

に高くないように注意した。各生成ガスの分析は燃焼室温度が所定の温度になって1時間後から行い、 NH_3 ガスと空気の比率を変化させた時は変化後1時間たつて行なつた。

Table 2 は本実験に使用した NH_3 の成分を示す。

Table 2. Constituents of NH_3 gas by volume %.

NH_3	Water and oil vapor
99.1	0.1

III. 実験結果および考察

各触媒使用による NH_3 ガスの燃焼結果は Fig. 4 に示す通りである。分解 NH_3 ガスの燃焼用触媒としては Ni または Cu の金網が一般に用いられているようであるが、Cu は溶融点が高いのでこれを触媒に使用した時は燃焼室温度の制御が困難となり工業的には不適当である。Ni 使用の場合は燃焼室温度が 1100°C になつても触媒をそこなうことはない。しかし触媒作用から燃焼室温度は 1000°C 以上にならないようにするのが望ましい。

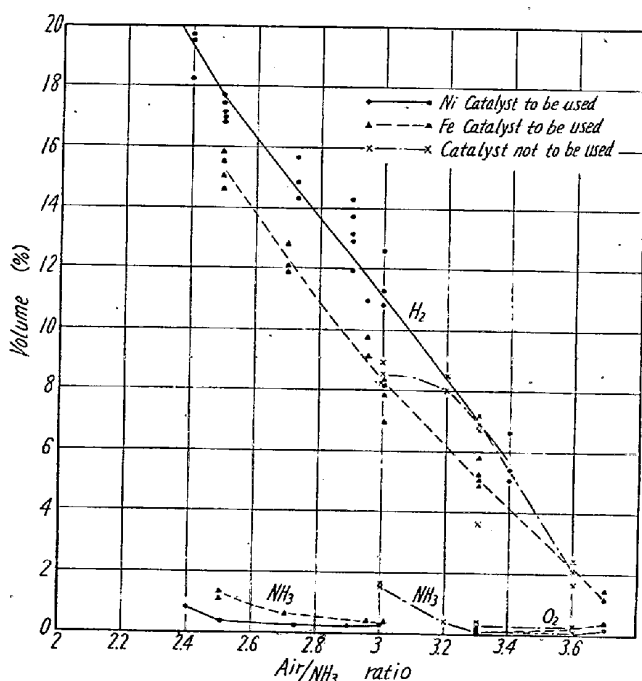


Fig. 4. Experimental results of partial combustion of NH_3 .

NH_3 ガスの熱分解用には Fe 触媒がよく用いられるが、燃焼用には不適当で生成ガス中の残留 NH_3 ガスおよび遊離 O_2 を除去することはできない。したがつてこれらの不純物を除去するためには、ガス洗浄装置を設備する必要がある。バレル型分析装置による H_2 の分析は

H_2 の量が 3% 以下になると燃焼が困難となり、測定誤差は約 $\pm 2.5\%$ となる。

IV. 結 言

以上の結果を総括すればつぎのごとくである。

1) NH_3 ガスの燃焼に触媒を使用しない時は遊離 O_2 および残留 NH_3 ガスの存在により、空気/ NH_3 ガスのいかなる比率範囲においても炉気として使用することはできない。

2) 触媒としては、Fe よりも Ni の方が効果的で Ni 触媒を使用した時は H_2 が 3~10% の範囲内で炉気用として使用することができる。

3) H_2 を 3% 以下の雰囲気として使用する時は、たとえ Ni 触媒を用いても遊離 O_2 が存在し炉気用として使用することはできない。したがつて O_2 除去のために Pd 触媒洗浄装置などを使用する必要がある。

4) H_2 を 10% 以上のリッチの状態で使用するとき、湿式吸収法かまたはモレキュラシーブスによる吸着剤によつて残留 NH_3 ガスを除去せねばならない。

5) 雰囲気発生量は燃焼室の放熱および燃焼ガスによる熱損失を考慮して燃焼室温度が $950\sim 980^\circ\text{C}$ になるように燃焼量を調節し温度上昇による触媒作用の低減に注意せねばならない。

(96) ブタンガスによる RX ガスの変成

(鋼の熱処理に対する雰囲気の利用—Ⅱ)

大阪大学 工博 足 立 彰

中外炉工業 山田新太郎・○阪野 喬

Generation of RX Atmosphere by Use of Butane Gas.

(Utilization of controlled atmosphere for heat treatment of steel—Ⅱ)

Akira Adachi, Shintaro Yamada
and Takashi Banno.

