

K202

高温高压水 + *p*-xylene 系の気液・液液平衡の測定ならびに相関

(東工大院理工) (正) 下山裕介*・東郷昌輝・

(正) 伊東章・(産総研ナノテク)(正) 古屋武

1. 緒言 水の臨界温度 (374.1 °C) 付近における高温高压水+炭化水素系は、低圧域に気液・高圧域に液液平衡を有する複雑な相挙動を示す。さらに炭化水素の種類により、van Konynenburg と Scott [1]の分類である Type II, III に分けられる [2]。

高温高压水による重質油改質プロセスでは、多成分の炭化水素が含まれる。そのため、プロセスの実用化においては、相挙動の Type の異なる炭化水素混合物に関する相挙動の知見が重要となる。

本研究では、上記の炭化水素混合物に関する相挙動の解明の第一段階として、高温高压水 + 炭化水素系の相平衡測定を目的とした、流通法に基づく装置を作製した。本測定装置により、Type III に属する *p*-xylene 系について、気液・液液平衡の測定を行った。さらに、指数型混合則 [3]を適用した Peng - Robinson 状態方程式 [4]を用い、得られた相平衡データの相関を行った。

2. 測定 本研究では、流通法に基づく高温高压相平衡の測定装置を作製した。本装置は、水・炭化水素供給部、混合部、平衡セル (分離部)、サンプル回収部から構成される。水・炭化水素は別々の供給ラインより供給され、予熱コイルで構成される混合部へ導入され、平衡セルにおいて相分離が生じる。平衡セルより流出した上相・下相のサンプルを回収し、ガスクロマトグラフによる分析し、平衡組成が決定される。

Fig. 1 に 310, 320 °C における気液平衡, 310 – 330 °C における液液平衡の測定結果を示す。高圧域での液液平衡では、310 °C における測定結果が文献値 [5]と良好な一致を示している。よって、本測定装置ならびに操作手順の健全性が確認された。また、温度上昇に伴い、二液相領域が小さくなることが確認される。低圧域で形成される気液平衡では、温度が上昇するに伴い、液相線はほとんど変化しないが、気相線が *p*-xylene リッチ側に存在している。

3. 相関 次式に示す Peng - Robinson Stryjek Vera [4]を用いて、相平衡データの相関を行った。

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (1) \quad a = \frac{0.457235\alpha(T)R^2T_c^2}{p_c} \quad (2)$$

$$b = \frac{0.077796RT_c}{p_c} \quad (3) \quad \alpha(T) = [1 + \kappa(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (4)$$

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1(1 + T_r^{0.5})(0.7 - T_r) \quad (5)$$

$$\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (6)$$

ここで、 p は圧力、 T は温度、 v はモル体積、 R は気体定数

である。また、 a, b はそれぞれエネルギー、サイズパラメータであり、 ω は偏心因子を表している。エネルギー・サイズパラメータの混合則には、それぞれ次式に示す指数型 [3]・簡易型混合則を適用した。

$$a = \sum_i \sum_j x_i^{\beta_{ij}} x_j^{\beta_{ji}} a_{ij} \quad (7) \quad b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (8)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j} \quad (9) \quad b_{ij} = (1 - l_{ij})(b_i + b_j)/2 \quad (10)$$

異種分子間相互作用パラメータ $k_{ij}, m_{ij}, \beta_{ij}$ は、本研究で得られた相平衡データより決定した。本研究では、異種分子間相互作用パラメータは温度に依存せず一定の値を用いた。

Fig. 1 に 310, 320 °C における気液平衡, 310 – 330 °C における液液平衡の相関結果を示す。高圧域での液液平衡では、310 – 330 °C において測定データを再現している。低圧域での気液平衡では、10 MPa 付近において、実測データの誤差が大きくなることが確認された。

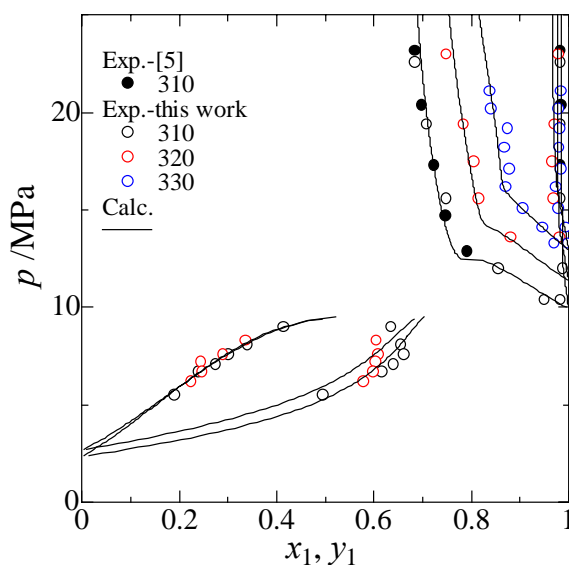


Fig. 1 Phase equilibria for water (1) + *p*-xylene (2) system at 310 – 330 °C

参考文献 [1] van konynenburg, P.H., Scott, R.L., Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A 298 (1980) 495 – 540. [2] Brunner, E. et al., Fluid Phase Equilibria 39 (2006) 160 – 173. [3] Higashi, H. et al., J. Chem. Eng. Japan 27 (1994) 677 – 679. [4] Stryjek, R., Vera, J. H., Can. J. Chem. Eng. 64 (1986) 323 – 333. [5] Haruki, H. et al., J. Chem. Eng. Data 46 (2001) 950 – 953.

* TEL & FAX ; 03-5734-3287

E-mail; yshimo@chemeng.titech.ac.jp