	1. 接觸劑
III. 熱力學的考察	2. 壓力の影響
IV. 平衡法による研究	VI. メタン—酸素反應
	VII. 總 括

I. 緒 言

天然ガスとして石油井或はガス井より放出されるメタンの量は本邦のみについてみるも甚だ多量であつてその量は最近に於ては年産 3 億立方呎を越えてゐるがこれは燃料其他の形に於て使用せられたるものの量であつてこれ以外に利用されることなくして空しく空氣中に放散せる量ははるかに大なるものがある。例へば臺灣に於て過去拾年間に放散せるガス量はこれを内輪に見積つても 500 億立方呎を下ることはない。

天然ガスの成分は産地によりて異同があるがメタンはその主要成分の一である。臺灣に於ける天然ガスの露頭は百ヶ所に近くその成分は既に数名の研究者¹⁾によりて分析されてゐるが著者等が本研究に於て使用せるものは臺灣新竹州錦水産の天然ガスである。

錦水背斜軸は臺北を去る南方約 80 軒の地點にあり地城廣大傾斜中庸にして從來も夥しきガスを噴出し前述の 500 億立方呎は殆ど錦水のみにて噴出せるものである。噴出時の壓力はガス井によりて著しく異り 75~5 kg/cm² の差異があるがその成分は略々一定にしてメタン 95% 内外を含んでゐる。上述のガスを錦水に於て壓縮器により 100~150 氣壓に壓縮し鋼製シリンダーに充填し臺北に運びて分析其他の研究に用ひた。

第一表は錦水産天然ガスの成分を示し何れも Bone-Wheeler のガス分析装置を用ひたる結果にして第一列はロータリーガス井の番號第二列は分析日時を示し窒素は計算より求めた。表中の ○ 印は本研究に使用せる天然ガスである。

即乾性天然ガスにして現在はこの中に含まれる重炭化水素を輕油に吸収せしめてガソリン及びプロパン、ブタン混合液化ガス燃料を得又殘餘の 98% 以上のガスはチャンネル法によりてカーボンブラツクを製造する以外は單に汽罐燃料として用ひられてゐるに過ぎない。

第一表
館水産天然ガスの成分

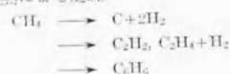
井戸	分析日時	CO ₂	重炭化水素	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂
R ₁	大正 9.9.6.	0.6	0.5	0.0	0.3	0.0	94.4	0.0	4.2
R ₂	〃 13.10.6.	0.91	0.15	0.22	0.13	0.00	96.83	0.00	1.79
R ₃	〃 13.10.6.	0.57	0.40	0.14	0.08	0.00	96.25	4.16	4.31
○R ₁₀	昭和 5.9.21.	0.57	0.60	0.36	0.00	0.00	95.73	1.83	0.91
R ₁₀	〃 6.1.	0.78	0.44	0.14	0.00	0.00	92.96	3.08	1.95
R ₈	〃 6.1.	0.78	0.56	0.34	0.00	0.00	94.14	3.12	1.05
廢ガス	〃 7.2.26.	0.89	0.29	0.68	0.43	0.00	90.66	5.85	1.20
廢ガス	〃 7.6.	0.42	0.19	1.17	0.00	0.00	93.98	0.97	3.27
R ₁₀	〃 8.4.	0.81	0.41	0.32	0.00	0.00	95.35	1.56	1.55
○R ₂₄	〃 9.6.	1.23	0.28	0.07	0.00	0.00	94.82	3.47	0.13
R ₂₅	〃 9.6.	1.05	0.26	0.37	0.00	0.00	94.06	2.68	1.60

上表にて明かなるが如くこの天然ガスは僅かに 0.5~0.6% の重炭化水素を含むに過ぎないから輕油にて處理後と雖もその成分には大なる差異はない。第一表中に二種の廢ガスの分析結果を示した。

天然ガス中には特殊の場合を除いては一酸化炭素及び水素を含まない統計的に云はれて居るが前表の廢ガス中のある者に一酸化炭素が含まれて居るのは恐らく地質的原因と考へられる。又若干量の空気を常に含んでゐるがこれ等は果して原ガス中に含まれて居るものか或は他の原因によるものが明確に云ふことは出来ない。

現在行はれて居るが如く天然ガスの大部分を燃料として又カーボンブラツク原料として消費するのは天然ガスの利用法としては尤も拙劣であることは著者等の屢々強調せるところであるが試みにメタンを成分とする天然ガスの利用法を反應上より考ふれば次の諸項をあげることが出来る。

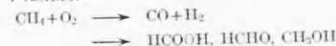
1. 熱による處理



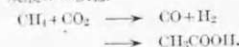
3. 電氣處理



5. 不完全酸化



7. 炭酸ガス反應

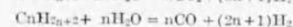
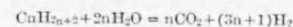


著者等が本研究に於て考察せんとするところは第二の反應即水蒸氣とメタン反應であつてその生成物たる一酸化炭素及び水素の近代合成化學上に於て占むる重要性については今更贅々する必要はあるまい。

II. 文 献

一般にパラフィン系炭化水素は 500° 以上に於てはメタン、水素及び炭素に分解する。この場合に

水蒸氣が存在すれば次の反應式に従つて炭酸ガス、一酸化炭素及水素を與へる。



即パラフィン系炭化水素の水蒸氣反應は高温に於てはメタン-水蒸氣反應に歸納される。この反應を始めて研究したのは J. Lang²⁾ であつて陶器片を詰めた管を用ひ高温に於て過剰の水蒸氣をメタンと作用せしめて一酸化炭素及水素を得たが適當な接觸劑を用ひなかつたためにその分解は次に示すが如く甚だ不完全なものであつた。

