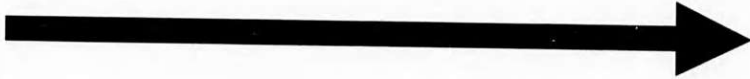




始



REPORT OF THE NATURAL GAS RESEARCH INSTITUTE
GOVERNMENT OF FORMOSA

No. 4. May. 1939



臺灣總督府
天然瓦斯研究所報告
第四號

天然ガスより水素の製造

第一報

メタン—水蒸氣反應

PREPARATION OF HYDROGEN FROM FORMOSAN NATURAL GAS

1st Report

The Thermal Reaction Between Methane and Steam.

小倉豊二郎

藤村俊雄

臺灣總督府天然瓦斯研究所

昭和十四年六月

No. 4

*(English Abstract from the Japanese Original.)*PREPARATION OF HYDROGEN FROM FORMOSAN
NATURAL GAS. PART I.

REACTION BETWEEN METHANE AND STEAM.

By

Toyoziro OGURA and Tosio HUZIMURA

We have made numerous experiments on the reaction between methane and steam at comparatively low temperatures. The results of the experiments are summarized as follows:

1) Catalyser proves effective to promote this reaction, if comparison is made between Table I and Table II.

Table I

Temperature °C	Composition of produced gas				Without catalyser. Velocity of gas flow. 5 lt./hr. H ₂ O/CH ₄ =2 Degree of decomposition of methane	
	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	(%)
800	1.6	3.4	1.4	9.2	83.2	3.5
900	1.8	1.9	5.8	23.2	63.5	10.6
1000	2.0	0.4	8.7	32.2	56.6	15.9
1100	2.8	1.6	8.5	61.3	29.1	38.8
1200	5.0	1.1	11.5	69.6	12.4	57.1

Table II

Temperature °C	Composition of produced gas				With catalyser. Velocity of gas flow. 5 lt./hr. H ₂ O/CH ₄ =10 Degree of decomposition of methane	
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	(%)	
500	18.6	1.4	76.4	3.3	85.4	
600	18.6	3.0	77.6	0.7	96.4	

Temperature °C	Composition of produced gas				Degree of decomposition of methane
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	(%)
700	18.2	3.2	77.1	0.5	97.7
800	17.2	4.4	76.1	0.5	97.7
900	16.8	5.4	77.3	0.4	98.2
1.000	16.0	5.0	78.2	0.6	97.2

2) The degree of decomposition of methane and the volume of CO₂ produced increase with the increase of the amount of steam, but this tendency is less influential when the amount of steam exceeds 7 times of that of methane.

Table III

H ₂ O/CH ₄	Composition of produced gas				Degree of decomposition of methane.
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	(%)
17.5	19.8	1.0	79.1	0.0	100.0
10.5	19.2	1.8	78.9	0.0	100.0
7.5	18.5	3.2	77.8	0.5	96.5
5.1	17.2	5.0	76.9	0.9	96.1
3.25	16.6	5.5	75.7	2.2	91.0
2.0	12.3	7.0	69.0	11.7	62.2
0.5	2.0	1.8	48.4	47.7	7.4

3) Addition of a little amount of alkali to the catalyser has no influence on the activity, but shortens the life of the catalyser.

4) The activity of the catalyser can be increased by adding an adequate amount of alumina, magnesia etc. In our experiments when the mol ratio of Nickel to Alumina was 1:0.025, the best result has been obtained.

5) The adequate ratio of the amount of the carrier to that of the catalyser is 10:1

6) The activity and the life of the catalyser are greatly influenced by the properties of the carrier and, in our experiments, Kaolin proved the best.

7) The smaller the size of the particle of the catalyser was, the better

results have been obtained. The particle of 3-4 m.m. in dimension are used and the contact time ranged from 25 to 30 sec.

8) The activity of the catalyser depends on the temperatures of ignition and reduction. The lower those temperatures are, the better the result will be.

Table IV

Temperature of ignition °C	Temperature of reduction °C	Temperature of reaction °C	Composition of produced gas				Degree of decomposition of methane
			CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	%
400	300	400	16.8	0.9	61.9	20.4	45.1
"	"	600	19.0	3.4	77.1	0.5	97.8
"	"	800	16.3	5.5	78.2	0.2	99.3
"	"	1000	14.8	7.2	78.0	0.0	100.0
600	300	400	15.1	1.0	58.5	25.2	38.9
"	"	600	18.7	2.8	77.9	0.5	97.7
"	"	800	17.1	5.4	77.1	0.5	97.8
"	"	1000	15.5	6.3	78.2	0.0	100.0
800	400	400	5.7	0.8	23.6	69.9	8.5
"	"	600	17.4	1.7	69.6	11.1	63.1
"	"	800	16.9	4.6	77.8	0.5	95.7
"	"	1000	14.0	8.0	77.1	0.5	97.8
1000	700	700	16.3	2.5	68.3	12.7	59.7
"	"	800	16.0	5.4	76.8	1.4	93.8
"	"	900	15.6	5.5	78.0	0.5	97.6
"	"	1000	14.7	6.4	78.2	0.5	97.7

9) After a long investigation of the life of various catalysers, we have chosen the Ni-Al₂O₃-Kaolin as the best.

Table V

Temperature. 600°C
H₂O/CH₄=10
Velocity of gas flow. 5 lt./hr.

Time hr.	Composition of produced gas					Degree of decomposition of methane (%)
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
10	19.1	1.8	78.9	0.2		99.0
30	19.1	2.6	78.2	0.0		100.0
50	19.5	2.9	77.0	0.4		98.2
70	19.1	1.7	78.5	0.5		97.6
90	19.2	3.2	77.0	0.5		97.8
110	18.9	2.4	78.3	0.4		98.2
130	19.4	2.4	77.4	0.8		96.5
150	19.3	0.5	77.6	0.5		97.8

10) On the reactions of CH₄-air-steam, and CH₄-CO₂-steam, we have conducted numerous experiments, which have shown such satisfactory results as indicated in the following tables.

Table VI

Velocity of gas flow. 5 lt./hr.
H₂O/CH₄=10
Composition of raw gas
CH₄ 42.8%
O₂ 11.5%
N₂ 46.0%
CO₂ 0.2%

Temperature °C	Composition of produced gas						Degree of decomposition of methane (%)
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
600	16.8	0.8	1.3	61.7	0.5	18.8	97.3
650	17.8	0.4	1.2	60.4	0.5	19.7	97.5

Table VII

Velocity of gas flow. 6-8 lt./hr.
H₂O/CH₄=0.5
Composition of raw gas
CO₂ 27.8%
O₂ 0.4%
CH₄ 71.1%
N₂ 0.7%

Temperature °C	Composition of produced gas						Degree of decomposition of methane (%)
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
800	4.4	0.4	30.6	59.4	4.5	0.7	87.2
850	0.9	1.0	30.6	60.0	3.8	3.8	89.2
900	0.8	0.2	32.0	63.4	1.8	1.8	94.8

11) After all, the best conditions induced from the results of the above stated experiments are as follows:

Temperature 600°C

H₂O/CH₄=7-10

Catalyser, Ni-Al₂O₃-Kaolin

1:0.043:10 by weight.

Ignition temperature, 500°C

Reduction temperature, 300°-500°C

Amounts of the catalyser—1/100 Volume of CH₄ flowed
in 1 hour.

12) We have also calculated the equilibrium constant and the composition of the produced gas. Especially, on $K_{p_1} = \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}}{p^2 H_2 p_{CO}}$ and $K_{p_2} = \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}}{p^2 H_2 p_{CO_2}}$, we have shown the variation of the equilibrium constant and the composition of the produced gas owing to the increase of the amount of steam, using nomographic tables so that calculations may be made nomographically with ease.

[Natural gas Research Institute, Government of Formosa.]

天然ガスより水素の製造

第一報

メタン—水蒸気反応

小倉 豊二郎

藤村 俊雄

目次

1. 緒言
 2. 平衡恒数
 3. 実験装置並びに実験方法
 4. 実験
[1] メタンと水蒸気との反応
 - (1) 觸媒の影響
 - (2) 水蒸気量
 - (3) 擔體及助劑
 - (4) アルカリを添加せる觸媒
 - (5) ニッケル觸媒に對するアルミナ添加量
 - (6) 觸媒の濃度
 - (7) 觸媒粒の大きさ
 - (8) 觸媒量、瓦斯流速
 - (9) 觸媒の煏焼温度及還元温度
 - (10) 觸媒效力の持續性
 - (11) 其の他の觸媒
 - [2] メタン—空氣—水蒸気反應
 - [3] メタン—炭酸瓦斯—水蒸気反應
5. 結語

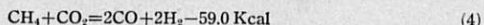
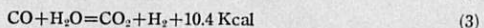
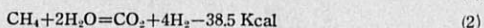
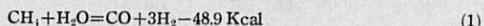
緒言

近年水素利用工業即ちアムモニア合成を先驅としてメタノール合成、石炭液化、合成石油工業等の進歩は定に驚異すべきものがある、更に硬化油、テトラリン、デカリン或はタール質油類の水素添加に依る輕質油の製造等は化學工業上は勿論燃料國策上國防的見地より觀るも必要缺くべからざるものであつて、これらの諸工業に必要な水素の廉價な工業的製造は實に緊要なる重大問題である。

水素を製造する方法は種々あるが就中メタンからの製造方法は甚だ興味ある問題である、メタンは天然瓦斯、コークス爐瓦斯、發生爐瓦斯、石炭瓦斯、石油の熱分解瓦斯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、特に臺灣の天然瓦斯中にはメタンを多量に含んでゐるから水素供給源として最も注目すべきである。

著者等は天然瓦斯利用の一法として 1000°C 以下の温度で觸媒の存在に於てメタンと水蒸気との反応に就いて研究した。

メタンを水蒸気により接觸的に分解する時は次の如き諸反応が行はれる。



即ち一般に高温に於ては (1) の反応が進行し、低温に於ては (2) の反応が進行する傾向がある。水蒸気が過剰ならば (2) (3) の反応を生じ尚高温に於ては (4) の如き副反応を作ふものである。メタンと水蒸気との混合比を理論値よりも大にすれば反応は比較的低温でもよく行はれるが、理論的混合物では分解速度は非常に遅い、理論的混合物で反応を完結するには 1000°C 以上の高温が必要である。

メタンを水蒸気で分解する反応は 1888 年 J. Lang¹⁾ に依り始めて研究され次で Sabatier 及 Senderens²⁾ 兩氏は一酸化炭素と水素からメタンの生成及この逆反応に就いて研究したが、彼等は觸媒を用ひなかつた爲分解は甚だ不完全なものであつた。

其の後 Mond, Lang³⁾ 兩氏はニッケル、コバルト觸媒を使用し次で Weitsel⁴⁾ Neumann, Jacob⁵⁾ 兩氏等はニッケル—マグネシア系觸媒の優秀であることを指摘し、Pease⁶⁾ Kljukwin Kljukwina⁷⁾ Padovani⁸⁾ 等はニッケル—トリア系觸媒を使用する時は 500°C で反応が始まると述べてゐる。

Mayer 及 Altmayer⁹⁾ 兩氏並に Neumann⁹⁾ 等は之等の平衡を實驗的に理論的に研究し、Fischer 及 Tropsch¹⁰⁾ 兩氏は各種觸媒の活性を比較研究した結果ニッケル—アルミナ系が傑出

- 1) J. Lang, Z. Phys. Chem, abt. A. 2, 164 (1888)
- 2) P. Sabatier et J. B. Senderens, Compt. rend. 134, 514, 689 (1902).
- 3) Mond u. Lang, D. R. P. 515721 1889.
- 4) Weitzel, B. A. S. F., D. R. P. 296866/1912.
- 5) B. Neumann u. K. Jacob, Z. Elektro chem, 30 557 (1924).
- 6) R. N. Pease & P. R. Chesebro, J. Amer. Chem. Soc. 50, 1464 (1928).
- 7) Kljukwin & K. Kljukwina, J. Chem. Ind. (Moscow). 8, 377 (1931).
- 8) C. Padovani, Chirn. Ind, 32, 517 (1934).
- 9) M. Mayer u. v. Altmayer, Ber. 40, 2134 (1907); J. Gasbel, 52, 166, 238, 305 (1909).
- 10) F. Fischer u. H. Tropsch, Brenn, Chem, 9, 39 (1928); 12, 365 (1931).

