研 究

ブタンガスによる炉気制御用ガス発生について

足 立 彰* 山田新太郎*

Butane Gas For Generating Controlled Atmosphere

Akira ADACHI and Shintaro YAMADA

With the progress of petroleum industry the production of liquified gases such as propane and butane has recently been increasing.

Propane gas has already been used for bright annealing of metals, carburization of steel etc., but butane gas has not been utilized yet in our country.

Butane gas has favorable characteristics, such as uniform composition, high thermal power, easy transportation due to steady liquified form and comparatively safe operation due to narrower explosion limits.

This report deals with the investigation of the composition of generated gas from butane, and of the soot deposition in generating endothermic atmosphere.

I. 緒 言

近年石油化学の進歩により高級ガソリン製造の際プロパンおよびブタンの如き液化ガスが多量に生産されるに至つた。プロパンは既に金属の光輝焼鈍、鋼のガス滲炭および種々の他の用途に工業的に広く使用されているが、ブタンは我が国において未だ工業的に利用されていない状態である。ブタンガスの特徴として、圧縮すれば容易に液化し、運搬が自由に出来る事、成分および熱量が均一であり発熱量が極めて高い事、爆発限界が狭く比較的安全である事等が挙げられる。本研究においてはブタンによる炉気制御用ガス発生について実験を行い、ブタン変成ガスの組成および吸熱式ガス発生の際における煤の生成の問題について検討した。

II. ブタンの性質

この実験に使用せるブタンガスは灯油、軽油、潤滑油等を流動接触分解装置により接触分解する際に生成されたもので、その組成の一例は次の如くである。

プロパン、プロピレン	2%
ブタン、ブチレン	97%
ベンジン	1%
硫黄分	0.5 grain/100 ³ 以下

第1表にはメタン、プロパンおよびブタンの主なる物理的性質を示すが、次にこれらの性質の相違について考へてみる。ブタンは1分子に4つの炭素原子を含み、従つて他のガスに比しその総発熱量は高い。比重について

第1表 メタン、プロパンおよびブタンの物理的性質

	メタン	プロパン	ブタン
分子式	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
分子量	16.042	44.094	58.12
比重 (15.6°C)	0.554	1.522	2.006
総発熱量 kcal/m ³	9.018	22.450	29.150
ガス発生量 m ³ /kg	1.47	0.537	0.407
蒸気圧 (100°F) kg/cm ²		12.30	2.62
沸点 °C	-161.4	-42.1	-0.50
臨界温度 °C	-82.5	96.5	152.0
臨界圧力 kg/cm ²	46.27	42.27	37.67

はブタンが最大であるが、同一重量の液化ガスより発生するガス量は比重の軽いメタンが最大である。メタン、プロパンの沸点は低く、従つて常温にてこれらを使用する場合にはガス化し易いが、ブタンは沸点が高くこの点に注意を要する。一方臨界温度を比較するとブタンは152°Cでプロパンに比し安全で100°C以上に加熱しても危険性は少い。第1図にはブタンおよびプロパンの蒸気圧と温度との関係を示す。

III. 実験装置および実験方法

ブタンによる炉気用ガス発生装置は既報⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾のプロパンによる装置と殆んど同一のものをを用いたが、その概略は第2図に示す如くである。変成炉は長さ500mmの

* 大阪大学工学部

第1図 プロパンおよびブタンの蒸気圧

第2図 ブタンによる炉気ガス発生装置

1 ブタンガス	6 点火バーナー
2 ブロー	7 変成炉
3 流量計 (ブタンガス)	8 冷却器
4 〃 (空気)	9 排水器
5 混合器	10 流量計 (変成ガス)

ニクロム電気炉に磁性管 (内径32φ, 長さ1000%) を挿入し, この中に吸熱式ガス発生の場合にはニッケル触媒を充填し, 発熱式ガスの場合には触媒を用いなかった。ガス発生方法は, ブタンはポンベより減圧器を通し一定圧力にて取出し空気はブローにて送入し, この両者の混合比をコックで適当に調整し混合器を経て変成炉へ送った。この場合変成炉の温度を900°Cおよび1000°Cに一定にし, ブタンと空気との混合比を種々に変化させて変成した時発生するガス組成をオールザットガス分析器で測定した。

次に吸熱式ガス発生の際起る煤の生成の問題について研究するため第3図に示す如き装置を用いた。変成炉は200%のニクロム電気炉に磁性管 (内径27φ, 長さ400%) を挿入し, これに触媒としてアルミナまたはニッケル触

