

極低温における気液平衡測定

Measurement of Low Temperature Vapor-Liquid Equilibria

葛 岡 常 雄* 野 北 舜 介**
Tsuneo Kuzuoka Shunsuke Nokita

内 容 梗 概

ガス分離プラント設計の基礎となる気液平衡定数を測定するため流通形の気液平衡測定装置を試作した。また、これを用いて天然ガス、熱分解ガスの低温加圧下における気液平衡を測定した。

1. 緒 言

精留塔の段数計算をはじめ、種々の蒸留計算にあたって、気液平衡関係がその基礎になることは明らかである。現在までに多くの研究者によって数多くの実測値が求められ、また平衡関係を推算するための理論式、実験式が発表されてきたが、2成分系、多成分系を問わず任意の成分の組み合わせ、組成範囲、平衡温度また圧力について、気液平衡関係を知ることはできないのが現状である。

われわれはエチレン分離プラントの設計に関連して、プラントの運転条件に近い組成、温度、圧力のもとでの気液平衡関係を知るために、常用圧力 $35 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、常温以下 -180°C までの任意温度が得られる測定装置を試作して、水素、軽炭化水素混合ガスの低温加圧下における気液平衡を測定した。以下に測定装置の概略と測定結果、測定上留意すべき点について報告する。

2. 気液平衡測定装置

2.1 概 要

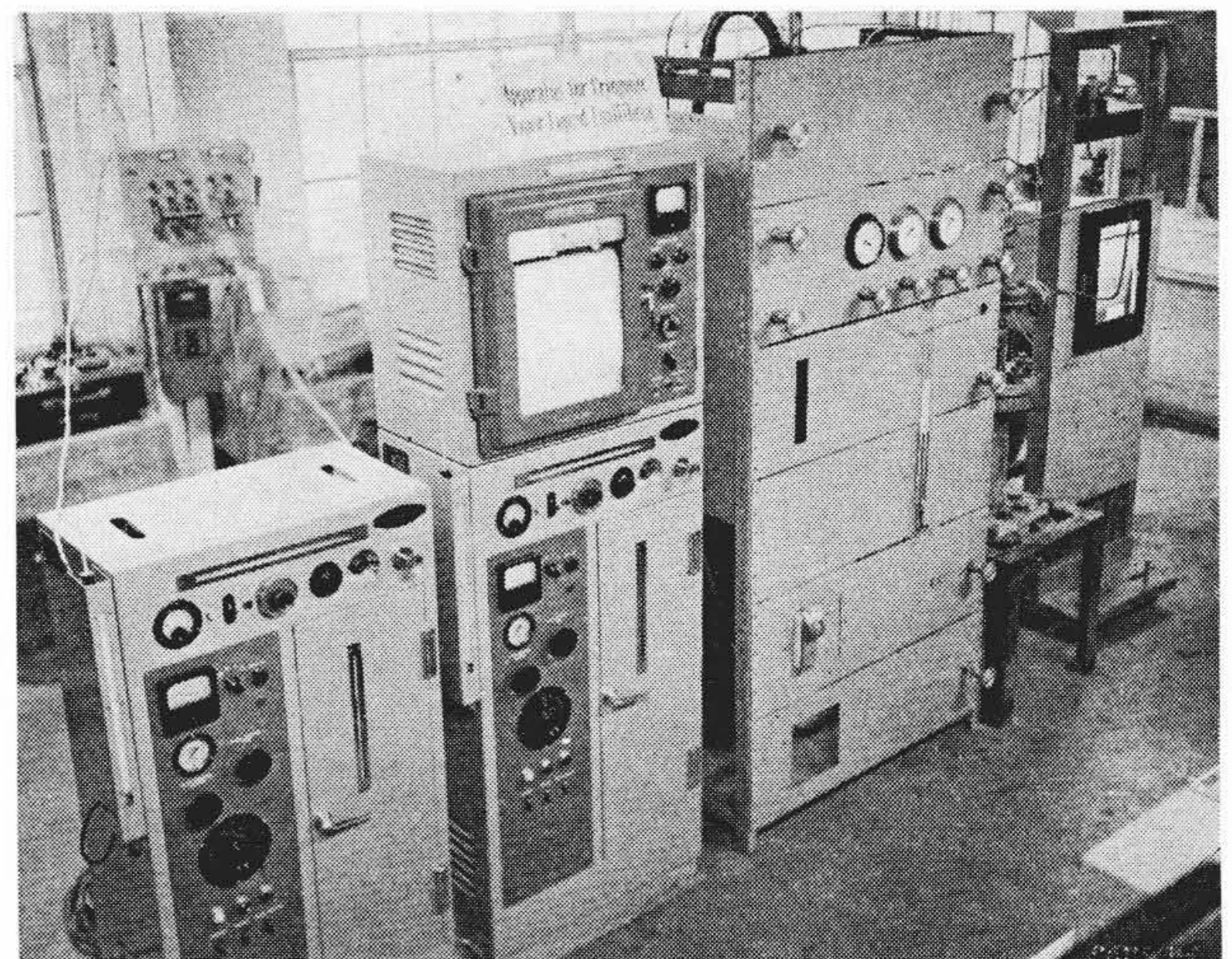
常温以上の気液平衡測定装置には、ガス循環形が広く用いられている⁽¹⁾⁽²⁾が、常温以下極低温にいたる温度範囲では、これと並行して流通形が古くから用いられてきた⁽³⁾。流通形は試料ガス量が多く必要とされること、ガスの一回通過で完全な平衡を得なくてはならないことなどの難点があるが、装置が簡単で多量のサンプルが採取できるので、現在でもかなり採用されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

