

解説3. 繰り返し充填によるバルク貯槽等の液相組成変化

自然気化消費に伴う液相組成変化及び気相組成変化を本文(6)~(10)式(LPガスの組成はプロパン-ノルマルブタン-イソブタンの三成分系とする)から推算すると、解・図3.1及び解・図3.2に示すような状況となる。

このような自然気化消費に伴う液相組成変化を前提として、バルク貯槽等へ繰り返し充填した場合、充填後の液相組成がどのように変化するかという問題を以下の通り検討する。

1. 計算モデル

- (1)計算方法 繰り返し充填の方法は、バルク貯槽等の残液量がある一定の値になったときに、毎回、充填時組成一定のLPガスを充填するという具合に行うものとする。
- 例えば、繰り返し充填時残液量 30wt%，充填時組成 C_3H_8 分 95mol% における液相組成変化は、1回目の消費開始時液相組成は充填時組成であるが、2回目の消費開始時液相組成は、解・図3.1の残液量 30wt% における液相組成と充填時組成の混合組成になる。
- このように繰り返し充填回数が増えると消費開始時液相組成の C_3H_8 分濃度は低下するが、この濃度低下はある値に収斂するので、繰り返し計算によってその値を求める。

いま、充填後におけるバルク貯槽等の液相組成から100gを取り出し、そのモル数について考えると次式が成り立つ。

$$m_1 + m_2 = m_{total} \quad \dots\dots (解3-1)$$

$$m_1 = (100 - 100 \cdot w_R) / M_{ave} \quad \dots\dots (解3-2)$$

$$m_2 = 100 \cdot w_R / M'_{ave} \quad \dots\dots (解3-3)$$

ここで、
 m_1 : バルク貯槽等に充填したLPガスのモル数 (mol)
 m_2 : バルク貯槽等の残液部分のモル数 (mol)
 m_{total} : m_1 及び m_2 の合計 (mol)
 w_R : 繰り返し充填時の残液量 (wt比)
 M_{ave} : 充填時組成の平均分子量 (-)
 M'_{ave} : 残液部分の平均分子量 (-)

