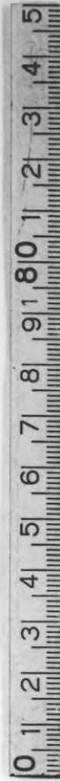


始



台灣總督府天然
瓦斯研究所彙報 第1號
天然瓦斯より水素及水素含有混合
瓦斯製造に就て
小倉豊二郎



1950

臺灣總督府天然瓦斯研究所彙報

第十一號

天然瓦斯より水素及水素含有混合瓦斯製造に就て

小倉豊二郎

臺灣總督府天然瓦斯研究所

昭和十四年八月



天然瓦斯より水素及水素含有混合瓦斯製造に就て

小倉 豊三郎

目 次

1. 緒 言
2. 理論的考察
 - I メタンより水素の生成
 - II 熱分解反應
 - III 酸化反應
3. 工業的考察
 - I 水素の製造
 - II 水素窒素混合瓦斯の製造
 - III 水素一酸化炭素混合瓦斯の製造

1. 緒 言

工業上に於ける水素の供給は石炭の瓦斯化、水の電解がその主要なものであるが天然瓦斯も亦それに劣らない優秀なる水素源である。安價な水素を得ることは戦後の諸工業に於て必要不可欠の事であつて硫安、石炭液化、人造石油其他の諸工業の成否の一半を支配するものは水素の價格であると云つても決して過言ではない。

臺灣に於ける天然瓦斯の埋藏量の莫大なること並びにその成分等に関しては種々の報告があるが、その大部分はメタンを主要成分(95%内外)とする半乾性石油系天然瓦斯である。現在石炭は最も安價な水素を供給すると云はれてゐるが水素製造の見地からみて石炭と天然瓦斯を比較するに兩者とも利點もあり缺點もあつて簡単にその優劣を斷定することは出来ない。

石炭の瓦斯化により水素を得る方法は夙に研究されその裝置等も略々完成の域に達して居るに反し天然瓦斯では未完成の部分も多くそれ等は目下研究中であるが遠からざる將來に完成するであらう。石炭に於ては装炭除灰等の裝置を必要とし又生成瓦斯中には硫黄化合物を含有するから瓦斯精製裝置が必要である。天然瓦斯に於ては瓦斯中に硫黄分を含有せず又装炭其他の操作が不要なるため裝置も甚だ簡單であり觸媒が必要であるが適當なものを選択すれば長時間に亘つて使用することが出来る。

天然瓦斯の産地は石炭に比して遙かに制限され、又石炭の如く船運等による輸送の便を有しない爲臺灣の如き天然瓦斯に恵まれた特殊の地域に於てのみ事業化し得るものである。然し最

發行所寄贈本



近は鐵管輸送方法の改善進歩によりこの缺點は著しく緩和され低廉な費用¹⁾で遠距離輸送の可能性が確認されるに到つた。

これを要するに天然瓦斯を水素源として利用せんとする方法は土地の状況によつては甚だ有利な方法であつて、既に研究室の規模を脱し半工業試験も施行されて良好なる成績を得工業化されてゐる二三の方法もある。

最近石炭瓦斯化工業の發達に伴ひ所々で副産せられるメタンの量も又莫大なものであり、その有効なる利用法は瓦斯關係技術者の等しく關心を有するところである。本稿に述べる諸説明はこれ等のメタン含有瓦斯に直接利用し得られるものである。

又石油熱分解の際發生する所謂クラッキング瓦斯は種々雑多な炭化水素瓦斯を含んでゐるが本邦の現状では僅に燃料に供せられてゐるのみである。この瓦斯を重合分留等の操作により適當の生産物を採取した後に残る瓦斯は主としてメタン、エタンより成りこれ又水素源として甚だ有望なるものである。

工業瓦斯中メタンを含有する瓦斯は次の如きものであつて、本法の利用し得る分野は豫想外に廣い。

1. 天然瓦斯	メタン	80—98%
2. クラッキング瓦斯	メタン	30—35%
3. 水素添加の廢瓦斯	メタン	20% エタン等 30%
4. コークス爐瓦斯	メタン	20—30%

又後述する如く總ての炭化水素系瓦斯の分解反應が究極に於てメタン分解反應に歸納されることを思へば、本報に述べる諸事項はすべての炭化水素系瓦斯より含水素瓦斯を製造する場合に適用される。

世界に於ける水素の供給はこれを方法の上から分類すれば次の如くであると云はれてゐる。²⁾

1) 石炭、コークス、亞炭等の水性瓦斯或は發生爐瓦斯法による完全瓦斯化法	55%
2) コークス爐瓦斯をリンデ法、クロード法によつて分離する方法	26%
3) 水の電解	16%
4) その他	3%

即水素の 81% は石炭より出發するものであり、天然瓦斯を原料とするものはその他の 3% 中に包含されるがこれは天然瓦斯が水素源として不適當なことを示すものではなく、天然瓦斯の生産地が局限され又上述の石炭を利用する方法が主として歐洲に發達したことに起因する。而も水性瓦斯コークス爐瓦斯中に含まれるメタンが相當量に達することを考へればメタンを利用して水素を製造することは石炭を完全に利用する見地からみても重要な事である。

1) 加福、工政 173 號 (昭 9. 9 月)

2) Brownlie, Ind. Eng. Chem. 30 (1938) 1139

天然瓦斯の埋藏量及びその持續性は事業計畫を樹立する上に甚だ重要な事項であるが、學界に於てもこれを決定すべき定説がない。最近瓦斯井の埋藏量を測定する方法が種々提唱され實際に米國に於ては一部で行はれてゐるがその精確度等に關しては尙幾多疑問な點がある³⁾ 參考資料として臺灣に於て最も古くより開發された錦水瓦斯地帯の瓦斯噴出量を次にかゝける。本瓦斯地帯は開坑以來既に四半世紀を経てゐるが現在に於ても尙相當の瓦斯を噴出してゐる。

第 1 表

第一號井	55,560 萬立方米
第五號井	33,330 „
第八號井	82,780 „
第十號井	28,330 „
第十二號井	7,750 „
第二十五號井	8,890 „
其 他	18,890 „
	235,540 „ (昭和 10 年迄)

即平均年産額 1 億立方米以上に達し日産約 28 萬立方米である、又熱量より考察すれば本邦に於ける全石炭瓦斯生産量の約三分の一に相當し石炭約 45 萬噸に當る。⁴⁾

上表に示した様に天然瓦斯の埋藏量及び永續性は良好な瓦斯地帯に於ては充分事業を計畫するに足るものである。聞く所によれば米國に於ては一つの瓦斯地帯の生命は 50—70 年と推算して諸計畫を立てゝゐる由である。⁵⁾

天然瓦斯より水素製造に關する個々の研究文獻は相當多數に上つて居るがこれ等をまとめて成書にしたものは殆ど見當らない。唯僅かに Ellis⁶⁾ の著書があるのみである。同書は廣く文獻が集めてあり本報も同書によるところ大である、こゝに附記して謝意を表す。

2. 理論的考察

I. メタンより水素の生成

臺灣に於ける天然瓦斯の成分はメタンがその主要なるものであることは前述の通りであるが二三の代表的なものを次にかゝける。

3) 松井、臺灣總督府天然瓦斯研究所彙報 第 8 號 (昭和 13 年、6 月)

4) 上野、臺灣總督府天然瓦斯研究所彙報 第 6 號、5 頁 (昭和 11 年、12 月)

5) 小川、臺灣總督府天然瓦斯研究所彙報 第 3 號、4 頁 (昭和 11 年、9 月)

6) Ellis, The Chemistry of Petroleum Derivatives. Vol. 1, 2. (1934, 1937)

第 2 表 天然瓦斯の成分⁷⁾

産 地	炭酸瓦斯	酸 素	メタン	エタン	不飽和炭化水素
錦 水	0.57	0.36	95.73	1.83	0.60
牛 山	0.69	1.04	91.22	1.17	0.35
員 嶺 子	0.40	0.40	96.53	1.39	0.30
六 重 溪	0.96	0.80	93.34	1.35	0.21

上表より明かな様にこれ等の天然瓦斯は即メタンと考へても差支へない。人工的にメタンを作る場合にもかゝる高純度のものを得ることは相當困難である。世界に於て最も豊富な天然瓦斯の生産地は北米合衆國であり、その瓦斯成分も多岐に亘つてゐるが總括的に見れば、メタンを主成分とするものが多い。これ等の天然瓦斯事情については下記文献を参照されたい。⁸⁾

メタンは一分子中 25% の水素を含み諸化合物中最も多く水素を含有するものでありメタンの干渉する反応は燃焼、ハロゲン化反応等を除けば殆ど如何なる反応に於ても水素を放出する。これ等多くの反応中種々の點よりみて水素の製造に好適なる反応は次の數種である。

第 3 表 水素製造に好適なる反応

1. $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$
2. $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
3. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$
4. $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 4\text{H}_2$
5. $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$

上述の諸反応は既に多くの研究者によつて研究されて居るが實際にメタンから水素或は含水素混合瓦斯を製造する際にどの反応を採用すべきかは容易に決定し難い問題であるが、所要の瓦斯が水素のみを必要とするか水素、窒素混合瓦斯が必要であるか、或は水性瓦斯を必要とするかによつて當然採用すべき反応も亦異つて来る。

目的の瓦斯成分により採用すべき主反応及び装置を變更すべきは當然のことであるが、筆者はこれを第 4 表の如く考へる。

第 4 表

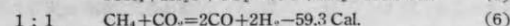
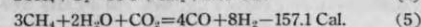
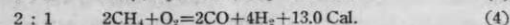
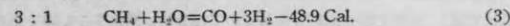
I 水 素

稍 純	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2 - 18.0 \text{ Cal.}$	(1)
純	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 - 38.5 \text{ Cal.}$	(2)
又は	$\begin{cases} \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2 - 48.9 \text{ Cal.} \\ \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 10.4 \text{ Cal.} \end{cases}$	

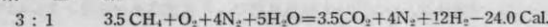
7) 庄野、江、臺灣總督府中央研究所工業部誌報 第 13 號 (昭和 10 年、4 月)

8) Ellis, 前出
Gross, Handbook of Petroleum, Asphalt and Natural Gas.
Dey, " "
Diehl, Natural Gas Handbook
Youngberg, Natural Gas
Westcott, Handbook of Natural Gas
Hordwicke, Petroleum and Natural Gas Bibliography.
Heisler, Natural Gas.

