

# 超臨界CO<sub>2</sub>系に関する基本操作と装置

東北工業大学 工学部 環境応用化学科  
佐藤善之

参考書:

高压流体技術

日本材料学会高圧力部門委員会編, 高压実験技術とその応用, 丸善(1969)

蒔田董, 西原正夫編, 高压流体技術, 丸善(1992)

入船ら編, 高圧力の科学・技術事典, 朝倉書店(2022)

超臨界流体部会基礎セミナー 2022/11/28

# アウトライン

圧力の計測

装置の構成

高圧配管要素

装置の構成

ポンプ

圧力容器

実際の装置例

Synthetic法(相平衡)

Observation cell (相挙動)

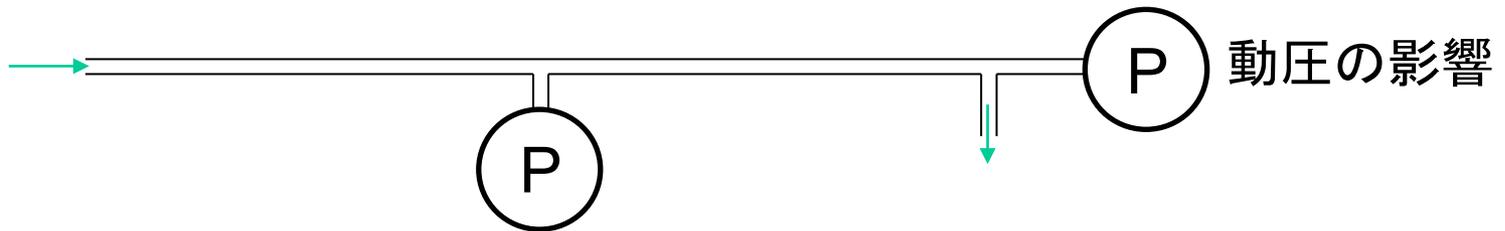
Viscometer

# 圧力の計測

圧力の定義:「単位面積あたりに作用する力」で定義される示強変数

静止流体中:測定面の方向に関係なく一様な大きさを持つ。静水圧  
重力場の水平面上では等圧面を形成

運動流体中:測定面の方向の関数となる。流れに直角に対抗する面で最大値となる。動圧 運動流体の圧力計測の場合、動圧の効果を考慮する必要がある(ベルヌーイの定理参照)



## 圧力の表示法

絶対圧力:完全真空をゼロ基準とした圧力

ゲージ圧力:大気の圧力をゼロ基準とする圧力

差圧:任意の圧力をゼロ基準とする2つの圧力の差で表した圧力

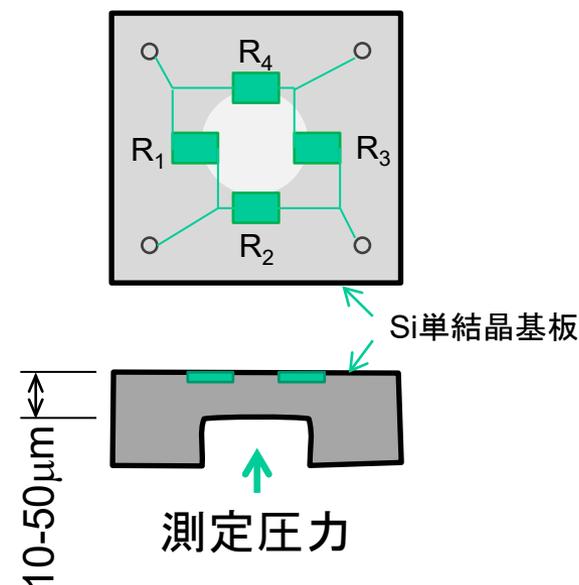
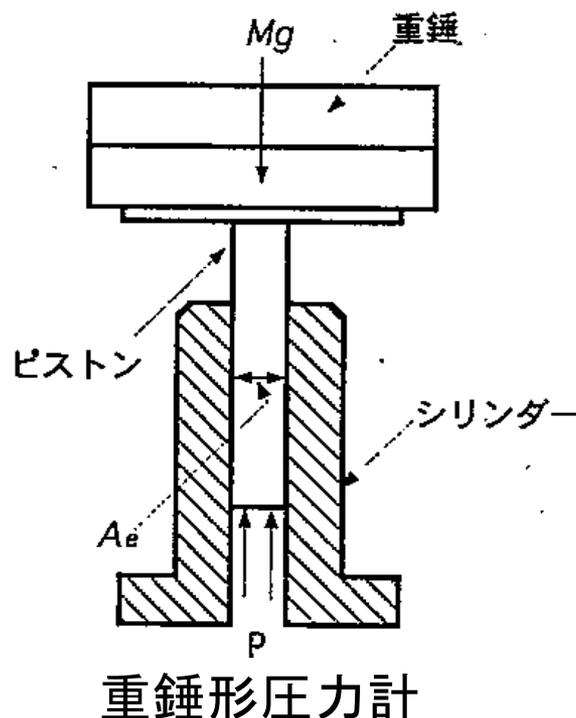
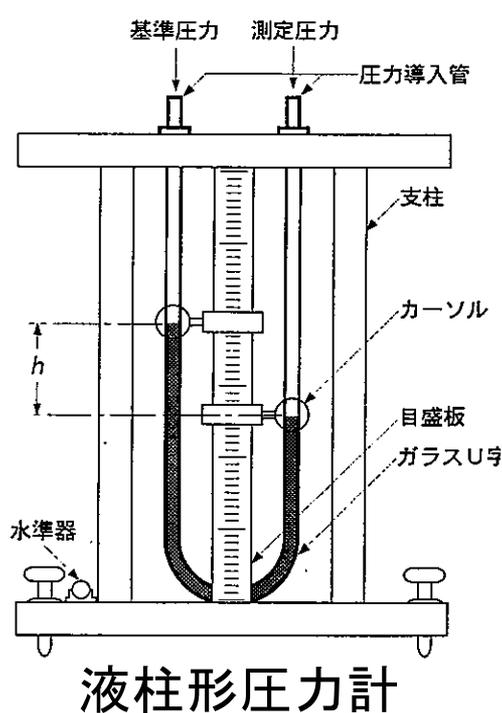
熱力学量の計算で用いられる圧力は絶対圧力である。ゲージ圧力を絶対圧力に換算するには、ゲージ圧力に大気圧力を加えればよい。

# 圧力の計測

圧力計の分類: 圧力の定義に従って直接的に測定する方法(一次圧力計)と、圧力とは直接関係しない量を測定し間接的に目的とする圧力を測定する方法(二次圧力計)がある。

一次圧力計: 液柱形圧力計、重錘形圧力計

二次圧力計: 機械式弾性圧力計(ブルドン管), 電気式弾性圧力計, 音叉式等、二次圧力計は必ず一次圧力計で校正して使用されなければならない。



半導体拡散抵抗式圧力計

# 高圧配管要素（チューブ）

外径基準	SUS316 BA tube 研究室内で統一しておくことを推奨			
	外径(inch)	内径(mm)	肉厚(mm)	耐圧(MPa)
1/16inch (1.59 mm)	1/16"	0.8	0.39	約76
1/8inch (3.18 mm)	1/8"	1.78	0.70	約67
1/4inch (6.35 mm)	1/4"	4.35	1.0	約46
3/8inch (9.53 mm)	3/8"	7.05	1.24	約37
1/2inch (12.7 mm)	1/2"	8.5	2.1	約49

耐圧 (Lameの最大主応力説, 目安の計算法)

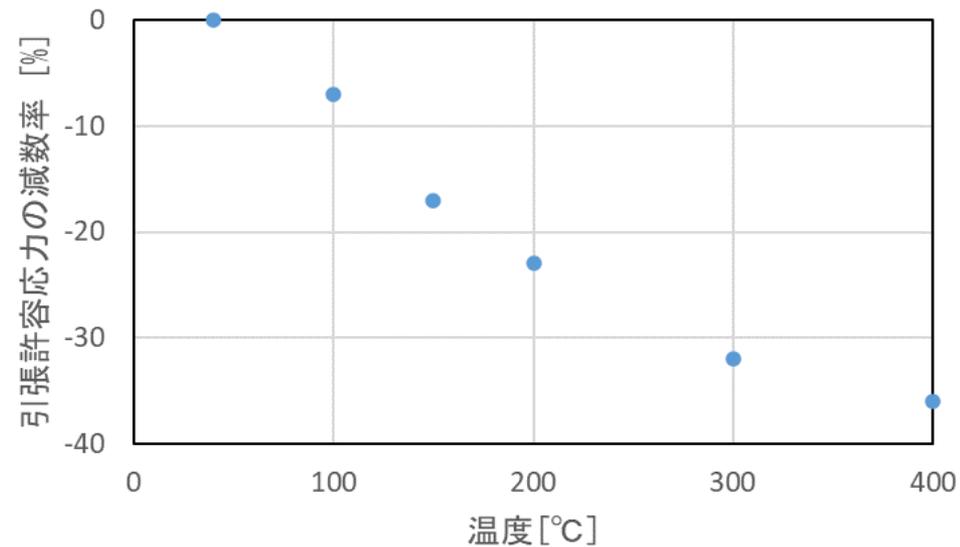
$$p = \sigma (K^2 - 1) / (K^2 + 1)$$

ここで  $K$  は内外径比 ( $K = D/d$ ),  $\sigma$  は許容引張応力 (JIS B8265)