してゐると報告し Glund, Keller¹¹⁾ 等はニッケルを Hawk¹²⁾ 等はニッケル—アルミナ系觸媒を用ひて良結果を得た。

・尙 Nitrogen Corp¹³⁾ は鐵—クロム合金を Klempt¹⁴⁾ は鐵—ニッケル—クロム合金觸媒の特許を得た。Karzhavin¹⁵⁾ はニッケルを酸化クロムで賦活した觸媒を用ひ良好な結果を得た、又 Peters, Pranschke¹⁶⁾ は高壓放電を用ひて容易にメタンを一酸化炭素と水素に分解することが出来ると報告した。

我國に於ては久保田、山中¹⁷⁾ 兩氏は主としてニッケルに対するプロモーターの影響を研究しニッケル—マグネシアが傑出してゐると報告し、竹中氏¹⁸⁾ は低温でニッケル—アルミナ炭酸加里を用ひ、池田、小倉¹⁹⁾ は各種觸媒の機能につき報告し藤本、久保²⁰⁾ 兩氏はニッケルにアルミニウム—マンガンを加へた觸媒は單獨にニッケルを使用するよりも分解温度を低下すると指摘した、加藤、小倉²¹⁾ はニッケル觸媒が良好でニッケルを單獨に用ひるより助剤を添加して用ひた方が更に有効であると報告し堤氏²²⁾ はニッケルに対する促進剤及擔體に就いて研究した、又小倉、藤本²³⁾ は最近本反応に関する水蒸気量、觸媒の影響及び觸媒の活性を低下せしむる原因について研究した。

メタンと水蒸気より水素を製造するには普通前述の (1) の反応に従ひ一酸化炭素と水素に分解し、一酸化炭素は更に水蒸気を用ひ炭酸瓦斯に轉化除去するか (2) の反応で過剰の水蒸気を用ひて比較的低温度 500°C—600°C に於て直接炭酸瓦斯と水素とに分解するのであるが従来の研究から見ると (2) の反応は適當な觸媒を得難く反應速度が遅いので種々の難點があつたが、良好な觸媒を製造することが出来たならば工業化も可能であらう。

著者等は上述の見地から諸種の研究を行つた結果、低温で極めて永續性に富む好適な觸媒の製造に成功した。

以下實驗した結果について報告する。

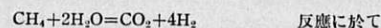
- 11) G. Glund, K. Keller u. W. Klempt, Ber. Ges. Kohlentech, 3, 211, 230 (1931).
- 12) C. O. Hawk, P. L. Golden, H. H. Storch & A. C. Fieldner, Ind, Eng. Chem, 24, 23 (1932).
- 13) Nitrogen Corp, A. P. 1425579/1920.
- 14) J. S. Ohlendieck-Dolge (Klempt), D. R. P. 514394/1928; A. P. 1931442/1933.
- 15) W. A. Karzhavin, Ind, Eng. Chem, 28, 1044 (1936).
- 16) K. Peters u. A. Pranschke, Brenn, Chem, 11, 473 (1930).
- 17) 久保田勉之助、山中龍雄、Bull. Chem. Soc. Japan, 4, 211 (1929).
- 18) 竹中寛、燃研報, 15 號 (昭和 8 年)
- 19) 池田鐵作、小倉豊二郎、臺灣中研工報告 No. 73 (昭和 7 年)
- 20) 加藤均三、小倉豊二郎、日化誌 56, 1445 (昭和 10 年)
- 21) 藤本春季、久保作平、海燃研報, 81, 1667 (昭和 8 年)
- 22) 堤榮、燃研報 34 號 (昭和 12 年)
- 23) 小倉豊二郎、藤村俊雄、日化誌 60, 139 (昭和 14 年)

2. 平衡恒数

メタン水蒸気反応の平衡恒数は Neumann, Jacob²⁴⁾ Liander²⁵⁾ Pease, Chesebro²⁶⁾ Glund, Keller²⁷⁾ Eastman, Storch²⁸⁾ Chakravarty²⁹⁾ 加福, 小倉²¹⁾ Mayer, Henseling²⁷⁾ Randall, Gerard²⁸⁾ Gordon, Barnes²⁹⁾ 岡本³⁰⁾ 堤²²⁾ 等によりて計算されて居るがその数値は除りよい一致を示してゐない。

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

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



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

$\log K_p^1$ 及び $\log K_p^2$ は種々の方法によつて計算することが出来る。第 1 表及び第 2 表はその計算値である。

第 1 表及び第 2 表に於て I, II, III 式は夫々次の如くである。

第 1 表 $\log K_p^1$ の値

°C	°T	I 式	II 式	III 式	平均値
400	673	4.788	4.135	4.637	4.520
450	723	3.587	2.991	3.367	3.315
500	773	2.533	1.654	2.460	2.316
550	823	1.604	1.062	1.508	1.391
600	873	0.773	0.269	0.663	0.568
650	923	0.033	-0.446	-0.093	-0.107
700	973	-0.636	-1.072	-0.773	-0.827
750	1023	-1.242	-1.639	-1.389	-1.423
800	1073	-1.796	-2.163	-1.943	-1.967
850	1123	-2.293	-2.629	-2.454	-2.459
900	1173	-2.755	-3.059	-2.924	-2.913
950	1223	-3.179	-3.452	-3.352	-3.328
1000	1273	-3.576	-3.826	-3.748	-3.717
1050	1323	-3.939	-4.152	-4.087	-4.059
1100	1373	-4.275	-4.457	-4.456	-4.396
1150	1423	-4.586	-4.743	-4.773	-4.701
1200	1473	-4.876	-5.014	-5.063	-4.985

24) Liander, Trans. Farad. Soc. 25 (1929) 462.

25) Eastman, Storch, J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 1266.

26) Ghosh, Chakravarty, Zeit. Elektro. Chem. 217 (1934).

27) Mayer, Henseling, Journ. Gasbeleuchtung. 52 (1909) 166, 194.

28) Randall, Gerard, Ind. Eng. Chem. 20 (1928) 1335.

29) Gordon, Barnes, Journ. Phy. Chem. (1933) 2603.

30) 岡本義雄, 化学平衡論, (1935.) 350

第 2 表 $\log K_p^2$ の値

°C	°T	I 式	II 式	III 式	平均値
400	673	3.079	3.104	3.547	3.243
450	723	2.088	2.127	2.478	2.231
500	773	1.217	1.272	1.740	1.410
550	823	0.447	0.516	0.937	0.633
600	873	-0.239	-0.154	0.222	-0.057
650	923	-0.856	-0.767	-0.419	-0.681
700	973	-1.411	-1.304	-0.997	-1.237
750	1023	-1.915	-1.802	-1.524	-1.747
800	1073	-2.374	-2.248	-1.990	-2.204
850	1123	-2.794	-2.663	-2.429	-2.629
900	1173	-3.178	-3.036	-2.835	-3.016
950	1223	-3.531	-3.384	-3.203	-3.373
1000	1273	-3.855	-3.699	-3.543	-3.699
1050	1323	-4.110	-3.998	-3.833	-3.997
1100	1373	-4.439	-4.268	-4.159	-4.289
1150	1423	-4.698	-4.528	-4.431	-4.552
1200	1473	-4.939	-4.796	-4.682	-4.806

K_p^1

$$\text{I 式} \quad \log K_p^1 = \frac{10200}{T} - 6.28 \log T + 1.226 \cdot 10^{-3} T - 5.502 \cdot 10^{-6} T^2 + 8.142$$

$$\text{II 式} \quad \log K_p^1 = \frac{45750.1}{4.571 T} - \frac{11.946}{1.986} \log T + \frac{1}{4.571} \int \frac{dT}{T^2} \left[\left[6R \frac{2000}{T} + 3R \frac{2020}{T} + R \frac{2260}{T} - R \frac{5000}{T} - R \frac{3100}{T} \right] dT + 6.06 \right]$$

$$\text{III 式} \quad \log K_p^1 = \log K_{pA} - \log K_{pB} - \log K_{pC}$$

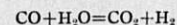
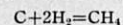
K_p^2

$$\text{I 式} \quad \log K_p^2 = \frac{8143}{T} - 5.765 \log T + 2.157 \cdot 10^{-4} T + 1.989 \cdot 10^{-7} T^2 + 7.048$$

$$\text{II 式} \quad \log K_p^2 = \frac{36281.1}{4.571 T} - \frac{10.936}{1.986} \log T + \frac{1}{4.571} \int \frac{dT}{T^2} \left[\left[6R \frac{2000}{T} + 3R \frac{2020}{T} + 2R \frac{2260}{T} + 4R \frac{5000}{T} - 2R \frac{960}{T} - R \frac{3400}{T} - 4R \frac{3100}{T} \right] dT + 7.01 \right]$$

$$\text{III 式} \quad \log K_p^2 = \log K_{pA} - \log K_{pB} - 2 \log K_{pC}$$

こゝに K_{pA} , K_{pB} , K_{pC} は



反応の平衡定数で 夫々

$$K_{PA} = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}$$

$$K_{PB} = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$$

$$K_{PC} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}$$

にて表はされる

今 $\frac{K_{PA}}{K_{PB} \cdot K_{PC}}$, $\frac{K_{PA}}{K_{PB} \cdot K_{PC}^2}$ なる値を計算すれば K_p^1 及び K_p^2 が得られる。

$$\frac{K_{PA}}{K_{PB} \cdot K_{PC}} = \frac{p_{CH_4} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}^2 \cdot p_{CO} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} = \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{CO}} = K_p^1$$

$$\frac{K_{PA}}{K_{PB} \cdot (K_{PC})^2} = \frac{p_{CH_4} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}^2 \cdot p_{CO}^2 \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^2} = \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}} = K_p^2$$

兩式の對数をとれば夫々 III 式が得られる。

第 3 表 $\log K_{PA}$, $\log K_{PB}$, $\log K_{PC}$, $\log K_{PD}$ の値

°C	°T	$\log K_{PA}$	$\log K_{PB}$	$\log K_{PC}$	$\log K_{PD}$
400	673	1.481	-4.246	1.090	32.623
450	723	0.941	-3.315	0.889	29.989
500	773	0.675	-2.505	0.720	27.690
550	823	0.284	-1.795	0.571	25.667
600	873	-0.064	-1.168	0.441	23.873
650	923	-0.378	-0.611	0.326	22.269
700	973	-0.661	-0.112	0.224	20.828
750	1023	-0.919	0.335	0.135	19.527
800	1073	-1.155	0.741	0.047	18.344
850	1123	-1.371	1.108	-0.025	17.263
900	1173	-1.569	1.444	-0.089	16.276
950	1223	-1.751	1.750	-0.149	15.366
1000	1273	-1.921	2.032	-0.205	14.527
1050	1323	-2.050	2.291	-0.254	13.749
1100	1373	-2.223	2.530	-0.297	13.029
1150	1423	-2.356	2.756	-0.342	12.358
1200	1473	-2.485	2.958	-0.381	11.733

第 3 表は $\log K_{PA}$, $\log K_{PB}$, $\log K_{PC}$ の値で夫々次式によつて計算したものである。

$$\log K_{PA} = \frac{3.798}{T} - 3.958 \log T - 1.039 \cdot 10^{-3} T + 2.667 \cdot 10^{-7} T^2 - 4.795 \cdot 10^{-11} T^3 + 7.04$$

$$\log K_{PB} = \frac{-8.742}{T} + 3.731 \log T - 2.248 \cdot 10^{-3} T + 4.76 \cdot 10^{-7} T^2 - 4.795 \cdot 10^{-11} T^3 - 0.496$$

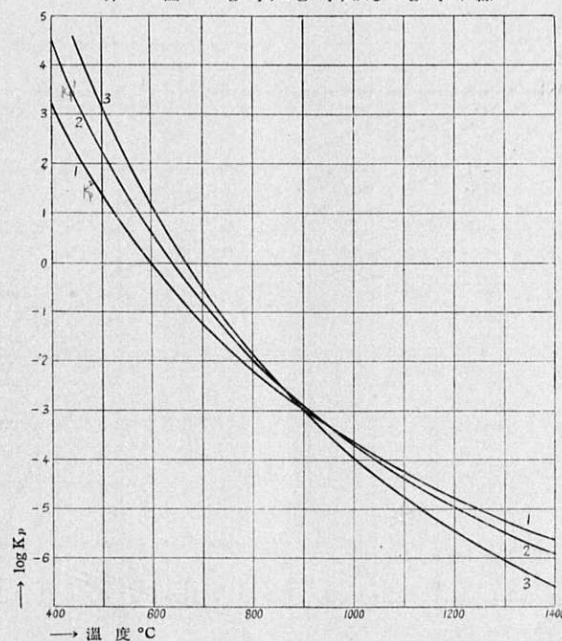
$$\log K_{PC} = \frac{-9.360}{4.571 T} - \frac{1}{2} \log T + \frac{1}{4.571} \int \frac{dT}{T^2} \left[R \frac{5000}{T} + 2R \frac{900}{T} + 2R \frac{3500}{T} - R \frac{3100}{T} - R \frac{2300}{T} - 2R \frac{5800}{T} \right] dT - 0.789$$

第 1 圖は $\log K_p^1$, $\log K_p^2$ と温度との關係を圖示したものであつて $\log K_p^1$ は 2 曲線 $\log K_p^2$ は 1 曲線にて示し低温に於ては第二反應が行はれ 900°C 以上の高温では第一反應が行はれ易いことを示してゐる。

本反應に於ては水蒸氣量の多少が著しく反應を左右する。

今 100 容のメタンが n -100 容の水蒸氣と作用して第一反應を行ふ時變化せるメタンを x

第 1 圖 $\log K_p^1$, $\log K_p^2$, 及び $\log K_p^3$ 曲線



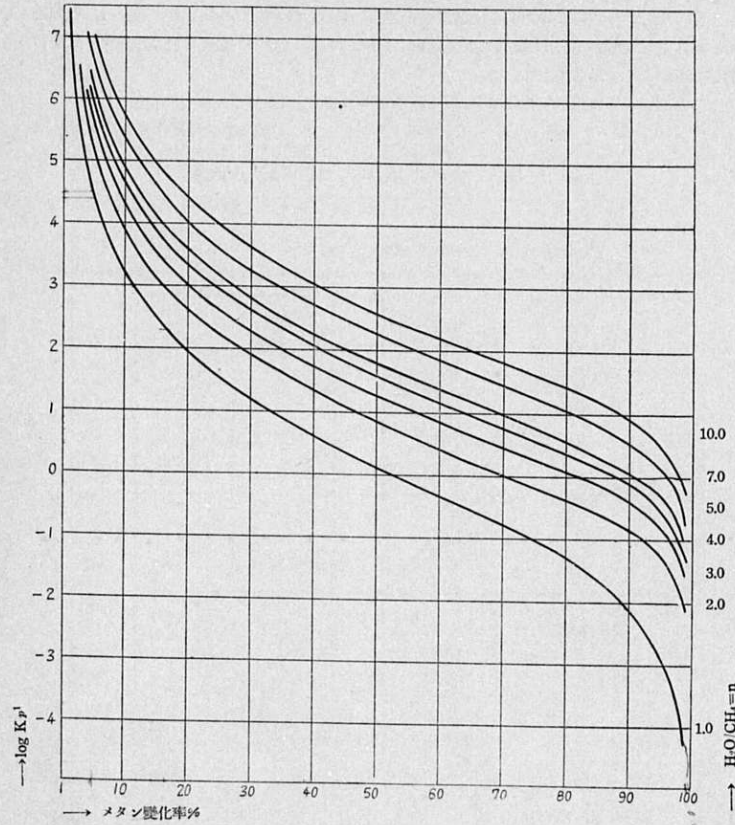
とすれば生成瓦斯の成分はメタン $100-x$, 水蒸気 $n \cdot 100-x$, 一酸化炭素 x , 水素 $3x$ より成る。