II 水 素—酸化炭素



III 水 素—窒 素



純粋な水素を必要とする工業には(2)反応を用ひるか又は(3)反応と水性瓦斯反応を併用し、又鉱油の水素添加の如き比較的純度の低い水素にて足りる場合は 1 反応を用ひ、又硫酸、硝酸原料のアモニア製造用瓦斯としては 7 反応が好適である。3-6 反応は何れも水素—酸化炭素の混合瓦斯製造に利用し得る反応であり、夫々 3 對 1, 2 對 1, 1 對 1 の混合比を有する混合瓦斯が得られる。

上記の反応は反應温度から見れば二つに大別される。一は比較的低温 (700°C) にて行はれる 2, 7 反応であり他の 1, 3, 4, 5, 6 反応は高温 (1000°C) で進行する。反應温度の差は 300°C に過ぎないが反應装置は資材の關係上全然異つた型式をとる必要がある。即前者には管狀爐を用ひ後者には斷續爐が使用されてゐる。次表は當研究所に於て管狀爐を用ひ流通法によつて上記の 7 つの反応を行つた時の結果を參考として示したものである。⁹⁾

第 5 表 生成瓦斯成分

	炭酸ガス	酸 素	一酸化炭素	水 素	メタン	窒 素	反應温度 (攝氏)
1	0.3	0.3	0.5	95.7	2.4	0.8	1000
2	19.0	0.2	1.5	78.2	0.8	0.3	700
3	0.5	0.2	23.5	74.6	0.5	0.7	1000
4	3.4	0.0	28.5	66.6	1.0	0.5	1000
5	2.8	0.2	45.4	49.2	1.8	0.6	1000
6	2.5	0.2	31.3	64.0	1.0	1.0	1000
7	16.8	0.4	1.7	59.2	1.5	20.4	700

上述の 7 反応は一見して明かな様に二つの基本反應即熱分解反應及び酸化反應の組合せによつて成立つて居る。

第一類 熱 分 解 反 應

第二類	酸 化 反 應	酸 素 反 應
		炭酸瓦斯反應
		水蒸氣反應

9) 小倉、日本學術協會報告 13, 574 (昭和 13 年、9 月)

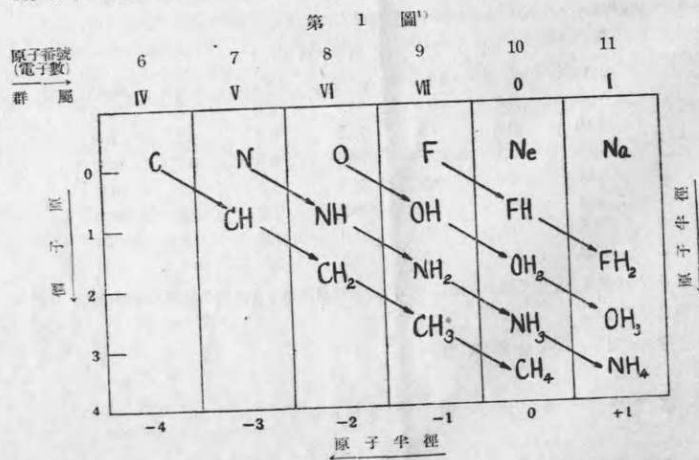
第一類の熱分解反応はメタンを熱処理により分解するものであり、第二類の酸化反応はメタンを酸素（又は空気）、炭酸瓦斯、水蒸気等によつて部分的に酸化するものである。

第一類の反応は温度によつて進行する。觸媒を使用すれば分解を促進することが出来るが觸媒の表面は忽ち炭素に覆はれてしまう。第二類の反応は適当な觸媒を使用すれば著しく反応を促進させることが出来る。觸媒も微細な點を除いては酸化反応に共通なものが用ひられる。第二類の反応は酸素反応以外は何れも吸熱反応であり、當然高熱を必要とするものである。

上述の諸反応は個々の獨立した反応の様に見えるが温度壓力其他の條件によつて殊に工業的規模に於ては純粹な一反応のみを選択的に進行せしめることは甚だ困難であつて、常に相關聯し多少の副反應を伴ふものであり、又意識的に數種の反應を組合せて行ふ場合も多い。例へば少量の水蒸氣を加へて熱分解反應を施行し、又高温に於て水蒸氣反應を行ふ際に操作の一部に於て熱分解反應を生ぜしめるが如きである。

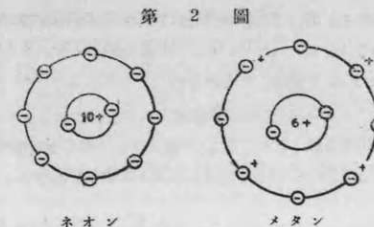
II. 熱 分 解 反 應

メタンは最も安定な有機化合物で總ての炭化水素の熱分解は究極に於てはメタンの熱分解に歸着する。メタンの安定性を示す事實は色々あるがこれはメタンの分子構造に基因するものである。この事實は Grimm¹⁰⁾ によりて提示された第 1 圖によりよく説明せられる。



10) Chem. Kalender. 1937. Bd. III. 82.

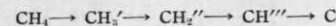
炭素、窒素、酸素、弗素の各元素は夫々 1 原子の水素と結合して徐々に性質を轉移し分子内の電子量が 10 となつた時、即 CH_4 , NH_3 , H_2O , FH が最も安定である。これはその時の分子は電子 10 個を有するネオンの原子と類似の構造をとるからであると考えられる。第 2 圖はネオン原子及びメタン分子の電子の配列を示したものである。¹¹⁾



メタンの安定性は種々の物理恒数の測定によつて證明される。例へばパラフィン系炭化水素の熱による分解點は次の如く炭素一つ異なる毎に約 25°C 違つてゐるがメタンとエタンでは 200°C の差異がある。

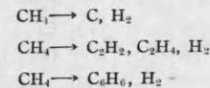
	分解點
CH_4	683°C
C_2H_6	485°C
C_3H_8	460°C
C_4H_{10}	435°C

メタンを熱処理すれば次式の如く徐々に水素を失ひ遂に炭素と水素になる。



反應の途中に於て各種の遊離基を生ずる。これ等の遊離基の中 $\text{CH}_3 \cdot$ 及び $\text{CH}_2 \cdot$ は既に實驗的に確認されてゐる。¹²⁾ 又 $\text{CH} \cdot$ 基の存在も分光學的には確められてゐる¹³⁾ が何れも半衰期は 10^{-8} 秒程度である。これ等の遊離基が冷却の際に再び結合して種々の複雑な化合物となる。

メタンを熱分解すれば次の三種類の反應が進行する。



これ等の諸反應は何れも互に關聯してゐるものであつて、何れの反應に於ても多量の水素を發生する。一見甚だ相違した様にみえるこれ等の反應も遊離基の存在を考ふれば容易に説明することが出来る。

今 $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ なる可逆反應に於て平衡恒数を K_{PA} とすれば $K_{PA} = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{C}} p_{\text{H}_2}^2}$ にて表は

11) Franschke: Von den Kohlen und Mineral Gelsen. Bd. III. 1.

12) F. O. Rice. Journal of American Chemical Soc. 56 (1934), 214.

13) W. A. Bone. Transaction of Faraday Soc. 30 (1934) 148.

される。第 7 表は $\log K_{PA}$ と温度及び分解瓦斯の成分を示したものである。例へば 900°C に於て $\log K_{PA}$ は -1.569 で生成瓦斯はメタン 2.6% 水素 97.4% である。第 3 圖の曲線 A は $\log K_{PA}$ を表はしたものである。

メタンの分解は表面反応であると云はれて居るこの點はエタン以上のパラフィン系炭化水素の熱分解と異つてゐる。¹⁴⁾ 鐵ニッケル等の金屬觸媒を用ふればこの反應は著しく進行してメタンは 1300°C に於て完全に水素と炭素に分解する。

第 7 表 $\log K_{PA}$ ¹⁵⁾ の値

$^{\circ}\text{C}$	$\log K_{PA}$	メタン (%)	水 素 (%)
400	1.481	83.5	16.5
450	1.114	76.2	23.8
500	0.675	63.3	36.7
550	0.284	50.7	49.3
600	-0.064	38.9	61.1
650	-0.378	24.2	75.8
700	-0.661	14.9	85.1
750	-0.919	10.5	89.5
800	-1.155	7.7	92.3
850	-1.371	3.9	96.1
900	-1.569	2.6	97.4
950	-1.751	1.7	98.3
1000	-1.921	1.2	98.8
1050	-2.050	0.9	99.1
1100	-2.223	0.5	99.5
1150	-1.236	0.4	99.6
1200	-2.486	0.3	99.7
1250	-2.605	0.1	99.9
1300	-2.716	0.05	99.95

觸媒を用ひない時この反應は頗る遅々たるもので平衡に到達するには 1200°C に於ても少くとも 22 時間、 1500°C に於て 2 時間かかる。有効な觸媒の使用は甚だ望ましいが觸媒の表面は直に不活性の炭素で覆はれるからそれを防止する適當な處置が必要である。又一度炭素で覆はれた觸媒は空氣と燃焼するか又は水蒸氣と作用すれば容易に機能を回復する。

この反應で生成する炭の品質は温度及び接觸時間に著しく左右される。即ちなるべく低温

14) Bone, Coward. Journal of Chemical Society. 93 (1908) 1197.

