

プロピレン分離精製装置

Propylene Purifier

斎藤 道男* 木村 茂**
Michio Saitô Shigeru Kimura

要 旨

プロピレン分離精製装置における技術的問題点をまとめて報告する。本装置の心臓部ともいえるべきプロピレン塔は比揮発度が1に近いプロピレン，プロパン系を分離する，いわゆる超分留塔であり，段数計算，構造設計，計装方式の選定などに際してはその特殊性に留意する必要がある。

1. 緒 言

プロピレンはエチレンと並んで石油化学工業における重要な中間原料の一つであり，その用途は最近急速に拡大されつつある。特にひところ夢の繊維あるいは最後のプラスチックとしてもはやされたポリプロピレンは，昭和37年に本邦初の市場品出現以来，現在までに8社が生産を開始しており，さらに数社の企業化計画がある。日立製作所は，最近建設を完了し現在商業運転中の某プラントのエンジニアリングに参画したので，これを機会に主としてポリプロピレン製造に向けられるポリマーグレードのプロピレンを分離精製するプロセスならびに装置について，その概要の紹介と技術的問題点について報告する。

2. プロピレンの性状および用途⁽¹⁾⁽²⁾

プロピレンはCH₃CH=CH₂なる構造式をもつ常温常圧下では無色可燃性の気体であり，二重結合をもつため反応性に富んでいる。

プロピレンの物性は表1に示すとおりである。工業的に重要な反応としては重合，酸化，ハロゲン化，アルキル化，付加およびオキシ反応などがあり，これらの諸反応によって得られる誘導体にはポリプロピレン，プロピレンオキサイド，クメン，イソプロピルアルコール，ブチルアルデヒド，アクリロニトリルなど多くをあげることができる。プロピレンの生産源は二つに大別される。一つは熱分解または接触分解により分解ガソリンを製造する際の副生ガスより，P-P留分として分離されるものであり，ほかの一つはナフサまたは軽質炭化水素の熱分解によりエチレンを製造する際に，エチレンその他のオレフィン類とともに回収されるものである。表2は分解ガソリン副生ガスおよびナフサ分解ガス組成の一例を示したものである。わが国においては，主としてエチレンプラントがプロピレンの主要供給源となっており，分解ガソリン副生ガスを主原料とするアメリカとは対照的である。

3. プロピレン精製装置のプロセス^{(3)~(7)}

原料となる粗プロピレン中のプロピレン濃度は石油精製副生ガスの場合40~60%，エチレン分離副生ガスの場合90%以上である。一方，精製プロピレンの純度は95~99%を要求され，同時に触媒毒となる酸素，窒素，一酸化炭素，炭酸ガス，水分，イオウ化合物，アセチレン系化合物などを許容濃度以下に除去する必要がある。またプロピレン以外のオレフィン類の存在も重合反応速度を遅らせ，ポリマーの結晶性を乱すなどの悪影響を及ぼすため好ましくない。プロピレンとプロパンの分離法としては単純蒸留法および抽出蒸留法がある。プロピレン，プロパン系では比揮発度が1に近く，単純

表1 プロピレン(C₃H₆)の物性

No.	物 性	単 位	数 値
1	分 子 量	—	42.08
2	沸 点	℃	-47.0
3	融 点	℃	-185.0
4	比 重	—	1.476
(1)	気 体 (空気=1)	—	0.647
(2)	液 体 (d_{-79}^{20})	—	
5	粘 度	C. P (-110℃)	0.44
6	蒸 発 潜 熱	kcal/kg (-47℃)	104.6
7	臨 界 温 度	℃	92.3
8	臨 界 圧 力	atm	45.0
9	臨 界 密 度	g/cm ³	0.233

表2 副生ガスおよび分解ガスの組成

(1) 分解ガソリン副生ガスの平均組成 (wt %)			(2) ナフサ分解ガスの組成 (Val %)	
成 分	熱 分 解	接 触 分 解	成 分	組 成
H ₂	—	3.5	H ₂	14.4
CH ₄	17.0	3.5	CH ₄	27.9
C ₂ H ₇	3.3	3.0	C ₂ H ₄	26.6
C ₂ H ₆	25.0	6.0	C ₂ H ₆	8.0
C ₃ H ₆	18.4	18.0	C ₃ H ₆	11.0
C ₃ H ₈	32.3	11.0	C ₃ H ₈	0.5
C ₄ H ₁₀ 以上	—	55.0	C ₄ H ₆	4.8
そ の 他	4.0	—	C ₄ H ₈	
			C ₄ H ₁₀	
合 計	100.0	100.0	C ₅ 以上	6.8
			合 計	100.0

表3 抽剤添加によるプロピレン~プロパン系の比揮発度の変化

抽 剤	混合物中の C ₃ 濃度 (モル %)	比 揮 発 度 (C ₃ H ₈ /C ₃ H ₆)
加 え な い 場 合	100	0.83~0.87
ア セ ト ン	40	1.03
フ ル フ ラ ー ル	15~18	1.10
フルフラール+4% H ₂ O	12~15	1.23
ア ク リ ロ ニ ト リ ル	26~34	1.29
ア セ ト ニ ト リ ル	14~19	1.35
50~50アクリロニトリル~アセトニトリル	15~25	1.72

蒸留法では段数が100段以上のいわゆる超分留になる。系に抽剤を加えて操作する抽出蒸留法では，表3に示すように比揮発度は抽剤未添加の場合に比べて約20~200%も大となり，精留段数はそれだけ少なくすむが，添加した抽剤の処理プロセスが付加されるため，経済性の面から単純蒸留法に対抗できない。したがって工業的にはもっぱら単純蒸留法が採用されている。図1に示したのはSun Oil 社が Marcus Hook, Pa. の製油所に建設した Avi Sun

* 日立製作所日立工場

** 日立製作所笠戸工場

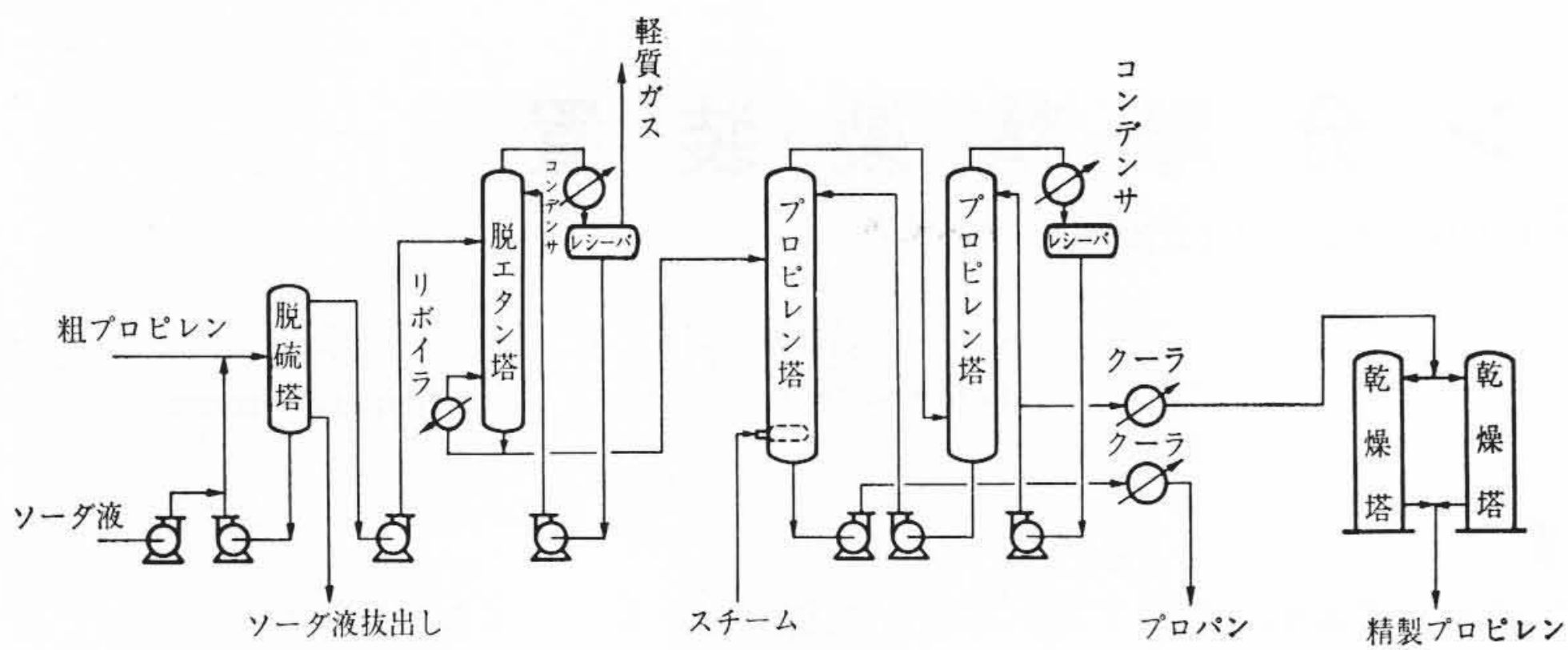
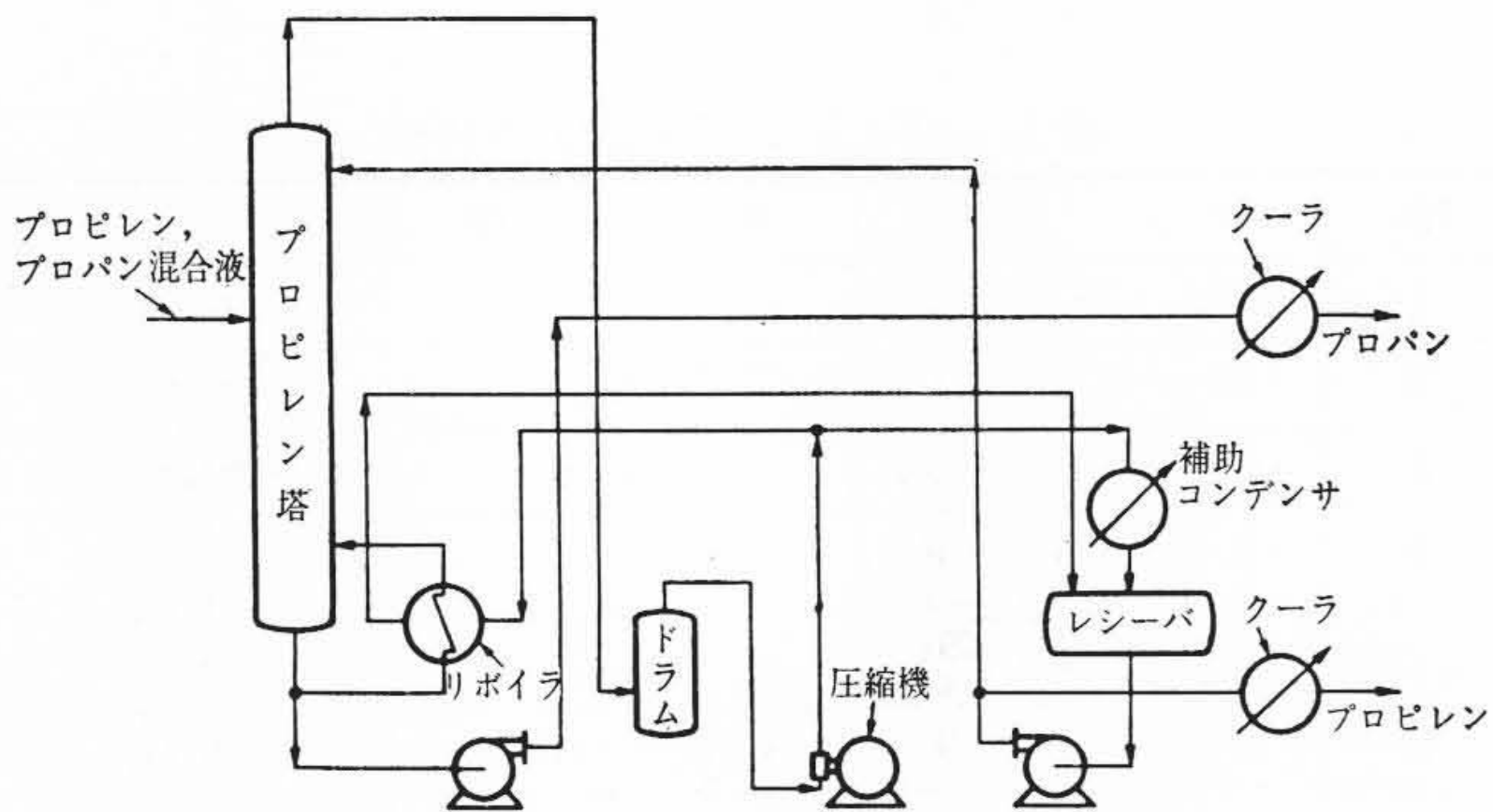