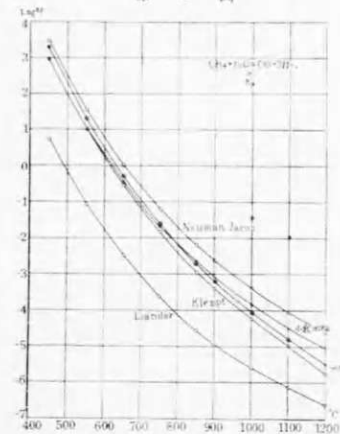
第二表
メタンの分解 (J. Lang)

	°C	CH ₄ :H ₂ O	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	O ₂
1	1000	1/2	43.5	2.8	1.2	48.8	3.2	0.5
2	1000	1/2	37.5	9.4	5.0	47.1	1.2	--

Sabatier 及 Sanderens³⁾ はこの反應の逆反應即一酸化炭素と水素よりメタンの生成に就て研究した Meyer 及び Allmeyer⁴⁾ 及び Neumann, Jacob⁵⁾ はこの平衡を實驗的に又理論的に探究して兩者とも一致せる結果を得てゐる。即 600° に於ては 1) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ 2) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ の兩反應が同時に行はれるが温度の高くなるに従つて一酸化炭素の量が多くなる。これは生成せる炭酸ガスが 3) $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ に従ふからであると云つてゐる。

F. Fischer, Tropsh⁶⁾ はこの反應に對する各種接觸劑の影響を研究した結果アルミナと混合したニツケル及びコバルトが尤も有効なることを指摘してゐる。Glund, Keller⁷⁾ 等はニツケルを各種の耐火材料に加へてメタンを分解して好結果を得てゐる。理化學研究所の久保田、山中⁸⁾ 兩氏は主として

第 1 圖



ニツケルに對するプロモーターの影響を研究した結果ニツケル-マグネシア系統が尤も優出してゐると報告してゐる。海軍燃料廠に於ける藤本、久保兩氏⁹⁾ はこの反應を研究した結果次の如き結論を下してゐる。即本反應に於ては觸媒に添加せる抱合體は單に觸媒の持続性に對して甚大なる影響を與ふるのみにしてメタンの分解温度には大なる影響はなく又メタン水蒸氣反應は複分解なりと。池田、小倉¹⁰⁾ は昭和 7 年 8 月臺灣總督府中央研究所報告に於てメタン-水蒸氣反應に對する各種接觸劑の機能について一報告を發表した。

上述の諸論文以外にも殊に米國に於て數種の論文が提出されてゐる。又これが工業化に關する研究も米國及び獨逸に於て天然ガス及び石炭ガスに關聯して發表されてゐるが本論文の性質上一々あげることを控へる。

メタンと水蒸氣は單に接觸劑の存在に於て高温に

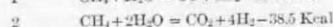
よって分解するのみでなく又減圧下に高圧放電せしむる時は分解して容易に一酸化炭素と水素を発生する。この研究は壓力 50mm 電壓 5000~6000V で K. Peter¹¹⁾ によりて行はれたが相當に注目すべき結果を得てゐる。

この反應は生成分子の増加する反應であるから減圧下にて行ふ時はある程度まで反應溫度を低下せしめることが出来る。この點に關しては F. Fischer, Pichler¹²⁾ の實驗がある。

メタンの空氣或は酸素による不完全酸化によりて一酸化炭素及水素を得る反應に於ても接觸劑は甚だ重要な役割を演じてゐる。H. Liander¹³⁾ はメタンと空氣の混合ガスに就て流通法及び靜的方法により 550~1150° 間の平衡を研究した。それによればこの反應は接觸劑を缺く時は 2000° に於ても尙不完全である。吉河氏¹⁴⁾ は主として接觸劑の立場からこの反應を研究し、ツケルと他の酸化物例へばトリア或はシリカとの混合接觸劑が尤も有効なることを指摘してゐる。

III. 熱力學的考察

メタン—水蒸氣反應は多くの研究者によりて指摘されたるが如く次の二式に従ふものであつて高温に於ては第一反應が進行し比較的低温に於ては第二反應が進行するが何れも吸熱反應である。



第二反應によりて發生した炭酸ガスは溫度の高くなるに従つて再びメタンと反應して一酸化炭素と水素を與へる。



上述の諸反應は何れも可逆反應であつてその平衡は溫度と壓力によりて左右される。

メタン水蒸氣は次式に従つて直接メチルアルコールとなる可能性があるがこの反應は實驗的には餘り成功して居ない。



一般に化學反應の親和力は恒壓の場合には自由エネルギーの減少によりて表はされる。自由エネルギー ΔF と恒壓平衡係數 K_p の間には次の關係があるから K_p を求むればそれによつてこの反應の親和力を表はすことが出来る。

$$\Delta F = -RT \log K_p$$

ガス反應の平衡係數を得るには次の三方法がある。1) 實驗的に求むること。2) 平衡係數のよく知られたる他の數種の反應の組合せによる。3) 熱力學第三法則を用ひて計算によりて求める。

メタン—水蒸氣反應についてはこの三方法によりて K_p が求められてゐる。

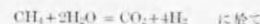
van't Hoff の恒容反應式と Kirchhoff の法則を組合せば次の式が得られる。¹⁵⁾

$$\log K_p = -\frac{q_0'}{4.573T} + \frac{\sum C_p}{1.986} \log T + \frac{1}{4.573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum C_p dT + J_k$$

K_p …恒壓平衡係數 q_0' …絶對零度に於ける反應熱 C_p …恒壓比熱 C_p の溫度に無關係なる部分 C_0 …恒壓比熱 C_p の溫度によりて變化する部分 即 $C_p = C_0 + C_1$ J_k …積分係數 T …絶對溫度