従って、充填後における液相組成の各成分は次式で求めることができる。

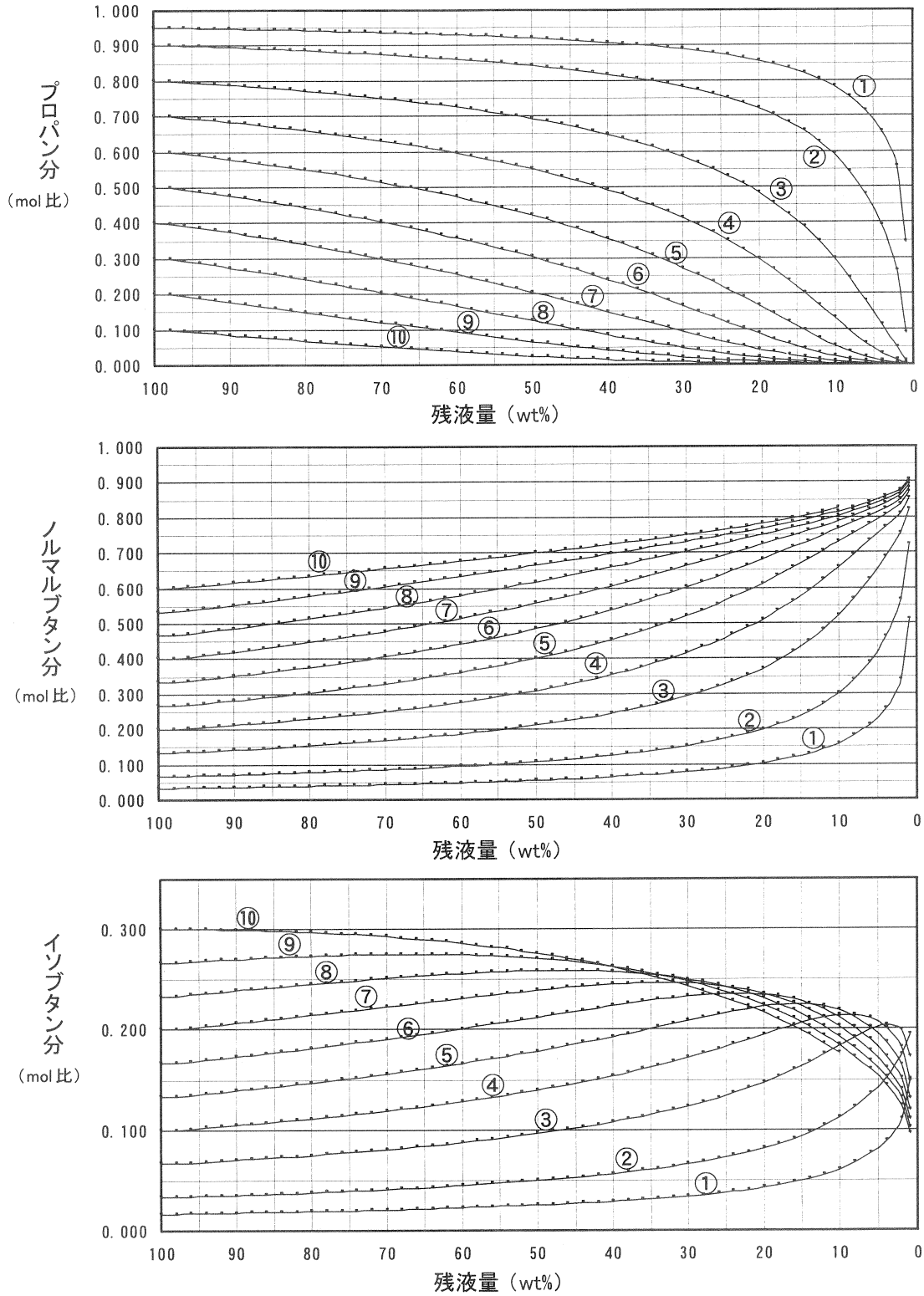
$$\langle C_3H_8 \rangle \quad X_{C3} = (m_1 \cdot X_{1,C3} + m_2 \cdot X_{2,C3}) / m_{total} \quad \dots\dots (解3-4)$$

$$\langle nC_4H_{10} \rangle \quad X_{nC4} = (m_1 \cdot X_{1,nC4} + m_2 \cdot X_{2,nC4}) / m_{total} \quad \dots\dots (解3-5)$$

$$\langle iC_4H_{10} \rangle \quad X_{iC4} = (m_1 \cdot X_{1,iC4} + m_2 \cdot X_{2,iC4}) / m_{total} \quad \dots\dots (解3-6)$$

ここで、
 X_{C3} : バルク充填後の混合液相組成中における C_3H_8 分 (mol比)
 X_{nC4} : バルク充填後の混合液相組成中における nC_4H_{10} 分 (mol比)
 X_{iC4} : バルク充填後の混合液相組成中における iC_4H_{10} 分 (mol比)
 $X_{1,C3}$: バルク貯槽等に充填したLPガス中における C_3H_8 分 (mol比)
 $X_{1,nC4}$: バルク貯槽等に充填したLPガス中における nC_4H_{10} 分 (mol比)
 $X_{1,iC4}$: バルク貯槽等に充填したLPガス中における iC_4H_{10} 分 (mol比)
 $X_{2,C3}$: バルク貯槽等の残液部分における C_3H_8 分 (mol比)
 $X_{2,nC4}$: バルク貯槽等の残液部分における nC_4H_{10} 分 (mol比)
 $X_{2,iC4}$: バルク貯槽等の残液部分における iC_4H_{10} 分 (mol比)