図1 プロピレン精製装置フローシート (高圧法)

表4 精製プロピレンの純度 (Sun Oil 社の例)

C_3H_6	99.5%
C_3H_8	0.5%
ほかのモノオレフィン	0
C_2H_6	100 ppm
S	4 ppm
H_2O, O_2, N_2, CO_2 合計	4 5~50 ppm



(蒸気再圧縮法)

図2 プロピレン精製装置フローシート

表5 プロピレン製造原価の比較

原料粗プロピレンの組成		プロピレン対プロパンのモル比	
		50 : 50	50 : 50
項	目	低 圧 法	高 圧 法
プロピレン塔操作圧力	kg/cm ² ・G	13	20
トレイ段数	段	90	120
トレイ段間隔	mm	410	460
塔径	mmφ	1,800	2,000
圧縮機所要動力	kW	370	0
スチーム所要量	t/h	0	6.1
電力	kW	25	35
精製プロピレン純度	モル %	99.0	99.0
精製プロピレン生産量	t/a	25,000	25,000
精製プロピレン回収率	%	90.0	90.0
設備費	%	100	81
生産費	%	100	113

社向けポリプロピレン原料用プロピレン年産5.5万tを生産するプロピレン精製プラントのプロセスフローシートである⁽⁴⁾⁽⁷⁾。原料中の粗プロピレンの濃度が異なっても本質的にはすべてこれと同じプロセスで処理できる。Sun Oil 社の場合は原料粗プロピレンとして、接触分解ガスをガス精製にかけて出てくるP-P留分を用いている。この留分の組成は C_2 2%, C_3H_6 42%, C_3H_8 53%, C_4 3%である。液体粗プロピレンはまずソーダ塔に送入され、ソーダ溶液により洗浄されて H_2S , CO_2 などが除去される。酸性不純物を除去された原料は次に、脱エタン塔に入り C_2 などの軽質分が除かれる。脱エタン塔には40段のバルブトレイを用いている。操作圧力は32 kg/cm²・Gである。水分も脱エタン塔ではほとんどストリッピングされてしまう。脱エタン塔(かん)出液は次いでプロピレン塔に送られ、ここでプロピレンとプロパンに分離される。プロピレン塔は精製装置の心臓部ともいべき最も重要な部分で、20 kg/cm²・Gの操作圧で操作されるが、比揮発度が1に近いので段数を多く必要とする。Sun Oil 社では140段を用いており、このように段数が多いと1本の精留塔にした場合塔高は70 m以上となり、自重支持の必要上板厚が厚くなるため2本に分割してシリーズに連結運転を行なっている。精製プロピレンは塔頂より液状で取り出され、モレキュラーシーブスを充てんした乾燥塔を通して水分を10 ppm以下に除去乾燥し、同時に前段階で完全に除き得なかった CO_2 などの不純物をも吸着除去し、表4に示すような高純度の精製プロピレンとなる。もし粗原料としてプロピレン濃度90%のものを用いれば、プロピレン塔は70段のもの1本ですむ。別法としてプロピレン塔を7~13 kg/cm²・Gで操作する方法もあり、蒸気再圧縮法と呼ばれている。本法のフローシートは図2に示すとおりである。これはプロピレン塔塔頂よりの留出プロピレンを圧縮機により圧縮してリボイラの加熱媒体に用い、一部を冷却水で冷却凝縮したものと合わせて液体プロピレンとし、還流液および製品とする方法である。

この方式では操作圧力が低いためプロピレン、プロパン系の比揮発度は1.2以上となり、Sun Oil 社の場合でもプロピレン塔の段数

は80~100段程度でよく、塔は1本ですむ。しかしながら圧縮機の設備費がかさむことになる。

一例としてプロピレン塔の操作方式に高圧法および低圧法(蒸気再圧縮法)を用いた場合の設備費と生産費の比較を示すと表5のようになる⁽⁸⁾。

これで見ると設備費は高圧法のほうが約20%安い、生産費は逆に13%高い。このように高圧法、低圧法いずれが得かは一概には決められず、いずれを採用するかは経済性、運転の難易そのほかのファクタを考慮して決められるべきである。

4. 精 留 操 作

プロピレン精製装置の主要単位操作は精留操作である。特にプロピレン塔は超分留塔となるため、種々の問題が付随してくる。

超分留の定義としては特に厳密なものはないが、一般に沸点が非常に接近している系を扱い、比揮発度が1.5以下、最小理論段数30段以上、実段数100~200段程度を必要とする精留操作をさすようである。

4.1 脱エタン塔

脱エタン塔においては、 H_2 , H_2O , C_2H_4 , C_2H_6 などの軽質分を除去することを目的とする。限界成分となる C_2H_6 と C_3H_6 との平均比揮発度は30気圧で約3.3であり、分離は比較的容易である。したがって段数も40段程度ですみ、一般的な精留塔の考え方で処理する。Sun Oil 社の例では、Super Deethanizerと称する塔により C_2 を含む2%の軽質分を150 ppm以下にすることが可能である。原料中の水分の除去も脱エタン塔においてなされるが、 H_2O , C_3H_6 系の気液平衡係数は文献値⁽¹¹⁾に乏しい。したがって日立製作所においては、高圧気液平衡測定装置により平衡関係を測定し、精留段数決

