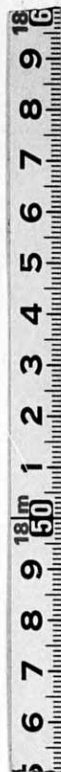


始



REPORT OF THE NATURAL GAS RESEARCH INSTITUTE
GOVERNMENT OF FORMOSA

No. 6. January 1940

臺灣總督府
天然瓦斯研究所報告
第六號

メタンと酸化鐵との反應(第一報)

The Reaction between Methane and Iron Oxide, Part I.

小 川 亨
松 井 明 夫
妹 尾 英 孝

臺灣總督府天然瓦斯研究所

昭和十五年一月

No. 6.

*(The English Abstract from the Japanese Original)*THE REACTION BETWEEN METHANE AND IRON
OXIDE, PART I.

By

Toru OGAWA, Rigakuhakushi

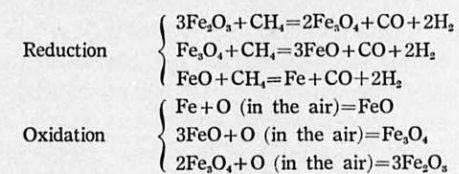
Akio MATSUI

Hidetaka SENOO

Abstract.

We have carried out preliminary investigations on the reaction between methane and iron oxide under the temperature of 900° – 1100°C ., in expectation of obtaining the $(\text{CO} + 2\text{H}_2)$ mixture which is commonly used as the raw gas for the synthesis of petrol or methanol.

The method consists in the reduction of iron oxide by methane and the subsequent oxidation of the reduced oxide as expressed in the following formulae ;

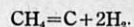


The oxidation and reduction being alternately conducted, nitrogen in the air could be excluded from the gaseous reaction products ; on the whole the reactions carried out may be regarded as those between methane and oxygen. In these investigations, 200 g of powdered iron oxide or crushed bog iron ore produced from Shinchiku district in Formosa were placed in a porcelain tube, 2.6 cm in diameter, which was heated in an electric furnace, and then natural

II

gas produced from Kinsui gas field in Formosa containing 97% methane was introduced at the rate of 2.l. per hour.

From the analytical data we can see that the reaction yields at first CO₂ and H₂O, are then CO and H₂ at a constant ratio during a considerably long time. Towards the end of the reaction the concentration of H₂ increases owing to the reaction:



We may conclude therefore that this method is quite suitable for the manufacturing of (CO+2H₂) from natural gas when the oxidation of the reduced iron oxide is limited to an incomplete state.

(Natural Gas Research Institute,
Government of Formosa)

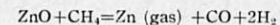
メタンと酸化鉄との反応 (第一報)

理學博士 小 川 亨
松 井 明 夫
妹 尾 英 孝

1. 緒 言

メタンに関する各種の反応に於て金屬酸化物が觸媒として利用されてゐる研究は頗る多いのであるが、メタンと金屬酸化物とを直接反應せしめ工業上重要な原料ガスたる CO と H₂ の混合ガスを生成せしむる研究の發表は甚だしい

メタンと金屬酸化物との間の反應に関する研究は先づ酸化金屬鐵石に多量の天然ガスを作
用せしめて之を還元する冶金學的意義に於て始められ、即ち C. M. Bouton⁽¹⁾ 氏はメタンを
用ひ Hematite を Magnetite に還元する場合の還元速度の研究、C. E. William, E. P.
Barrett 及 B. M. Larsen 氏⁽²⁾ 等は天然ガスによる Sponge Iron の製造、Mayer 及
Eiländer 兩氏⁽³⁾ は Magnetite 及 Limonite のメタンによる還元製鍊の實驗を行ひ、H. A.
Doerner 氏⁽⁴⁾ は従来石炭を用ひて還元製鍊を行ひたる亞鉛鐵石 ZnO をメタンを主成分とす
る天然ガスを用ひ



