

液化ガス燃料¹⁾の二三の性質 所謂“プロペン瓦斯”に就て

(昭和九年三月十九日受領 昭和九年五月廿日印刷)

加 福 均 三 小 倉 豊 二 郎

緒 言

1906年 Hermann Blau によりて創始された液化ガス燃料はその後幾多の變遷を経て、最近に至り石油工業及び天然ガス工業と相關聯して燃料界に一新生面を開くに至つた。

本邦に於ては従來はこの種の燃料が全然産出されなかつたが、最近に到り日本石油會社當局の努力によつて臺灣錦水に於ける天然ガス中より液化ガス燃料が製出され、商品名を“プロペン瓦斯”と稱し一般に市場に供給されて居る。

著者はこのガスの物理的及び化學的の諸性質の研究測定を行つたからここに報告する。この種の液化ガスが従來本邦に於て取扱れなかつたためにこの方面の研究は殆ど皆無にして、實驗測定に當つては液化炭酸、液化鹽素等の諸恒數の測定法によりて得るところが多かつた。

所謂“プロペン瓦斯”は天然ガスより採集され主として低位炭化水素即ちメタン、エタン、プロパン、ブタン等より成り加壓下に於て容易に液化溶解し、鋼製シリンダー中に封入され必要に應じてガスとして使用される。このものの製造工程、燃料價値等に關する詳細なる記載は他に²⁾ゆづりここでは主として物理的及び化學的の性質について述べる。

後述するが如く“プロペン瓦斯”の成分及び性状は一定ではなく製造時の状態、原料たる天然ガスの成分等によりて種々に變化すると同時に使用中にも徐々に變化するものである。例へば“プロペン瓦斯”を封入せる鋼鐵製シリンダーを直立して使用する時には、初期に於て生ずる瓦斯は比較的メタンに富み容器の壓力が低下するに従つてエタン、プロパンが多くなり最後にはプロパン、イソブタンの混合ガスとなる。

試 料

日本石油會社より供給されたる“プロペン瓦斯”は壓力 20 kg/cm² にて鋼鐵製シリンダー中に封入され容器の内容 18 kg, 約 35 l の液體を含む。ガスに換算すれば約 8.0 立方米となる。試料はシリンダーを倒立してバルブを開き液體の部分のみを採集して用ひた。

物理的性質

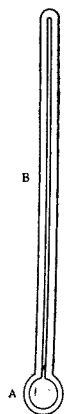
プロペン瓦斯は上述の如く壓縮液化されたるガスであるから、その性質も亦液體としての性質とガスとしての性質を測定しなければならない。而して液體としての性質は常に加壓下に測定する必要があり、操作に綿密の注意を欠く時は甚だ危険であるためその測定結果の精確度は余りに高きを望むことは出来ない。

液化プロペン瓦斯は無色の動き易い液體で初溜點零下 45°, 乾點 5° である。

1) G. H. Finley: “Handbook of Butane-Propane Gases”; 飯高信男: 石油時報, 昭 7, 283, 天然瓦斯利用と液化瓦斯; 田口清行: 同上, 昭 7, 299. 2) 近日中に石油時報に發表の豫定。

測定せる恒数は下の如きものである。

第 1 圖 膨脹計



比重 (液體及びガス), 液體膨脹係數, 蒸氣壓, 臨界壓力, 臨界溫度

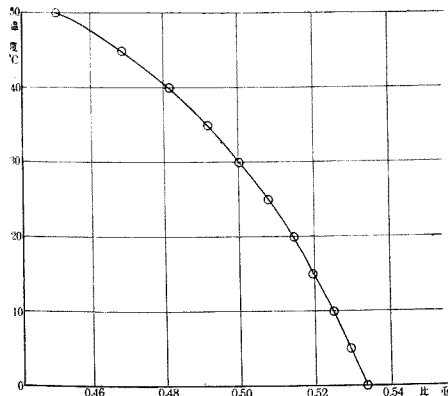
比重 液體の比重は第 1 圖の如き 硝子製膨脹計を用ひて測定した。膨脹計を液態酸素にてよく冷却したる後注意してプロペン瓦斯を導入液化せしめ, 上端を熔封し次で全體を恒温槽に浸して測定する。溫度の變化するに従つて硝子管内の壓力も亦變化するからここに得られる恒数は變壓恒數である。毛細管及びバルブ A の容積と試料の重量を測定しおく時は液體容積の變化より容易に各溫度に於ける液體比重を求むることを得。

