

エチレンの爆発限界と温度および圧力による影響

化学課 内 藤 道 夫

Influence of Temperature and Pressure on the Inflammability Limits of Ethylene

by. M. Naito

Influences of temperature and pressure to the upper inflammability limit of Ethylene are studied. Experiments to establish the upper limit in the temperature range from room temperature to 200°C and pressure range from atmospheric to 10atm, show that the upper limit is raised with rise of temperature and pressure, and is 76 per cent by volume at maximum temperature with maximum pressure.

On the other hand, influences of added inert gas on the inflammability range of ethylene under elevated temperature and pressure are also studied.

The results show that the ratio of added nitrogen to air for noninflammabilizing at 200°C with 10atm is about twenty three times.

緒 言

最近の化学工程においては、可燃性ガス、蒸気—空気酸素系を高温、高圧下で使用する機会が増加している、たとえば Höchst-Wacher 法によるアセトアルデヒドの製造など。このような場合、その系の組成が爆発範囲内にあるかどうかは、工程の安全を期するための重要な鍵となるわけである。

ところで、可燃性ガス、蒸気の爆発限界については、常温、常圧におけるものは文献等により知られているが、温度および圧力が変化した特異条件下における場合は、爆発限界が変化することはわかっている、その測定例は少ない。

筆者はこのような特異条件下における爆発限界の実際について、石炭ガス、ブタン、油ガス、メタン等について測定を行なって、操業上の安全についての資料を提供してきたのであるが、とくに最近、石油化学工業の根幹をなすエチレン系の製品の製造において、高温高圧下でエチレン—空気系を扱うプロセスが開発され、安全操業上、爆発限界の変化の動向が問題となってきた。そこで可燃性ガス、蒸気の爆発特性の研究の一環として、エチレン—空気系の高温、高圧下における爆発限界を測定したので報告する。

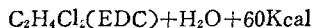
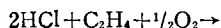
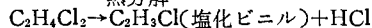
1. 実験目的

エチレン—空気系の高温高圧下における爆発限界が問題となったのは、EDC法による塩化ビニル製造の際副生する塩酸を回収して利用する工程である。

すなわち、



熱分解



により塩酸を循環してむだなく塩化ビニルの製造を実施できるため、従来の塩素のみからのEDC製造よりもひじょうに経済的である。

しかし酸素を含む塩素化反応であるゆえ、塩酸、エチレン、空気をあらかじめ混合して予圧（10kg/cm²以下）予熱（200°C以下）して反応器へ送りこまねばならないので、この際の爆発危険を防止する必要がある。すなわちこの反応における原料ガスの容積比は、C₂H₄ : HCl : air = 1 : 2 : 3 であり、C₂H₄ : HCl の 1 : 2 の混合ガスが空气中に50%混合した状態の爆発性の確認が必要である。

ところでエチレンの空気中の爆発上限界については、

常温常圧における場合30~32%¹⁾といわれており、かなり高濃度であって、操業条件に接近するおそれがある。しかもエチレン-空気系の高圧下における爆発上限界は10kg/cm²において約52%²⁾であるといわれ、圧力による影響がかなり大きい。また温度の影響については300°Cまで測定した例³⁾も知られている。

しかし、温度、圧力が同時に加わった条件については知られていない。

またエチレン-空気-塩酸の三成分系の爆発範囲についても知られていない。

そこで本実験の目標を、

(1)エチレン-空気系の爆発上限界が常温、100°C、200°Cの各温度において常圧→10kg/cm²(ゲージ圧力)の加圧でどう変化するか。

(2)エチレン+塩酸2の原料ガスの爆発上限界が上記と同様な条件下においてどう変わるか。ただし塩酸の使

用は装置の材質上問題のあること、また現状の実験方法では塩酸とエチレンが濃度調整中に反応して正確な混合率が得られないおそれがあることなどの理由により、塩酸と比熱が殆ど等しい窒素を代用して確認する。