流通形気液平衡測定装置の製作上の問題点として、まず耐圧平衡器内の液面検出法があげられる。これには平衡器内に浮子を浮かべる方法⁽⁴⁾、平衡器内に設けられた液面検出管からのガスを常時分析して、その組成変動により液面の到達を知る方法など種々くふうされているが、のぞき窓によって液面を直視する方法が、測定操作上最も便利であると思われる。この方式で $10,000 \text{ psia}$ の耐圧が得られている⁽⁶⁾。

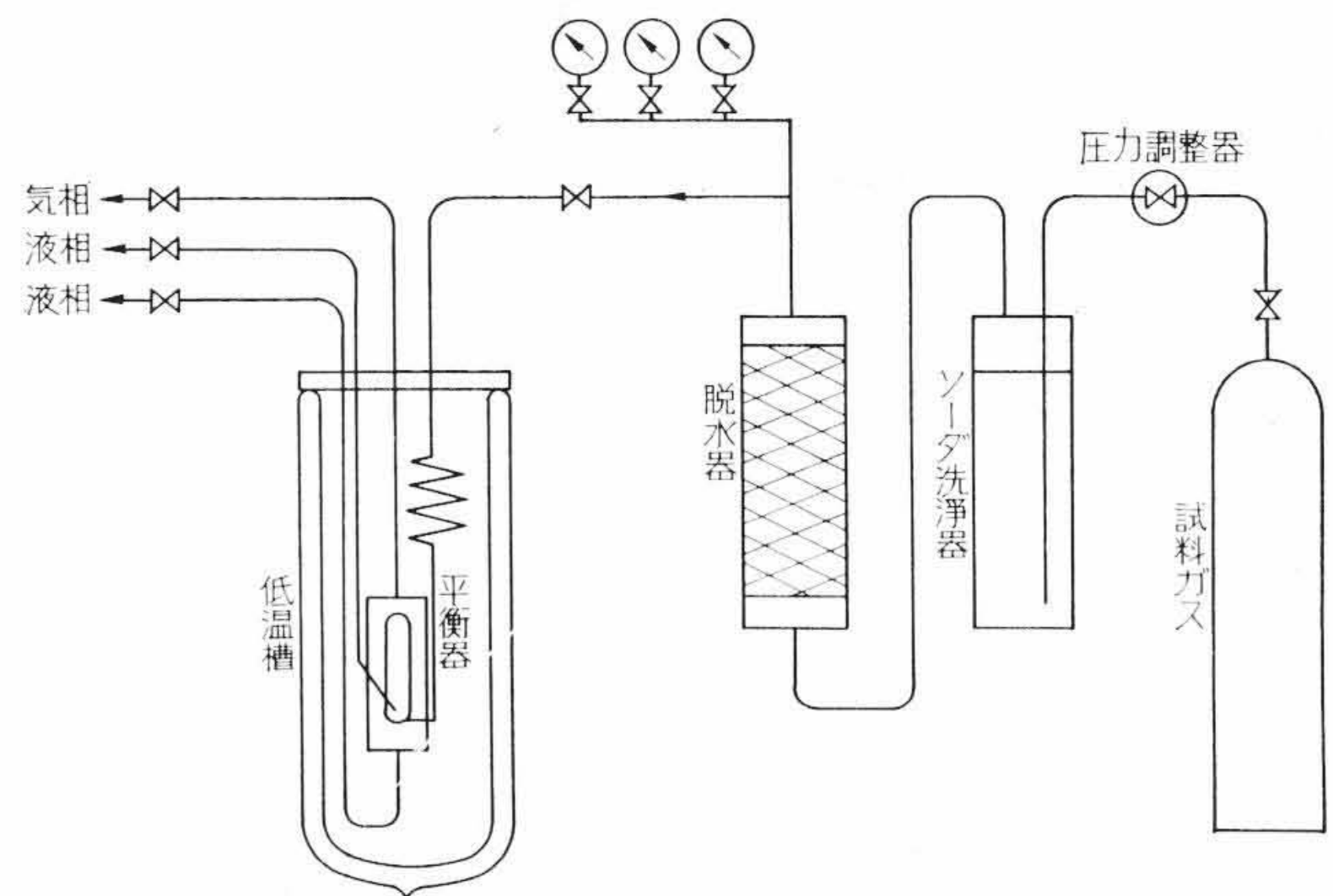
低温における測定には、寒冷の発生および温度制御が問題となり、これについては冷凍機の使用、各種液体冷媒の使用などが考えられるが、安全性と広い温度操作範囲を求めると、用いうる手段は非常に限定される。

われわれは寒冷源として液体窒素を使用し、液面の検出はのぞき窓による流通形を採用し⁽⁵⁾、装置を試作した。第1図は外観写真である。左側の分析用ガスクロマトグラフを含めて、すべて 100 V 交流電源によって操作され、ほかには 20 l 金属製液体窒素容器2個および温度測定のための低電圧電位差計が使用される。