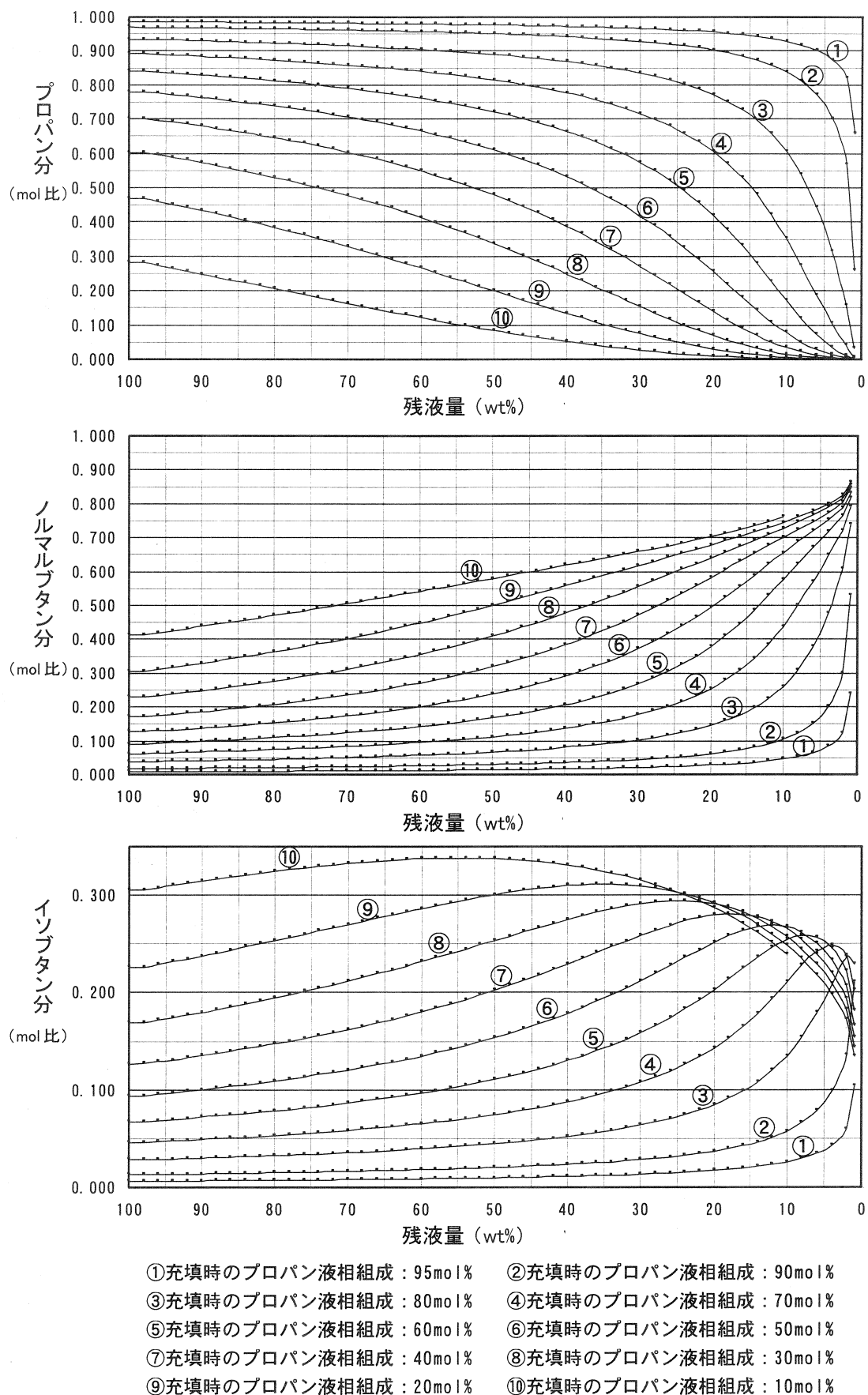
尚、 $X_{1,C3}$ 、 $X_{1,nC4}$ 及び $X_{1,iC4}$ は充填時組成(一定の値)とするが、 $X_{2,C3}$ 、 $X_{2,nC4}$ 及び $X_{2,iC4}$ は、毎回、本文(6)~(10)式で計算した値とする。



