

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                                |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | 亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素系の相挙動に関する研究                                                                                                                                                                     |
| Title(English)    |                                                                                                                                                                                                |
| 著者(和文)            | 東郷昌輝                                                                                                                                                                                           |
| Author(English)   | Masaki Togo                                                                                                                                                                                    |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第9445号,<br>授与年月日:2014年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:下山 裕介,太田口 和久,益子 正文,伊東 章,関口 秀俊,瀧野 哲郎                                                                   |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第9445号,<br>Conferred date:2014/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                           |
| Type(English)     | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                                |

理工学研究科 化学工学専攻

# 亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素系の 相挙動に関する研究

博士論文

指導教員： 下山 裕介 准教授

東郷昌輝

## 目次

|       |                                |    |
|-------|--------------------------------|----|
| 第 1 章 | 緒言 .....                       | 3  |
| 1.1   | 研究背景 .....                     | 3  |
| 1.2   | 既往の研究 .....                    | 6  |
| 1.3   | 研究目的 .....                     | 20 |
| 1.4   | 論文の構成 .....                    | 20 |
| 第 2 章 | 高温高压相平衡測定装置の開発 .....           | 21 |
| 2.1   | 目的 .....                       | 21 |
| 2.2   | 方法 .....                       | 21 |
| 2.2.1 | 測定試料 .....                     | 21 |
| 2.2.2 | 測定装置概要 .....                   | 21 |
| 2.2.3 | 測定装置詳細 .....                   | 23 |
| 2.2.4 | 測定方法 .....                     | 26 |
| 2.3   | 結果および考察 .....                  | 29 |
| 2.3.1 | スラグ形成の観察 .....                 | 29 |
| 2.3.2 | 高温高压相平衡測定 .....                | 29 |
| 2.4   | 結言 .....                       | 43 |
| 第 3 章 | 亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素混合系の相平衡測定 ..... | 44 |
| 3.1   | 目的 .....                       | 44 |
| 3.2   | 方法 .....                       | 44 |
| 3.2.1 | 測定試料 .....                     | 44 |
| 3.2.2 | 測定方法 .....                     | 44 |
| 3.3   | 結果および考察 .....                  | 47 |
| 3.3.1 | 相平衡測定 .....                    | 47 |
| 3.3.2 | 液相組成測定 .....                   | 51 |
| 3.4   | 結言 .....                       | 51 |
| 第 4 章 | 亜臨界水＋重質炭化水素混合系の液液相転移圧力測定 ..... | 60 |
| 4.1   | 目的 .....                       | 60 |
| 4.2   | 方法 .....                       | 60 |
| 4.2.1 | 試料 .....                       | 60 |
| 4.2.2 | 装置 .....                       | 60 |
| 4.2.3 | 測定方法 .....                     | 60 |
| 4.3   | 結果および考察 .....                  | 63 |
| 4.4   | 結言 .....                       | 75 |

|       |                                                  |     |
|-------|--------------------------------------------------|-----|
| 第 5 章 | 水-芳香族炭化水素分子による OH/ $\pi$ 水素結合を考慮した理論モデルの構築 ..... | 77  |
| 5.1   | 目的 .....                                         | 77  |
| 5.2   | 方法 .....                                         | 79  |
| 5.2.1 | 分子パラメータ .....                                    | 79  |
| 5.2.2 | 異種分子間パラメータ .....                                 | 84  |
| 5.3   | 結果および考察 .....                                    | 88  |
| 5.3.1 | 分子パラメータ .....                                    | 88  |
| 5.3.2 | 異種分子間パラメータ .....                                 | 91  |
| 5.4   | 結言 .....                                         | 91  |
| 第 6 章 | 亜臨界・超臨界水+重質炭化水素混合系の相平衡の計算 .....                  | 99  |
| 6.1   | 目的 .....                                         | 99  |
| 6.2   | 方法 .....                                         | 100 |
| 6.2.1 | 相平衡計算 .....                                      | 100 |
| 6.3   | 結果および考察 .....                                    | 103 |
| 6.3.1 | 相平衡計算 .....                                      | 103 |
| 6.4   | 結言 .....                                         | 107 |
| 第 7 章 | 結言 .....                                         | 114 |
| 使用記号  | .....                                            | 118 |
| 参考文献  | .....                                            | 120 |
| 謝辞    | .....                                            | 125 |

# 第1章 緒言

## 1.1 研究背景

石油は現代社会が消費する最も重要な資源である。International Energy Agency の World Energy Outlook 2010 によると、2035 年においても化石燃料が引き続き主要なエネルギー源であり続けると予測されている[1]。その中でも石油が 1 次エネルギーで最大のエネルギーであり続け、また、世界のエネルギー需要は、中国・インドに加えて中東諸国での需要増により 2035 年まで増加し続けると考えられている。石油需要も着実に増加し続けるため、その増分は天然ガス液(NGL)と非在来型石油によって補う必要がある。非在来型石油とは、従来からの石油資源以外から生産される資源の総称であり、カナダのオイルサンド、ベネズエラの超重質油が主に挙げられる。その他に石炭液化(CTL)、ガス液化(GTL)、オイルシェール等も挙げられる。非在来型石油資源は在来型石油資源の数倍存在すると考えられているが、その利用を進めるためには、環境面の影響を軽減するコストなど、経済的・環境的な事項が重要となる。カナダのオイルサンドの場合、採掘から消費まで見た CO<sub>2</sub> 排出量は、在来型原油より通常 5 – 15 % 多く、非在来型石油生産からの排出を削減するには、生産プロセスの効率化が重要となる。

オイルサンドとは、流動性のない高粘度のタール状原油を含む砂岩層であり、そこに含まれるオイルサンド油はビチューメンや超重質油と呼ばれる。オイルサンドからビチューメンを回収する方法は、大別して、露天掘り採掘法と、地層内回収法の 2 つがある[2]。露天掘り採掘法は、砂ごと採取して熱湯を注ぎ加温してビチューメンを流動化させ、砂や水と重力分離する方法で、オイルサンドの存在深度が浅い場合にのみ経済性がある。地層内回収法は、地下でビチューメンの粘性を下げ、流動化させて坑井にて回収することであり、水蒸気圧入法、水蒸気の代わりに有機溶剤を圧入する方法、あるいは火攻法などがある。このうち、現時点で商業生産を可能としている水蒸気圧入法には Cycle Steam Stimulation (CSS)法と Steam Assisted Gravity Drainage (SAGD)法の 2 つがある。CSS 法とは、同一の坑井にて水蒸気圧入、密閉、ビチューメン回収を 1 サイクルとして、数カ月単位でこのサイクルを繰り返し、ビチューメンを生産する方法である。SAGD 法は、深度の異なる 2 本の並行した水平井をオイルサンド層に掘削し、片方の井戸から連続的にスチームを入れながら、もう片方の井戸から連続的に油を生産するという回収方法である。回収されたビチューメンは流動性がないため、そのままではパイプラインにて輸送できない。よって、生産現場に隣接する改質プラントにて通常原油と同程度の品質の合成油に精製するか、ビチューメンに希釈剤(コンデンセートや合成油)を 30 %程度混ぜた後にパイプライン輸送することになる。SAGD 法により回収されたビチューメンの分析結果を Table 1.1 に示す。

Table 1.1      Result of analysis for bitumen production in the steam associated gravity drainage (SAGD) method

|                                         |        |
|-----------------------------------------|--------|
| specific gravity (15/15 °C)             | 1.0084 |
| kinematic viscosity (m <sup>2</sup> /s) | 0.0205 |
| Sulfur (wt. %)                          | 4.55   |
| Nitrogen (ppm)                          | 3600   |
| Iron (ppm)                              | 1      |
| Nickel (ppm)                            | 75     |
| Silicon (ppm)                           | 3      |
| Sodium (ppm)                            | 62     |
| Vanadium (ppm)                          | 200    |

