

始



臺灣總督府天然瓦斯
研究所彙報第四号
メタン含有瓦斯より水素
の製造及其利用

142
831

臺灣總督府天然瓦斯研究所彙報

第 四 號

メタン含有ガスより水素の製造及其の利用

臺灣總督府天然瓦斯研究所

昭和十一年十月

14
831



本報は本年六月ロンドンに於て開かれたる1936年世界動力會議化學工業會に海軍より出席せられたる板本機關中佐より送附の參考資料に基き同會席上にて講演せられたるものを當所川竹技手の翻譯せるものなり

板本中佐の厚意に對し謝意を表す

臺灣總督府天然瓦斯研究所

發行所寄贈本



メタン含有ガスより水素の製造及び其の利用

(1936年世界動力會議化學工業部會)

カルサバン (W. A. Karzhavin)

(ソヴィエツトロシア國立鑛業研究所)

目次

緒 論

水素の工業的製法

メタン及其他の炭化水素より水素の製造

熱 分 解 法

メタンと水蒸氣との反應

メタン分解の觸媒

觸 媒 製 法

觸 媒 中 毒

半工業的メタン分解に於ける連續法及び斷續法

試験工場操作の結果

總 括

緒 論

最近合成及び水素添加工業の發達に伴つて水素を多量に製造することが必要になつて來た。合成アムモニア工業に於ては低廉な水素を得るゝ云ふ問題が根幹をなし、從つて之より導かれる固定窒素化合物の製産費も水素の價格に支配される所が多い。水素を製造する方法に就てみればその原料如何は重要な問題であるが水の電解法は多量な電力を消費する故特殊な條件に於てのみ用ひられるものである。

水素の工業的製法

現在大部分の合成アムモニア工場に於ては原料としてコークス又はコークス爐ガスを用ひて居る。コークスより水素を得るには先づコークスより水性ガスを作り、これを更に水蒸氣と處理して一酸化炭素を酸化して水素を作る。この方法に於ては先づコークスの質がこれより水性ガスを作る時メタン含量が可及的少量のものを作るのであることが必要である。故に普通の場合には揮發分の僅少な高級なコークスが適して居る。

コークスガスから水素を製造するには一部を液化し、液體窒素で洗滌して水素及窒素以外の

他のガス成分を凝縮し溶解さすのである。

メタン及びその他の炭化水素より水素の製造

水素製造法として以上一般に行はるる方法の外に種々の方法があるが、就中炭化水素特にメタンよりの製法は興味あるものである。メタンは天然ガス、コークス燐ガス、低温コークスガス、低級燃料より得らるるガス、石油の熱分解ガス等の中に含まれ水素製造の原料として重要なものであるが特に天然瓦斯中には90~95%のメタンを含んでゐる。

メタンよりの水素製造問題は化学工業に於て将来各方面に於て論議さるべきも殊に合成アンモニア工業に於て重要問題である、そして水素は變成法によつてコークスガスより得らるる外に天然ガスや石油の熱分解ガスも今や新たな原料として用ふことも出る様になり、液化法により比較してもコークス燐ガスよりもメタンの變成の方が水素の取得量は多く、又エネルギーの消費も比較的僅少である。

アンモニア合成に用ふる水素を製造せんとする場合にはメタンの變成の度合は重要な問題である。現在行はれてゐる合成法は窒素-水素の混合物を繰り返し同じ觸媒の上を通すものでその窒素-水素混合体中のメタン含量は極めて少なく0.5~1%以下でなければならぬ、若しこの混合ガス中のメタンの量が上の量より大きい場合はアンモニアの収量は極めて減減するものである、故にこの方法の工業化の要點は生成ガス中のメタン量を最少限度にしなければならぬ故變成に於てメタンを完全に分解することが必要である。

メタンより水素を得るには熱分解により炭素と水素にするか又は水蒸氣を用ひて分解し水素と一酸化炭素とし、この一酸化炭素は一般法により更に水蒸氣を用ひ 500° に於て水素を作る。

熱 分 解 法

アンモニア合成に用ひる爲め天然ガスの熱分解による水素製造は米國の一工場¹⁷で行はれて居りこの方法によれば水素の外にランプ、ブラックを得ることが出来る。そして米國の天然ガス熱分解はランプブラック製造の目的のみに多く用ひられ水素は返つて副産物として利用されて居るのである。^{18,1}

