

成ガスの逸出などにより間接的に粒界結合を緩和する。しかし  $H_2$  とくに  $CH_3OH$ ,  $CH_4$  などの接触分解などの際に生ずる発生期  $H$  は滲透性が大きいから直ちに鋼中に滲入飽和するがまた放出も容易であるから過飽和になりがたい。窒素のように原子の大きいものは拡散速度が小さいから飽和するには長時間要する。 $O_2$ ,  $CO$  などは酸素親和力の大きい  $Si$ ,  $Mn$ ,  $Cr$  などが存在すれば溶解度が非常に減少する。このような鋼は必然的に  $O_2$  含有量も少いから  $H_2$  などの酸化物還元による影響はない。このように調節霧囲気加熱におけるガス溶解量は非常に少く、その影響も緩慢であるから、表面硬度、衝撃値におよぼす影響は僅少でありほとんど認められないものと推察される。

#### IV. 要 約

以上の結果を要約すると真空加熱および  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$  分解ガスなどの中性霧囲気中の加熱はもちろん、各種の滲炭性霧囲気中の加熱は滲炭作用により表面硬度を増し衝撃値を低下するが、これらの霧囲気からの溶解ガスによる鋼の焼入および焼戻し状態の表面硬度および衝撃値におよぼす影響はほとんど認められない。これはガスの溶解量が非常に微量で鋼材質におよぼす影響が微弱なためと考えられる。

#### (26) プロパンガス変成における煤の発生について

On the Carbon Deposition in Generating Propane Gas.

S. Yamada, et alii.

大阪大学工学部

足立 彰・○山田新太郎・栗栖 慎吾

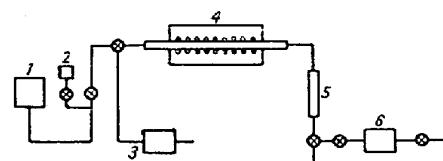
#### I. 緒 言

近年石油化学の進歩とともに、高級ガソリン製造の際、その副産物としてプロパンおよびブタンのごとき液化ガスが多量に生産されるにいたつた。プロパンはすでに金属の光輝焼純鋼のガス滲炭および種々他の用途に工業的に広く使用されており、ブタンも次第に工業的に使用されようとしている。これら液化ガスは圧縮すれば容易に液化し、運搬が自由にできること、成分および熱量が均一で発熱量が極めて高いこと、爆発限界が狭く比較的安全であること等が挙げられる。しかしこれら液化ガスを使用せる吸熱反応ガス発生の際には変成炉内の触媒に多量の煤が蓄積し、終りには変成炉を閉塞し、ガスが

流れなくなる場合がおこる。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、ガス組成、空気—ガス混合比、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、上記二、三の因子につき得られた結果を報告する。

#### II. 実験方法

吸熱ガス発生の際起る煤の生成の問題につき研究するために用いた装置の概略は Fig. 1 に示すときもので



1. Gas-air mixture
2. Lighting torch
3. Purifier of oxygen
4. Conversion furnace
5. Flow meter
6. Gas-bottle

Fig. 1. Flow diagram of apparatus.

ある。変成炉は 200 mm のニクロム電気炉に磁性管(内径 27Φ, 長さ 400 mm)を挿入し、これに触媒として活性アルミナおよび活性アルミナを担体とし、これに硝酸ニッケルを含ませたニッケル触媒をそれぞれ 90 個(約 15 g)を充填した。なお触媒は炉の均一温度分布を考慮して、磁性管中央部約 10 cm 内におさまるようにした。実験中空気—ガスの混合比は 7.5 : 1 とし、ガス流量は 200 cc/mn とした。ガス変成中に触媒上に蓄積せる煤は清浄せる酸素を通じて燃焼し、炭酸ガスとなし過剰の酸素とともに一定量ガス捕集瓶に集め、炭酸ガスを分析することから煤の量を定量した。本実験に用いた液化ガスとしては流動接触分解装置により製造されたもの、および純プロパンである。そのガス組成は前者は  $C_3H_8$  65%,  $C_2H_6$  33%,  $C_4H_{10} + C_2H_4$  2% であり、後者は  $C_3H_8$  99.5%, 不飽和分は痕跡である。

#### III. 実験結果および考察

本実験においては、煤発生の因子としてガス組成、変成温度、触媒、ガス流通時間について調べた。

##### (1) ガス組成

ガス中に不飽和炭化水素例えばプロピレンを含む時は煤の発生量が多いということは一般によく知られているがここでは上記 2 種のガスを種々混合することにより、プロパン—プロピレン混合比の異なるガスを得、空気混合比 7.5 : 1 で変成温度 800°、アルミナ触媒を使用して変成せる結果、プロピレンの増加とともに煤の量も直