を主とする反應に代へ其場合の採算關係が石炭の場合に比し有利なることを實證した

然し以上の如き報文は 何れも實驗の目的を金屬酸化物に置きたる關係上其場合に於けるメ
タンの酸化反應或は酸化生成ガスの組成に就いては殆ど検討されてゐない

唯 B. Neumann 氏⁽⁵⁾ は金屬酸化物として CuO, Fe₂O₃, SnO₂, 及 ZnO を用ひメタン
と反應せしめ生成ガスの分析を行ひ ZnO の場合に於てのみ主として CO と H₂ を生成するこ
とを認めてゐる、又特許に就いては E. Wilke 及 F. Fried⁽⁶⁾ 兩氏は TiO₂ を用ひ處理温度
800°C 又 Cr₂O₃ と MgO との等量混合物を用ひ處理温度 750°C に於てメタンより混合比
1:2 の CO と H₂ を製造し Martin de Simo 氏⁽⁷⁾ は ZnO に天然ガスを處理温度 950°-
1000°C の間に於て作用せしめ前同様の混合ガスを製造した方法等が見られるが何れも内容に關
しての詳細は不明である

(1) U. S. Bur. Mines, Rep. Investigation No. 2381 1922.

(2) U. S. Bur. Mines, Bull. No. 270 1927.

(3) Arch. f. Eisenhüttenw. 4, 357, 1930/31.

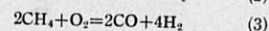
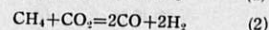
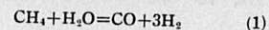
(4) U. S. Bur. Mines, Rep. Investigation No. 3071 1931.

(5) Z. Angew. chem. 46, 57, 1933.

(6) I. G. Farbenind., D. R. P. 525556, 1929.

(7) Shell Development CO., U. S. P. 1899184, 1933.

一般にメタンより CO と H_2 の混合ガスを製造するには觸媒を用ひ又は用ひずして高温度に於てメタンに水蒸氣、炭酸ガス、或は酸素を作用せしめ次式の如く



其目的を達し得るもメタノール又は石油合成用原料ガスは CO と H_2 の混合比 1:2 を最良とするを以てメタンに水蒸氣を作用せしむる場合は生成ガスより水素の一部を除去するか又は別に CO を加へて其混合比を 1:2 にする必要がある、このためには前記 (1) 及 (2) の反應を同時に行はしむる方法が提案せらるゝもこの場合は別に CO_2 發生装置を必要とし其の操作も複雑となる缺點がある、又メタンに酸素を直接作用せしむる場合は混合比は 1:2 に相當するものを直接に得らるゝも酸素ガスを空氣又は水より分離製造するためには多額の費用と特殊の装置とを必要とする

金屬酸化物によりメタンを酸化し $\text{CO} + \text{H}_2$ の混合ガスを生成せしめ還元せられたる金屬又は金屬の低級酸化物に空氣を通じて酸化し原金屬酸化物に變へて再びメタンの酸化反應を行はしめ斯くして還元酸化の操作を交互に反復することにより必要なる空氣中の窒素を反應圈外に分離し間接にメタンと空氣中の酸素間の反應を行はしめ、 $\text{CO} + 2\text{H}_2$ の混合ガスを製造する方法は炭酸ガス又は酸素分離等の特別装置の必要なく操作も比較的簡單で工業的に極めて興味あることと考へられる⁽⁸⁾

之に関し行つた實驗の結果を一括してこゝに報告する

2. 實 驗

實驗装置として第一圖に示すものを使用し第一操作に於てメタンを容器 (1) より流速計 (2) 及鹽化カルシウム管 (3) (4) を經て電氣爐により加熱せられる金屬酸化物を充填する反應管に入れ反應せしめ生成ガスを冷却器 (7) により冷し凝縮の水分を分別し一定の時間毎に試料採取口 (8) よりガス試料を取り分析し第二操作に於ては空氣溜 (11) 中の空氣を流速計 (12) を通し反應管中に導き反應後のガスはガス溜 (9) に貯へガス分析により消費酸素量を決定した

電氣爐はニクロム線使用の長さ 50 cm のものを用ひ温度は管中に挿入した熱電對を用ひて測定し、又反應管には内徑 2.6 cm の磁製管を用ひ管中の有效加熱部分に酸化鐵を充填した