即 K_p^1 を計算すれば次の如くなる。

$$K_p^1 = \frac{(100-x)(n \cdot 100-x)[100(n+1)+2x]^2}{27x^3}$$

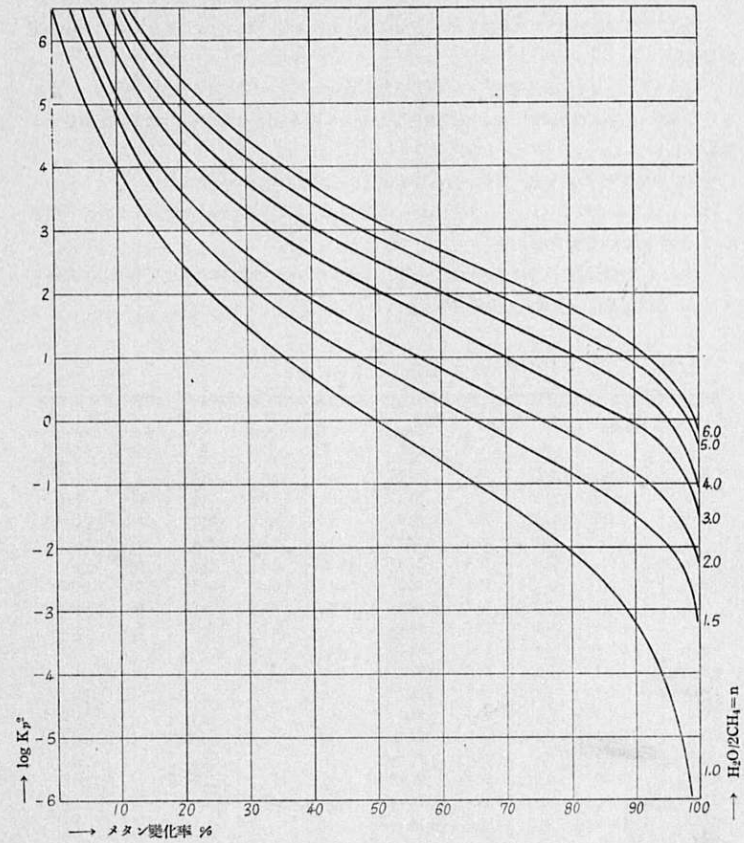
$$\log K_p^1 = \log(100-x) + \log(n \cdot 100-x) + 2 \log[(n+1)+2x] - 4 \log x - 1.43$$

第 2 圖 水蒸気量— $\log K_p^1$ —メタン變化率



又 100 容のメタンと $2n \cdot 100$ 容の水蒸気を用ひて第二反応を行ひ變化せるメタンの量を x とすれば生成瓦斯の成分は メタン $100-x$; 水蒸気 $2(n \cdot 100-x)$, 炭酸瓦斯 x , 水素 $4x$ である。即 K_p^2 は次の如くである。

第 3 圖 水蒸気量— $\log K_p^2$ —メタン變化率



$$K_p^2 = \frac{(100-x)(n \cdot 100-x)^2 (100(2n+1)+2x)^2}{64x^3}$$

$$\log K_p^2 = \log(100-x) + 2 \log(n \cdot 100-x) + 2 \log[100(2n+1)+2x] - 5 \log x - 1.806$$

第2図及び第3図は上式の n に適当な値を採用した時の $\log K_p^1$ 及び $\log K_p^2$ とメタンの変化率との関係を示すもので水蒸気量の増加によつて反応が進行する様子がよく分る。又第1図と併用すれば直に種々の条件に於けるメタン水蒸気反応の平衡を知ることが出来る。

例1. 理論数の三倍の水蒸気を加へて第二反応を行ふ時 70% の変化率を得るための必要温度如何。

第3図より $n=3$ の曲線と 70% 線の交点より $\log K_p^2=1.00$ なるを知り更に第1図によりて 525°C を求むれば即これが必要温度である。又第3図より 525°C に於ても水蒸気量を理論数の6倍にすれば 92.5% の変化率が得られることが分る。

例2. 800°C に於て第一反応を行ふ時の変化率及び水蒸気添加量如何。

第1図より 800°C に於ける $\log K_p^1=-1.95$ を得、更に第2図によりて $n=1$ の時 88.5% $n=2$ の時 99.0% の変化率を得。

第4, 5表は理論量及び過量の水蒸気を用ひて兩反応を行ひたる時の生成瓦斯中の未分解メタン% と温度及び $\log K_p$ との関係求めたものである。

第4表 $\log K_p^1$

°C	$\log K_p^1$	生成瓦斯成分 $n=1$			残 留 メ タ ン %				
		CH ₄	CO	H ₂	$n=2$	3	4	5	7
400	4.520	85.2	3.7	11.1	78.4	74.8	68.8	64.8	57.6
450	3.315	71.2	7.2	21.6	62.0	56.0	50.0	44.8	38.0
500	2.316	56.4	10.9	32.7	45.2	38.0	32.0	28.4	20.8
550	1.391	40.4	14.9	44.7	28.4	22.4	22.8	17.6	8.8
600	0.568	27.6	18.1	54.3	16.4	11.6	8.0	6.0	3.2
650	-0.107	15.6	21.1	63.3	9.4	4.4	2.8	2.0	0.8
700	-0.827	9.2	22.7	68.1	2.8	1.2	0.8	0.4	0.4
750	-1.423	5.2	23.7	71.1	1.2	0.4	0.08	0.04	0.04
800	-1.967	3.2	24.2	72.6	0.4	0.08			
850	-2.459	2.0	24.5	73.5	0.08				
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					
1200	-4.985	0.00	25.0	75.0					

第5表 $\log K_p^2$

°C	$\log K_p^2$	生成瓦斯成分 $n=1$			残 留 メ タ ン %				
		CH ₄	CO ₂	H ₂	$n=1.5$	2	3	4	5
400	3.243	54.5	9.1	36.4	46.5	40.0	31.5	25.5	21.0
450	2.231	39.0	12.2	48.8	33.0	26.5	19.0	14.0	10.5
500	1.410	31.5	13.7	54.8	23.0	17.5	11.0	7.0	4.5
550	0.633	23.0	15.4	61.6	15.0	10.0	5.5	3.0	1.5
600	-0.057	16.0	16.8	67.2	10.0	6.0	2.5	1.0	0.35
650	-0.681	11.5	17.7	70.8	6.0	2.5	0.5	0.25	0.05
700	-1.237	8.0	18.4	73.6	3.0	1.0	0.25	0.05	
750	-1.747	6.0	18.8	75.2	1.5	0.35	0.05		
800	-2.204	4.0	19.2	76.8	0.5	0.05			
850	-2.629	3.0	19.4	77.6	0.25				
900	-3.016	2.5	19.5	78.0	0.05				
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					
1200	-4.806	0.25	19.95	79.80					

第6表 $\log K_p^3$

°C	$\log K_p^3$	生 成 瓦 斯 成 分 %			
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂
400	5.727	47.4	47.4	2.6	2.6
450	4.429	44.7	44.7	5.3	5.3
500	3.180	40.1	40.1	9.9	9.9
550	2.076	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	34.4	34.4
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	46.2	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
1200	-5.444	0.0	0.0	50.0	50.0

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

$$K_p^3 = \frac{p^2 \text{CH}_4 \cdot p \text{CO}_2}{p^2 \text{CO} \cdot p^2 \text{H}_2} \quad \text{とす}$$

今 K_{pA}/K_{pB} なる値を計算すれば

$$\frac{K_{pA}}{K_{pB}} = \frac{p^2 \text{CH}_4 \cdot p \text{CO}_2}{p^2 \text{H}_2 \cdot p^2 \text{CO}} = K_p^3 \quad \text{を得}$$

即 $\log K_p^3 = \log K_{pA} - \log K_{pB}$

第 6 表はこの値並びに生成瓦斯の成分を表示せるものである。

$\log K_p^3$ 曲線は第 1 圖の 3 曲線にて示さる。

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

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

又 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 反応に於て

$$K_{pD} = \frac{p^2 \text{H}_2\text{O}}{p^2 \text{H}_2 \cdot p \text{O}_2} \quad \text{とし}$$

$(K_p^4)^2/K_{pD}$ なる値を考ふれば

$$(K_p^4)^2/K_{pD} = \frac{p^4 \text{CH}_4 \cdot p^2 \text{H}_2\text{O}}{p^4 \text{H}_2 \cdot p^2 \text{CO}} \cdot \frac{p^2 \text{H}_2 \cdot p \text{O}_2}{p^2 \text{H}_2\text{O}} = \frac{p^2 \text{CH}_4 \cdot p \text{O}_2}{p^4 \text{H}_2 \cdot p^2 \text{CO}} = K_p^4$$

$$\log K_p^4 = 2 \log K_p^3 - \log K_{pD}$$

こゝに $\log K_{pD}$ は次式にて表はされる

$$\log K_{pD} = 25119/T - 0.95 \log T - 0.72 \cdot 10^{-3} T + 1.62 \cdot 10^{-7} T^2 - 1.601$$

この値は第 3 表 $\log K_{pD}$ 項にかゝけた。

第 7 表は $\log K_p^4$ 及び生成瓦斯の成分を表示せるものである。

第 7 表 $\log K_p^4$ の値

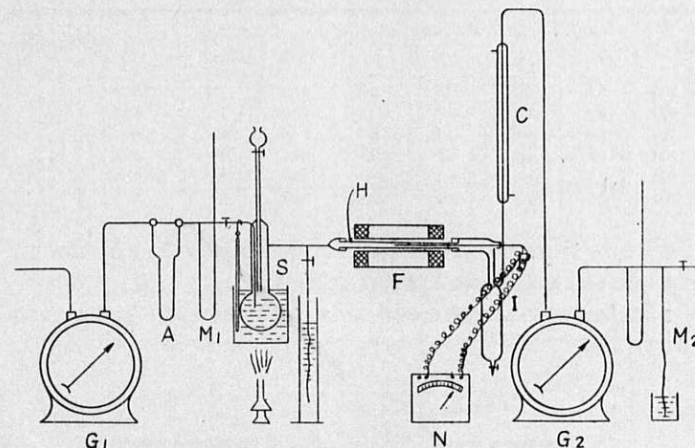
°C	$\log K_p^4$	°C	$\log K_p^4$	°C	$\log K_p^4$
400	-23.583	700	-22.482	1000	-21.961
450	-23.359	750	-22.373	1050	-21.867
500	-23.058	800	-22.278	1100	-21.821
550	-22.885	850	-22.181	1150	-21.760
600	-22.737	900	-22.102	1200	-21.703
650	-22.483	950	-22.020		

3. 実験装置竝に実験方法

本実験に使用した装置は略第 4 圖に示した如く原料瓦斯は計量器 G で計量され流速計 A, 壓力計 M₁ を經て水蒸気發生器 S で適量の水蒸気を伸び、反應爐 F に入り觸媒を充填した反應管 (内徑 25 mm 長さ 650 mm の石英管) H 中で反應し過剰の水分を冷却器 C によつて凝縮され再び瓦斯計量器 G₂ で計量されて分析される。

水蒸気量は水蒸気發生装置 S の油浴の温度を調節し又 I に凝縮する水量を計つて調整する。

第 4 圖 反應装置器圖



觸媒は種々の方法で作つたがその一例を次にあげる、即ち硝酸ニッケル或は他の金屬の硝酸鹽の溶液を攪體に吸乾乾燥せしめ 500°C で煏焼し 300°C で水素還元して使用した。ニッケルと添加した酸化金屬との割合は例へば

$$\text{Ni} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \text{ 瓦原子} : 0.02 \text{ 瓦分子で示した。}$$

使用した原料瓦斯は臺灣新竹州錦水産のもので含有揮發油分を除去した残りの乾性瓦斯で日本石油会社が新竹市内に配給してゐるものであり、その成分は大約次の如きものである。

CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C _n H _m	H ₂	CO	空氣
95.2	1.9	1.6	0.3	0.0	0.0	1.0

瓦斯分析は通常のヘンセル法を用ひた。

4. 実験結果

(I) メタンの水蒸気による分解

(1) 觸媒の影響

メタンと水蒸気との反応を觸媒を用ひないで實驗した結果を第 5 表に示した。生成瓦斯は少量の酸素窒素を含有してゐるがこれ等は表示しない。

第 8 表
瓦斯流速 5 立/時 $\frac{H_2O}{CH_4} = 10$ 實驗番號 59 觸媒なし

反應温度	生成瓦斯成分					メタン 分解率 ¹⁾	$\frac{CO_2}{CO+CO_2} \times 100$	容積増加
	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄			
500	1.2	0.5	0.2	0.0	97.9	1.4	85.6	1.1
600	1.2	0.4	0.3	0.0	97.8	1.5	80.0	1.1
700	1.2	0.5	0.6	0.0	97.6	1.8	66.7	1.1
800	1.4	0.3	3.0	14.9	80.4	5.2	31.8	1.2
900	2.2	0.2	6.2	27.7	63.7	11.6	26.2	1.4
1000	4.6	0.2	8.8	47.5	38.7	25.7	34.3	1.5

第 8 表に示した實驗結果の如く觸媒を使用しない時は分解は 800°C より起り 1,000°C に於て稍々進行した。第 5 圖の曲線 A はこれを示したものである。

この際反應管の内壁には遊離炭素が附着し、メタンの水蒸気分解と同時に熱分解も起つた事を示してゐる。

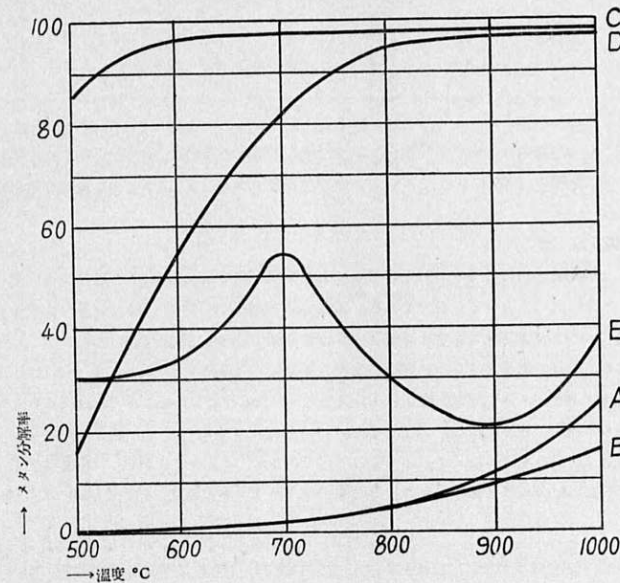
第 9 表
瓦斯流速 5 立/時 $\frac{H_2O}{CH_4} = 2$ 實驗番號 105 觸媒なし

