ガス事業よりみた天然ガス L.P.G. について

—昭和33年9月18日例会講演—

東京瓦斯株式会社 丸 島 良 夫

要旨：天然ガスまたは L.P.G. はガス工業に対し幾多のメリットが考えられるが、直接空気稀釈による供給法、他ガスへの混入法、改質法に分類して概説する。

空気稀釈による供給の場合は、特殊のガス器具を必要とし、他ガスへの混入の場合は混入限界が小さい。

改質の場合は装置的には弾力性に富み、熱効率の大なるものが望ましい。

またいずれの場合にもガム状物質の生成を防ぐためジオレフィン類の含有は好ましくないと考えられる。

都市ガスを製造する一般的な方法としては石炭乾溜法、重油の熱分解法、石炭の完全ガス化法、増熱水性ガス化法などがあげられ、稀釈剤として発生炉ガス、水性ガスなどが考えられる。これらの方法により製造されたガスは適当に混合され一定の発熱量と、ガス器具に適合した燃焼特性を有するガスとして供給されている。

近時わが国ガス事業においても、特に中小企業で天然ガス乃至精油所よりの L.P.G. の都市ガスへの利用が高まりつつあるのでこれらについて概説する。

天然ガスまたは L.P.G. のガス工業への利用法としては次のごとく分類して考えられる。

1. 都市ガスへの混入法
 - a) 直接法
 - b) 間接法
2. 改質法
 - a) 熱分解法
 - b) 外熱による接触分解法
 - c) サイクリック接触分解法
 - d) 部分燃焼法

I. 都市ガスへの混入

天然ガスまたは L.P.G. (この場合 C_3) を稀釈しないで直接供給することも考えられるがわが国ガス事業では未だ経験がない。従つてここでは空気稀釈だけで供給する場合と、石炭ガスなどの他ガスに混入する場合について考えてみる。前者を直接法、後者を間接法と仮称する。

a) 直接法

現在一般に行われている方法としては天然ガスの場合(越後天然ガスKKなどの場合)は一度ガス溜に受

け入れし適当量の空気稀釈で熱量調整をして供給するものであるが、L.P.G. の場合の例は先月末当社相模原団地で供給開始したものがわが国では最初である。すなわち需要家1,000戸でボタンガスによる場合の例で、15kg/戸/月、ピーク時60kg/hrの能力に合致する様設計されている。第1図に示すように原料 L.P.G. は一度貯蔵タンクに受入れし、気化器を通じ連立ブローワーにより吸引されたボタン蒸気と空気を混合器(2m³)、ガス溜(100m³)に送るものである。なおこの場合の混合ガスの発熱量は4,500kcal/m³、供給ガス中のボタンは約14%、比重1.14であり、空気とボタン混合ガス中のボタン蒸気の爆発上限が8.5%(約2,400kcal/m³)で安全である。また需要家の事故防止のため必要に応じ付臭剤(テトラヒドラーチオフェン系)を0.005gr/m³使用している。

第1図 ボタン—空気混合装置

(東京瓦斯相模大野事業所)

もちろんこの場合従来のバーナー(七輪)では燃焼性が悪いので特殊のものを使用した。すなわち常用七輪として焰孔面積400mm²で150~250kcal/hrのインプ

ットに対し満足すべき結果を示した。(通常は50~250 kcal/hr で 3.18mmφ×25 個……250mm²) またガスメーターも従来の皮革膜のものでは L.P.G. が膜中の油脂分の溶剤となつて使用できないので特殊合成ゴム膜を用いた。

b) 間接法

先に直接法の場合特殊ガス器具を使用することを説明したが、従来石炭ガスを主として供給している地区では水素含有率を 23% 程度とすれば燃焼性については安全であるので、この数字を基準として各種ガスとの混入限界を試算すれば第1表のごとくである。

なおガスの燃焼性については、種々の表示法があるが、フランスのガス規格に用いられているデルブルグ法は第2図のごときのものであつて、この範囲内に表示されるガスはフランスのガス器具で完全に燃焼するとされている。第2図の Combustion Potential の式で示されるように、燃焼性に最も大きな影響を与えるものは水素含有量であつて、ガスの燃焼性は大体水素の含有量によって左右されると考えてよいようである。