工業的にメタンの熱分解によつて純粹の水素を得ることは一つには反應の方向が定まらないこと、一つには速度の遅いことによつて困難であり、分解ガスは普通5~20%の未反應のメタンを含みこれを液化して精製し、アンモニア合成用の純粹な水素を得ることが出来る。

メタンと水蒸氣の反應

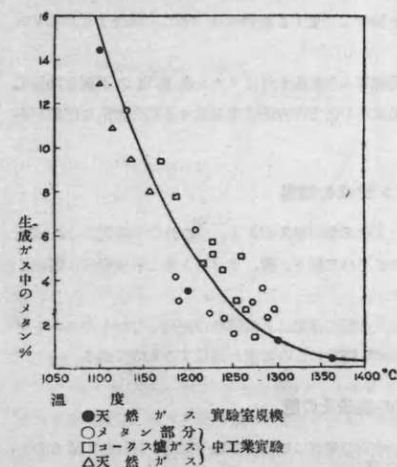
メタンを水蒸氣にて處理する方法は本質的に熱分解法より有利である。即ち比較的有利な平

衡條件に於てか、觸媒を用ふる事によつて 930° ~ 1100° にて完全に分解する事は困難でない。又大いに冷却するの要もなく、未變化の一酸化炭素は銅-アンモニア液で洗滌して除くことが出来る。

水素製造の爲にメタンを水蒸氣で分解する方法は獨佛米國及びベルギーで行はれて居る。この方法は觸媒なしに斷續的に行ふか又は觸媒を用ひて連續的に行ふ。斷續法に於てはガス水蒸氣混合體を耐火充填物のある反應室中に於て熱し、連續法ではガス-水蒸氣混合體を觸媒を充めた爐中で熱するか、又は熱交換により加熱して次に觸媒の存在で酸素と空氣を通じて分解ガスの一部を燃焼せしめ反應を行はす又兩方法を併せ用ひ最初に第一段の變化を爐中で行はしめ、次いで第二段に一部の燃焼で反應を行はすことも出来る。

觸媒のない時はメタンと水蒸氣との反應速度は小さく、爲に斷續法に於ては生成ガス中のメタン量1%以下にするには、ガス-水蒸氣混合體を 1350° 位に熱することを必要とする。工業的に大規模にこの様な高温を用ふるには多くの困難を伴ふ従つて反應を 1200° 位で行ひ變成ガス中のメタン量を5~6%として居る。

第一圖に特殊な觸媒を用ひずに行つた實驗結果を示す。即ち研究室の小反應管及び半工業的裝置で行つた結果であつて、原料ガスの成分や、空間速度、實驗條件の相違等は變化したガス中のメタン量に著大な影響を與へてゐない。^{11,12}



第一圖 觸媒無しの場合に於けるコークス燐ガス、天然ガス、メタン部分の變化

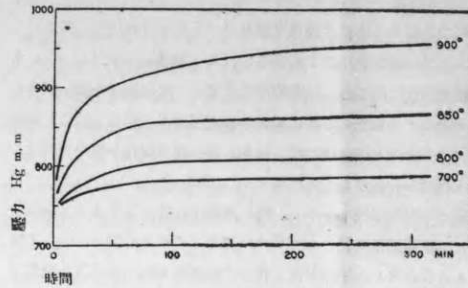
只觸媒のない場合生成ガスの成分は主として温度により決定されるものである。

メタンと水蒸氣の反應は化學動力學の研究によれば實際系は平衡に達してなくとも或時期になると反應は遅くなり遂に殆んど停止するに至ることは知られてゐる。

第二圖は、靜止法による實驗結果を示し反應容器中の壓力の變化を示す。此の圖によれば實驗開始より4~5時間で殆んど反應は停止し、反應容器中の壓力は一定となり、然もその温度に於ける平衡に於て存在するメタンよりもかなり多量のメタンを未變化のまま残して居る。

メタンと水蒸氣の反應速度は極めて

遅く、工業的には 1300° 以上に於て始めて充分な速度となしうも適當な觸媒を用ふるとかなり速度を増し、 $800^{\circ}\sim 1100^{\circ}$ の間で完全に分解せしめる事が出来る。