試量の重量を知るにはあらかじめ試料を封入せる装置全體を秤量しおき, 全ての測定を終りたる後 A 部を液態酸素にてよく冷却し注意して B 部を適當の所より折り, 全體を常溫に放置して全くプロペン瓦斯が放散せる時, 硝子管を秤量してその差より試料の重量を知る。A の容積を求むるには 0° に於て封入せる液體の示すメヌカスを硝子管に刻みおき, 全ての測定を終りたる後膨脹計を折り刻線までの容積を水銀を用ひて測定す。B の容積は通常の方法により水銀を用ひて測定する。

第 一 表

t°	h cm	Δv	v	d_0
0	0.0	0.00	0.8908	0.5335
5	0.68	0.00714	0.8979	0.5292
10	1.40	0.01470	0.9055	0.5248
15	2.26	0.02373	0.9145	0.5196
20	3.18	0.03339	0.9242	0.5142
25	4.32	0.04536	0.9362	0.5076
30	5.62	0.05901	0.9498	0.5003
35	7.22	0.07581	0.9666	0.4916
40	9.20	0.09660	0.9874	0.4813
45	11.78	0.12369	1.0145	0.4684
50	15.74	0.16527	1.0561	0.4500

第 2 圖 液體比重と溫度の關係



t …溫度, h …液柱の高さ, 0° の時の高さを 0.0 とす.

Δv …増加せる容積, v …容積, d_0 …液體比重.

但 B 部 1.0 cm の容積は 0.0105 cc, 0° , 試料 0.4752 gr. A 部の容積 0.8908 cc, 0°

ガス比重 ガス比重の測定には Shilling 及び Dumas の兩法を併用した。

Shilling 法.

第 二 表

擴 散 時 間 25°		擴 散 時 間 25°	
ガ	ス	ガ	ス
82.2	71.2	82.4	71.2
82.2	71.2	82.4	71.2
82.3	71.4		

D=1.3340 (air=1)

Dumas 法 25°.

比重瓶	62.9220 gr
試料	63.1000 gr
比重瓶容積	103.20 cc
ガス一立の重さ	1.7248 gr
空気に對する比重	1.3267

液體膨脹係數 第 1 圖に示した熔封膨脹計を用ひて比重と同時に測定した. この場合の恒數も亦比重の時と同様に變壓恒數である. 第二表にその數値を示すが溫度に對する壓力は第三表の蒸氣壓曲線から與へられる.

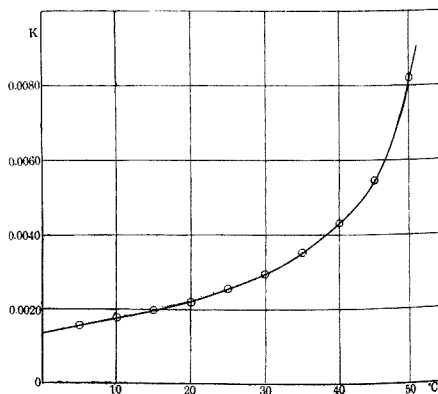
第 三 表

溫 度	膨 脹 係 數	平 均 壓 力 kg/cm ²	溫 度	係 膨 脹 數	平 均 壓 力 kg/cm ²
0—5	0.00157	14.75	25—30	0.00296	17.25
5—10	0.00178	15.25	30—35	0.00351	17.75
10—15	0.00198	15.75	35—40	0.00431	18.25
15—20	0.00222	16.25	40—45	0.00546	18.75
20—25	0.00257	16.75	45—50	0.00822	19.25