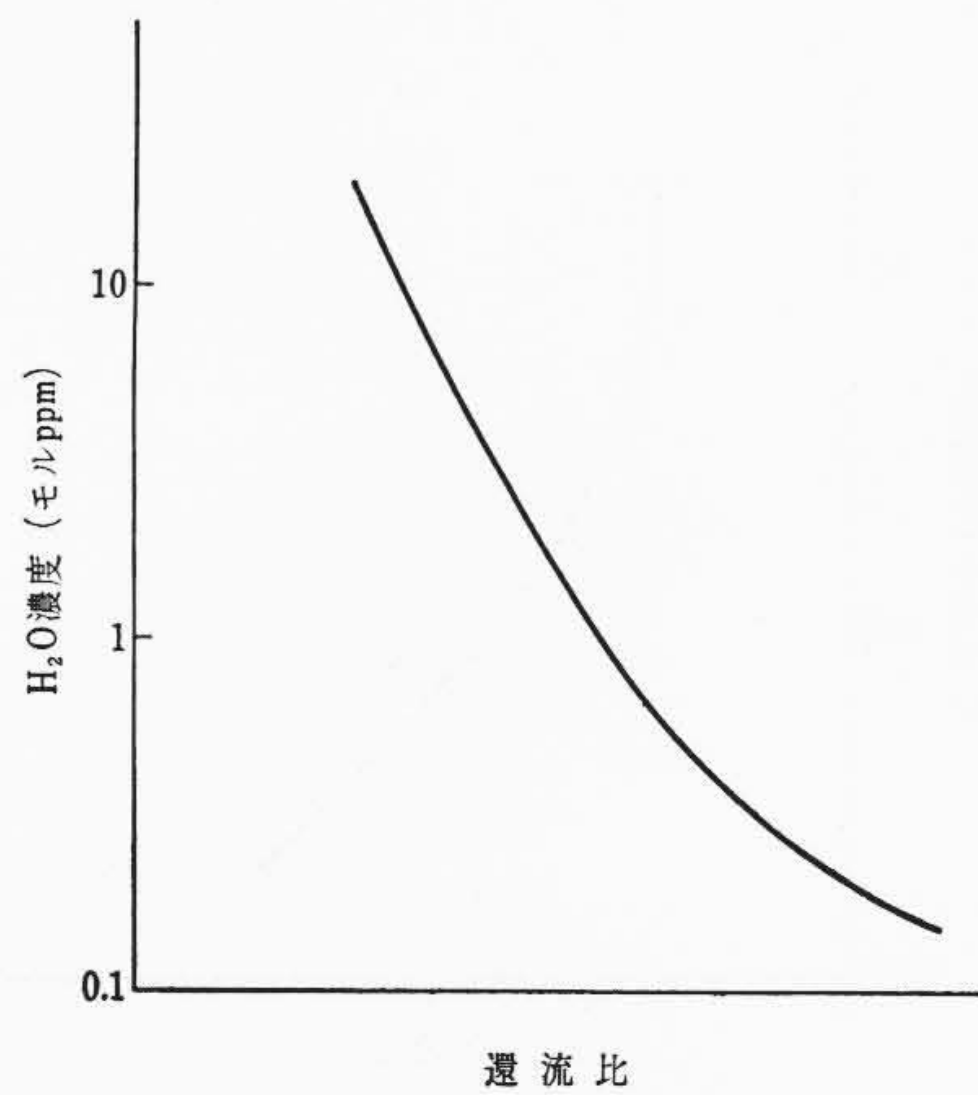


図3 脱エタン塔罐出液中のH₂O濃度の還流比の関係

表6 プロピレン、プロパン系の気液平衡係数および比揮発度

プロピレンモル分率		気液平衡係数		比揮発度	測定圧力	研究者
蒸気	液	プロピレン(C ₃ H ₆)	プロパン(C ₃ H ₈)			
0.4451	0.4168	1.068	0.952	1.1224	320 PSIA	MANN 氏ほか
0.5187	0.4899	1.059	0.944	1.1221	320 PSIA	MANN 氏ほか
0.5548	0.5282	1.050	0.944	1.1131	320 PSIA	MANN 氏ほか
0.6373	0.6137	1.038	0.939	1.1060	320 PSIA	MANN 氏ほか
0.6909	0.6695	1.032	0.935	1.01034	320 PSIA	MANN 氏ほか
0.7933	0.7781	1.020	0.932	1.0945	320 PSIA	MANN 氏ほか
0.8336	0.8211	1.015	0.930	1.0915	320 PSIA	MANN 氏ほか
0.9299	0.9245	1.006	0.928	1.0833	320 PSIA	MANN 氏ほか
0.1255	0.1123	1.118	0.985	1.135	322.5 PSIA	HANSON 氏ほか
0.1515	0.1366	1.109	0.983	1.128	322.5 PSIA	HANSON 氏ほか
0.1579	0.1443	1.094	0.984	1.112	322.5 PSIA	HANSON 氏ほか
0.3159	0.2873	1.100	0.960	1.146	322.5 PSIA	HANSON 氏ほか
0.5137	0.4882	1.052	0.950	1.107	322.5 PSIA	HANSON 氏ほか
0.6080	0.5859	1.038	0.947	1.096	322.5 PSIA	HANSON 氏ほか
0.7118	0.7001	1.017	0.961	1.058	322.5 PSIA	HANSON 氏ほか
0.8516	0.8421	1.011	0.940	1.076	322.5 PSIA	HANSON 氏ほか

定の資料としている。図3は脱エタン塔罐出液中のH₂O濃度と還流比の関係の一例を示したものである。これは後述のコンピュータによるケーススタディの結果であり、適当な段数と還流比によりH₂Oを1 ppm以下に除去可能なことがわかる。

4.2 プロピレン塔

プロピレン塔においては、プロピレンとプロパンの分離が主要な目的となる。以下にプロピレン塔の比揮発度および段数計算などについて検討する。

4.2.1 比揮発度

比揮発度は濃度、圧力および温度によって変化する。一般に系の圧力が大になり温度が上昇すれば比揮発度は減少するが、温度の影響は圧力の影響ほど大きくはない。したがって精留塔の操作圧力いかにによって比揮発度の値、すなわち精留分離の難易が決定される。図4は圧力をパラメータとしたプロピレン濃度と比揮発度の関係を、また図5は操作圧力と所要理論段数の関係を示したものである。図からわかるように比揮発度は低圧であるほど大きく、段数と還流比は少なくすむが、塔頂温度が低下してコンデンサ冷媒に水の使用が不可能となり、付帯設備費が増大して不利となる。したがって一般にプロピレン塔では20気圧前後を操作圧力として採用し、冷却水の使用を可能にしている。20気圧前後のプロピレン塔の設計データを提供する目的をもってなされた研究はいくつかの文献に発表されているが、そのうちで実用になるのはMann氏ら⁽¹²⁾およびHanson氏ら⁽⁹⁾のデータであろう。これらは、一定圧力下において種々のプロピレン濃度におけるC₃H₆、C₃H₈系の平衡関係を測定したものであり、表6はその実