今 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ に於て

$$K_p' = \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3} \quad \text{とし}$$



$$K_p'' = \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]^4} \quad \text{とする。}$$

上式に次の値を代入すれば $\log K_p'$ 及び $\log K_p''$ が得られる。

第三表

ガ ス	J_k	$C_p + C_0$	q_{1000}
CO	0.157	$6.96 + \psi\left(\frac{31100}{T}\right)$	20650
CO ₂	0.78	$6.96 + 2\psi\left(\frac{960}{T}\right) + \psi\left(\frac{1720}{T}\right) + \psi\left(\frac{3400}{T}\right)$	94270
H ₂	-3.257	$6.96 + \psi\left(\frac{5000}{T}\right)$	—
H ₂ O	-1.88	$7.45 + \psi\left(\frac{2290}{T}\right) + 2\psi\left(\frac{5000}{T}\right)$	57850
CH ₄	-1.879	$7.944 + 6\psi\left(\frac{2000}{T}\right) + 3\psi\left(\frac{2020}{T}\right)^{16)}$	18110
O ₂	0.530	$6.96 + \psi\left(\frac{3900}{T}\right)$	—

ψ …Planck-Einstein の比熱式¹⁵⁾ =

q_0 …生成熱 cal/mol. CO, CO₂, CH₄ は β -石炭より生成熱を用ふ。

* Landolt の表に於てはこの二重積分は $-\frac{F_1 - F_2}{T}$ として表はされてゐる。又三自由度に對する値があげてあるから計算の際には3で割る必要がある。

上表より得たる値を代入すれば $\log K_p'$ 及び $\log K_p''$ は次の如くなる。

$$\log K_p' = \frac{45750.1}{4.573T} - \frac{11.946}{1.986} \log T + \frac{1}{4.573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[6\psi\left(\frac{2000}{T}\right) + 3\psi\left(\frac{2020}{T}\right) + \psi\left(\frac{2290}{T}\right) - \psi\left(\frac{5000}{T}\right) - \psi\left(\frac{3100}{T}\right) \right] dT + 6.06$$

$$\log K_p'' = \frac{36281.1}{4.573T} - \frac{10.936}{1.986} \log T + \frac{1}{4.573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[6\psi\left(\frac{2000}{T}\right) + 3\psi\left(\frac{2020}{T}\right) + 2\psi\left(\frac{2290}{T}\right) + 4\psi\left(\frac{5000}{T}\right) - 2\psi\left(\frac{960}{T}\right) - \psi\left(\frac{1720}{T}\right) - \psi\left(\frac{3400}{T}\right) - 4\psi\left(\frac{3100}{T}\right) \right] dT + 7.01$$

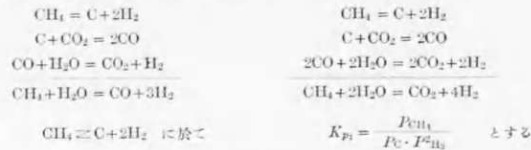
Liander¹³⁾ は K_p' に對して次の式を與へた。

$$\log K_p' = \frac{10600}{T} - 4.45 \log T + 0.00193 T + 1.15 \times 10^{-8} T^2 - 2.60$$

Pease 及び Chesebrough¹⁶⁾ は K_p'' に對して Lewis, Randall に従つて自由エネルギーより次の式を算出してゐる。

$$\log \frac{1}{K_p^2} = -\frac{8100}{T} + 3.96 \log T + 0.00104T - 0.00000023T^2 - 3.12$$

K_p^1 及び K_p^2 は又次のよく研究されたる諸反応の組合せによりて得られる。⁷⁾



$$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2 \text{ に於て} \quad K_{p1} = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{C}} \cdot P_{\text{H}_2}^2} \text{ とする}$$

$$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO} \quad K_{p2} = \frac{P_{\text{C}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}$$

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad K_{p3} = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

$$K_{p1} K_{p2} K_{p3} = \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{C}} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{C}} \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2} = K_p^1$$

$$K_{p1} K_{p2} K_{p3}^2 = \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{C}} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{C}} \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^2} = \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2} = K_p^2$$

第四, 五表はこれ等の値を總括せるものであるが熱力学計算より求めた値が他の値と若干の差異を示すのは J_k が温度に無関係なりとしたためである。

第 四 表

°C	°K	Klempt	Liander	$-\Delta F/RT^*$	Neumann, Jacob	加福, 小倉
450	723	2.9674	0.7395	3.3299	3.4834	2.9633
550	823	1.9082	-1.0967	1.3191	1.5459	1.0543
650	923	-0.5506	-2.5196	-0.2896	-0.0391	-0.4325
750	1023	-1.8377	-3.6456	-1.6005	-1.1931	-1.6502
850	1123	-2.9741	-4.5529	-2.7000	-2.1808	-2.6347
900	1173	-3.3832	-4.9421	-3.1861	-2.6233	-3.0677
1000	1273	-4.2396	-5.6142	-4.0539	-3.3803	-3.8188
1100	1373	-4.9616	-6.1709	-4.8083	-4.0313	-4.4648
1200	1473	-5.7499	-6.6344	-5.4707	-4.5793	-5.0155

第 五 表

°C	°K	Klempt	Pease	Neumann, Jacob	加福, 小倉
450	723	2.0166	2.2614	2.3421	2.1939
550	823	0.4904	0.7177	0.7579	0.5864

* $-\Delta F/RT$ の値は $\log K_p^1 = -\frac{10398}{T} \times 4.87 \log T - 0.066T - 0.0781T^2 - 3.04^{(20)}$ Neumann, Jacob の
 値は $K_p^1 = -\frac{46770}{4.571T} + \frac{11.96}{1.986} \lg T + \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT - 6.0^{(6)}$ より計算した。

