

Technical Note テクニカルノート No.TN-34/1 18-Feb. 08

Title: 水素添加反应用圧力容器とガラス・バイアル容器の比較

水素添加用圧力容器について

標準圧力容器 (3.5MPa) に加えて、水素添加反应用圧力容器 (1.0MPa) を設計・製作しました。導入する雰囲気ガスは最高1MPaとし、高圧ガス保安法の対象外となる範囲で使用します。サンプル導入配管部を選択することにより、微量液体サンプルを導入することも可能です。いずれの場合も圧力信号は通常の高圧容器と同様に計測が可能です。

対応できるの圧力範囲は10気圧までの低圧ですが、ガラス・バイアルでは対応できない場合、サンプルがガラスと反応する場合に使用するSUS製圧力容器です。

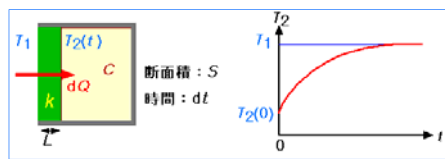
標準圧力容器 (3.5MPa) よりも使い勝手をよくするために、圧力容器上端を六角形のナット形状にしてバイスで挟み込む“あたり面”を $11 \times 2.9\text{mm}$ から $11 \times 12.5\text{mm}$ としました。これにより容器側面を破損することなく、圧力容器をバイスで容易に固定できるようになりました。

1MPa圧力容器は耐圧性能を小さくした分だけ、容器の肉厚を小さくし、容器重量が標準圧力容器部の69gに対して、57gと小さくなり、熱容量が小さくなっています。

シリンジ・バイアルの重さは11~12g、一方熱容量が小さくなったとはいえ1MPa仕様SUS容器の重さは57gです。ステンレス・スチールはガラスより20%ほど比熱が大きいことから、熱容量で比較すると1MPa仕様圧力容器はガラス・バイアルより6倍ほど熱容量が大きくなっています。ただしSUS(鉄)はガラスに比較すれば熱伝導率が100倍近く大きいので、SUS製圧力容器の熱容量の大きさをカバーしてくれるはずで

物質の熱伝導率の比較

銅	390	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
アルミニウム	236	
鉄	84	
ガラス	1	



化学合成の研究現場ではリアクターは常圧ならばガラス製、圧力が高ければステンレス製が使われています。反応熱量計であるSuperCRCのサンプル容器として、シリンジ・バイアルと1MPa・SUS容器を比較してみました。

SuperCRCと測定原理が似ているDSC(示差走査熱量計)は、測定サンプルが固体であるためでしょうか？普通はアルミニウムやステンレス・スチールなど金属容器が使われています。

このテクニカル・ノートはCRCでもメタル製容器の使用により、広い応用測定が可能にするための一助となればという趣旨で作成しています。次ページでは基本性能の比較をします。



標準仕様の3.5MPa・圧力容器です。SUS製、ハステロイC製が選択できます。



耐圧性能を1MPaとした代わりに、容器固定する箇所を底面から、上端部に変更し、バイスで固定できるようにしました。容器内部はフラットな円筒構造で測定後の洗浄が容易にしました。容器の肉厚を薄くし、熱容量を小さくしました。

外部から高圧ガスを導入する場合、1MPa以下でご使用ください。



容器の円筒面に傷をつけないことが重要です。容器上端部で固定するので安心です。

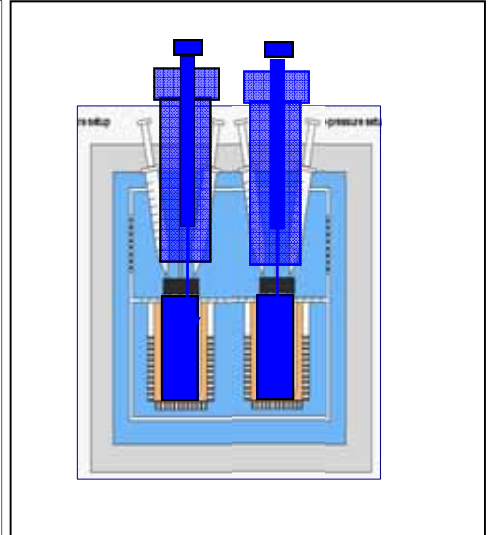
耐圧性能がシリンジ・バイアルでは対応できないが1MPa(10気圧)以下で十分な場合に使用する圧力容器です。