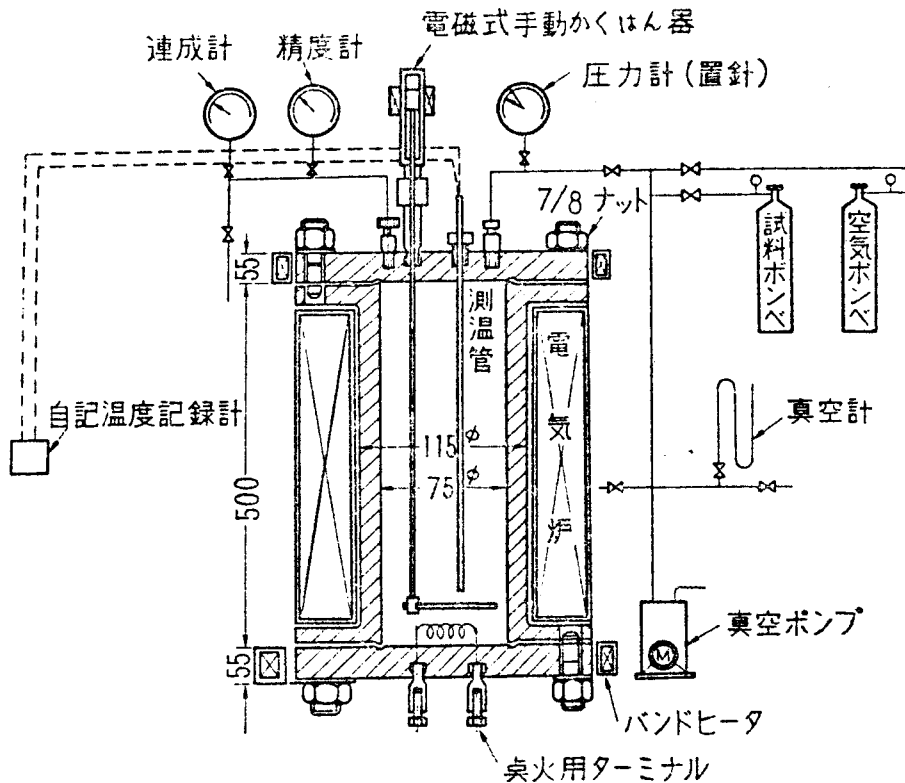
(3)エチレン、窒素、空気3成分間の爆発範囲が常温・常圧の場合に比較して、200°C、10kg/cm²ではどうなるか、また同様な条件下において爆発性を失なわしめるには必要な添加窒素量はどの程度か。

以上の三項目において実施したのである。

2. 実験装置

今回の実験装置は研究所報1963 No 1に紹介した高温高圧下におけるメタンの爆発限界測定用のものをそのまま使用したので、その構造の明細についてはここでは省略する。

本実験装置のフローシートは第1図に示すものであ



第1図 爆発実験装置フローシート

て、圧力比で混合して所定の濃度に調整した試験ガスを赤熱ニクロム線で点火し、火炎の上方伝播により測定する。

なお、温度測定には固定式の長い保護管をとりつけ、常時上下各部分の温度を測定するようにし、かくはんにじゃまにならぬよう羽根板の面積を縮小した。また、温

度記録計としては理化電機製、4ペンレコーダ（自動記録式mV計、測定レンジおよびチャート速度、それぞれ4段切り換え、最小目盛0.1mV）を使用した。上下バンドヒータにそれぞれスライダックを接続し、温度制御をより精密にしたことなどが前回の実験装置と異なる点である。

3. 試料

エチレンは日本石油化学製ボンベ入りのものを、窒素および空気は市販のボンベ入りのものを使用した。

これらの試料はいずれもそのまま使用した。なお、エチレン中の不純物はガスクロ分析結果によればつぎのとおりであった。

CH₄ 210 ppm

C₂H₆ 330 ppm

C₂H₂ 9 ppm

4. 実験方法

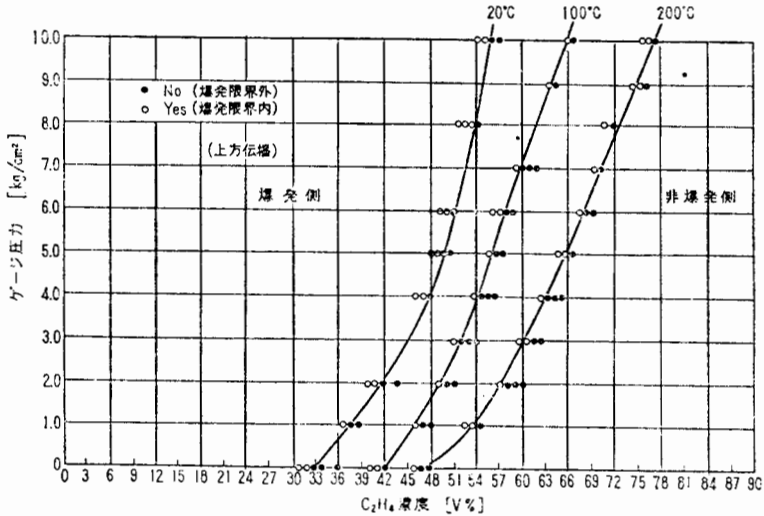
実験方法も前回に実施した方法とほとんど変わっていないので、その詳細は省略する、点火にはニクロム線を使用した。ワットメータの読みが120Wになるように電源スライダックを調節した。

