

微量アセチレンの新分析法

空気分離装置の安全管理のために

吉谷川 亮
橋本 好治
内野 洋一

Analytical Method for Trace Acetylene in Liquid Oxygen

For Safety in Oxygen Plants

Makoto Yoshiyagawa
Yoshiharu Hashimoto
Yoichi Uchino

Studies were made to find new methods to determine small amount of acetylene, which often causes explosion hazards in the process of air separation.

The results were as follows:

1. Small amounts of acetylene in liquid oxygen are determined using adsorption power of silica gel which is cooled to temperatures of liquid oxygen at atmospheric pressure.
2. By using a silica gel trap, the concentrations of acetylene as low as 1 p.p.b. are determined with a high sensitivity gas chromatographic analyzer equipped with F.I.D..
3. In qualitative method, both the presence of acetylene and its approximate quantity are indicated by the depth of color produced on the gel which was previously treated with Ilosvay reagent.

1. まえがき

空気分離装置の運転に携わる者にとって、炭化水素蓄積による空気分離装置の爆発災害を防ぐことは、最も重要な日常業務のひとつである。大気汚染が問題となっている今日、空気分離装置の安全対策として、液体酸素中のアセチレン濃度を把握しておくことの重要性は、広く認められていながらも、いまだに確たる分析法すら開発されていない現状である。

一方最近の大容量空気分離装置に見られる如く、副蒸化器の採用により、気体酸素発生装置においても、主蒸化器中の液体酸素に含まれるアセチレン濃度を、低く保つことが出来るようになった。しかしこのことは、空気分離装置の安全性が増したことではなく、危険装置が副蒸化器に移行して局所化したにすぎないことは、明記せ

らるべきである。このような装置において主蒸化器中の液体酸素で、アセチレンに対する管理分析を試みるときは、試料中に含まれるアセチレンの許容限界濃度が低くなるため、分析精度の向上が要求されるというむしろマイナスの面があらわれる。

工場における管理分析法は、正確であることはもとより、分析操作を単純かつ短時間に行うことができればならない。当社においては、水素炎電離計付の高感度ガスクロマトグラフィーと、試料中のアセチレン捕集用シリカゲルカラムを併用することにより、液体酸素中のアセチレンを、1 ppb 迄定量することに成功した。

更に検知管による簡便法で 10 ppb のアセチレン濃度を、確実かつ敏速に検知する方法を考案し、空気分離装置の日常運転管理に著しい進歩をみた。

2. 分析法検討の背景

〔1〕液体酸素中のアセチレン許容限界濃度

液体酸素中のアセチレン許容限界濃度は液体酸素に対するアセチレンの溶解度であることは周知の通りである。大気圧下における液体酸素の沸点である -183°C におけるアセチレンの物性値に対して、広範な文献は見当たらないが、概略の物性値として液体酸素に対する溶解度は 4 ppm 、蒸気圧は $2.5 \times 10^{-4}\text{ mmHg}$ 程度 (0.33 ppm)と発表されている。^{1), 2), 3)}。これ等の物性値から、最近の新鋭分離装置の多くが、採用している副蒸化器付の装置について、主蒸化器中の液体酸素に含まれるアセチレンの許容限界濃度を考察してみよう。アセチレンの希薄溶液である液体酸素において、ヘンリーの法則の成立を仮定すれば、固体アセチレンの浮遊する液体酸素に平衡な気体酸素中には、 0.33 ppm のアセチレンを含む。従ってアセチレンを 0.33 ppm 以上含む液体酸素を蒸発させる場合には、必ず固体アセチレンの析出がおきる。

このように、安定した試料の得られる主蒸化器の液体酸素で、空気分離装置の安全管理を行う場合、アセチレンの許容限界濃度は 0.33 ppm にすぎず、我国の高圧ガス取締法による、空気分離装置の運転停止限界濃度(約 1 ppm)は適用できない。かかる観点から、高圧ガス取締法に基づく一般高圧ガス保安規則の空気分離装置の停止基準である第十二条、二十二項の口においては、「液体酸素溜の」なる字句を、「製造設備にあって、当該成分の最も濃縮される機器の」とでも読みかえるべきである。このように主蒸化器の液体酸素を試料として、安全管理を行う場合に、 10 ppb 程度の分析精度の必要性が痛感された次第である。

〔2〕従来の分析法(イロスベー法)

C.E.P.において1962年に行った調査によれば、液体酸素中に含まれるアセチレンの分析法として、イロスベー法を採用しているものが、 72% と報告されている。⁴⁾イロスベー法は、アセチレンに対する最も鋭敏な検出法として、ふるくから賞用されているが、^{5), 6)}液体酸素中のアセチレン分析に応用する場合は、妨害物質としての酸素を考慮せねばならない。さらにイロスベー容量法を用いる場合はエチレンも妨害物質となる。