I. 緒 言

最近の石油化学の発達により、炭化水素系ガスの生産が増大し、熱処理雰囲気中使用される炭化水素ガスも、現在多く使用されているプロパンガスに次いで、ブタンガスの使用が考えられるようになった。

プロパンガスに代つてブタンガスを雰囲気発生用に使用した場合、吸熱型雰囲気では単価はプロパンガスの約 60% であり、発生ガス量はプロパンの場合よりも約 20% 増加となり、したがつて消費量および価格の面でブタンガスがより有利である。

Table 1. Properties and constituents of butane gas.

Residues	0 %	H ₂ S grains/100ft ³	0.2 grains
Initial vaporizing point	-23.5°C	Unsaturate	trace
95% vaporized point	-3.5°C	Lighter than C ₃	0 %
100% vaporized point	+2.0°C	C ₃ H ₈	3.0 %
Vapor pressure	4.7 kg/cm ²	N-C ₄ H ₁₀	45.0 %
H ₂ O test	82	ISO-C ₄ H ₁₀	52.0 %

すでに発熱型雰囲気の変成にはブタンガスを使用しているところもあり、また吸熱型雰囲気の変成に関しては基礎的な研究も行われているが、これを工業的に利用する場合、現在使用されているプロパンガスの場合よりもスーティングによる連続変成時間の短縮が考えられ、まだ広く使用されるまでにはいたっていない。

この実験においては、なるべく実際の操業条件に近い条件でガス変成を行うべく、MRX-5RX ガス発生機を使用し、吸熱型ガス変成のためのブタンガス使用の可能性を検討したものである。

II. 実験方法

まずこの実験に使用したブタンガスは、M石油製液化ブタンであつて、その成分試験結果を Table 1 に示す。また実験に使用した吸熱型ガス発生機の概略を Fig. 1 に示す。

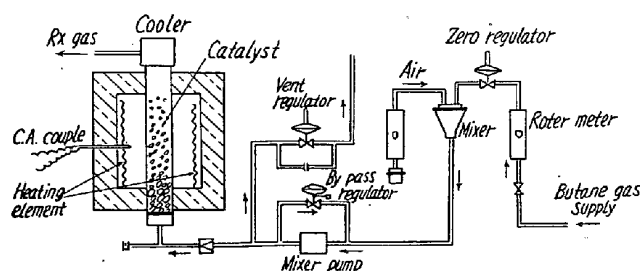


Fig. 1. Schematic diagram of an endothermic atmosphere generator.

ガス変成用触媒としては Ni 型触媒を使用した。使用した吸熱型ガス発生機の各部分はプロパンガス使用の場合とほぼ同様であるが、ブタンガスの場合とでは空気—ガス混合比が異なり、またブタンガスを使用する場合は混合比を厳密に調整する必要があるため空気ガス混合器（ミキサー）の空気用スパッド径をブタンガスに適するように大きくし、さらにミキサーセッ目盛をプロパンガスの場合よりも最小目盛で 1/5 小さくした。

変成実験に先立ち、レトルト中の触媒はシーズニングを行なつておき露点 -5°C 程度の吸熱型ガスを安定して発生できる状態にしておく。実験は二通りの方法によつ

て行い、一つは断続的にガス変成を行うもので平均昼間 6 時間ガス変成を行い、夜間は休止した場合のものである。他の実験はガス変成を連続的に行い、約 1 週間昼夜連続して変成を続けた場合のものである。

実験方法は断続実験の場合、ガス発生機のレトルトを実験の都度昇温し、ガス変成温度 1050°C とし、ブタンガスおよび空気を送つて変成を行う。この場合、発生する吸熱型ガス量を 2.6 m³/h となるよう空気量を調節し、さらに発生ガスの露点を -5°C ~ -7°C になるようにミキサーセッ目盛を調節する。変成開始後は発生ガスの露点を露点計により連続的に記録し、また適時に露点カップにより露点の測定を行う。ミキサーセッ目盛は発生ガスの露点が所定の値になるように調整するが、その後も適時にスーティングの状況判断のために変化せしめ、空気—ガス混合比の変化にともなう露点の変動を観察した。煤の発生状態は前述のガス分析により、発生ガス中の CH₄ 量からも観察するようにした。断続実験では、上記の実験を昇温時間約 3 時間、変成時間約 6 時間とし、夜間は発生機を休止した。つぎに連続実験では、実験条件は前述の断続実験の場合とほぼ同様であるが、発生ガス量をガス発生機の最大発生量 5.6 m³/h として変成を行い、ミキサーセッ目盛、露点、発生ガス中の CH₄ 量からスーティングの状態を観察した。また以上の実験終了後レトルト温度を 850°C とし、レトルト中に空気のみを送入してバーンアウトを行い、析出炭素を燃焼せしめ、同時に燃焼ガス中の CO₂ 量をオルザット分析装置により分析を行い、スーティング状態を観察した。