第二圖 メタンと水蒸氣の反應速度

しく可逆的となり即ち 800° に於て平衡混合體中に 0.2% のメタンを含む。然し工業化の場合には平衡に達する迄長時間の反應を行ふ餘裕がな故實際には反應ガス中のメタン量は 0.2% よりかなり多量に残る更に多量に過剰の水蒸氣を用ふれば低い温度でより完全な反應を起す事が出来るが、この場合ガス-水蒸氣混合體を熱するに要する總熱量は 900° の場合より非常に大きくなる。

低温に於いてメタン分解の際生成する炭酸ガスを吸収すればメタン水蒸氣の平衡を助長し $500\sim 600^{\circ}$ に於て完全な分解をなす事が出来るが、この方法は工業化する場合非常な困難がある。

メタン變成の觸媒

メタンの水蒸氣分解に於ける觸媒については多數の報告がある、これらの研究によれば此の反應に於ける最良の觸媒は金屬ニッケルとされて居り、鐵、コバルトもこの反應には觸媒となるがニッケルよりは活性度は遙に小である。

工業化に適する觸媒としては相當安定で長時間の使用にその活性の減衰しないものである事を要するが、適當に處理されたニッケル觸媒は完全にこの要求を満足するものである。

觸媒の製法その他

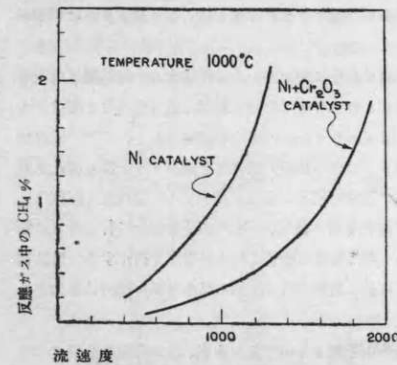
工業的にメタンを水蒸氣で分解する際の適當な觸媒に就ては多數の研究が行はれて居る。ニッケル觸媒は硝酸ニッケル液に耐火性擔體を浸し乾燥し次いで硝酸鹽が僅か分解するように煅焼し最後に水素で還元して製する。賦活剤は最初擔體に加へて置くか又はニッケル溶液に加

へて置く。他の方法としてはニッケル化合物溶液から水酸化ニッケルを沈澱させ賦活剤と混じ乾燥還元する、かくして得られたものは約 700° に於て充分な反應速度を與へ高度の活性を有する觸媒であるがこれらの觸媒は非常に安定なものではなく過熱に耐へず且つガス中の微量の不純物にも非常に敏感である。

擔體に付いての研究によれば最良のものとして耐火性で且つ充分多孔性の耐火粘土が良いことが知られて居り、燃焼温度が餘りに高いと擔體の多孔性を損じ觸媒の活性を低下せしめるものである。これに反して擔體は充分焼いてないと觸媒は長時間の操作に不安定であり、従つて擔體は長時間適當な温度で一樣に焼くことを要する。

第三圖は 1000° に於いてニッケル觸媒を耐火粘土に附した際の反應ガス中のメタン含量とガス混合體の空間速度の關係を示す、この實驗では反應前のガス成分は C_2H_6 9% CH_4 18% より成り、水蒸氣及び酸素を用いた場合である。

研究によれば觸媒上のニッケルの最適の濃度は擔體の性質特にその多孔性によつて異り普通の耐火粘土に就いてはニッケル濃度は重量に於て耐火粘土の 1.5~3% が適當である、3% 以上にしても活性度に大なる影響はないが 1.5% 以下にすると活性は相當減少する特別に高度の多孔性を有する耐火粘土を用ふ時はニッケルを 6% まで加へられて而も極めて活性の大なる觸媒を得ることが出来る。



ニッケル觸媒の種々な賦活剤として、最も適當なものは MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 等である、就中長時間活動で安定な觸媒はニッケル觸媒を酸化クロームで賦活したものであり、第三圖は純ニッケル觸媒と酸化クロームで賦活したものの結果を示す、これによりニッケル觸媒が存在する時反應は殆んど完全に行はれ又相當な反應速度を有する事を示して居る。

ニッケル觸媒に於ては還元の條件が活性度に最も重要である、最も活性度

第三圖 觸媒を用いた場合のメタン分解
高い安定な觸媒を得るには 300° より除々に水素で還元し始め次第に温度を上げてメタン分解を行ふべき温度まで上げ、還元する前に觸媒を強く空氣中で燃焼する事を避けなければならない。