液体酸素に含まれるアセチレンをイロスベー法で分析することは、妨害物質中の微量アセチレンを分析するという変則的な分析法であり、従って何らかの方法でアセチレンと酸素の分離が要求される。従来多く行われていた試料液体酸素を自然蒸発させてアセチレンを濃縮する方法では、蒸発ガス中にアセチレンの逃散が起り、過小の分析値を与えるうえに、酸素の影響も完全に除くこと

はできず、安定した操作が困難であった。最近シリカゲルの低温吸着性を利用した、アセチレン分離法が、種々発表されており、上記欠点も改善されつつある。

3. 新分析法

〔1〕ガスクロマトグラフ法

最近の分析機器の発展はめざましいものがあり、微量炭化水素の検知に対しても、水素炎電離計(以下F.I.D.と略す)が威力を発揮している。このF.I.D.とガスクロマトグラフィを組合せることにより、微量炭化水素の分析が可能となり、 1 ppm 程度の炭化水素が検出可能となった。しかしながら、第2章でも述べた通り、アセチレンの許容限界濃度は 0.33 ppm 程度であり、有効な運転管理分析のためには、少なくとも 10 ppb 程度の検出限界が要求される。筆者等はシリカゲルの低温におけるアセチレン吸着性とF.I.D.付高感度ガスクロマトグラフィの組合せにより、アセチレンに対して 0.1 ppb 程度の検出限界を得ることに成功した。

以下その概略を紹介する。

(1) 分析方法

- 1) 魔法びんに液体酸素をとり、装置を Fig. 1 のように組立てて、試料定量管及びアセチレン捕集カラムを十分に予冷する。

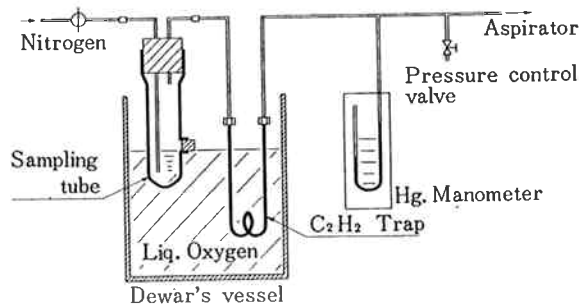


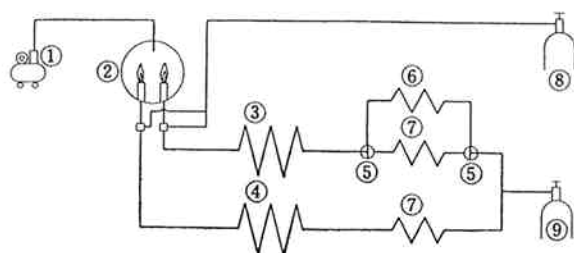
Fig. 1 Trapping system

- 2) 試料定量管に試料をとり、溢出口にシリコンゴムのゴム栓をする。試料定量管及び捕集カラムを液体酸素浴に浸したまま、アスピレーターで試料を減圧して蒸発させ、アセチレンをシリカゲル層に吸着させる。

但し気化ガスの流量は 100 ml/min 以下にする。

- 3) 試料定量管内の液体酸素の蒸発が完了し、系の圧力が下り始めたら、試料定量管を液体酸素浴よりとりだし、純窒素ガスを 100 ml/min の流量で1分間通し、アセチレンを完全にシリカゲル層に捕集する。

4) 捕集カラムをガスクロマトグラフィに接続する。捕集カラム温度が室温に昇温した後、流路を切替えて分析を行い、得られたクロマトグラムよりアセチレンのピーク面積を求める。あらかじめ作成しておいた検量線より、アセチレン濃度を求めることができる。



- ① Clean air source
- ② Hydrogen flame ionizer
- ③ Analytical column
- ④ Dummy column.
- ⑤ Three way capillary cock
- ⑥ C₂H₂ trap
- ⑦ Dummy C₂H₂ trap
- ⑧ Hydrogen source
- ⑨ Nitrogen source

Fig. 2 Analyzer diagram

(2) 分析装置及び分析条件

ガスクロマトグラフィ	島津	GC-2 B
水素炎電離計	島津	FID-1 B
分析カラム	10%スクワラン-アルミナ 4 mmφ × 3 m	
捕集カラム	シリカゲル	
キャリアー	窒素	
分析温度	35°C	