15) 岡本義雄、化學平衡論、(昭和 10 年) 370 頁、9.14a 式ニ據ル。

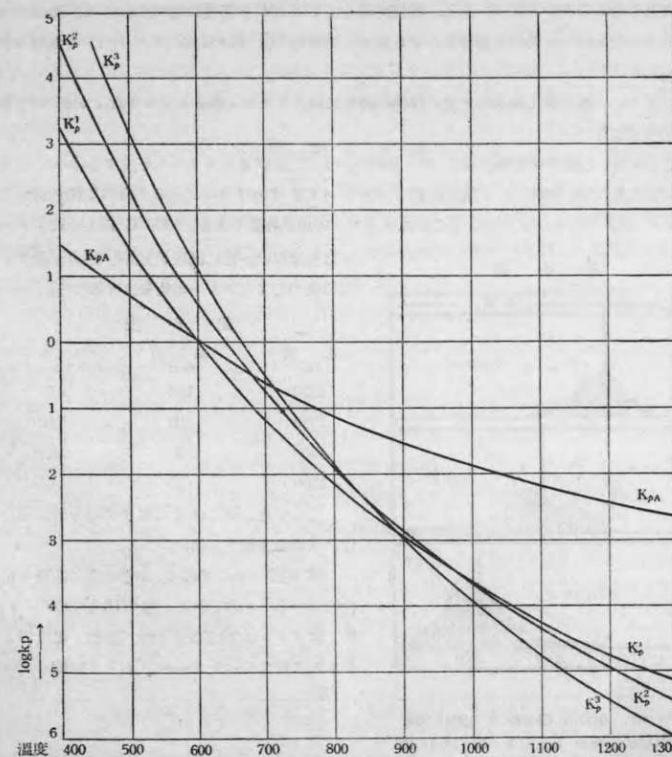
で短時間の接觸によつて出來た炭素は品質も無晶質であるが高温長接觸時間のものは生成炭素が石墨化¹⁶⁾ してゐる。各温度に於て分解に必要な接觸時間は次の如くである。

1050°	1100°	1150°	1200°	1250°
80 秒	40 秒	20 秒	10 秒	5 秒

壓力の變化は 10 kg/cm^2 以内ではこの反應に對して餘り大きな影響を示さない。

當研究所彙報¹⁷⁾ 第 2 號には本反應に關する記載がある。

第 3 圖



16) Padovani. 3rd Int. Con. Bit. Coal. 1 (1932) 910.

17) 桑名彦次、天研彙報 第 2 號 (昭和 11 年、3 月)

メタンの熱分解に於て条件を稍々変更すれば即接觸時間を短くし、冷却度を調節すればメタンは元素まで分解せずアセチレン、エチレン、ベンゾール、トルオール、ナフタレン等と與へる。¹⁸⁾

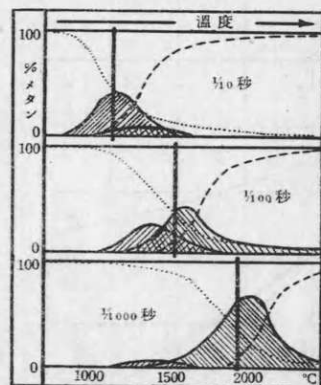
この反応を行ふには金屬觸媒の使用を避け、磁器或は石英管等を用ふると好都合である。1150°C に於て接觸時間 0.6 秒の時使用メタンの 11% は輕油、タールとなり、8.8% はアセチレン、エチレンとなり 6% のメタンは炭素と水素に分解した。この時の輕油の収量はメタンに對して 4.8% 即ち 1 立當り 0.0281 瓦である。¹⁹⁾

加熱温度を 1600-3000°C とし、接觸時間を更に 0.001 秒程度に短縮すれば反應生成物はアセチレン及エチレン及び水素のみとなる最もよい條件では 15.4% のアセチレンを含む瓦斯が得られる。²⁰⁾

メタンより液狀炭化水素の生成の機構の説明にはアセチレン説とエチレン説とがあるが、未だ確定的ではない。

この反応には壓力の影響が著しい²¹⁾ 1000°C 以下では微量のエチレンを生ずるのみでアセチレンは出来ない。1000°C, 1 氣壓に於てエチレン 2% アセチレン 0.5% 1200°C, 100 mm でエチレン 4% アセチレン 2.5% でこれはエチレンの最高収量である。1300°C 以上ではエチレンは出来ない。更に温度が上昇し壓力が減少するに従つてアセチレンの収量は増加する。

第 4 圖



第 8 表

温 度 °C	壓 力 mm	分解瓦斯中の アセチレン(%)
1200	100	2.5
1300	100	6.62
1400	50	10.5
1500	50	14.5

この反応の際には常に多少の熱分解反應を伴ひ炭素を遊離する傾向がある。

第 4 圖¹¹⁾ は加熱温度、加熱時間の關係を定性的に示したものである。即ち 1/10 秒 900°C に於てはメタンは殆ど反應せず(點線) 温度の上昇するに従つてベンゾール、(右より斜線) アセ

チレン、(左より斜線) 炭素(破線)を生じその割合が變動する。温度が昇り接觸時間が減少するに従つてベンゾールの生成は減少しアセチレンの生成量が増加する傾向が明瞭に分る。

尚メタンの重合反應に関しては當所彙報第 1 報²²⁾ に詳細に記述してある。

メタン氣流中で電氣火花或は電氣放電を行へば條件によつて熱分解と同じ生成物即炭素、水素、アセチレン、エチレン、ベンゾール等を與へる。又温度と接觸時間等の關係についても全く熱反應の時と同じである。

又水蒸氣メタン混合瓦斯中で電氣放電を行ふ時は一酸化炭素及水素を與へる。²³⁾

電氣を用いた上述の方法は種々研究され、理論も實際も相當に發展して居るがこの方法の主目的はアセチレンの生成であつて同時に多量に發生する水素は副産物として取扱はれるべきものであるから本文に於てはその詳細なる記述を省略した。

III. 酸 化 反 應

酸素、炭酸瓦斯、水蒸氣によつてメタンを酸化して水素を得る反應は目的によつて二者に分つことが出来る。即ち一は比較的低温に於て行はれるものであり第二表の 2, 7 に相當し生成瓦斯は炭酸ガス、水素或は窒素との混合瓦斯である。他は 3, 4, 5 式の示す反應で一酸化炭素水素混合瓦斯を目的とし比較的高温に於て行はれるものである。

メタンの酸化反應が完全に進行すれば常温に於ける生成物は水と炭酸瓦斯である。然るに高温に於て酸素で酸化するか又は水蒸氣、炭酸瓦斯等によつて酸化すれば水素及び一酸化炭素混合瓦斯が得られる。

500°C 以下の低温に於て酸素、水蒸氣、炭酸瓦斯等により 100-200 kg/cm の加壓下で不完全酸化を行へば觸媒の性質により種々の中間生成物を與へるが生成物は主としてフォルマリン、メタノール、醋酸、エタノール等でその量は甚だ僅少である。

逆に壓力を低下して反應させる時は著しく反應温度を低下し、水銀柱 50 托以下の壓力では 500°C 以下に於て完全に反應して水素と炭酸瓦斯となる。²⁵⁾

酸化反應に於ては觸媒は重要な役割をつとめてゐるが最も有效なものはニッケルを主體としたものでこの點については諸研究者の一致するところである。而して適當に調合處理された觸媒は前述の何れの反應にも有効に使用し得られる。

ニッケル以外の鐵コバルト銅等も相當の接觸作用を有して居るがニッケルに比べると機能は遙かに劣つてゐる。

ニッケル單獨で使用する時は熱の爲に半熔融し次第に凝縮して表面積を縮小する結果著し

18) Fischer, Brenn. Chem. 9 (1928) 309.

19) Stanley, Nash, J. S. C. I. 48 (1929) 101.

20) Peter, Hager, Brenn. Chem. 10 (1929) 324.

21) Rudder, Biedermann, Bull. Soc. Chem. 4 (1930) 47, 704.

23) 德見, 天研彙報 第 1 號(昭和 11 年, 2 月)

24) Peter, Franschke, Brenn. Chem. 11 (1930), 473.