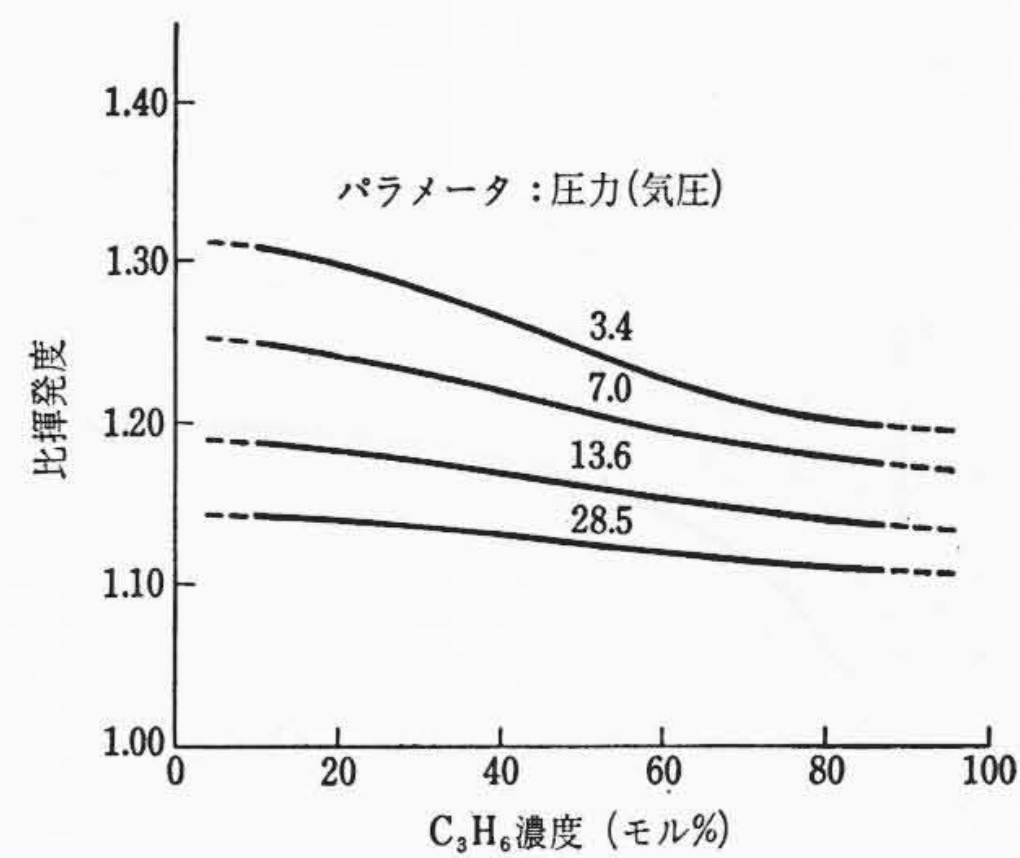


図4 プロピレン、プロパン系の比揮発度と、濃度および圧力との関係

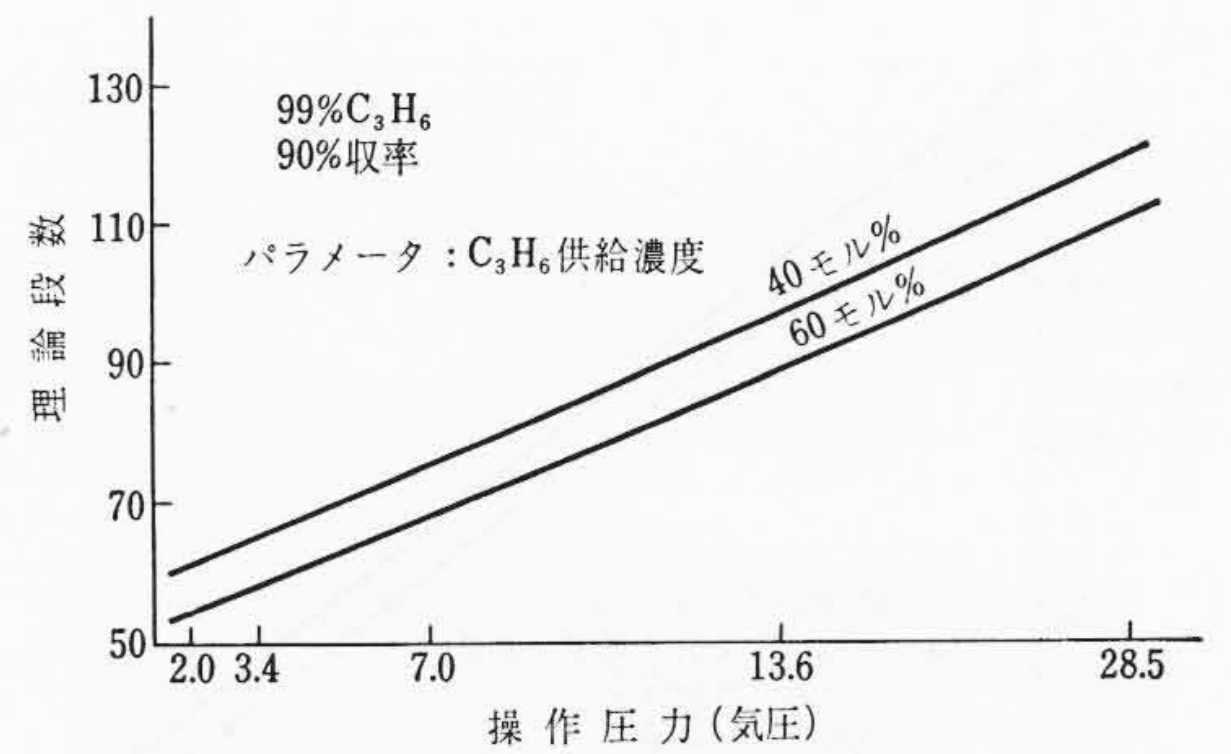


図5 プロピレン塔理論段数と操作圧力の関係

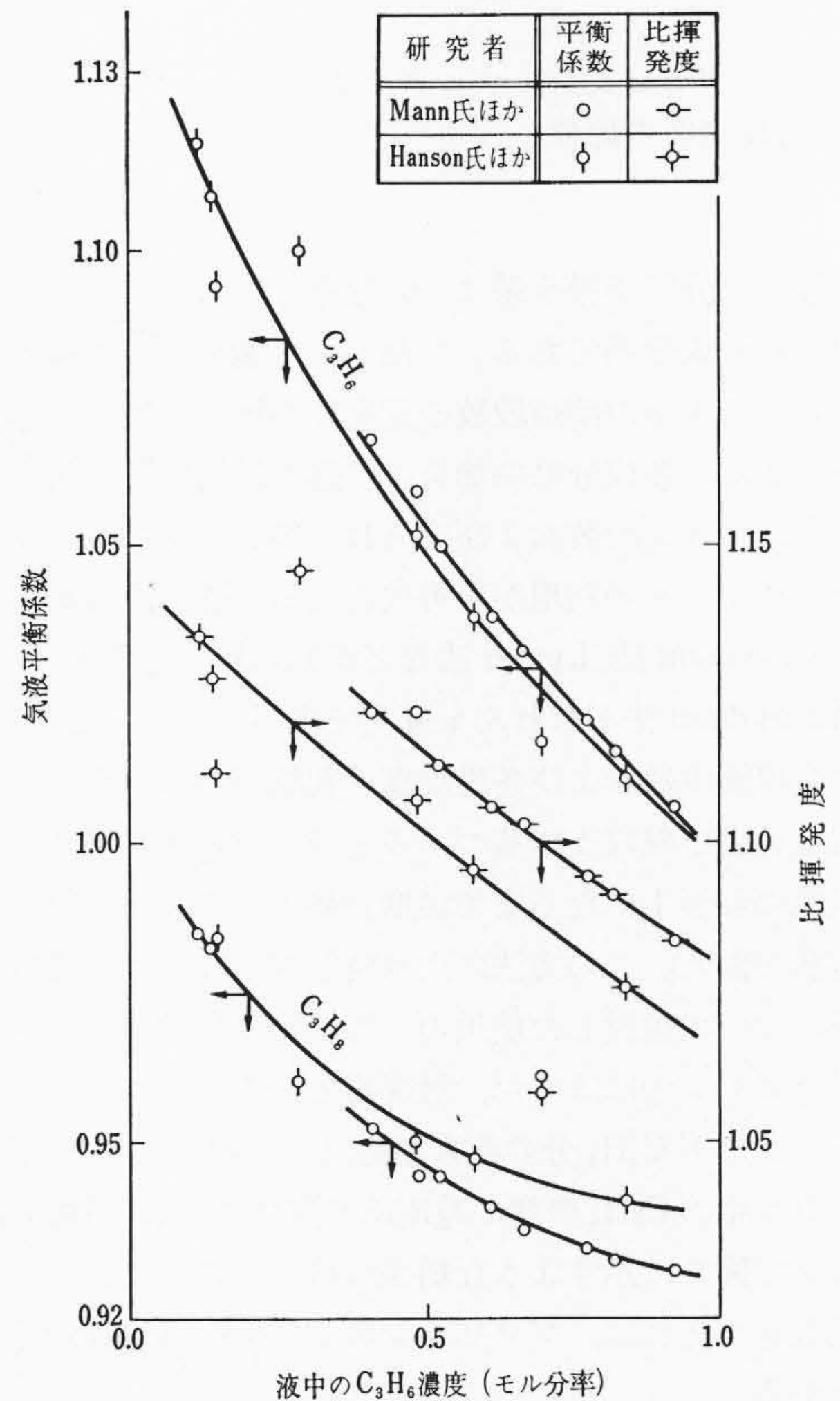


図6 プロピレン、プロパン系の気液平衡係数および比揮発度

験データを示したものである。図6はこれらの値をグラフに示したもので、Hanson氏らのデータには多少のばらつきがある。さらにMann氏らは、Hanson氏らのデータを自己の実験条件下に換算した値と測定値との比較を行なっている。これを示したのが図7である。これによると両者には多少の差異が認められるが、これは主として実験装置の形式や分析方法の相違によるためと推定される。超分留塔の設計上特に重要なのは比揮発度の精度であり、図7のようなわずかの誤差が段数に大きく影響を及ぼす場合があるので注意しなければならない。

4.2.2 段数計算

超分留塔の段数計算法としてはWinn法⁽¹⁴⁾が比較的簡便であり、かつ精度も高いといわれている。ただしこの方法はMcCabe-Thiele法の拡張法によっているため、多成分系には適当でないと思われる。

また、試行錯誤を繰り返して収れんさせていく方法のため、かなりの時間と労力を必要とする。Harkins氏とTaub氏⁽¹⁵⁾は試行計算を行なわない方法を提案しているがWinn法と大同小異であ