一般的な石油精製プロセスでは、重質原油をナフサ、灯油、軽油などの流出油留分と、残油留分に分け、各留分ごとに水素化プロセスを行う。重質原油の改質技術は、水素添加型、炭素除去型、ガス化型の 3 タイプに分類できる[3]。水素添加型プロセスは、重質油中に含まれる硫黄や窒素酸化物などの不純物を水素添加によって除去したり、残油中のアスファルテン分など高炭素質分を水素添加によって分解したりする技術である。炭素除去型プロセスは、残油留分を熱分解し、アスファルテンを含む重質残渣分をコークとして除去する、あるいは重質残渣分を、溶剤を用いて除去する技術である。ガス化型プロセスは、残油を酸素により分解して、水素と一酸化炭素から成る合成ガスを得る技術である。水素添加型プロセスを用いると、重金属が多い場合に触媒反応プロセスにおける触媒劣化が起こりやすく、また、アスファルテン分が多いと高温下でコークが生成しやすくなる。炭素除去型プロセスを用いると、軽質化反応と共に、分解したアスファルテン留分が再結合してコークが生成される。そのため、原油が重質になればなるほど生成するコークが増え、液体石油製品の収率が減少してしまう。ガス化型プロセスは、酸素を使用するために、炭素除去型に比べて費用が相当高くなる。したがって、重質油を効率よく軽質化するためには、コークの生成を抑制する方法が重要となる。

そこで、重質油を軽質化する反応場として亜臨界・超臨界水を用いる方法が考えられている。亜臨界・超臨界水を用いた方法は、水の臨界点 ( $T_c = 647.10 \text{ K}$ ,  $p_c = 22.064 \text{ MPa}$ ) 前後の温度および圧力条件のプロセスである。一方、水素添加型のプロセスである水素化分解法は、 $723 \text{ K}$ ,  $10 \text{ MPa}$  前後の条件、そして炭素除去型プロセスである熱分解法は、 $773 \text{ K}$ ,  $1 \text{ MPa}$  前後の条件であり、亜臨界・超臨界水を用いる方法では、これらより低温で操作することができる。また、亜臨界・超臨界水を用いた重質油の改質では、水の存在によって相を制御でき、その結果軽質化反応が促進される可能性が示されている[4]。さらに、コークの生成が抑制される可能性が示されている[5]。以上のことから、熱分解などの既存技術による 70 %程度の分解率から 90 %以上に向上させるために、亜臨界・超臨界水を用いた重質油の改質の基礎研究が行われている。

亜臨界・超臨界水を用いた重質油の改質の実用化のためには、反応機構の解明が必須である。高温高圧水中の反応場では、均一相あるいは、水リッチ相と炭化水素リッチ相との、気液二相あるいは液液二相が共存した状態が想定される。そのため、反応機構の解明、速度評価に特に重要である各相組成の把握には、亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素系の相挙動に関する知見が必要不可欠となる。

重質油の成分数は非常に多く、すべての成分を扱うアプローチでは改質プロセスを検討することは困難である。そのため、石油系の物性計算の際には、石油を 10 – 300 程度の擬似成分の混合物とみなして化学工学的検討を行う。この際、各擬似成分の物性を沸点や密度、分子量などから求められる。石油擬似成分を設定するには、石油系混合物を回分蒸留し、得られる塔頂温度と流出率との関係を測定する。きわめて高

理論段数・高還流率で、塔内のホールドアップが十分小さい場合の蒸留曲線を true boiling point (TBP) 曲線と呼ぶ。物性計算の際には、実測された TBP データに対して、擬似成分混合物の TBP 曲線で近似できるように擬似成分の沸点と量を設定する。重質油成分については、Saturates (飽和分), Aromatics (芳香族分), Resins (レジン), Asphaltene (アスファルテン) に分割する SARA 分析という手法がとられる。このような、擬似成分の分子量や実測データを用いて物性計算を行う手法は、亜臨界・超臨界水 + 重質炭化水素系の相挙動の把握にも有効であると考えられる。

## 1.2 既往の研究

亜臨界・超臨界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ため、プロセスの実用化においては、水 + 炭化水素混合系における相挙動の知見が重要となる。

水 + 炭化水素混合系は、臨界温度付近において、非常に複雑な相挙動を示す。Brunner は、炭素数が 1 – 36 の *n*-アルカンについて、水との 2 成分系での臨界軌跡および三相平衡の軌跡を測定した[6]。結果を Fig. 1.1 に示す。また、Brunner らは、ベンゼンからピレンまでの芳香族炭化水素について、水との 2 成分系に加えて、テトラリン + デカリンについて、水との 3 成分系での臨界軌跡および三相平衡の軌跡を測定した[7]。これらの中で、水 + 炭化水素 2 成分系は、van Konynenburg と Scott による 2 成分系相挙動の分類[8]におけるタイプ II あるいは III に分けられ、タイプ III は、さらに IIIa と IIIb に分けられている。それぞれのタイプを Figs. 1.2 – 1.4 に示す。

タイプ II では、Fig. 1.2 に示したように、水および炭化水素の臨界点から派生する気液平衡の臨界軌跡が連続し、三相平衡の軌跡の終点である上部臨界終点(UCEP)から液液平衡の臨界軌跡が派生している。

タイプ III では、Figs. 1.3, 1.4 に示したように、水または炭化水素の臨界点から派生する気液平衡の臨界軌跡が UCEP に連続し、もう一方の気液平衡の臨界軌跡は液液平衡の臨界軌跡に連続する。蒸気圧の高い水の臨界点から派生する気液平衡の臨界軌跡が液液平衡の臨界軌跡に連続する場合は、タイプ IIIa、蒸気圧の低い炭化水素の臨界点から派生する気液平衡の臨界軌跡が液液平衡の臨界軌跡に連続する場合はタイプ IIIb に分類されている。

また、それぞれのタイプにおける、UCEP より下および上の温度での相挙動の変化を Figs. 1.5 – 1.8 に示す。UCEP の上下の温度において、炭化水素の種類によって相挙動が大きく変化することが確認されている。

水との 2 成分系においてタイプ II を示すテトラリンとタイプ IIIa を示すデカリンの混合系である、水 + テトラリン + デカリン系の臨界軌跡の測定により、テトラリンとデカリンの供給組成比においてテトラリンを増加させていくことで、タイプ IIIa からタイプ II へ相挙動が変化することが確認されている。この相挙動の変化を Figs. 1.9 – 1.12 に示す。