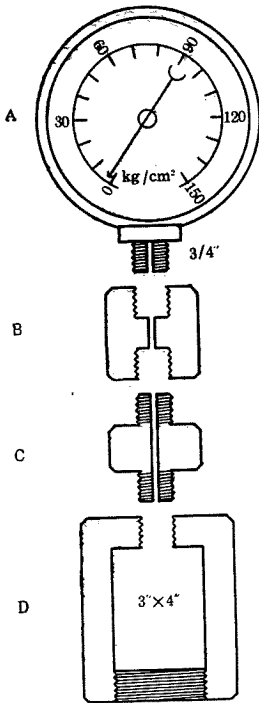
蒸氣壓 蒸氣壓の測定には種々の方法があるが著者は第 4 圖の如き装置を用ひて, 常溫以上の蒸氣壓を測定した. 装置は圖の如く四部分より成り A は Bourdon 壓力計 (150 kg/cm²), B, C は 3/4" のカップ及びニップル, D は 3"×4" の内容を有する六角筒にして何れも砲金製であらかじめ水壓 200 氣壓の試験を経たるものである.

試料を容器中に封入するには D 部を液態酸素にてよく冷却しプロペンの容器と直接に連結して充填する. 適當量の液化プロペン瓦斯を充したる後壓力計 A を付し D 部を重油煎に浸し徐々に溫後を上昇せしめて測定を行ふ.

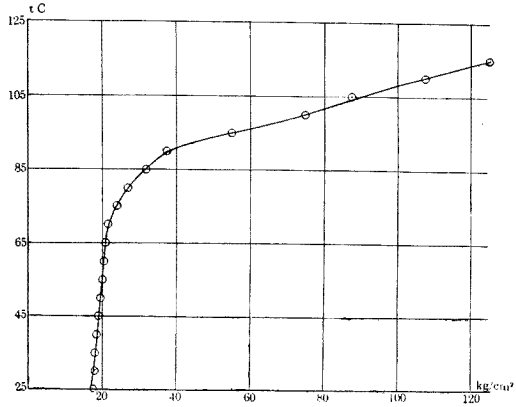
第 3 圖 體膨脹係數と溫度の關係



第4圖 蒸気圧測定装置



第5圖 蒸気圧と温度の関係



第四表及び第5圖はその結果を示す。

第 四 表

t°	p kg/cm ²	calc.	
25	17.0	17.0	} $t-10p = -145$
30	18.0	17.5	
35	18.0	18.0	
40	18.5	18.5	
45	19.0	19.0	
50	19.5	19.5	
55	20.0	20.0	
60	20.5	20.5	
65	21.0	21.0	
70	21.5	21.5	
75	24.0	22.0	
80	27.0	22.5	
85	32.0	20.8	
90	37.0	38.2	
95	55.0	55.6	
100	75.0	73.0	
105	87.5	90.5	
110	107.5	107.5	
115	125.0	125.0	
			} $t-0.288p = 79$

臨界恒數 臨界恒數の測定には通常のメニスカス法を用いた。即ち上質の硬硝子管（長さ 40 cm, 内径 1.0 cm, 外径 1.5 cm）中に約三分の一容の試料を液態酸素を用ひて冷却しつつ熔封し、硝子管を銅網にて巻き全體を二重の重湯煎に入れ、徐々に加熱し注意してメニスカスの消失して全體が均一となる溫度を求めこれに相當する壓力は第 5 圖より圖計算によりて求める。

臨界溫度	92.0°
臨界壓力	45.0 kg/cm ²

化 學 成 分

低位パラフィン系ガス混合物の分析は甚だ困難であつて、從來幾多の方法が試みられたがその結果のみるべきものは殆どなかつた。

著者は Podbielniak¹⁾氏によりて創始されたる装置を用ひてプロペン瓦斯を分析し甚だ満足すべき結果を得た。Podbielniak 氏の方法は既に上原氏²⁾によりて本邦に紹介されたが、氏の記載は甚だ簡單であつたが最近田口、莊島³⁾兩氏によりて詳細なる説明が與へられた。従つてこの装置及び操作法の詳細については兩氏の論文にゆづり、ここには装置の略圖と簡單なる説明をなしその結果の二三を報告するに止める。