ガス流路は第2図のとおりである。試料ガスはボンベから自動圧力調整器によって減圧され、ソーダ洗浄器、脱水器を通して H_2S 、 CO_2 、水分を除かれたのち、平衡器にはいる。平衡器は、冷却コイルおよびのぞき窓のある平衡器本体からなり、これらは低温槽中に



第1図 気液平衡測定装置外観



第2図 気液平衡測定装置系統図

あって温度制御されている。温度制御範囲は常温以下 -180°C まで任意である。

平衡器で分離した気相、液相はそれぞれのサンプリング管を通して抜き出し、ガスクロマトグラフによって分析する。

2.2 平衡器本体

本体は $72 \times 150 \times 30 \text{ mm}$ の黄銅ブロックに $16 \times 110 \times 15 \text{ mm}$ の方形のみぞを作って液だめとし、みぞの前面に合成樹脂板を押え板によって固定する構造とした。みぞの上底には気相サンプリング管をつけ、液相サンプリング管は下底につけた。背面から下底に達する細管もつけた。

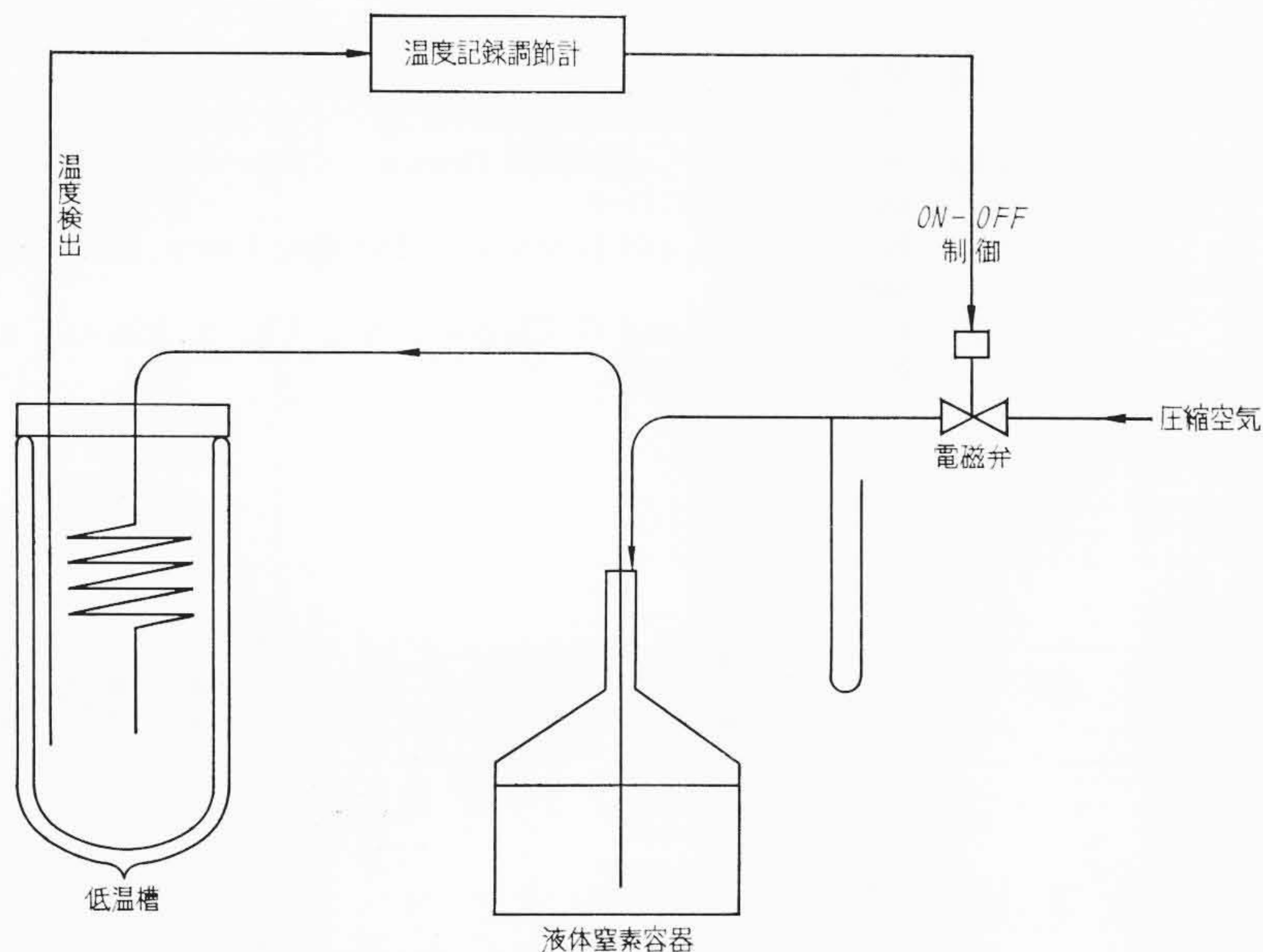
冷却コイルおよび本体はつり金具によって、透明なガラスまほうびんよりなる低温槽中に安定させた。