觸 媒 中 毒

硫化水素及び有機硫黄化合物は大抵のガス中に幾分か含まれて居るがこれはニッケル觸媒を損す、 $200^{\circ} \sim 300^{\circ}$ に於ける水素添加に用ふるニッケル觸媒は微量の硫黄化合物が存在しても完全にその活性を失ふものであるが然しメタン分解に於てはガス中に相當量の硫黄化合物が存在してもニッケル觸媒は用ひ得られる。之に就ては成程度の硫黄化合物があるとしてもニッケル觸媒は温度が高ければ高い程その活性度を失ふ事が少ないと言はれて居る。

硫黄化合物によりニッケル觸媒が害されるのは、硫化ニッケルの生成によるものである。硫化ニッケルの水素還元の研究により硫化ニッケルは先づ硫黄含量の少ない硫化物となり更に還元されて金属ニッケルになる事が知られて居る。この最後の反應については 630° に於て Jellinek 及び Zakowski の次の平衡研究がある。

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = 4.3 \times 10^{-3}$$

ガス中に相當量の硫化水素が存在すると金属ニッケルは温度と水素の分壓により硫化物に變ずる。Jellinek と Zakowski によつて求められた各温度に對する $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$ を用ひ硫化ニッケルの出来始める時の氣相中の硫化水素含有量の平衡を定めることが出来る。常壓で水素 50% の存在の下に温度 700° には混合ガス中 0.9% の硫化水素があれば容易に金属ニッケルを硫化物に變化する事が出来又 800° では 0.9%、 900° では 1.6%、 1000° では 2.3%、 1100° では 4.3% 等の結果が得られる。温度が高ければ高い程金属ニッケルを硫化物にする換言すれば觸媒中毒を起す硫化水素の濃度は大となる。

上述の硫化水素量は金属ニッケルを完全に硫化物に變ぜしむるに相當する、即ち觸媒の完全中毒量を示したものである。硫化水素量がこれより少ない時は觸媒の最も活性なる部分が中れ實驗によれば硫化水素濃度の小なる時は觸媒ニッケルの中毒は可逆的であり、^{11, 13, 14} 成程度毒きの硫化水素濃度に達すればそれに相當するだけの觸媒の活性度を減少する。即ち硫化水素濃度が増加すると觸媒活性は減少するが更に濃度が最初の濃度に減少すると活性度も回復するがこのような硫化水素の可逆的中毒作用は硫化水素の濃度が 0.1% 以下の場合に行はれる。觸媒ニッケルが硫化水素で浸されると硫黄の一部は觸媒に吸着されるが温度を高くするか又は硫化水素濃度を減少させれば吸着された硫黄は更に遊離される。然し又水蒸氣を過剰に増加すれば中毒を相當に防ぐことが出来る。

有機硫黄化合物も硫化水素と同様に中毒作用を起すもので之を水素、水の存在で分解する時は硫黄化合物は硫化水素に變化する。 $1000^{\circ} \sim 1100^{\circ}$ に於てガス中の硫黄化合物量が硫黄として 1 立方メートル 0.3 ~ 0.4g ではニッケル中毒は殆んど無視し得る程であり、第三圖の實驗はこの程度の硫黄含量で行つた結果である。低温では硫黄の中毒作用は高温の場合より遙かに大きい、従つて $1000^{\circ} \sim 1100^{\circ}$ で行ふ時はガス中毎立方メートル 0.4g 迄の硫黄化合物のある時は豫めこれを精製する必要はないがより低温 ($850^{\circ} \sim 900^{\circ}$) では最初に微量の硫黄化合物も除かなければ

ならない。ガス中の硫化水素を完全に除く事は何等困難はないが有機硫黄化合物を除く事は面倒であるからこれを避けてメタンを高温で分解する方が有利である。

断續及び連續反應法

工業的に用ひられる分解の連續及び断續法は各一長一短があり何れを用ふるかは多くの條件によつて定まるものである。ニッケル觸媒の下で完全分解に必要な $1000^{\circ} \sim 1100^{\circ}$ の温度に於てガス-水蒸氣混合體を直接熱するには熱傳導のよい $1200^{\circ} \sim 1300^{\circ}$ に耐え得る材料が必要であるが、然し現在ではその様なもので工業的に用ひらるゝものはない。耐火陶器は熱傳導悪く必要な強度を有して居ないので用ひ得られない、 $1000^{\circ} \sim 1100^{\circ}$ に於て充分安定であり最も適當な材質としては耐熱クロームニッケル鋼がある。