反應温度	生成瓦斯成分					メタン 分解率
	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	
800	1.6	3.4	1.4	9.2	83.2	3.5
900	1.8	1.9	5.8	23.2	63.5	10.6
1000	2.0	0.4	8.7	32.2	56.6	15.9
1100	2.8	1.6	8.5	61.3	29.1	38.8
1200	5.0	1.1	11.5	69.6	12.4	57.1

1) メタン分解率
 $\frac{CO_2+CO}{CO_2+CO+CH_4}$

水蒸気量を減少すればこの傾向は益々甚しくなり、メタンの分解率は低下し遊離炭素の析出が増加する。第 5 圖の曲線 B 並びに第 9 表はその結果であるが觸媒を使用しない時は 1200°C に於ても尙且相當量の未分解メタンが残つてゐる。又觸媒を用ひない時は常に若干量の不飽和炭化水素が檢出されるが觸媒を使用すればこれは全く消失する。

第 5 圖 メタン分解率



即ち觸媒の使用は本反應に必要不可欠であることが明かである。

第 5 圖はこれ等の比較を一層明かに圖示したものである。C は Ni-Kaolin (第 10 表) を使用し、E は Ni のみ (第 14 表) A は觸媒を使用しなかつた時の (第 8 表) 曲線である。D は Ni-Kaolin を用ひ水蒸気量を減じた時 (第 13 表) B は觸媒を使用せず水蒸気量を減じた時 (第 9 表) の分解率曲線である。

カオリンを擔體とした還元ニッケル觸媒は一層よく反應を促進する。第 10 表はその實驗結果を示したものである。

第 10 表

瓦斯流速 5 立/時 $\frac{H_2O}{CH_4}=10$ 実験番號 67 觸媒番號 57 觸媒 Ni-Kaolin

反應温度	生成瓦斯成分				メタン 分解率	$\frac{CO_2}{CO+CO_2} \times 100$	容積増加
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄			
500	18.6	1.4	76.4	3.4	85.4	93.1	3.5
600	18.6	3.0	77.6	0.7	96.4	86.1	4.4
700	18.2	3.2	77.1	0.5	97.7	85.0	4.3
800	17.2	4.4	76.1	0.5	97.7	79.6	4.3
900	16.8	5.4	77.3	0.4	98.2	75.6	4.4
1000	16.0	5.0	78.2	0.6	97.2	76.1	4.2

觸媒なしの時はメタン水蒸気反応は低温では殆んど進行しないが、觸媒が存在すれば 500°C で既にメタン分解率は 85.4 を示し 600°C 以上では残留メタン 1% 以下となり良好な結果を示した。

2. 水蒸気量

メタン水蒸気反応に於て水蒸気量の増減により生成瓦斯中の炭酸瓦斯、一酸化炭素の量に變化あることは反應式によつても明かである。即ち水蒸気量の多い時は一酸化炭素の生成を抑制して炭酸ガスの生成量を増大させ且残留メタンの量を減少させることが出来る。

メタン水蒸気比がメタンの分解率及生成瓦斯の組成に及ぼす影響を明かにするため反應温度 600°C に於て行つた實驗結果は第 11 表及第 12 表の如くである。第 11 表はメタンの速度を一定し水蒸気量を變化し、第 12 表はメタンの速度を變化させて實驗を行つたものである。即ち第 11 表の場合にはメタンの流速は一定であるが(メタン+水蒸気)の速度は次第に増加し第 12 表の場合にはメタンの流速は變化するが(メタン+水蒸気)の流速は略一定である。

第 11 表

瓦斯流速 5 立/時 実験番號 49 觸媒番號 39 觸媒 Ni-Al₂O₃-陶器片

$\frac{H_2O}{CH_4}$	生成瓦斯成分				メタン 分解率	$\frac{CO_2}{CO+CO_2} \times 100$	容積増加
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄			
17.5	19.8	1.0	79.1	0.0	100.0	95.1	4.1
10.5	19.2	1.8	78.9	0.0	100.0	91.5	4.2
7.5	18.5	3.2	77.8	0.5	96.5	85.2	4.9
5.1	17.2	5.0	76.9	0.9	96.1	77.5	4.2
3.25	16.6	5.5	75.7	2.2	91.0	75.0	4.2
2.0	12.3	7.0	69.0	11.7	62.2	63.7	3.3
0.5	2.0	1.8	48.4	47.7	7.4	52.6	1.0

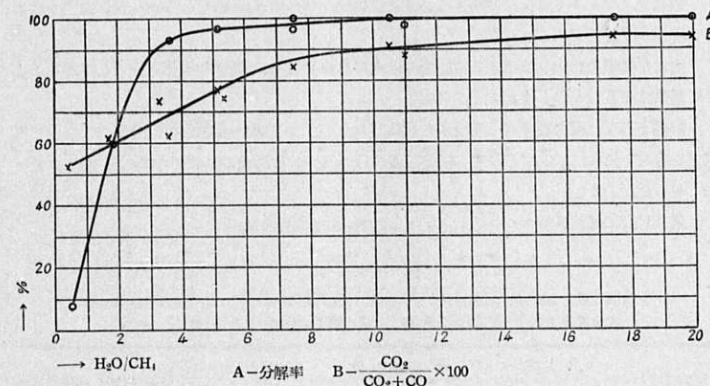
第 12 表

実験番號 47 觸媒番號 39 觸媒 Ni-Al₂O₃-陶器片

メタン 流速 (立/時)	$\frac{H_2O}{CH_4}$	生成瓦斯成分				メタン 分解率	$\frac{CO_2}{CO+CO_2} \times 100$	容積増加
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄			
2.0	20.0	19.2	1.4	79.3	0.0	100.0	93.2	5.0
3.6	11.0	19.3	2.4	77.8	0.5	97.7	89.0	5.0
5.0	7.5	18.7	2.6	78.6	0.0	100.0	87.7	4.5
6.6	5.3	16.2	5.3	77.8	0.7	96.9	75.3	4.7
1.1	3.6	14.3	8.2	75.9	1.4	94.0	63.5	4.4

第 6 圖は第 11. 12 表より得たメタンと水蒸気の混合比とメタン分解率の關係を圖示したものである。水蒸気量の多い程メタンの分解率はよく $\frac{H_2O}{CH_4}$ の比が 7 以上に於てはメタンは殆んど残留しない。

第 6 圖 水蒸気量の影響



$\frac{CO_2}{CO_2+CO} \times 100$ は水蒸気量を減少すると次第に少くなる。即ち炭酸ガスと一酸化炭素との割合の變化がよく現れる。

水蒸気量の多い程反應は第二反應に移行するためである。

第 13 表は第 10 表と同様に Ni-Kaolin 觸媒を使用してメタン-水蒸気反應を行つた結果である第 10 表に於ては $H_2O/CH_4=10$ であるが第 13 表に於ては $H_2O/CH_4=2.5$ である。

即第 13 表は第 10 表に比して分解率は低下し又一酸化炭素が著しく増加しよく上述の諸事實を明かに示してゐる。

第 13 表

瓦斯流速 5 立/時 H₂O/CH₄=2.5 實驗番號 102, 103 觸媒番號 47 觸媒 Ni-Kaolin

反應溫度	生成瓦斯成分				メタン分解率	CO CO+CO ₂ × 100
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄		
500	6.2	3.8	37.1	52.8	15.9	62.6
600	8.2	10.7	65.0	15.6	55.0	43.7
700	5.3	17.2	71.8	4.9	82.1	23.5
800	4.0	19.5	74.5	1.3	94.8	17.0
900	3.6	20.1	74.8	1.1	95.6	15.2
1000	2.2	22.7	74.3	0.4	98.6	8.8

3. 擔體及助劑

觸媒はニッケルを單獨に使用するより之に助劑を加へた方が有效であるが、更に擔體を併用する時は一層優秀である。

適當な擔體及助劑を使用する時は觸媒の成形を容易にし、不純物の影響を少くし半融を防止して耐熱性に富むものとする事が出来る。

擔體としては耐火性を有し充分多孔性に富むものがよく、尙一定温度で充分焼いてないと觸媒は長時間の操作に不安定となる。假機温度の餘り高いのは擔體の多孔性を損じて活性を低下せしめる憂がある。

第 14 表は還元ニッケルを單獨に使用した場合の實驗結果を示す。

第 14 表

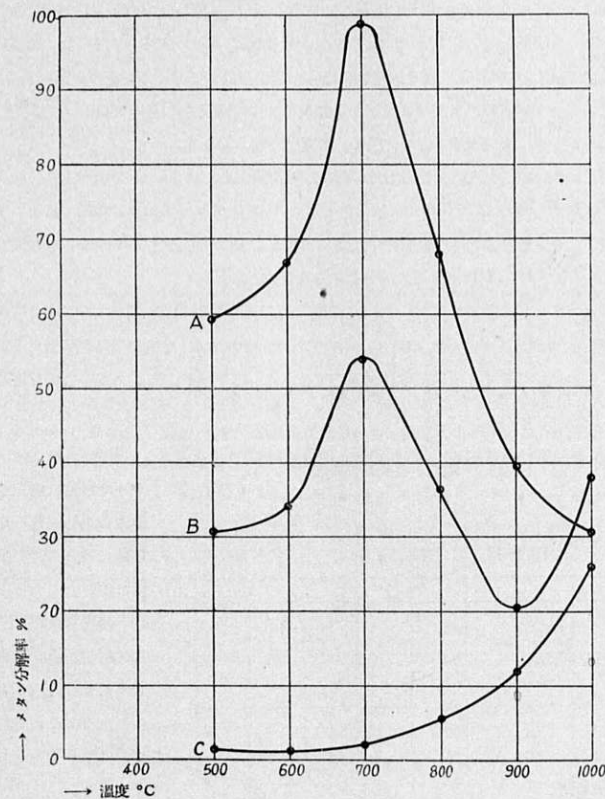
煏燒溫度 500°C 還元溫度 300°C 瓦斯流速 5 立/時 H₂O/CH₄=10
實驗番號 23 觸媒番號 16 觸媒=酸化ニッケル 20 瓦

反應溫度	生成瓦斯成分				メタン分解率	CO ₂ CO+CO ₂ × 100	容積増加
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄			
500	14.0	0.8	51.0	34.2	30.2	94.6	1.9
600	13.5	0.6	58.4	27.4	33.9	95.6	2.3
700	16.5	1.4	66.4	15.3	54.0	92.1	2.4
800	11.4	3.8	57.0	26.8	28.4	79.9	1.8
900	8.8	3.0	41.1	46.7	20.2	74.5	1.5
1000	10.7	5.4	57.6	26.1	38.3	66.3	2.5

酸化ニッケルは硝酸ニッケルより製し還元は 300°C 2 時間で 10 立の水素を通した。

觸媒なしのメタン水蒸気反応は低温に於て殆んど進行しないが (第 8, 9 表参照) 還元ニッケルの存在により反応は著しく増進され 500°C に於て既にメタン分解率は 30.2, 600°C で 33.9 700°C で 54.0 と温度と共に上昇するが 800°C に至れば分解率は減少して 28.4 を示し 900°C に至つては 20.2 まで低下したが 1000°C 以上に於ては再び反應の進行を見た。

第 7 圖 觸媒の活性曲線



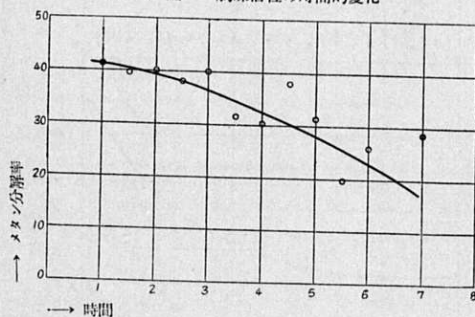
この反応結果は一見甚だ不規則であるが審に検討すれば自ら據つて来る所が明かである。即ち温度の上昇とともに相反する二つの現象が結合したものである。一は反応自體と温度の関係で温度の上昇とともにメタン分解率は上昇する。他は觸媒の活性の變化に基因するものである。温度の上昇とともに觸媒の活性は大となり分解率は増加するが有る點に至れば急激に活性を失ひ従つて分解率は急に低下する。更に温度が上昇すれば觸媒の活性は最低値に留り温度の影響に依り分解率は再び徐々に上昇する。第 7 圖はこの關係を圖示したものである。B 曲線は第 14 表に示したニッケル觸媒を用ひた實驗によつて得られた反應曲線であり、C 曲線は第 8 表に示した觸媒を使用しない時の反應曲線である。A 曲線は B、C 曲線より得られた觸媒の活性曲線で觸媒の活性が 700°C に於て最高點に達した後急激に低下することを明かに示してゐる。

還元ニッケルの活性の急激なる低下は半熔融による活性表面の減少に基因するものと考へ、これを確めるために次の實驗を行つたがよく事實と一致してゐる。

透明石英管に觸媒を入れて使用しその變化狀況を觀察した。300°C で還元したニッケルは黒色粉末状を呈し 500°C で使用中に灰黒色となり 600°C に到りて徐々に凝結を始め、灰黒色の粒狀體となり金屬光澤を持つ微少粒子が認められる。更に温度が上昇すればこの状態は益々甚しくなり 1000°C に至れば金屬光澤を有する塊狀體となる。

又還元ニッケルは温度のみならず一定温度に於て使用する時は時間とともに活性を減少する。第 15 表は還元ニッケルを 600°C に於て用ひた時のメタン分解率の時間的變化を示すものである。時間の経過とともに活性は減少して、メタンの分解率は低下する。この状態は第 8 圖によく現れてゐる。