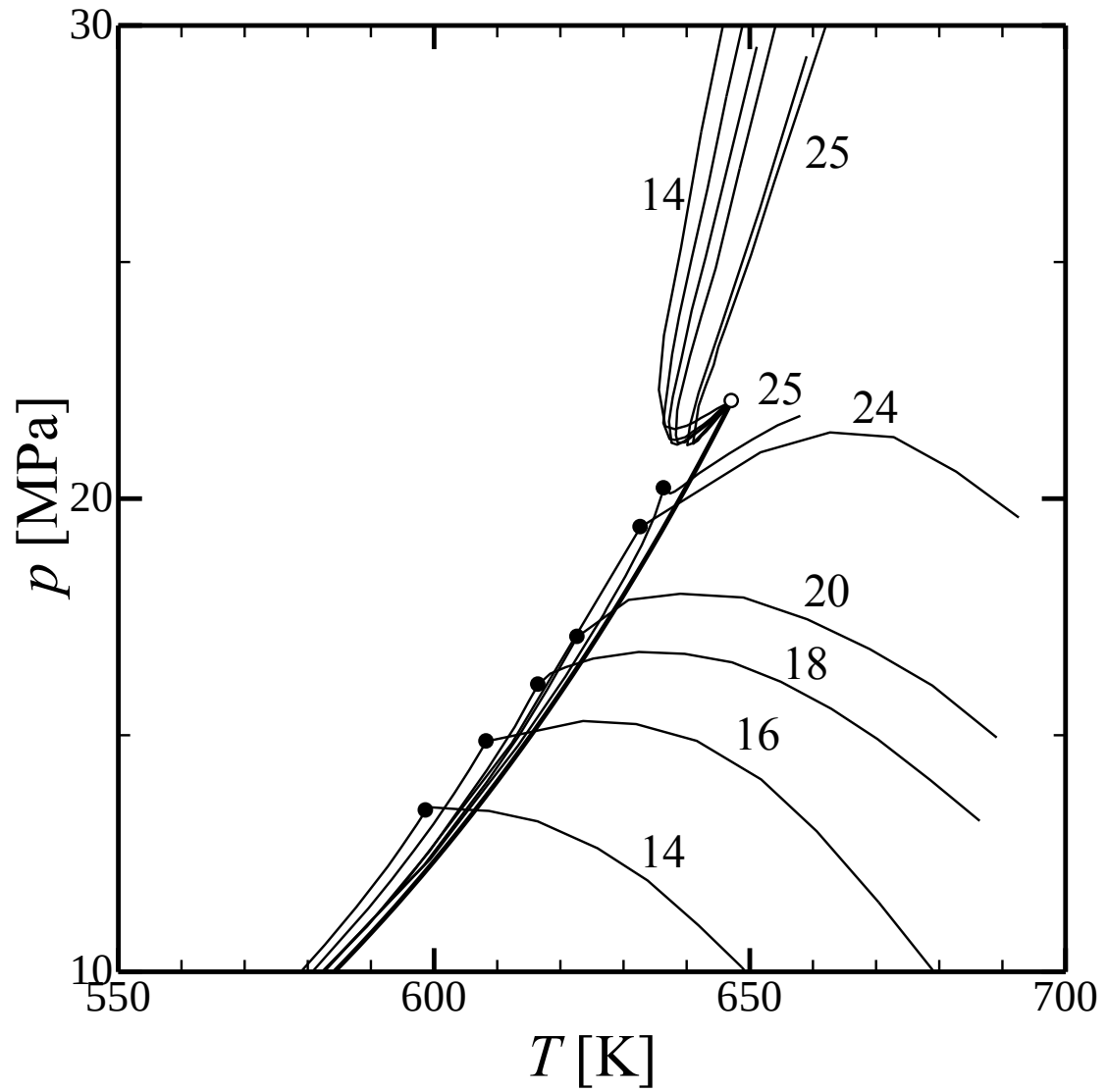


Fig. 1.1

$p - T$  projections of the vapor-liquid-liquid three-phase lines and of the two branches of the interrupted vapor-liquid critical curves of  $n$ -alkane + water with carbon numbers  $i = 14, 16, 18, 20, 24, 25$  [6]; (—), vapor-liquid-liquid three phase line and vapor-liquid critical curve; (—), vapor pressure of water; (○), critical point of water; (●), upper critical end point.

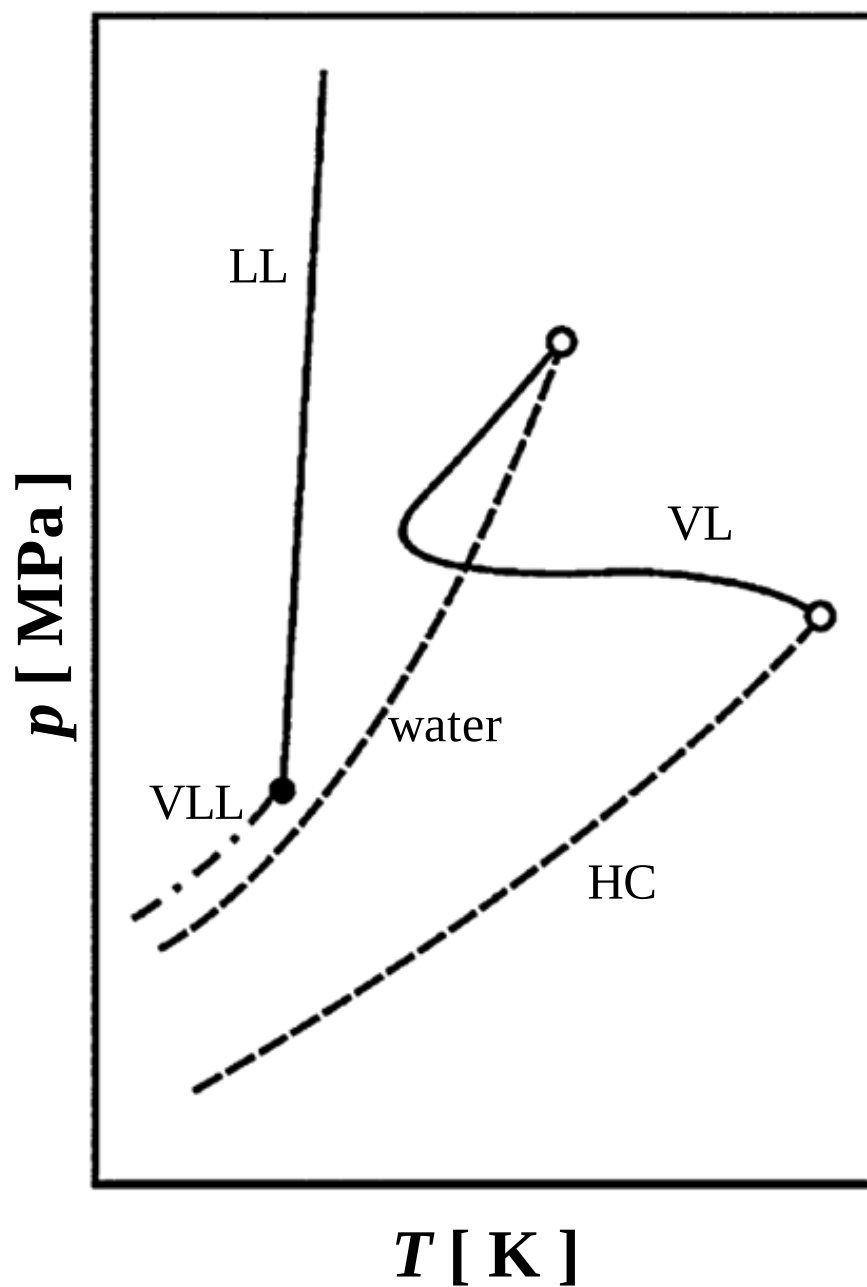


Fig. 1.2

Type II pressure – temperature ( $p - T$ ) projection for binary hydrocarbon (HC) +water system [7]; (-·-), vapor-liquid-liquid three phase line; (—), vapor-liquid and liquid-liquid critical curve; (---), vapor pressure; (○), critical point; (●), upper critical end point.