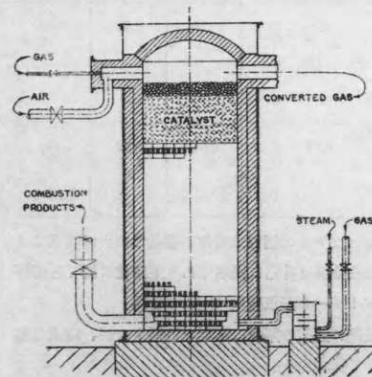
耐熱鋼を用ひればガス-水蒸氣混合體を $850^{\circ} \sim 900^{\circ}$ 迄熱することが出来るが、その際器壁は $1000^{\circ} \sim 1050^{\circ}$ に達するガス-水蒸氣混合體を 900° 以上熱することは實用化され難くクロームニッケル鋼爐に於ても非常に早く爐は損する。従つて爐中でガス-水蒸氣混合體を熱し工業的にメタン分解を行ふ時は反應ガス中 2 ~ 3% メタンを含むことはやむを得ない。分解ガスを豫め再生器中で熱した酸素又は空氣で更に燃焼させる場合は容易に $1000^{\circ} \sim 1100^{\circ}$ に達することが出来る。

コークス爐ガス又は天然ガスの分解を連續法或は断續法で工業化する場合分解ガス中のメタン量 1% 以下のものを得るに要する條件は多くの研究者により研究されて居る。即ちガスを耐火材料を充めた再生器を具へたる一室で断續的にガスの一部を燃焼して高温に熱する、断續分解法では觸媒を用ふればメタンを完全に分解せしめ得られることが知られて居る。

工業實驗の結果

中間工業實驗の断續法による研究は一つは天然ガスを用ひ、一つはコークス爐ガスを用ひ一時間分解ガス 500 と 200 立方メートルの装置二基を用ひて行つた。第四圖は即ちメタン分解断續法の反應室を圖示したものである。

断續法は即ち天然ガス又はコークス爐ガスと水蒸氣の混合氣體を反應室の下部に導入しガスは $1050^{\circ} \sim 1100^{\circ}$ に熱せられた耐火煉瓦と觸媒の間を通つて上昇しつゝメタンはこゝで分解され、反應室の上部から出て来る混合ガスにより冷却される、反應室



第四圖 メタン分解断續法に於ける反應室

が冷却すると分解は中絶する故部屋の上部からガスを完全燃焼させるに必要な計算量より20%多い空気を混じった天然又はコークス爐ガスをに入れて燃焼加熱する。加熱中燃焼生成物は反應室中を降下し熱を觸媒及び充填物に與へて下から出る。

この斷續法装置に於ける分解度は分解期の最後に於て充填物の冷却する温度によつて定まる。分解の初期に於ては分解ガス中のメタン量は無視し得る程であるが徐々に温度降下すると共に増加する。

工業的には自働調節送風機により次の様に操作する。

分 解	10分
送風機々動	0.25
加 熱	2
送風機々動	0.25
一回の所要時間	12.5

第一表は斷續法實驗結果を記す。

第 一 表
天然及びコークス爐ガスの斷續法による分解

分 解 前 の ガ ス	分 解 後 の ガ ス	分解前の毎立方メートルに對する使用水蒸氣 立方メートル	水 素 素 質 立 方 米	空 素 質 立 方 米	混 合 に 對 用 量
			分解に要 する量 立方メートル	加熱に要 する量 立方メートル	總 計 立方メートル
天然ガス (CO_2 7.4%, CO 0, H_2 0, CH_4 87.4, C_2H_6 3.3, O_2 1.1, N_2 0.8, S 0.1 gr per Cu. m)	(CO_2 9.0%, CO 22.0, H_2 64.0, CH_4 0.8, C_2H_6 0, O_2 4.2, N_2 0.8, S 0.1 gr per Cu. m)	1.9	0.29	0.15	0.44
コークス 爐 ガ ス (CO_2 0.0%, CO 4.8, C_2H_6 1.8, O_2 1.1, H_2 57.8, CH_4 21.0, N_2 13.5, S 0.4 gr per Cu. m)	(CO_2 3.8%, CO 16.2, H_2 70.5, CH_4 0.5, N_2 9.0, S 0.4 gr per Cu. m)	0.75	0.51	0.32	0.83