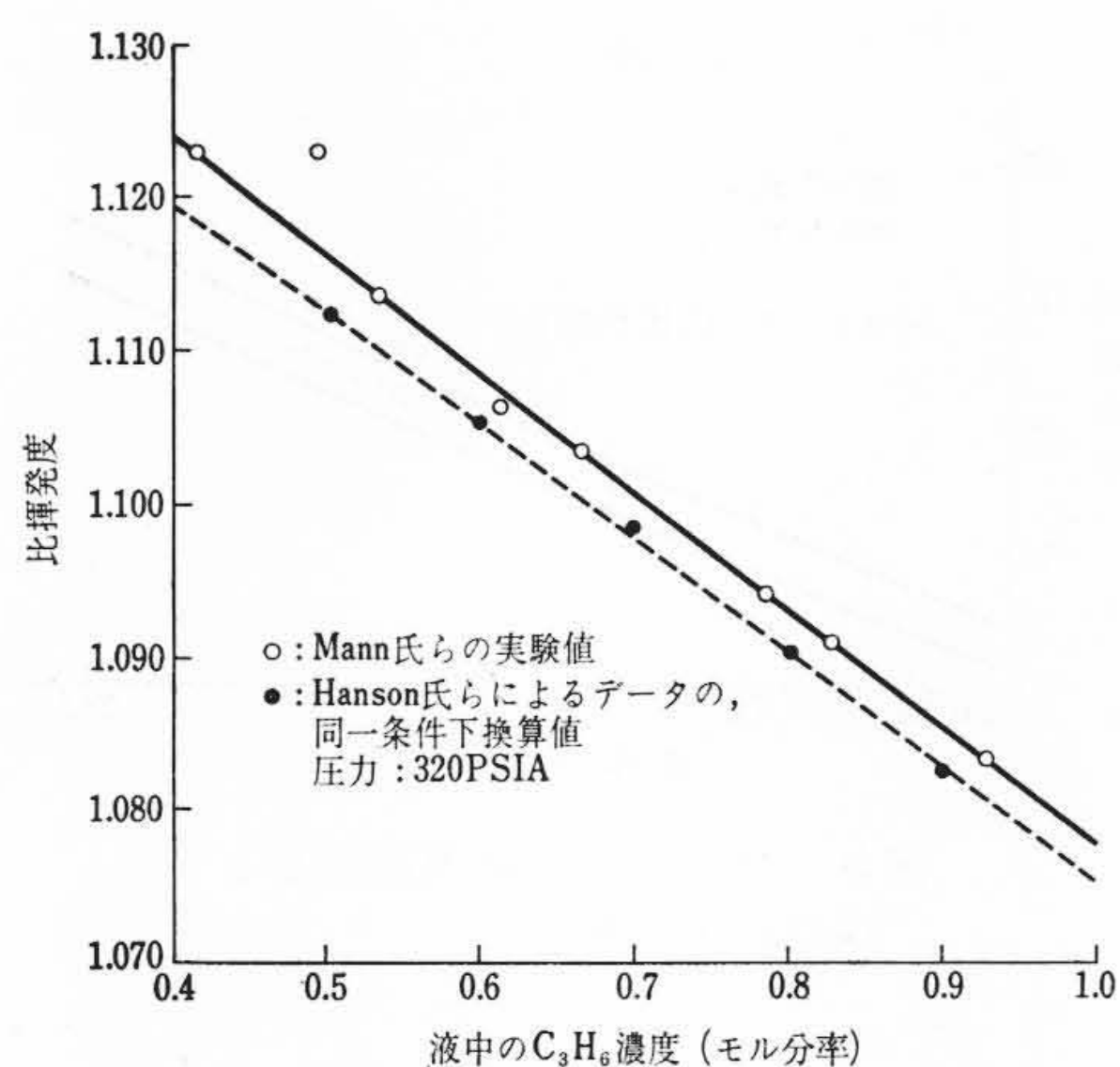


図7 プロピレン、プロパン系
比揮発度の比較

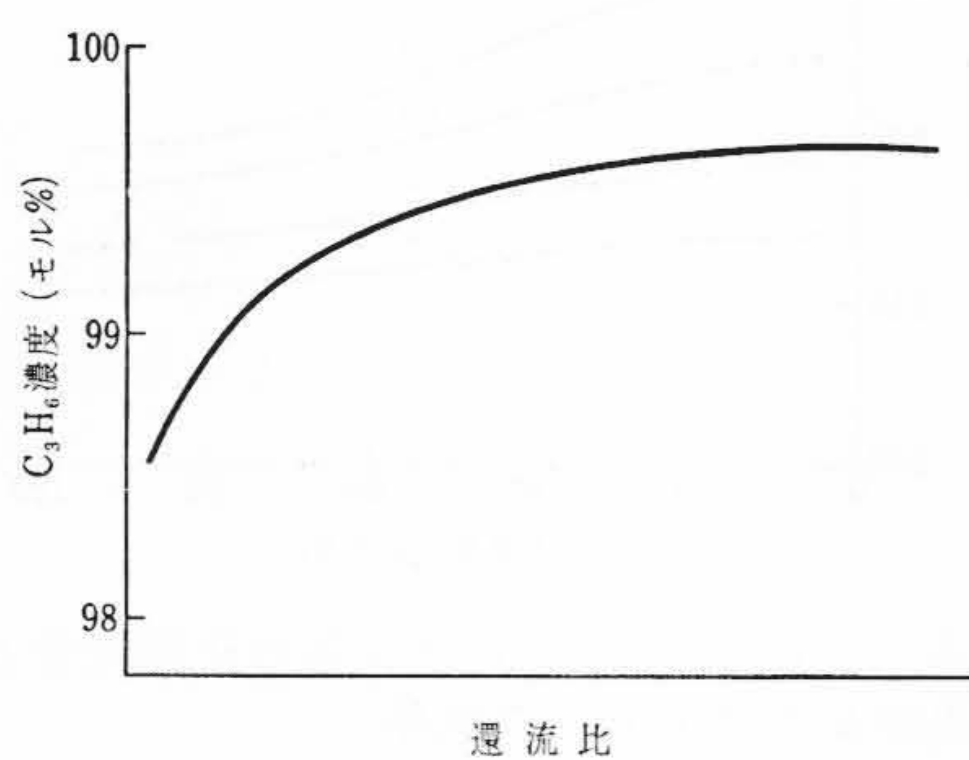


図8 プロピレン塔留出プロピレン
濃度と還流比の関係

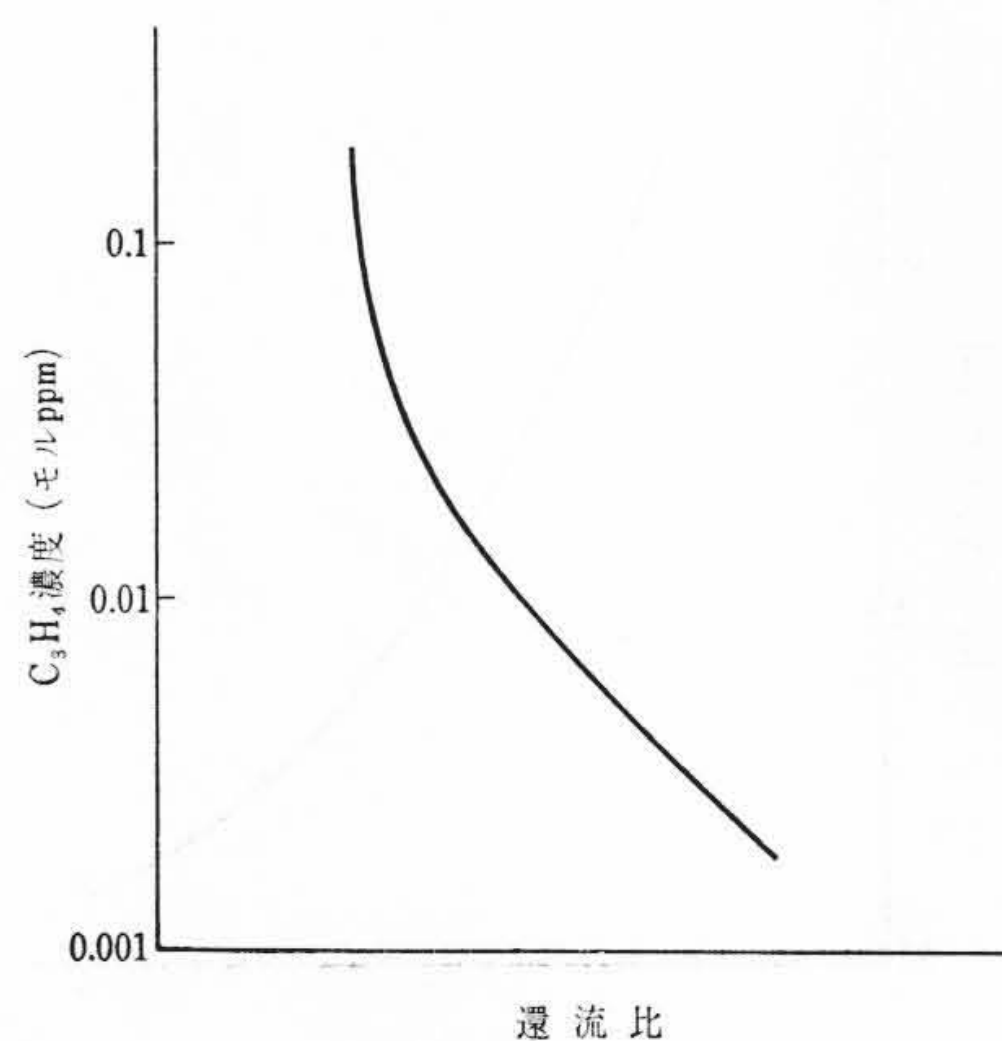


図9 プロピレン塔留出物中のC₃H₄
濃度と還流比の関係

る。實際上超分留で扱う系は二成分系ではなく、多くの場合は不純物を含む多成分系である。したがって製品中の不純物濃度を細かく規定する場合の精留段数や還流比の検討には、上述の方法は不適當である。多成分系の場合には逐次段精留計算法を用いるべきであり、それも段数および成分数が多いと手計算では無理なため、コンピュータの利用が不可欠となる。逐次段計算の手法にはLewis-Matheson法、Lyster法などが知られているが、筆者の経験ではAmundson法が収れんも確実で実用的であると考えられる。これは全理論段数および各段温度の初期値のみを仮定して与え、物質収支および熱収支に基づく多元連立方程式を解きながら、各段の組成の和が1になるまで温度を修正して試行計算を行なうという方法である。この方法により精製プロピレンの濃度と還流比の関係について検討した結果の一例は図8に示すとおりである。精製プロピレン中にはまた、触媒毒となるメチルアセチレン、プロパジエンなどC₃H₄分の混入を避ける必要がある。筆者は精製プロピレン中のC₃H₄濃度と還流比の関係について検討を行ない、一例として図9に示すような結果を得た。これにより適当な還流比と段数を与えれば、プロピレン塔においてC₃H₄を除き得ることがわかる。

なお、参考までに塔内におけるC₃H₆、C₃H₈およびC₃H₄の濃度分布の一例を示すと図10および図11のようになる。これらの検討結果を総合的に解析することにより、任意の多成分系についてその目的とする分離を行なう上に必要な段数、原料段の位置、還流比などを直ちに決定することができる。以上のようにコンピュータを利用した厳密なケーススタディによって多成分系超分留塔の最適設計が可能となる。ちなみに80段、15成分の多成分系超分留計算をHITAC 5020コンピュータで行なった場合、約20秒で結果を得ることができた。

4.2.3 構造上の問題

超分留塔の塔高は通常50m以上になるので、塔底部では自重支持のため板厚が数十ミリメートルと厚くなる。また運転時の全荷重が数百トンのオーダーになることも珍しくないの、塔自体の重量はできるだけ減らす必要がある。その方策としては、

