

Technical Note テクニカルノート No.TN-67/1 27 June' 12

Title: SuperCRC・耐圧容器による水の蒸気圧測定



Photo-01

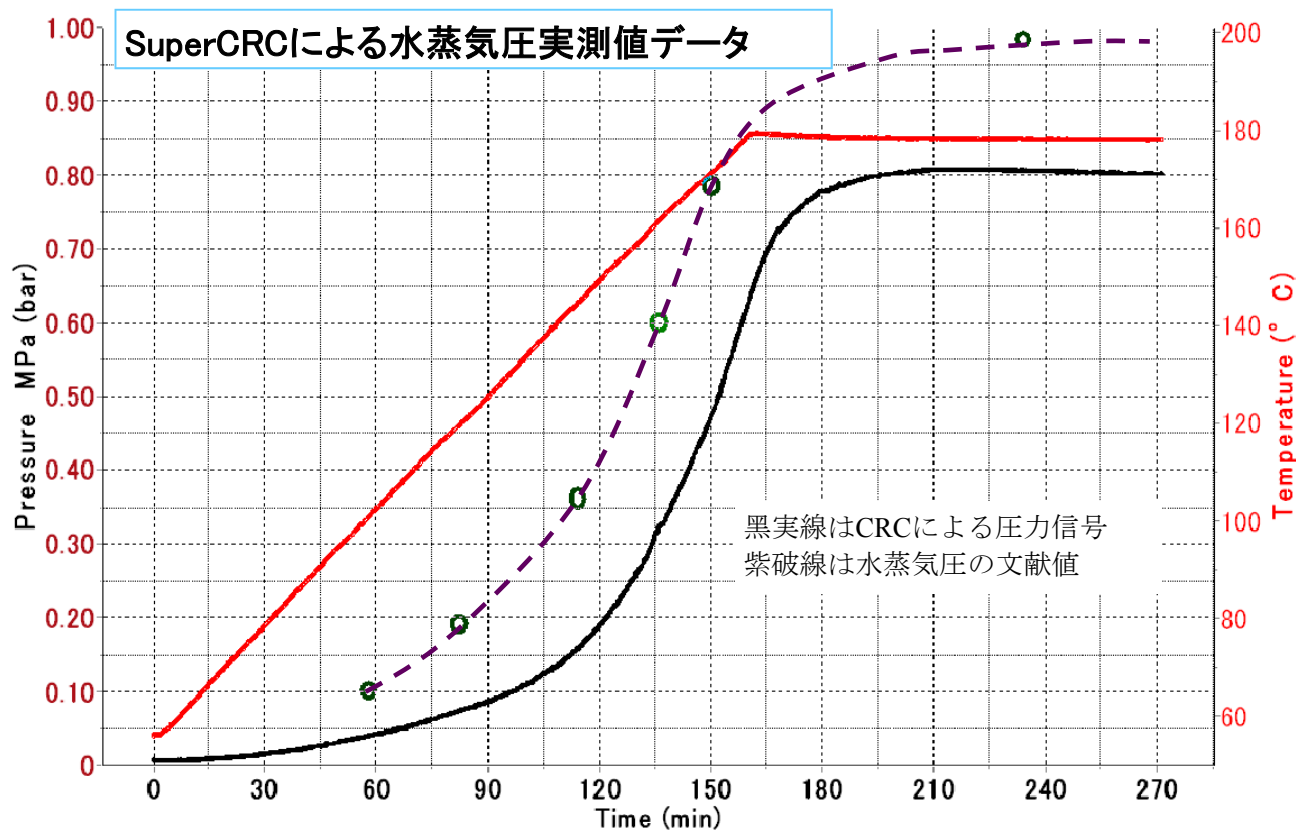
SuperCRCにはSUS・Hastelloy耐圧容器がオプションとして用意されています。

測定サンプルAと測定サンプルBのある温度における反応プロセスをで熱流信号と耐圧容器内部の圧力信号を同時測定します。

危険防止のため、予め設定された圧力値に到達すると電磁リリーフバルブをONさせて圧力をリリーフすることができます。

圧力センサー（室温）に至る配管も室温であるため、発生した溶媒蒸気や分解ガスが室温で凝縮や還流するために耐圧容器内部の圧力は室温環境の空間により圧力値が低下する傾向があります。

Photo-01：右側が測定サンプル側耐圧容器の上部配管部、左が基準サンプル側の上部配管部。Tユニオンで分岐された1/16インチSUS配管が圧力センサーと電磁リリーフバルブに連結されています。