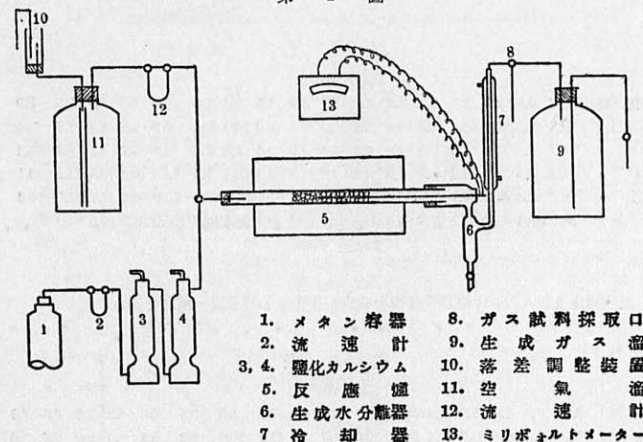
實驗に使用のメタンは臺灣新竹州錦水油田地區に生産し同所のガソリンプラントに於て天然ガソリンを除去せられた後導管により當所に輸送せられる組成略次の如き天然ガスを使用した

(8) 日本特許、小川、松井、妹尾、129728 號

CH_4	96%
C_2H_6	2%
CO_2	1%
其 他	1%

實驗は最初メタンと酸化第二鐵との間の反應を検討する目的を以て酸化第二鐵として鹽化鐵をアンモニアにより水酸化鐵として沈澱せしめ次に之を 900°C に於て空氣を通しつゝ加熱酸化し製造したる粉狀のものを使用した

第 1 圖



(I) 酸化第二鐵によるメタンの酸化實驗

i. 温度 による 影響

前述酸化第二鐵試料 100 g を取りガス流速を比較的遅く $2 \frac{1}{\text{hr}}$ とし温度 700°C - 1100°C で實驗を行ひ 30 分毎にガスを採取して生成ガスの組成の時間による變化を調べたるに次の如き結果を得た

第 1 表
メタン酸化生成ガスの組成
(温度 700°C.)

時間 (時)	0.17	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0
CO ₂ (%)	54.0	33.6	34.4	30.4	28.6	26.6	23.6	20.0	17.8	23.4	14.8	10.8	8.2	7.6	7.8	7.2	6.4
CO "	2.2	2.0	1.6	1.6	1.2	1.0	1.2	1.2	1.2	1.5	2.0	2.2	2.4	2.6	2.4	3.0	3.2
H ₂ "	2.3	—	0.4	2.7	3.3	1.8	3.0	3.6	4.8	6.0	4.2	7.5	8.3	5.6	7.2	10.7	9.6
CH ₄ "	40.1	63.5	63.3	65.0	68.8	70.0	70.6	71.4	75.0	75.6	79.0	79.1	80.5	83.0	82.6	86.0	79.0
	98.6	99.1	99.7	99.7	99.9	100.0	98.2	99.9	99.8	98.9	100.0	99.6	99.4	98.8	100.0	98.0	98.5

未反応 CH₄ 多く従つて CO と H₂ の生成量少なく、又生成した水は CO₂ の量に比例してゐる

(凝縮水 4.3 cc)

第 2 表
(温度 800°C.)

時間 (時)	0.17	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0
CO ₂ (%)	68.9	60.4	60.2	51.4	48.0	33.2	25.1	20.0	13.4	10.6	10.5	10.1	8.8	9.9	6.8	7.7	5.4
CO "	0.3	1.4	3.2	1.0	0.8	1.2	0.9	1.8	2.5	3.6	3.4	3.4	4.8	3.7	4.5	4.3	5.2
H ₂ "	0.5	3.0	2.9	4.3	1.5	1.9	4.3	7.8	11.5	8.0	5.5	7.1	15.8	16.2	10.2	15.8	19.1
CH ₄ "	26.0	35.0	43.0	25.8	49.5	63.2	69.6	69.4	71.9	76.7	80.0	78.0	70.7	69.7	77.7	72.1	70.0
	95.7	99.8	99.7	99.2	99.8	99.5	99.9	99.0	99.3	98.9	99.4	99.6	100.0	99.5	99.2	99.9	100.0

(凝縮水 6.3 cc)

1 表の場合より CH₄ の残存量は稍少なきも全體としては同一傾向を辿る

第 3 表
(温度 900°C.)