第3図 吸熱式ガス発生の場合における煤生成量測定の実験装置

1 酸素ガス	4 流量計
2 ブタンと空気の混合ガス	5 ガス補集瓶
3 変成炉	

媒を充填した。実験方法は空気, ブタンの混合比 10:1 の混合ガスを1時間変成炉へ送入し, 次いで酸素を送って変成炉内に蓄積した煤を燃焼させ, この燃焼ガスを一定量ガラス容器に捕集し, 此の中に含まれる一酸化炭素および炭酸ガスを測定し, 計算により炉内に蓄積した炭素量を求めた。

IV. 実験結果

1) ブタンによる変成ガス

ブタンによる炉気用ガス発生において, そのガス組成に影響する因子としては空気とブタンの混合比, 変成温度, ガス流量および触媒等であるが, 本実験においてはガス流量を 500 cc/min に一定にし, 触媒として吸熱式の場合にはニッケル, 発熱式には触媒を使用せずに変成し, その場合空気とブタンの混合比と変成温度の影響について検討した。

a) 混合比の影響……第4図に変成温度 1000°C にて空気とブタンの混合比を種々に変化させた場合に発生する変成ガスの組成を示す。空気の混合比を増すと変成ガス中の CO_2 , N_2 が増加し, 一方 CO , H_2 , CH_4 が減少する。混合比 10:1 の場合は吸熱式ガスにて鋼の滲炭または高炭素鋼の無酸化加熱に使用され,

第4図 変成温度1000°Cにて空気とブタンの混合比を種々に変化して変成した場合のガス組成

第2表 プタンによる変成ガス

	空気, ブタン 混合比	ガ ス 成 分 %				
		CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂
吸熱式ガス	10:1	0.1	24.2	0.6	29.1	bal
発熱式ガス	17:1	6.5	12.5	0.3	13.0	bal

第5図 変成温度900°Cにて空気とブタンの混合比を種々に変化して変成した場合のガス組成

混合比 17:1 のものは発熱式ガスにて鋼の光輝焼鈍および低炭素鋼の光輝焼鈍に使用される。第2表にこれらのガス組成を示す。第5図に変成温度900°Cにて空気とブタンの混合比を変えた場合における変成ガスのガス組成を示す。

b) 変成温度の影響……変成ガスの組成におよぼす変成温度の影響を見るため、変成温度をおのおの 800°C, 900°Cおよび 1000°Cの場合につきガス分析を行つたが第4図および第5図より明らかなように変成温度により大なる変化は現われないが、一般に変成温度が高くなると共に変成ガス中の CO, H₂が増加し CO₂が減少する。

2) 変成ガス発生量

空気とブタンの混合比 10:1 の吸熱式ガス発生の場合について考えると

の如くブタンガス 1 モルに対し吸熱式ガス 17 モルが得られる。プロパンを變成すると空気とプロパンの混合比 7.5:1 の場合プロパン 1 モルに対し吸熱式ガス 13 モルが得られ、ブタンの場合に比しそのガス発生量が小である。また発熱式ガスについて類似ガス組成を得るための空気ガス混合比をブタンとプロパンについて比較するとブタンの場合は 17:1 であるがプロパンの場合は 13:1 であり、吸熱式の場合と同様ブタンの方がより効果的である。

3) 煤の生成

吸熱式ガスは空気とブタンの混合比 10:1 の混合ガスの触媒を充填せる変成炉に送つて発生されるが、此の場合長時間ガスを流すと変成炉のレトルト内に煤が多量に

蓄積し、終りにはレトルトが閉塞しガスが流れなくなる場合が生ずる。このような煤の発生の原因となる因子については種々考えられるが、そのうち主なものはブタンのガス組成、空気とブタンの混合比、ガス流通時間、変成温度、触媒の種類およびその活性度、炉の構造等である。本実験においては空気とブタンの混合比を 10:1 とし、ガスの流通時間を一定にし変成炉の変成温度および触媒の影響について研究した。

a) 変成温度の影響……ガス発生炉における変成温度が炉内における煤の生成におよぼす影響を調べるため変成温度を種々変化させ、吸熱式ガスを 1 時間流した場合変成炉内に蓄積せる煤の量を測定したが、その結果は第6図に示す通りである。この実験結果によるとアルミ