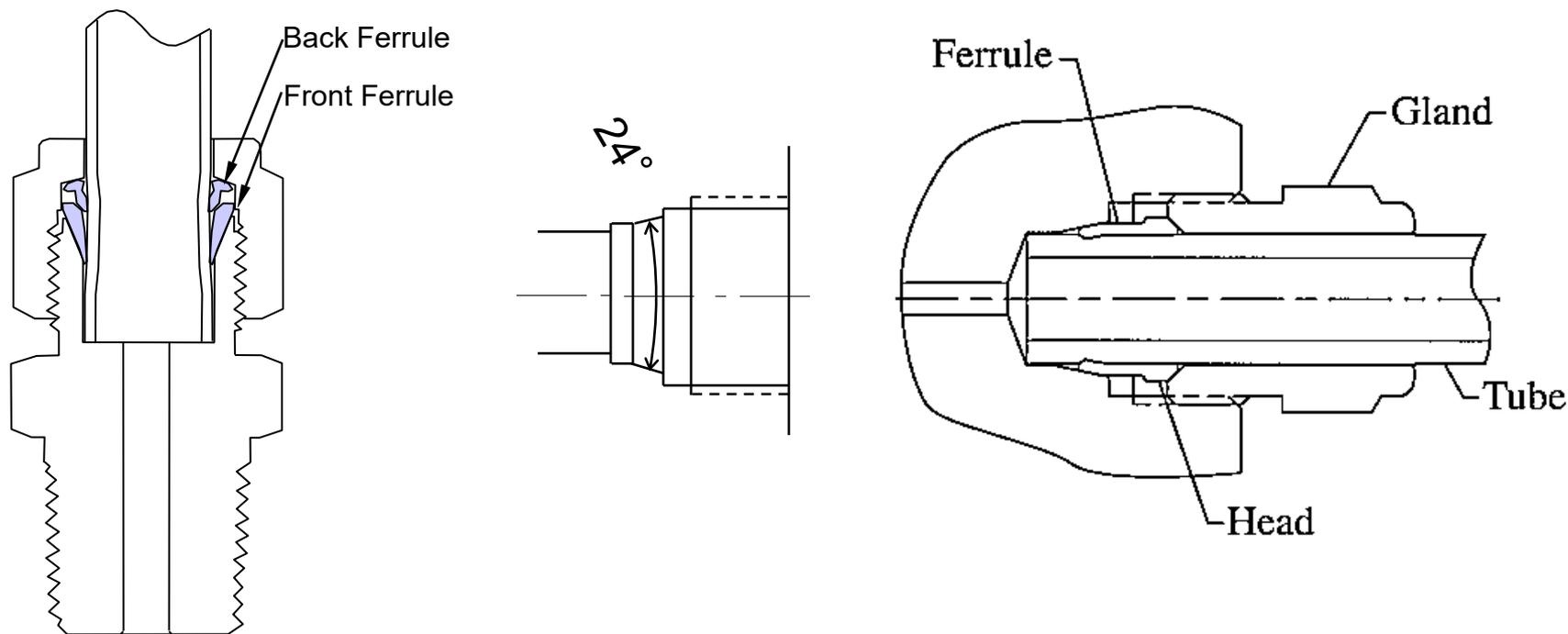
SUS316の場合

$\sigma = 129 \text{ N/mm}^2 (40^\circ\text{C})$

温度依存性は右図参照



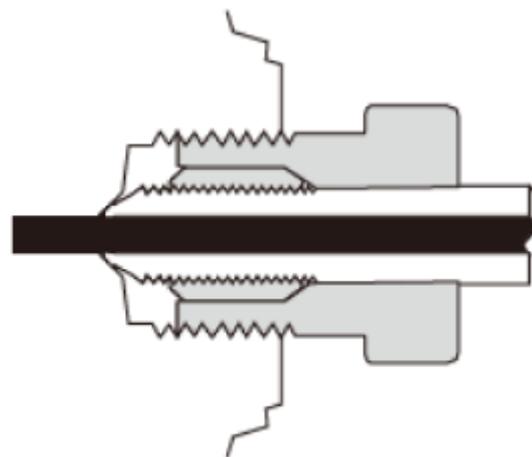
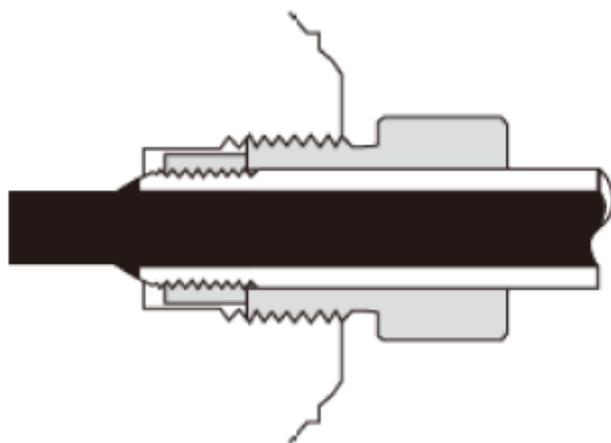
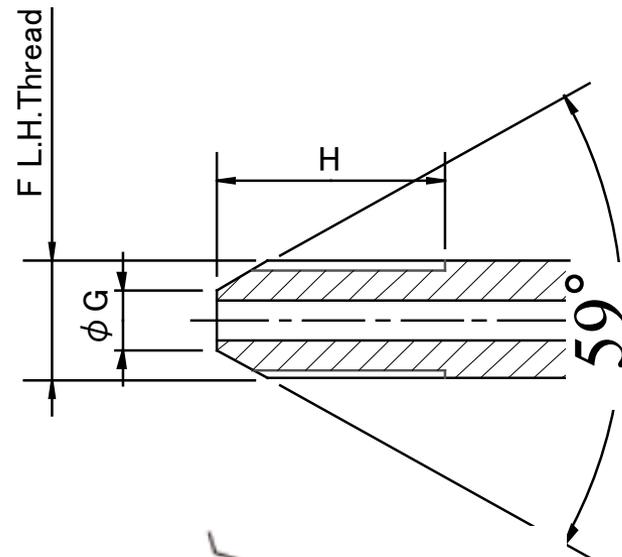
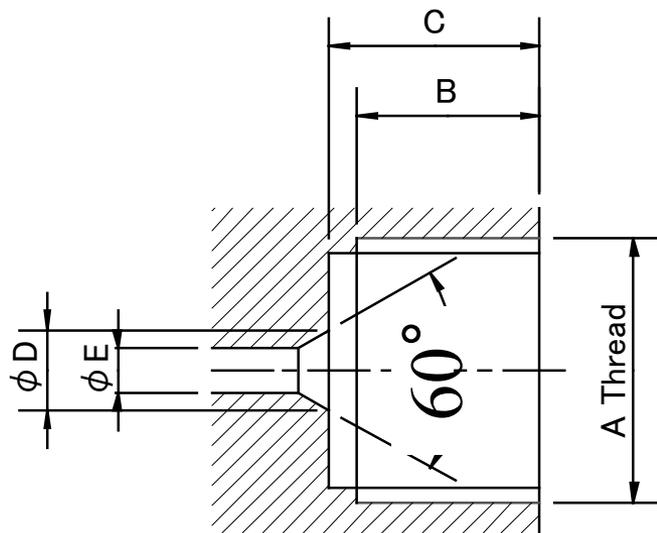
# 高圧配管要素（継手）



締付け継手  
Swagelok  
~40 MPa

締付け継手  
Butech社LP継手, AE社QS375, HIP社AF継手  
~100 MPa

# 高圧配管要素（継手）



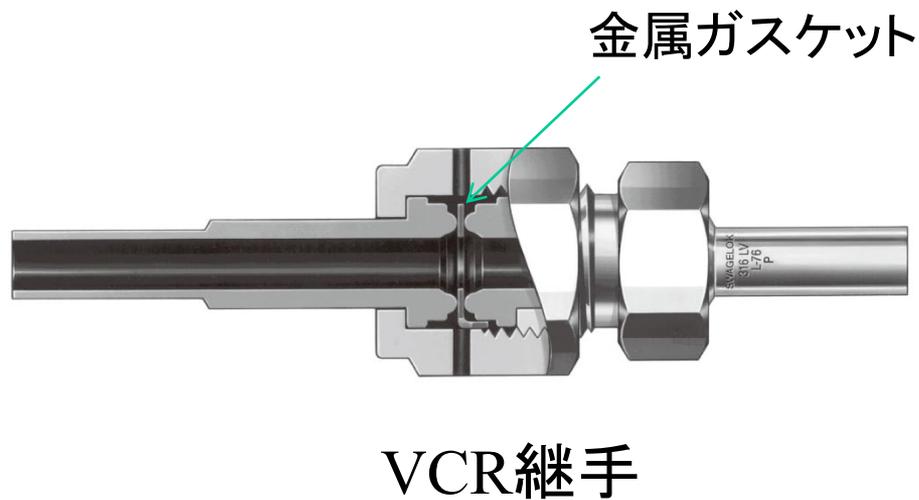
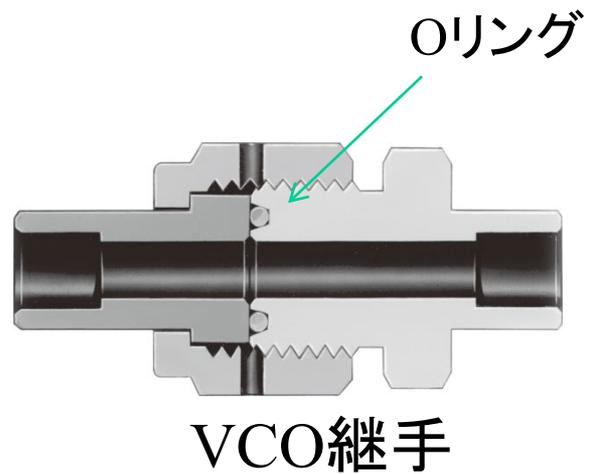
中圧コーン&スレッド式接続

高圧コーン&スレッド式接続

テーバー・コーン式

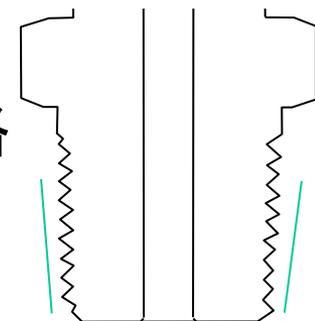
Butech社HP継手, AE社F250C, HIP社HF4 ~400 MPa

# 高圧配管要素（継手）



# 高圧配管要素 (パイプ継手)

管用テーパネジ ISO: R 例R1/8 旧規格PT  
 NPT 例1/8NPT アメリカの規格  
 テーパーネジではシールテープなどのシーラント要



管用平行ネジ ISO: G 例G1/4 旧規格PF1/4  
 平行ネジではシール機構が必要(下図はGネジに対するシールの例)



RG継手



RP/RS 継手



RS 継手

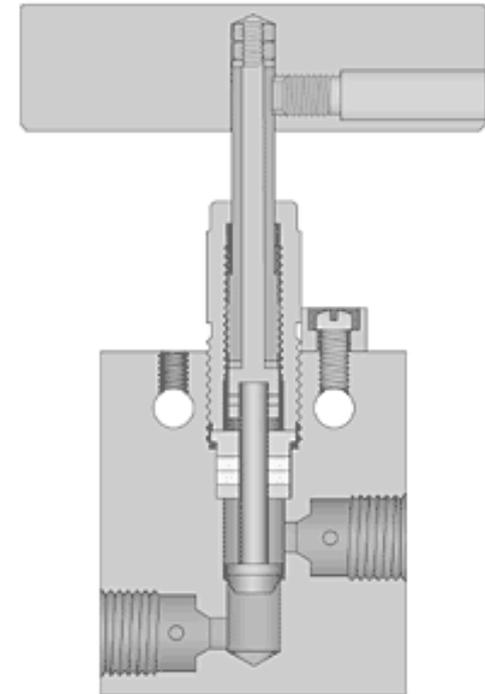
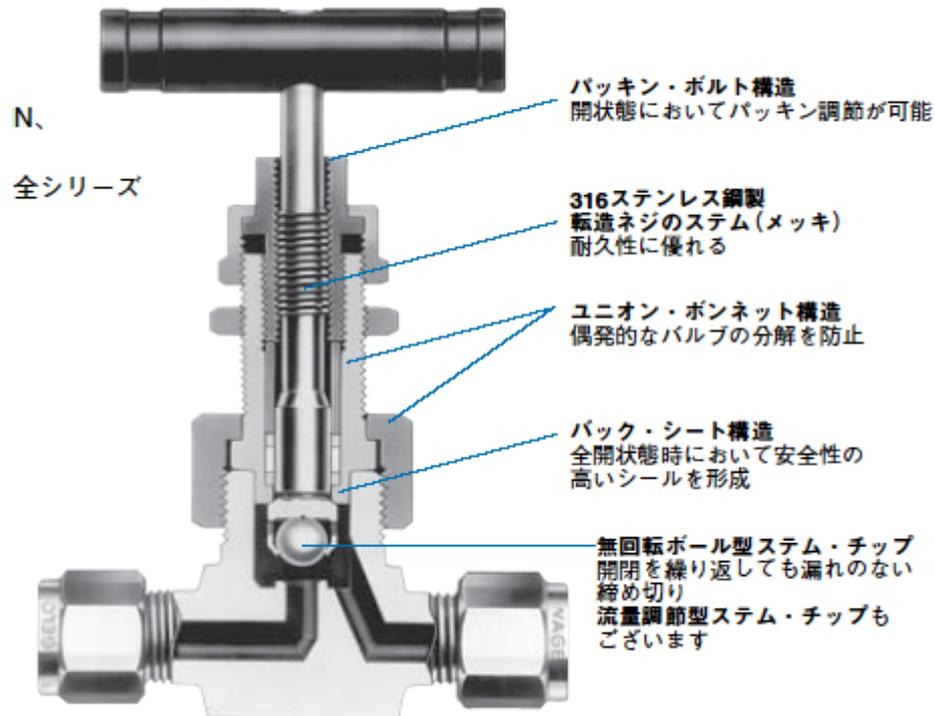
他にガスボンベの口金はウィットウォースねじであり、一般にW22-14R(外径22, ピッチ14山右ねじ)が多い。