2.3 圧力、温度の測定および低温制御方式

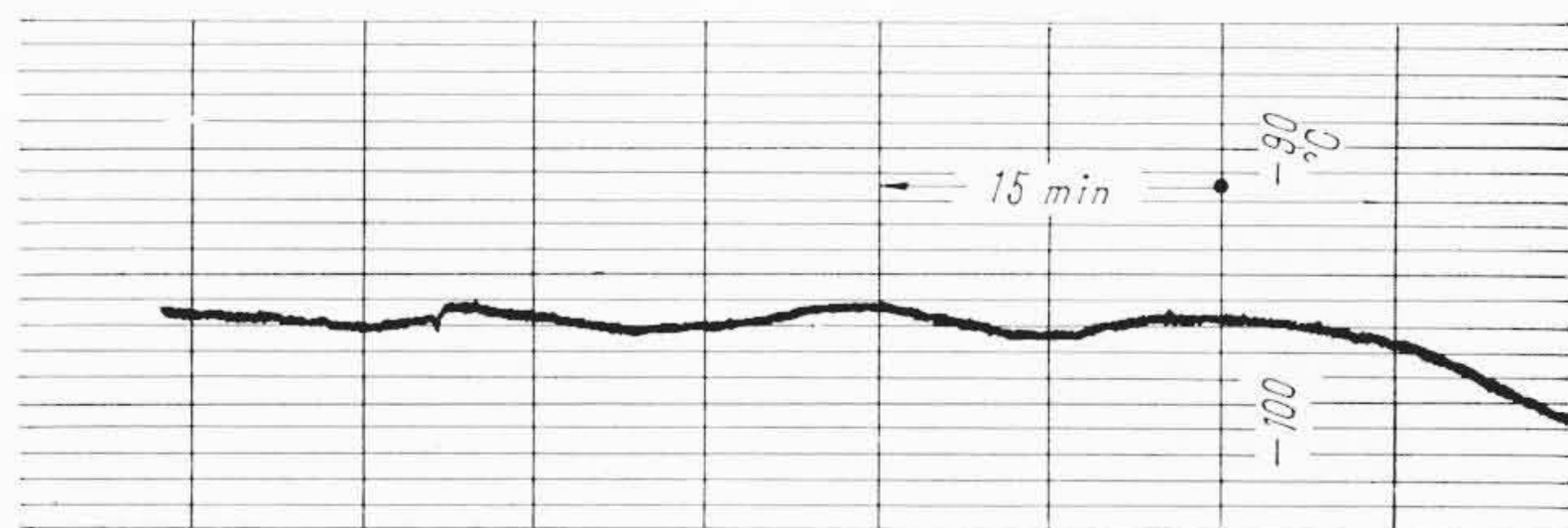
液体窒素を寒冷源として、第3図のような低温制御方式を採用した。すなわち、圧縮空気を電磁弁を通して金属製の液体窒素容器に