25) 加藤、小倉 前出

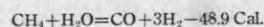
く活性が低下する。これを防止する爲に少量のアルミナ、マダネシア、硅酸等の難燃、難還元性の酸化物の添加は甚だ有効である。この觸媒を上記の耐火性に富む媒体に附着して焼成還元した者は最も優秀な觸媒で活性は勿論永續性についても申分ない。

觸媒の活性は焼成温度により著しく影響される。従つて焼成温度は反應温度より餘り上げないことが肝要である。又還元温度もなるべく低温の方がよい。

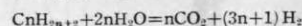
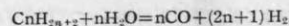
觸媒の活性を低下せしめる最大の原因は瓦斯中に含まれる硫黄、砒素化合物であるが臺灣の天然瓦斯の場合にはこれ等の化合物が殆ど含まれてゐないから好都合である。

その他の原因としては反應瓦斯の混合率の不良に起因する遊離炭素の析出である。殊に温度の高い場合に析出する炭素は金屬光澤を有する箔状となり觸媒の表面を密に覆つて活性を著しく阻害する。附着せる炭素は過剰の酸素又は水蒸氣を通することにより再び活性化されるが、これを再三反覆する時は徐々に性能が低下する。これを防止するには常に稍々過剰の酸素又は水蒸氣を送る様にすればよい。

メタンと水蒸氣は次式に従つて反應するがこの反應は可逆反應である。



この平衡は温度と壓力によつて左右され又總ての炭化水素と水蒸氣の反應は結局は上述の二反應に歸せられる。



工業的見地からみてこの反應に興味あることは一定量のメタンに對して最も多量の水素を得られることである。即熱分解法に依れば一容のメタンは二容の水素を發生するが水蒸氣法に依れば三容或は四容の水素を發生する。

この反應は諸外國に於ても研究されてゐるが、本邦に於ては久保田、山中、²⁵⁾ 竹中、²⁶⁾ 堤、²⁷⁾ 小倉、藤村、²⁸⁾ 加福、小倉、²⁹⁾ 池田、小倉³⁰⁾ 藤本、久保、³¹⁾ 等の研究がある。又メタンの水蒸氣分解に關する日本特許は次の如くである。³²⁾

長 郷 幸 治	77,076	昭和 3 年 6 月 16 日
清 水 莊 平	78,687	昭和 3 年 10 月 23 日

25) 久保田、山中、Bull. Chem. Soc. Japan. 4 (1929) 211.

26) 竹中、燃研報 15 號 (昭和 8 年)

27) 堤、燃研報 34 號 (昭和 12 年)

28) 小倉、藤村、日化誌 60 (昭和 14 年) 139

29) 加福、小倉、日化誌 56 (昭和 10 年) 1445

30) 池田、小倉、臺灣中研工報 73 號 (昭和 7 年、3 月)

31) 藤本、久保、海燃研報 81, 1667 (昭和 8 年)

32) 松井、妹尾、東京、天研能報 第 7 號 (昭和 13 年)

久保田勉之助	80,874	昭和 4 年 3 月 9 日
同	84,895	昭和 5 年 1 月 15 日
草間時蕃	89,105	昭和 5 年 11 月 12 日
竹 中 寛	97,776	昭和 7 年 10 月 12 日
黒井千代吉	102,118	昭和 8 年 7 月 26 日
古崎秀太郎	105,569	昭和 8 年 11 月 13 日
池邊瀧三郎外	104,704	昭和 9 年 1 月 25 日
古崎秀太郎	105,569	昭和 9 年 4 月 2 日
阿部良之助	119,807	昭和 12 年 3 月 3 日
堤 繁	122,389	昭和 12 年 10 月 21 日

實際上はこの兩反應は同時に進行し温度其他の條件により互に移行するもので兩反應の間にも亦一種の平衡が存在する。この兩反應に於て平衡恒數 K_p^1 , K_p^2 を次の如く表はせば $\log K_p^1$, $\log K_p^2$ 及びその際の生成ガスの成分は第 9 表の如くである。

温度以外に觸媒、水蒸氣量等によりても反應は左右される。

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

$$K_p^1 = \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \text{ とし}$$

2. $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ に於て

$$K_p^2 = \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^4} \text{ とす。}$$

第 3 圖に於て B, C 曲線は夫々 $\log K_p^1$, $\log K_p^2$ を示す。

第 9 表 $\log K_p^1$ の値³³⁾

°C	K_p^1	メタン	一酸化炭素	水素
400	4.520	85.2	3.7	11.1
450	3.315	71.2	7.2	21.6
500	2.316	56.4	10.9	32.7
550	1.391	40.4	14.9	44.7
600	0.568	27.6	18.1	54.3
650	-0.107	15.9	21.1	63.3
700	-0.827	9.2	22.7	68.1
750	-1.423	5.2	23.7	71.1
800	-1.967	2.4	24.4	73.2
850	-2.459	2.0	24.5	73.5

33) 小倉、藤村、天研報 第 4 報 (昭和 14 年)

°C	K _p ¹	メタン	一酸化炭素	水素
900	-2.913	1.2	24.7	74.1
950	-3.328	0.8	24.8	74.4
1000	-3.717	0.4	24.9	74.7
1050	-4.059	0.4	24.9	74.7
1100	-4.396	0.2	24.95	74.85
1150	-4.701	0.08	24.98	74.94

第 10 表 log K_p² の値³⁴⁾ と生成瓦斯成分%

°C	log K _p ²	メタン	炭酸瓦斯	水素
400	3.243	58.5	8.3	33.2
450	2.231	39.0	12.2	48.8
500	1.410	31.5	13.7	54.8
550	0.633	23.0	15.4	61.6
600	-0.057	16.0	16.8	67.2
650	-0.681	11.5	17.7	70.8
700	-1.237	8.0	18.4	73.6
750	-1.747	6.0	18.8	75.2
800	-2.204	4.0	19.2	76.8
850	-2.629	3.0	19.4	77.6
900	-3.016	2.5	19.5	78.0
950	-3.373	2.0	19.6	78.4
1000	-3.699	1.5	19.7	78.8
1050	-3.997	1.0	19.8	79.2
1100	-4.289	1.0	19.8	79.2
1150	-4.552	0.5	19.9	79.6

メタンと水蒸気は最良条件に於ては既に 350°C 邊から反応し、初めは第 2 反応を行ひ次いで第 1 反応に移り温度が 1000°C 以上になれば熱分解反応を伴ふ。

良好なる觸媒を使用すれば反応の完結する温度は第 1 反応については 900°C 第 2 反応については 700°C である。これ等の反応は何れも吸熱反応であり熱の傳導其他の關係から工業裝置に於ては第 1 反応に對して 1000°C 第 2 反応に對しては 800°C の温度が必要である。

觸媒を使用しない時は反応は頗る遅々として進まず 1200°C に於ても尙且生成ガス中に拾數 % のメタンが残留してゐる。觸媒は硫黄に對して鋭感であるが 1000°C 以上では 0.3-0.4 g/m³ の硫黄は著しい影響はないと云はれてゐる³⁴⁾

34) Karzavin, Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 1043

この反応は又水蒸気量の多寡によつて著しく影響される。例へば理論量の水蒸気を用ひて第 1 第 2 反応を完結するには夫々 700°C 及び 1000°C が必要であるが理論量の 3 倍の水蒸気を使用すれば、夫々 600°C 及び 900°C に於て又 5 倍量の水蒸気を用ふれば 550°C 及び 850°C に於て反応は完全に進行する。

水蒸気量の増大につれて一酸化炭素が減少し炭酸瓦斯が増加することは當然考へられることと實際も亦然りである。

兩反応は何れも容量の増加する反應であるから壓力が減少すれば當然反應温度は低下する。然し壓力も 200 mm 位では餘り著しい影響はないが 50 mm になれば著しく影響される。

本反應に關する詳細に就ては天然瓦斯研究所報告第 4 號を参照されたい。

メタン-炭酸瓦斯反應に於ては等量の二酸化炭素及び水素を含む瓦斯が得られる。

この反應に關しても各種の研究があるがこゝには一々あげない。

この反應に於ける觸媒は全く水蒸氣反應に於けるものと同様であり ニッケルを主體としたものが良好である。

$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ に於て

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^2} \text{ とす。}$$

第 11 表は log K_p³ と生成瓦斯成分を示したもので第 3 圖の曲線 D は log K_p を表はしてゐる。

第 11 表 log K_p³ の値と生成瓦斯成分³⁵⁾

°C	log K _p ³	メタン	炭酸瓦斯	一酸化炭素	水素
400	5.727	47.4	47.4	2.6	2.6
454	4.429	44.7	44.7	5.3	5.3
500	3.180	40.1	40.1	9.9	9.9
550	2.079	33.0	33.0	17.0	17.0
600	1.104	24.1	24.1	25.9	25.9
650	0.233	15.6	15.6	34.0	34.0
700	-0.549	9.0	9.0	41.0	41.0
750	-1.254	5.0	5.0	45.0	45.0
800	-1.896	2.5	2.5	47.5	47.5
850	-2.479	1.3	1.3	48.7	48.7
900	-3.013	0.8	0.8	49.2	49.2
950	-3.501	0.4	0.4	49.6	49.6
1000	-3.953	0.3	0.3	49.7	49.7
1050	-4.341	0.2	0.2	49.8	49.8
1100	-4.753	0.1	0.1	49.9	49.9
1150	-5.115	0.05	0.05	49.95	49.95

壓力を低下すれば反應が低温に於て行はれることは前反應と同じである。一氣壓で完全に反應するには 1000°C が必要であるが 0.01 氣壓では $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$ で完全に反應する。³⁵⁾

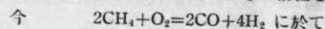
この反應を 1000°C に於て行ふ時はよく注意しないと遊離炭素を析出する。これを防止するには少量の水蒸氣を添加反應せしむることが好都合である。