特殊な例

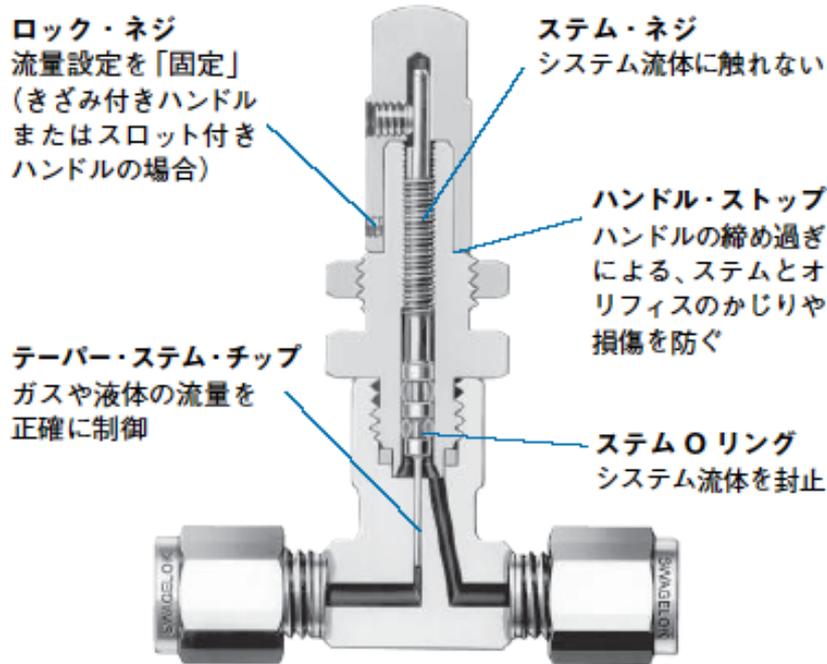
He: W20.9-14L

H<sub>2</sub>: W22-14L

# 高圧配管要素 (バルブ)

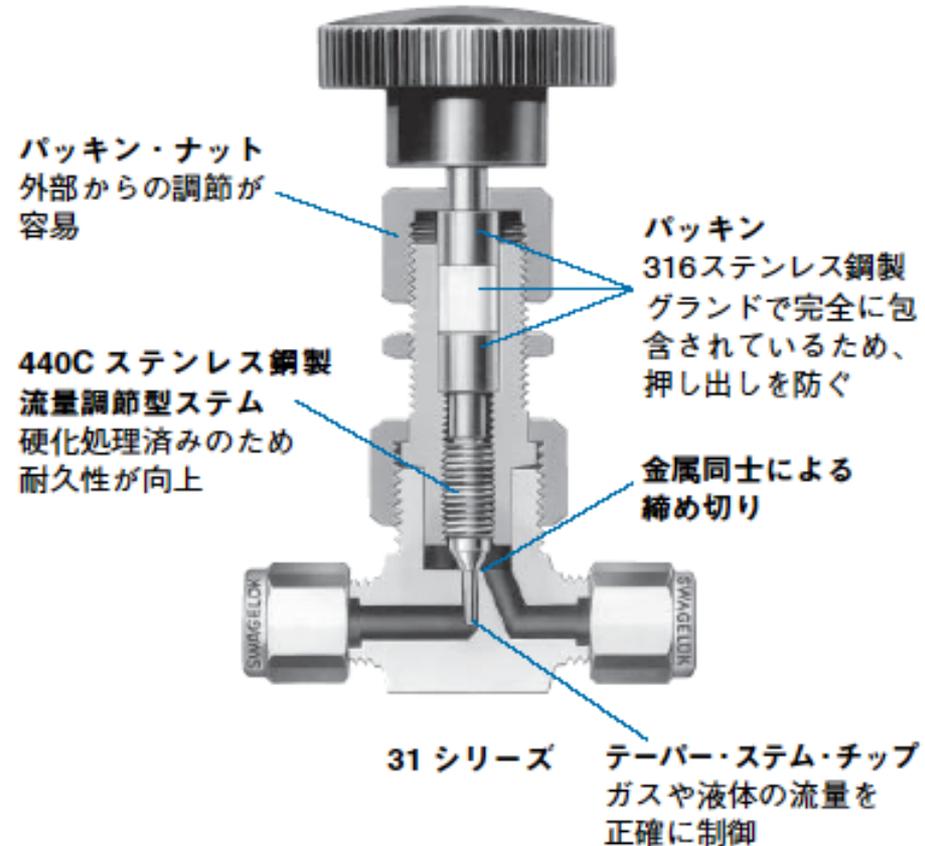


# 高圧配管要素（ニードルバルブ）



S、M、Lシリーズ  
上の図は S シリーズ・バルブです

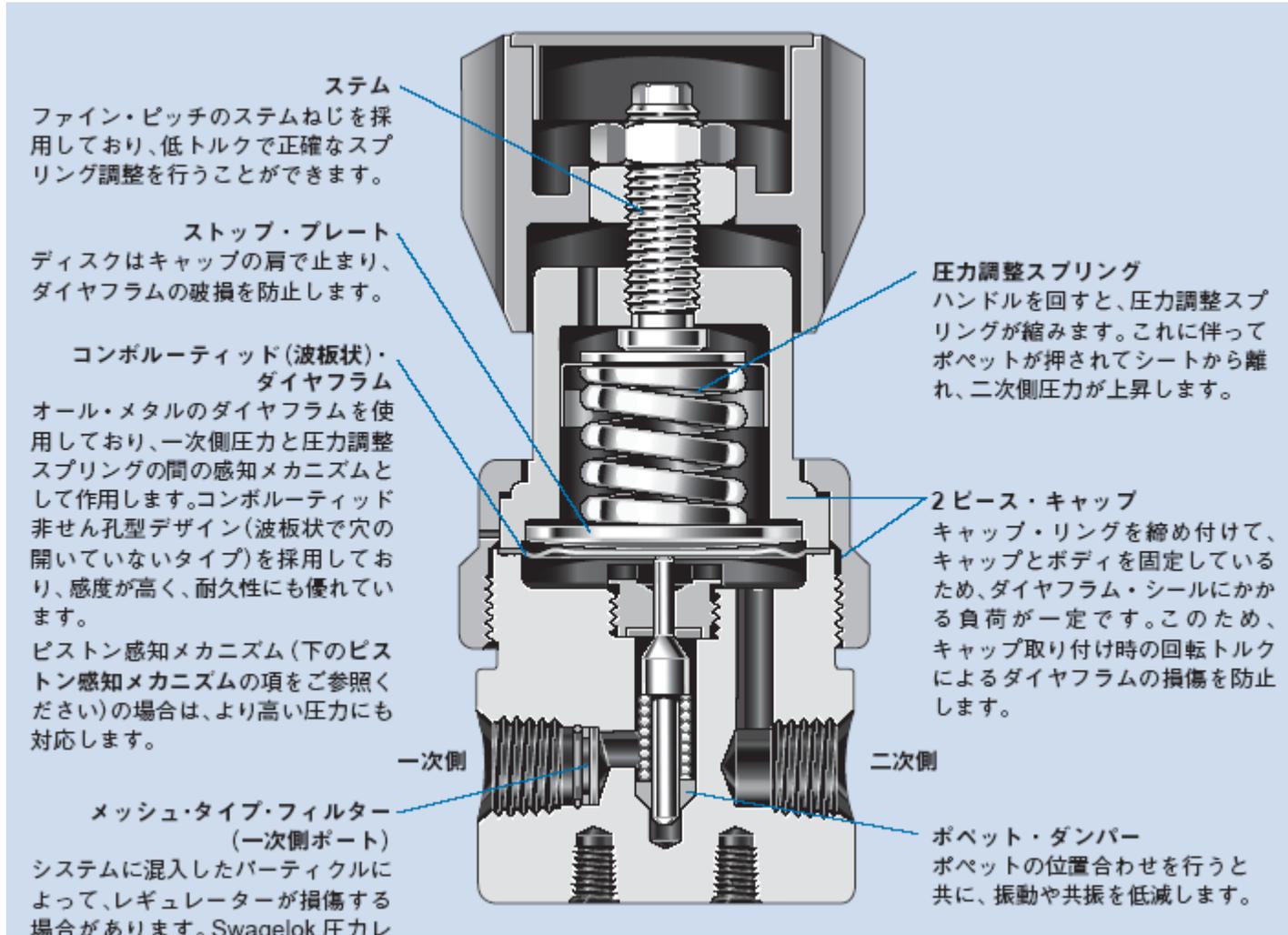
ストップは無理



31 シリーズ  
テーバー・ステム・チップ  
ガスや液体の流量を  
正確に制御

ストップもできる  
珍しい (SS-31RS4)  
34.2 MPa

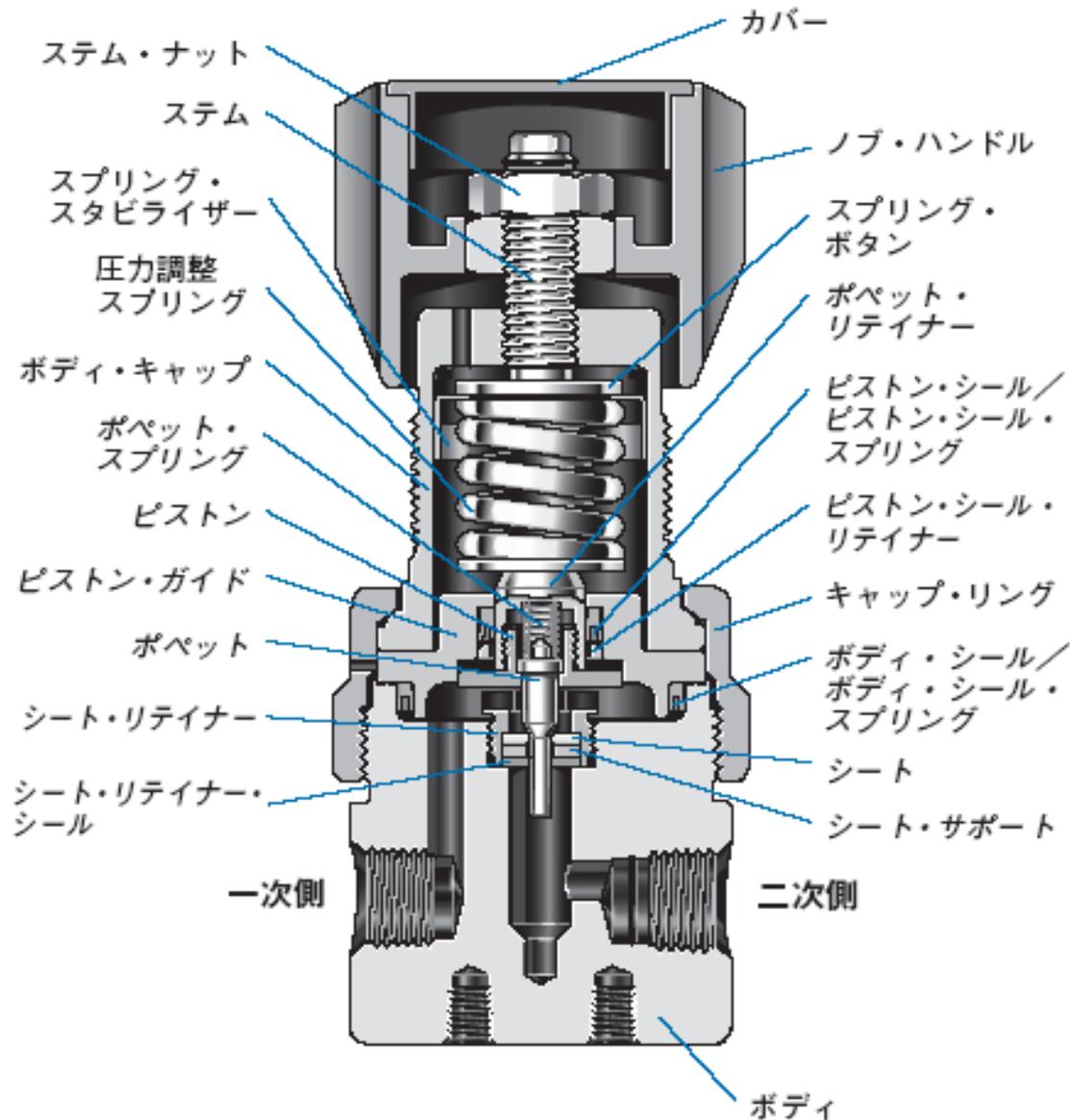
# 高圧配管要素（レギュレーター）



<https://www.youtube.com/watch?v=Kf3xc1BGYGo>

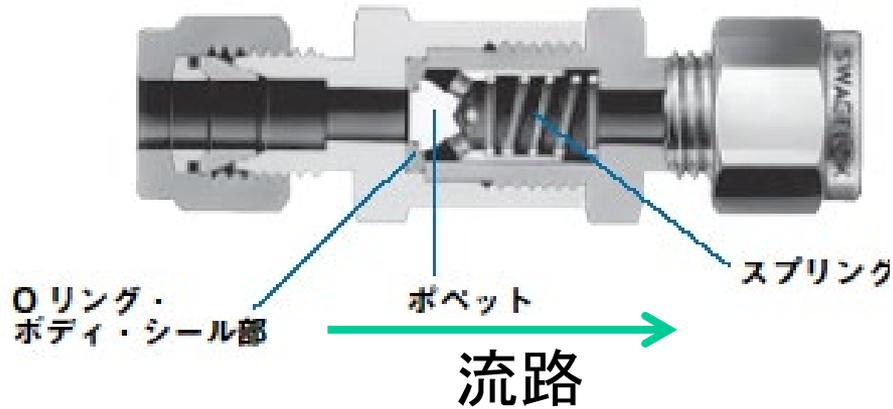
図等の引用元 スエジロック カタログ

# 高圧配管要素 (バックプレッシャーレギュレーター)

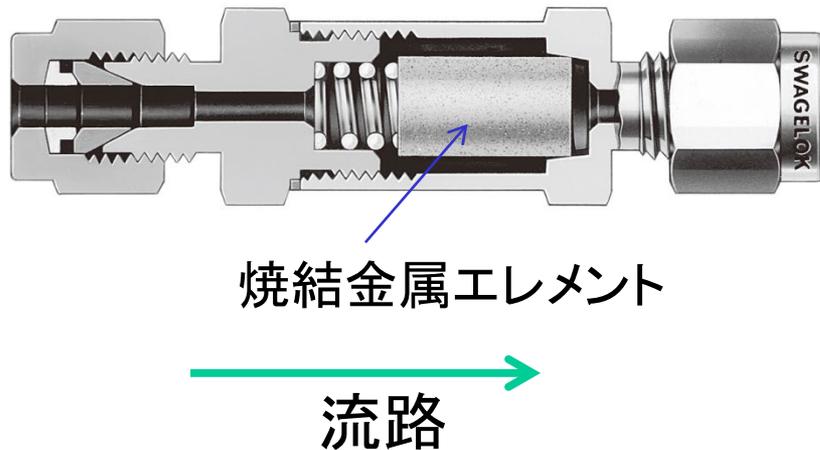