Technical Note テクニカルノート No.TN-34/2 18-Feb. 08

Title: 水素添加反应用圧力容器とガラス・バイアル容器の比較

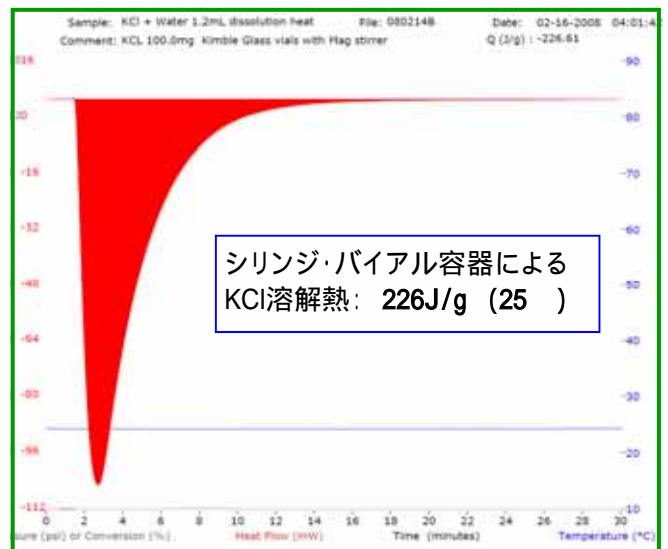
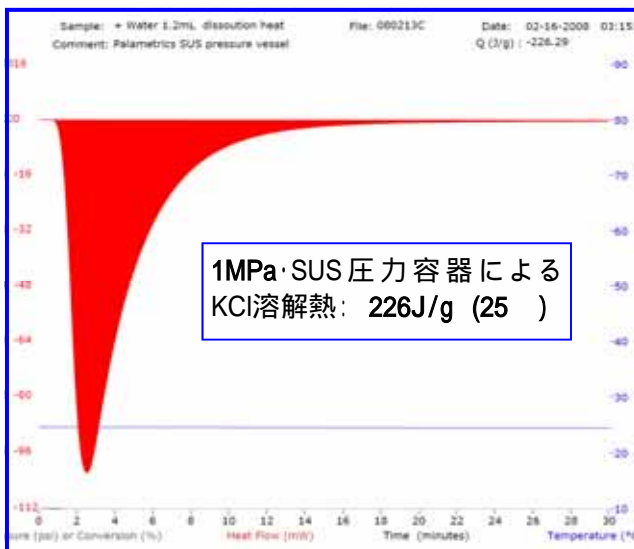
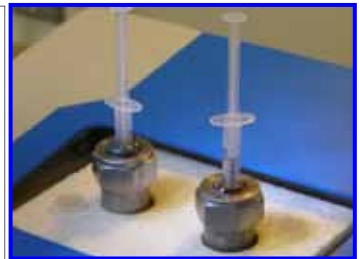
テクニカル・ノート No.19で“CRCモード”が説明されているようにCRCモードにより反応熱量だけを正確に求めることができます。しかし、SUS製圧力容器ではシリンジ・バイアルのようにシリンジからセプタムを突き破ってサンプルを注入する構造になっていません。

そこでCRCで塩化カリウムの溶解熱による検出熱量のバリデーションを正確に行うため、圧力容器でもCRCモードで測定ができるように工夫しました。テクニカル・ノート No.19のドロップ式比熱測定のためのシリンジ・プリスタビライザを2個をサンプル容器の導入口にセットして圧力容器の真上からシリンジが挿入されるようにしました。(この場合圧力容器は“配管部”がセットされていないので、非密封状態で使用します。この測定方法は圧力容器でKClの溶解熱を正確に測定するための工夫で、密封雰囲気できないので通常測定に不向きです。)圧力容器にKClを 100 ± 1 mgと回転子を充填し、シリンジには1.2mLの水をセットし、CRCは25 で等温保持します。



下段左側の測定データは1MPa圧力容器による測定データ、右側の測定データは通常のバイアル容器による測定データである。使用した装置は高速型SuperCRCE、ともに時定数補正をしないオリジナル・データです。若干、バイアル容器のほうが、ピーク高さが高く、ピークの応答も優れているが、2つの測定データには大きな差はないと言える。