- ①充填時のプロパン液相組成：95mol%
- ②充填時のプロパン液相組成：90mol%
- ③充填時のプロパン液相組成：80mol%
- ④充填時のプロパン液相組成：70mol%
- ⑤充填時のプロパン液相組成：60mol%
- ⑥充填時のプロパン液相組成：50mol%
- ⑦充填時のプロパン液相組成：40mol%
- ⑧充填時のプロパン液相組成：30mol%
- ⑨充填時のプロパン液相組成：20mol%
- ⑩充填時のプロパン液相組成：10mol%

解・図 3.1 自然気化消費に伴う液相組成変化

(注) 計算において、ノルマルブタンとイソブタンの比率は 2 : 1 とする。
 又、外気温 15℃での気液平衡条件を仮定する。



解・図 3.2 自然気化消費に伴う気相組成変化

(2)計算条件

- ①繰返し充填時残液量 30wt%, 40wt%, 50wt%, 60wt%, 70wt%, 80wt% 及び 90wt%
- ②充填時組成 C_3H_8 : 80mol%, 85mol%, 90mol% 及び 95mol%
- 但し、LPガスの組成は、プロパン-ノルマルブタン-イソブタンの三成分系とし、 nC_4H_{10} と iC_4H_{10} の比率は2:1とする。
- ③繰返し充填回数 最大100回までとする。
- (3)具体的な計算例 充填時組成が C_3H_8 分90mol%, 繰返し充填時残液量が30wt%~90wt%における具体的な計算例を解・表 3.1 ~ 解・表 3.7 に示す。

解・表 3.1 充填時 C_3H_8 分 90mol%, 繰返し充填時残液量 30wt% における混合液相組成の変化

	充填時組成 (mol比)			残液の液相組成 (mol比)			混合物の液相組成 (mol比)		
	C_3H_8	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}	C_3H_8	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}	C_3H_8	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}
1回目	0.900	0.067	0.033	0.889	0.075	0.037	0.897	0.069	0.034
2回目	0.900	0.067	0.033	0.885	0.077	0.038	0.896	0.070	0.035
3回目	0.900	0.067	0.033	0.884	0.078	0.038	0.896	0.070	0.035
4回目	0.900	0.067	0.033	0.883	0.079	0.038	0.895	0.070	0.035
5回目	0.900	0.067	0.033	0.883	0.079	0.038	0.895	0.070	0.035

解・表 3.2 充填時 C_3H_8 分 90mol%, 繰返し充填時残液量 40wt% における混合液相組成の変化

	充填時組成 (mol比)			残液の液相組成 (mol比)			混合物の液相組成 (mol比)		
	C_3H_8	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}	C_3H_8	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}	C_3H_8	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}
1回目	0.900	0.067	0.033	0.891	0.073	0.036	0.897	0.069	0.034
2回目	0.900	0.067	0.033	0.888	0.075	0.037	0.896	0.070	0.035
3回目	0.900	0.067	0.033	0.886	0.076	0.037	0.895	0.071	0.035
4回目	0.900	0.067	0.033	0.886	0.077	0.038	0.895	0.071	0.035
5回目	0.900	0.067	0.033	0.885	0.077	0.038	0.895	0.071	0.035