第 8 圖 觸媒活性の時間的變化



上述の如く還元ニッケルを單獨に使用すれば温度の上昇及使用時間の経過に依り活性の低下を免れ難い。

適当な助剤及擔體の添加は觸媒の半熔融を防止し活性を持続する上に甚だ重要なことである。これは第 5 圖をみれば明かである。

第 15 表

瓦斯流速 5 立/時 H₂O/CH₄=10 實驗番號 23 觸媒番號 16
 煏燒温度 500°C 還元温度 300°C 反應温度 600°C 觸媒=酸化ニッケル 20 瓦

経過時間(時)	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
1	15.0	1.2	60.8	22.6	41.7
1.5	15.0	1.0	59.5	24.3	39.7
2	14.4	1.0	56.2	28.0	39.9
2.5	14.8	1.0	58.3	25.7	38.1
3	14.8	1.1	60.0	23.9	40.0
3.5	13.8	1.0	52.6	32.4	31.4
4	12.5	1.0	55.2	31.0	30.3
4.5	12.6	0.8	51.2	35.0	37.7
5	13.1	1.0	54.9	30.9	31.3
5.5	11.0	0.8	39.9	48.1	19.7
6	11.8	1.1	49.4	37.3	25.7
7	12.6	1.0	51.7	34.5	28.3

第 16 表より第 19 表までは各種の擔體を用ひた時の實驗結果を示す。耐火煉瓦は他のものより活性悪く輕石、陶器片、カオリンは何れも良好なる結果を示した。これ等の觸媒を反應温度 600°C 前後に於て使用する場合を考察するに輕石は耐熱性、耐久性に乏しく工業的には使用され難い。

耐火煉瓦は耐熱性は良いが多孔性に乏しく、従つて活性悪くこれを長時間使用する時は反應中活性に變化がある。陶器片に於ては多孔性に富み且耐熱性のものではあるが持続性がない(第 39 表)。これ等の原因は詳かでないが、耐火煉瓦、陶器片、輕石の如きものはその性質が區々であるから一概に云ふことは出来ない。

カオリンは耐熱性もありその活性は優秀で持続性に於ては最も傑出してゐる。

本實驗では使用觸媒のニッケル濃度はすべて擔體の 10% として何れも煏燒温度は 500°C 還元温度 300°C とした。

第 16 表 輕石

瓦斯流速 5 立/時 H₂O/CH₄=7 實驗番號 19 觸媒番號 10 觸媒 Ni-Al₂O₃-輕石

反應温度	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
500	18.2	3.1	75.9	1.7	92.6
600	18.0	4.0	76.9	1.0	95.6
700	17.1	4.5	78.0	0.0	100.0

第 17 表 耐火煉瓦

瓦斯流速 5 立/時 $H_2O/CH_4=10$ 実験番號 38 觸媒番號 30 觸媒 $Ni-Al_2O_3$ -耐火煉瓦

反應溫度	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
500	19.2	0.9	76.4	3.4	85.5
600	17.6	3.1	76.5	2.3	90.0
700	18.6	2.6	77.8	0.9	95.8

第 18 表 陶器片

瓦斯流速 5 立/時 $H_2O/CH_4=10$ 実験番號 43 觸媒番號 37 觸媒 $Ni-Al_2O_3$ -陶器片

反應溫度	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
500	19.4	1.8	76.7	1.6	93.0
600	18.2	3.1	77.5	0.9	95.9
700	19.2	3.0	77.3	0.3	98.6

第 19 表 カホリン

瓦斯流速 5 立/時 $H_2O/CH_4=10$ 実験番號 57 觸媒番號 58 觸媒 Kaolin-Ni-Al₂O₃

反應溫度	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
500	19.2	1.2	78.5	1.0	96.2
600	19.6	2.2	77.2	0.6	97.3
700	18.2	2.8	78.3	0.3	98.5

4. アルカリを添加せる觸媒

ニッケル-アルミナ-炭酸加里系觸媒はアルカリを添加しない觸媒に比してより優秀であると報告されてゐるが、著者等はこの點を確めるために過剰の水蒸気を用ひアルカリを添加せる觸媒について實驗したが第 20 表の如き結果を得た。ニッケルの濃度は何れも擔體の 10% とした。

第 20 表に示す如く著者等の實驗に於てはニッケル-アルミナ-炭酸加里觸媒はニッケル-アルミナ觸媒と比較して大差なく、アルカリの添加が特に良好であると認め得るが如き結果

第 20 表

瓦斯流速 5 立/時 $H_2O/CH_4=7$ 煏成溫度 500°C 還元溫度 300°C

實驗番號	觸媒番號	觸媒成分			反應溫度	生成瓦斯成分				メタン分解率
		成分	擔體	量		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
4	3	Ni	耐火煉瓦	45g	500	17.7	2.5	65.6	14.0	57.3
"	"				600	17.6	2.0	70.6	9.7	64.9
"	"				700	16.9	3.5	69.2	10.4	66.2
1	1	Ni-K ₂ CO ₃	耐火煉瓦	45g	500	16.2	1.2	65.4	17.2	50.1
"	"	1:0.001 モル			600	16.1	4.4	70.0	9.5	68.2
"	"				700	14.1	5.8	67.2	12.9	60.7
25	17	Ni-Al ₂ O ₃	耐火煉瓦 (<small>Si はその ニは</small>)	45g	500	19.8	1.3	72.7	6.1	77.8
"	"	1:0.05 モル			600	18.1	2.4	74.7	4.8	81.0
2	2	Ni-Al ₂ O ₃ -K ₂ CO ₃	耐火煉瓦	45g	500	18.9	3.0	71.2	6.8	76.3
"	"	1:0.1:0.01 モル			600	17.4	3.2	74.2	4.8	81.0
"	"				700	17.0	4.3	76.7	2.0	91.4
"	"				800	17.7	3.6	75.7	3.0	87.6
"	"				900	16.9	4.9	75.5	2.5	89.7
"	"				1000	14.8	7.3	75.6	2.2	91.7
19	10	Ni-Al ₂ O ₃	軽石	18g	500	18.1	3.1	76.9	1.7	92.4
"	"	1:0.1 モル			600	17.9	4.0	77.1	1.0	95.4
"	"				700	17.2	4.5	78.3	0.0	100.0
7	4	Ni; Al ₂ O ₃ ; K ₂ CO ₃	軽石	18g	500	18.8	2.1	74.2	4.7	81.5
"	"	1:0.1:0.01 モル			600	18.8	2.4	77.8	0.9	95.9
"	"				700	18.8	2.6	77.4	0.8	96.3
"	"				800	18.4	3.2	77.5	0.5	97.8
"	"				900	17.1	3.6	78.5	0.6	96.3
"	"				1000	16.4	5.4	76.6	1.2	94.8

を示さなかつた。むしろこの程度のアルカリの混入は活性に影響ないものと考へられる。然し觸媒の持続性に對しては後述する様にアルカリの添加は悪影響があると認められる。著者等の實驗に於てはアルカリを添加したものは使用時間三十時間前後でその活性の低下が著しい。

5. ニッケル觸媒に對するアルミナ添加量

メタン水蒸気反應に於て觸媒の作用は同一の助觸媒を使用した時、その添加量により影響せられることは既に知られてゐる。

ニッケル-アルミナ系觸媒を使用しニッケルに對するアルミナの添加量を種々變更し、反應を行つた結果は第 21, 22, 23 表に示した。第 9 圖はニッケル 1 瓦原子に加へられたアルミナ

瓦分子数とメタン分解率との関係を示す曲線である。この実験範囲内に於ては Al_2O_3/Ni 0.025 モルの場合分解率が最も良好である。

瓦斯流速 5 立/時 $H_2O/CH_4=7$ 觸媒量 30 瓦 煏焼温度は $500^\circ C, 600^\circ C, 700^\circ C$ で還元温度は $300^\circ C$ である。

第 21 表

瓦斯流速 5 立/時 $H_2O/CH_4=7$ 反応温度 $500^\circ C$ 煏焼温度 $500^\circ C$
還元温度 $300^\circ C$ 觸媒 $\left\{ \begin{array}{l} Ni=2 \text{ 瓦} \\ \text{耐火煉瓦 } 30 \text{ 瓦} \end{array} \right.$

実験番號	觸媒番號	觸媒 $Ni:Al_2O_3$ モル	生成瓦斯成分				メタン分解率
			CO_2	CO	H_2	CH_4	
41	32	1:0.500	17.2	1.4	68.1	12.8	61.2
36	28	1:0.250	16.7	2.1	71.4	9.6	65.9
35	27	1:0.100	16.6	0.8	73.5	8.8	65.9
34	26	1:0.050	17.8	1.3	71.9	8.8	68.0
38	30	1:0.025	19.2	0.9	76.4	3.4	85.5
40	33	1:0.010	17.4	1.8	72.7	8.1	70.0
37	29	1:0.005	15.8	0.8	69.7	13.4	55.0
39	31	1:0.000	17.2	1.5	69.6	11.7	61.4

第 22 表

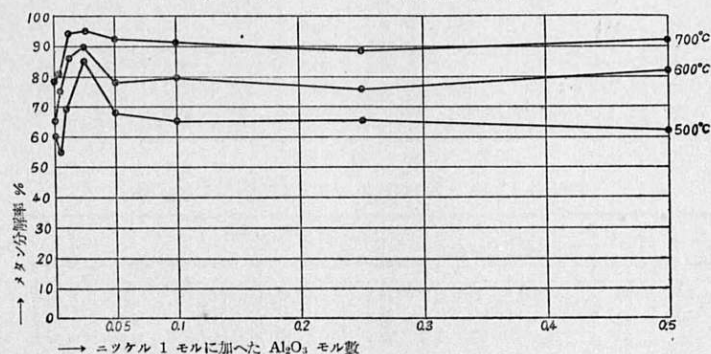
瓦斯流速 5 立/時 $H_2O/CH_4=7$ 反応温度 $600^\circ C$

実験番號	觸媒番號	觸媒 $Ni:Al_2O_3$ モル	生成瓦斯成分				メタン分解率
			CO_2	CO	H_2	CH_4	
41	32	1:0.500	18.8	1.7	74.8	4.7	81.3
36	28	1:0.250	18.6	1.4	73.6	6.4	75.7
35	27	1:0.100	18.9	1.2	74.7	5.1	79.6
34	26	1:0.050	18.7	1.6	73.9	5.7	78.0
38	30	1:0.025	17.7	3.1	76.7	2.3	90.0
40	33	1:0.010	18.9	1.8	75.8	3.3	86.3
37	29	1:0.005	18.2	1.7	73.4	6.4	75.5
39	31	1:0.000	17.6	1.8	69.6	10.7	64.4

第 23 表
瓦斯流速 5 立/時 $H_2O/CH_4=7$ 反応温度 $700^\circ C$

実験番號	觸媒番號	觸媒 $Ni:Al_2O_3$ モル	生成瓦斯成分				メタン分解率
			CO_2	CO	H_2	CH_4	
41	32	1:0.500	19.6	2.2	75.6	2.1	91.3
36	28	1:0.250	18.6	2.0	76.6	2.8	88.0
35	27	1:0.100	18.6	2.0	77.5	1.8	92.0
34	26	1:0.050	18.7	3.0	75.3	1.8	92.1
38	30	1:0.025	18.6	2.6	77.8	0.9	95.9
40	33	1:0.010	18.9	2.6	76.7	1.3	94.3
37	29	1:0.005	18.2	2.1	74.7	4.9	80.4
39	31	1:0.000	17.1	3.4	73.8	5.6	78.5

第 9 圖 アルミナ添加量の影響



6. 觸媒の濃度に依る影響

メタン水蒸気反応に於てニッケル觸媒の擔體に對する濃度には適量があるが、擔體の多孔性或はその他の性質によつて異り一概に云ふことは出来ない。W. A. Karzhavin¹³⁾ は反應温度 $1000^\circ C$ 以上の場合、耐火煉瓦を擔體とした觸媒はそのニッケル濃度は 1.5-3% が適當であると述べてゐる。

擔體に對するニッケル觸媒の最適量を決定するために擔體—陶器片及カオリンに對してニッケル觸媒の濃度を變更して實驗を行つた。實驗結果は第 24, 25 表の如くである。第 10, 11

圖は機體に対するニッケルの百分率とメタン分解率との關係を示す曲線である。ニッケルの濃度は重量%に於て7-8%以上に於ては活性頗るよくそれ以下に於ては次第に活性は低下する。ニッケルの濃度は10%以上に於ては活性度に大きな影響はなく10%前後が最適であると思はれる。

第 24 表

瓦斯流速 5 立/時 H₂O/CH₄=10 煏燒温度 500°C 還元温度 300°C 觸媒 陶器片 30 瓦
Ni: Al₂O₃=1: 0.02 モル

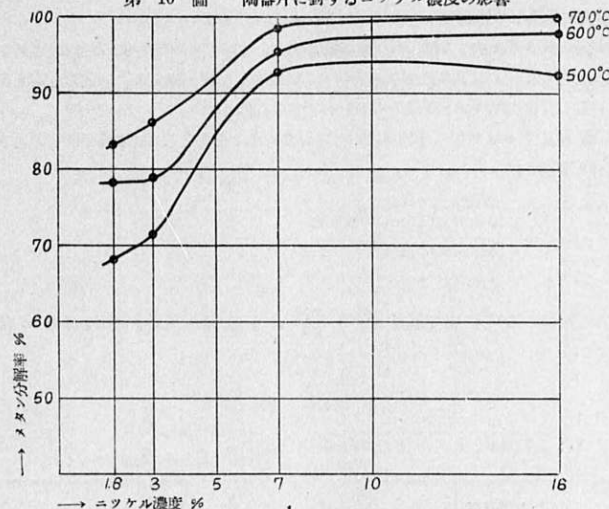
實驗番號	觸媒番號	觸 媒		反應温度	生 成 瓦 斯 成 分				メタン分解率
		Ni	濃 度		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
45	35	0.5g	1.6%	500°C	17.5	1.5	72.2	8.7	68.5
42	34	1.0	3.0	"	18.4	1.4	72.3	7.9	71.5
43	37	2.0	7.0	"	19.4	1.8	77.2	1.6	93.0
44	38	5.0	16.0	"	20.1	1.5	76.6	1.8	92.0
45	35	0.5	1.6	600	18.0	2.8	73.4	5.8	78.1
42	34	1.0	3.0	"	18.2	2.3	73.9	5.6	78.5
43	37	2.0	7.0	"	18.2	3.1	77.8	0.9	95.9
44	38	5.0	16.0	"	19.0	2.2	78.2	0.5	97.8
45	35	0.5	1.6	700	18.0	3.7	73.9	4.4	83.1
42	34	1.0	3.0	"	17.6	2.7	76.3	3.4	85.7
43	37	2.0	7.0	"	19.0	3.0	77.7	0.3	98.7
44	38	5.0	16.0	"	18.2	3.6	78.2	0.0	100.0