Podbielniak 氏の方法もその原理に於ては甚だ簡單である。即ち低位炭化水素を液態空氣によりて冷却し特殊の蒸溜フラスコ中に液化凝縮せしめたる後、適當の壓力の下に分溜管を使用して箇々の成分に分別蒸溜し、受器の壓力と蒸溜溫度を知りてその結果を求める。

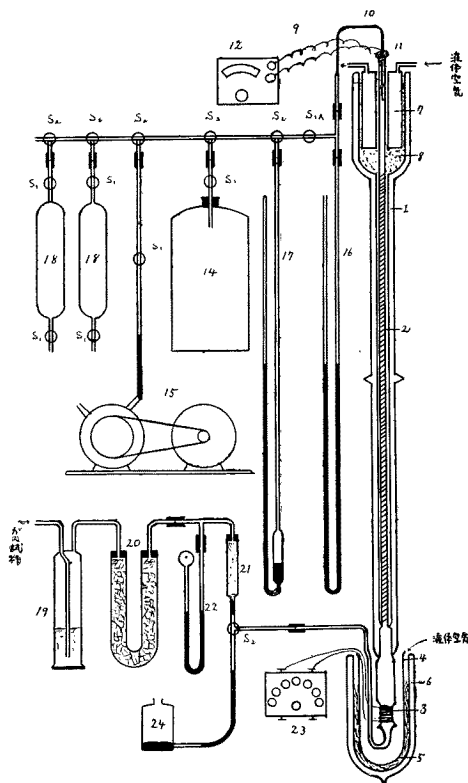
第 6 圖の説明書

1, 真空鏡付けしたるジャケットを有する蒸溜カラム; 2, 不銹鋼螺旋; 3, 外部ヒーター; 4, 試験管; 5, 硝子毛; 6, デュワー瓶, 7, 冷却装置; 8, 石棉, 硝子毛及び銅粉; 9, 熱電堆, 銅コンスタンタン; 10, 眞鍮管, 内徑 1 mm; 11, D'kohtinsky Joint; 12, ミリボルトメーター; 13, 銅管; 14, ガス受瓶 10 立; 15, 眞空ポンプ; 16, 開管マンメーター(蒸溜管用); 17, 閉管マンメーター(受瓶用); 18, 爆發分析試料採集瓶; 19, 苛性加里洗瓶; 20, 鹽化カルシウム管; 21, 五酸化磷管; 22, マノメーター; 23, 抵抗付變壓器(ヒーター用); 24, レベル瓶; S₁, ストップロック; S₂, 三方ストップロック。

装置及び操作法 装置は第 6 圖に示すが如く主要なる部分はデュワー瓶のマンテルを有する分溜管と壓力計及び分溜ガスの受器より成立つてゐる。

分溜管はパイレックス硝子製高さ 1.0 m 直徑 5~8 cm にして外部には減壓鏡付けしたるジャケットを

第 6 圖 Podbielniak 氏低温分溜装置



1) 代表的な論文として Podbielniak: *J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 3 (1931), 177. 2) 上原弘衛: 本誌, 53 (1933), 910, 931. 3) 田口清行, 莊島秋男: 石油時報, 昭 8, 547

有し、内部は不銹鋼の螺旋を有する分溜管を有する。分溜管の上部は肥大しこの部分には特殊の金屬製の冷却装置を有し、液態空気を用ひて分溜の調整作用を行ふ。分溜管の頭部と壓力計、受器等を連結するには内徑 1 mm の孔を有する金屬管を用ひ、銅コンスタンタン熱電堆とも分溜管の頭部に差込みて d'kohtinsky cement 或は Piceiin によりて密着する。壓力計の一は開口型にして蒸溜の際分溜管中の壓力を示し、他の壓力計は一端が閉じて居り受器内のガス壓力を表示する。