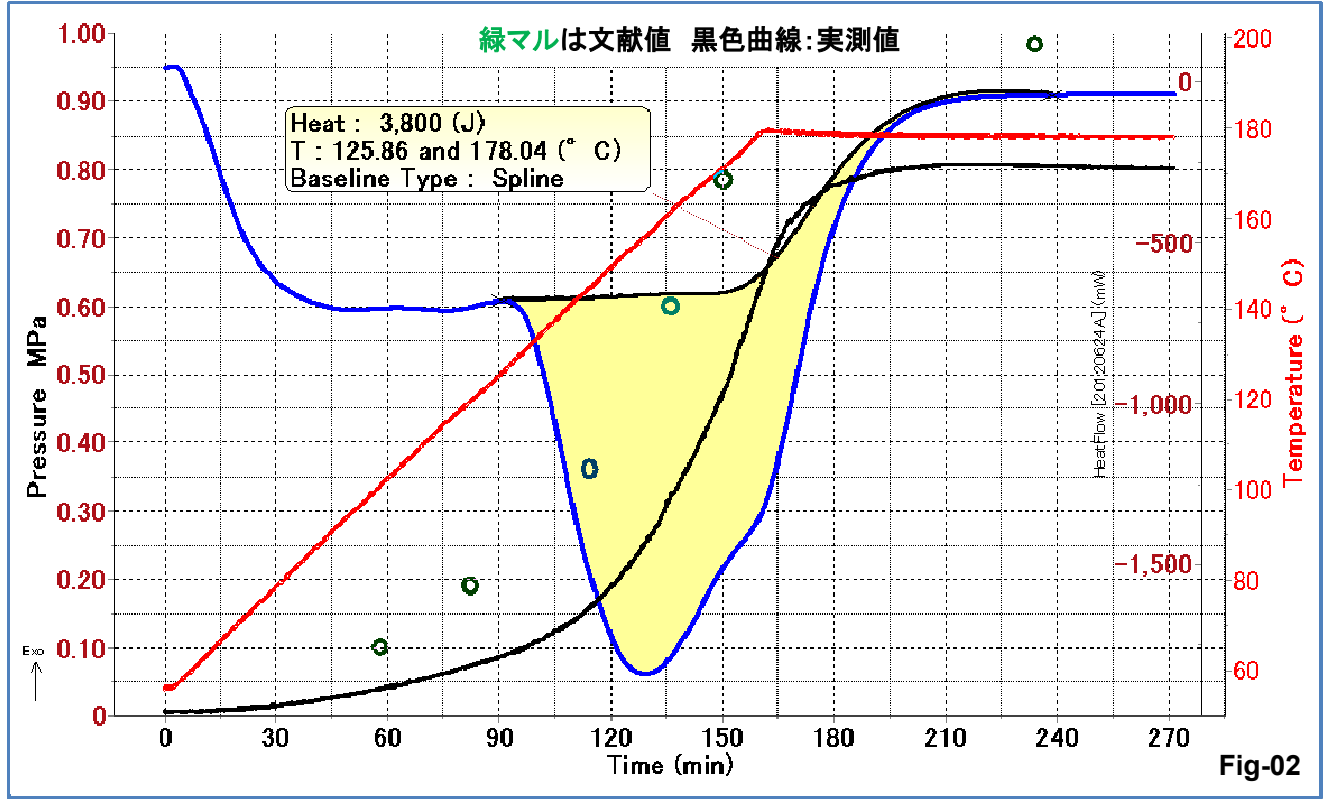
SuperCRCの圧力信号値が文献値(水蒸気圧)より低く表示されています。理由は圧力センサに至る配管を含めた密閉系の温度が耐圧容器の環境温度(177°C)より低く、大部分が室温環境であるためです。詳しくは後半で検証します。



AKTS/Calistoソフトウェアにより解析しています。

Technical Note テクニカルノート No.TN-67/2 27 June' 12

Title: SuperCRC・耐圧容器による水の蒸気圧測定



SuperCRC（第2世代）による水の水蒸気圧と水蒸気の潜熱を測定したデータです。

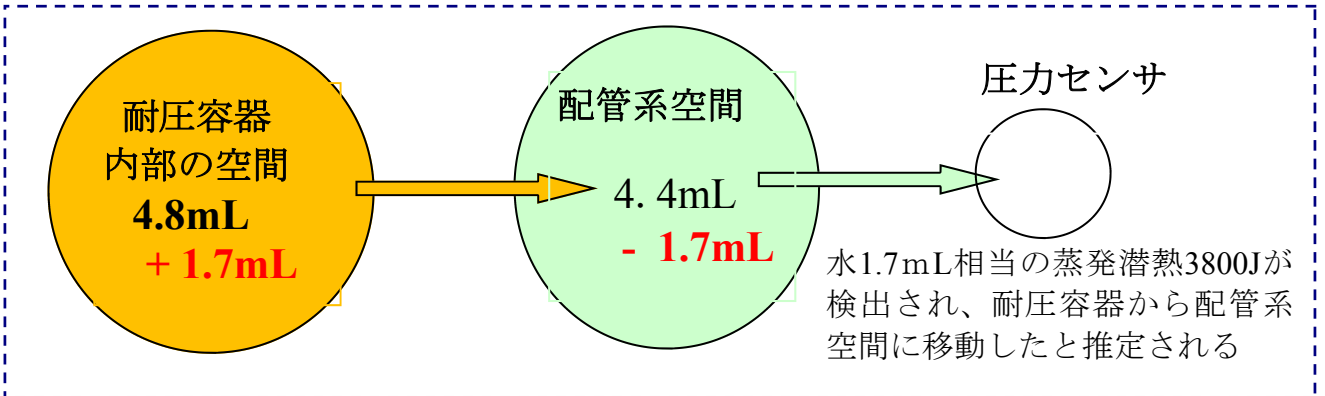
測定条件；水の充填量 11.0mL（全容積15.8mL 耐圧容器内空間 4.8mL）