溶解熱のように高速な反応は時定数補正をするとピーク・プロファイルが変化します。バイアル容器+高速型SuperCRCE + 回転子で攪拌し、サンプル量が水で1.2mLの場合、 $\tau_1 = 1.35$ min、 $\tau_2 = 0.50$ minの補正パラメータを使うとピーク高さが3 ~ 4倍になります。SUS圧力容器の場合の時定数補正パラメータはどれくらいになるでしょうか？ Spike法によりSUS圧力容器の補正パラメータを求めた。Spike法でパラメータを求めるとき忘れてならない重要な操作を示します。



塩化カリウムの水に対する溶解熱によるバリデーション・テストは、1MPa・SUS製圧力容器、バイアル容器ともに文献値の 227 J/g(25)に近い値が得られた。SUS製圧力容器の場合でも熱量測定の際のKClの溶解熱によるバリデーション・テストが有効であることがわかる。

Technical Note テクニカルノート No.TN-34/3 18-Feb. 08

Title: 水素添加反应用圧力容器とガラス・バイアル容器の比較

Spike法による時定数補正パラメータを求めるための測定データは空の1MPa・SUS容器にSUS圧力容器温度より約10℃高い温度の水1.0mLをロング・ニードルを使ってSUS圧力容器に注入します。上の測定データがマグネット回転子を回転させた場合、下の測定データはマグネット回転子を回転させない場合です。回転子が回転することにより、注入された水は容器内部で渦となり、容器壁面に広い面積で接触しながら、均一な温度となります。一方、回転子が動かない場合、注入された高温の水は、接触面積が少なく、かつ容器内部の温度が不均一になる結果、壁面から熱が移動しにくくなります。これらの測定データから時定数補正パラメータを求めると

マグネットスターラ	Tau1(min)	Tau2(min)
スターラ回転 ON	1.60	050
スターラ回転 OFF	2.05	0.50

このように容器内部の流動性のある測定サンプルを攪拌し、温度分布を均一にするとともに、容器壁面から速やかに熱が移動するようにすることが必須条件となります。

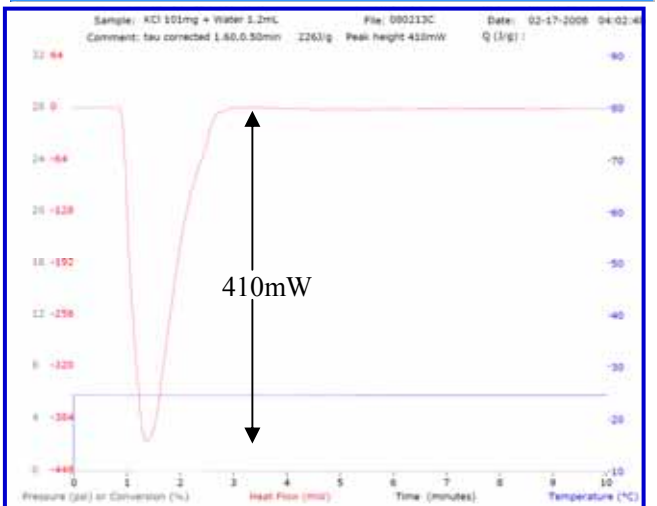
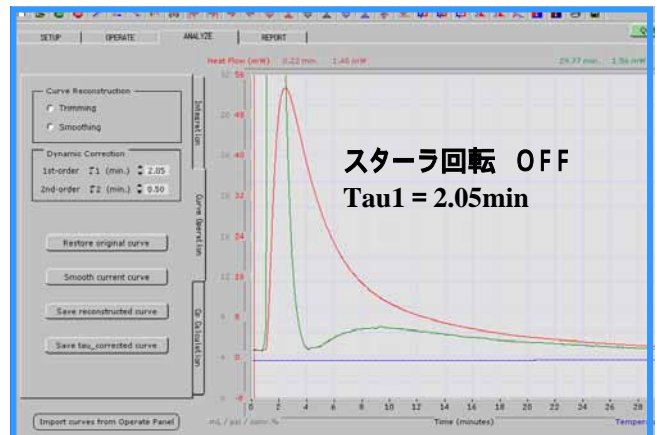
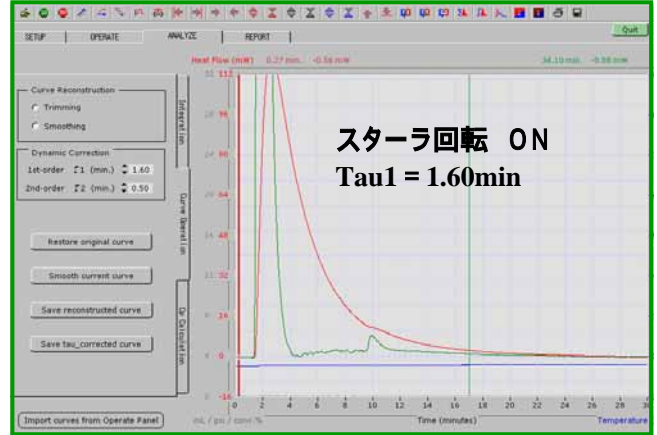
反応熱量計は化学反応を促進させるためにリアクター内部のサンプルを十分に攪拌することが必要です。それに加えてSuperCRCでは、反応によって生じる熱流を検出器を経由して、速やかに熱溜(ヒートシンク)に移動させ、正確な吸発熱速度を示す熱流信号を得るには、攪拌機能が必須と言えます。