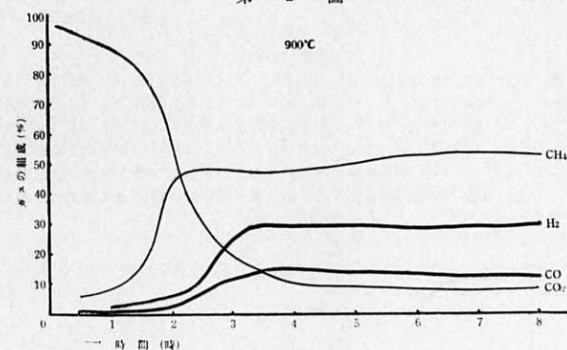
時間 (時)	0.17	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0
CO ₂ (%)	96.4	92.5	90.2	83.6	50.4	28.2	19.0	13.5	11.2	11.4	10.0	9.2	8.8	9.0	8.6	8.6	9.0
CO "	—	—	0.8	0.7	2.0	8.0	13.0	15.0	13.3	15.0	14.2	12.2	12.4	13.3	13.2	12.3	12.8
H ₂ "	—	—	—	2.0	3.0	13.6	28.0	29.4	28.0	28.5	27.3	26.2	28.8	26.6	27.1	24.2	30.3
CH ₄ "	—	7.0	8.1	14.4	46.0	47.0	45.0	41.4	47.1	45.0	48.5	53.4	51.0	50.0	51.5	53.6	50.0
	96.4	99.5	99.1	99.7	98.4	96.8	100.0	99.7	99.6	99.9	100.0	100.0	100.0	98.9	99.9	98.7	99.1

(凝縮水 9.6 cc)

反応の初期に於ては CO₂ の生成多きも急速に CO₂ の量を減すると共に CH₄ の量を増してゐる。

或る時間に至ると少量ながら CO+2H₂ の混合ガスを生成する

第 2 圖

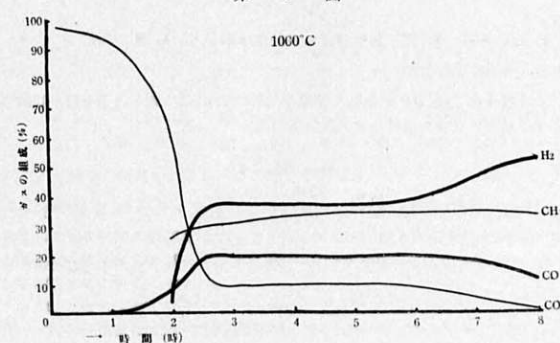


第 4 表
(温度 1000°C.)

時間 (時)	0.17	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0
CO ₂ (%)	97.0	91.8	90.4	89.0	61.9	12.0	12.2	10.8	10.6	10.2	10.6	10.6	9.4	5.6	4.4	2.6	1.8
CO "	0.2	0.4	1.4	1.6	6.5	20.8	20.5	19.6	19.3	19.6	18.0	18.8	19.2	17.0	18.6	13.8	10.6
H ₂ "	—	—	—	—	5.5	37.2	37.9	37.0	37.4	34.6	35.0	34.8	37.6	42.6	47.0	52.5	52.0
CH ₄ "	—	—	—	—	25.6	29.5	29.6	30.7	32.6	33.0	35.2	35.2	33.5	34.0	29.2	30.1	34.0
	—	—	—	—	99.5	99.5	99.9	98.1	99.9	97.4	98.8	99.4	99.7	93.2	96.2	99.0	98.6

(凝縮水 10.6 cc)

第 3 圖



900°C の場合と略同一傾向を有するも或る期間に於て $\text{CO} + 2\text{H}_2$ が若干増してゐる

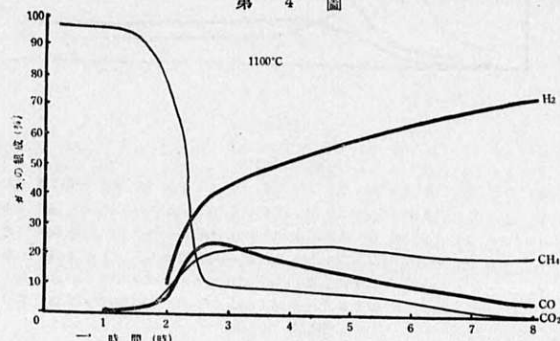
第 5 表

(温度 1100°C)