* 日立製作所日立研究所 工博

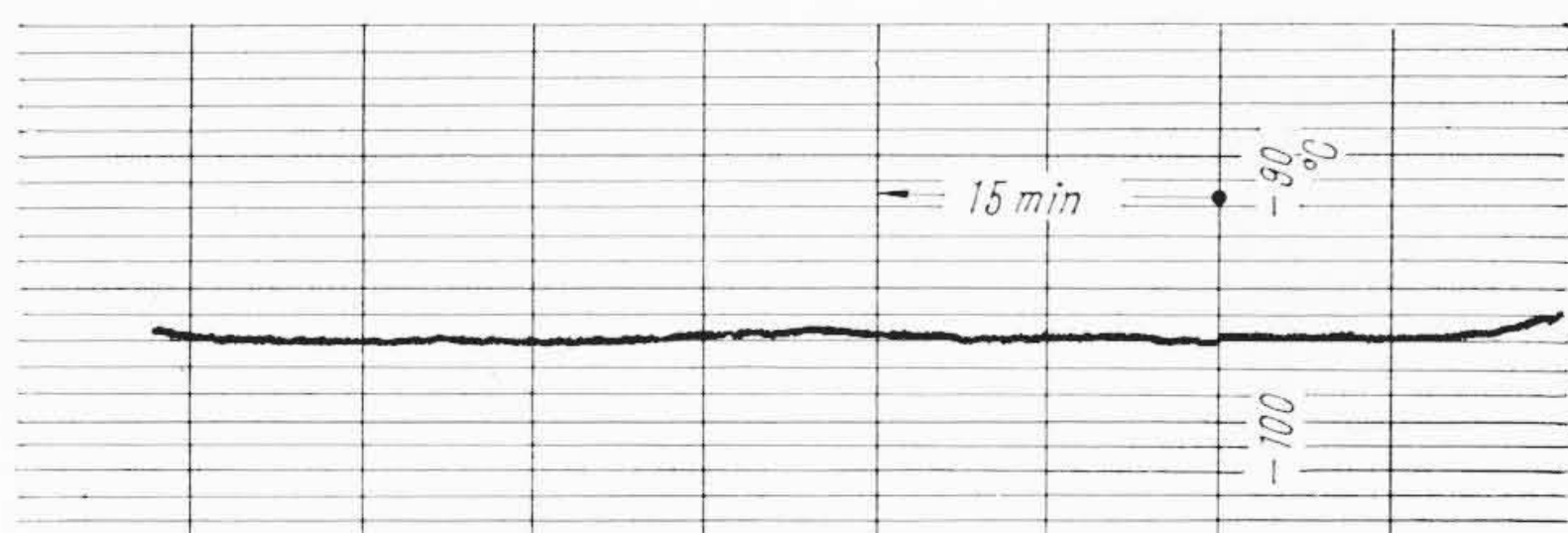
** 日立製作所日立研究所



第3図 低温制御方式



低温槽内温度の変動



平衡器本体温度の変動

第4図 温度制御結果の一例

導く。サイフォン作用によって液体窒素は押し出されて、低温槽内にある冷媒コイル中で気化し、平衡器を気体状で冷却する。

槽内には白金抵抗温度計があり、温度を検出し、温度記録調節計によって、電磁弁の開閉を行なう。平衡器本体の温度測定は、白金抵抗温度計を黄銅ブロックの7φ×100孔にそう入して温度記録を行なうとともに、圧力シールした熱電対を液だめに達するように取り付けて、低電位電位差計により液だめの温度を直接読み取った。

第4図は温度制御結果の一例である。

温度計の校正には、氷点、液体窒素、液体酸素の沸点を用いた。圧力の測定は、基準分銅式標準圧力計によって校正したブルドン管圧計によって行なった。

3. 測定方法、結果および測定上留意すべき点について

3.1 測定方法

冷却による減圧を補償するために、冷却開始に先だち試料ガスによって平衡器内を加圧状態にする。平衡器が所定の温度に達したならば、圧力を上げ気相サンプリング弁を開いて、適当な流量で試料ガスを流す。温度、圧力を一定に保ち、液相が十分に生成したのち、気相のサンプリングを行ない、次いで液面サンプリング弁を開い

て、すみやかに多量の液相を抜き出す。

3.2 測定結果

天然ガスの気液平衡測定結果を第1表に、重油熱分解ガスの気液平衡測定結果を第2表に示す。

ここで気液平衡定数 K_i は、 i 成分の気相組成 y_i と液相組成 x_i の比として定義されている。

試料ガスおよびサンプリングガスの分析は、KGL-2 形日立ガスクロマトグラフによって行なった。分析条件は、モレキュラーシーブ 13X カラム (2 m, 恒温槽温度 60°C, キャリヤ N_2) および 2% スクワラン/活性アルミナカラム (2 m, 恒温槽温度 60°C, キャリヤ H_2) である。

3.3 液相のサンプリング

低温気液平衡測定において、最も留意しなければならないのは液相のサンプリングである。すなわち、低温加圧下の液相は、サンプリング管内で蒸発し、サンプリング弁を出るときは気相であるため、蒸発面において気液平衡関係が成立し、出口のガス組成は一般に入口液組成と等しくない。そこで管中の液相濃度分布が定常状態に達し、管入口液組成と出口ガス組成が等しくなるまで待つか、あるいは液相サンプリング管をできるだけ細くして、多量の液相をすみやかに抜き出すことによりサンプリング誤差を小さくすることが必要である。われわれは、後者の方法によって測定時間の短縮を図った。

4. 結 言

常用圧力 35 kg/cm²・G, 常温より -180°C までの任意温度が得られる気液平衡測定装置を試作し、天然ガス、重油熱分解ガスの気液

第1表 天然ガスの気液平衡定数

圧 力 (kg/cm ² ・G)	温 度 (°C)	K 値	
		CH ₄	C ₂ H ₄
5.0	-99.0	5.1	0.12
6.0	-100.5	4.9	0.094
7.0	-100.5	3.3	0.086
5.0	-108.8	6.3	0.061
6.0	-108.3	3.7	0.057
7.0	-108.8	2.4	0.049
5.0	-114.2	3.7	0.048
6.0	-114.5	2.6	0.039
7.0	-113.5	2.8	0.033
7.0	-104.0	3.1	0.064
6.0	-104.5	3.6	0.078
5.0	-104.8	5.2	0.081

試料ガス組成 (%)

CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ 以上およびCO ₂
80.6	10.9	4.3	4.2

第2表 重油熱分解ガスの気液平衡定数

圧 力 (kg/cm ² ・G)	温 度 (°C)	K 値		
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
16.2	-96.0	—	0.13	0.12
19.5	-100.0	1.4	0.071	0.080
17.5	-98.0	2.2	0.11	0.096
17.0	-98.5	1.5	0.083	0.12
17.5	-98.1	1.4	0.092	0.070
15.0	-97.5	1.8	0.086	0.098

試料ガス組成 (%)

CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ 以上	H ₂ *
43.0	20.0	3.8	6.3	0.4	1.4	25.1

* 少量の N_2 , O_2 , CO を含む。

平衡を測定した。

装置の操作性、温度制御性については満足すべき性能であることが認められた。

参考文献

- (1) Aroyan, H. J., and D. L. Katz: Ind. Eng. Chem., 43, 185 (1951)
- (2) Rigas, T. J., Mason and Thodos: Ind. Eng. Chem., 50,

1297 (1958)

- (3) M. Ruhemann: The Separation of Gases, 2nd ed, Oxford Univ Press., (1949)
- (4) Stutzman, L. F., and G. M. Brown: Chem. Eng. Progress., 45, No. 2, 139 (1949)
- (5) Brandt, L. W., and L. Stroub: Ind. Eng. Chem., 50, No. 5, 849 (1958)
- (6) Forman, J. C., and G. Thodos: A. I. Ch. E. Journal, 8, No. 2, 209 (1962)