- (1) 精留トレイには多孔板のように構造が簡単で軽量のタイプのものを採用する。
 - (2) トレイダイナミックスの検討に際しては段間隔をできるだけ低くする。
 - (3) 胴体の材料には高張力鋼を使用する。
- などがある。

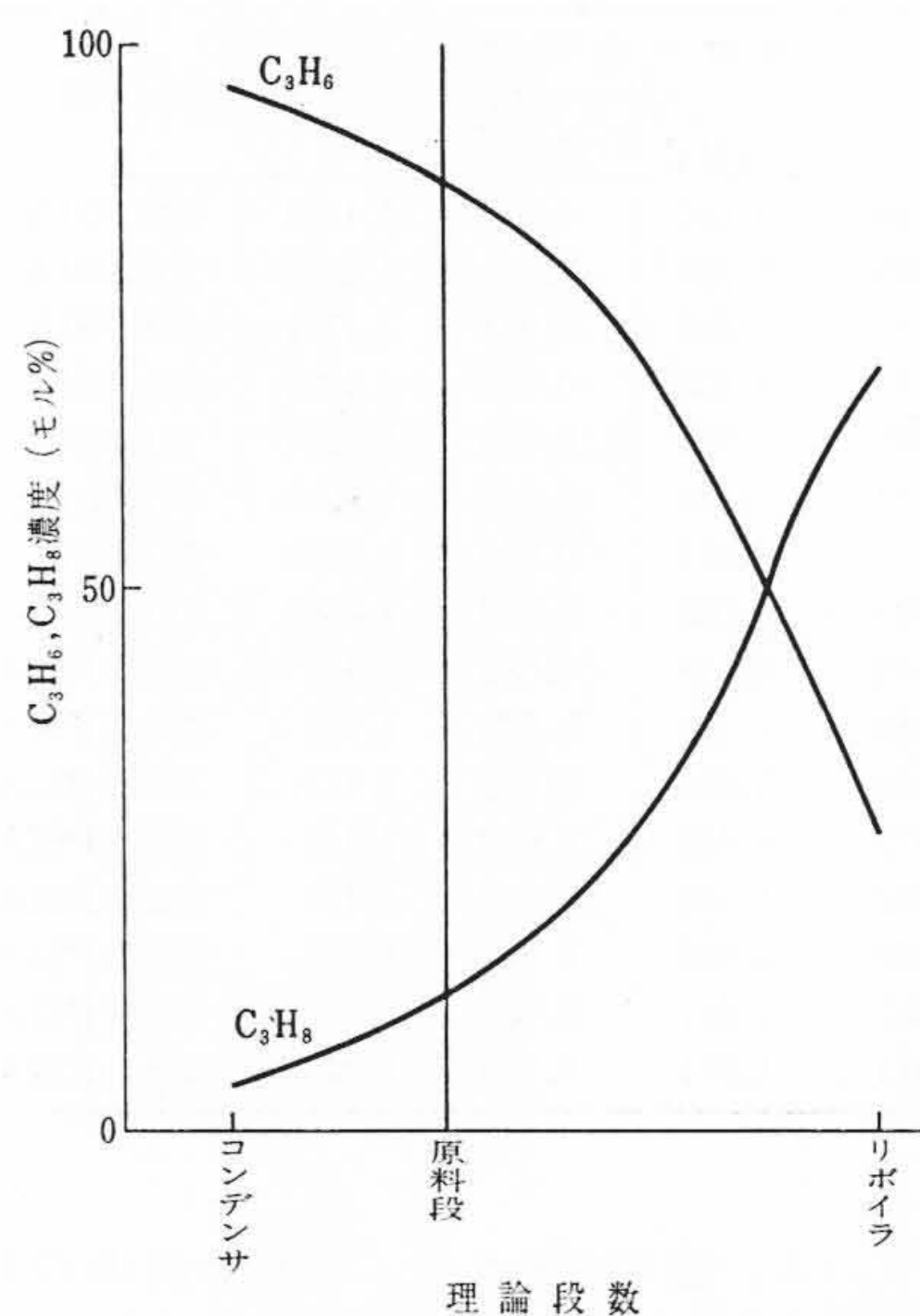


図10 プロピレン塔におけるプロピレンおよび
プロパンの濃度分布

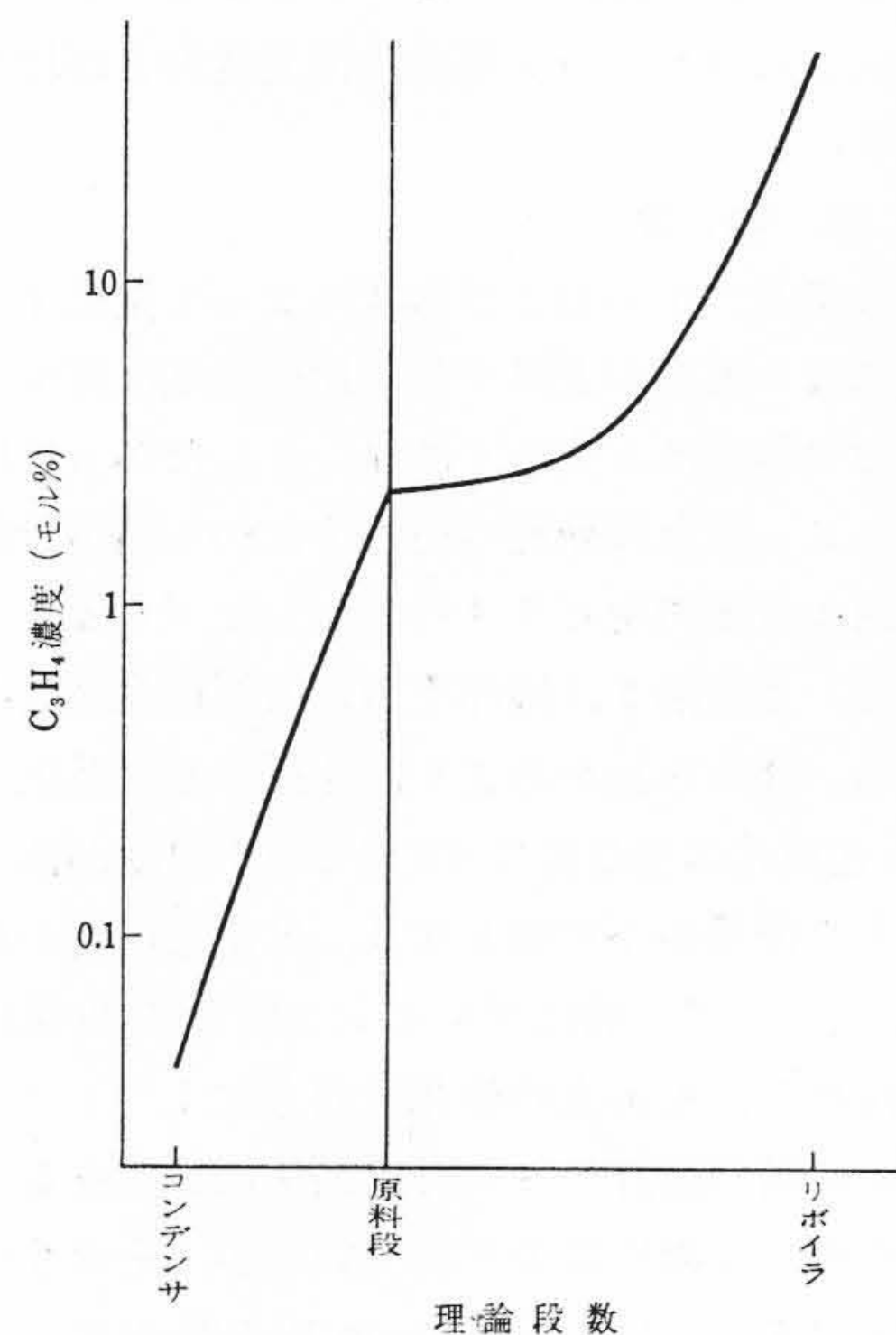


図11 プロピレン塔における
C₃H₄の濃度分布

表7 モレキュラーシーブスによる
プロピレン重合反応の反応速度定数

モレキュラーシーブスの形	モレキュラーシーブスの成分	プロピレン重合反応速度定数 $k \times 10^4 \text{ (h}^{-1}\text{)}$
3 A	$\text{K}_2\text{O, Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, \text{XH}_2\text{O}$	0.00
4 A	$\text{Na}_2\text{O, Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, \text{XH}_2\text{O}$	8.45
5 A	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O, } \frac{2}{3}\text{CaO, Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, \text{XH}_2\text{O}$	108
5 P	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O, } \frac{2}{3}\text{CaO, Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, \text{XH}_2\text{O}$	23.2
10 X	$\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{S, } \frac{3}{4}\text{CaO, Al}_2\text{O}_3, 2.8\text{SiO}_2, \text{XH}_2\text{O}$	468
13 X	$\text{Na}_2\text{O, Al}_2\text{O}_3, 2.8\text{SiO}_2, \text{XH}_2\text{O}$	193

5. 吸着精製操作

プロピレン塔塔頂から得られる液体プロピレンは、主として水分を除去するために吸着材を充てんした固定床乾燥塔を通して脱水精製される。吸着材としては水分およびほかの不純物を同時に吸着除去し得る能力のある点で、モレキュラーシーブスが最適と考えられる。ただしモレキュラーシーブスの中には触媒作用をもつものがあり、再生時にプロピレンが重合し2メチル1ペンタン、2メチル2ペンタンなどを生成する場合がある。触媒能力はモレキュラーシーブスの種類によって異なり、文献⁽¹⁷⁾によれば $10\text{X} > 13\text{X} > 5\text{A} > 5\text{P} > 4\text{A} > 3\text{A}$ の順序でプロピレンの重合能力が減少している。表7は重合反応速度定数の実測結果を示したものである。これで見ると、3A形は反応速度定数 $k=0.0$ であり、重合作用はほとんどないと考えられる。吸着プロセスは