1500°C 接觸時間 $0.03\text{--}0.04$ 秒でメタン炭酸瓦斯を作用させると約 10% の不飽和炭化水素を生ずる。接觸時間を更に長くすればメタンの分解率は増加するが不飽和炭化水素の量は増加しない。³⁶⁾ メタン炭酸瓦斯混合瓦斯を低壓に於て $5000\text{--}6000$ Volt の電氣放電を行はせる時は水素一酸化炭素混合瓦斯が得られる。³⁶⁾

メタン一酸素反應はメタンより水素を製造する諸反應中唯一の發熱反應である。

この反應に於ても觸媒は甚だ重要な役割を持ち觸媒なしでは容易に反應しない。

觸媒は前述のものと全く同様でニツケルを主體としたものが良好であるが發熱反應であるから注意しないと觸媒の温度が上昇しすぎて活性を低下する危険がある。



$$K_p = \frac{p^2\text{CH}_4 \cdot p\text{O}_2}{p^2\text{CO} \cdot p^4\text{H}_2} \text{ とすれば}$$

各温度に於ける $\log K_p$ は第 12 表の通りである。

第 12 表 $\log K_p$ の値 ³⁵⁾					
$^{\circ}\text{C}$	$\log K_p$	$^{\circ}\text{C}$	$\log K_p$	$^{\circ}\text{C}$	$\log K_p$
400	-23.583	700	-22.482	1000	-21.961
450	-23.259	750	-22.373	1050	-21.867
500	-23.058	800	-22.278	1150	-21.821
550	-22.885	850	-22.181	1200	-21.760
600	-22.737	900	-22.102	1250	-21.703
650	-22.583	950	-22.020	1300	-21.653

3. 工業的考察

上述の諸反應を利用して實際に水素及混合瓦斯を製造する時に必要なものは裝置である。工業裝置はこれを大別して二つに分けることが出来る。これは前述の如く反應のものが温度からみて二種類に分ち得ることから考へて當然のことである。

比較的低温で行はれる反應例へば水素炭酸瓦斯の生成を主反應とするものには外熱式管狀爐が用ひられ、操作は連續的であるが一酸化炭素水素を主成分とする反應に於ては工業的には少くとも 1000°C 以上の温度が必要でありこれに耐え得る金屬材料は現状では得難く耐火物製の管狀爐(外熱式)は熱效率が悪いから耐火物で築造された内熱式分解爐が用ひられ、操作は一

35) Storch, Golden, Ind. Eng. Chem. 25 (1933) 768

36) Peters, Prausche, Brenn, Chem. 11 (1930) 473

つの爐については斷續的であるが二箇或は三箇の爐を一組として交互に使用し、全體としては連續操作を行ふものである。

管狀爐を用ひて水素、一酸化炭素の製造を行ふ方法もあるがこれには何れも特殊の考慮が加へられてゐる。

水素混合瓦斯を天然瓦斯より製造する工業及び半工業試験裝置について述べるに際し記述の便宜上 1) 水素、2) 水素一酸素、3) 水素一酸化炭素の三項に分けてみたがこの分け方は必ずしも妥當ではない。或はむしろ爐の形態から分類した方がよいかも知れない。例へば水素を製造するに直接メタンと過剰の水蒸氣を作用せしめて炭酸瓦斯と水素にする方法と一度一酸化炭素水素混合瓦斯にして更に水蒸氣によりて水性瓦斯反應を行ひ、一酸化炭素を炭酸瓦斯に變成除去して純粹なる水素を得る方法等があり、従つてこれ等の諸方法は互に關聯し變移し得るものである。筆者は諸研究者が意圖した生成物に従つて各項目に分類配置したから従つて同じ様な方法が水素の項にも一酸化炭素一水素の項にもあるのは止むを得ない。

I. 水素の製造

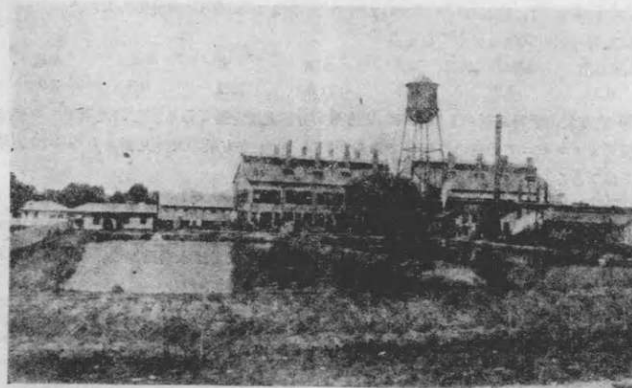
既に述べた所により水素の製造には二種類の方法があることが明かである。

即一は熱分解法によるものであり、他は水蒸氣法を主とするものであるがこの二つでは現在運轉しつつある二つの方法についてのみ述べよう。

熱分解は 1000°C 以上で水蒸氣反應は 1000°C 以下で行はれることは必然的にその操作、爐其他の裝置を異にする工業計畫を發生せしめた。

經濟的の得失にははかに論斷することは出来ないが設備費に於ては熱分解法が低廉である

第 5 圖



が、水素の純度に於ては水蒸氣法が優つてゐる。然し現在行はれてゐる水蒸氣法では水素の純度は95%程度で目的によつては甚だ不満足な状態である。

4) 熱分解法

メタンの熱分解によつて炭素と水素を得る方法は主としてカーボンブラックの製造に用ひられ水素は副産物として取扱はれてゐる。所謂サーマトミック法³⁷⁾は米國中部の天然瓦斯生産地に於て行はれてゐる。第5圖³⁸⁾は米國 Luisiana 州 Sterlington に於けるサーマトミック法の工場寫眞である。1922 年以來瓦斯の分解によつてカーボンブラックと水素を製造してゐる。サーマトミック法については既に當所彙報第2號に詳細な記述があるからこゝでは省略する。

この方法で注意される問題は瓦斯の分解によつて生成したカーボンブラックが爐の内部に積上げられてゐる所謂チエツカーに附着して収量が著しく減することである。普通は分解瓦斯から計算した數量の50%-50%である。之の點につき當所ではチエツカーの型狀或はチエツカー表面の性質等について考案改造し更に瓦斯の通過速度と温度との關係を研究し毎時100立方メートルの天然瓦斯を處理する中間試験を施行してゐる。³⁹⁾

メタンの熱分解により水素を作りこれを原料として硫酸製造を行つてゐる工場は世界で唯一である。即米國加州 San Francisco 市附近 Pittsburg に於ける Shell 化學會社である。この會社で採用してゐる方法は殆どサーマトミック法と同一である。

同工場は日産能力アンモニア 80 ton 原料瓦斯の成分はメタン 79% エタン 20% で一日天然瓦斯處理量約 150,000 立方メートルである。爐の大きさは直徑 4.3 米高さ 7.6 米である。

この方法は三箇の爐を具へ一つの爐についての操作は不連續であるが交互に爐を使用するので全體としては連續的となる。

操作は加熱 5 分、掃除 1 分、製造 13 分。掃除 1 分で一つの爐が加熱されてゐる間に他の爐は製造を行ふ様に自動的に調整されてゐる。爐の温度は 1100°C 内外である。

分解瓦斯の次の成分を有してゐる。

炭酸瓦斯	不飽和炭化水素	酸素	水素	メタン	エタン	窒素
0.3	1.7	0.2	71.0	22.1	0.8	3.9

1000 立方メートルの原料瓦斯から約 1600 立方メートルの分解瓦斯を得てゐる。この瓦斯をリンデ法により精製してアンモニアの製造に用ひてゐるが結局 1000 立方メートルの天然瓦斯より 900 立方メートルの純水素を得てゐる。

ロ) 水蒸氣法 I. G. Standard 法

水蒸氣法によつて天然瓦斯より水素を製造してゐる工場は米國 Luisiana 州 Baton Rouge にある Standard Oil Co.⁴⁰⁾ の製油工場である。この工場に於ては水素添加用の水素を水蒸氣法によつて天然瓦斯より製造してゐる。

37) Chem. Mett. Eng. 39 (1932) 38, Ind. Eng. Chem. 24 (1932) 21 天研彙報, 第9號6 (昭和11年)

38) Chem. Mett. Eng. 88 (1931) 636, 天研彙報, 第9號7 (昭和13年)

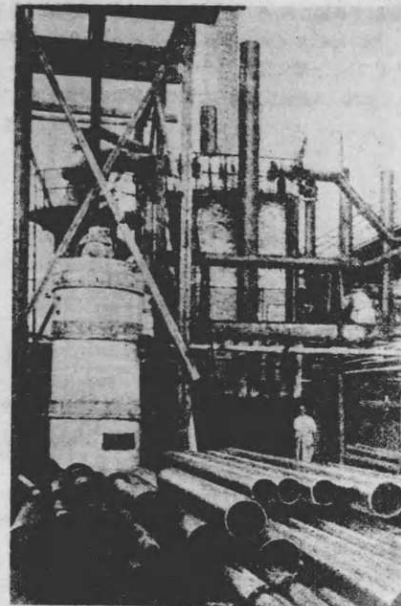
39) 工化年會發表 (昭和13年)

40) Byrne, Gohr, Haslam, Ind. Eng. Chem. 24 (1932) 1129.