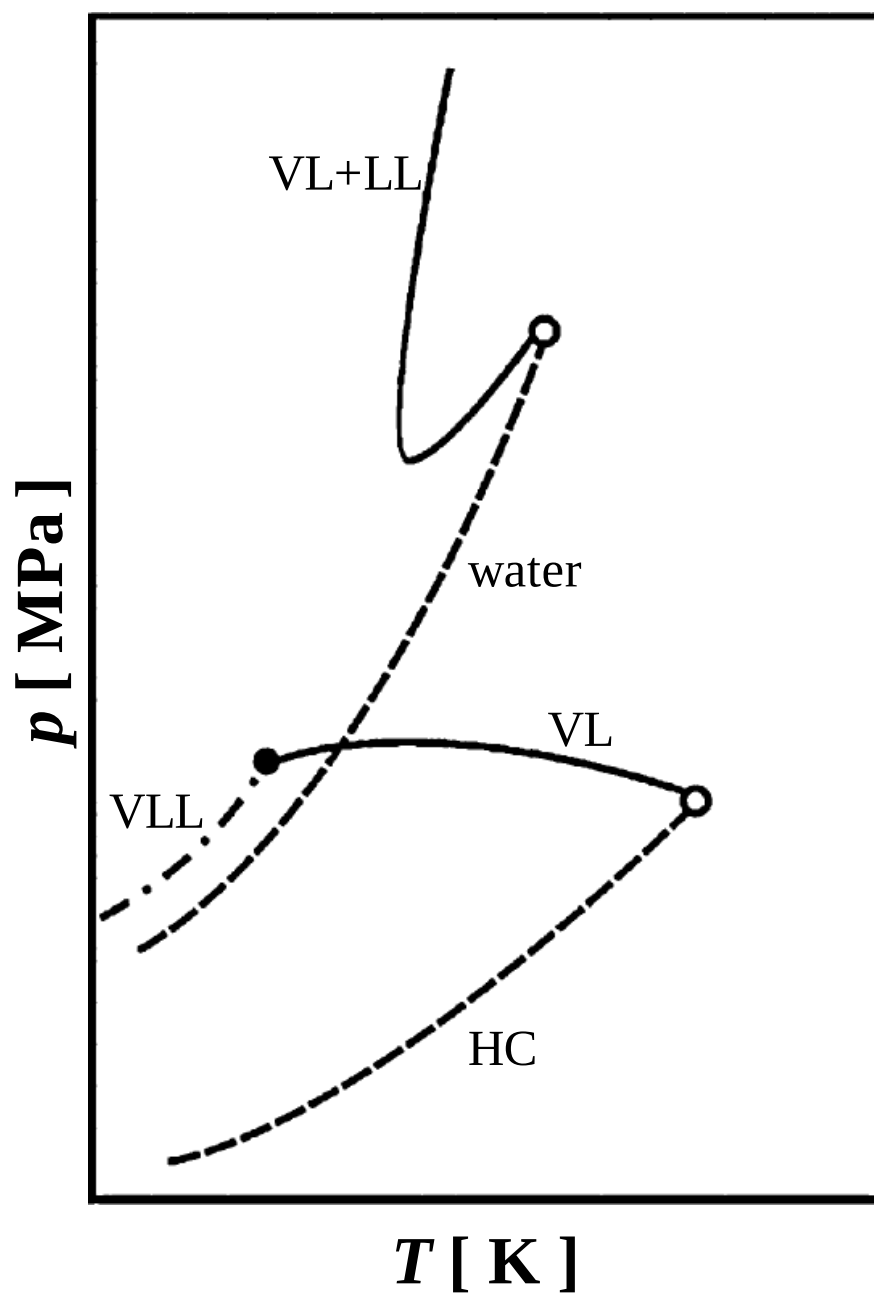


Fig. 1.3

Type IIIa pressure – temperature ( $p$  –  $T$ ) projection for binary hydrocarbon (HC) +water system [7]; (-·-), vapor-liquid-liquid three phase line; (—), vapor-liquid and liquid-liquid critical curve; (---), vapor pressure; (○), critical point; (●), upper critical end point.



Type IIIb pressure – temperature ( $p - T$ ) projection for binary hydrocarbon (HC) +water system [7]; (---), vapor-liquid-liquid three phase line; (—), vapor-liquid and liquid-liquid critical curve; (---), vapor pressure; ( $\circ$ ), critical point; ( $\bullet$ ), upper critical end point.

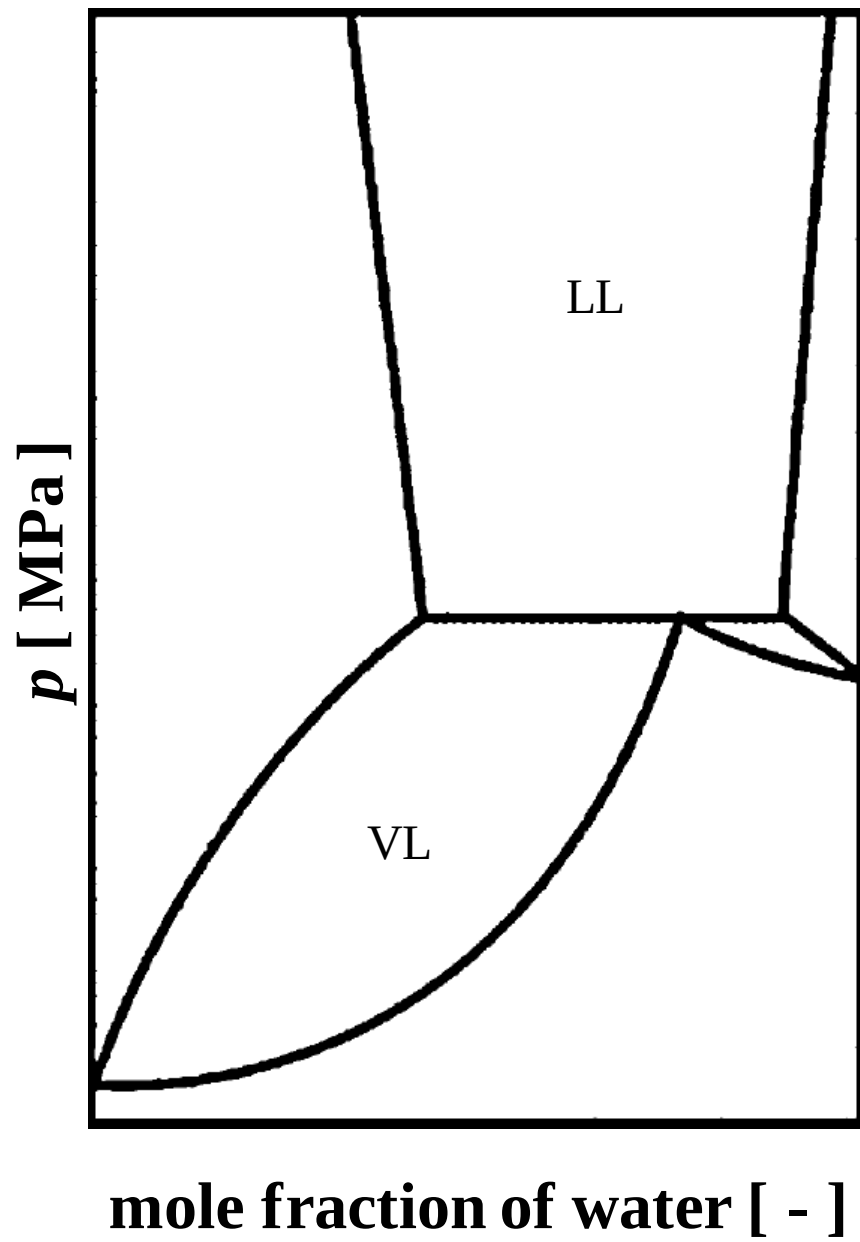


Fig. 1.5

Simplified pressure vs. composition diagram for types II and III systems below their UCEPs [7]

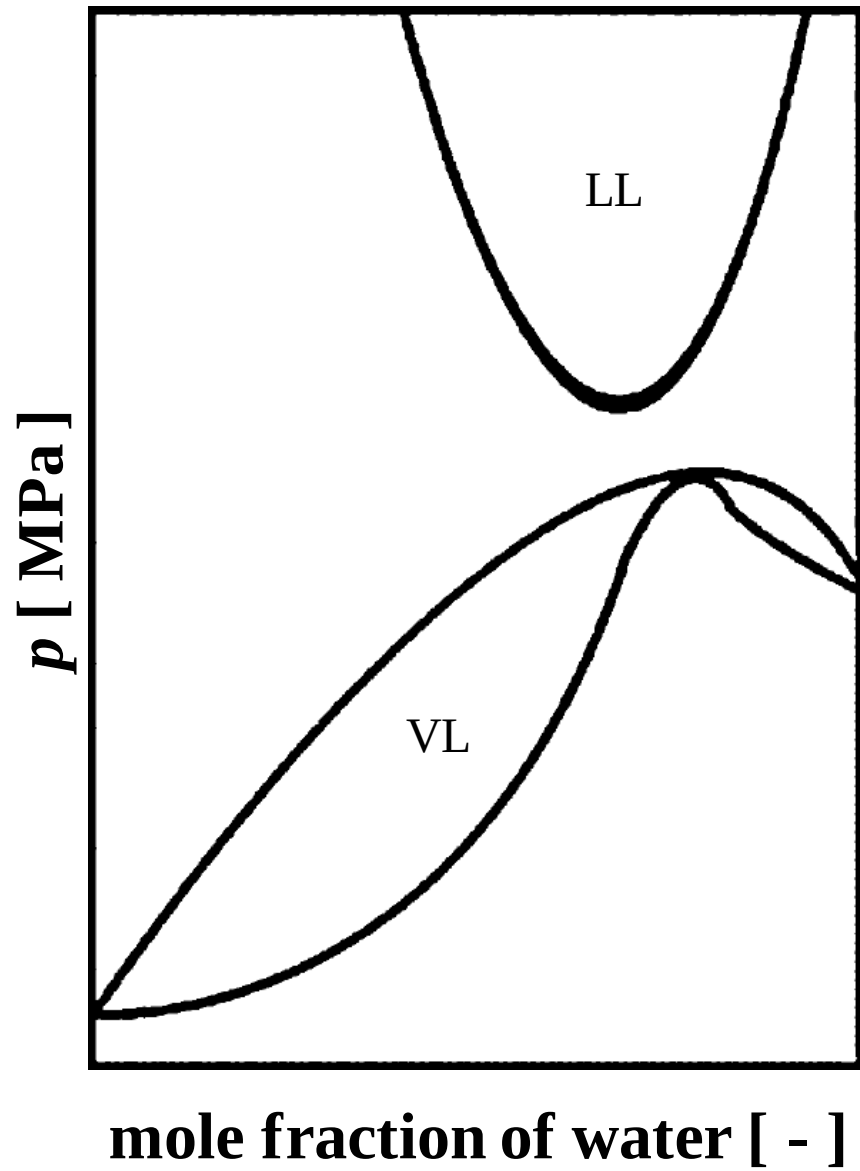


Fig. 1.6 Simplified pressure vs. composition diagram for type IIIa system above their UCEP [7]