解・表 3.3 充填時 C_3H_8 分 90mol%, 繰返し充填時残液量 50wt% における混合液相組成の変化

	充填時組成 (mol比)			残液の液相組成 (mol比)			混合物の液相組成 (mol比)		
	C_3H_8	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}	C_3H_8	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}	C_3H_8	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}
1回目	0.900	0.067	0.033	0.893	0.072	0.035	0.897	0.069	0.034
2回目	0.900	0.067	0.033	0.890	0.074	0.036	0.895	0.070	0.035
3回目	0.900	0.067	0.033	0.888	0.075	0.037	0.895	0.071	0.035
4回目	0.900	0.067	0.033	0.887	0.076	0.037	0.894	0.072	0.035
5回目	0.900	0.067	0.033	0.886	0.077	0.037	0.894	0.072	0.035
6回目	0.900	0.067	0.033	0.886	0.077	0.037	0.894	0.072	0.035
7回目	0.900	0.067	0.033	0.886	0.077	0.038	0.894	0.072	0.035
8回目	0.900	0.067	0.033	0.885	0.077	0.038	0.894	0.072	0.035

解・表 3.4 充填時 C_3H_8 分 90mol%, 繰返し充填時残液量 60wt% における混合液相組成の変化

	充填時組成 (mol比)			残液の液相組成 (mol比)			混合物の液相組成 (mol比)		
	C_3H_8	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}	C_3H_8	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}	C_3H_8	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}
1回目	0.900	0.067	0.033	0.894	0.071	0.035	0.897	0.069	0.034
2回目	0.900	0.067	0.033	0.891	0.073	0.036	0.895	0.071	0.035
3回目	0.900	0.067	0.033	0.888	0.075	0.037	0.894	0.072	0.035
4回目	0.900	0.067	0.033	0.887	0.076	0.037	0.893	0.072	0.036
5回目	0.900	0.067	0.033	0.886	0.077	0.038	0.893	0.073	0.036
6回目	0.900	0.067	0.033	0.885	0.077	0.038	0.893	0.073	0.036
7回目	0.900	0.067	0.033	0.885	0.077	0.038	0.893	0.073	0.036
8回目	0.900	0.067	0.033	0.885	0.077	0.038	0.892	0.073	0.036
9回目	0.900	0.067	0.033	0.885	0.078	0.038	0.892	0.073	0.036
10回目	0.900	0.067	0.033	0.885	0.078	0.038	0.892	0.073	0.036

解・表 3.5 充填時 C₃H₈ 分 90mol%, 繰返し充填時残液量 70wt% における混合液相組成の変化

	充填時組成 (mol比)			残液の液相組成 (mol比)			混合物の液相組成 (mol比)		
	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀
1回目	0.900	0.067	0.033	0.895	0.070	0.035	0.897	0.069	0.034
2回目	0.900	0.067	0.033	0.891	0.073	0.036	0.895	0.071	0.035
3回目	0.900	0.067	0.033	0.889	0.075	0.037	0.893	0.072	0.036
4回目	0.900	0.067	0.033	0.887	0.076	0.037	0.892	0.073	0.036
5回目	0.900	0.067	0.033	0.886	0.077	0.038	0.892	0.074	0.036
6回目	0.900	0.067	0.033	0.884	0.078	0.038	0.891	0.075	0.037
7回目	0.900	0.067	0.033	0.884	0.078	0.038	0.891	0.075	0.037
8回目	0.900	0.067	0.033	0.883	0.079	0.038	0.891	0.075	0.037
9回目	0.900	0.067	0.033	0.883	0.079	0.038	0.890	0.075	0.037
10回目	0.900	0.067	0.033	0.882	0.079	0.038	0.890	0.076	0.037
11回目	0.900	0.067	0.033	0.882	0.079	0.038	0.890	0.076	0.037
12回目	0.900	0.067	0.033	0.882	0.079	0.038	0.890	0.076	0.037
13回目	0.900	0.067	0.033	0.882	0.079	0.039	0.890	0.076	0.037
14回目	0.900	0.067	0.033	0.882	0.080	0.039	0.890	0.076	0.037
15回目	0.900	0.067	0.033	0.882	0.080	0.039	0.890	0.076	0.037