第 25 表

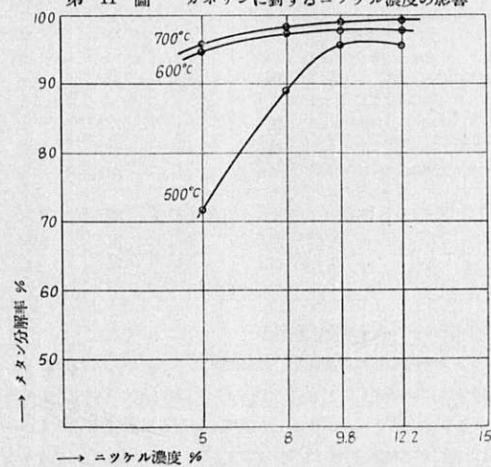
瓦斯流速 5 立/時 H₂O/CH=10 觸媒 Kaolin 30 瓦
Ni: Al₂O₃=1: 0.02 モル

實驗番號	觸媒番號	觸媒濃度	反應温度	生 成 瓦 斯 成 分				メタン分解率
				CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
54	59	5.0%	500°C	18.4	1.6	72.4	7.6	72.4
55	60	8.0	"	18.7	1.5	77.2	2.6	88.5
57	58	9.8	"	19.8	1.2	77.9	1.0	95.5
56	61	12.2	"	19.4	1.1	78.5	1.0	95.5
54	59	5.0	600	18.0	2.0	78.8	1.2	94.7
55	60	8.0	"	19.0	1.8	77.8	0.6	97.3
57	58	9.8	"	19.6	2.2	77.6	0.6	97.4
56	61	12.2	"	19.4	1.8	78.3	0.5	97.7
54	59	5.0	700	18.7	3.3	77.0	1.0	95.7
55	60	8.0	"	18.0	2.2	79.2	0.5	97.6
57	58	9.8	"	18.2	2.8	78.7	0.3	98.5
56	61	12.2	"	18.5	2.7	78.6	0.2	99.0

第 10 圖 陶器片に対するニッケル濃度の影響



第 11 圖 カホリンに対するニッケル濃度の影響



7. 触媒粒子の大きさの影響

触媒粒子の大きさは小なる粒子程反応接觸面積大となりメタンの分解は良好な結果を示すことは明かである。これは瓦斯流速反応管の大きさに關聯して考へ得る事で一定の瓦斯流速反応管の大きさに對しては或程度以上觸媒の大きさを小にする必要はない。

口径 25 耗長さ 660 耗の反応管を使用し瓦斯流速毎時 5 立とした時觸媒の粒子の大きさを次の如く分けて實驗を試みた。

直径	長さ
大	10 mm × 10 mm の圓筒形
中	3 mm × 4 mm „
小	2 mm × 3 mm „

觸媒の煨焼温度 500°C 還元温度 300°C $\frac{H_2O}{CH_4} = 10$ とした。その實驗結果は第 26 表に示した。

第 26 表

瓦斯流速 5 立/時 $H_2O/CH_4 = 10$ 觸媒 (Kaolin 30 瓦, Ni 3 瓦, $Ni:Al_2O_3 = 1:0.02$ モル)

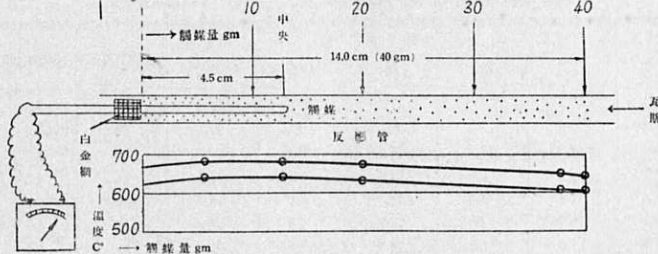
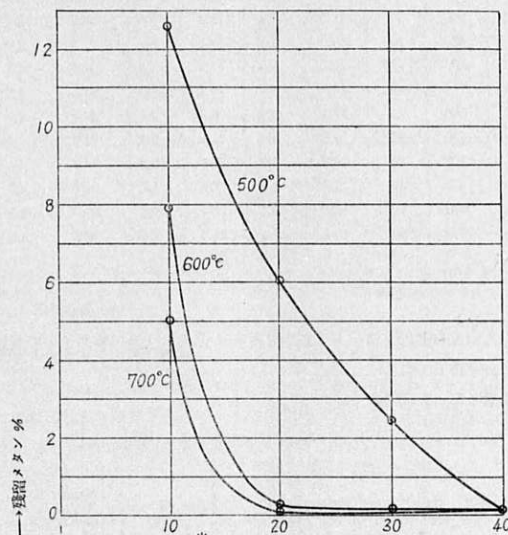
實驗番號	觸媒番號	粒子の大きさ	反應温度	生成瓦斯成分				メタン分解率
				CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
75	58'	大	500°C	18.7	1.5	73.9	5.5	75.7
74	58'	中	”	19.0	1.6	76.4	3.0	86.9
66	58	小	”	18.8	1.9	76.4	2.6	88.9
75	58'	大	600	19.1	1.9	77.4	1.4	93.8
74	58'	中	”	19.0	2.6	78.1	0.3	98.7
66	58	小	”	18.6	2.6	78.1	0.5	97.7
75	58'	大	700	17.8	2.8	78.0	1.0	95.4
74	58'	中	”	18.3	3.0	78.3	0.3	98.5
66	58	小	”	18.4	3.6	77.3	0.3	98.7

8. 觸媒量、接觸時間とメタンの分解率との關係

觸媒量に對するメタンの分解は反應管の有效熱範圍とメタン流速とに影響されるが是等を一定とした時は觸媒量が多い程望しい。然し或程度以上は如何程多く使用するも無益で適量がある。第 27 表はカオリン-ニッケル-アルミナ觸媒を使用し反應温度 500°C, 600°C, 700°C, 瓦斯流速毎時 5 立の時に於て觸媒量を 10 瓦, 20 瓦, 30 瓦, 40 瓦に變へた場合の實驗結果を

示したもので第 12 圖はこれ等の關係を曲線に現し尙觸媒量と反應管の有效熱範圍 (1 例) の關係をも併せ圖示した。600°C, 700°C に於ては残留メタンを 1% 以下とするには觸媒量 30 瓦が適當である。これは一時間の通過メタン量に對して約 100 分の一容であり、接觸時間 37 秒に相當する。

第 15 圖 觸媒量と残留メタン



温度分布

第 27 表

H₂O/CH₄=10 煏焼温度 500°C 還元温度 300°C 觸媒 (Ni: Kaolin 10%
(Ni: Al₂O₃=1:0.02 モル

実験 番 號	觸 媒 番 號	反 應 温 度	觸媒量 (瓦)	生 成 瓦 斯 成 分				メタン 分 解 率	容積増加	接觸時間 sec/c.c.
				CO ₂	CO	H ₂	CH ₄			
68	58	500	10	17.4	1.4	68.0	12.6	59.9	3.1	12.3
"	"	600	10	17.8	2.4	71.7	7.9	71.9	3.1	"
"	"	700	10	17.0	4.0	73.4	5.3	79.9	3.9	"
69	58	500	20	19.5	1.1	73.2	6.0	77.4	3.9	24.6
"	"	600	20	18.4	2.4	77.7	1.3	94.1	4.3	"
"	"	700	20	17.6	4.4	76.7	0.9	96.0	4.5	"
66	58	500	30	19.3	0.8	76.9	2.5	89.4	4.0	37.0
"	"	600	30	18.9	3.0	77.3	0.3	98.6	4.4	"
"	"	700	30	18.3	3.0	78.1	0.3	98.6	4.4	"
70	58	500	40	19.4	2.1	76.9	1.2	94.7	4.3	49.3
"	"	600	40	19.1	2.2	78.4	0.3	98.6	4.5	"
"	"	700	40	18.5	3.4	77.5	0.3	98.8	4.5	"

接觸時間 = $\frac{\text{觸媒の容積 cc.} \times 3600}{\text{メタン通過量 cc./時}}$

次に前實驗と同様な觸媒を使用して瓦斯流速を 4 立より次第に増加させ水蒸気の量を 7 倍としてメタンの分解を計った。

その實驗結果は第 28 表の如くであつた。

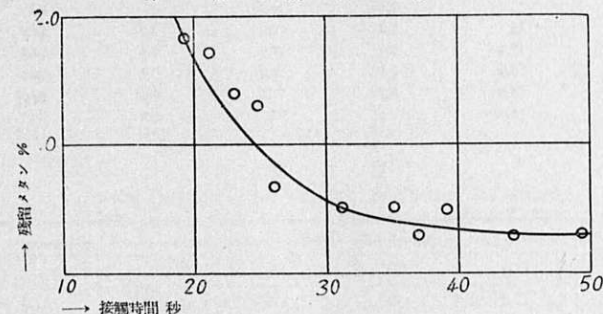
第 28 表

還元温度 600°C H₂O/CH₄=7 實驗番號 73 觸媒番號 58 觸媒 (Kaolin 30 瓦
(Ni: Al₂O₃=1:0.02 モル
(Ni=3 瓦

瓦 斯 流 速 立/時	生 成 瓦 斯 成 分				メタン 分 解 率	接觸時間 sec/c.c.	容積増加
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄			
4.2	17.5	5.0	77.1	0.3	98.8	44	5.2
4.8	18.2	3.3	77.6	0.5	97.7	39	5.0
5.3	17.8	4.1	77.4	0.5	97.7	35	4.7
6.0	17.9	3.8	77.8	0.5	97.8	31	4.6
7.2	17.4	4.4	77.3	0.7	96.9	26	4.7
8.0	18.0	3.6	76.7	1.4	93.9	23	4.6
8.9	17.8	3.5	76.5	1.7	95.6	21	4.4
9.9	17.9	3.6	76.4	1.8	96.4	19	4.4

メタンの速度 4 立/時の場合残留メタンは 0.3%, 4 立/時以下の速度では殆んどメタンは残つてゐないことが想像出来る。速度 7 立/時より残留メタンの量は少しづつ増加する。然し 7 立/時以上に於ても H₂O/CH₄ の比を少し減少せしめるならばメタン水蒸気混合ガスの速度が小となつて一酸化炭素の量は増加するけれども残留メタンの量は甚しくは増加しない。第 13 圖は残留メタンと接觸時間との關係を示すものであるが 30 秒の接觸時間で充分である。

第 13 圖 接觸時間と残留メタン



9. 觸媒の煏焼温度及還元温度の影響

一般に觸媒の活性は煏焼温度及還元温度に著しく影響される。ニッケル觸媒に於ても煏焼、還元の状態は活性に重要な關係がある。これは低温度に於けるメタン水蒸気反応に使用する觸媒に就ては爐の部分加熱の問題と關聯して重要な問題である。

第 29 表

實驗番號 83 觸媒番號 46 煏焼温度 400°C 還元温度 300°C

反 應 温 度	生 成 瓦 斯 成 分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
300	1.2	0.8	2.7	95.2	2.1
350	10.6	1.3	35.7	52.4	18.3
400	16.8	0.9	61.9	20.4	45.1
500	19.1	1.3	74.1	5.5	79.3
600	19.0	3.4	77.1	0.5	97.8
700	17.7	4.5	77.6	0.2	98.9
800	16.3	5.5	78.2	0.2	99.3
900	15.9	6.4	77.7	0.0	100.0
1000	14.8	7.2	78.0	0.0	100.0

第 30 表
 実験番号 84 觸媒番号 47 煏焼温度 500°C 還元温度 300°C

反応温度	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
350	8.5	0.8	33.7	59.9	13.4
400	11.1	1.0	40.9	46.9	20.5
500	18.4	1.4	76.8	3.0	86.9
600	18.5	2.8	78.0	0.5	97.7
700	17.8	3.8	77.3	0.5	97.8
800	16.0	5.4	77.7	0.5	97.8
900	15.9	6.1	77.4	0.5	97.8
1000	13.0	9.4	77.0	0.3	98.2

第 31 表
 実験番号 92 觸媒番号 48 煏焼温度 600°C 還元温度 300°C

反応温度	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
350	7.2	0.8	30.9	60.9	11.6
400	15.1	1.0	58.5	25.2	38.9
500	18.9	2.3	73.9	5.4	79.3
600	18.7	2.8	77.9	0.5	97.7
700	17.7	3.4	78.2	0.5	97.8
800	17.1	5.4	77.1	0.5	97.8
900	15.8	5.7	77.1	0.5	97.8
1000	15.5	6.3	78.2	0.0	100.0

第 32 表
 実験番号 87 觸媒番号 49 煏焼温度 700°C 還元温度 300°C

反応温度	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
350	2.4	1.4	6.5	89.6	4.3
400	7.6	1.0	28.4	62.8	10.7
500	18.3	1.2	69.3	11.1	63.8
600	18.2	3.0	77.0	1.4	93.8
700	18.0	3.5	77.4	0.8	96.5
800	16.4	4.8	78.1	0.5	97.7
900	16.2	5.5	77.6	0.3	98.7
1000	15.4	6.8	77.3	0.3	98.7

第 33 表
 実験番号 86 觸媒番号 50 煏焼温度 800°C 還元温度 400°C

反応温度	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
400	5.7	0.8	23.6	69.9	8.5
500	14.2	1.0	56.7	28.0	35.2
600	17.4	1.7	69.6	11.1	63.1
700	17.1	3.8	78.0	1.1	94.8
800	16.9	4.6	77.8	0.5	95.7
900	16.7	5.0	77.3	0.5	97.7
1000	14.0	8.0	77.1	0.5	97.8