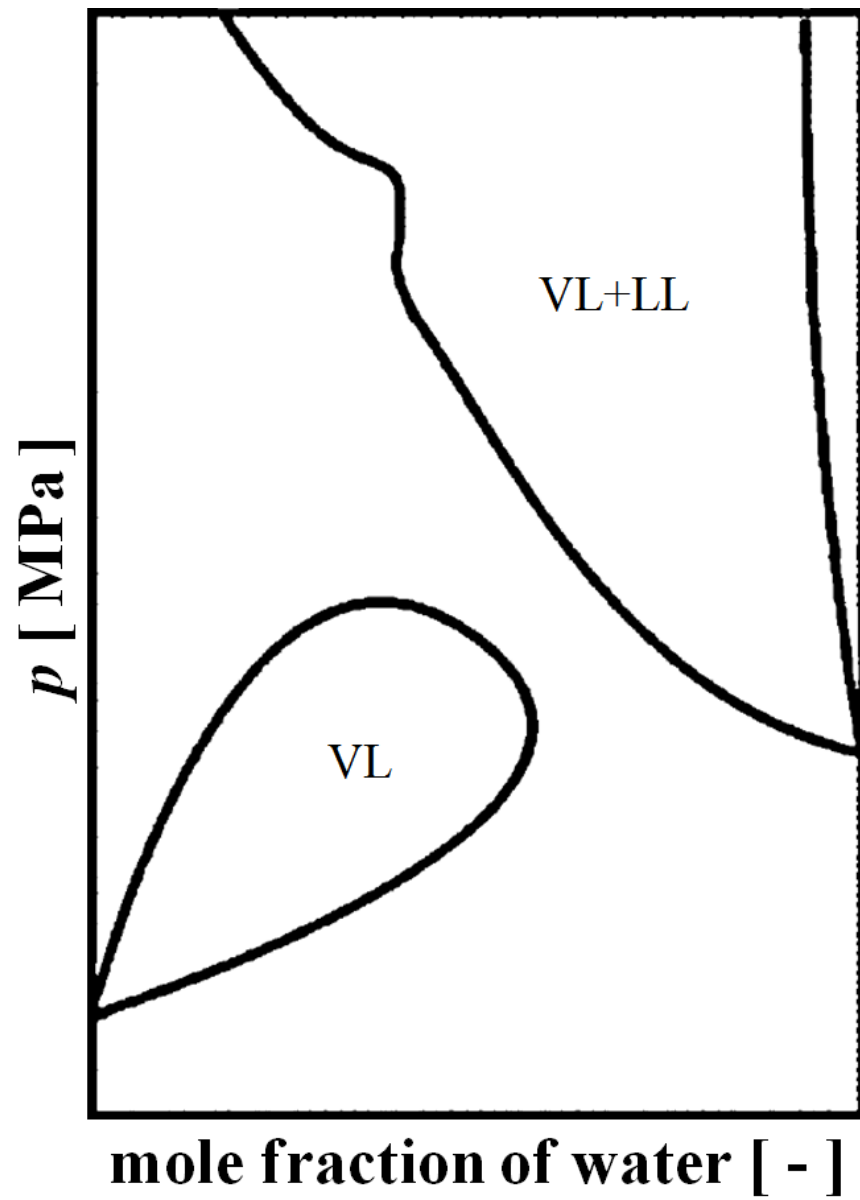


Fig. 1.7 Simplified pressure vs. composition diagram for type IIIa system above their UCEP [7]

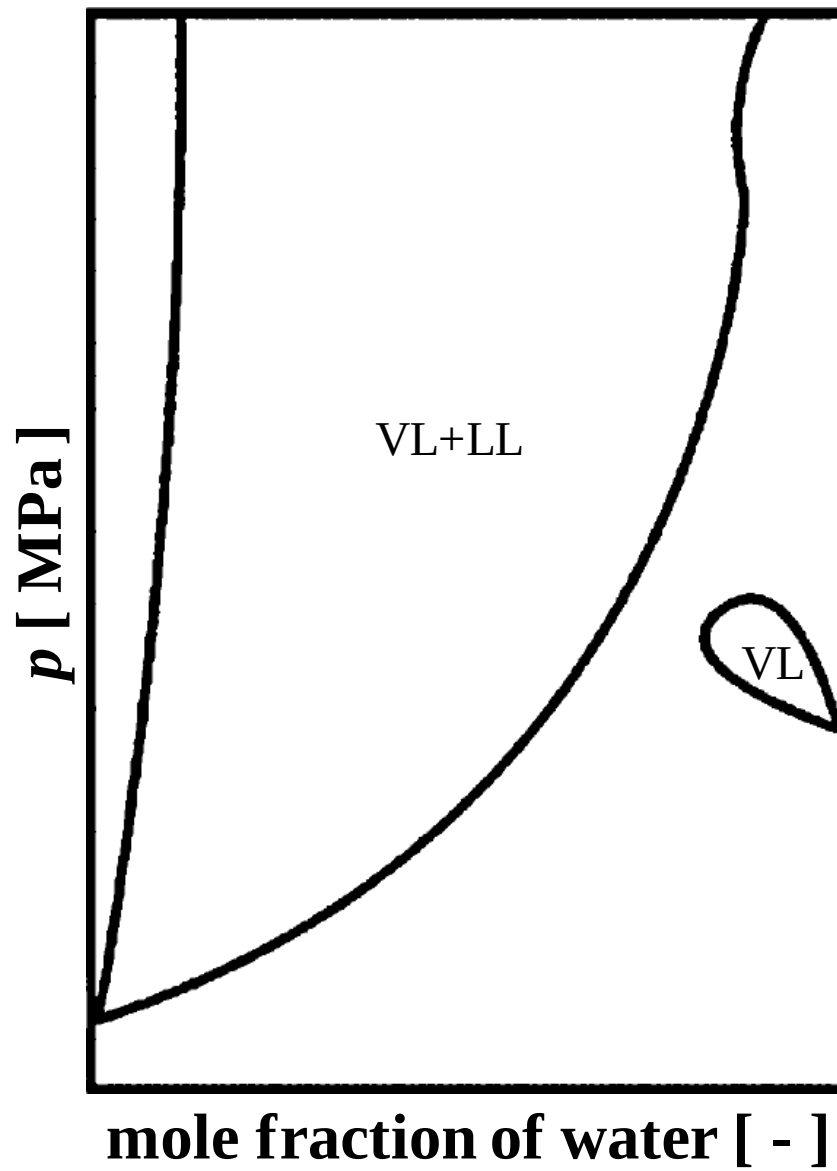


Fig 1.8 Simplified pressure vs. composition diagram for type IIIb system above their UCEP [7]