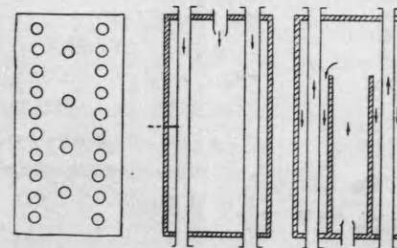
この方法は 1927 年以來獨逸 I. G. 社にて研究されその半工業装置は 1928 年獨逸 Oppau に建設されたがその後米國に於て Socony 社と協力して工業化されるに到つたもので第 6, 7 圖⁴¹⁾は Oppau に於ける半工業實驗設備の外観及び爐内の管の配置圖である。この方法は L. G. Standard 法と稱されてゐる。

一日水素約 140,000 立方メートルを製造する爐三箇を具へてゐる。分解爐は觸媒をつめた反應管を直火に加熱する甚だ簡單なものである。分解爐の温度約 900-1000°C, 反應管は内徑 125mm, 外徑 150mm, 長さ 6.4m で 130 lt の觸媒を入れてあり爐一基に 24 本の反應管を具へてゐる。管の材料は略々 Ni 20%, Cr 25%, Fe 55% の成分を有する特殊鋼 N. C. T (Nichrotherm)⁴²⁾ の熔接管である。

第 6 圖



第 7 圖



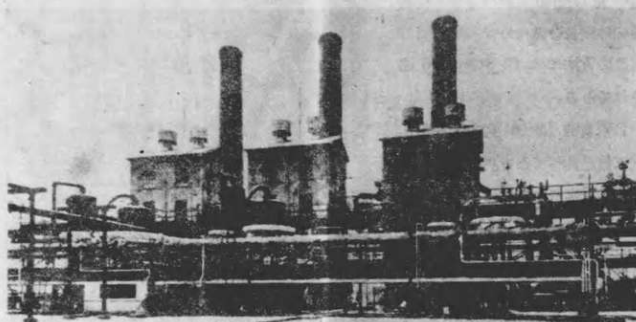
41) Chem. Fabrik 11 (1938) 505.

42) J. Schmidt, Das Kohlenoxyd. 35. (1935)

反応瓦斯は 120° C で爐の上部より入り 1000° C に加熱されて折返して上部に抜ける。反應管は熱膨張に具へて第 9 圖の如く上部のみ固定されてゐる。

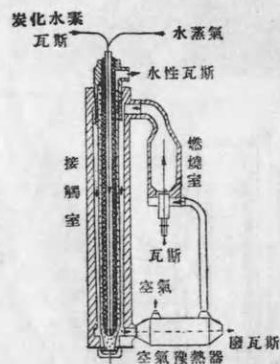
原料瓦斯は メタン 90%, エタン 3.5-5.0%, 窒素 5.0-7.0% で分解瓦斯成分は 炭酸瓦斯 65-10.0%, 一酸化炭素 11.9-19.0%, 水素 73.0-74.5%, メタン 1.5-2.0%, 窒素 1.6-2.0% でこれを過剰の水蒸気で處理した變性瓦斯の成分は炭酸瓦斯 19.1%, 一酸化炭素 1.0%, 水素 77.2%,

第 8 圖



第 9 圖

I. G. S. 式メタン分解爐

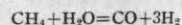


第 8 圖は工場全景、第 9 圖⁴³⁾は爐の略圖である。

43) 伊木貞雄、人造液體燃料工業 36 頁。(昭和 12 年)

メタン 1.3%, 窒素 0.9% である。

即ち過剰の水蒸氣を送入して主として



反應を行つたものである。分解瓦斯中の一酸化炭素を水蒸氣と 450° C で變成爐で處理して變成瓦斯が得られる。更に炭酸瓦斯をエタノールアミンで除去して約 95% の水素が得られる。

觸媒はアルミナで活性化したニッケルを主體とするものであるがその生命は甚だ長いものである。

同じ装置は Bayway にも建設されてゐるがこゝでは主として分解瓦斯中のメタンを利用してゐる。

この方法を水素添加の廢瓦斯に應用した裝置が目下英國 Billingham の I. C. I. 工場で建設中である。

ハ) Kuhlmann 法

この方法は特殊の耐火物で出来た爐を 1300° C の高温に熱しこれにメタン—水蒸氣混合瓦斯を送入分解して水素を作る方法であるが觸媒を全然使用しない。特殊鋼 (N. C. T.) よりなる熱交換器を有効に使用して瓦斯を豫熱し熱効率を高めてゐる。この方法は主に歐洲で行はれコークス爐瓦斯より分留したメタンを原料として行はれてゐるが近來餘り用ひられない由である。

Ougrié—Marihay; Salzaete, Harnes; Gewerkschaft Ewald (Westfalen); Stickstoffwerk Waldenburg i Schles.

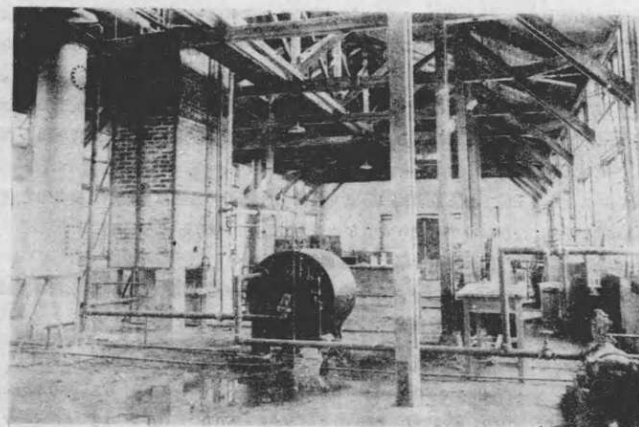
等の諸工場で類似の方法が行はれてゐる。⁴⁴⁾

爐は横型で長さ 10 m 徑 4 m で瓦斯製造時間は 30 分で加熱時間はそれより短い。生成瓦斯は 水素 70%, 一酸化炭素 20%, メタン 2%, 窒素 6% である。同時に生成する煤はスクラップで除去して用ひる。

ニ) 半工業試験

上述の三方法は既に數年來實際に運轉されて居るがその條件等の詳細な點も大部分不明で、

第 10 圖



44) J. Schmidt 前出, 34.

尙幾多研究すべき點が残されてゐる。當所に於てはこれ等の點を明かにするために小規模工業實驗を行つた結果種々の點を明かにすることが出来た。

即ち臺灣錦水産天然瓦斯を用ひて小規模工業實驗を行ひ次の生成瓦斯を得た。

炭酸瓦斯	一酸化炭素	メタン	水素
18.6	1.0	0.5	79.9

反應温度 600°C で理論数の 2-3.5 倍の水蒸氣を用ひた。

残留メタンは 1.0% 以下となるが一酸化炭素の含有量をこれ以下にすることは種々の點から困難である。

炭酸瓦斯除去後の水素純度は約 98% である。本法の特徴は反應温度の低きことと一酸化炭素變性操作の不必要な點である。

又適當量の空氣を混入して本反應を行へば次の成分の瓦斯が得られる。

炭酸瓦斯	酸素	一酸化炭素	水素	メタン	窒素
16.0	0.2	1.8	61.2	0.4	20.4

又本装置を用ひて炭酸瓦斯 27.8%, 酸素 0.4%, メタン 71.1%, 窒素 0.7% の瓦斯を水蒸氣と處理すれば次の成分の瓦斯が得られる。

炭酸瓦斯	酸素	一酸化炭素	水素	メタン	窒素
0.8	0.2	32.0	63.4	1.8	1.8

反應管は内径 10 cm, 長さ 350 cm の引拔鋼管にコロライジング加工せるものを使用した。爐温度は最高 700°C である。爐内部は臺北州士林産の砂岩を加工して使用したが結果がよかった。

第 10 圖は装置の寫眞である。爐は燃焼室、豫熱室、煙道の三部より成り燃焼室では反應管を熱し豫熱室では原料瓦斯を豫熱する。燃料は燃焼室の下部より入り直接反應管を熱し豫熱室を経て煙道に去る。

觸媒はニッケルを主體とせるもの約 15 立を使用した。この方法は現在小規模なので經濟的の議論をする譯には行かないが可成り安價な水素を製造し得られる見込である。

尙本法の詳細に關しては天研報告第 6 號を参照されたい。

ロシアの化學者 Karsavin はメタンを斷續式及連續式分解爐を用ひて分解し水素を製造する半工業試驗を行つてゐる。次表は斷續法による生成瓦斯成分を示す。

炭酸瓦斯	一酸化炭素	水素	メタン	エタン	プロパン	窒素	硫黄
天然瓦斯	7.4	0.0	0.0	87.4	3.3	1.1	0.8
生成瓦斯	9.0	22.0	64.0	0.8	0.0	0.0	4.2

次表は連續法によりコークス爐瓦斯を處理した時の結果である。

	炭酸瓦斯	不飽和炭化水素	酸素	一酸化炭素	水素	メタン	窒素	硫黄
コークス爐瓦斯	0.0	1.8	1.1	4.8	57.8	21.0	13.5	0.4 gr/m ³
生成瓦斯	6.0	0.0	0.0	14.0	60.0	0.7	19.3	