- (1) 吸 着
- (2) 液排出および減圧
- (3) 加 熱 再 生
- (4) 冷却および液充てん

の4段階に分けられ、おのおの弁の切換えによって操作されるが、切換操作を自動化して人手を省くことが必要となる場合もある。

6. プロセス制御

プロピレン塔のような超分留塔においては、温度制御による製品組成の管理が不可能であるという特殊性が存在する。すなわち塔底および塔頂間の温度差が小さく、トレイ段数が非常に多いためトレイ一段あたりの平均温度こう配がたとえば 0.2°C と微小になるので、組成の変化によるよりもむしろ圧力変化により温度が大きく変わり、温度変化を組成変化の指標として使用することができない。したがって一般の精留塔のように温度変動の最も大きなトレイの温度を検出し、温度調節計により製品組成をコントロールするという方法をとることがむずかしい。このような事情から超分留塔の制御方式としては、一般に次の二つの方式が考えられている⁽¹⁸⁾。

6.1 環境制御方式

これは塔内に入出する物質の流量、塔内の圧力、温度などその塔を支配する物理量の変動をできるだけ少なくし、塔の環境を一定に維持することによって組成なり流量の安定した製品を得る方式である。この方式は従来より一般の精留塔においても行なわれており、技術的にはすでにじゅうぶん確立されている。本方式の代表的な計装例を図12に示す。原料は、流量温度とも完全に一定の状態に塔に供給される。塔の操作圧力は不凝縮性ガスの放出により調節される。塔内の気液流量は、リフラックス量およびリボイラ加熱量を流量調節計により設定しておくことで、常に一定値に保持される。

6.2 組成制御方式

この方式は、製品組成なり塔のある特定段の組成なりを検出し、これらの組成を一定に維持するように還流量、原料供給量などを制御するもので、変動に応じて環境を常に最適状態に保つことを目的

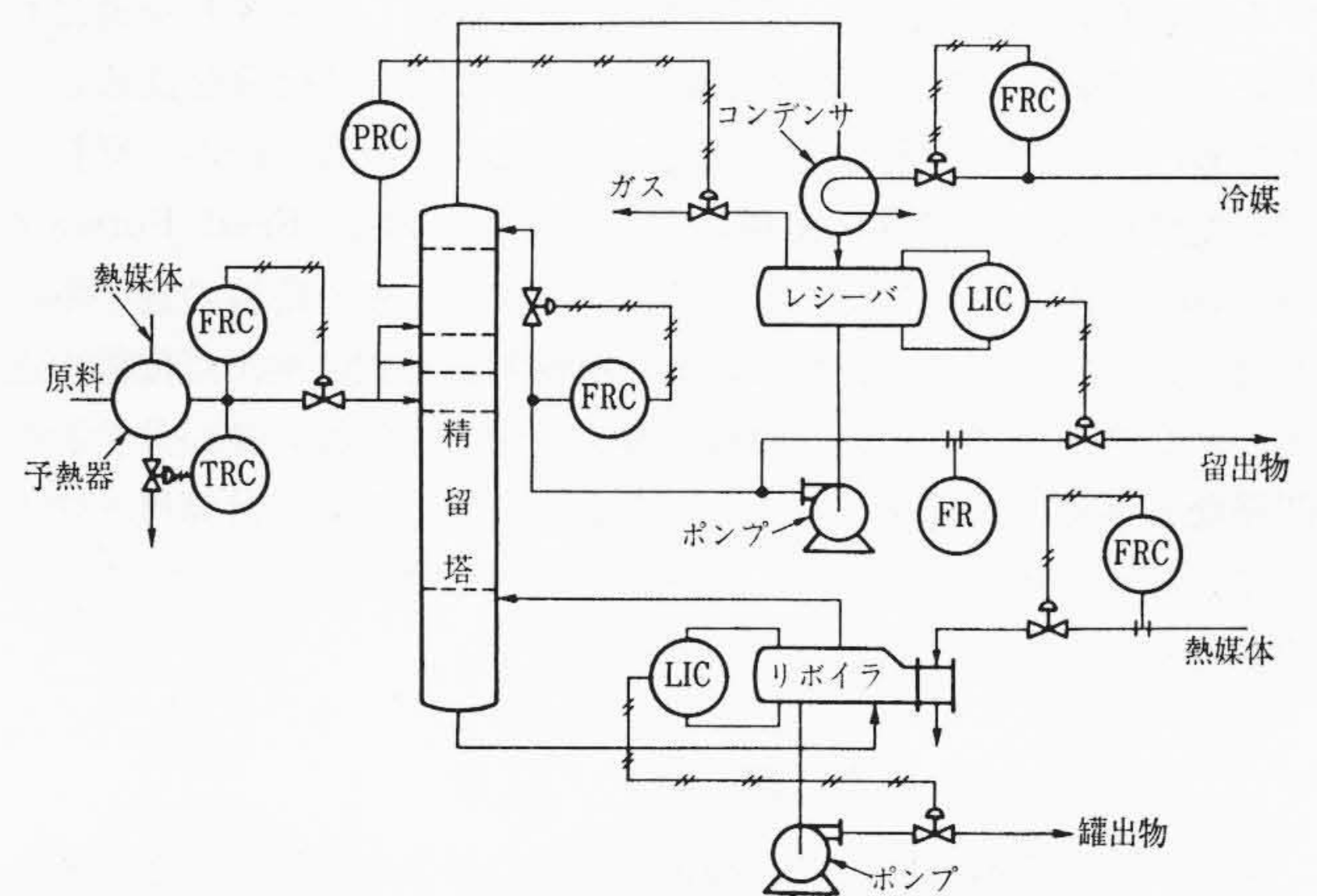
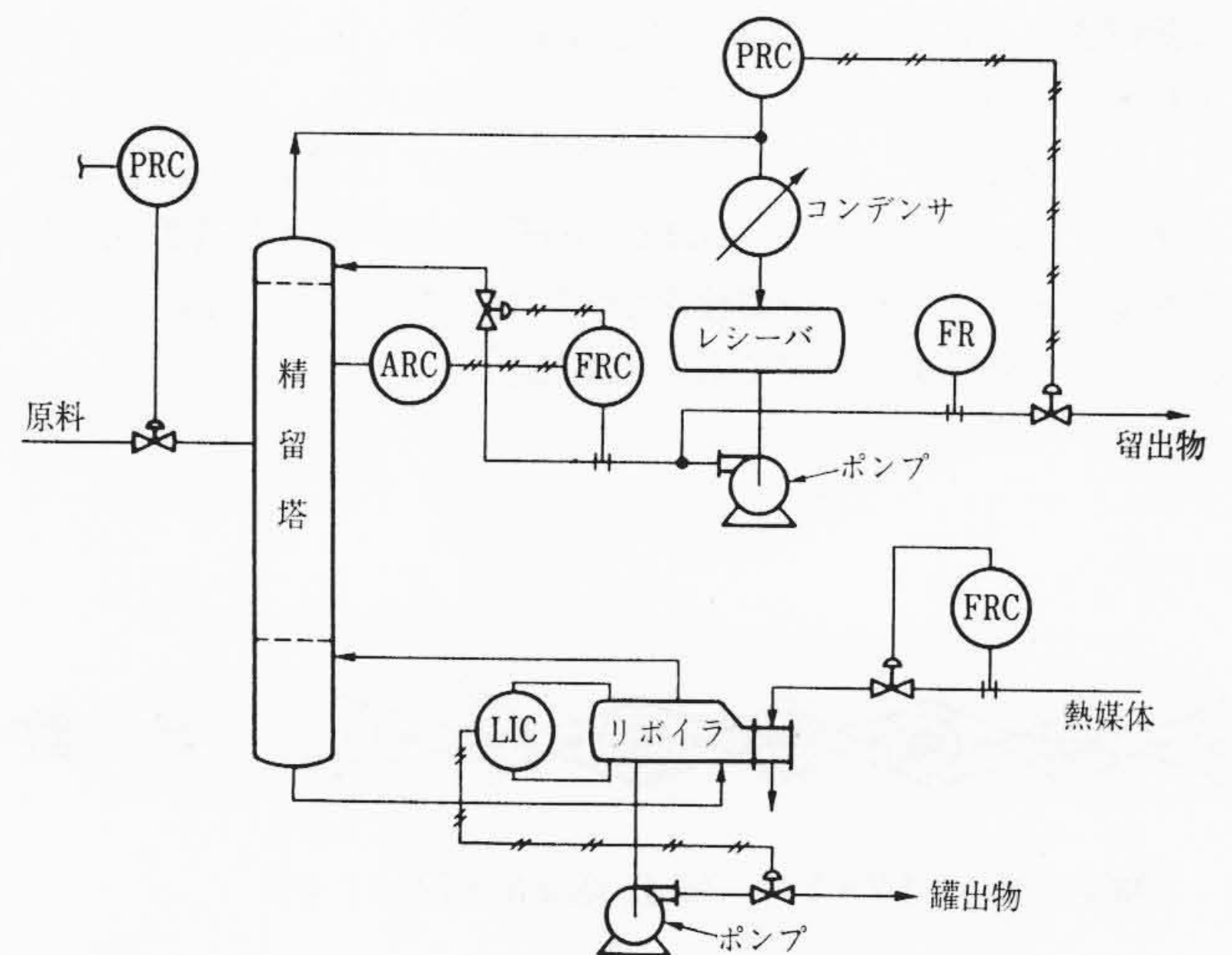