実験は1日1温度点において実施し、常温100°C、200°Cの段階に分けて行ない、エチレン—窒素—空気3成分系の場合は、常温、200°Cの2段階のみ実施した。

5. 実験結果

5.1 エチレンの爆発上限界と温度、圧力の影響

常温、100°C、200°C 各温度条件におけるエチレンの爆発上限界濃度と初圧（0→10kg/cm²ゲージ圧）の関係を測定したところ、第2図のような圧力—濃度の関係図が得られた。すなわち第1表のようになり、圧力の上



第2図 エチレンの爆発上限界と温度圧力の関係図

第1表

常温	32%~55%	23%拡大	0~10 kg/m ²
100°C	41%~66%	25%拡大	"
200°C	46%~76%	30%拡大	"

昇とともに爆発上限界は拡大するが、温度の上昇によっても大きな影響を受ける。とくに比較的低圧域における影響が大きい。

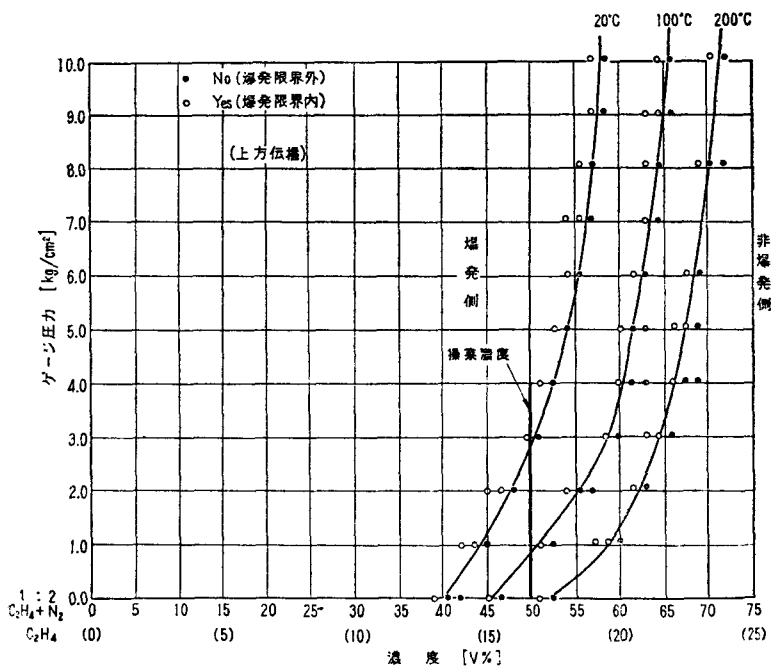
5.2 エチレン+窒素（混合比1：2）の爆発上限界と温度、圧力の影響

操業濃度と関係のあるエチレン1+窒素2の混合ガスについて、常温、100°C、200°Cの各温度条件下における爆発上限界濃度と圧力の関係を測定したところ、第3

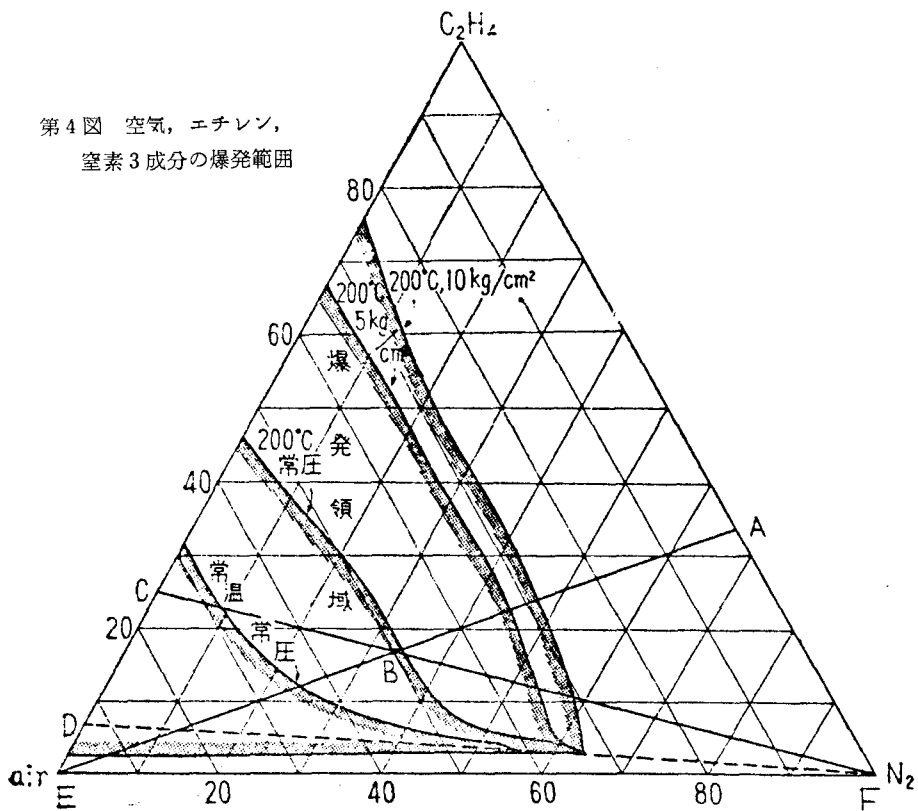
図のような結果が得られた。