[註] 800°C で煏焼せるものは 400°C 以下では還元されない。

第 34 表
 実験番号 94 觸媒番号 51 煏焼温度 900°C 還元温度 600°C

反応温度	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
600	10.5	1.0	38.4	49.9	17.6
700	16.0	2.6	73.3	7.9	70.2
800	17.4	3.7	77.1	1.4	93.8
900	15.3	7.5	76.2	0.9	96.3
1000	16.3	4.9	77.9	0.9	95.9

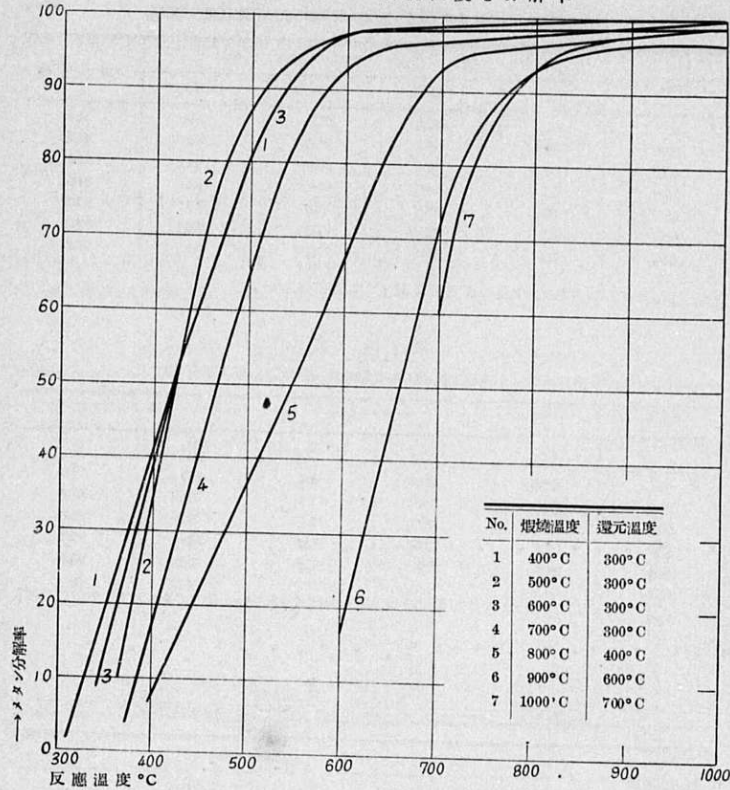
[註] 900°C にて煏焼せるものは 600°C 以下には還元されない。従つてそれ以下の温度では活性がない。

第 35 表
 実験番号 88 觸媒番号 52 煏焼温度 1000°C 還元温度 700°C

反応温度	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
700	16.3	2.5	68.3	12.7	59.7
800	16.0	5.4	76.8	1.4	93.8
900	15.6	5.5	78.0	0.5	97.6
1000	14.7	6.4	78.2	0.5	97.7

[註] 800°C, 900°C, 1000°C で煏焼せるものは夫々 400°C, 600°C, 700°C 以下では還元されない。従つて 400°C, 600°C, 700°C 以下では活性を有しない。

第 14 圖 觸媒の煨焼温度と分解率



煨焼温度は反応温度より餘り高いと活性の低下を來すものであり、還元温度は低い程よいが煨焼温度の餘り高いものは低温で還元が行はれず従つて反應は進行しない。第 29 表より第 35 表まではニッケル-カオリン系觸媒 (ニッケルはカオリンの 10%) を 30 瓦使用し夫々異つた煨焼温度と還元温度との場合に於ける實驗結果である。第 14 圖は是等の關係を明瞭に圖示したものである。 $\frac{H_2O}{CH_4}$ の比は 10 とした。

煨焼温度 400°C, 500°C, 600°C までのものはすべて 300°C で還元され 350°C で反應を始め活性も頗る良好である。煨焼温度 700°C になれば多少活性は低下する。900°C, 1000°C のものは 600°C-700°C 以上でなければ還元されない。従つて反應も低温では殆んど進行しない事が明かにされた。即ち 600°C 前後に於て反應を進行させるには觸媒は 600°C 以下で焼き 300°C で還元し還元終了後水素氣流中で徐々に温度を上げ反應温度に到り使用することが最も安定な活性の高い觸媒を得る方法である。

一度高温で煨焼した觸媒はたとへ還元しても低温度に於ける活性を失つて居る。これはニッケルが酸體の一部と結合して不活性の化合物 (硅酸鹽、アルミニ酸鹽) を作るためである。

還元しない觸媒は低温では殆んど反應しない。900°C 1000°C に到ればメタンによつて還元されるものか或はメタンの熱分解によつて生ずる水素にて還元されて活性を生じメタンの分解は進行する。第 33, 34 表はメタンによる還元反應の結果であるがこの場合にも煨焼温度の影響があらはれてゐる。

第 36 表

實驗番號 80 觸媒番號 52 觸媒 Kaolin+Ni 30 瓦 煨焼温度 1000°C 觸媒は還元せず

反應温度	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
800	1.2	0.8	2.5	95.2	2.1
900	1.8	4.4	15.6	78.2	7.4
1000	16.0	5.8	75.5	2.3	90.4
1100	15.9	5.7	77.6	0.5	96.5

第 37 表

實驗番號 81 觸媒番號 51 觸媒 Kaolin+10% Ni 30 瓦 煨焼温度 900°C 觸媒は還元せず

反應温度	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
600	1.2	1.0	2.5	95.3	2.3
700	1.2	0.8	6.9	91.1	21.6
800	1.6	1.0	6.7	90.7	26.0
900	1.6	4.0	12.4	81.9	64.0
1000	17.0	5.0	75.3	2.5	89.9

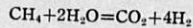
上述の實驗により觸媒はなるべく低温度に煨焼し低温で還元した方が有効である。

10. 觸媒効力の持続性

メタンより水素を工業的に製造するに就いては 反應爐觸媒等は最も重要な問題である。然し觸媒が適當でない限り工業的發展は望まれない。工業的に使用する觸媒としては次の條件を具備するものでなければならぬ。

- (1) 活性が大であること。
- (2) 工業的に製造する事容易であり價格が低廉なること。
- (3) 粉状のものは取扱難いから適當な形状と堅さを必要とすること。
- (4) 觸媒の壽命が長きこと。

(1), (2), (3) は比較的解決し易い問題であるが長時間に耐え得る觸媒を見出す事は困難で、且最も重要なことである。



なる反應は比較的低温即ち 600°C 前後で行はれ觸媒の活性極めて鋭敏で長時間の使用に際しては途中で活性を失ひ易い。著者等は長時間の使用に耐え得る觸媒を製造するため數種類の實驗を行つた。

第 38 表はニッケル-アルミナ-炭酸加里を輕石に吸着した觸媒を使用し反應温度 600°C で實驗した結果である。

觸媒の活性は 1 時間後のメタン分解率 95% 以上に達する程度のものであるが時間の経過と共に更によくなり 28 時間後は 97.5% となりその後次第に減退し 31 時間後はメタン分解率 23.2% に低下した。次で實驗を中止し温度を常温まで下け 20 時間放置した後 500°C で空氣を通して數時間焼き再び還元して實驗したが、その機能を回復するに至らなかつた。

第 38 表
實驗番號 19 觸媒番號 10 觸媒 (Ni:Al₂O₃:K₂CO₃=1:0.1:0.01 モル
瓦斯流速 5 立/時 H₂O/CH₄=7 Ni は輕石の 10%
輕石 17 瓦

経過時間	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
1	17.8	4.0	77.2	1.0	95.5
5	16.9	3.6	78.5	1.0	95.4
10	17.2	3.8	78.5	0.5	97.7
20	18.0	1.8	79.4	0.8	96.0
28	16.4	4.3	78.8	0.5	97.5
30	16.9	2.2	71.4	9.5	66.7
31	11.2	2.3	42.4	4.1	23.2

これは輕石が長時間の使用に耐えず又炭酸加里の影響によるものである同様な實驗を尙數回行つたが何れも 30 時間以上持続しない。尙耐火性に富む砂岩(主成分は珪酸)を輕石の代りとして用ひ同じく實驗したがメタン分解率は 87% 前後、殘留メタン 3% 前後に達して 30 時間附近より活性の衰退を來たした。これは明かにアルカリの影響である。

第 39 表は Ni-Al₂O₃ を陶器片に吸着した觸媒を用ひ反應温度 600°C で實驗を行つたものである。

第 39 表
實驗番號 50 觸媒番號 39 觸媒 (Ni:Al₂O₃=1:0.02 モル
瓦斯流速 5 立/時 H₂O/CH₄=10 Ni は陶器片の 10%
陶器片 30 瓦

経過時間	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
1	18.7	1.5	79.5	0.0	100.0
3	19.3	2.2	78.1	0.0	100.0
5	18.9	2.1	78.5	0.0	100.0
8	19.1	2.0	78.2	0.5	97.5
10	18.0	2.7	78.0	0.9	95.8
13	17.7	2.5	77.8	1.9	91.5
15	18.0	2.2	77.0	2.4	89.5
18	16.9	2.2	65.1	15.8	54.7

實驗開始より 1 時間後に於て觸媒の活性頗る良好でメタン分解率は 100% であるが 8 時間後には 97.5% となり以後時間の経過と共に次第に活性低下し 18 時間後には殘留メタン 15.8%, メタン分解率 54.7% の不良な結果に終つた。實驗は同様にして數回繰返し行つたが何れも 15 時間前後で活性の低下を見た。この觸媒に對して前實驗同様再生を試みたが回復するに至らなかつた。

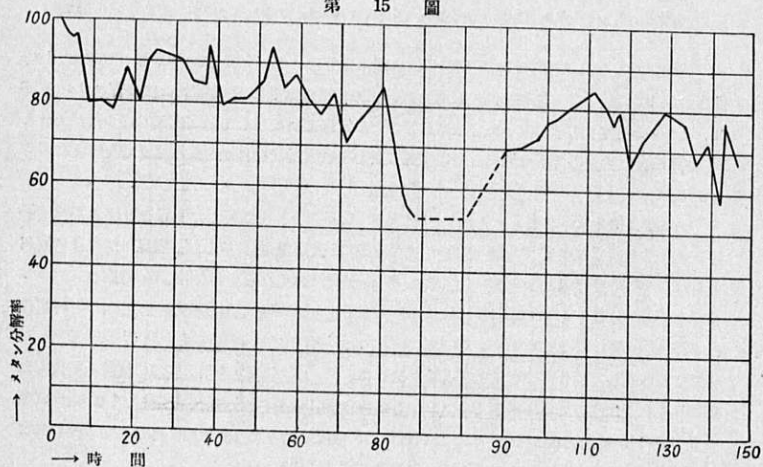
次に耐火煉瓦にニッケル-アルミナ (1 モル:0.05 モル) を吸着した觸媒を用ひ瓦斯流速毎時 5 立、反應温度 600°C で實驗を行つた結果を第 40 表第 15 圖に示した。觸媒の活性は不規則であつて 68 時間経過までメタン分解率は 80% 前後或はそれ以上となり、70 時間後にメタン分解率 70% に低下し 80 時間後には又 85% まで上り以後漸次活性の減退を示し、88 時間後は 53.7% に達して殘留メタンも 15.8% となつた。次いで 24 時間常温で放置 500°C で 10 時間空氣を通して焼き再び還元して實驗を續けた。その後引き続き使用し觸媒の活性も回復した様に見えたが反應の變化一層著しくメタン分解率は圖に示した様に順次に或はよくなり、或は悪くなつて 140 時間以後まで續いた。此の様にこの觸媒は少々長時間使用し得るものゝ様に思はれるが活性に於て前二種のものより劣り不規則的な活性度を示した。

第 40 表

實驗番號 25 煏燒溫度 500°C 還元溫度 300°C H₂O/CH₄=10 觸媒番號 17 觸媒量 50 瓦

経過時間	生成瓦斯成分				メタン分解率
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
1	19.3	1.9	72.5	6.2	77.4
9	19.8	1.3	72.9	6.0	77.9
21	19.4	1.5	73.9	5.2	80.1
31	18.8	2.7	76.3	2.2	90.8
41	18.0	2.2	74.5	5.3	79.3
51	18.9	1.9	75.8	3.4	85.9
62	18.7	2.1	74.3	4.8	81.3
71	18.9	2.0	72.1	6.9	71.7
80	18.6	2.6	75.1	3.7	85.1
(中止 24 時間後 觸媒の再生)					
90	18.0	1.6	71.8	8.5	70.0
100	17.6	2.4	77.2	2.7	90.0
111	17.9	2.4	75.9	3.8	84.3
120	17.5	2.2	69.5	10.3	65.6
131	17.2	3.6	73.6	5.7	78.5
139	16.8	3.2	72.1	7.6	72.4
146	17.6	2.0	70.6	9.6	67.1

第 15 圖

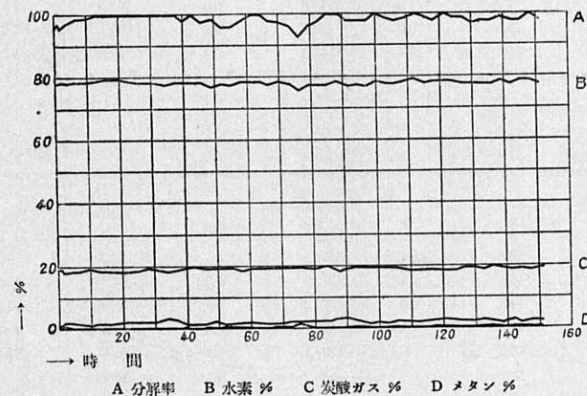


第 41 表

實驗番號 52 反應溫度 600°C 煏燒溫度 500°C 還元溫度 300°C H₂O/CH₄=10 觸媒番號 58

経過時間	生成瓦斯				メタン分解率	CO ₂ / CO + CO ₂ × 100	容積増加
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄			
開始	19.2	1.8	78.0	1.0	95.5	91.4	5.0
10	19.1	1.8	78.9	0.2	99.0	91.4	5.2
20	18.5	2.1	79.4	0.0	100.0	91.2	5.2
30	19.1	2.6	78.2	0.0	100.0	88.0	5.2
40	19.6	1.6	78.4	0.5	97.8	92.4	5.2
50	19.5	2.9	77.0	0.4	98.2	87.0	5.2
60	19.1	2.0	78.9	0.0	100.0	90.5	5.0
70	19.1	1.7	78.5	0.5	97.6	91.8	5.1
80	19.1	2.6	77.1	0.9	96.0	88.0	5.0
90	19.2	3.2	77.0	0.5	97.8	85.7	4.9
100	19.6	2.0	78.3	0.0	100.0	90.8	5.1
110	18.9	2.4	78.3	0.4	98.2	88.7	5.2
120	18.4	2.9	78.6	0.0	100.0	86.3	5.2
130	19.4	2.4	77.4	0.8	96.5	89.0	5.1
140	19.3	2.0	78.5	0.3	98.7	90.5	5.2
150	19.3	0.5	77.6	0.5	97.8	88.5	5.2