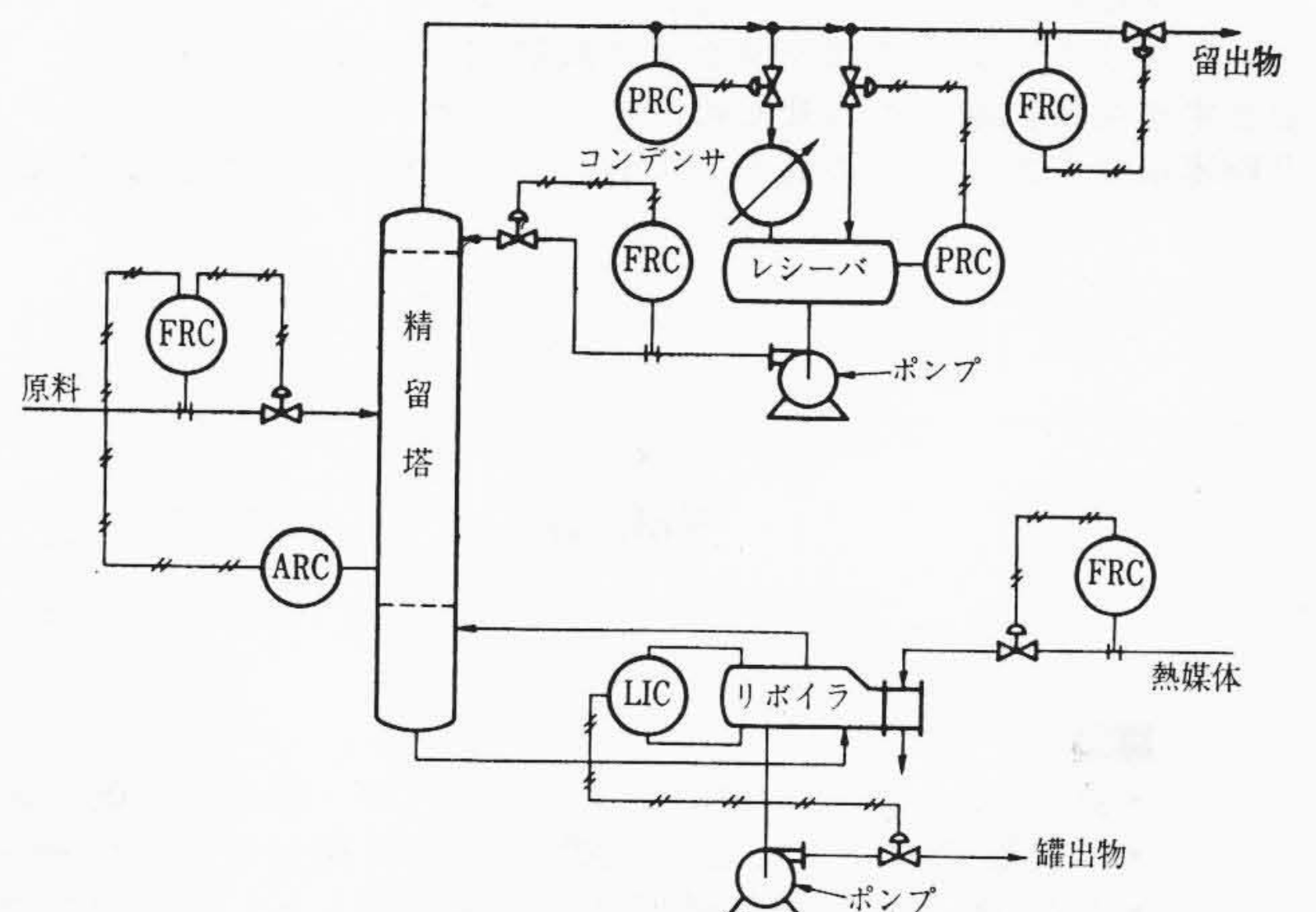
図12 環境制御方式による計装例



注 ARC : 分析調節計

(濃縮部に対する制御)

図13 組成制御方式による計装例



注 ARC : 分析調節計

(回収部に対する制御)

図14 組成制御方式による計装例

としている。組成を知る連続分析計としては、プロセスガスクロマトグラフが最も多く用いられる。連続分析計に要求される主要条件としては応答時間の短いことで、時定数がプロセスのその1/10以下であればよいとされている。図13に示したものは濃縮部に対

する組成制御方式の例で、濃縮段の組成を検出して還流量を調節している。図14は回収段の組成を検出して原料供給量を調節し、塔底製品の濃度を一定に保つ方式を示している。このほかに原料組成の変動を検出し製品拔出量も調節するいわゆる Feed Forward Control 方式もあり、超分留塔のように段数が多く応答の遅い塔の制御に適しているといわれている。組成制御方式は検出点位置の選定、サンプリングシステムの設計および保守、応答の速い分析計の開発など多くの問題を含んでいるが、今後は制御用計算機との連動によるコンピュータコントロールの方向に発展していくものと予想される。

7. 結 言

プロピレンの有効利用が石油化学工業の将来の発展に大きく寄与することは明らかであり、これを分離精製するプラントも今後多数建設されていくであろう。それに伴って実機の運転データもしだいに蓄積され、超分留塔の段数削減、塔径の縮小など、より経済性を追求した設計が可能になってくるものと予想される。さらにまたプロピレンのみならず、ブタン、ブタジエンなど C_4 系、あるいは n -ペンターン、 i -ペンターン系そのほか超分留技術による高純度中間原料の生産もますますその重要性を増すに相違ない。この分野におけるいっそうの発展を期待するものである。

参 考 文 献

- (1) 安藤ほか：石油化学工業ハンドブック（昭-37 朝倉書店）
- (2) 井上ほか：プラスチック材料講座 No. 16 ポリプロピレン（昭-36 日刊工業新聞社）
- (3) Sherred, J. A., et al: Ind. Eng. Chem., 51, No. 3, 249 (1959)
- (4) Labine, R. A.: Chem. Eng., May, No. 30, 78 (1960)
- (5) Ponder, T. C.: Petro. Ref., 40, No. 3, 125 (1961)
- (6) Stobaugh, R. B.: Hydrocarbon Process., 46, No. 1, 143 (1967)
- (7) 工業調査会刊：化学装置, 5, No. 8, 76 (1963)
- (8) Reamer, H. H., et al: Ind. Eng. Chem., 43, No. 7, 1628 (1951)
- (9) Hanson, G. H., et al: ibid., 44, No. 3, 604 (1952)
- (10) Hill, A. B., et al: A. I. Ch. E. J., 8, No. 5, 681 (1962)
- (11) Li, C. C., et al: J. Chem. Eng. Data, 8, No. 2, 271 (1963)
- (12) Mann, A. N., et al: J. Chem. Eng. Data, 8, No. 4, 499 (1963)
- (13) Stoppel, A. E.: Ind. Eng. Chem., 38, No. 12, 1271 (1946)
- (14) Winn, F. W.: Petro. Ref., 39, No. 6, 139 (1960)
- (15) Harkins, A. E., et al: ibid., 40, No. 9, 227 (1961)
- (16) 斎藤松雄：石油学会誌, 7, No. 12, 897 (1964)
- (17) Norton, C. J.: Ind. Eng. Chem. (Proc. Des. Develop.), 3, No. 3, 230 (1964)
- (18) Kiguchi, S. T., et al: Petro. Ref., 35, No. 12, 179 (1956)
- (19) Fourroux, M. M., et al: Oil Gas J., 58, No. 12, 96 (1960)
- (20) Haines, H. W.: Ind. Eng. Chem., 55, No. 2, 30 (1963)
- (21) Phillips, L. I.: Petro. Ref. 42, No. 6, 159 (1963)



特 許 の 紹 介



特許第534787号（特公昭43-17887号）

島 軒 治 称・戸 田 堯 三・牟 田 明 徳

金 属 の 表 面 硬 化 方 法

従来から金属をホウ素あるいは炭化ホウ素の粉末浴中で加熱し、表面に金属ホウ化物層を形成させて金属表面を硬化する方法が知られている。

この発明の方法は、上記の方法の一改良を与えるもので、ナトリウム、カリウムもしくはバリウムの炭酸塩の一種または複数を、所望とする金属表面に被着せしめ、あるいはホウ素もしくは炭化ホウ素粉末浴中にあらかじめ混入しておき、上記粉末浴中で金属を加熱

するものである。

本発明において、たとえば、炭素鋼に炭酸ナトリウムを一様に塗布しておき、これを炭化ホウ素粉末浴中で加熱した場合、 $1,000^{\circ}\text{C}$ 5時間の加熱で0.2mmのホウ化物層をうる。またこのホウ化物層は、鋼中にくさび状に成長しており、きわめて強固に金属層に結着している。（塩沢）

Vol. 31

日立造船技報

No. 3

目 次

■ 論 文

- ・重クロム酸ソーダの流動乾燥
- ・噴流層において安定な流動化状態が得られる限界条件
- ・0.55% C鋼の耐遅れ破壊性に及ぼす焼もどし強度の影響

- ・巨大船の特異振動
- ・バルクキャリアの船体縦曲げに起因するせん断応力
- ・船用自然循環ボイラの圧力および水位の過渡応答
- ・ステンレス鋼の溶液法によるけい光X線分析

………本誌に関する照会は下記に願います………

日立造船株式会社技術研究所
大阪市此花区桜島北之町60 郵便番号554