尙本法に關する詳細については天研電報第 4 號を参照せられたし。⁴⁵⁾

黒井千代吉氏は臺灣新竹州員峰子に於て天然瓦斯より水素製造の工業試驗を施行されたが、その結果は不明である。

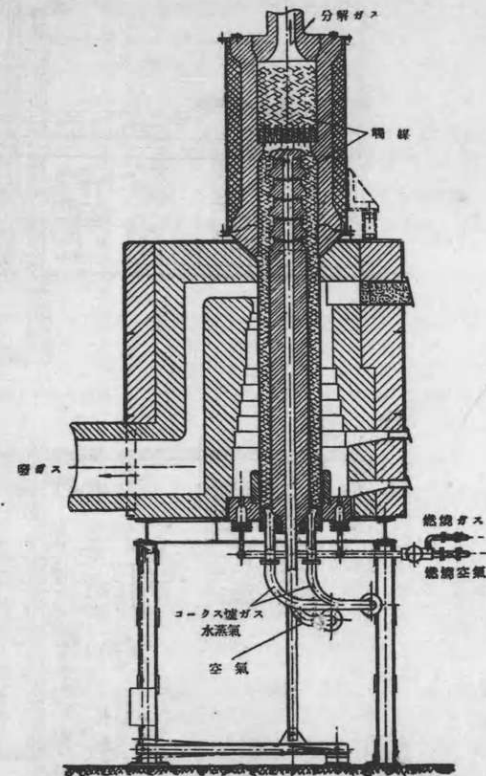
要するに水素製造に於て熱分解法を採用すべきか水蒸氣法を採用すべきかはにほかに斷定することは出来ないが、餘り純度に重きを置かないならば天然瓦斯生産地に於ける熱分解法が最も安價な水素を供給し得ると云はれてゐる。⁴⁵⁾

II. 水素—窒素混合瓦斯の製造

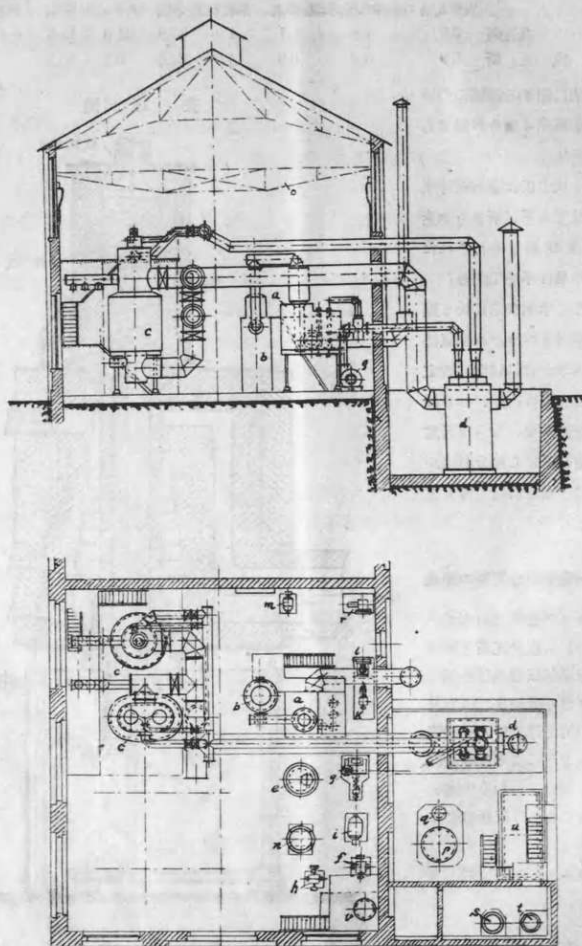
アンモニア合成用の水素—窒素 3 對 1 の混合瓦斯を製造するには水蒸氣反應及び空氣による酸化反應を併用すれば容易に所期の目的を達し得る。空氣を併用することにより反應全體の吸熱量は減少するから水蒸氣單獨の場合に比して反應はよく進行する。

觸媒はニッケルを主體としたものがよい。

表 11 圖



第 12 圖



4) Bamag-Kohlentechnik 法

獨逸石炭工業會社 (Gesellschaft für Kohlentechnik) に於ては Gluud⁴⁷⁾ 等が石炭瓦斯 (メタン 45%, 水素 20%, 窒素 35%) を使用してメタンを分解し直接に水素窒素混合瓦斯を製造する工業實驗を施行してゐる。

この裝置は Bamag-Kohlentechnik なる名稱で市販されてゐる。

第 11 圖及び第 12 圖は瓦斯分解爐及び裝置全體の配置圖を示すものである。

觸媒はニツケル、マグネシアをシヤモツトに添付したものを使用してゐる。

反應は二段に行はれ第一段は外部より加熱された N. C. T. 鋼管中にて 850° C にて行はれこゝで約半分のメタンが分解される。これは吸熱反應で第一段である。この瓦斯に 500° C に豫熱された空氣を送入し耐火物製の反應爐で反應せしめる時は發熱反應のために温度は上昇し 1050-1100° C に達しメタンは完全に分解し所要の瓦斯が得られる。これ即ち第二段である。第一段及び第二段反應を行ふ様に爐は特殊の工夫が加へてある。第三段反應は一酸化炭素の變成除去である。即ちこの瓦斯に過剰の水蒸氣を作用せしめて一酸化炭素を炭酸瓦斯とし白雲石、石灰石等により吸收除去すればアンモニア合成に必要な原料瓦斯が得られる。

各反應に於ける瓦斯成分を次にかゝける。

	炭酸瓦斯	エタン	酸素	一酸化炭素	メタン	水素	窒素	容積
原料瓦斯	1.8	2.0	0.6	5.8	26.5	55.4	7.9	100
第一段	4.9	—	—	9.9	12.2	67.4	4.8	141
第二段	0.9	—	—	17.3	—	56.9	24.9	210
第三段	—	—	—	—	—	75.0	25.0	

又メタンについて行つた實驗は次の通りである。

	炭酸瓦斯	一酸化炭素	メタン	水素	窒素
原料瓦斯	—	—	10.0	—	—
第一段	6.2	11.6	22.2	60.0	—
第二段	1.3	20.5	—	53.5	24.8
第三段	—	—	—	25.0	75.0

第 12 圖は本裝置の配置圖である。圖に於て

a. 分解爐

メタンを水蒸氣及空氣にて分解する外熱及内熱管狀爐、材料は一部耐火物一部特殊鋼。

b. 廢熱汽鍋

分解爐より出た瓦斯の顯熱を利用して水蒸氣を發生さす。

47) *Berichte. f. Gesellschaf f. Kohlentechnik*, 3 (1930) 211

c. 變 成 爐

分解瓦斯中の一酸化炭素を炭酸瓦斯に變成す。

d. 空 氣 豫 熱 器

k. 送 風 機 (空氣用)

e. 瓦 斯 冷 却 器

l. 給 水 ポ ンプ (汽鐘用)

f. 送 風 機 (瓦斯用)

n. 小型ガスタンク

g. 送 風 機 (空氣用)

o. 走 行 起 重 機

h. 送 風 機 (水素用)

p, q, r. 硫 黄 清 淨 器

i, m. 電 動 機

第 11 圖は分解爐の略圖である。圖に於て中央下部の反應管を外部より 850°C に加熱する。反應管は二重の圓筒よりなり外部に觸媒を入れ 450-500°C に豫熱したメタン-水蒸氣を下方より送り込みメタンの一部を反應させると同時に内部の管には 450°C に豫熱した空氣を送る。この兩者は爐の上方耐火物で製造された部分で混合燃焼して温度は 1100-1200°C に上昇し完全に反應する。反應爐の直径は25 cm, 長さ 2.2 米で毎時 100 立方メートルのコークス爐瓦斯と 45 立方メートルの水蒸氣を處理して 225 立方メートルの合成用瓦斯を得てゐる。

Gluid はこの装置を用ひてメタンよりアンモニア合成用瓦斯 1000 m³ を作る時の生産費を計算してゐる。

1. 原 料

a) 加 熱 用	360 M ³
原 料	235 M ³
	595 M ³

1 m³ 當り 1 pf

R.M. 5.95

b) 水 蒸 氣 (廢熱)

0.00

c) 冷 却 水

3.5 m³ 10 pf/m³

0.35

d) 電 氣

30 kw

1.20

e) 觸 媒

0.80

f) 油、パッキング等

0.10

2. 賃 金

1.37

3. 資 本

利 子 8.0%

消 却 6.9% (10 年)

14.9%

6.60

4. 修 理

装 置 年 5%

1.83

建 物 „ 1%

0.08

1.91

5. 管 理 費

賃 金 75%

1.03

R.M. 19.31

メタン 1 立方メートル 1 pf とすれば水素 3 窒素 1 の混合瓦斯 1 m³ の價格は 1.932.6 pf であるが純粋な水素は 2.6 pf, 0.5% のメタンを含むものは 2.3 pf である。

III. 水素、一酸化炭素混合瓦斯の製造

水素及び一酸化炭素混合瓦斯は近代合成工業上甚だ重要である。

この混合瓦斯から得られる物質は甚だ多岐に互つてゐるがこの反應を壓力から見れば常壓反應と高壓反應に分つことが出来る。更に觸媒、瓦斯の成分等によつて得られる物質も異つて来る。この點に關しては夥しい研究があるがこれを要約すれば次表の如くである。

壓 力	生 成 物 質	反應溫度°C	觸 媒	瓦斯成分 H ₂ /CO
常 壓	メ タ ン	300-400	Ni	3
„	ガ ザ ー ル	180-220	Co-ThO ₂	2
„	コ ガ シ ン I	180-220	Co-ThO ₂	2
„	コ ガ シ ン II	220—	Co-ThO ₂	2
10 kg/cm	バ ラ フ ィ ン	280-330	FeNi	2
100 kg/cm	メ タ ノ ール	200-400	ZnO	
„	高級アルコール	400-450	Fe	2-5
„	ア ル デ ヒ ド	400-450	Fe	2
„	ケ ト ン	400-450	Fe	2
„	酸 類	350-400	Cr	1-2