°C	°K	Klempt	Pease	Neumann, Jacob	加福, 小倉
650	923	-0.8802	-0.6105	-0.4785	-0.6770
750	1023	-1.9626	-1.7041	-1.5019	-1.7286
850	1123	-2.6328	-2.6242	-2.3374	-2.5361
900	1173	-3.2761	-3.0324	-2.6916	-2.9633
1000	1273	-4.0139	-3.7633	-3.3292	-3.6201
1100	1373	-4.6736	-4.4001	-3.8739	-4.2064
1200	1473	-5.3600	-4.9600	-4.3364	-4.6908

Eastman, Storch¹⁷⁾ は Meyer の実験値よりメタン-水蒸気反応の自由エネルギーを計算して次の値を得てゐる。

T_k	1073	1173	1273
ΔF	-10.000	-16.722	-22.735
K_p	150.5	1296	7940

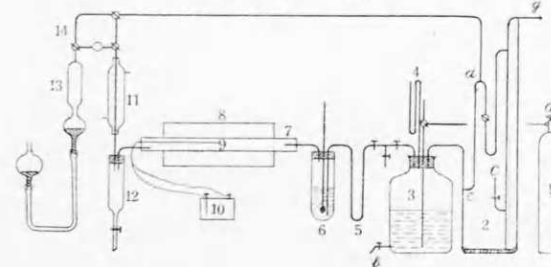
$$\text{但 } K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

IV. 平衡法による実験

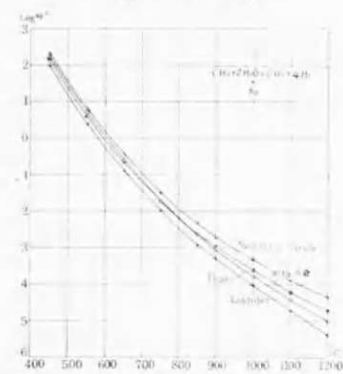
第3圖は平衡法による実験装置を示す。即一定量のガスをガス溜めに採取しこれを循環装置によりて数時間恒温に保ちたる釜内を通じその成分と容量並びに物理恒数の變化を驗し一定の値に到達したる時に反應を打ち切り試料を採取分析する。この方法によりて各温度に於けるメタン-水蒸気の平衡をしらべた。

1は鋼製シリンダーにして原料ガスを 120 気壓に壓縮封入せるものであつて減壓バルブを経てガス溜 3 に連結する。ガス溜は水柱壓力計 4 を有し貯蔵水は 5% 硫酸を含み炭酸ガスの溶解度を減少せしめる。反應の進行するに従つてガス容量は増加して装置内部の壓力を高めるから 1 より貯

第 3 圖



第 2 圖



蔵水を抜きとり壓力計を3~5cm水柱差に保つ様に調節する。除去せる水量は即膨脹せるガス容量を示す。6は水蒸氣發生装置にして通常の蛇管式ガス洗滌瓶に30番ニッケル線を巻き抵抗によりて温度を調節する。7は東京電氣株式会社製の熔融石英管、内径2.0cm 外径2.8cm 長さ80cmの半透明管である。管内には約10gの接觸剤を入れる。接觸剤は硝酸ニッケル溶液に精製アスベスト毛を浸しアルカリにて沈澱せしめたる水酸化物をよく洗滌してアルカリを除き乾燥、煅焼、還元したものであつてNi 12.5%を含む。8は長さ50cm 内径4.0cmの白金抵抗爐にして變壓器抵抗器及び温度調節器によりて温度を調節し $\pm 5^\circ$ で調節される。9は白金、白金ロヂウム熱電対10は同上用ミリヴォルトメーターである。反應爐中にて反應したるガスは冷却器11にて冷却されて過剰の水を失ひ水は受器12に凝縮される。13は普通ガス粘度計14は棒状寒暖計の毛細管より成り隨時反應ガスを取りてその粘度或は通過時間を計り水柱壓力計4とともに反應の進行程度を試験するに用ふ。反應にあづかる諸ガス粘度係数は相當の差異を示して居るからこれを測定することによりてある程度まで反應進行の度合ひを推定することが出来る。他の物理恒數例へば比重、熱傳導度の如きも試料を失ふことなくして同様な目的に用ふことが出来る。

2はガス循環用装置にして Bone, Wheeler¹⁸⁾の用ひたる装置を稍々改良したるものである。dより入るたガスは水銀柱に挟まれて降下しeに於て水銀と別れてガス溜3に到る。装置全體はgより水流ポンプによりて減壓されて居る。この装置は容量比較的小にして(1時間7l)又fより導入される空氣のために水銀が汚染され易いのが缺點である。¹⁹⁾ 流速は水流ポンプ及び活栓hによりて調節される。本實驗に於ては1時間約5lの流速を用ひた。

操作は甚だ簡單である。豫め全装置をメタンにて置換しガス溜に5lのメタンを取り爐8及び水蒸氣發生装置を所要の温度に熱したる後ガスを循環せしめる。反應の進行するに従つて壓力計は上昇するからこれを常に5~7cmに保つ様にdより水を抜き取りその量をはかる。壓力計4及び粘度計13を用ひて1時間毎に測定せる擴散時間が一定値を示すに到れば反應を打ち切りガス分析を行ひ引き續き次の實驗を行ふ。かくして一度試料をとれば順次に高温の實驗を數回引續いて行ふことが出来る。接觸剤は數回引續き用ひてもその活性は減少しない。活性を失ひたる接觸剤は煅焼還元することによりて容易にその機能を回復する。