# 高圧配管要素（逆止弁・安全弁・フィルター）

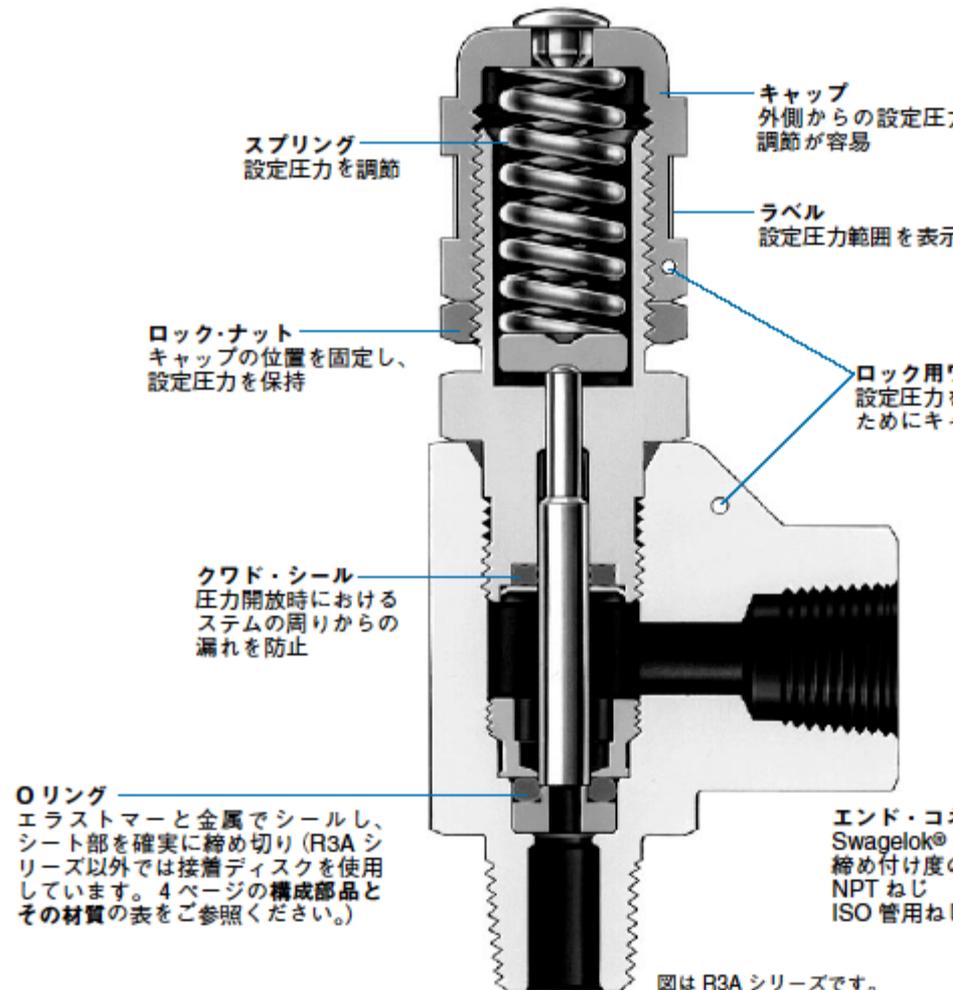
## 逆止弁



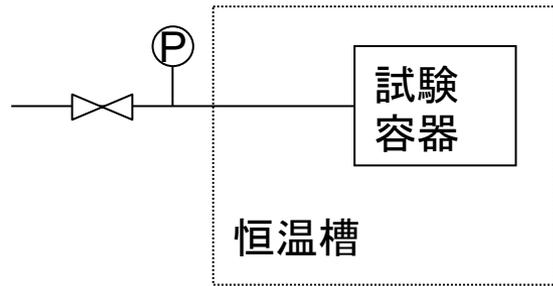
## フィルター



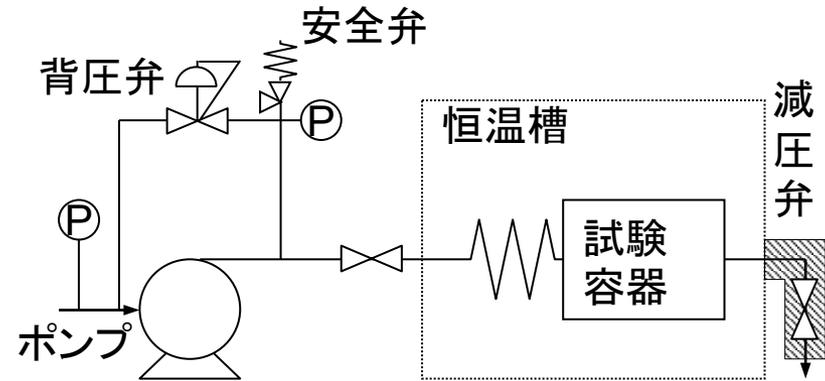
## 安全弁



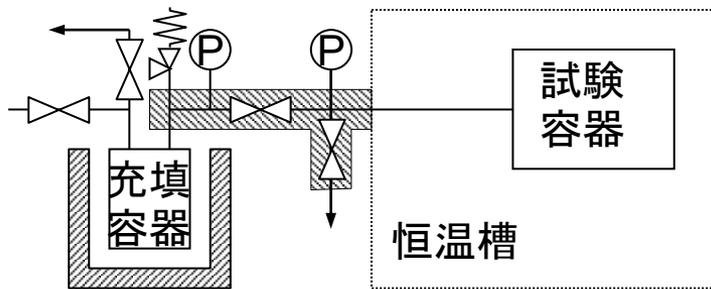
# 装置の構成



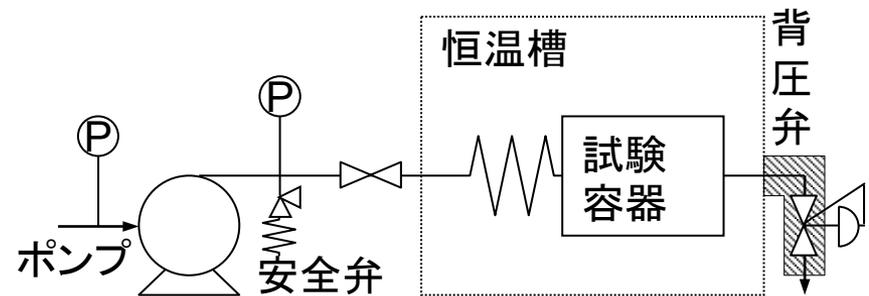
(a) バッチ管



(c) 流通式 1

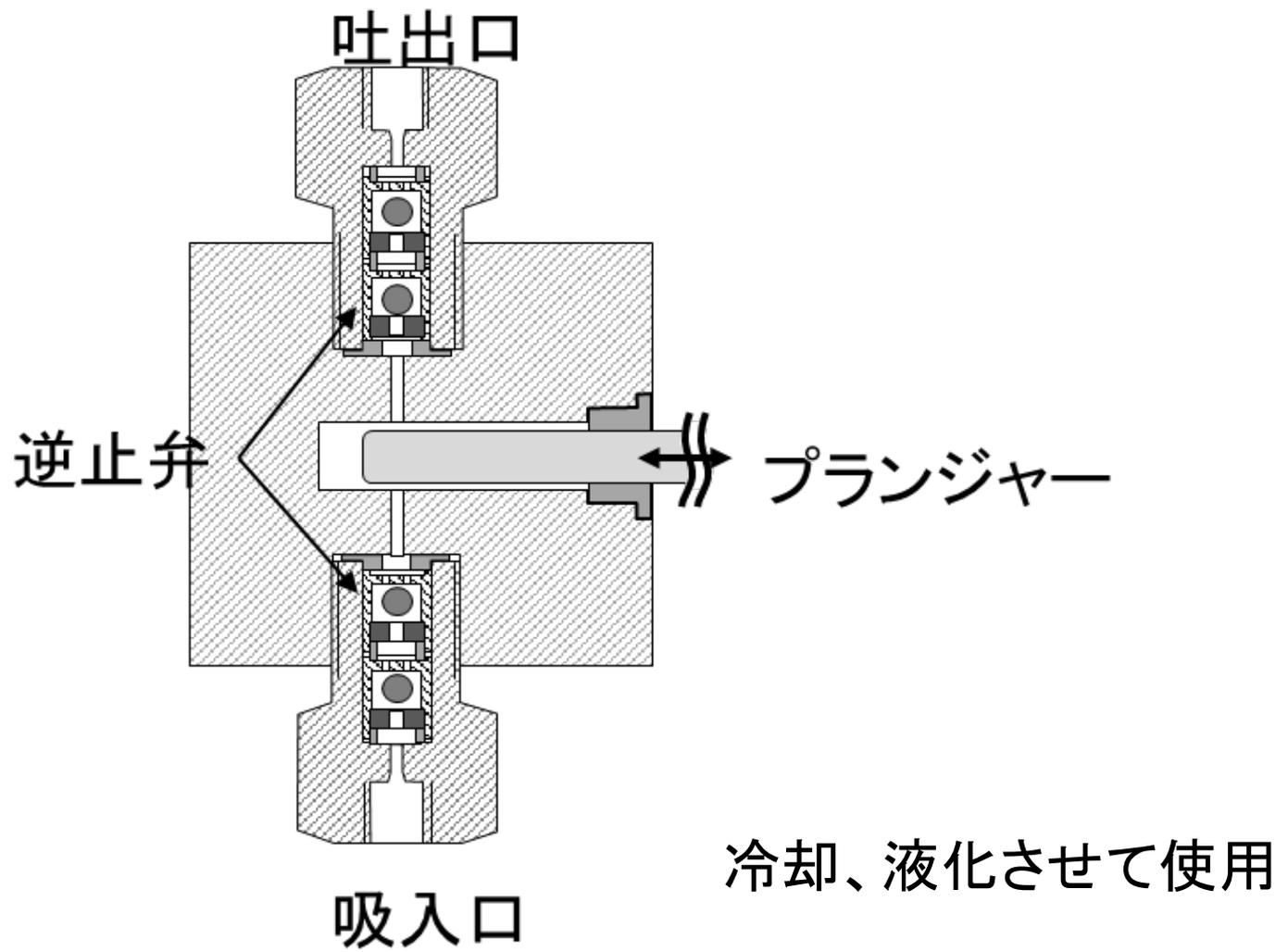


(b) Thermal Pressure 式



(d) 流通式 2

# ポンプ (HPLCポンプ)



HPLCポンプヘッド概略図

# ポンプ（空気圧駆動式）

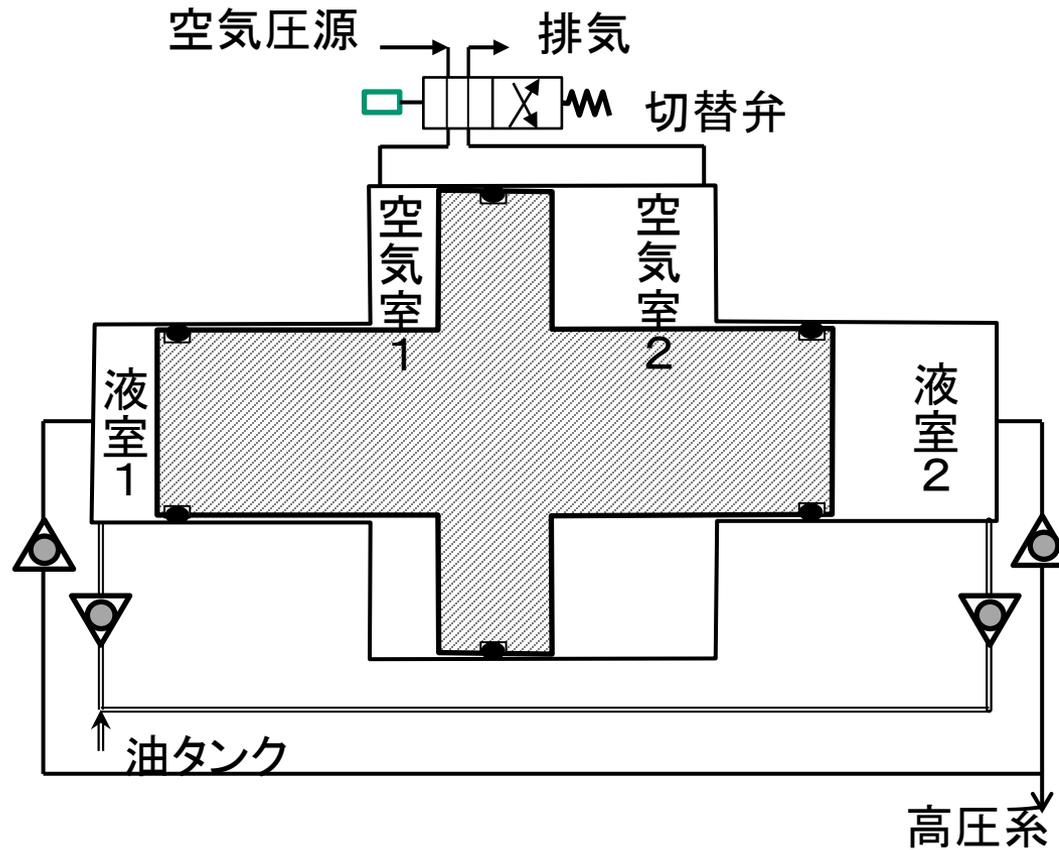
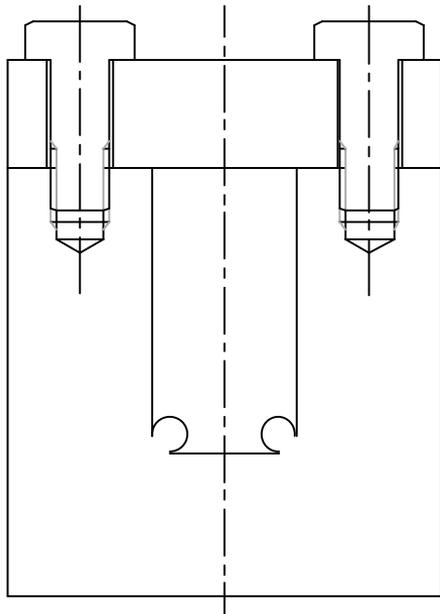
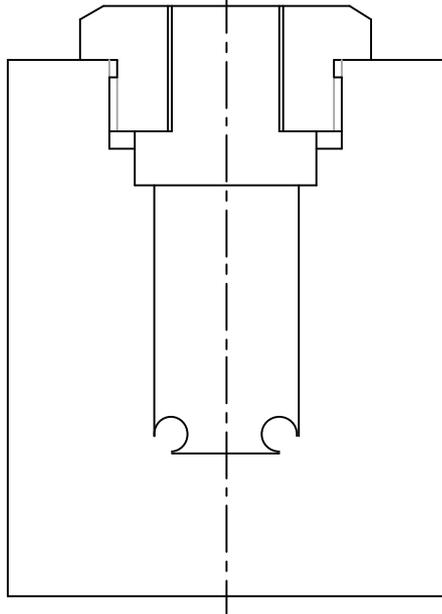