活栓 S_{1A} は最も重要にしてこれを加減することによりて蒸溜が調節される。

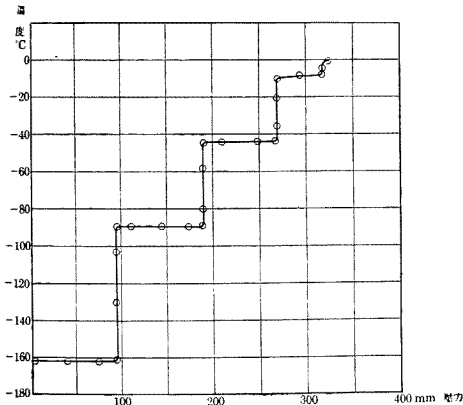
全装置を眞空になして數時間放置し何等の洩れを生ぜざることを確めたる後試料を導入する。ガス試料はあらかじめ KOH, CaCl, P₂O₅ 等によりて CO₂, H₂O を除去しフラスコ中に導入する。この際フラスコは液態空気にて冷却しガスを凝縮液化させる。液化せざるガスを含む試料に於ては液化ガスのみを集めて試料とする。

適量の試料をとりたる後ヒーター及び冷却器に送り込む液態空気を調節し乍ら活栓 S_{1A} を加減して蒸溜を行ふ。

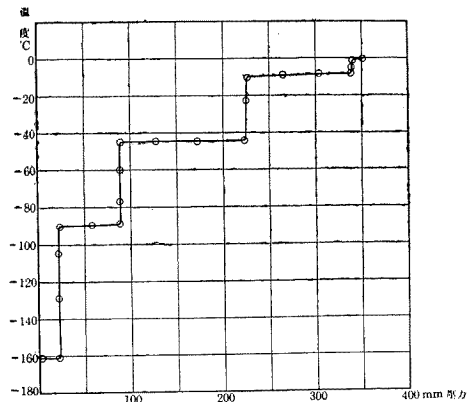
蒸溜の際の温度はミリ電壓計により又溜出せるガスの容積は壓力計によりて示され、各成分に相當する分壓と全壓との商は成分の百分率を表はす。熟練すれば 0.2% の精確度で炭化水素ガスの分析を行ふことが出来る。この装置は又ガソリン類の分溜に用ふることが出来る。

著者の行つた夥しき實驗のうちから三例を選んで次にかかげる。

第 7 圖 プロペン瓦斯蒸溜曲線
壓力 10.5 kg/cm² 實驗 30



第 8 圖 プロペン瓦斯蒸溜曲線
壓力 6.0 kg/cm² 實驗 38



第 五 表

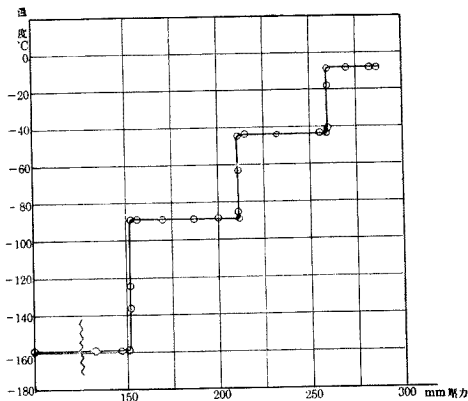
成 分	壓 力	分 壓	%
CH ₄	95.0	95.0	29.3
C ₂ H ₆	190.2	95.2	29.4
C ₃ H ₈	269.0	78.8	24.3
i-C ₄ H ₁₀	317.9	48.9	15.1
n-C ₄ H ₁₀	324.1	6.2	1.9