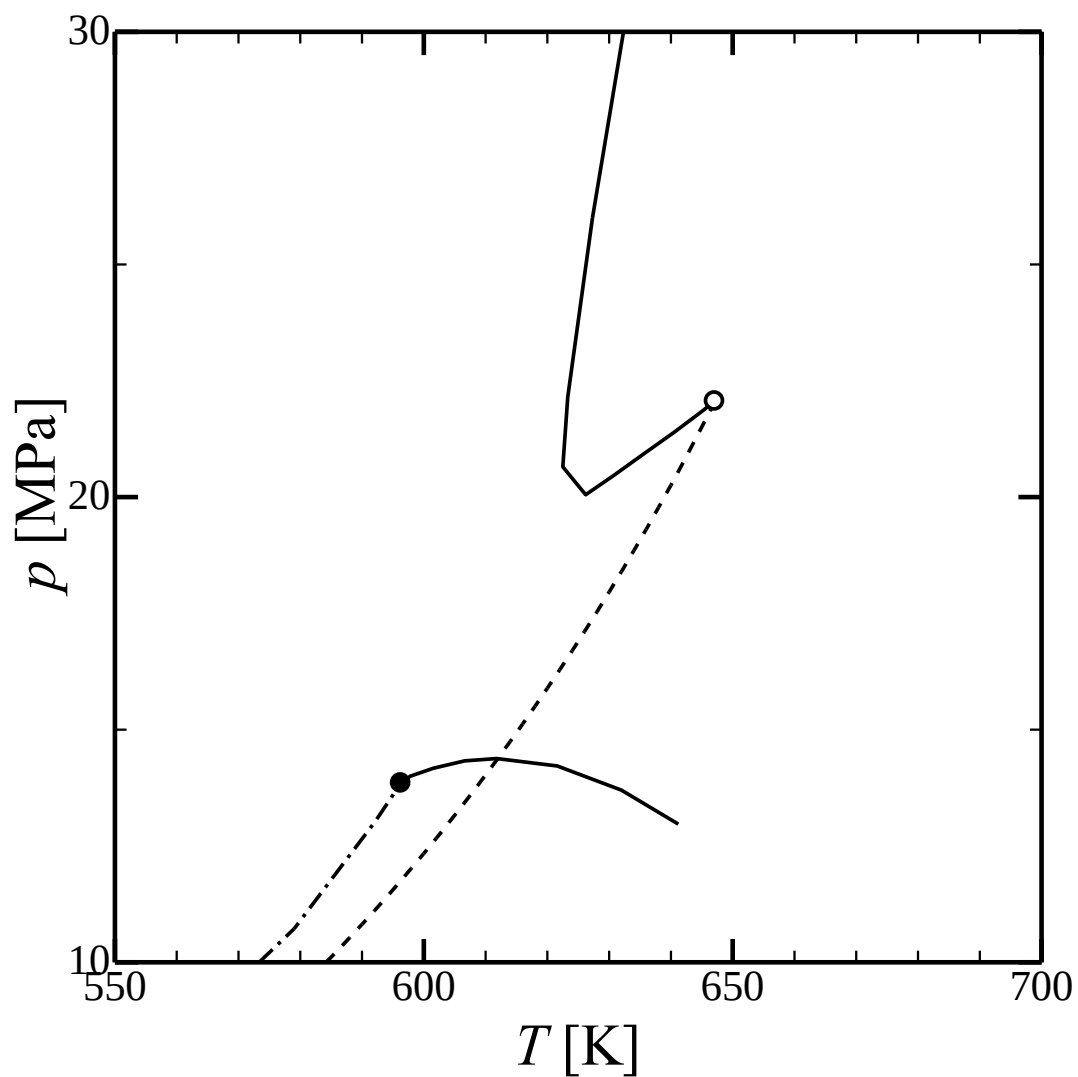


Fig. 1.9  $p - T$  projection for decalin + water binary system [7]; (-·-), vapor-liquid-liquid three phase line; (—), vapor-liquid and liquid-liquid critical curve; (---), vapor pressure; (○), critical point; (●), upper critical end point.

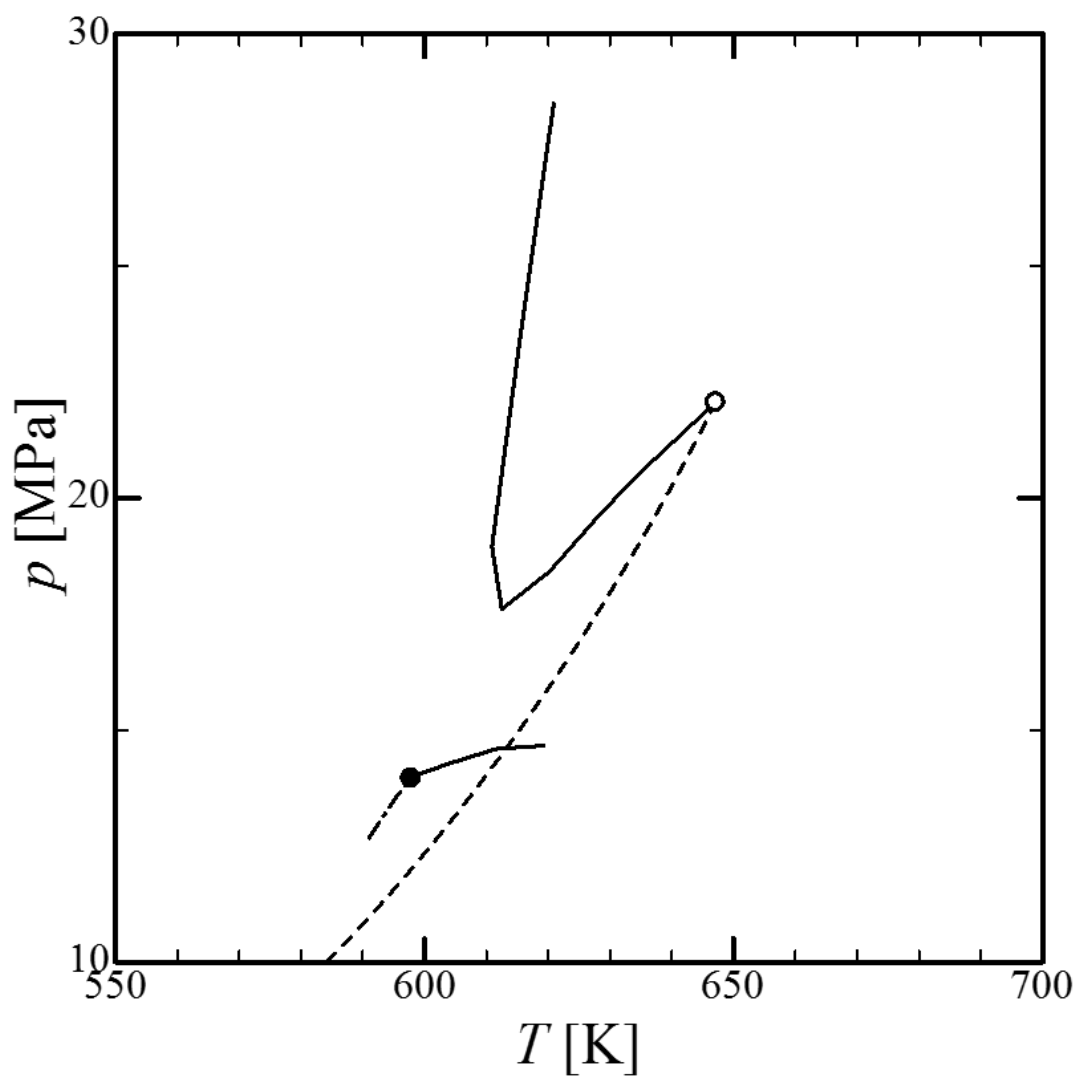


Fig. 1.10

$p$  –  $T$  projection for [decalin (= 0.50) + tetralin (= 0.50)] + water ternary system [7]; (–·–), vapor-liquid-liquid three phase line; (—), vapor-liquid and liquid-liquid critical curve; (---), vapor pressure; ( $\circ$ ), critical point; ( $\bullet$ ), upper critical end point.