第六表及び第4圖はその實驗結果を示す

第 六 表

CH₄-H₂O 平衡

°C	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂
450	88.7	8.4	1.0	1.9
550	57.5	30.6	2.0	3.8
650	27.5	59.5	6.8	5.0
750	11.5	70.4	17.1	0.8
850	4.0	74.0	22.0	0.0
900	2.0	74.4	23.6	0.0
1000	0.5	75.0	24.5	0.0
1100	0.0	75.0	25.0	0.0

V. 流通法による實驗接觸剤

流通法による實驗は嚴密な意味に於ける平衡には達し難いが適當の接觸剤を用ふればある程度まで反應を探究することが出来る。著者等はこの方法によりて各種接觸剤の機能を検し又壓力を低下

した場合の反應についてしらべた。

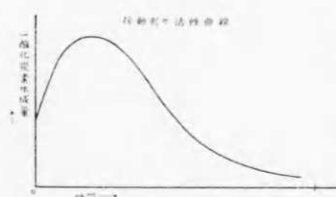
装置は第1圖に若干の變更を加へ反應爐の前後に二ヶの濕式ガスメーターを置きガス循環装置、ガス溜めを除き直接ガス貯藏シリンダーよりガスを導き流速は減壓バルブにて調節し豫め荷里塔を通して炭性加酸ガスを除去した。

減壓實驗の場合には反應爐の前後に水銀壓力計を置き全装置はゲージ真空ポンプによりて任意の壓力に保たれる。二つの壓力計の示す壓力は反應爐の兩側に於て10~5mm内外の差を有す。これは反應によりて生成ガスの容量の増加に基因するものであつて著者等の實驗に於ては兩者の平均値が夫々50mm 100mm 200mm 400mm 760mm になる如く調節した。

ガス試料は實驗開始後1時間毎に採集して分析を行つた。生成ガスは常に少量の窒素を含有して居るが又七表に於てはこれを消去した結果をあげた。反應爐の前後にあるガスメーターの示す容積の比は膨脹係數であつてこの反應が $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ に従へば4.0であり又 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ に従へばその比は5.0となる筈である。従つてこの係數によりて大體の反應の進み方を察知することが出来る。

1) 接觸剤 メタンを分解して一酸化炭素と水素を得る反應に於ては接觸剤は甚だ重要にしてこの反應の進行は一に接觸剤の良否によりて左右されると云ふことが出来る。一般に金屬及び酸化物は何れも多少の接觸機能を有して居るが尤も有効なるは鐵屬金屬にして就中ニッケルは尤も傑出した接觸剤である。酸化物中にも例へば酸化クロムの如き特殊の能力を有するものもあるが一般には餘り有効ではない。これ等の酸化物を接觸剤として用ひた時の一酸化炭素の生成量と時間との關係を圖示すれば次の如き曲線が得られる。この曲線は一酸化炭素の生成量を示すと同時に接觸剤の

第 5 圖



活性を示すものであつて部分的に還元された金屬酸化物が尤も有効に接觸作用を営むことを示して居る。而してその最大値及び減衰速度は酸化物によりて異なり難還元性酸化物例へばアルミナ、シリカ、マグネシアの如きは他に比して甚だ接觸機能が低い。水素及残留メタンの量も時間的に變化するが後述するが如き接觸剤の機能低下に原因する副反應のためにその百分率の増減のみから接觸剤の機能を定めることは出来ない。

又ニッケルの如き金屬に於てもこれを單獨に用ふるよりも他の難還元性の金屬酸化物例へばアルミナ、マグネシア、シリカの如きものと混合して使用の方がより有効である。此の如き助劑に關しては種々の説²⁰⁾が提唱されて居るが何れも假説の程度を脱し得ない。

接觸劑の機能を低下せしめる尤も重要な因子は多くの場合に於てガス中に含まれる硫黄化合物であるが天然ガス中にはこれ等の化合物が殆ど存在しないから接觸劑減衰の原因は他にこれを求めなければならない。著者等はその主要なる原因を $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ なる反応による遊離炭素の析出であると考へる。この反応は既に 650° 附近に於て生ずる表面反応であつて接觸劑の表面に於て進行し容易に炭素を析出するが温度の高くなるに従つて生成炭素は石墨状を呈し接觸劑の表面を覆ひガス及水蒸気の接觸劑との接觸を妨げ又この石墨状炭素は水蒸気とも反応し難く従つて接觸機能を低下せしめる。これを妨ぐためには常に水蒸気の供給に留意し稍々過剰の水蒸気を存在せしめる必要がある。

上述の注意を加へても尚且接觸劑は徐々に減衰する。これはニッケル、鉄、コバルトの如きものは接觸劑自身が反應にあづかりカーボニル化合物を生ずることに原因する。カーボニル化合物は高温に於ては存在しないと云はれて居るが一酸化炭素気流中に於ては $\text{Ni}(\text{CO})_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{CO}$ なる反應平衡が高温に於ても保持されて居ると考へる。

減衰した接觸劑はこれを再び充分に空氣にて煏焼されその機能を回復する。

接觸劑としては次の如きものを用ひた。酸化物として Al_2O_3 , MgO , BaO , ZnO , ThO_2 , MnO_2 , SiO_2 , WO_3 , U_2O_8 , Cr_2O_3 , V_2O_5 還元金屬としては Ni , Co , Cu , Fe を用ひその助劑として, MgO , SiO_2 , Al_2O_3 輕石を用ひた。一回に使用せる接觸劑の量は 10~30g である。

Ni , Co , Cu は夫々の硝酸鹽よりアルカリにて沈澱せしめたる水酸化物をよく洗滌したる後空氣を通じ乍ら約 800° に數時間焼き冷却後水素にて還元した。還元温度は 300°, 600°, 900° 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。これは使用温度が 1000° の如き高温であるためであらう。唯還元温度が使用温度に近い程接觸劑の減衰度が遅くなる傾向がある。