特許第400385号

特許の紹介



小鹿敏夫・大野敏之

巻取機のストリップ齧込装置

この発明は、ストリップ巻取機の巻取胴に設けられるストリップ端子齧込装置について、新しい構成を提案するものである。

薄板圧延プラントには、第1図に示すような巻取機が設置される。この巻取機は、モータ1によって歯車装置2を介して巻取胴3を回転し、ストリップを巻き取るもので、回転シリンダ4により巻取胴3が半径方向に開閉され、その直径を変えて巻き取られたストリップを取りはずすように構成されている。

すなわち巻取胴3は、第2図の縦断面図および第3図の横断面図に示すように、回転シリンダ4内で動作されるピストンロッド5がエンドプレート6を介して、その表面にくさび7を形成されたスプレッド8を軸方向に動作する。スプレッド8は、回転軸9に滑合して支持され、その表面に形成されたくさび7に巻取胴3を形成する胴部材10に係合している。この胴部材10は、巻取胴3を円周的に分割したもので、スプレッド8のくさび7に係合させることにより、円筒状の巻取胴3を形成するものであり、その端部は固定されたスプレッド8が軸動作すると半径方向の開閉動作を行なう。

この発明は、かかる構成の巻取機がストリップを巻き始める際、ストリップ端子を齧込む装置を、胴部材10の横断面を示す第4図および第4図のV-V線断面を示す第5図によって例示される構成において提供するものである。

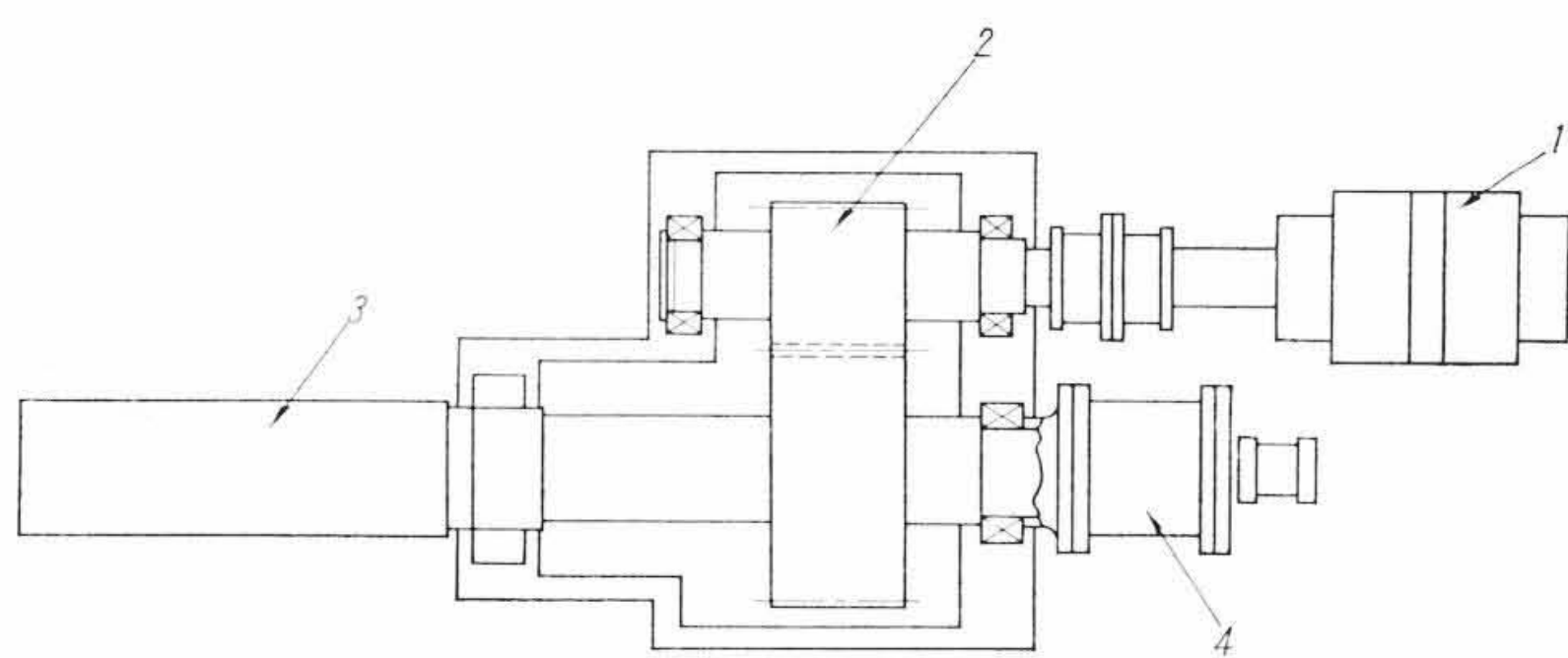
すなわちこれらの図面により明らかなようにこの齧込装置は胴部材10にみぞ11を形成し、軸に沿ってくさび13を多数形成されたくさび軸12と、一方の面をストリップ齧込面とし、他の面には、前記くさび軸12のくさび13に係合するくさび15を形成された齧込部材16とを設けている。