第1表 都市ガスに L.P.G. を利用する場合の混合割合
(3,600kcal/m³, H₂=23%)

使用 L. P. G.	(1) プロパン		(2) ブタン		(3) メタン	
	使用量	ガス 容量比	使用量	ガス 容量比	使用量	ガス 容量比
石炭(室炉)	100t	30.7	100t	30.4	100t	32.6
コークス (発生炉)	18.2t	65.1	18.7t	66.4	10.7t	56.8
プロパン	1.3t	4.2	—	—	—	—
ブタン	—	—	1.0t	3.2	—	—
メタン	—	—	—	—	11,700	10.6
空気	—	—	—	—	—	—
製造ガス量	112,000m ³		114,000m ³		92,100m ³	
ガス組成						
CO ₂	4.1		4.2		3.7	
CmHn	1.5		1.5		1.6	
O ₂	0.1		0.1		0.1	
CO	20.8		21.1		18.7	
H ₂	23.0		23.0		23.0	
CH ₄	9.5		9.4		20.6	
N ₂	36.8		37.5		32.2	
C ₃ H ₈	4.2		C ₄ H ₁₀ 3.2		—	
総発熱量 (kcal/m ³)	3,600		3,600		3,600	
比重(空気=1)	0.77		0.78		0.70	
W.I	4,110		4,080		4,310	
C.P.	48		47		50	

第2図 デルブルグ座標

‘Wobbe Index’ と Delbourg の ‘Combustion Potential’ との関係において評価した場合の代表的ガスの燃焼性を示す図。
(注) 影線を施した部分は普通の供給ガスの理論的限界を示す。

このように、特に L.P.G. の場合の混入限界は原ガスに比較してきわめて少い数字であるが、ガス事業法で規定されている全イオウ(0.5g/m³)、硫化水素(0.02 g/m³)、アンモニア(0.2g/m³)の除去を必要としない。しかし L.P.G. の場合含有されるジオレフィン類と、主として発生炉ガス中に存在する NO (10~20ppm) の結合による気相ガム物質のため導管またはガバナ、メーター膜への附着など供給障害が考えられる。また多量の混入を考える場合当然リフォーミングが問題となる。

II. 改質法 (リフォーミング)

前述のごとくガス工業の場合リフォーミングは当然化学工業の場合とその目的が異なるわけで次の条件が考えられる。

(i) 改質ガス量はできるだけ少くすること、すなわちそのままで混入する量が多いこと。

(ii) 改質製造はフレキシビリティに富むこと。

(iii) 触媒使用の場合も他の条件を犠牲にしてまで変成効率を大きくする必要はないこと。

(iv) 熱効率 (出総熱量/入総熱量) の大なること。

(v) 折出カーボンがないこと。

(vi) 加熱燃料の少いこと。

(vii) 製造的には空間速度の大きい価をとれること。

などが考えられる。

a) 熱分解法

すでにカウパーストープが化学工業で採用されておりフレキシビリティに富むことが報告されているが、設備費が大なること、折出カーボンがあるなどの理由で興味がうすい。

b) 外熱法

この方法はハーキュレス法その他として採用されており変成効率の点で化学工業としては注目すべきであるが、外熱を使用する点で加熱燃料割合が非常に多く、余剰水蒸気が多い点で問題があるようである。

c) サイクリック分解法

この方法は装置の単位能力が大であること、稼動、休止が容易であることなど冬季ピーク用リフォーマーとして要求に比較的合致しているため、現在われわれが研究中の重油の接触分解炉との互換性などについて研究してみたい。ここに U.G.I. 式 C.C.R.③(サイクリック——キャタリティック——リフォーミング)の一例についてその成績を示す。

d) 部分燃焼法

ガス工業でも余剰電力利用による酸素を使つた加圧

第3図 U.G.I. サイクリック接触式改質装置

第2表 C.C.R. 12-Ft 2 筒式変成装置成績

使用原料		天然ガス	ブタン
使用原料	発熱量 (kcal/m ³)	9,255	28,480
	比重 (air=1)	0.62	2.00
製造量	変成ガス(m ³ /日)	538,000	277,500
	供給ガス(m ³ /日)	920,300	311,500
産気(変成ガスm ³ /日)		4.2	11.1
変成ガス発熱量(kcal/m ³)		1,655	2,100
得熱(変成ガスkcal/原料m ³)		6,925	23,320
熱効率%(変成ガスkcal/原料kcal)		75	82
変成ガス組成	CO ₂	6.4	8.1
	O ₂	0.4	0.3
	CO	8.8	13.6
	CH ₄	8.6	4.4
	C ₂ H ₆	0.4	—
	H ₂	32.8	54.4
比	N ₂	42.6	19.2
	比重 (air=1)	0.69	0.51