第 六 表

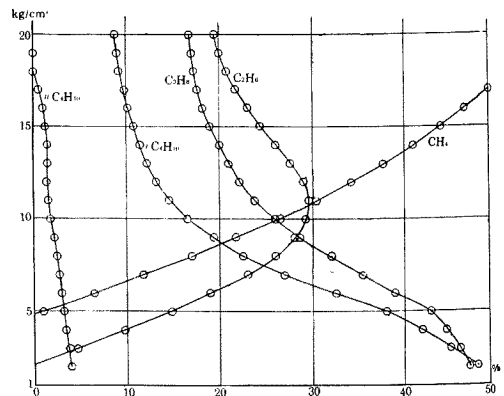
成 分	壓 力	分 壓	%
CH ₄	22.1	22.1	6.3
C ₂ H ₆	89.2	67.1	19.1
C ₃ H ₈	225.3	136.1	38.8
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	339.8	114.5	32.6
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	351.0	11.2	3.2

第 七 表

成 分	壓 力	分 壓	%
CH ₄	152.3	152.3	53.2
C ₂ H ₆	210.9	58.6	20.5
C ₃ H ₈	259.9	49.0	17.1
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	286.2	26.3	9.2
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	286.2	0.0	0.0

第 9 圖 プロペン瓦斯蒸溜曲線
壓力 18.5 實驗 41

第 10 圖 壓力と成分の百分率の関係



前述の如くガス容器を直立して用ふる時は、容器の壓力の低下するに伴つてガスの成分も亦變化する。著者は各壓力について多くの分析を行つたが、その結果をまとめて第10圖及び第八表にこれを示す。即壓力の高い間はメタン、エタンが主成分なれども、壓力が低下するに従つてプロパン、イソブタンが主成分となる。分析結果よりガス比重、分子量、燃焼熱等を求めたが何れも實測値とよく一致して居る。

高沸点成分即常温に於て氣化せざる成分の有無は、プロペン瓦斯の品質の良否を左右する主要なる要因であるが、著者の試料に於てはペンタンの如きものは僅に痕跡を含むに過ぎなかつた。

第 八 表

壓力	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	分子量	比 重 (空氣=1)	cal/gr	cal/l
20	55.0	19.4	16.8	8.8	0.0	27.11	0.936	12743	15072
19	54.0	20.0	17.0	9.0	0.0	27.38	0.945	12733	15185
18	52.8	20.8	17.2	9.2	0.0	27.64	0.954	12721	15312
17	50.2	21.8	17.6	9.8	0.6	28.39	0.980	12690	15694
16	47.2	23.2	18.3	10.3	1.0	29.16	1.007	12656	16083
15	44.3	24.6	19.0	10.8	1.3	29.89	1.032	12624	16451
14	41.0	26.0	20.0	11.5	1.5	30.75	1.062	12587	16882
13	37.8	27.5	21.0	12.2	1.5	31.54	1.089	12551	17279
12	34.2	29.0	22.2	13.2	1.4	32.46	1.121	12511	17745
11	30.4	29.6	23.8	14.6	1.6	33.66	1.162	12464	18354
10	26.5	29.2	26.0	16.5	1.8	35.11	1.212	12411	19082
9	21.8	28.0	28.6	19.4	2.2	37.05	1.279	12344	20082
8	17.0	26.0	32.0	22.5	2.5	39.16	1.352	12273	21126
7	11.8	23.0	35.4	27.0	2.8	41.71	1.440	12192	22414
6	6.5	19.0	39.0	32.5	3.0	44.55	1.538	12104	23849
5	1.0	14.8	43.0	38.0	3.2	47.48	1.639	12013	25327
4	0.0	9.8	44.8	42.0	3.4	49.05	1.693	11978	26119
3	0.0	4.7	46.3	45.2	3.8	50.27	1.735	11955	26735
2	0.0	0.0	47.5	48.5	4.0	51.42	1.775	11934	27314

末 尾

著者は更にプロペン瓦斯の熱分解及び鹽素化に關して若干の實驗を行つたから 他日機會を得て報告する。

以上プロペン瓦斯の一般性状化學成分に關する研究を報告したが Podbielniak 氏の低温分溜装置を用ひて天然ガス及び天然ガソリンの分析を行つて居るから他日項を改めて報告する。

(昭和 8 年 2 月 於臺北・中央研究所)