時間 (時)	0.17	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0
CO_2 (%)	97.0	94.0	97.7	97.0	75.8	12.4	11.2	10.0	9.0	8.2	7.6	6.0	5.0	2.8	1.2	0.8	1.0
CO "	—	1.0	0.1	0.4	6.0	24.2	21.8	20.6	17.2	15.6	13.4	11.0	11.4	10.4	7.2	5.6	5.5
H_2 "	—	—	—	—	7.0	40.5	38.4	45.0	50.1	55.0	51.5	60.0	61.5	62.2	71.0	71.2	72.1
CH_4 "	—	—	—	—	10.0	20.0	21.4	20.7	22.2	19.8	24.5	23.0	20.5	20.7	20.2	20.6	20.5
	97.0	95.0	97.8	97.4	98.8	97.3	92.8	96.3	98.5	98.6	97.0	100.0	98.4	96.1	99.6	98.2	99.4

(凝縮水 10.6 cc)

第 4 圖



温度高き程 CO_2 の生成期間長きも、急速に CO_2 の量を減すると共に H_2 の発生量を増加して来る

温度による生成ガスの時間に對する變化の割合は第 2, 3, 4, 圖に示す

ii. ガスの流速による影響

試料として酸化第二鐵 100 g を取り温度を 1100°C に保ちガス流速を種々に變へて前同様操作によりて生成ガス成分を分析し次の結果を得た。

第 6 表

(流速 1 l/hr)

時間 (時)	0.17	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0
CO_2 (%)	89.2	97.0	97.0	97.8	97.2	93.6	93.4	97.4	97.4	96.4	82.3	23.0	16.6	15.4	14.8	14.4	14.0
CO "	0.6	0.4	0.2	0.6	0.2	0.2	0.2	1.6	1.4	1.5	4.7	19.5	20.0	18.8	22.9	22.6	21.4
H_2 "	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.6	38.2	38.1	38.2	39.8	38.6	41.0
CH_4 "	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.0	19.3	24.8	25.7	19.8	21.4	23.6
	89.8	87.4	97.2	98.4	97.4	98.8	93.6	99.0	98.8	99.9	98.6	100.0	99.5	98.1	97.3	97.0	100.0

反應は初めより CO_2 の生成する方向に長時間続き、 CO_2 の急減と同時に水素の発生量と残存メタンの量を増加してゐる

第 7 表

(流速 2 l/hr)

時間 (時)	0.17	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0
CO_2 (%)	79.8	94.0	97.9	97.0	75.8	12.4	11.2	10.0	9.0	8.2	7.6	6.0	5.0	2.8	1.2	0.8	1.0
CO "	3.4	1.0	—	0.4	0.6	24.2	21.8	20.6	17.2	15.6	13.4	11.0	11.4	10.4	7.2	5.6	5.8
H_2 "	—	—	—	—	—	40.5	38.4	45.0	50.1	55.0	51.5	60.0	61.5	62.2	71.0	71.2	72.1
CH_4 "	—	—	—	—	—	20.2	21.4	20.7	22.2	19.8	24.5	23.0	20.5	16.5	20.2	20.6	20.5
	—	—	—	—	—	97.3	92.8	96.3	98.5	98.6	97.0	100.0	98.4	91.9	99.6	98.2	99.4

第六表の場合と同一傾向を有するも或る時期で $\text{CO} + 2\text{H}_2$ の混合ガスの相當量が生成してゐる

第 8 表

(流速 4 l/hr)

時間 (時)	0.17	0.5	0.67	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
CO_2 (%)	80.4	84.2	97.4	84.0	9.0	6.2	3.4	4.2	2.2	1.0
CO "	3.6	3.2	0.4	3.6	20.4	17.2	14.6	13.8	13.6	12.5
H_2 "	—	—	—	—	39.6	41.2	41.0	44.9	46.1	46.9
CH_4 "	—	—	—	—	30.3	35.2	40.6	37.5	38.0	36.2
	84.0	87.4	97.8	87.6	99.4	99.5	99.6	99.4	100.0	99.7