解・表 3.6 充填時 C₃H₈ 分 90mol%, 繰返し充填時残液量 80wt% における混合液相組成の変化

	充填時組成 (mol比)			残液の液相組成 (mol比)			混合物の液相組成 (mol比)		
	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀
1回目	0.900	0.067	0.033	0.896	0.070	0.035	0.897	0.069	0.034
2回目	0.900	0.067	0.033	0.892	0.072	0.036	0.894	0.071	0.035
3回目	0.900	0.067	0.033	0.889	0.074	0.036	0.893	0.073	0.036
4回目	0.900	0.067	0.033	0.887	0.076	0.037	0.891	0.074	0.037
5回目	0.900	0.067	0.033	0.885	0.078	0.038	0.890	0.076	0.037
6回目	0.900	0.067	0.033	0.883	0.079	0.038	0.889	0.077	0.037
7回目	0.900	0.067	0.033	0.881	0.080	0.039	0.888	0.077	0.038
8回目	0.900	0.067	0.033	0.880	0.081	0.039	0.888	0.078	0.038
9回目	0.900	0.067	0.033	0.879	0.081	0.039	0.887	0.079	0.038
10回目	0.900	0.067	0.033	0.878	0.082	0.040	0.887	0.079	0.038
11回目	0.900	0.067	0.033	0.878	0.083	0.040	0.886	0.080	0.039
12回目	0.900	0.067	0.033	0.877	0.083	0.040	0.886	0.080	0.039
13回目	0.900	0.067	0.033	0.877	0.083	0.040	0.886	0.080	0.039
14回目	0.900	0.067	0.033	0.876	0.084	0.040	0.885	0.081	0.039
15回目	0.900	0.067	0.033	0.876	0.084	0.040	0.885	0.081	0.039
16回目	0.900	0.067	0.033	0.876	0.084	0.040	0.885	0.081	0.039
17回目	0.900	0.067	0.033	0.876	0.084	0.040	0.885	0.081	0.039
18回目	0.900	0.067	0.033	0.875	0.084	0.040	0.885	0.081	0.039
19回目	0.900	0.067	0.033	0.875	0.084	0.040	0.885	0.081	0.039
20回目	0.900	0.067	0.033	0.875	0.085	0.040	0.885	0.081	0.039

解・表 3.7 充填時 C₃H₈ 分 90mol%, 繰返し充填時残液量 90wt% における混合液相組成の変化

	充填時組成 (mol比)			残液の液相組成 (mol比)			混合物の液相組成 (mol比)		
	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀
1回目	0.900	0.067	0.033	0.896	0.069	0.034	0.897	0.069	0.034
2回目	0.900	0.067	0.033	0.893	0.072	0.035	0.894	0.071	0.035
3回目	0.900	0.067	0.033	0.889	0.074	0.036	0.892	0.074	0.036
4回目	0.900	0.067	0.033	0.886	0.076	0.037	0.890	0.076	0.037
5回目	0.900	0.067	0.033	0.883	0.079	0.039	0.888	0.078	0.038
6回目	0.900	0.067	0.033	0.881	0.080	0.039	0.886	0.079	0.039
7回目	0.900	0.067	0.033	0.878	0.082	0.040	0.885	0.081	0.039
8回目	0.900	0.067	0.033	0.876	0.084	0.040	0.883	0.083	0.040

