

## K203

超臨界水重質油改質プロセスにおける  
水+重質油系相平衡予測法の開発

(東北大院工)○(学)寺谷彰悟, (正)大田昌樹, (正)渡邊賢, (正)佐藤善之, (正)猪股宏

【緒言】超臨界水による重質油改質プロセスは、熱分解と比較してコーク生成量の低減が可能なプロセスとして、注目が集まっている。本プロセスの設計には、水+重質油系相平衡に関する知見が必須であるが、高温での測定の高難しさから知見は僅少である。当研究室では、状態式を用いた相平衡の予測を目指しているが、対象系は非理想性が極めて大きいため、論理的アプローチは困難である。そこで本研究では、汎用性が高く、パラメータ数の少ない Peng-Robinson 状態式(PR 式)<sup>1)</sup>を用いて、限定された高温高压下の水+炭化水素系相平衡データに基づいた外挿を考えている。その鍵となるのは、異種分子間パラメータ( $k_{ij}$ )の推定であり、本報告では、 $k_{ij}$ の相関と推定の可能性を検討した結果を報告する。

【計算方法】式(1)に示す PR 式を用いて既往の水+重質炭化水素 2 成分系気液平衡データについて相関を行い、各系について  $k_{ij}$  の算出を行った。重質油が高沸点化合物および芳香族化合物を多量に含有することから、2 成分系気液平衡データとして water + decane, dodecane, squalane, tetralin, 1-methylnaphthalene 系を用いた。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \dots (1)$$

【結果と考察】図 1 に water + 1-methylnaphthalene 系気液平衡の PR 式による相関結果を  $k_{ij}$  の値および AAD (Average Absolute Deviation) 値とともに示す。図より、PR 式による計算結果は実験値を良好に再現した。図 2 に各系から得られた  $k_{ij}$  の温度依存性を示す。 $k_{ij}$  の値は 0.2~0.6 と大きな値をとっており、水と炭化水素化合物の親和性が極めて低いことが確認できた。また、 $k_{ij}$  は温度上昇に対して増大する傾向が観察され、この傾向は式(2)により相関可能であった。

$$k_{ij} = a_T + \frac{b_T}{T} \dots (2)$$

次に、 $k_{ij}$  の推定という観点からは式(2)中のパラメータ  $a_T$  および  $b_T$  を物質定数から算出したい。本研究では、水と炭化水素化合物の臨界温度( $T_c$ )の比( $T_{cr} = T_{c,hc} / T_{c,w}$ )に対してプロットした。その結果を図 3 に示す。図より、 $T_{cr}$  の上昇、すなわち炭化水素化合物と水の沸点差の拡大とともに、各系とも、 $a_T$  は減少し、 $b_T$  は増加する傾向が確認された。さらにこれらはともに一定値に漸近するような傾向を示していた。この傾向に基づき、 $a_T$ ,  $b_T$  の物質種依存性を式(3)のように定式化した。

$$a_T (\text{あるいは } b_T) = m T_{cr}^n \dots (3)$$

図より、式(3)を用いて相関した結果、 $a_T$  については AAD で 17.7%,  $b_T$  については 20.7% で相関することが可

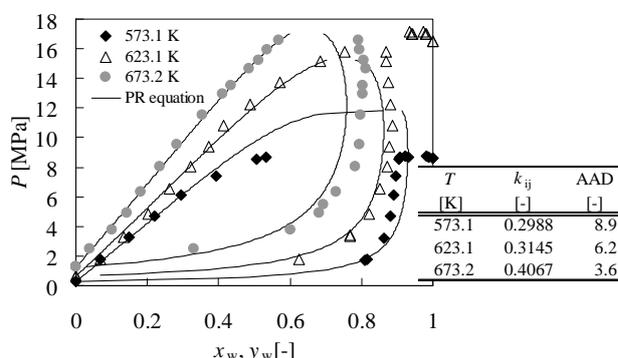


Fig. 1 Correlation of the vapor-liquid equilibria for water + 1-methylnaphthalene mixtures by PR equation

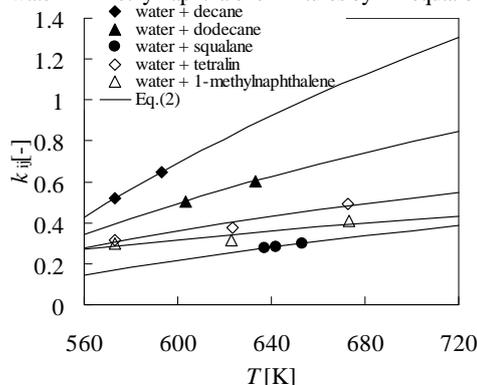


Fig. 2 Temperature dependence of  $k_{ij}$  (The symbols represent the literature data)

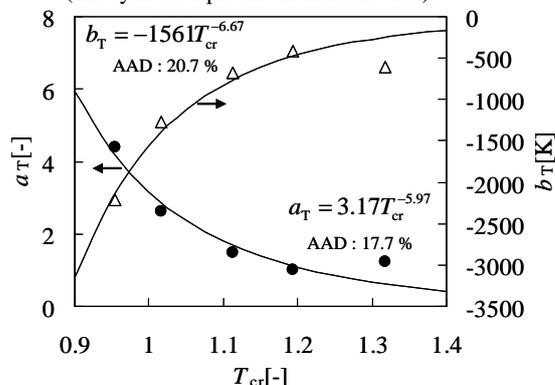


Fig. 3  $a_T$  and  $b_T$  as a function of  $T_{cr}$

能であった。この結果から、式(2)および式(3)に基づいて  $k_{ij}$  の推算が可能であると考えられる。現在、これらの推算と物性値推算法を組み合わせ、重質油の分析によって得られたデータからの相平衡予測法を検討している。

【謝辞】本研究は、経済産業省の補助金により、(財)石油産業活性化センターが実施している技術開発事業の一環として行われた。

【Reference】1) D. Peng and D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64 (1976).

【記号】 $P$ : 圧力[Pa],  $R$ : 気体定数[J/(K·mol)],  $T$ : 温度[K],  $v$ : モル体積[m<sup>3</sup>/mol],  $a$ [Pa·m<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>],  $b$ [m<sup>3</sup>/mol]: van der Waals 定数,  $k_{ij}$ : 異種分子間パラメータ[-], (添え字)r: ratio, hc: hydrocarbon, w: water

\*Tel: 022-795-7282 E-mail: inomata@scf.che.tohoku.ac.jp