試驗結果によれば工業化の條件に於ても觸媒ニッケルの活性は操作が適當であれば非常によく保持される。天然及びコークス爐ガスの斷續法分解は非常に簡單であり工業化に於ても何等の困難がない反應室から出て來る分解ガスはボイラーの蒸氣發生に用ふるを得。

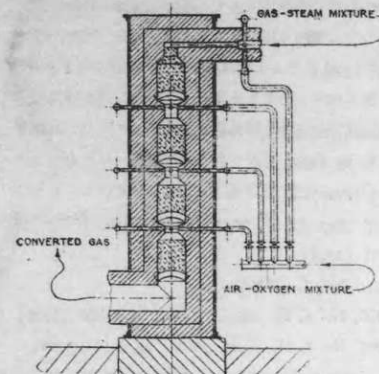
窒素—水素の混合ガスを得るには分解ガスを最後に適當の割合に窒素で稀釋するが、窒素は燃焼の時から燃焼ガスと共に分解ガス中に入れて稀釋する。

コークス爐ガス分解の反應室を熱するには發生爐ガスを用ふる事が出来るこの場合1立方メートル

の窒素—水素混合ガスを得るにコークス爐ガス 0.51 立方メートルで充分である。

連 續 法

連續法による半工業的試験は分解ガス毎時 200 立方メートル容量を以て行ひコークス爐ガスの分解に水蒸氣及び酸素を用ひた。第五圖は即ち連續法による接觸法の装置である。



五圖 メタンの連續分解法による接觸装置

連續分解は次の如くして行ふ。即ち 350—400° に熱せられたガス—水蒸氣は接觸室の上部より入りこゝに於てガスの一部分は酸素を多分に含んだ空氣で以て燃焼し、温度は反應を完成させるに必要な 1100° 迄昇る。混合ガスは觸媒層を通り底部から出る。

ガス—水蒸氣混合體を空氣及び酸素と適當に混合さす事により接觸装置をかなり一定の温度に保つことが出来て、且つ局部的に過熱する事を防ぎ得、以上の事は反應を適當に進行させ分解の得量をよくするのに非常に必要なことである。接觸装置中に導入する空氣及び酸素の量は

要求の温度になる様に又分解ガス中の窒素量が適當になる様に調節しなければならない。

第二表にコークス爐ガスを水蒸氣と酸素を以て分解せしめた半工業試験の結果を示す。

第 二 表

連續法によるコークス爐ガスの分解

分 解 前 の ガ ス	分 解 後 の ガ ス	毎 分 立 方 米 消 費	前 の ガ ス に 對 す る 水 蒸 氣 量 立 方 米	純窒素水素混合體毎立方 米に對する使用量 コークス爐ガス 立 方 米	酸 素 立 方 米
CO_2 0.0%, C_2H_6 1.8, O_2 1.1, CO 4.8, H_2 57.8, CH_4 21.0, N_2 13.5, S 0.4 gr. per Cu. m	(CO_2 6.0%, CO 0.0, H_2 0.0, CH_4 14.0, H_2 60.0, CH_4 0.7, N_2 19.3, S 0.4 gr. per Cu. m)	0.5		0.96	0.06

然して連續法の分解の將來の見込は一に酸素及びガスの價額如何による。接觸装置より出る分解ガスの熱は装置に導入するガス—水蒸氣混合體の加熱に用ひられる。

この水蒸気—酸素で分解する法は炭化水素より成る如何なるガスにも用ひ得られる。即ち重炭化水素を多量に含むガスも同様に取扱ひ得 $C_n H_m$ 28.4%, CH_4 50.8% のガスを分解して、CO 29.0%, H_2 60.5%, CH_4 0.1% のガスを得ることが出来る。