III. 実験結果および考察

以上の実験の結果、いずれの実験の場合もこの実験時間内では、所定のガスの変成が困難になる程度までスーティングが起きなかつたが、その変成内容を Table 2 に示す。

実験終了時におけるガス発生機の状態はいずれも発生ガス中の CH₄ 量に異状はなく、また露点の調整も容易に行える状態であつて、そのまま変成を続けても何ら支

Table 2. Conditions and time in RX gas generatinon.

	Intermittent test	Continuous test
Total generated time	372 h	160 h
Time the dew point is upper 0°C	26 h	15 h
Time the D. P. is between 0°C and -5°C	3 h	17 h
Time the D. P. is below -5°C	343 h	128 h
Generating gas volume	2.6m ³ /h	5.6m ³ /h
Air-gas ratio	10	10
Generating temperature	1050°C	1050°C

障のない状態であった。吸熱型ガス発生機のステイニングは、プロパンブタン、いずれの場合もレトルト中の触媒の位置によって左右され、そのための適当な位置があるが、この実験結果では、この点に関しては問題はなかったと考えられる。

連続実験において 160 時間ガス変成後のバーンアウトの結果を Fig. 2 に示す。

通常プロパンを使用したときのバーンアウトにおいてもほぼ同様の CO₂ 量の変化を示し、この結果からも煤

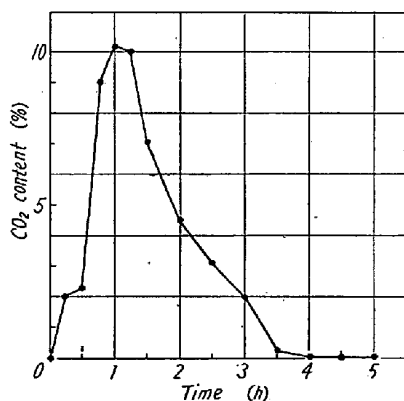


Fig. 2. Change of CO₂ content in waste gas when soot is burned out. (after continuous test is finished)

の発生はガス変成にはあまり影響のない程度と考えられる。

発生した吸熱型ガスの組成をプロパンの場合と比較して Table 3 に示す。表中の値は分析値のバラツキの範囲を示すものである。

この結果、発生ガス成分にはプロパンガスの場合とほとんど差がなく、したがって滲炭、光輝熱処理、などに使用する場合、プロパンガス使用の場合と同様の露点調整を行えばよいと考えられる。

つぎにプロパンガスの場合でも同様であるが、ガスボンベを新しく取替えた場合、露点の変動する。これは純ブタンの場合でも約 3% のプロパンを含むため、蒸気圧の差から最初にブタンよりも低級の炭化水素が気化するためと考えられる。本実験においてはとくにこの露点の変動をみるため、使用するガスボンベを 1 本のみとし、取替後の露点の変動を観察した結果、取替前 -5°C であったものが最高 +10°C まで上昇し、以後もとの露点に回復するまで 2~3 時間を要した。この回復までの時間はボンベによつて多少の差がある。したがつてこのような変動をさけるためには大容量のタンクを用いるか、多数のボンベを同時に使用し、その一部分ずつを取替える必要がある。

ガス発生機で発生ガスの露点を調整する場合はプロパンの場合よりもさらに小さい混合比の変化で露点が変わるため、ブタンガスの使用に当つては、混合比の変化はプロパンの場合よりもさらに小さきざみに行う必要があると考えられる。

文 献

- 1) 粉生, 足立, 他: 鉄と鋼, 41 (1955) 2, p.124

Table 3. Generated atmosphere gas constituents controlled at -5°C percent by volume.

Reaction gas	Gas constituents				
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
C ₃ H ₈	0.1~0.2	24.0~24.4	31.7~33.0	0.4~0.6	Bal.
C ₄ H ₁₀	0.1~0.2	24.0~25.0	29.6~32.0	0.4~0.6	Bal.