この結果によると、エチレン—空気系に比較して、温度、圧力による影響が多少減少していること、低圧域における圧力の影響が大きいことが特徴である。この図でエチレン+窒素が空气中50%の点が操業濃度であるが、この操業濃度は常温においては3kg/cm²の圧力で爆発範囲にはいり、100°Cでは1kg/cm²以上に加圧すると爆発範囲にはいる。また200°Cに加温すると常圧でも爆発範囲にはいることがわかる。したがって実際の操業においては、この操業濃度では200°C以上の予熱や、3kg/cm²以上の加圧はひじょうに危険であり、操業条件をできるだけ安全側にもってくる（濃度の変更、予熱、予圧の検討等）ようなことが必要と思われる。

5.3 エチレン—窒素—空気3成分系の爆発範囲と圧



第3図 エチレン(1容)窒素(2容)の混合ガスの爆発上限界と圧力温度の関係図



(注) A-E $N_2/C_2H_4=2.0$ の混合組成
 D-F $C_2H_4/air=$ 化学当量組成
 C-F $air/C_2H_4=3.0$ の混合組成
 B $C_2H_4/N_2/air=1/2/3$ の混合濃度

力の影響

エチレン、窒素、空気3成分系の爆発範囲は、実験結果によると、第4図のような三角図表で表わすことができる。

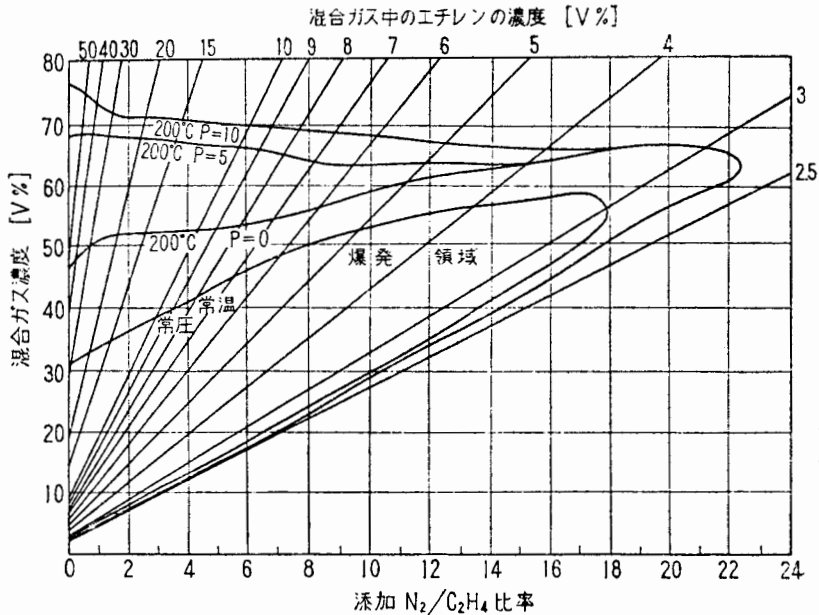
この図は常温、常圧における爆発範囲および200°Cの常圧、5kg/cm²、10kg/cm²のおおのこの条件における爆発範囲についての実験結果を示したものである。この図によると爆発下限界は、温度、圧力によってほとんど影響を受けないが、爆発上限界は大きな影響を受ける。とくに温度による影響が大きいこと、5kg/cm²までの低圧側では圧力による影響が大きく、5kg/cm²以上になると影響が少なくなる。