<解・表 3.7 の続き (途中の計算省略) >

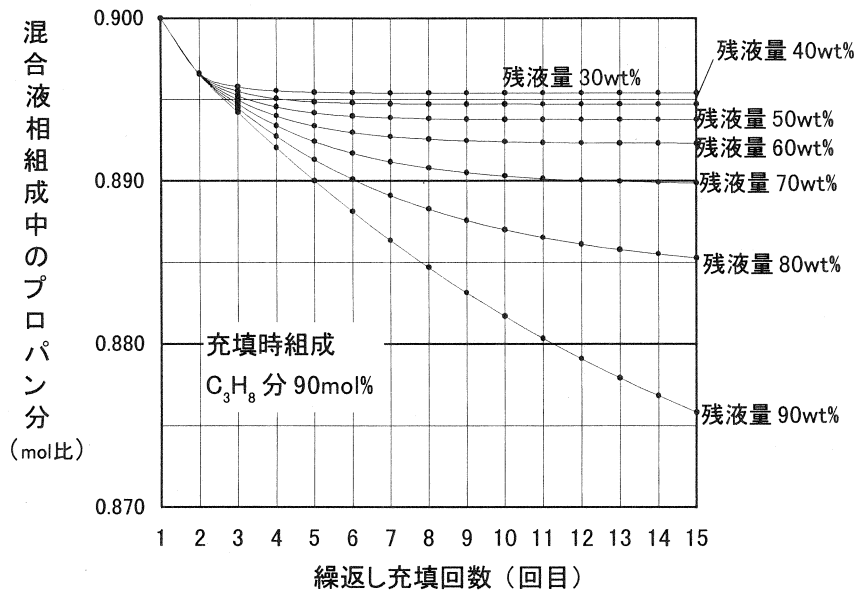
	充填時組成 (mol比)			残液の液相組成 (mol比)			混合物の液相組成 (mol比)		
	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀
75 回目	0.900	0.067	0.033	0.845	0.107	0.048	0.862	0.105	0.048
76 回目	0.900	0.067	0.033	0.845	0.107	0.048	0.862	0.105	0.048
77 回目	0.900	0.067	0.033	0.844	0.107	0.048	0.862	0.105	0.048
78 回目	0.900	0.067	0.033	0.844	0.107	0.048	0.862	0.105	0.048
79 回目	0.900	0.067	0.033	0.844	0.107	0.048	0.862	0.105	0.048
80 回目	0.900	0.067	0.033	0.844	0.107	0.048	0.862	0.105	0.048

2. 混合液相組成の収斂値

(1) 繰返し充填時残液量と混合組成

解・表 3.1 ~ 解・表 3.7 から、混合液相組成中

の C₃H₈ 濃度変化に着目して、その変化状況を充填時組成 C₃H₈ 分 90mol% の場合について図示すると解・図 3.3 の通りになる。解・図 3.3 から、繰返し充填を行う場合の残液量が多い程、混合液相組成における C₃H₈ 濃度低下の大きいことが分かる。

解・図 3.3 混合液相組成中の C₃H₈ 濃度変化

(2) 混合液相組成の収斂値

繰返し充填後における混合液相組成 (C₃H₈ 分) の収斂値

及びを充填時組成からの差異を解・表 3.8 及び解・表 3.9 に示す。

尚、解・表 3.8 及び解・表 3.9 の残液量とは、毎回繰返し充填を行う時の残液量である。

解・表 3.8 繰返し充填における混合液相組成 (C₃H₈ 分) の収斂値

充填時組成 (mol%)	残液量 (wt%)	混合液相組成 (C ₃ H ₈ 分) の収斂値 (mol%)						
		90	80	70	60	50	40	30
95		93.1	94.3	94.5	94.6	94.7	94.7	94.8
90		86.2	88.5	89.0	89.2	89.4	89.5	89.5
85		79.4	82.8	83.5	83.9	84.1	84.2	84.3
80		72.8	77.1	78.0	78.5	78.8	79.0	79.1

解・表 3.9 繰返し充填における充填時組成 (C₃H₈ 分) からの差異

充填時組成 (mol%)	残液量 (wt%)	充填時組成 (C ₃ H ₈ 分) からの差異 (mol%)						
		90	80	70	60	50	40	30
95		1.9	0.7	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2
90		3.8	1.5	1.0	0.8	0.6	0.5	0.5
85		5.6	2.2	1.5	1.1	0.9	0.8	0.7
80		7.2	2.9	2.0	1.5	1.2	1.0	0.9