部分燃焼法が供給圧との関連上有利な点で将来問題になるかも知れないが、ここでは常圧、空気使用の例を示す。

(i) メタン分解

高アルミナ質を担体としたニッケル系触媒を使用した場合部分燃焼法で、S.V.=450, air/CH₄=4.0~5.0 の場合メタン分解率および変成率は温度と共に上昇し 750°C 位でメタン分解率 90%、変成率は 100% に近い値を示し、S.V.=1,400 位の場合もほぼ同様の結果を示した。なお分解率および変成率は次のごとき数値である。

$$\text{分解率} = \frac{(\text{原料ガス中のCH}_4\text{量}) - (\text{生成ガス中のCH}_4\text{量})}{(\text{原料ガス中のCH}_4\text{量})} \times 100$$

$$\text{変成率} = \frac{(\text{生成ガス容量}) \times (\text{CO} + \text{H}_2)\%}{(\text{原料ガス中のCH}_4\text{容量}) \times 3} \times 100$$

水蒸気添加の影響は 650°C の場合メタン分解率が添加と共に上昇傾向をとるが、熱効率は CO₂ 増加のため次第に下る傾向を示しており、水蒸気 / 天然ガス (容量比)=0.4 の場合最高値として熱効率 108%^④(メタン分解率 91%) を得ている。千葉支社における天然ガス変性装置の例は第4図のごとくで、

第4図 天然ガス変成装置フローシート (東京瓦斯、千葉支社)

触媒層 600mmφ×2,000mm

触媒容量 550ℓ

温度 750~800°C

である。この場合の成績は第3表のとおりで、S.V.=1,000 以上でも十分使用に耐えることを示している^④。

(ii) ブタン分解

大和事業所の場合、ブタン分解炉の例は第5図のごとくで、

分解炉 1,430mmφ×2,600mm

触媒層 830mmφ×1,000mm

触媒容量 550ℓ

温度 800°C

である。この場合の作業例は第4表のとおりであるが S.V. の上昇と共に Wall effect が出たのでリフォーマーの改造を行つている。

第5図 ブタン変成装置 (東京瓦斯, 大和事業所)

第3表 天然ガス変成成績 (東京瓦斯千葉支社)

原料ガス $\text{CO}_2=1.5$ $\text{CH}_4=96.0$ $\text{N}_2=2.5$ $9,300\text{kcal/m}^3$			
	1号炉	2号炉	
天然ガス(m^3/hr)	90	153	
空気(m^3/hr)	225	390	
S.V. (N.G.+水蒸気 Air+ $\text{m}^3/\text{catm}^3/\text{hr}$)	498	1,038	
空気/N.G. (m^3/m^3)	2.5	2.55	
蒸気量/N.G. (m^3/m^3)	0.37	0.37	
蒸気量/N.G. (kg/m^3)	0.3	0.3	
変成ガス量(m^3/hr)	370	600	
変成ガス/N.G.	4.1	3.9	
変成効率(%)	57.7	56.6	
熱効率(%)	77.4	80.2	
カーボンバランス(%)	86.5	92.1	
水素バランス(%)	84.3	85.7	
得熱($\text{kcal}/\text{M.G.m}^3$)	7,202	7,463	
ガス組成	CO_2	3.0	3.2
	O_2	1.4	0.6
	CO	12.0	13.0
	H_2	28.4	28.6
	CH_4	5.5	6.7
	N_2	49.7	47.9
ガス熱量(計)(kcal/m^3)	1,752	1,903	
ガス比重(air=1)	0.71	0.70	
8月31日までの原料処理量 $510\text{m}^3\text{N.G.}/\text{catkg}$			