前回と類似の傾向を有するも CH_4 残量多し。

第 9 表

(流速 8 l/hr)

時間 (時)	0.08	0.25	0.50	0.75	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0
CO_2 (%)	98.0	89.9	30.2	9.6	9.2	8.4	7.2	5.8	4.2
CO "	0.2	1.5	16.6	23.0	21.4	21.1	19.8	16.4	14.0
H_2 "	—	—	22.0	36.0	34.6	34.8	34.8	38.0	42.3
CH_4 "	—	—	30.8	31.0	34.6	35.2	38.0	39.8	39.8
	98.2	91.4	99.6	99.6	99.8	99.5	99.8	100.0	100.0

第 6, 7, 表と略同一傾向を有するも或る點で急に CO_2 を減じ CH_4 を増してゐる

以上の實驗結果より明かなる如く酸化第二鐵によるメタンの酸化實驗に於ては温度及流速の何れの場合に於ても反應は初期に於ては主として CO_2 と H_2O の生成する方向に進むも CO_2 の生成量が次第に減少するにつれてこれと反對に CO と H_2 の生成量は多くなり、遂に CO_2 , CO, H_2 及 CH_4 の量は一定の比となりこの状態が暫く續いて後次第に H_2 の濃度を増す傾向を示し $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ の如き反應の起るを認めた

而して $\text{CO} + 2\text{H}_2$ の比を有する混合ガスの生成は温度高き程良好なるも最低 900°C 以上を必要とし、流速は $2 \frac{1}{\text{hr}}$ がこの目的のために最良であつた

(II). 種々の鐵源を使用した實驗

前述の實驗結果は粉狀酸化第二鐵を使用した場合のものでこのものはメタンの酸化に於ける遷傳體としては適當なるも、これが工業化には多量に且つ容易に得られる鐵源を選ばなければならぬので更に各種鐵源につき實驗を試みた

即ちピアノ鐵線、鍊鐵施盤切片、沼鐵礦、褐鐵礦等を選んで實驗を行った。

i. ピアノ鐵線

太さ 1mm のピアノ鐵線を 10-20mm の長さに切り 900°C の温度に於て空氣を用ひ加熱酸化したるもの 200g を使用した

第 10 表

時間 (時)	0.08	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
CO_2 (%)	12.2	12.8	13.2	13.8	13.2	11.6	10.4	9.2
CO "	30.2	30.0	29.4	30.2	27.2	23.4	19.8	16.3
H_2 "	47.0	49.0	45.0	49.2	52.3	53.6	60.6	64.3
CH_4 "	4.6	3.4	5.7	2.8	3.6	5.2	4.2	4.5
	84.0	95.8	93.7	96.0	96.5	94.0	95.0	94.6

反應は初期より $\text{CO} + 2\text{H}_2$ の生成割合多く時間の経過につれて H_2 の増加する傾向が見られる

ii. 鍊鐵施盤切片

同片をピアノ鐵線と同様處理したもの 200g を使用した

第 11 表

時間 (時)	01.8	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
CO_2 (%)	13.2	13.8	14.8	14.6	15.2	13.2	13.0
CO "	26.8	27.4	29.4	29.4	29.6	29.2	29.1
H_2 "	48.0	49.5	51.4	52.3	53.0	55.6	56.0
CH_4 "	8.4	8.5	3.3	2.1	1.1	1.0	1.1
	96.4	99.2	98.9	98.5	98.9	99.0	99.2

ピアノ鐵線の場合と略同一結果を得た

iii. 褐鐵礦

實驗に使用した褐鐵礦は日本合同油脂株式会社尼崎工場に於てメツサーシュミット法による水素製造の場合に使用したもので、これを 4 mesh 大に碎き空氣により酸化し、この 200g を取り實驗を行つた