SiO_2 は水硝子より, Cr_2O_3 は重クロム酸アンモンを熱して, Mo , U , V の酸化物は夫々の NH_4 鹽を煏焼して作り其他の化合物は Kahlbaum 製品を使用した。輕石は市販品をよくくききて粗粒となし篩分け水、エーテル及びアルコールにて洗滌乾燥せるものを用ひた。

第七表

金屬	使用量 g	使用温度 °C	通 速 l/hr	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	膨脹率
Ni	20	1000	10	2.0	21.3	72.3	4.4	3.2
Co	20	1000	12	0.2	14.6	81.5	8.2	3.3
Fe	20	1000	15	0.0	14.3	82.4	3.4	3.7
Cu	20	1000	10	4.2	10.5	69.9	16.9	1.8
Ni: Al_2O_3 (mols.)								
0.9 0.1	25	1000	10	2.8	19.2	75.3	2.0	4.8
0.7 0.3	25	1000	10	0.8	24.6	73.8	1.7	5.0
0.5 0.5	25	1000	10	4.4	17.4	73.6	4.7	4.9
0.3 0.7	25	1000	10	0.4	23.4	70.3	4.9	3.9
0.1 0.9	25	1000	10	0.6	23.5	73.0	2.9	4.3
Ni: MgO (mols)								
0.9 0.1	25	1000	10	1.1	22.1	75.3	1.5	4.7
0.7 0.3	25	1000	10	0.6	23.7	75.3	0.5	4.7
0.5 0.5	20	1000	10	2.0	15.8	69.9	12.4	3.4
0.3 0.7	15	1000	10	0.4	17.1	74.3	8.3	—
0.1 0.9	10	1000	10	1.6	23.1	73.3	2.0	3.6

* 硫黄含有量 0.0025% 以下。

金屬	使用量 gm	使用温度 °C	通 速 lt/hr	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	膨脹率
Ni: SiO_2 (mols)								
0.1 0.9	25	1000	10	0.8	22.1	73.3	4.0	4.6
Ni: Cr_2O_3 (mols)								
0.1 0.9	25	1000	10	1.6	21.8	66.2	10.7	3.0
Ni: 輕石	10%							
	25	1000	10	2.8	22.4	74.3	1.3	4.7
酸化物								
Cr_2O_3	10	1000	12	1.2	18.7	70.6	9.5	2.6
WO_3	20	1000	10	4.0	11.9	52.1	31.7	2.4
Coke	20	1000	10	2.0	11.5	52.9	33.6	2.3
MgO	10	1000	10	1.8	9.5	46.9	41.8	1.9
CaO	15	1000	1	6.4	9.6	53.4	30.6	1.1
U_2O_8	30	1000	10	3.6	8.3	48.1	40.1	2.0
SiO_2	15	1000	15	4.1	5.9	41.6	48.3	1.5
ThO_2	30	1000	10	2.8	4.0	34.1	59.2	1.6
ZnO	10	1000	10	4.7	3.6	35.0	56.4	1.6
MnO_2	30	1000	10	4.2	3.0	43.5	51.5	1.5
ZnCrO_4	20	1000	15	3.6	2.8	41.4	52.3	1.5
V_2O_5	20	1000	10	4.4	2.0	34.9	58.8	1.7
Al_2O_3	15	1000	16	0.8	0.8	66.2	34.1	—
BaO	30	1000	10	2.4	0.4	42.2	57.0	1.6

接觸劑は上表に明かなるが如くニッケル尤も優秀にしてコバルトこれに次ぎ又ニッケルを單獨に用ふるよりもアルミナ、シリカ、マグネシア及び輕石等の難還元性酸化物と混用する方が良好である。又混合の割合によりて著しき影響のあることは表に示された如く多くの文獻の記載と一致する。即助劑と接觸劑の割合は一方が壓倒的に多量なる時に有効であるが金屬の少量の時は減衰時間が早くなる。接觸劑の製法による影響を知るために二三の實驗を行つたが接觸機能には餘り大きな影響はなかつた。

例へば二種の酸化クロムを作つて實驗した。次表に示す A は重クロム酸アンモンの煏焼によりて得られた緑茶状のもの B は重クロム酸加里と硫黄より得た綠色粉末状のものであるが同様の條件にて用ふれば略々同様の結果を與へる。

第八表

接觸劑	使用量 g	使用温度 °C	通速 l/hr	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	膨脹率
A Cr_2O_3	10	1000	10	1.2	18.7	70.6	9.5	2.6
B Cr_2O_3	10	1000	10	1.2	17.9	72.2	8.7	2.8

粗粒及粉末状の輕石とニッケルを用ひて實驗せる結果は次の如くである。

第九表

接觸劑	使用量 g	使用温度 °C	通速 l/hr	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	膨脹率
Ni 10%								
輕石粗粒	25	1000	10	0.6	23.2	72.0	4.5	3.8
輕石粉末	25	1000	10	2.8	22.4	74.3	1.3	4.7

接觸剤の減衰に關して數時間連続實驗したる結果を次表に掲げる。

第 十 表

I. 接觸剤 Ni 2g. 温度 1000° 通過 10 l/hr					
時 間	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
1	2.0	21.3	72.3	4.4	
3	1.2	21.0	74.8	3.1	
5	1.4	20.1	75.1	3.4	
7	2.0	18.5	73.1	4.5	
9	2.3	20.3	72.2	5.2	
11	2.0	18.5	74.5	5.0	