図5 空気圧駆動による液圧ポンプの原理(複動式)

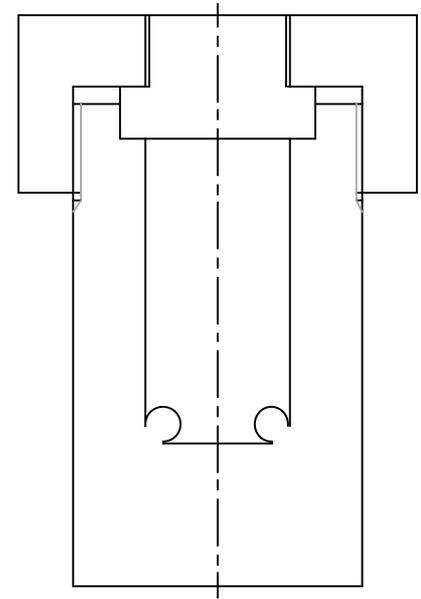
# 圧力容器（形式）



(a)フランジ式

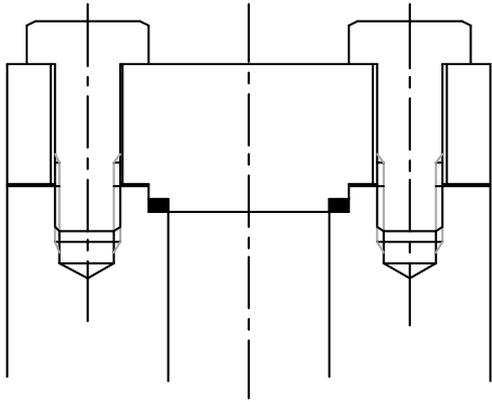


(b)ネジ蓋式

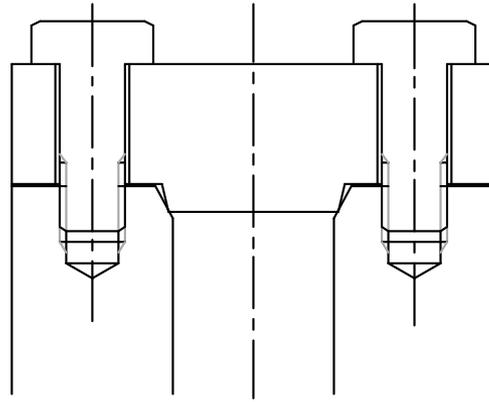


(c)袋ナット式

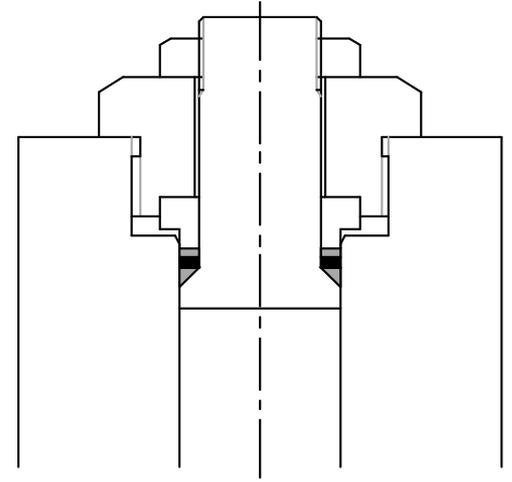
# 圧力容器（シール法）



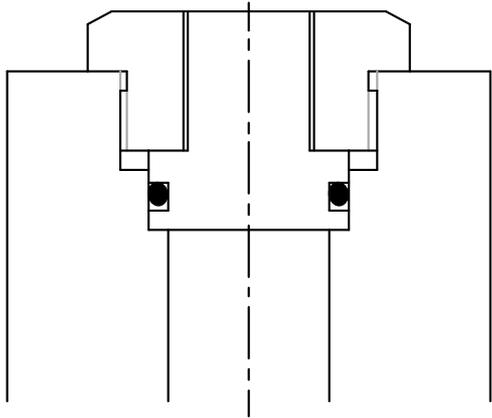
(a) 圧縮型シール(面シール)



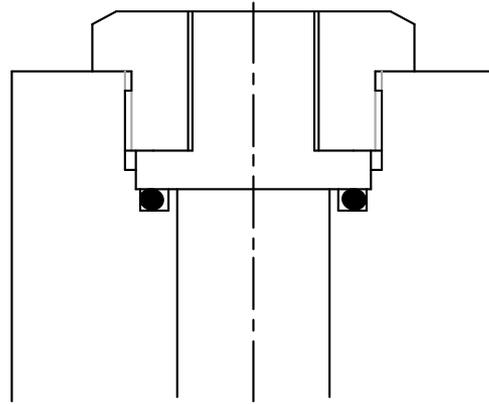
(b) 線接触式(面シール)



(c) ブリッジマンシール(面)



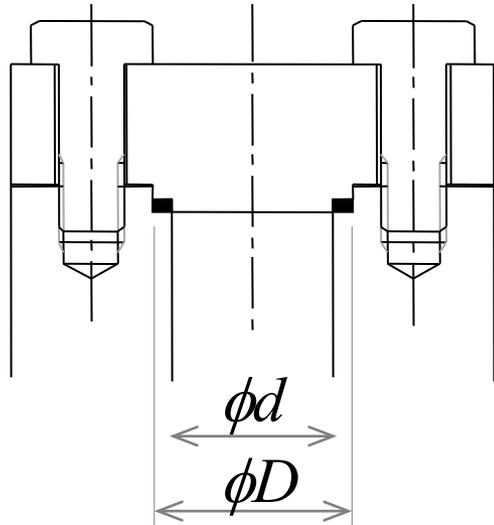
(d) Oリング(軸シール)



(e) Oリング(面シール)

# 圧力容器（シール法2）

(a) 圧縮型シール（面シール）



$$P_g = F / [(D^2 - d^2) \pi / 4]$$

$F$ : 締付力

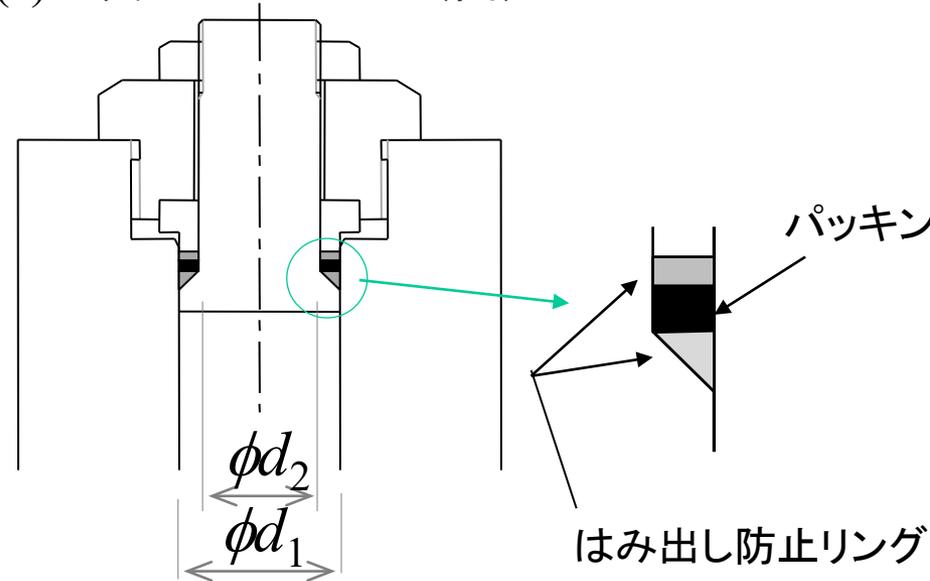
$P_g$ : 接触面圧

$D$ : シール外径

$d$ : シール内径

$P_g > P_i$

(c) ブリッジマンシール（面）



$$P_g = P_i d_2^2 / (d_2^2 - d_1^2)$$

$P_g$ : 接触面圧

$d_2$ : シール外径

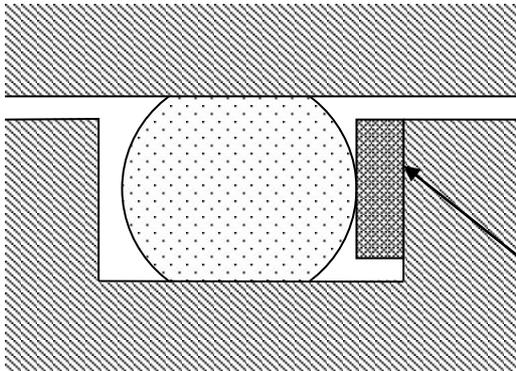
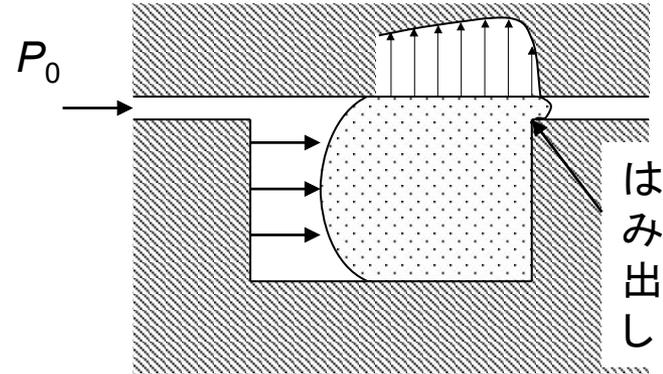
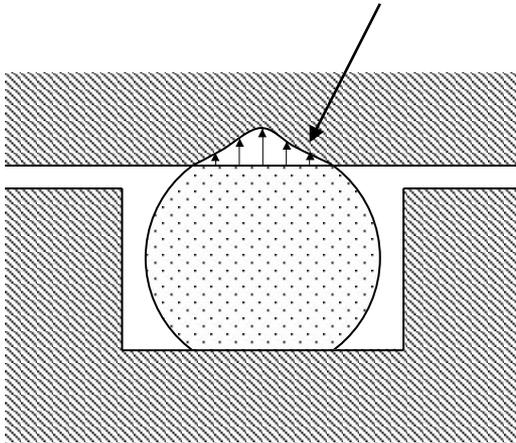
$d_1$ : シール内径