第 12 表

時間 (時)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5
CO_2 (%)	89.5	85.2	70.3	59.6	35.7	12.6	9.0	7.4	6.5	7.1	5.8	5.6	5.4	4.7	4.5
CO "	—	0.6	16.2	15.0	22.1	21.4	19.0	15.7	13.7	15.4	11.0	11.0	12.2	10.3	10.0
H_2 "	—	2.0	9.5	23.1	40.0	62.5	68.5	75.1	77.2	75.3	79.0	79.2	80.0	82.0	84.0
CH_4 "	9.5	8.0	3.0	2.0	2.0	2.4	2.0	1.7	2.6	2.0	3.4	3.4	2.3	1.9	1.3
	99.0	95.8	99.0	99.7	99.8	98.9	98.5	99.9	99.4	99.8	99.2	99.2	99.9	98.9	99.8

反應は初め CO_2 の生成する方向に進むも他の場合に比しその期間短かく又 H_2 急増の時期も早かつた

iv. 沼鐵礦

臺灣新竹州巡司埔及御史崎附近に多量に埋藏せる組成 Fe_2O_3 61.5%, SiO_2 21.1%, MnO_2 2.9%, Al_2O_3 1.2%, の如き沼鐵礦を使用した、即ち現地より採取した鐵石を天日乾燥し四分法による試料採取法により試料を取り、同試料を粉碎し篩別し 2-3 mesh のものと乾燥器中に貯藏使用した

同試料 200g を用ひ前條件により空氣を用ひて酸化した後メタンの酸化を行ひ次の結果を得た

第 13 表

時間 (時)	0.3	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5
CO_2 (%)	96.2	45.4	32.6	31.6	15.2	13.4	13.6	14.2	12.5	11.6	9.8	8.4	7.6	7.4	7.2
CO "	—	6.0	8.2	17.0	27.4	27.0	27.8	28.6	24.0	22.2	29.6	17.0	14.0	14.4	14.0
H_2 "	—	11.0	16.3	27.0	42.4	49.2	50.0	48.1	58.2	61.7	67.0	71.7	73.0	76.0	77.1
CH_4 "	—	37.0	42.0	24.6	8.0	9.5	8.2	6.9	4.1	2.6	1.4	1.4	1.5	1.0	1.0
	96.2	99.4	99.1	100.0	98.0	99.1	99.6	97.8	98.8	98.1	97.8	98.5	96.1	97.5	99.2

本實驗に於ても初めは主として CO_2 の生成反應が起り時間の経過すると共に H_2 の増加する傾向を見る

即ち前記各種鐵源を使用しメタンの酸化實驗を行つた結果は鐵源によつて生成ガスの成分に多少の相違はあるが何れも酸素の遷傳體として適當なるものであることを認めた

(III) 反復酸化實驗

前述の結果よりメタンにより還元せられた酸化鐵を再び空氣により酸化し、この場合完全酸化せずして適當の處に於て酸化を止め再びメタンをこの不完全酸化鐵により酸化し、而も酸

化鐵の還元と水素の漸く増加の傾向を起す前に中止する場合は CO_2 の生成は尠く殆ど CO と H_2 1:2 の割合のものを相當期間生成することとなり、この酸化還元的作用を交互に行ふ場合は巧に空氣中の窒素を除き恰もメタンと酸素を直接反應せしむる如き作用をなしメタンを 1:2 の CO と H_2 の混合ガスに變へ得ることを知つた、即ちこの見地より前述の沼鐵礦を用ひ温度 1100°C メタン 2 l/hr 、空氣 20 l/hr の割合にて交互に通し反復實驗を行ひたるに次の結果を得た、第 14, 15, 16, 表等は反復實驗の中間に於ける各々生成ガスの組成を表はすものである

第 14 表

(反復實驗 11 回目)

時間 (時)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
CO_2 (%)	8.8	8.9	6.4	5.0	4.0
CO "	27.8	30.1	29.0	27.0	26.2
H_2 "	55.2	53.0	61.4	66.0	66.1
CH_4 "	8.1	7.4	2.5	1.3	1.2
	99.9	99.2	99.4	99.3	100.0

第 15 表

(反復實驗第 35 回目)