配管系全容積 4.4mL（センサー、TユニオンなどSwagelok Fittingsの全容積）

昇温速度 0.75K/min 57°C~177°C

圧力レンジ：1.0MPa フルスケール（AKTS/Calistoにてpsi→MPaに変換）

125°C~177°Cで吸熱ピークが検出されています。耐圧容器～圧力センサまでは経路は密閉系ですが耐圧容器の上部と配管系などのリリースバルブ、圧力センサーは室温環境となっています。このため耐圧容器内の高温水蒸気は配管系で還流し、凝縮します。吸熱量3800Jから1.68 gの水が耐圧容器から配管系に蒸発・凝縮したことが推定されます。（凝縮熱はSuperCRCでは検出できません。）



正しい圧力を表示させるには配管系空間をできるだけ小さくする。配管を細くすることが考えられるが、配管が詰まり易くなり、圧力検出が異常となる可能性がある。空間にシリコン・オイルを入れることもあるがこれも一定限度がある。

Technical Note テクニカルノート No.TN-67/3 27 June' 12

Title: SuperCRC・耐圧容器による水の蒸気圧測定

耐圧容器の177°C水蒸気圧 P1は約1.0MPaで耐圧容器内の水蒸気体積V1は4.8mL+1.7mL=6.5mL
耐圧容器内の水蒸気体量は65mL (常圧) で $65/22400 \times \left[(273+177) / 300 \right] = 0.00193$ モル

配管系空間は4.4mLに水が1.7mL凝縮するため2.7mLに減少する。
配管系の平均温度を47°C/0.1気圧と仮定すると配管系の水蒸気体積は $2.7 \times 0.1 = 2.7$ mL
モル数 $n = 2.7/22400 \times \left[(273+47) / 300 \right]$ すなわち $n = 0.00011$ モル

耐圧容器内部と配管系空間が連結した圧力をPとし、配管部の平均温度を47°Cとすれば
 $P \times (6.5\text{cm}^3 + 2.7\text{cm}^3) = R \left[0.0025 \times (273+177) + 0.00011 \times (273+47) \right]$

R = 8.314472 cm³·MPa·K⁻¹·mol を代入すれば

$$9.2 \times P = R / (1.125 + 0.035)$$

$$P = R / (1.16 \times 9.2) \quad P \text{は約 } 0.78\text{MPa} \text{ となる。}$$

Pの実測値は約0.80MPaであり、177°Cにおける水蒸気圧0.936MPaに比較して約85%となっている。配管系の平均温度が47°Cと仮定した場合、圧力指示値は0.78MPaであり、配管系の平均温度が47°C程度であることが予測できる。

温度 °C	飽和圧力 MPa
100	0.10135
105	0.12082
110	0.14327
115	0.16906
120	0.19653
125	0.2321
130	0.2701
135	0.3130
140	0.3613
145	0.4154
150	0.4758
155	0.5431
160	0.6178
165	0.7005
170	0.7917
175	0.8920
180	1.0021
185	1.1227
190	1.2544
195	1.3978

左の票は水の100°Cから195°Cまでの水蒸気圧を示す。
なお100°Cにおける水蒸気の潜熱は2257g/J (537cal/g)

SuperCRCの耐圧容器は圧力センサに至る配管系のデッドボリュームがあり、測定サンプルに有機溶媒や水蒸気など凝縮し易い液体の反応による発生ガスの圧力を測定する場合、誤差を伴う。

誤差を小さくするには配管系の体積を小さくする。
そのため配管系1/16インチ配管を使用しているが、細いが故に分解物などが凝縮したとき詰まり易くなる危険がある。
分解物や激しく分解して固形物が耐圧容器から排出された場合などに配管部が詰まり、圧力検出が動作しなくなることもあり得る。

危険防止のために

- ①測定サンプルの充填量を検討する。
- ②1/16インチ配管部は適時、新品に交換するか、洗浄するなどのメンテナンスを行う。
- ③リリース・バルブとセンサー部については水やシリコン・オイルなどを充填しデッドボリュームを小さくする。

耐圧容器により凝縮性ガスを測定する場合、耐圧容器の空間体積V1と圧力センサに至る配管系の空間体積V'の V2/V1比をできるだけ小さくする必要がある。しかしそれには限界があるので誤差を見込んで評価する必要がある。