$P_g > P_i$

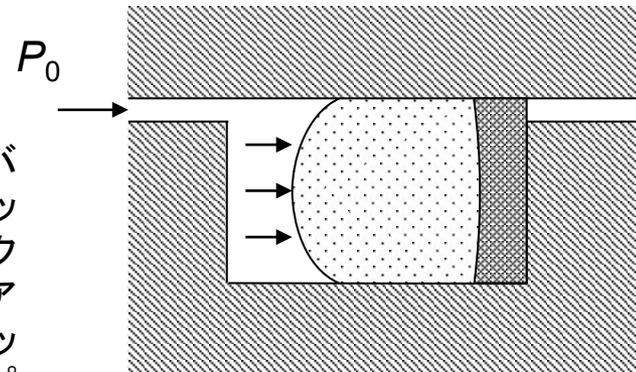
**自緊式シール**

# Oリング

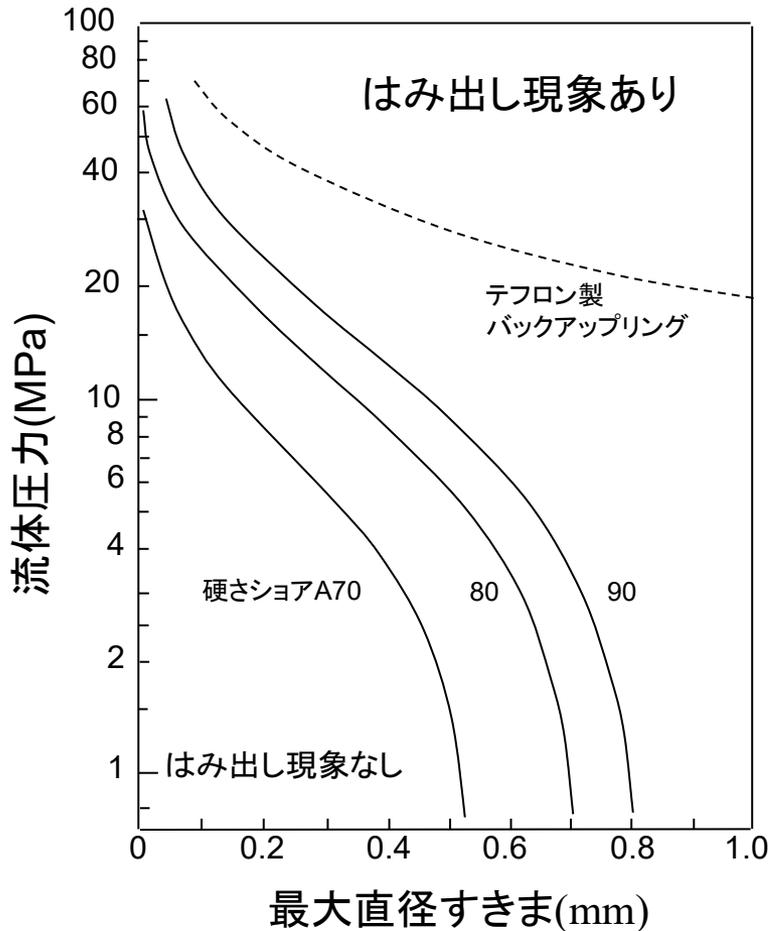
初期シール圧



リング  
バックアップ



# リング2



図出展 JIS B2407

## リング材質

**NBR**: ニトリルブタジエンゴム (商品名: ブナN)

~100°C, 耐CO<sub>2</sub>性良

ショア硬さ70(一種A)

ショア硬さ90(一種B)

**フッ素ゴム(バイトン)**

~200°C, 耐CO<sub>2</sub>×

ショア硬さ70(4種D)

**シリコンゴム**

~200°C, 耐CO<sub>2</sub>良

ショア硬さ70(4種C)

ガス透過性大

カルレッツ

パールルオロエラストマー

~316°C, 耐CO<sub>2</sub>×

非常に高価

テフロン

~200°C, 耐CO<sub>2</sub>良

硬く弾性が低い(シール性?)

荷重下のクリープ, 応力緩和大

パーフロエラストマー 耐薬品性良, 耐CO<sub>2</sub>×

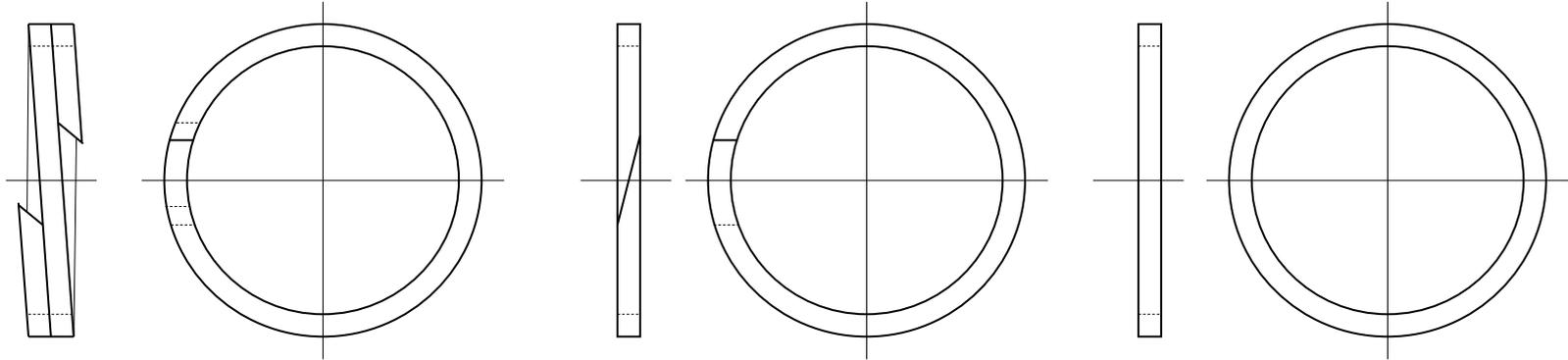
ケムラツツ526 耐CO<sub>2</sub>○

## その他の材料(リング用以外)

・3フッ化塩化エチレン(PCTFE) (ダイフロン, ケルフ) ~150°C

・PEEK、・ベスペル(ポリイミド)、・カプトン(ポリイミド, シート)

# バックアップリング



(a) スパイラル

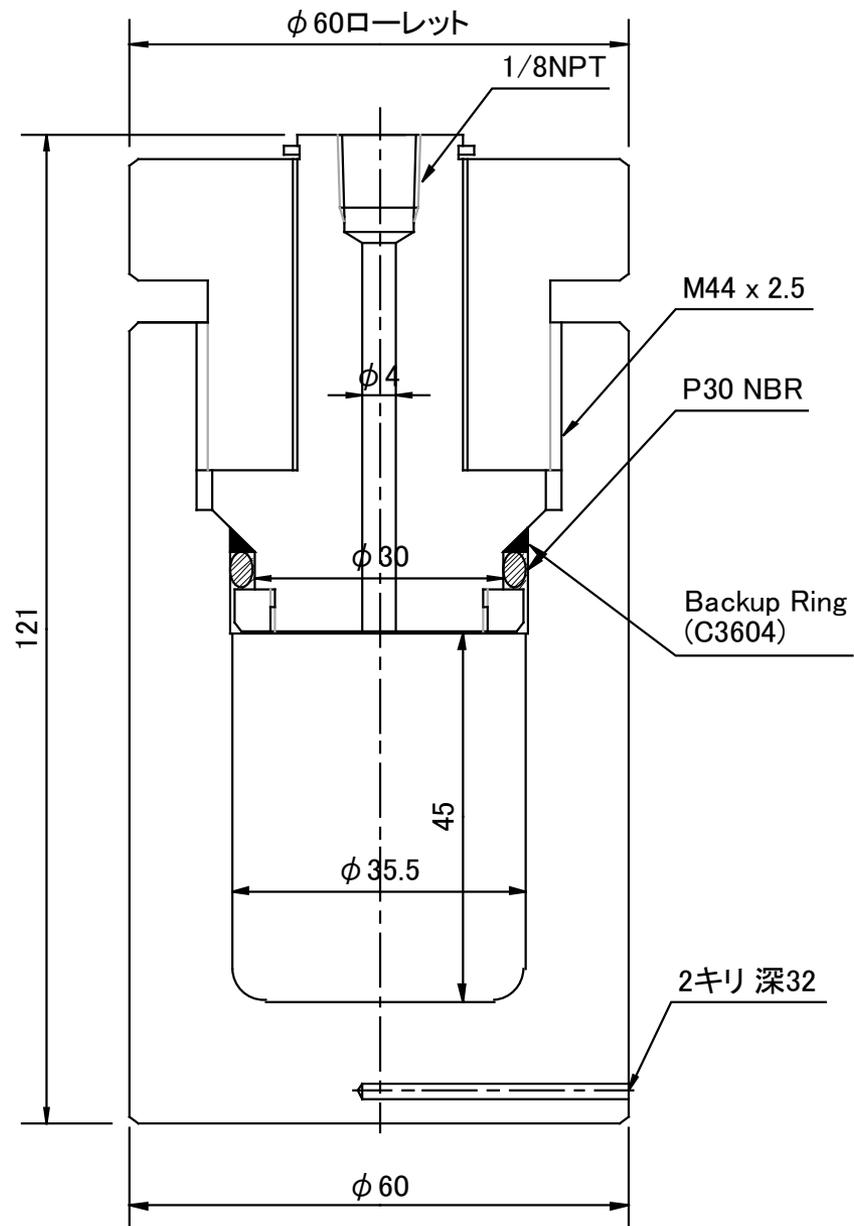
(b) バイアスカット

(c) エンドレス

Oリング溝寸法：JIS B2406あるいは製造メーカーのカタログに記載

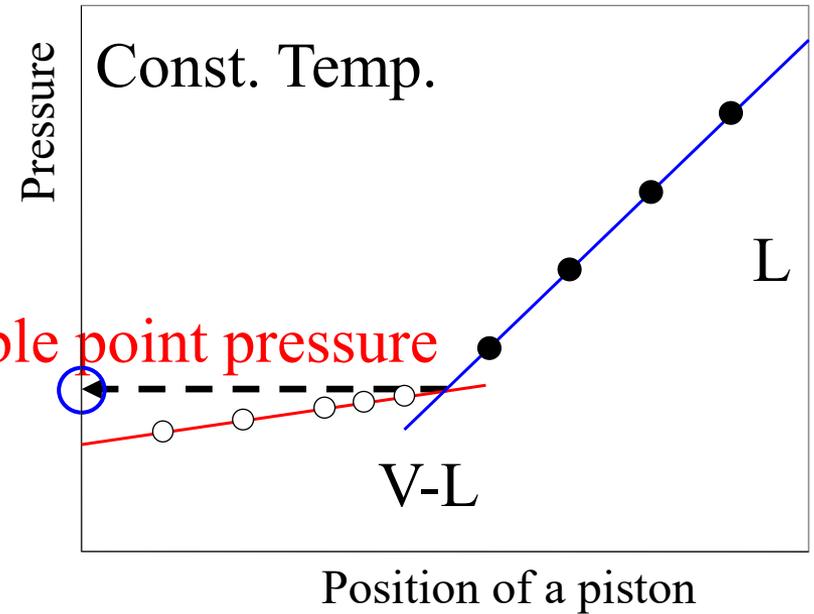
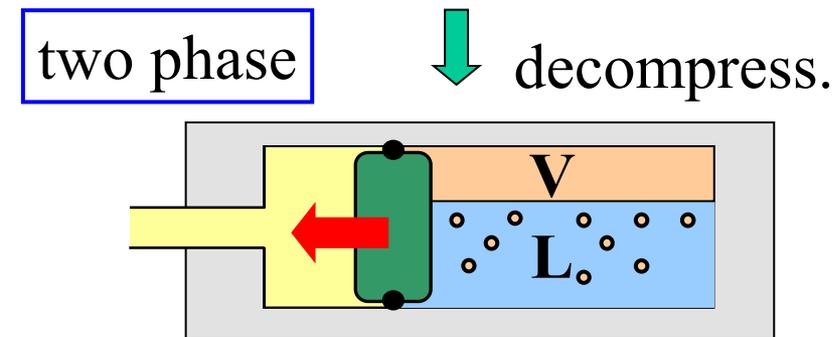
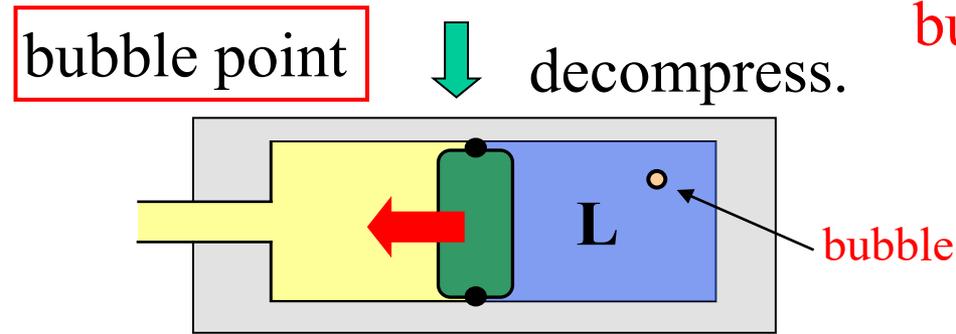
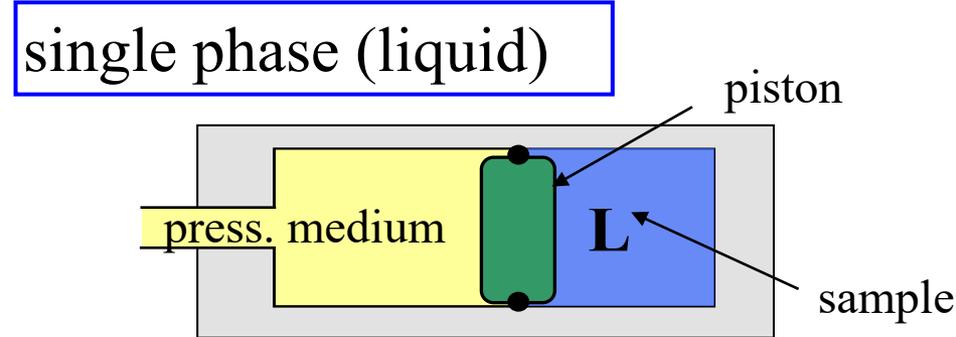
Oリング・バックアップリング寸法：それぞれJIS B2041, B2047