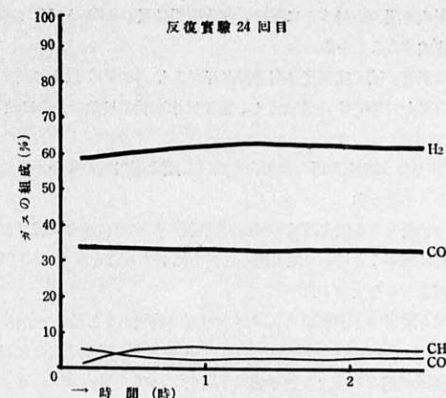
時間 (時)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
CO_2 (%)	5.0	5.6	4.6	3.4	4.0
CO "	26.4	29.0	29.8	27.6	26.2
H_2 "	57.6	53.0	62.2	62.6	65.0
CH_4 "	8.5	10.2	3.3	4.4	3.8
	97.5	97.2	99.1	99.0	99.0

第 16 表

(反復實驗第 48 回目)

時間 (時)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
CO_2 (%)	4.2	4.2	3.1	3.0	2.6
CO "	29.4	30.4	30.9	31.2	31.6
H_2 "	58.5	55.6	59.0	58.0	59.0
CH_4 "	6.6	6.5	4.0	4.0	4.0
	98.7	96.7	97.0	97.2	97.2

下に表とは別に反復實驗の第 24 回目に對する生成ガスの組成の變化を圖示した
即ちこれによつて略所期の生成ガスを得ることが出来た



(IV) 酸化鐵の熔融試驗

酸化鐵が還元せらるゝ場合高温に於ては熔融する傾向を有するが、本方法を工業的に應用する場合は内熱爐式の使用が種々の點より有利と考へらるゝも内部をかく高温で均一に保つことは困難であるため許容最高温度を檢討する必要がある、即ち酸化鐵を粉狀にして水を以て練り小三角錐を作り磁製ボートに入れ反應管中に入れ電氣爐を以て加熱し、空氣又はメタンを通してその熔融狀態を觀察した

第 17 表

温度 $^\circ\text{C}$	流通ガスの種類	
	空氣	メタン
1,100 $^\circ\text{C}$	—	—
1,150 "	—	—
1,200 "	—	軟化
1,450 "	多少軟化	
1,500 "	軟化	

即ち第 17 表に示す如く 1100°C 以上の處理温度に於ては酸化鐵を單獨にて使用することは不可能なるを以て同温度以上に於て本方法使用の場合は更に特殊の方法を考慮する必要がある

結 論

鐵を酸素の過渡體としてメタンを部分的酸化し $\text{CO} + 2\text{H}_2$ の混合ガスを得るため沈澱法によつて得たる酸化第二鐵を使用した場合の反應はその初期に於ては主として CO_2 と H_2O の生

成する方向に進み漸次時間の経過するに従ひ、相當期間に互り CO と H_2 の混合比 1:2 の組成を有するガスを生成することを認めた

温度並に流速の影響に就ては温度は高き程良好なるも 1200°C 以上に於ては鐵の熔融する傾向あるを以てこの場合 1100°C を適當とし、流速は本實驗の目的のためには $2\sqrt{\text{hr}}$ が適當であつた

各種鐵源を使用したる結果は何れの場合に於ても酸化第二鐵の場合と同様酸素供給源としての適性を有することを認めた

而して本實驗の特質である酸化還元の反復連續實驗を 50 回に及んで行ひたるにその間温度と反應條件とを適當に選ぶことにより酸化鐵の性能を低下することなく $\text{CO} + 2\text{H}_2$ の混合ガスを生成することの可能なるを立證した

之を要するに鐵を酸素の運搬體としてメタンの部分的酸化を行ひ、一酸化炭素と水素の混合比 1:2 のガスを得んとする前記實驗結果より、その使用する鐵源に高熱に耐え得る如きものを選定し、一方局部的過熱を起さざる如き爐式を選定すれば、天然ガスの如きメタンを主成分とするガスより合成石油或はメタノール製造用の工業的重要原料ガスを容易に且つ工業的に生産し得ることが知られる

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

本報告に關する照會通信は

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

第四號 天然瓦斯より水素の製造 (第一報)

小 倉 豊 二 郎・藤 村 雄 俊

第五報 アセチレンの熱重合

鹽 見 賢 吾・岩 本 友 一

昭和 15 年 1 月 11 日印刷
昭和 15 年 1 月 14 日發行

臺灣總督府天然瓦斯研究所

印 刷 人 額 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

終