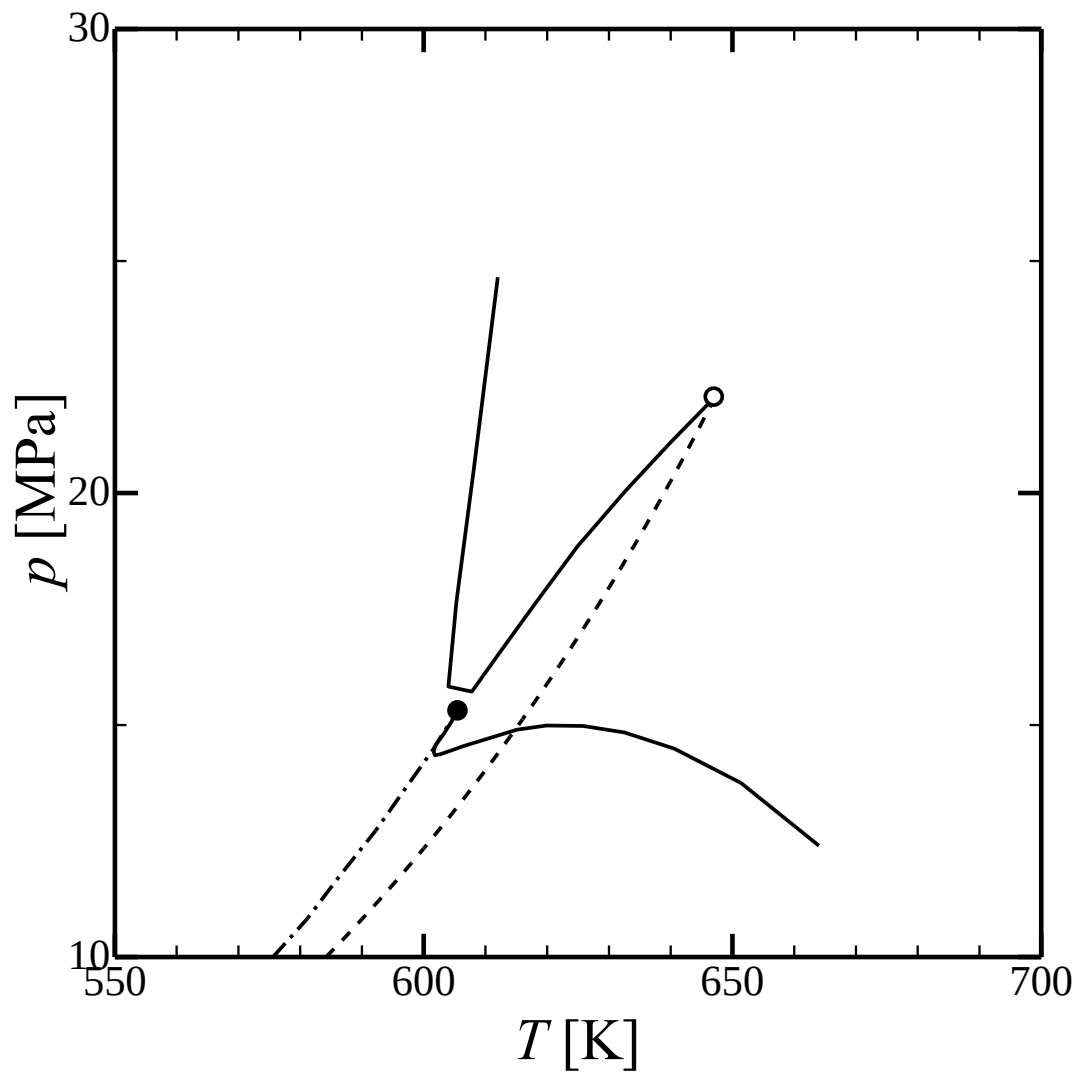


Fig. 1.11

$p$  –  $T$  projection for [decalin (= 0.25) + tetralin (= 0.75)] + water ternary system [7]; (–·–), vapor-liquid-liquid three phase line; (—), vapor-liquid and liquid-liquid critical curve; (---), vapor pressure; ( $\circ$ ), critical point; ( $\bullet$ ), upper critical end point.

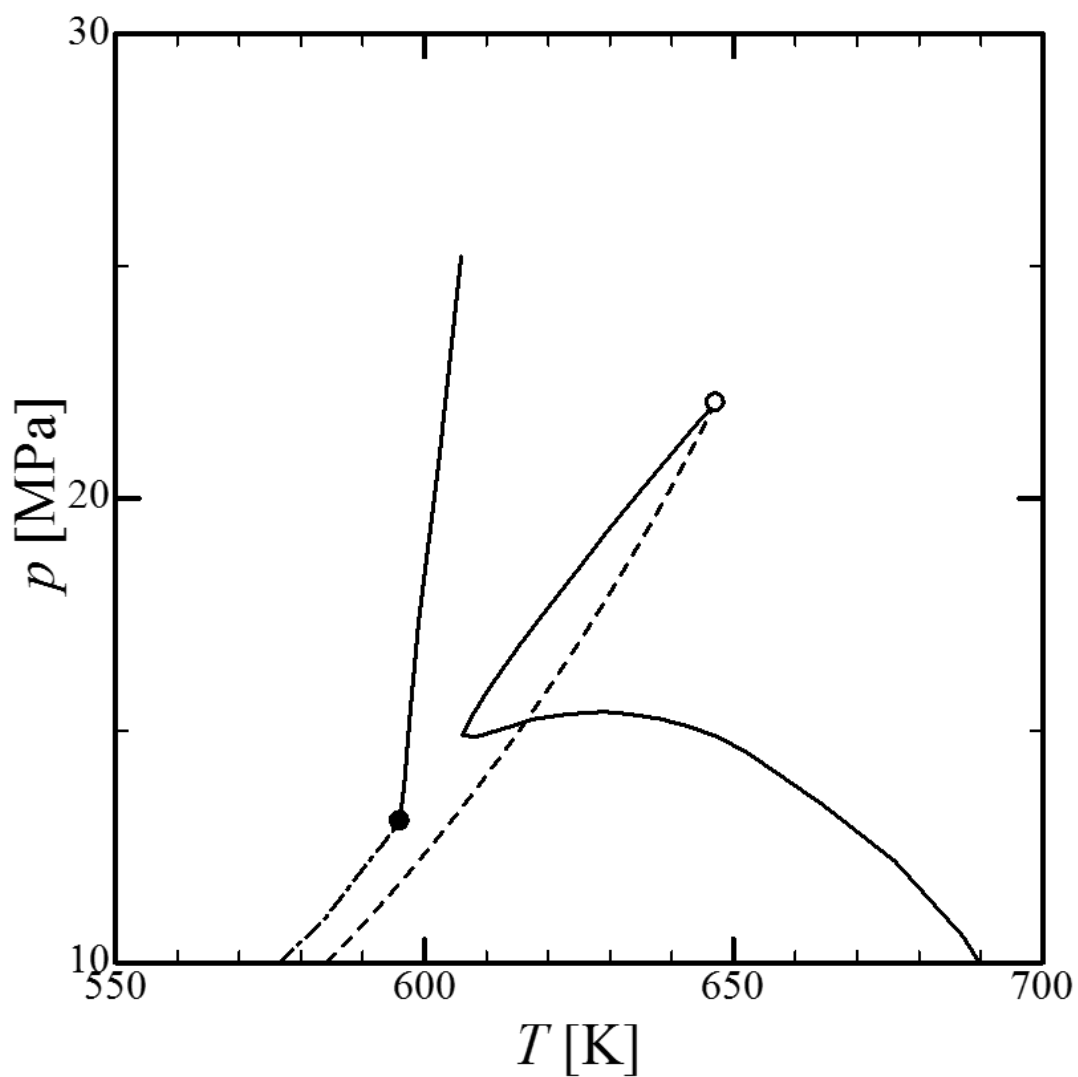


Fig. 1.12  $p - T$  projection for tetralin + water binary system [7]; (-·-), vapor-liquid-liquid three phase line; (—), vapor-liquid and liquid-liquid critical curve; (---), vapor pressure; (○), critical point; (●), upper critical end point.

高圧相平衡では、気相の非理想性が無視できなくなる、いくつかの成分の臨界温度以上になり飽和蒸気圧が存在しなくなる、などの問題があり、状態方程式を用いた計算が行われることが多い。

van der Waals は、分子の大きさや引力の効果を考慮し、実在気体の挙動を定性的に正しい式[9]を初めて与えた。van der Waals 式を次式に示す。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1.1)$$

van der Waals 式は、実測値との一致は良好であるとは言えない。とくに高密度領域においては誤差が大きくなることが知られている。そのため、引力項や斥力項の表現を改良した van der Waals 型状態方程式が提案されている。プロセス設計などによく用いられているいくつかの代表的な van der Waals 型状態方程式に Redlich-Kwong (RK) 式[10], Soave-Redlich-Kwong (SRK)式[11], Peng-Robinson (PR)式[12]が挙げられる。相平衡の計算には、純成分の蒸気圧に合うようにパラメータが調節されていることが重要である。そのため、Stryjek と Vera は PR 式における純物質の飽和蒸気圧の計算精度を向上させるために、引力パラメータの温度依存項に新たに 1 つのパラメータを導入した PRSV 式を提案している[13, 14]。

Benedict, Webb と Rubin は、低級炭化水素の圧力( $p$ ) – 体積( $V$ ) – 温度( $T$ )データから等密度線の関係の実測値を検討し、次式のビリアル型の Benedict-Webb-Rubin (BWR)状態方程式を与えた[15]。

$$p = RT\rho + \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + a\alpha \rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \quad (1.2)$$

ビリアル型状態式は、圧縮因子を補正する項を圧力や体積の逆数の冪級数で表した式である。ビリアル型の状態式は、8 定数の BWR 状態式および定数を増やしたものが BWR 型状態式とよばれ、熱力学的物性値の導出に広く使用されている。代表的な BWR 型状態方程式に、低温域における改良を目的とした BWR-Starling (BWRS)式[16], BWR-Saito-Nishiumi (BWRSN)式[17], 基準流体および参照流体の圧縮因子を用いた Lee-Kesler (LK)式[18]が挙げられる。

また、Helmholtz エネルギーを温度、体積で表した Helmholtz 型状態方程式がある。Helmholtz 型状態式では、無次元 Helmholtz エネルギーを理想気体項と剰余項の和として表す。Helmholtz 型状態式は他の式に比べると定数が多く、 $p$ - $V$ - $T$  の計算精度は高い。Span らは、理想気体項に 25 定数、剰余項として 183 項を有する、二酸化炭素

の  $p$ - $V$ - $T$  データに基づく Span-Wagner (SW) 式を構築した[19].