〔2〕簡便法

ガスクロマトグラフ法は1ppbのアセチレン濃度を十分に定量出来る利点はあるが、分析時間に約2時間を要しかなり高度の技術を必要とする欠点をもっている。

一方空気分離装置の運転管理分析の目的にあたっては、数ppbのアセチレンを定量する必要はなく、一定のアセチレン濃度に達した場合に、確実に検出出来ればその目的は達成したと考えてよい。例えば日常液体酸素に含まれるアセチレンの濃度が10ppb以下である場合に、10ppbのアセチレン濃度を確実に簡便に検出出来る方法があれば最も有効な管理分析法となり得るであろう。

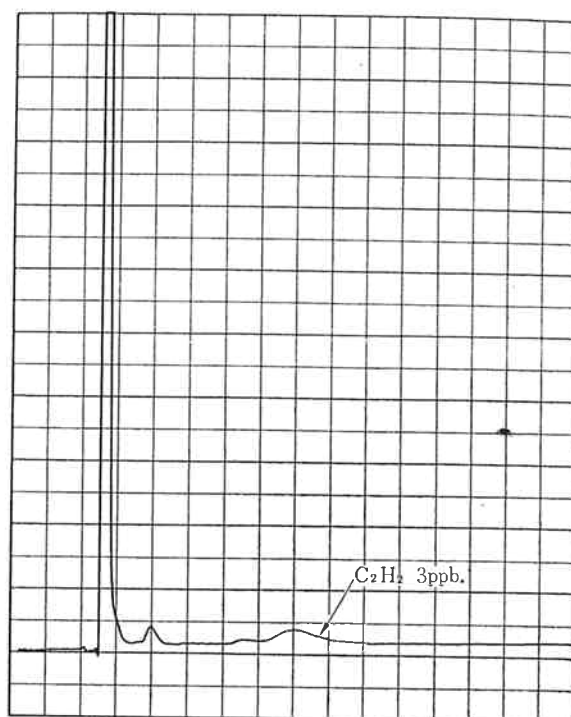


Fig. 3 Chromatographic record

シリカゲル層に吸着させたアセチレンを、直接イロスペー試薬で発色させる試みは、特に新しい発想ではなく、1959年に Ernest 等により発表されているが、7) 分析結果は必ずしも安定したものではないようである。

筆者等は液体酸素中に含まれるアセチレンの分析に限定されるが、シリカゲル上に直接発色させる分析法で、安定した結果を得ることに成功した。本法の分析所要時間はわずか15分であり、又熟練を全く要しない。このことは、工場における管理分析法として最適と考えられる。

(1) 分析法

1) 試料液体酸素を魔法びんにとり、あらかじめ用意した検知管を Fig. 4 の如くセットする。

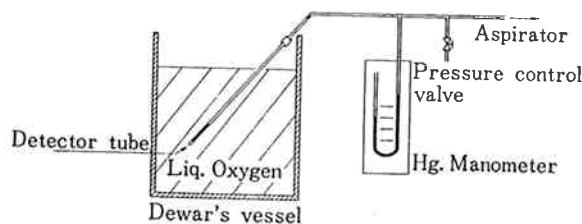


Fig. 4 Apparatus for qualitative analysis

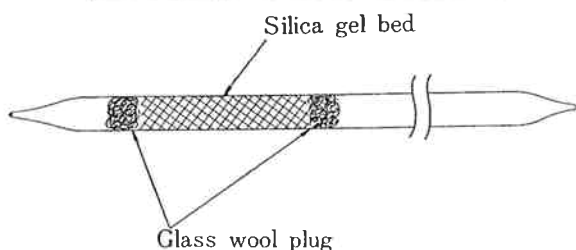
- 2) シリカゲル層を通過した液体酸素を、アスピレーターで吸引し、蒸発ガスを2 l/minの早さで約5分間吸引する。吸引が終了したら、室温にて昇温する。
- 3) 検知管に付着した氷がほぼ解氷したら、予め用

意したイロスパー試薬にシリカゲル層を浸す。約1分後に発色の有無を確認し、標準色と比較して濃度を決定する。

参考までに当社で用いているイロスパー試薬の組成および検知管の概略を Table 1, Fig. 5 に示した。

Table 1 Composition of Ilosvay reagent

10% CuSO ₄	soln.	12ml
15% NH ₂ OH·HCl	soln.	34ml
20% NH ₄ OH	soln.	6ml
total		52ml



Length of detector tube	200mm
Inner diameter of tube	4 mm
Length of silica gel bed	30mm
Particle size of silica gel	50~60mesh