メタンを完全に分解せしめる必要のない時、又は分解後一部液化精製する様な場合には、壓力をかけてメタン分解を行ふ方が有利である。壓力を用ふる時は反應を激しくし、精製の際の電力の消費をかなり減少し得ることが出来る。

文 献

1. Boardmann. *Chem. Met. Eng.*, 39, 351, (1932)
2. Bosch. *Chem. Fabr.*, 7, 1, (1934)
3. Byrne, Gohr and Haslam *Ind. Eng. Chem.*, 24, 1, 129, (1932)
4. Fischer and Tropsch. *Brennst.-Chem.*, 9, 39, (1928)
5. Gluud *Ber. Ges. Kholentechnik*, 3, 230, (1930)
6. Hawk, Golden, Storch and Fieldner *Ind. Eng. Chem.*, 24, 23, (1932)
7. Hirsch. *L'Industrie Chim.*, No. 213, 731 (1931)
8. Jellinek and Zakowski. *Z. anorg., Chem.* 142, 1, (1925)
9. Karzhavin. *J. Chem. Ind. (Moscow)*, 1932, No. 6, 24; *Chem. Abstr.*, 28, 5,339 (1932)
10. Karzhavin. *J. Chem. Ind. (Moscow)*, 1934 No. 2, 31, *Chem. Abstr.*, 28, 5,607, (1934)
11. Karzhavin, Boguslavski and Smirnova. *J. Chem. Ind. (Moscow)*, 1933, No. 8, 31, *Chem. Abstr.*, 28, 1, 475, (1934)
12. Karzhavin, Elektronov and Ovchinnikov. *Chemistroy (Journ. for projecting and constr. Chem. Ind. U.S.S.R.)* 7. No. 8, 459, (1935)
13. Karzhavin and Laibush. *J. Chem. Ind. (Moscow)*, 1934, No. 1, 34, *Chem. Abstr.*, 28, 5,607 (1934)
14. Karzhavin, Laibush, Ovchinnikov and Margulis. *J. Chem. Ind. (Moscow)*, 1934, No. 5, 45; *Chem. Abstr.*, 28, 5,607, (1934)
15. Moore. *Ind. Eng. Chem.*, 24, 21, (1932)
16. Padovani *Chim. et Ind.*, 32, 517, (1934) *Giorn. Chim. Ind. Appl.*, 15, 429, (1933)
17. Rosenstein. *Chem. Met. Eng.*, 38, 636, (1931)

總 括

メタン含有ガスの水蒸気分解に依つて水素を得る方法につき研究を行つた。

天然及びコークス爐ガス並びにコークス爐ガスより得たメタン部分の分解の温度を 1400° 迄

觸媒なしの場合につき試験を行ひメタンと水蒸気反應の機構の研究をした結果メタンと水蒸気の反應速度は殆んど無視し得る程で系が平衡に達する餘程前即ちガス混合體中未反應のメタンが多量に存在するに拘らず反應速度が非常に遅くなり殆んど反應が止まる事がわかつた。

メタン分解の反應を促進さす諸種の觸媒の研究をなし適當に作られた觸媒ニツケルは非常に安定であり長時間の操作にも活性度を失はず工業化の場合最も適當と思はれる。

更に觸媒の擔體の影響ニツケルの濃度、諸種の賦活劑還元條件、硫黄化合物の觸媒、ニツケルの活性度、安定度に対する毒作用を研究した。分解に用ふるガス中硫黄含量毎立方メートルにつき 0.4 瓦 以下の場合には使用前精製する事なく、 $1000^\circ \sim 1100^\circ$ に於て反應を行ひ得るものである。

工業的條件に於いて、天然ガス及びコークス爐ガス分解の連續法斷續法の操作を研究した。斷續法ではガス—水蒸気混合體を觸媒の存在で耐熱材料を充填した室で熱し、連續法ではガス—水蒸気—酸素混合體を觸媒の存在で分解した。

メタン含有ガスの分解の工業的諸方法は、生成ガス中のメタン量 0.5—0.8% は許容し得るものとして行はれて居る。

2

昭和十一年十月十日印刷
昭和十一年十月十三日發行

臺灣總督府天然瓦斯研究所

印刷人 青 木 嵩
臺北市八甲町一ノ六
印刷所 盛 文 社
臺北市八甲町一ノ六

142

83

14. 21-831



1200501163744

4.21

31

終