一般によく用いられるサイズとして、JISではPシリーズ, Gシリーズ, Vシリーズ (真空用), AS-568A (非JIS, インチサイズ) などがある



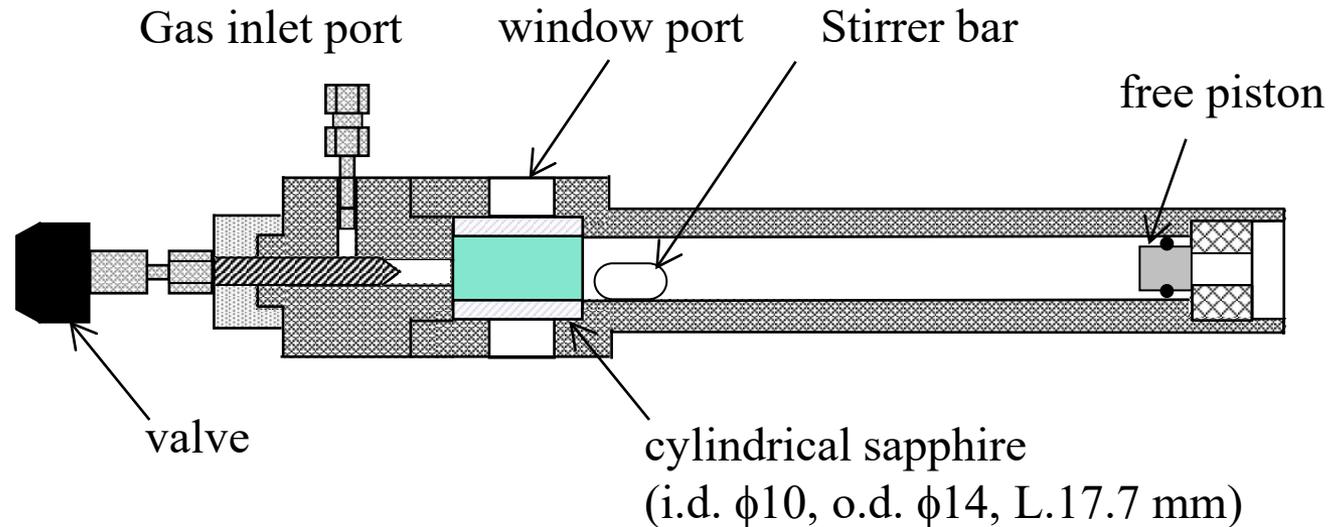
# 圧力容器の例 (相平衡測定装置, Synthetic 法)

Synthetic method: phase boundary observation of samples of known composition



change in slope  
↓  
Bubble point pressures were determined by the intersection of the linear VL-line and L-line

# 圧力容器の例 (相平衡測定装置, Synthetic 法)



Materials Titanium, SUS316

Design Conditions 473 K, 25 MPa

Mass 288 g →

Inner Volume 2.5 ~ 8.8 cm<sup>3</sup>

directly weighed  
to determine composition

Light weight

The light weight is the most important point of the cell.