これ等の諸方法中工業的に成功してゐるものはメタノール、及ガソリンの合成であつて他は現在研究中である。

水素、一酸化炭素混合瓦斯を得るために現在専ら採用されて居る方法は石炭より水性瓦斯を作りこれに適量の水素を加へて所要の成分を有する原料を作る方法である。

天然瓦斯、炭酸瓦斯、水蒸氣を適當に反應せしめることにより所要の混合瓦斯が得られることは既に述べたところであるが、實際上使用し得る装置は高温のため材料に制限されて耐火材料を主體とする断續爐を用ひてゐる。

天然瓦斯より水素、一酸化炭素 2 對 1 の混合瓦斯を作りメタノール合成石油に利用せんとする傾向は比較的近來のことであるが従來は天然瓦斯の分解により主として水素の製造のみが考究されてゐた。

本邦の如く液體燃料の資源に恵まれざる處に於ては天然瓦斯を利用してこれが補給を行ふことは有效な對策の一つであつて重要な事項である。本法は單に天然瓦斯のみならずメタン

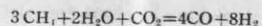
を含有する各種人工瓦斯にもそのまゝ適用し得ることは云ふまでもなく諸工業に於て副生せられる瓦斯の利用法としても注目すべき価値がある。

4) 半工業試験

第 13 圖及び第 14 圖は當所に於ける半工業試験装置の外観を示す。前者は分解爐後者は熱交換器である。

装置は分解爐、送風器、熱交換機、廢熱鍋爐、水洗塔、冷却塔、弁類等より成り断續法による。

最初に爐を加熱し爐内觸媒層の温度が 1200°C となれば切變へて分解を行ふ。分解は次式に示す如く水蒸氣と炭酸瓦斯を併用することにより直接水素、一酸化炭素 2 對 1 の瓦斯を製造することが出来る。

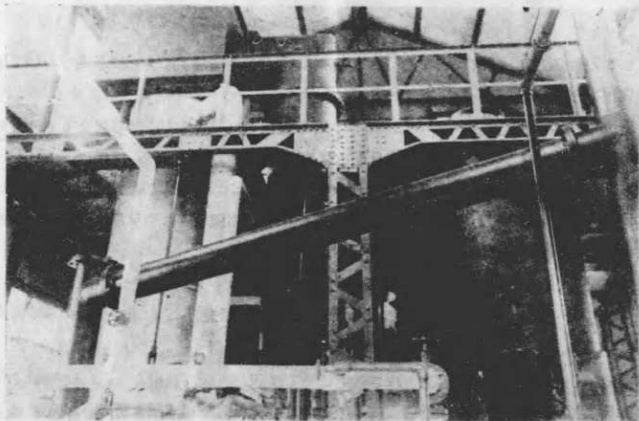


處理量毎時 50 立方尺、生成瓦斯量 200 立方尺である。炭酸瓦斯は加熱期に於ける廢瓦斯の炭酸瓦斯を回收使用する。又廢瓦斯の顯熱は空氣の豫熱及び廢熱鍋爐に用ふる。

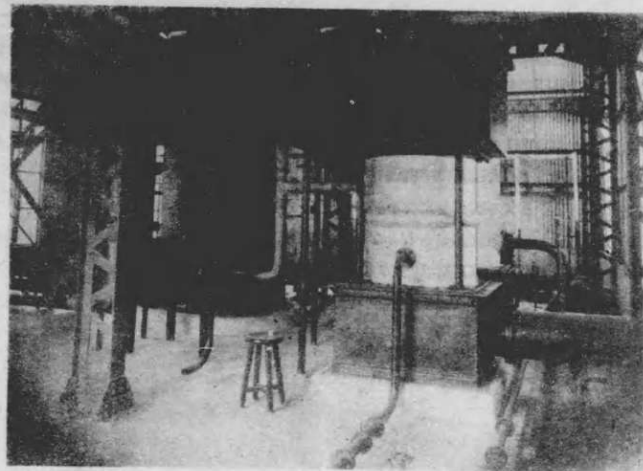
爐の大きさは直径約 2 米、高さ 4 米で内部に煉瓦積格子及び觸媒を包蔵する。瓦斯出入口は上下部に設け瓦斯は順流逆流の何れも可能である。爐の底部には加熱用のバーナーを設備する。

觸媒はニッケルを主體としたものを用ひた。

第 13 圖



第 14 圖



操作は次の順序で行はれる。

加	熱	→	掃	除
反	應	→	加	熱
掃	除	→	反	應

又前述の第 10 圖に示した爐を用ひて流通法によつて反応を行ふ時も亦所期の瓦斯が得られる。即原料ガス

炭酸瓦斯	酸素	メタン	窒素
27.8	0.4	71.1	0.7

を用ひ瓦斯量に對して理論量の水蒸氣を用ひて反応を行へば 900°C に於て次の成分を有する瓦斯が得られる。

炭酸瓦斯	酸素	一酸化炭素	水素	メタン	窒素
0.8	0.2	32.0	63.4	1.8	1.8

理化學研究所に於ては曾て久保田氏が柏崎の天然瓦斯よりメタノールの合成實驗を行はれたがその詳細を審にしない。

ロ) Koppers 法

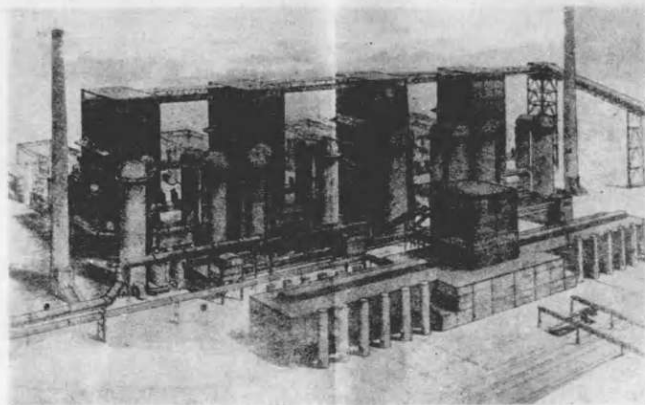
この方法は獨逸 Koppers 會社が特にフィッシャー法の原料瓦斯用として設計せるもので主要な部分はカウパー燃焼室、換熱室、冷却洗滌塔よりなりこれ等を二基備へて交互に使用するものである。加熱期に於て燃焼ガスは 1000°C に豫熱せられた空氣と燃焼してカウパーの内部を加熱し上部は約 140°C 下部は 300°C 位になる。加熱期 30 分、製造期 30 分で製造期の生成瓦斯の温度は 1200°C となり空氣用蓄熱室を加熱して後洗滌されてタンクに到る。

カウパーの内部は耐火煉瓦にて内張りし殊に最高温部分は特殊な耐火物で張つてある。上部にニッケルを主體とする觸媒を入れ下部は煉瓦格子積である。

この方法の最大の特徴は熱奪を有しないことである。

メタン 88% を含む天然瓦斯 1 立方メートルより一酸化炭素 30%、水素 60% の生成瓦斯 3.9 立方メートルが得られる。この時に 0.36 kg の水蒸氣と 0.15 kw の電力が必要である。

第 15 圖



この装置は甚だ大きなもので爐の高さ 25 m、内徑 6 m 燃焼室は高さ 15 m、内徑 6 m で一日約 33.5 萬立方メートルの天然瓦斯を處理して 130 萬立方メートルの生成瓦斯を得ると云はれてゐる。

据付面積 150 m $\times$ 250 m 一日作業費約 2000 ドルである。天然瓦斯と同價格の原料瓦斯が得られる。この装置は合成石油單位工場（年産 3 萬噸）に對して一基で充分である。

第 15 圖は本装置の概觀であるがその詳細は不明である。

結 尾

天然瓦斯利用方法としてこれを水素及び含水素混合瓦斯に變成する方法は非常に興味あり、且又重要な問題である。筆者はその方法の理論竝に裝置について簡単に述べたがこれを實際に施行するためにはどの方法を採用すべきかは土地の状況其他によつてにはかに斷定することは出来ないが裝置の設備費運轉費と水素の純度等より考へて水蒸氣反應による發生爐が經濟的に安價な水素を供給し得るものと考えらる。この方法は目下工業化の道程にあるが恐らく近き將來に一大發展をするのではないかと想像する。この方法によれば可成り安價な水素を供給することは決して難事ではない。

既刊彙報

- 第1號 低級炭化水素の重合に就て
天然瓦斯の鹽素置換に關する彙報
- 第2號 天然瓦斯よりカーボンブラックの製造に就て
- 第3號 臺灣に於ける天然瓦斯利用の現況
附 歐洲に於ける燃料問題
- 第4號 メタン含有瓦斯より水素の製造及其の利用
- 第5號 臺灣に於ける水素工業に就て
- 第6號 天然瓦斯の過去、現在及び將來
- 第7號 天然瓦斯に關する特許彙報(第一輯)
- 第8號 天然瓦斯の埋藏量の測定法と其の實例
- 第9號 歐米天然瓦斯事情
- 第10號 瓦斯自動車に就て

昭和14年8月28日印刷
昭和14年8月30日發行

臺灣總督府天然瓦斯研究所

印刷人 顏 川 首

臺北市大正町二丁目三十七番地

印刷所 株式會社 臺灣日日新報社

臺北市大正町四丁目三十二番地

14

8:

14. 21-831



1200501163751

21

終