II. 接觸剤 Ni:Al ₂ O ₃ 0.1:0.9 mol 10g 温度 1000° 通過 10 l/hr.					
時 間	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
1	0.2	23.1	76.0	1.0	
3	0.6	23.5	75.0	2.9	
5	1.4	21.5	74.9	2.2	
7	1.6	22.4	72.8	3.2	
9	1.2	21.1	74.5	3.2	
11	1.5	18.9	75.3	4.3	

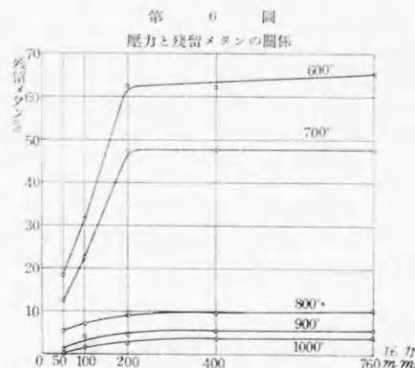
2) 壓力の影響 メタン水蒸氣反應は分子數の増加する反應であるから壓力を低下して反應せしむれば常態に比してより低溫に於て反應を完結せしめることが出来る。

著者等は接觸剤として純ニッケルを用ひて流通法によりて若干の實驗を行つた。裝置並びに操作法は上述の如くである。

一氣壓に於てはメタン水蒸氣反應は450°附近に於て始めて行はれるが壓力を低下すれば既に300°に於て反應し900°に於ては殆ど完全に分解する。第十表及び第六圖はその結果を總括せるものにして減壓の効果は200mm以下に於てよくあらはれる。

第 十 一 表
減 壓 下 に 於 ける 反 應

温 度 °C	壓 力 mm	ガ ス 成 分			
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
600	50	2.0	13.5	62.5	18.3
600	100	5.0	6.4	57.3	31.6
600	200	4.0	2.8	31.9	62.5
600	400	2.6	3.7	32.3	61.7
600	760	1.9	1.5	31.1	65.5



温 度 °C	壓 力 mm	ガ ス 成 分			
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
700	50	0.2	19.8	67.1	12.5
700	100	0.4	17.3	55.7	22.5
700	200	1.7	10.2	40.7	47.5
700	400	1.7	7.8	42.5	48.0
700	760	1.7	2.1	48.4	47.8
800	50	2.0	23.0	60.1	5.5
800	100	4.0	22.0	67.0	6.7
800	200	0.2	20.8	70.3	8.8
800	400	1.0	21.0	68.5	9.7
800	760	1.9	22.0	66.1	10.2
900	50	1.3	24.5	73.2	1.1
900	100	0.3	24.4	70.6	4.7
900	200	0.0	24.0	71.5	4.5
900	400	0.0	22.8	71.7	5.3
900	760	0.0	22.6	71.4	6.0
1000	50	0.0	24.8	75.0	0.2
1000	100	0.0	24.2	74.5	1.3
1000	200	0.0	24.0	73.6	2.4
1000	400	0.0	23.2	73.3	3.9
1000	760	0.0	22.2	73.4	4.3

VI. メタン—酸素反應

メタンの酸素或は空氣による酸化は多くの人によりて行はれて居るが主としてメタンの燃焼に對する研究である。メタンを不完全酸化して一酸化炭素と水素に分解する反應は最近 Liander⁽¹³⁾ によりて行はれた。同氏によればこの反應は適當な接觸剤を用ひない場合は 2000° に於ても尙完全でなく平衡恒數 K_p に對して次の式を與へて居る。

$$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 4\text{H}_2 \quad \text{に對して}$$

$$\log K_p = -\frac{4450}{T} - 12.8 \log T + 0.0039 T - 2.43.$$

$$\text{又 } \text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{に對して}$$

$$\log K_p = -\frac{63800}{T} - 3.22 \log T + 0.0017 T - 1.0$$

著者等は前述の方法に従つて $\log K_p$ に對して次の式を與へた。

$$1) \text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\log K_p = \frac{-192157}{4.573T} - \frac{0.996}{1.986} \log T + \frac{1}{4.573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[6\gamma\left(\frac{2000}{T}\right) + 3\gamma\left(\frac{2020}{T}\right) + 2\gamma\left(\frac{3000}{T}\right) - 2\gamma\left(\frac{900}{T}\right) - \gamma\left(\frac{1720}{T}\right) - \gamma\left(\frac{3400}{T}\right) - 2\gamma\left(\frac{2260}{T}\right) - 4\gamma\left(\frac{5000}{T}\right) \right] dT + 2.16$$



$$\log K_p = -\frac{22716}{4.573T} - \frac{18.912}{1.986} \log T + \frac{1}{4.573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[12\psi\left(\frac{5000}{T}\right) + 6\psi\left(\frac{2020}{T}\right) + \psi\left(\frac{3900}{T}\right) - 2\psi\left(\frac{3100}{T}\right) - 4\psi\left(\frac{5000}{T}\right) \right] dT + 9.886$$



$$\log K_p = -\frac{78286}{4.573T} - \frac{5.970}{1.986} \log T + \frac{1}{4.573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[6\psi\left(\frac{5000}{T}\right) + 3\psi\left(\frac{2020}{T}\right) + \psi\left(\frac{3900}{T}\right) - 2\psi\left(\frac{960}{T}\right) - \psi\left(\frac{1720}{T}\right) - \psi\left(\frac{3400}{T}\right) - 2\psi\left(\frac{5000}{T}\right) \right] dT + 4.585$$