第 16 圖



第 41 表はニッケル-アルミナ-カオリン系の觸媒を用ひ、反應條件は前實驗同様で實驗した結果でこれを第 16 圖に圖示した。

メタン分解率は實驗開始 1 時間後より頗る良好で 95% 以上を示した。150 時間經過しても活性は殆んど減退した模様がない。76 時間後に於て極小の分解率の低下を見たのは實驗の不注意に基くものと思はれる。残留メタンは殆んどなく容積増加に於ても常に 4.5 以上を示した。

この實驗の結果より使用した觸媒はその持続性に於て最適なる條件を備へたものである。

11. 其の他の觸媒

メタン-水蒸気反應に於てマグネシア、アルミナ等の添加が炭酸瓦斯-酸化炭素比を變化すると云はれてゐる。¹⁷⁾ 筆者等はマグネシア、アルミナ、酸化クロム、酸化鐵等の添加による炭酸瓦斯-酸化炭素比の影響を検するために數種の實驗を行ひ第 42 表-第 45 表の如き結果を得た。

第 42 表

實驗番號 66 瓦斯流速 5 立/時 H₂O/CH₄=10 觸媒番號 58 觸媒 (Ni: Al₂O₃=1:0.02 モル)

反應溫度	生成瓦斯成分				メタン分解率	CO ₂ CO+CO ₂ × 100
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄		
500	19.2	1.2	76.2	3.4	89.3	96.0
600	18.9	3.0	77.3	0.3	98.7	86.3
700	18.2	3.0	78.3	0.3	98.7	85.8
800	17.2	4.2	78.4	0.0	100.0	80.4
900	15.5	6.0	78.6	0.2	99.1	72.1
1000	15.4	7.4	76.7	0.3	98.8	67.5

第 43 表

實驗番號 72 瓦斯流速 5 立/時 H₂O/CH₄=10 觸媒番號 55 觸媒 (Ni: MgO=1:0.02 モル)

反應溫度	生成瓦斯成分				メタン分解率	CO ₂ CO+CO ₂ × 100
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄		
500	19.5	6.4	74.4	4.5	82.3	93.3
600	19.6	1.8	77.8	0.6	97.3	91.5
700	19.3	2.0	77.3	0.9	95.9	90.5
800	18.8	2.0	78.5	0.5	97.6	90.4
900	18.3	2.8	78.1	0.3	98.6	86.8
1000	18.2	4.1	76.9	0.3	98.7	81.6

第 44 表

實驗番號 76 瓦斯流速 5 立/時 H₂O/CH₄=10 觸媒番號 40 觸媒 (Ni: Cr₂O₃=1:0.02 モル)

反應溫度	生成瓦斯成分				メタン分解率	CO ₂ CO+CO ₂ × 100
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄		
500	18.7	1.0	75.6	4.0	83.1	94.9
600	18.8	2.1	77.8	0.8	96.3	89.9
700	18.6	2.9	77.8	0.5	97.8	86.5
800	16.6	5.1	77.6	0.5	97.8	76.5
900	15.4	6.9	76.5	0.8	96.5	69.3
1000	15.0	7.6	76.7	0.5	97.9	66.3

第 45 表

實驗番號 77 瓦斯流速 5 立/時 H₂O/CH₄=10 觸媒番號 44 觸媒 (Ni: Cr₂O₃=1:0.5 モル)

反應溫度	生成瓦斯成分				メタン分解率	CO ₂ CO+CO ₂ × 100
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄		
500	9.8	1.0	37.8	51.2	17.4	90.8
600	18.6	1.4	76.1	3.8	84.0	93.0
700	18.8	2.2	77.4	1.0	95.5	89.5
800	17.8	3.2	77.5	1.3	94.3	84.8
900	17.5	3.9	77.5	0.8	95.5	81.8
1000	15.8	6.4	77.3	0.5	97.9	71.8

第 46 表

瓦斯流速 5 立/時 H₂O/CH₄=10

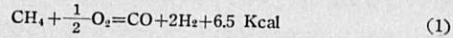
實驗番號	觸媒番號	觸媒	使用量	反應溫度	生成瓦斯成分				燃焼溫度 °C	メタン分解率
					CO ₂	CO	H ₂	CH ₄		
95	53	Ni: MgO	10 瓦	600	1.2	1.2	0.0	96.4	500	1.2
"	"	1: 10 (Wt%)	(40 cc.)	700	1.2	1.0	0.0	96.0		1.2
"	"			800	1.4	1.6	2.0	93.2		3.1
"	"			900	3.1	2.4	11.7	82.7		6.7
"	"			1000	7.5	4.8	39.2	48.2		20.9
96	54	Ni: MgO	10 瓦	900	3.2	2.4	18.6	75.3	1000	69.2
"	"	1: 10 (Wt%)		1000	9.4	4.0	42.1	44.3		23.2
14	9	Ni: Fe ₂ O ₃	50 瓦	500	17.4	1.8	68.7	12.0	500	61.4
"	"	{ 1: 0.05モル }		600	16.7	4.4	76.1	2.5		89.2
"	"	{ 添體は礫石 }		700	13.6	7.0	76.8	1.6		92.8

炭酸ガスと一酸化炭素の増減即ち $\frac{CO_2}{CO+CO_2} \times 100$ の変化は反応温度及水蒸気量による影響の方が大きい。ニッケル觸媒に對しアルミナ、マグネシアを添加しての影響については著者等はアルミナ、マグネシア、酸化クロムの何れを添加した時にも著しい差異が現はれなかつたと認める。

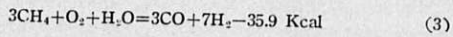
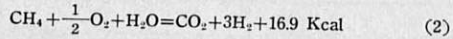
其他數種の觸媒について瓦斯流速毎時5立、過剰水蒸気を用ひて實驗を行つた。第46表はそれ等の結果を示す。

〔II〕メタン-空氣-水蒸気反應

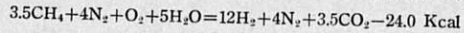
メタン-水蒸気反應は吸熱反應であるがメタン-酸素反應は發熱反應である。



熱經濟の見地より考察すればメタン-水蒸気反應を單獨で行ふより、更に酸素或は空氣を混合して分解を行ふ方が有利である。



酸素の代りに空氣を用ふる時は分解瓦斯中に多量の窒素を混入し、純粋な水素を必要とする場合には適用されない。然し之をアムモニア合成原料瓦斯の製造用とする時は好都合である。著者等は比較的低温で次の如くアムモニア合成原料瓦斯として適する反應を試みた。



原料瓦斯は天然瓦斯に適當量の空氣(上式により)を混合し次の如き組成のものを製し觸媒は還元ニッケルを用ひた。

原料瓦斯成分	CH ₄	O ₂	N ₂	CO ₂
	42.3%	11.5%	46.0%	0.2%

實驗結果は第47表に示した。

第47表

實驗番號 33 瓦斯流速 5立/時 H₂O/CH₄=10 觸媒番號 25

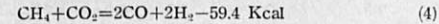
反應温度	生成瓦斯成分						メタン分解率
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
600	16.8	0.8	1.3	61.7	0.5	18.8	97.3
650	17.8	0.4	1.2	60.4	0.5	19.7	97.5
"	17.5	0.4	1.2	60.6	0.5	19.8	97.5

實驗結果によつて 600°C 附近に於て $\frac{H_2}{N_2} = 3$ となり極めて容易に所期の目的を達し得た。

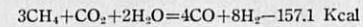
〔III〕メタン-炭酸瓦斯-水蒸気反應

メタンより水素を製造する場合多量の炭酸瓦斯を生成する (CH₄+2H₂O=CO₂+4H₂)。

この炭酸瓦斯は水洗除去の方法により回収出来るものでこれを利用してメタンを作用せしめ次の如く水性瓦斯を製造することが出来る。



之をメタン水蒸気反應と合せて行ふ時は酸化炭素と水素の任意の割合の混合瓦斯を作り得る。例へば



CO:H₂=1:2 となり各種の用途に富む原料瓦斯を製造することが出来る。

この目的で天然瓦斯に炭酸瓦斯を混合し次の組成のものを作りメタン-炭酸瓦斯-水蒸気反應を行つた觸媒は還元ニッケルを用ひた。

原料瓦斯成分	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂
	24.6%	0.6%	74.0%	0.8%

實驗結果は第48表の如くであつた。

第48表

瓦斯流速 5立/時 H₂O/CH₄=7 實驗番號 33 觸媒番號 25

反應温度	生成瓦斯成分						メタン分解率
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
800	14.4	0.6	13.0	70.4	1.3	0.4	95.5
850	9.5	0.2	19.9	70.0	0.25	0.0	99.1

一酸化炭素と水素との比は1:3より少し水素が多くなつたけれども、水蒸気の量を減少せしめると炭酸瓦斯の量が減少し一酸化炭素の量を増加させることが出来る。即ち次の如く原料瓦斯の組成を變化して水蒸気の量を減少して實驗を行ひ第49表の如き結果を得た。

原料瓦斯成分	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂
	27.8%	0.4%	71.1%	0.7%

第49表

實驗番號 104 觸媒番號 8

反應温度	瓦斯流速立/時	水蒸気原料瓦斯	生成瓦斯成分					メタン分解率	
			CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄		N ₂
800	7	2	13.0	0.1	15.7	68.0	1.6	1.6	94.7
"	7.2	1	5.3	0.4	26.5	64.6	1.3	1.9	96.0

反応温度	瓦斯流速 立/時	水蒸気 原料瓦斯	生成瓦斯成分						メタン 分解率
			CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
800	6.4	0.5	4.4	0.4	30.6	59.4	4.5	0.7	87.3
850	8	0.5	0.9	1.0	30.6	60.0	3.8	3.8	89.2
900	5	1.5	8.4	0.8	21.5	66.2	0.7	2.2	97.7
"	8	1.0	4.2	0.4	27.6	64.9	0.9	1.6	97.3
"	7	0.5	0.8	0.2	32.0	63.4	1.8	1.8	94.8

一酸化炭素と水素の比が 1:2 の求める組成の瓦斯を製造し得る。

結 語

低温度に於けるメタン-水蒸気反応につき各種の研究実験を行つた。その結果を要約すれば次の如くである。

- 1) 本反応には觸媒が不可欠である。
- 2) 水蒸気の量を増加すれば分解率及炭酸瓦斯が増加するが 7 倍以上では餘り影響がない。
- 3) 觸媒に少量のアルカリの添加は活性に影響はないが觸媒の生命を短くする。
- 4) 適量量の助剤の添加により觸媒の活性を高めることが出来る。著者等の実験に於ては Ni: Al₂O₃ 1:0.025 mol の時が最も良好である。
- 5) 擔體と觸媒との割合にも一定の限度があるが 10% 内外が最も有効である。
- 6) 擔體の性質は觸媒の活性並に生命に著しい影響がある。本実験に於てはカオリンが最も傑出してゐる。
- 7) 粒の大きさは小さい程有効であるが、ある程度以上ではメタン分解率には影響はない。接觸時間も又分解率に關係するが觸媒の大き 3-4 mm 接觸時間 30 秒がよい。
- 8) 觸媒の活性は煨焼温度と還元温度に左右される。兩者ともに低い方が宜しい。
- 9) 種々の觸媒に關して行つた長期実験の結果 Ni-Al₂O₃-Kaolin 系のものが最も優秀であり、長期の使用に耐へる。
- 10) メタン-空氣-水蒸気及びメタン-炭酸瓦斯-水蒸気反応について數種の實驗を行つたが何れも満足すべき結果を得た。
- 11) 最良の條件は著者等の実験に於ては次の如くである。

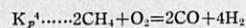
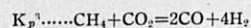
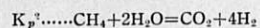
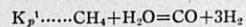
反応温度 600°C H₂O/CH₄ 7-10

觸媒量 一時間メタン通過量の 100 分の 1 容

Ni-Al₂O₃-Kaolin 1:0.043:10 (重量比)

煨焼温度 500°C 還元温度 300°C-500°C

12) 下記反應の平衡恒数及び生成ガス成分を計算し殊に K_p¹, K_p² については水蒸気量の増加による平衡恒数反應温度生成ガス成分の變化をノモグラムによつて示した。



本實驗に協力されたる市丸典次、釜口正弘の兩君に感謝の意を表す。

These publications are issued at irregular intervals.

All communications relating the Reports should be addressed to the Director of the Natural Gas Research Institute, Government of Formosa, Sintiku, Formosa.

本報告は不定期に發行す

本報告に関する照會通信は

新竹市臺灣總督府天然瓦斯研究所長に宛てられ度

第一號 臺灣産石炭の液化試験

小川 亨・松井明夫・妹尾英孝

第二號 天然ガスの熱重合

桑名彦次・今井正弘

第三號 メタンの鹽素化に就て

小倉豊二郎・永井弘之・吉川幸二

昭和14年6月28日印刷
昭和14年6月30日發行

臺灣總督府天然瓦斯研究所

印刷人 瀨川 首
臺北市大正町二丁目三十七番地

印刷所 臺灣日日新報社
臺北市漢口路四丁目三十二番地



終