以上を要約すれば次のごとくである。

〔考察〕

(1) 天然ガス, L.P.G. はガス事業としては一応精製ガスとして考えられるので特別の精製設備が不要で, リフォームした場合も冷却だけでよい。

(2) 他の方法と比較し製造上の建設費が安く敷地も小さくてすむ。また操作も簡単である。

第4表 Butane 変成成績例 (東京瓦斯大和事業所)

原料ブタン組成 C_4 成分=95% C_3 成分=5%			
ブタン量 (m^3/hr)	10.6		
空気 / ブタン (m^3/m^3)	8.9		
水蒸気 / ブタン (m^3/m^3)	1.4		
S.V. (空気+ブタン+水蒸気($\text{m}^3/\text{catm}^3/\text{hr}$))	234		
変成ガス量 (m^3)	156.6		
産気 (変成ガス $\text{m}^3/\text{ブタンm}^3$)	14.8		
得熱 (変成ガス熱量/ブタン m^3)	27,200		
熱効率(%)	90		
カーボン・バランス(%)	96.9		
水蒸気分触率(%)	34.6		
ガス組成	CO_2	4.2	
	CmHn	1.4	
	O_2	0.4	
	CO	16.2	
	H_2	24.9	
	CH_4	3.4	
	N_2	49.5	
変成ガス発熱量(実)(kcal/m^3)	1,905		
変成ガス比重(計)(Ait=1)	0.76		

(3) 特に L.P.G. の場合発熱量が高く比重が大で燃焼速度が非常に遅いので, 石炭ガスを主として供給している所では混入限界がありそれ以上混入の場合は改質を必要とする。

(4) 現段階では小容量の場合, 価格は高いが冬季ピークまたは非常用として有効である。大容量使用の場合は種々の問題がある。

(5) 大量改質の場合, C.C.R. で重油接触分解装置と互換性をもたせるか, 部分燃焼法がいいかなど研究中の分野が多いが, 部分燃焼法についても C_1 の場合はいいが C_4 の場合は未だ研究中である。

(6) L.P.G. のジオレフィンと発生炉ガス中の NO による気相ガム生成が考えられるが, 改質の場合も未改質ガスの混入を伴うからこれらの含有は好ましくない。

文 献

- ① Ass. Tech. de l' Ind. Gaz en France Congress, (1951)
- ② Edward P. Griggs Gas Age, July 15, (1954)
- ③ 工化誌 60, 1020 (1957)
- ④ ガス協会誌 10, 58 (1957)

Natural Gas and L.P.G. from the Viewpoint of Gas Industries

by Yoshio Marushima

(Tokyo Gas Co.)

SYNOPSIS:—Utilization of natural gas or L.P.G. can be classified as follows:

1. Non-reformed
 - a. Dilution by air
 - b. Carburation of manufactured gas
2. Reforming
 - a. Thermal cracking
 - b. Catalytic reforming through external heating
 - c. Cyclic catalytic reforming
 - d. Partial combustion

Studies being conducted are briefly concluded as follows:

1. Compared with town-gas, natural gas and L.P.G. have advantage in such matters as installation cost and plant lot, and they are easier to handle:
 2. In the case of L.P.G., calorific value is very high, specific gravity large and combustion speed very low. Because of these characteristics, there is a limit to mixing of gas for distributing areas where coal-gas is mainly supplied, and if mixing is required more than is allowed, reforming may become necessary:
 3. The price of natural gas and L.P.G. is high if they are delivered in small quantities, but they serve effectively for the purpose of peak load shaving or for emergency use. Even if they are dealt in large quantities, there are many problems anticipated:
 4. Studies are being conducted how to change the processing from cyclic catalytic reforming to heavy oil catalytic cracking or vice versa, as well as adoptability of partial combustion, in case reforming is done in large quantities. For the case of partial combustion of C_1 there is no problem anticipated, but with C_4 group there are some matters remaining to be solved:
 5. Di-olefins in L.P.G. and NO in producer gas may cause gum troubles. During reforming, unreformed gas cannot be prevented from coming into the mixing gas, so that the existence of Di-olefins and NO in the unreformed gas is not at all welcome.
-