くさび軸12は、油圧シリンダ17によって軸動作され、この軸動作は、くさび係合により齧込部材16を円周方向へ動作し、齧込みを行なう。

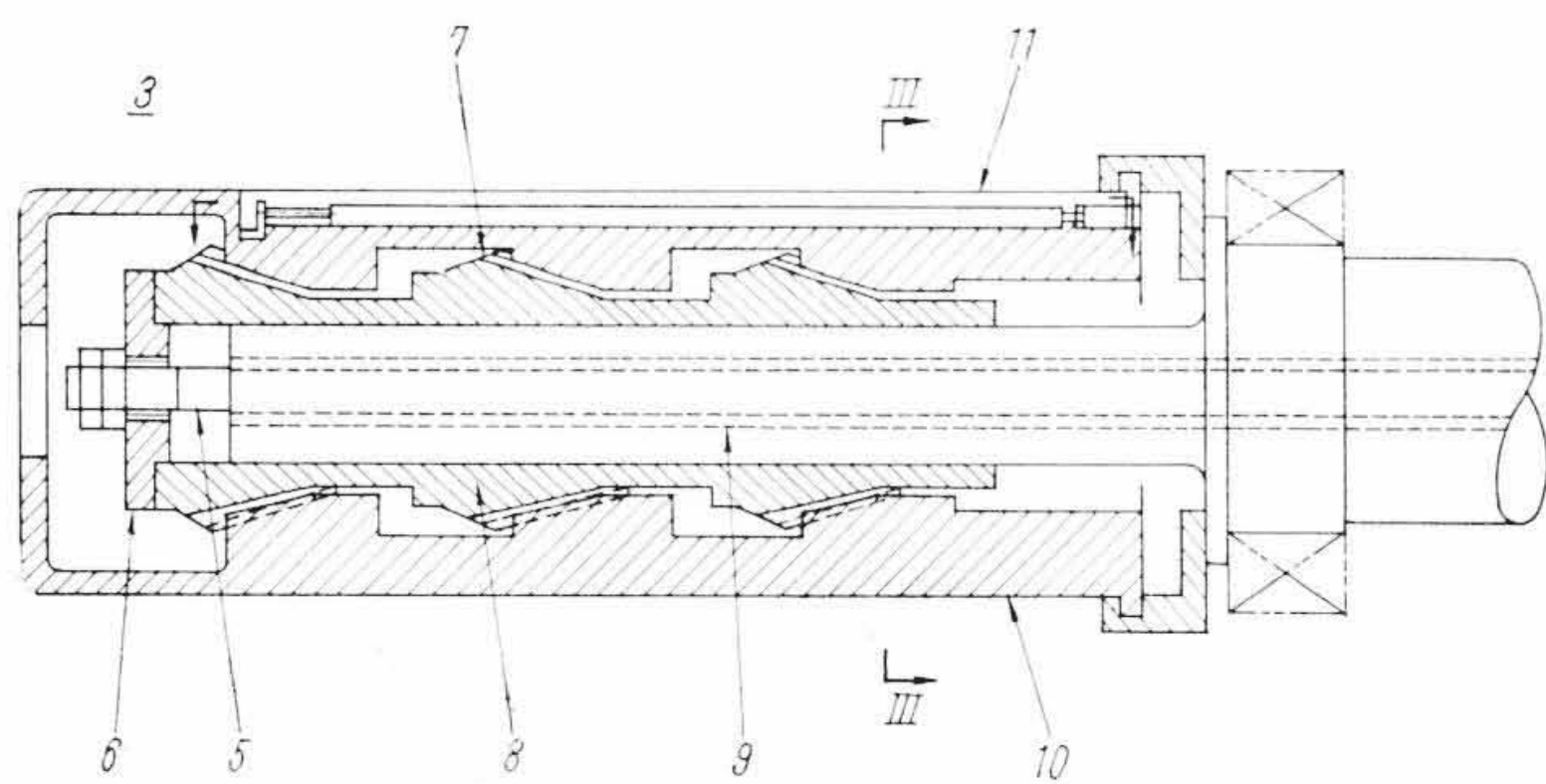
このようなくさび係合により齧込部材16を操作することは、従来知られた構成である。

この発明は、このくさび係合機構が連続した一つのくさびによるのではなく、軸方向において切り離されたくさびによっており、くさび軸を油圧シリンダにより直接動作させるようにしたことを特長とするものである。