# 圧力容器の例 (相平衡測定装置, Synthetic 法)

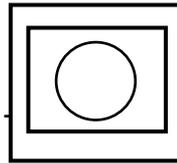
Temperature indicator  
and controller

100.00

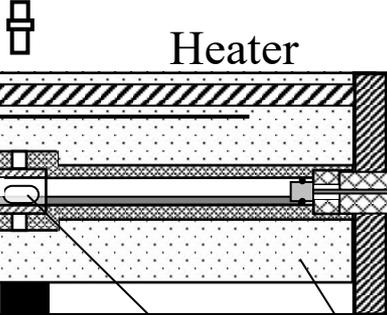
Pressure gauge

25.00

Monitor

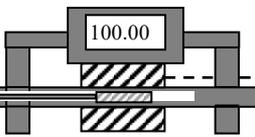


CCD  
camera



Heater

Linear scale



LVDT

Pressure  
regulator



Cell

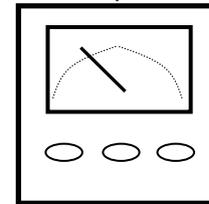
Stirrer bar

Magnetic Stirrer

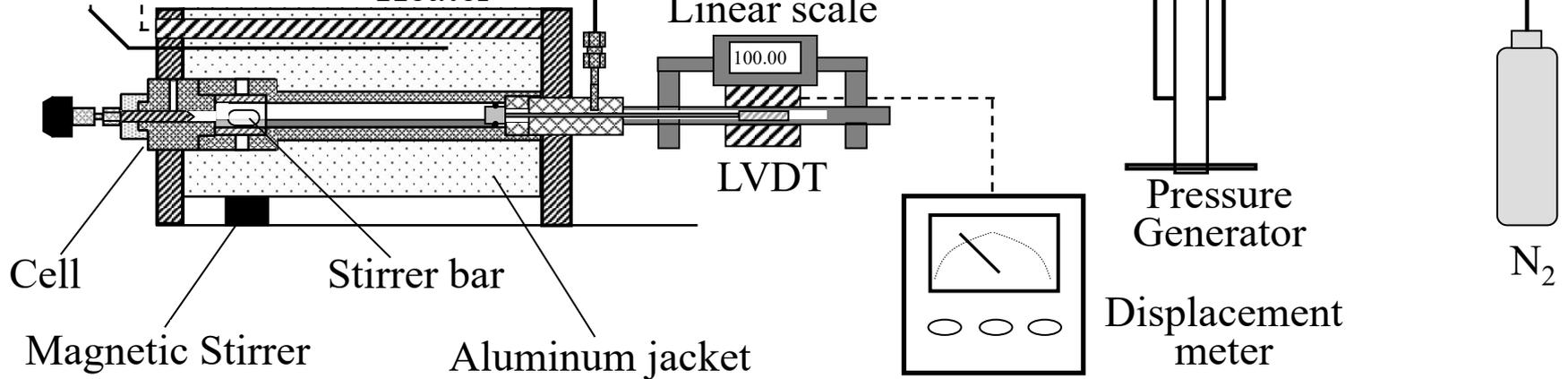
Aluminum jacket

Pressure  
Generator

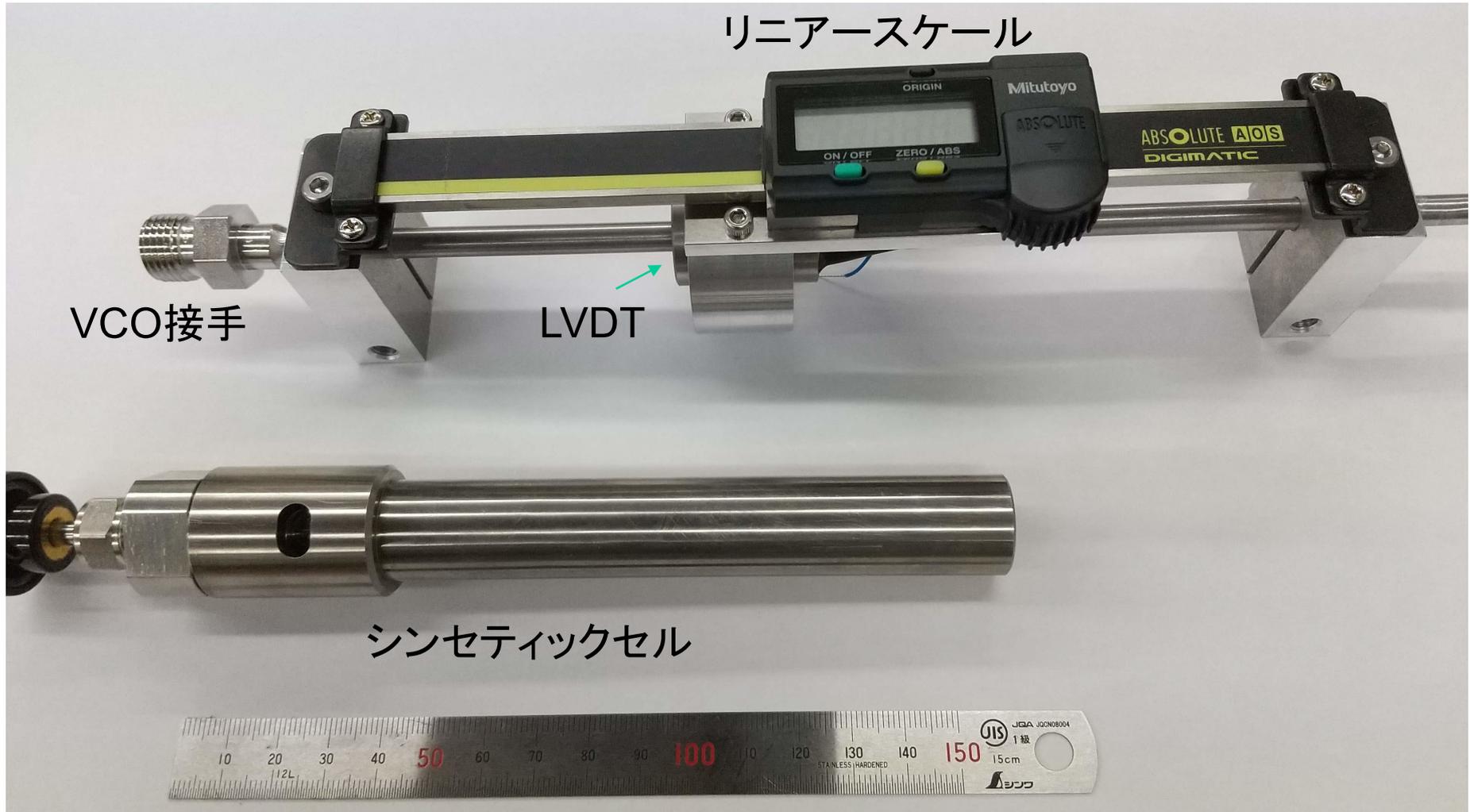
Displacement  
meter



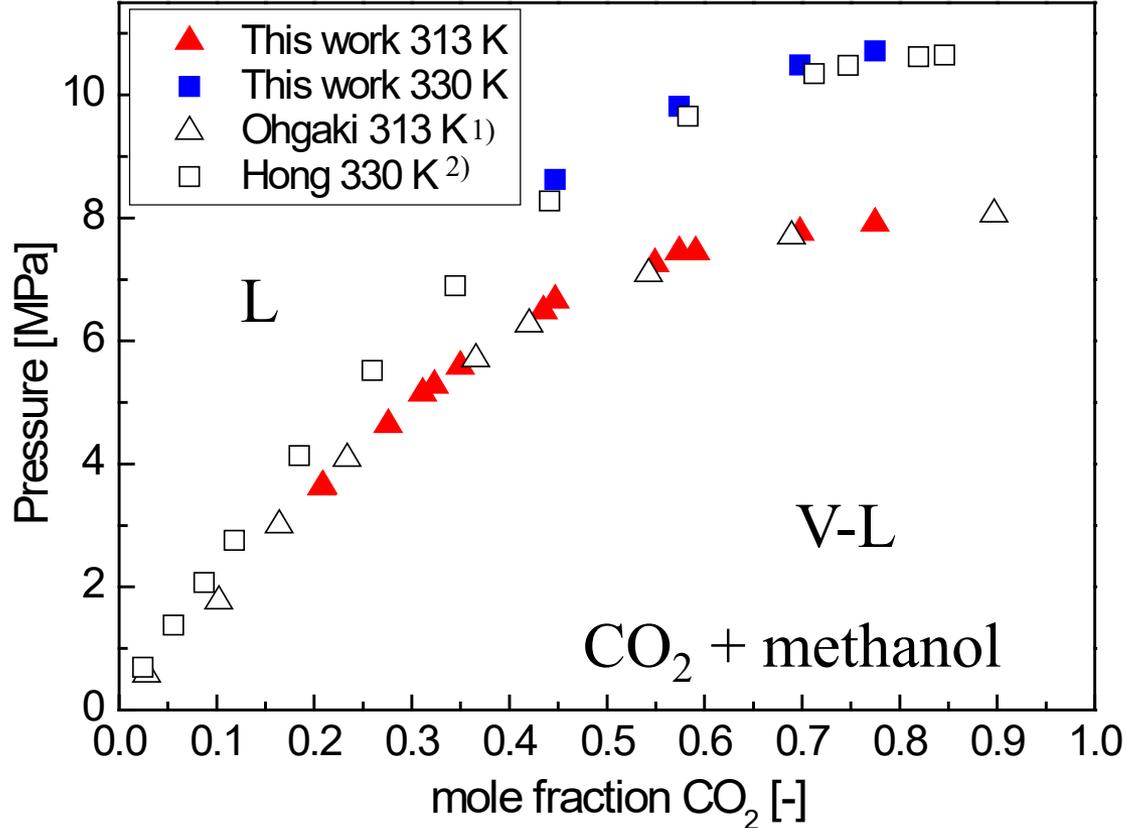
N<sub>2</sub>



# 圧力容器の例(相平衡測定装置, Synthetic 法)



# Synthetic法 (Confirmation of the apparatus by VLE measurement)



Measurement time : 22 h / 17 points

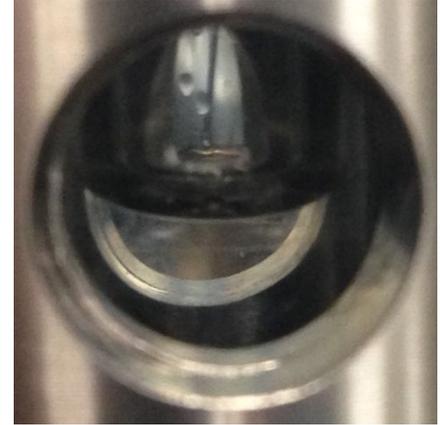
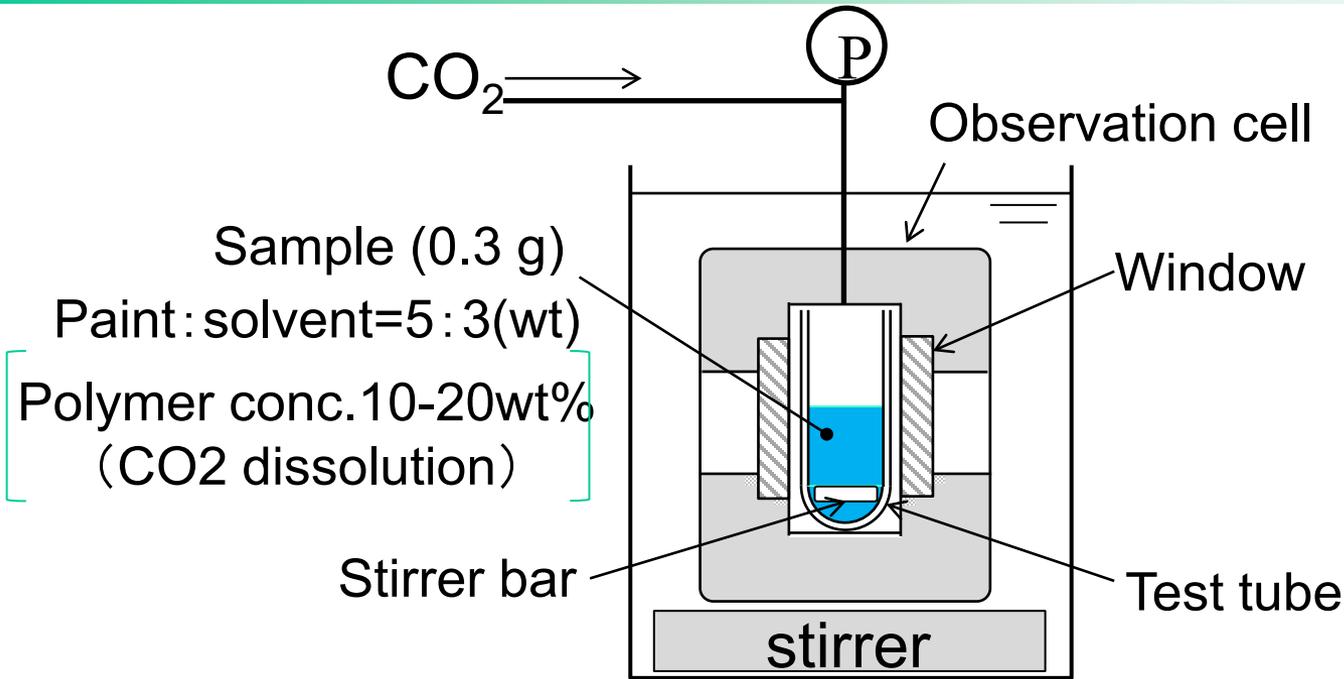
Pressure difference from literature data

Temp. [K]	max.dev. [MPa]	av.dev. [MPa]
313	0.22	0.11
330	0.28	0.22

1) K. Ohgaki and T. Katayama, *J. Chem. Eng. Data*, **21**, 53 (1976).

2) J.H. Hong and R. Kobayashi, *Fluid Phase Equilibria*, **41**, 269 (1988).

# 圧力容器の例(相挙動定装置)



## Phase Behavior Observation Apparatus

### Experimental Condition

Temp. 40 °C

Press. 0~7 MPa (0.5 MPa interval)

# ポリマー溶液の相分離の様子

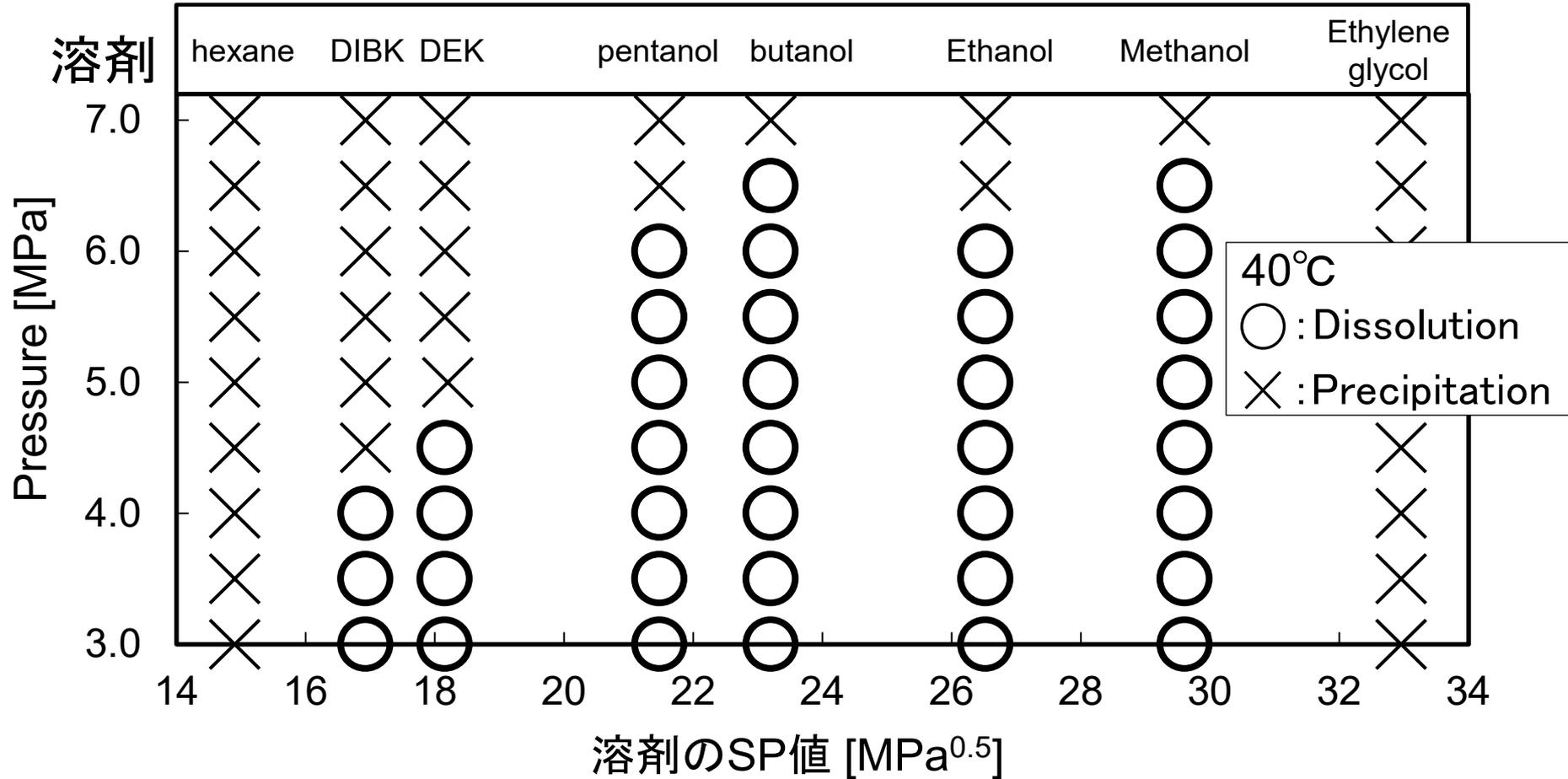


# 圧力容器の例(相拳動定装置)



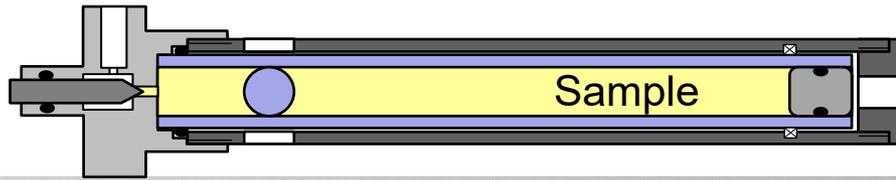
Test Tube

# 圧力容器の例(相挙動定装置)



Phase Behavior of Paint + Solvent + CO<sub>2</sub> (40°C)

# 粘度測定装置(転落球法)



ガス膨張液体用, 粘度, 密度,  
相平衡同時測定が可能

石英ガラス管に石英球の転落速度から流体粘度を求める



# 粘度測定装置(転落球法)

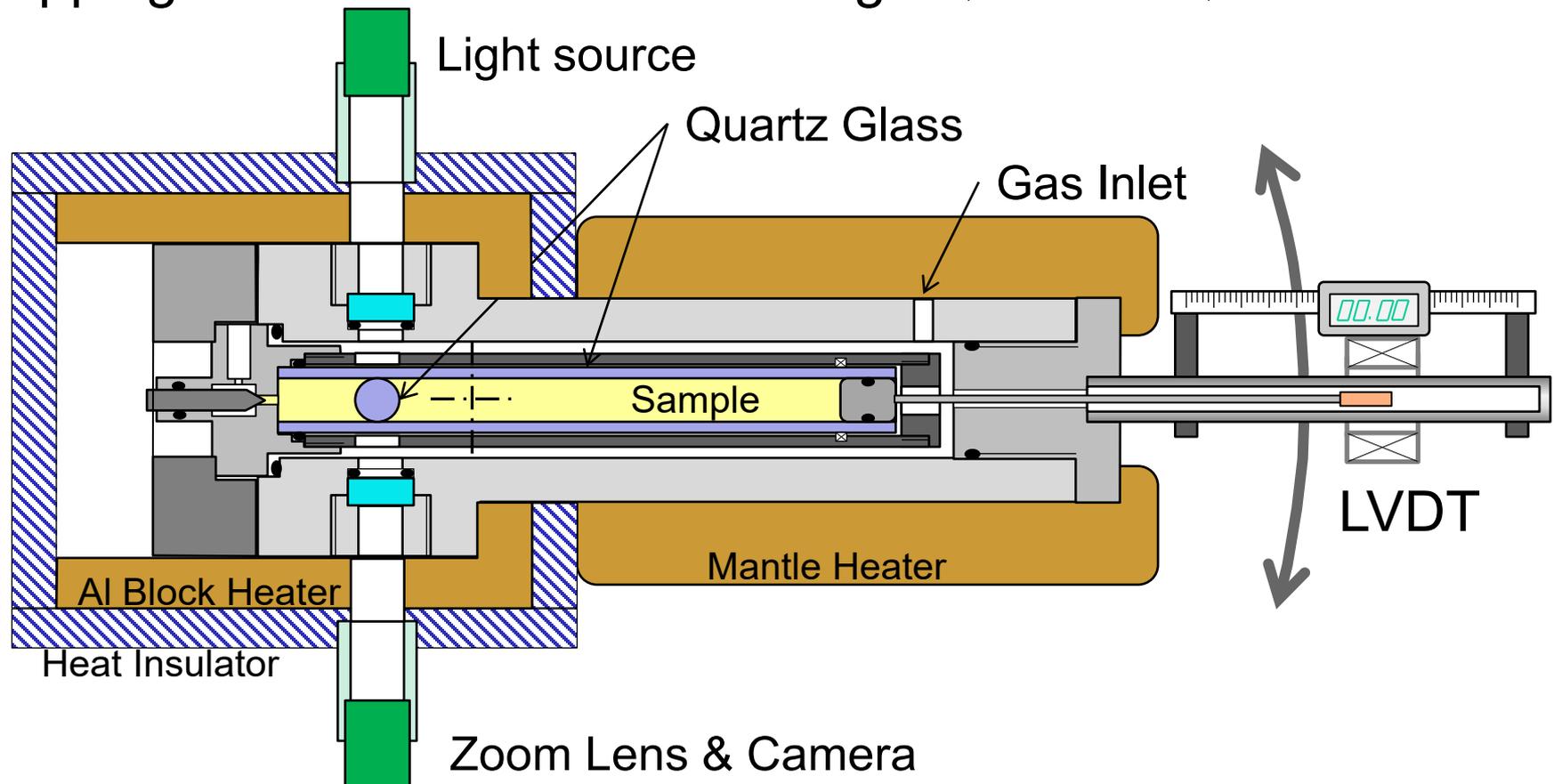
Viscometer Cell      5 MPa (Quartz Glass)

Light weight (320g)

High Pressure Cell    30 MPa, pressure medium: N<sub>2</sub>

Inner volume is evaluated with LVDT

Stepping Motor      Controllable angle ( $\pm 0.01^\circ$ )



## 終わりに

---

実験を安全に正しく実施するには、装置の仕組みや構造をよく理解しておくことが肝要です。

本講演が、実験装置の構造の理解や新しいアイデアの種となれば幸いです。