正確な時定数補正を行うには、サンプルが十分に攪拌できる液状サンプルであることが必要です。

最後に1.0MPa圧力容器と3.5MPa圧力容器の時定数を比較しました。熱容量が小さくなった1MPa容器は時定数も小さくなっていることがわかります。

マグネットスターラ ON	Tau1(min)	Tau2 (min)
1.0MPa・SUS圧力容器	1.60	050
3.5MPa・SUS圧力容器	1.90	0.50

次ページに1MPa圧力容器による測定例を示します。



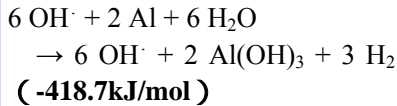
1MPa・圧力容器でKClのバリデーション・テストを行い時定数補正パラメータ(1 = 1.60min、 2 = 0.50min)にて補正した。前ページのオリジナルデータと比較すると、ピーク高さが約4倍の410mWになっています。溶解熱は226J/gで変化はありません。

一口メモ: サンプルを攪拌することが必要なのは、圧力容器に限らず、ガラスバイアル容器の場合も同じです。耐圧性能が1MPa以内であれば、1MPa圧力容器の方がよりシャープな反応熱量シグナルが得られます。

Technical Note テクニカルノート No.TN-34/4 18-Feb. 08

Title:水素添加反应用圧力容器とガラス・バイアル容器の比較

両性金属のアルミは、酸とアルカリに溶解し、アルカリ性水溶液では、以下の反応によって水が還元されて水素を発生する。

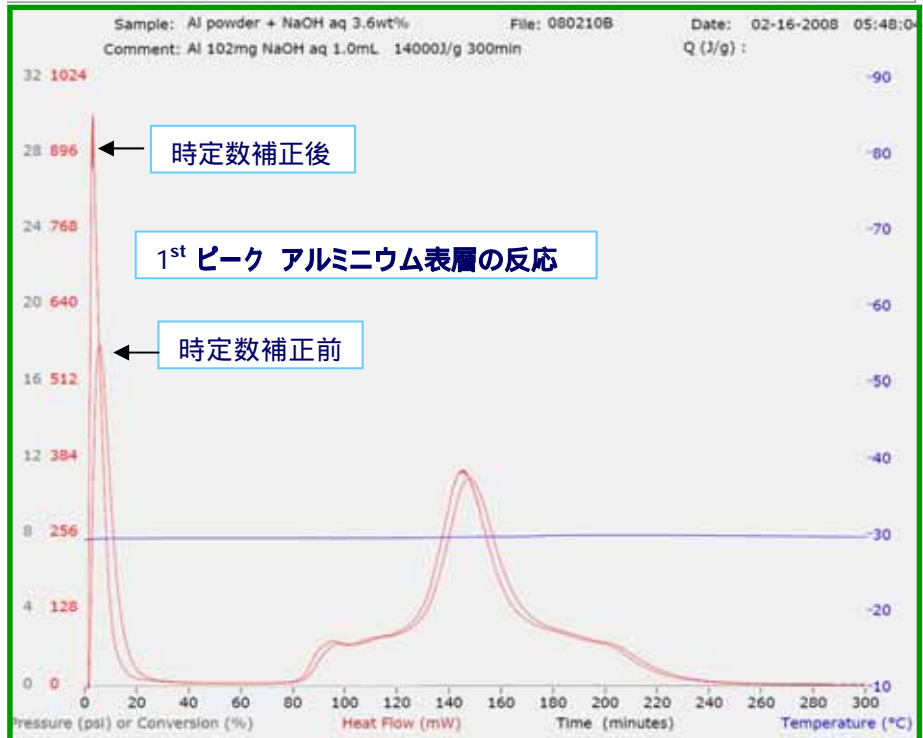
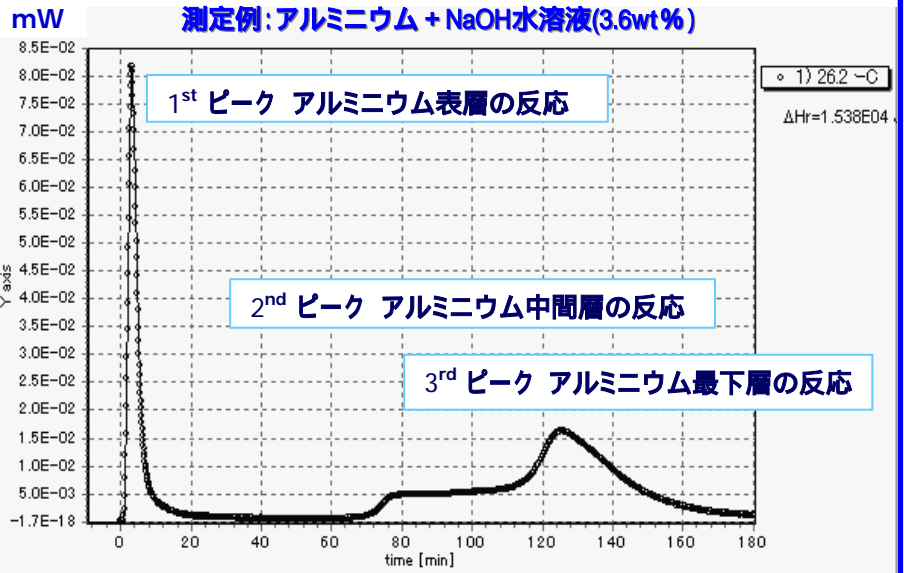