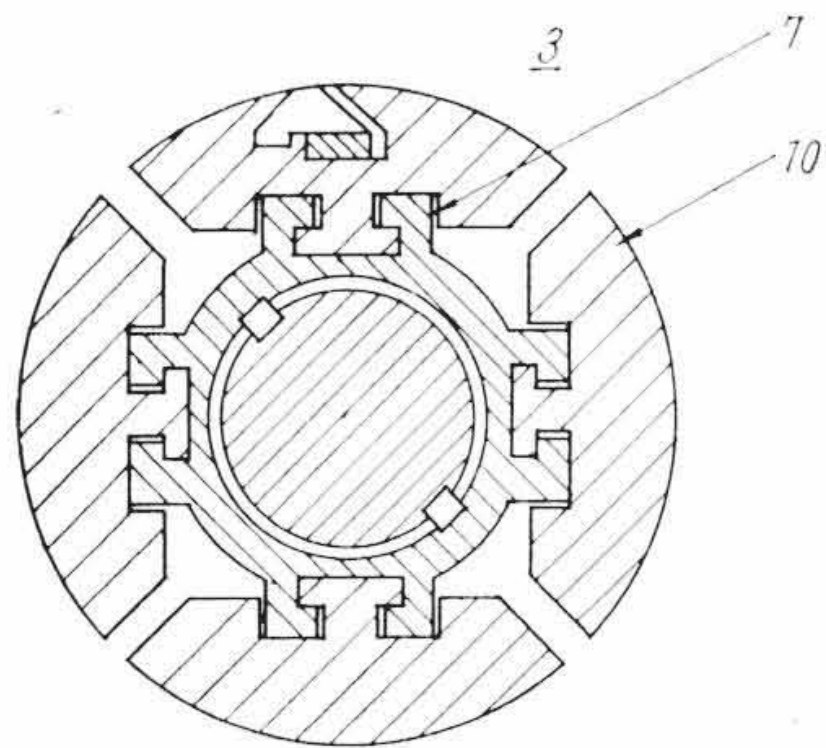
くさびを分割することにより、幅の狭いくさび軸によってくさび傾斜の大きいくさび軸を提供することができ、齧込むストリップの厚みの幅を大きくすることができる。しかも油圧により齧込んでいることから厚みが変わっても齧込圧力を一定に保持できる利点がある。(丸山)



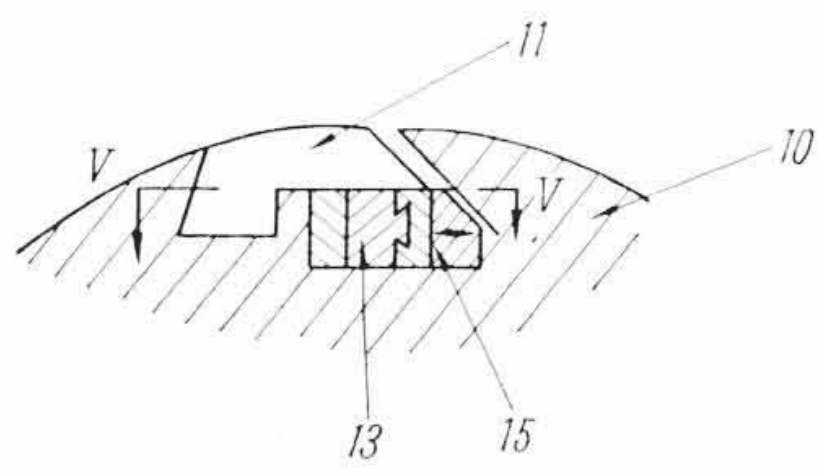
第1図



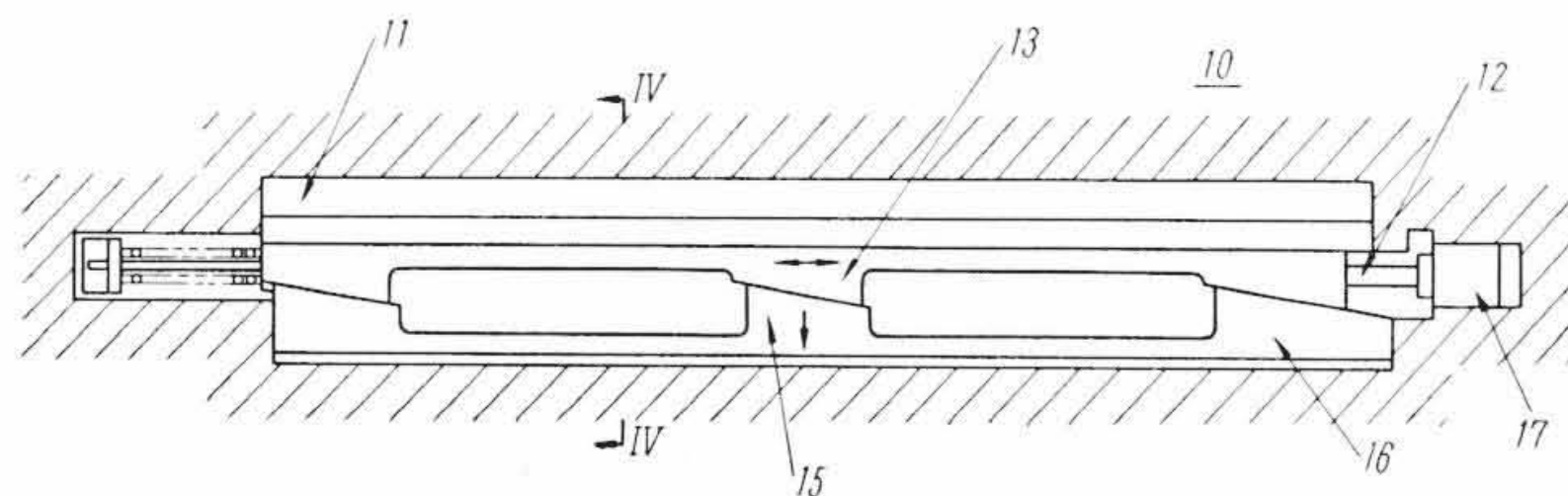
第2図



第3図



第4図



第5図