第6図 吸熱式ガス発生の際における変成温度と炉内の煤生成量との関係

ナ触媒を用いた場合 650°C 付近では煤は殆んど生成せず変成温度がこれより上昇すると共に煤の生成量は急激に増加し 800°C 付近で最高になり、これより変成温度が高くなると煤は漸次減少するに至る。吸熱式ガスが変成炉内に入つた場合生ずる化学反応は非常に複雑であるがまず C₄H₁₀ の解離が起り、次いで空気中の酸素と反応してガスの変成が行われると考えられる。C₄H₁₀ は解離して種々な炭化水素、水素および遊離の炭素を生成するが窮極には次の式のように分解すると考えられる。

次に空気中の酸素との主なる反応は

と考えられる。変成炉の温度が低い場合には (1) (2) の反応が進まず、また少量分解しても (3) (4) (5) の反応が起り遊離の炭素即ち煤が認められない。変成温度が上昇すると (1) (2) の反応速度が急激に増加し分解が進むが、酸素が不十分のため (3) (4) (5) の反応は充分進行出来ず、また (6) (7) (8) の反応も温度が未だ高くないので充分進まず、従つて煤の発生量が最大になる。更に変成温度が高くなると (6) (7) (8) の反応が進み、変成ガス中に CO および H_2 が増加し、反対に炉内に蓄積する煤の量が漸次減少すると考えられる。

b) 触媒の影響……つぎに変成炉内にニッケル触媒を用いた場合には煤の発生量の最高点が低温側に移り、変成温度 $800^\circ C$ 附近で煤の生成が認められなくなった。これは触媒の作用により低温で (1) の反応が促進される結果、 $500^\circ C$ 以下の温度で既に分解が進み、また一方 (6) (7) (8) の反応も比較的低温で進行する結果と考えられる。

V. 総 括

以上ブタンによる炉気制御用ガス発生の際におけるガス組成および吸熱式ガス発生の場合における煤の生成の問題につき実験を行つたその結果の概要は次の如くである。

る。

- (1) ブタンを空気と共に変成することにより常に一定組成の炉気用ガスが発生される。
- (2) 空気とブタンの混合比 10:1 にて変成することにより吸熱式ガス、混合比 17:1 にて発熱式ガスが発生される。
- (3) 同一ガス量のブタンまたはプロパンを変成した場合ブタン変成ガス発生量はプロパンより大である。
- (4) 吸熱式ガス発生の際変成炉内における煤の生成量には極大になる変成温度があり、これにより温度が高くなると煤の量は漸次減少する。
- (5) ニッケル触媒はガスの変成を促進する結果、煤生成量が極大になる変成温度を低下せしめる。

(1956.1.18 受理)

文 献

- (1) 足立彰, 山田新太郎, 鋼材の光輝熱処理
金属表面技術, 6 (1955) 40
- (2) 足立彰, 山田新太郎, 日本金属学会誌, 19 (1955) 1
- (3) 足立彰, 山田新太郎, 粉生宗幸, 原泰三, 肥田敏雄,
鉄と鋼, 41 (1955) 124

軽油およびガソリンによる保護ガスの発生について

足 立 彰* 山田新太郎* 尾崎圭三*

Kerosene and Gasoline for Generating Controlled Atmosphere

Akira ADACHI, Shintaro YAMADA and Keizo OZAKI

For generating the controlled atmospheres in heat-treatment of metals, propane gas and charcoal gas is now widely used because of easy availability and simple method of generating. Kerosene and gasoline are also considered as the useful resources for generating furnace atmospheres, because they have various favorable characteristics that they are inexpensive as compared with other fuels that their transportation is easy, and that they can be obtained in the inconvenient districts where fuel gases are not secured.

This report deals with the studies on generating conversion gases from kerosene and gasoline, and controlling their compositions for the possible utilization of the atmospheres from them to the bright annealing of metals.

I. 緒 言

近年急速なる発展を示した調制雰囲気内における熱処理において、その雰囲気ガス原料としては現在主としてプロパンガス、都市ガス、木炭ガス等が用いられているが、これは上記のガス体燃料が比較的入手し易く、かつ

発生法が容易であることによる。今この雰囲気ガス原料として軽油、ガソリン等の液体燃料を用いることができれば、これらはガス体燃料に対し比較的安価にして運搬に便利、取扱が容易で、またガス体燃料の入手困難な地方でも容易に購入できるという利点を有す。我々はこの点に着眼して軽油およびガソリンを熱分解変成し発生ガス組成の制御を試みると共にそのガスを用いて焼鈍実験

* 大阪大学工学部