また、窒素の成分が増大すると爆発範囲がせばまり、けっきょく上部、下部限界はともに一致するが、200°C以上になると、その一致点については圧力の影響は無関係になってしまう。

つぎに A-E 線は N₂/C₂H₄=2.0 の混合組成をなすものであり、C-F 線は air/C₂H₄=3.0 の混合組成を示している。この両線の交点Bがエチレン、窒素、空気の各組成1:2:3の比率となる操業濃度である。これは第3図で示したものと同様に、この図においても200°Cでは完全に爆発範囲にはいっていることがわかる。いまC点をそのままにして、A点を窒素100%寄りに動かす、すなわちエチレンに対する窒素量を増大すると、B点はF点寄りに移動することになり、爆発範囲からはずれることになる。また逆にC点をエチレン100%寄りに動かす、すなわち空気量を減ずれば、同様にB点が爆発範囲からはずれることになる。

したがって操業上可能な範囲で、安全を保持できるような原料ガスの組成の調整を決定することが望ましい。

この三角図表をガス濃度と添加窒素量の関係で爆発範囲を表わすと、第5図のようになる。



第5図 エチレンの爆発範囲と添加窒素量の関係図

この図で示されるように常温、常圧の条件下では、エチレンの爆発性を失わしめるのに必要な添加窒素量は、エチレンの約18倍であるが、200°Cでは圧力のいかんにかかわらず23倍を必要とする。また混合ガス中のエチレン量が2.5%以下であればどのような状態においても爆発性を持たないことがわかる。

なお、このような関係は文献により知られているが、文献値に比較すると多少爆発範囲や添加窒素量が拡大しているが、これは試験方法の差異（開放式と密閉式）によるものでないと思われる。

6. 総括

以上の実験結果から

(1)エチレンの爆発上限界は温度、圧力によって影響を受け拡大するがとくに低圧域においてこの傾向が大である。200°C、10kg/cm²の条件においては76%と常温、常圧時よりも約44%も拡大しており、エチレンの反応性の激しさがわかる。しかし爆発下限界はあまり大きな影響を受けない。

(2)エチレンに不活性ガスを混入した場合、温度、圧力

による影響は多少減ずるが、なおかなり拡大する。またエチレン、窒素空気の混合比1:2:3のガスでは3kg/cm²以上または200°C以上の条件では爆発性をもつ。

したがって実際の操業においては操業濃度を爆発範囲外に置くようふうする必要がある。

(3)エチレンのような可燃性ガスを安全に取り扱う場合には、ひじょうに大量の不活性ガスの添加を必要とするわけで、とくに温度、圧力が高い場合には、たとえば200°Cにおいては酸素量を5%以下に抑制するか、エチレンを2.5%以下に保つ必要がある。

結 語

今回の実験は、装置の構造や実験方法において限界があり、精密な実験結果は期待できなかったが、密閉状態で、ガスが静止し、しかもニクロム線による点火、火炎の上方伝播という苛酷な条件で実施したので、爆発限界

を定めて安全操業上の資料とするには一応所期の目的が達成できたものと思われる。しかし今後の問題として、点火エネルギーの正確な測定、流動状態における爆発限界の決定、とくに混合物どうしが反応してしまう場合の爆発限界の測定など重要な課題が残されているので、今後さらに研究を進め、これらの点を明らかにする必要があると思われる。

文 献

- 1) 柳生昭三：安全工学，2，1，(1963)
- 2) 橋口幸雄：日本化学会第6回高圧討論要旨，
- 3) O. Rommel: etal: Chemiker-Ztg 88 [8] 286 (1964)
- 4) H. F. Coward, G. W. Jones: U. S. Bur. Mines, Bull 503 (1952)
- 5) J. H. Burgoyen, R. F. Neale: Fuel, 328(1953)