線的に増加することが明らかになつた。これはプロピレンが容易に熱分解しやすく遊離の炭素を析出しやすいためかと思われる。

### (2) 変成温度および触媒

触媒としてアルミナを使用した場合、上記2種のガスとも、約650°C附近ではほとんど煤の生成なく、温度上昇とともに急激に増加し、800~900°Cで最大となり以後徐々に減少していく。これに対し、ニッケル触媒を用いた場合には700~800°Cではほとんど煤の生成はみられず、温度の下降にしたがい急激に増加し、500~600°C附近で最大となり、400°Cではほとんど煤の発生は認められない。これはアルミナ触媒を使用せる場合は、600~700°Cではプロパンの分解が比較的少なく極大点を生ずる温度では、プロパンの熱分解はかなり増大するが、反面空気による酸化が緩慢なるためと思われる。一方ニッケル触媒使用の場合は、比較的低温でプロパンの分解がおこり、空気による酸化も相当おこなわれるためであろう。

### (3) ガス流通時間

アルミナおよびニッケル触媒を使用して、流通時間30mn, 60mn, 90mn, 120mnの場合につき、空気一ガス混合比7.5:1、アルミナ触媒使用の場合は温度を800°C一定とし、ニッケル触媒使用の場合は純プロパン使用の時は600°C、流動接触分解によるプロパンの場合は500°Cとした。この温度はともに煤生成に極大点を生ずる温度である。時間の増加とともに煤発生量は大体直線的に増加し、純プロパン使用の際は接触分解ガスによるものよりもその勾配は非常に小さく、またニッケル触媒使用の際は活性度の影響か、多少ばらつきが多いようである。

## IV. 結論

以上吸熱反応ガス発生の際の煤生成の問題につき実験をおこなつた結果、つぎのような傾向を知ることができた。

1. 液化ガス中にプロピレンのごとき不飽和炭化水素の多いもの程、煤の生成量も大である。
2. 吸熱式ガス発生の際、変成炉内における煤の生成量はアルミナ触媒使用の際、800~900°Cで極大となる点があり、これより温度が高くなると煤の量は漸次減少する。
3. 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。
4. 温度一定の場合、ガス流通時間を増加すると煤生成量は直線的に増加する。

## (27) 特殊鋼の光輝焼鈍

On the Bright Annealing of Special Steels

S. Yamada et alii.

大阪大学

足立 彰・○山田新太郎・大谷 次郎

### I. 緒言

近年加熱雰囲気を調節して、光輝熱処理を施す方法が研究され、工業的に盛んに使用されるようになった。雰囲気ガスはアンモニア分解ガス、都市ガス、木炭ガス、プロパンガス等の炭化水素ガスや窒素等の不活性ガスが多く使用されるようになった。

本実験においては、ガスの生成法が簡単であるとともに長時間にわたる焼鈍に組成の変化のない、安定である窒素ガスを主とする雰囲気ガスを用いて、少量の炭素およびクロムを含む特殊鋼について焼鈍をおこない、重量の増減、表面の光輝状態を与える炭素とクロムの影響窒素の溶解量について研究した結果を報告する。

### II. 実験装置および実験試料

実験装置の概略はFig. 1に示す通りである。窒素および水素のボンベより減圧器にて圧力を調整した。変成炉は内径50mmφ、長さ500mmのニクロム電気炉に内径32mmφ、長さ1mの磁性管を装入、内部にはニッケル触媒を充填した。変成炉から出たガスは冷却し、さらに必要に応じシリカゲル、活性アルミナにてガス中の水分を減少せしめて後焼鈍炉に送入した。焼鈍炉は内径および長さは変成炉と等しくした。

実験に使用した試料は炭素量0.15%より1.07%、クロム量0.10%より1.5%の特殊鋼を10mmφ×10mmに切削し仕上げたものを使用した。

### III. 実験方法

1) 実験に使用した雰囲気ガスの組成はN<sub>2</sub> 100%, N<sub>2</sub> 95% H<sub>2</sub> 5%, N<sub>2</sub> 90% H<sub>2</sub> 10%, N<sub>2</sub> 80% H<sub>2</sub> 20% N<sub>2</sub> 70% H<sub>2</sub> 30%，以上5種類の組成ガスを用いて露点を一定または変化して焼鈍炉へ送入した。焼鈍温度は900°C、焼鈍時間は2h、ガス送入量は500cc/mnにて焼鈍をおこなつた。焼鈍後に重量の増減、および表面状態を光輝度測定装置にて測定し、また窒素の溶解量について調べた。

2) N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-CO 雰囲気による焼鈍の装置はFig. 1のごとくで①②③④は各々送風機、プロパンボンベ、空気の流量計およびプロパンの流量計となる。また変成温度も900°C、流量も500cc/mnを送入した。Fig. 1の⑧と⑨の間に炭酸ガスを吸収せしめるモノエタルアミン吸収器を置いた。その他は前述と同じである。