Fig. 5 Detector tube

尚、検知管の作成にあたっては、シリカゲルは十分に乾燥されていなければならない。

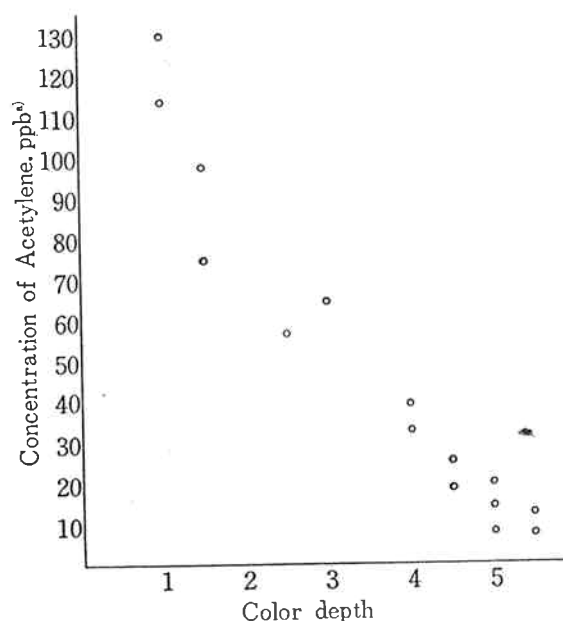
(2) 実験結果

液体酸素に少量のアセチレンを添加して、アセチレン濃度既知の試料を作成して、簡便法にて分析を行った。

その結果を Table 2, Fig. 6 に示した。

Table 2 Analytical result

Run	Sampling volume ℓ in gas	C ₂ H ₂ Content ppb in vol.	Color depth
1	9.5	12.4	5.5
2	9.5	24.8	4.5
3	8.0	57.0	2.5
4	8.0	114	1.0
5	16.0	7.3	5.0
6	18.0	18.5	4.5
7	12.0	75.2	1.5
8	10.0	19.5	5.0
9	15.0	39.0	4.0
10	15.0	65.0	3.0
11	20.0	33.0	4.0
12	20.0	98	1.5
13	20.0	130	1.0
14	20.0	13.8	5.0
15	20.0	7.2	5.5



a) Concentration expressed in parts per billion by volume

Fig. 6 Concentrations of acetylene vs Color depth chart

発色強度は暗赤色である1を最強とし5.5を最弱とする。発色強度5.5の場合は個人差により発色を確認出来ない場合がある。

この結果によればシリカゲル層の発色強度は、シリカゲル層通過試料量に大きく関係せず、アセチレン濃度のみの関数である。本実験で液体酸素中に含まれる10ppb程度のアセチレンをほぼ確実に検知することが出来た。

4. 当社における管理分析の実状

昭和36年末に当社に設置された空気分離装置は、神戸製鋼所製の全低圧式ガス酸素製造装置であり、毎時3500 Nm³ のガス酸素を製造している。製品酸素はすべて副蒸化器を通して得られ、ガス酸素装置であるにもかかわらず、主蒸化器中の液体酸素に含まれるアセチレン濃度は、常に低い水準に保たれている。当初はアセチレン管理分析法としてイロスパー法を採用していたが、試料濃縮の過程でアセチレンの逃散を防ぐことが出来ず、又試薬に対する酸素の防害も除くことが出来なかつた。

本論文の分析法を確立後は、空気分離装置の管理分析として、1日1回簡便法による分析を行っており、更に5日に1回ガスクロマトグラフィによる定量分析を行っている。既に本法を採用して約1年になるが、液体酸素中に含まれるアセチレンの通常値は1~3ppb程度であり、簡便法で検知されたことはなく、当社の工場環境もアセチレンに関しては未だ清浄であるとの確信を得た。

5. あとがき

空気分離装置が開発されてからすでに70余年の歴史を持つが、現在もより安全なそしてより経済的な装置へと日進月歩の歩みを続けている。しかしその反面、我々をつつむ工場環境は悪化の一途をたどっており、運転管理分析の重要性は、ますます増大している。本発表が読者諸兄の安全管理の一助となれば幸である。

文 献

- 1) Fedrova, M.F., *J. Phys.Chem.* (U.S.S.R.), **14**, 422, (1940)
- 2) Kerry, F.G., *Chem. Eng. Prog.*, **53**, 4, 181 (1957)
- 3) Operators Report, *Chem. Eng. Prog.*, **55**, 6, 54, (1959)
- 4) 若泉訳 高圧ガス 1 17 及び 91, (1964)
- 5) Ilosvay, *Ber.*, **32**, 2697, (1899)
- 6) Berthelot, M., *Compt. rend.*, **54**, 1070, (1862)
- 7) Ernest, E., *Anal. Chem.*, **31**, 94, (1959)