生成する水酸化アルミは溶解度積が小さく、ほとんど水に溶解しない。そのため弱アルカリ性では水酸化アルミの皮膜が生成して反応が止まる。強アルカリ性水溶液では水酸化アルミが水溶性のアルミン酸を形成し、反応は表面からさらに深層内部まで進行するとされている。この反応に伴いアルミ1g当り15.5kJ/gの発熱と標準状態で1.29L/gの水素が同時に発生する。

そこでアルカリ性水溶液と粉末アルミの反応プロセスを小型反応熱計SuperCRC使って発熱量を測定し、水素発生量を推定することを目的とする。

上図は反応活性が大きな苛性ソーダ水溶液(濃度3.6wt%) 26での反応プロセスを測定した。Fig-2に示すように70, 110分間の誘導時間を経て第2, 第3のピークが検出され、総発熱量は15.3kJ/g、アルミニウムの99%が水酸化アルミニウムに変化していると推定される。

2007年第40回安全工学発表会・予稿集 page.129-132 より引用



下図の測定データは1MPa・圧力容器を使用して上図の測定データとほぼ同じ条件で測定しています。2つの反応プロファイルはオリジナル測定データと時定数補正後の測定データです。第1ピークは非常に早い反応であるため、時定数補正をすることにより正確な発熱速度に変換できます。第2,第3ピークは反応速度が比較的遅いので、時定数補正をしてもピークのプロファイルは変化しません。

時定数補正が必要か？不必要であるか？の判断は、おおよそ推定される時定数補正パラメータで補正をしてみ、ピークプロファイルが変化するか？どうかで判断できます。

一口メモ: 圧力容器ではマグネット・スターラによる攪拌で対応します。圧力容器の材質はオーステナイト系のSUS316やSUS316が使用されています。これらオーステナイト系材料は低透磁率なのでマグネット・スターラの使用が可能です。