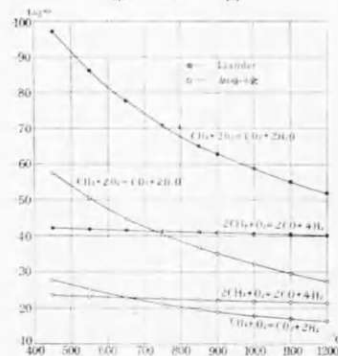
上述の値を第十二表及第七圖に示す。

第十二表

$\log K_p$ の値

$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 4\text{H}_2$			$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$			$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 4\text{H}_2$		
°C	°K	Liander	加藤, 小倉	Liander	加藤, 小倉	加藤, 小倉		
450	723	-42.3617	-23.7187	-97.2206	-57.4807	-27.7535		
550	823	-41.9419	-23.2229	-86.5000	-50.4402	-25.0107		
650	923	-41.6061	-22.7825	-78.1012	-44.5013	-22.8504		
750	1023	-41.3157	-22.4960	-71.3181	-40.4615	-21.1350		
850	1123	-41.0567	-22.2128	-65.7250	-36.8017	-19.7165		
900	1173	-40.9360	-22.0639	-63.2794	-35.1740	-19.0844		
1000	1273	-40.7024	-21.8570	-58.6512	-32.3600	-17.5815		
1100	1373	-40.4790	-21.6602	-55.2369	-29.6310	-17.0312		
1200	1373	-40.2593	-21.4709	-52.0105	-27.8410	-16.2128		

第七圖



著者等は前述の装置を用いてメタン-酸素混合ガスに關して二三の實驗を行つたがこの反應に於ても接觸劑には重要な役割りを演じてゐる。即ち第十三表に於て I 及び II は Ni 0.1—Al₂O₃ 0.9 モルの接觸劑 20g を用ひたる場合にして III は特別の接觸劑を用ひなかつた。三者とも反應管は磁器管を用ひた。

VII. 總 括

本研究は天然ガスに含まれるメタンと水蒸氣との反應によりて水素と一酸化炭素を得んとするものにして天然ガス利用の一として行つたものである。

著者等はこの反應に對して循環法並びに流通法を採用して、1) 平衡定数の温度による變化 2) 接觸劑の機能の比較及び 3) 壓力を減じたる時の影響について種々の實驗を行つた。

第十三表

$\text{CH}_4 + \text{O}_2$ 反應

$\text{CH}_4 : \text{O}_2$	°C	l/hr	CO_2	CO	CH_4	H_2	O_2
I $\begin{cases} 2:1 \\ 2:1 \\ 2:1 \end{cases}$	1000	10	3.5	28.6	1.1	67.0	—
	800	10	6.9	25.0	3.8	65.0	—
	600	10	1.4	6.5	54.7	12.6	30.4
II $\begin{cases} 3:1 \\ 3:1 \end{cases}$	1000	10	0.9	27.6	4.9	66.8	—
	800	10	3.5	25.6	14.9	56.3	—
III $\begin{cases} 2:1 \\ 2:1 \\ 2:1 \end{cases}$	1000	10	5.3	23.8	14.9	56.0	—
	800	10	3.9	23.0	28.3	45.0	—
	600	10	1.2	0.4	58.2	11.0	29.2

實驗の結果より見ればメタンを水蒸氣によりて分解して一酸化炭素及水素を得る反應はニツケルを接觸劑として用ひたる時に最も良好で温度は高く壓力は低い方が都合である。ニツケルを單獨にて用ふるよりも助劑を添加して用ひた方が有効である。

本研究は昭和 6.7 年以來行ひたる研究の一部にして各種の援助を與へられた臺灣總督府中央研究所工業部有機工業化學科の同僚諸氏及び試料を供給せられたる日本石油株式會社當局に深謝する。

VIII. 文 獻

- 1) 庄野, 江: 臺灣中研工報, No. 12, (昭. 10.)
- 2) J. Lang: *Z. physik. Chem.*, 2(1888), 161.
- 3) Sabatier, Senderens: *Compt. rend.*, 134(1902), 514.
- 4) Meyer, Altmeyer: *J. Gasbel.*, 52(1900), 326.
- 5) Neumann, Jacob: *Z. Elektrochem.*, 30(1924), 557.
- 6) Fischer, Tropsch: *Brenn. Chem.*, 9(1928), 30.
- 7) Glund, Keller: *Ber. Ges. Kohlentech.*, 3(1930), 211.
- 8) Kubota, Yamanaka: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 4(1929), 211.
- 9) 藤本, 久保: 海燃研報告, No. 81, (昭. 8, 9月).
- 10) 池田, 小倉: 臺灣中研工報, No. 73, (昭. 8, 3月).
- 11) Peter, Pranschke: *Brenn. Chem.*, 11(1930), 473.
- 12) Fischer, Pichler: 'Von den Kohlen-n. Mineral-ölen,' Bd. IV (1931), 25.
- 13) Liander: *Trans. Farad. Soc.*, 25(1929), 462.
- 14) Eucken: 'Lehrbuch der chemischen Physik.'
- 15) 'Landolt Tabellen', 5. Aufl. Erg. Bd. I, (1927), 706.
- 16) Pease, Chesebro: *J. Am. Chem. Soc.*, 50(1928), 1464.
- 17) Eastman, Starch: *J. Am. Chem. Soc.*, 53(1931), 1266.
- 18) Bone, Wheeler: *J. Chem. Soc.*, 81(1903), 1077.
- 19) Chatterji, Finch: *J. Chem. Soc.*, 127(1925), 2404.
- Stephens: *Ind. Eng. Chem.*, 19(1927), 425.
- Funnell, Hoover: *J. phys. chem.*, 31(1927), 1060.
- White, Hightower: *Ind. Eng. Chem.*, 20(1928), 95.
- 20) Ellis: 'The Chemistry of Petroleum Compounds,' (1934), p. 278.
- 21) 吉河清: 理研報, 10(1931), 432.
- 22) Russel, Taylor: *J. phys. chem.*, 29(1925), 1325.

終