### 1.3 研究目的

本研究では、亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素系の相挙動解明のために、水＋炭化水素系、および、相挙動タイプの異なる水＋重質炭化水素混合系の相平衡の測定を行い、均一相領域および各相組成を把握し、相平衡データを蓄積することを目的とする。また、水＋重質炭化水素混合系が形成する複雑な相挙動を再現するために、相平衡計算を行うための状態方程式中のパラメータを測定データへの相関により得て、その温度依存性を定式化することにより、亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素混合系の相挙動の推算を可能とすることを目的とする。これらによって、亜臨界・超臨界水＋重質油系の相挙動を把握するための手法を示す。

### 1.4 論文の構成

本論文は全 7 章から構成される。

第 1 章では、本研究の背景と目的について概説した。

第 2 章では、流通法を適用した相平衡の測定方法について、その流路における混合状態の観察や測定の流量依存性についての結果を示し、実験条件について考察した。また、水＋炭化水素 2 成分系の相平衡測定について結果を示し、温度条件および炭化水素の種類による影響について考察した。

第 3 章では、重質炭化水素を含む系の相平衡測定について、重質炭化水素の含有による相挙動の変化、および、重質炭化水素の組成依存性についての測定結果を示し、考察した。

第 4 章では、573 K における、水＋1-メチルナフタレン＋ $p$ -キシレン系の液液平衡において確認された、液液相転移現象の解明のために、相転移圧力を定義し、その測定における、水組成、炭化水素における 1-メチルナフタレンの混合比、温度および軽質芳香族炭化水素の種類への依存性について、結果を示し、考察した。

第 5 章では、新たに水-芳香族炭化水素間の水素結合を考慮した項を導入した、状態方程式を用いた相平衡計算による測定結果の相関方法およびその結果を示し、考察した。

第 6 章では、亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素混合 3 成分系の相平衡測定データへの相関により得られた異種分子間パラメータを用いて、亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素混合 3 成分系の相平衡の計算を行い、その結果を示し、考察した。

第 7 章では、本研究で得られた結果、考察をまとめ、本論文の結言とした。

## 第2章 高温高圧相平衡測定装置の開発

### 2.1 目的

水＋炭化水素混合系の相挙動の把握において、二相領域の把握および各相組成の把握は、プロセスの実用化のために重要である。したがって、本章では、亜臨界・超臨界水＋炭化水素系の相平衡データを、短期間に、十分に取得するために開発した、高温高圧相平衡測定装置について述べる。本装置には流通法を適用し、マイクロ流路内において、水と炭化水素が形成する液液スラグフローを活用した混合促進と、平衡セルに導入したセル中央部の出口による相界面の安定化により、短時間での相平衡測定を可能とする。

作製した装置を用い、水＋*p*-キシレン系において、常温常圧下でスラグ形成の様子を観察する。さらに、気液平衡あるいは液液平衡が確認された高温高圧条件下で、測定結果の供給流量依存性を確認し、供給流量の依存性が現れない流量域を得る。得られた供給流量域で、水＋*p*-キシレン系および水＋デカリン系の高温高圧相平衡測定を行う。測定では、流通法により得られた上相および下相のサンプルの組成分析を、ガスクロマトグラフィーを用いて行うことにより相平衡データを蓄積する。ガスクロマトグラフィーを行う際、均一相を形成するために、1-プロパノールを用いる。

重質炭化水素を含む系では、ガスクロマトグラフィーによる分析を行う際、物質や組成によって水と同時の検出が困難である場合があり、また、1回の分析時間が長時間となるため、サンプル採取時間と比較して効率が悪くなる。そのため、重質炭化水素を含む系においても、効率的に相平衡データを取得するため、組成を固定して均一相になる条件まで昇圧し、そこから減圧していくことで、bubble pointと呼ばれる気相が発生する圧力を測定することにより、液相データの蓄積を可能とする。

### 2.2 方法

#### 2.2.1 測定試料

超純水、*p*-キシレン、デカリンおよび 1-プロパノールは和光純薬工業製のものを購入して用いた。*p*-キシレン、デカリンおよび 1-プロパノールの純度はそれぞれ、0.980, 0.950, 0.995 である。測定系に含まれる、水、*p*-キシレンおよびデカリンの臨界物性値を Table 2.1 に示す。また、スラグ形成の観察では、和光純薬工業製のブリリアントブルーFCF(純度 0.850)を用いて水リッチ相の着色を行った。

#### 2.2.2 測定装置概要

本研究では、混合流体の系内における滞留時間を軽減することにより、測定条件が

Table 2.1 Critical properties for water, *p*-xylene and decalin.

|                  | $M_w$    | $p_c/\text{MPa}$    | $T_c/\text{K}$       |
|------------------|----------|---------------------|----------------------|
| water            | 18.0153  | 22.089 <sup>a</sup> | 647.286 <sup>a</sup> |
| <i>p</i> -xylene | 106.1650 | 3.511 <sup>b</sup>  | 616.23 <sup>b</sup>  |
| decalin          | 138.2499 | 3.17 <sup>c</sup>   | 694.7 <sup>c</sup>   |

(a) Reference [20]

(b) Reference [21]

(c) The properties of decalin was determined by arithmetical mean for *cis*- and *trans*-isomer [22]

高温のために生じる炭化水素の熱分解を抑えることができるという点と、高圧下によるサンプリング時の圧力変動を抑制できるという点から、流通法に基づく高温高圧相平衡の測定装置を作製した。装置の概略図を Fig. 2.1 に示す。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、内径 300  $\mu\text{m}$  の T 字型接合部<sup>3</sup>で混合され、予熱コイル<sup>5</sup>で昇温され、平衡セル<sup>6</sup>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<sup>8,9</sup>を回収し、ガスクロマトグラフにより分析し、平衡組成を決定する。

#### (1) 混合部

混合部には内径 750  $\mu\text{m}$  の微小流路を設け、水相と炭化水素相が形成するスラグ流により、混合を促進させる。

#### (2) 分離部

相分離部においては、平衡セルが小容積であるため、相界面の不安定化による実測データの再現性の低下が問題となる。そこで本研究では、Fig. 2.2 に示すように、平衡セルの中間部に補助ラインを設ける。補助ラインより上相あるいは下相を流出させることで、相界面が上下に移動するため、セル中間部での相界面の安定化を可能とする。

### 2.2.3 測定装置詳細

#### (1) 天秤

天秤には、エー・アンド・デイ社製の汎用電子天びんを使用した。秤量は 2100 g, 最少表示は 0.01 g である。

#### (2) ポンプ

ポンプにはジーエルサイエンス株式会社製の無脈流ポンプを使用した。常用圧力が 48.0 MPa, 最大使用圧力が 58.8 MPa である。

#### (3) T 字接合部

T 字接合部は内径 300  $\mu\text{m}$  のものを使用した。材質は SUS316 である。

#### (4) 圧力センサー

圧力センサーには耐圧硝子工業株式会社製のものを使用した。材質は SUS316 である。Data Track 社製のデジタルインジケータに接続して使用した。

#### (5) 予熱コイル

予熱コイルは耐圧硝子工業株式会社製のものを使用した。材質がハステロイ C22, 内径が 750  $\mu\text{m}$ , 長さ 2 m の配管を使用した。

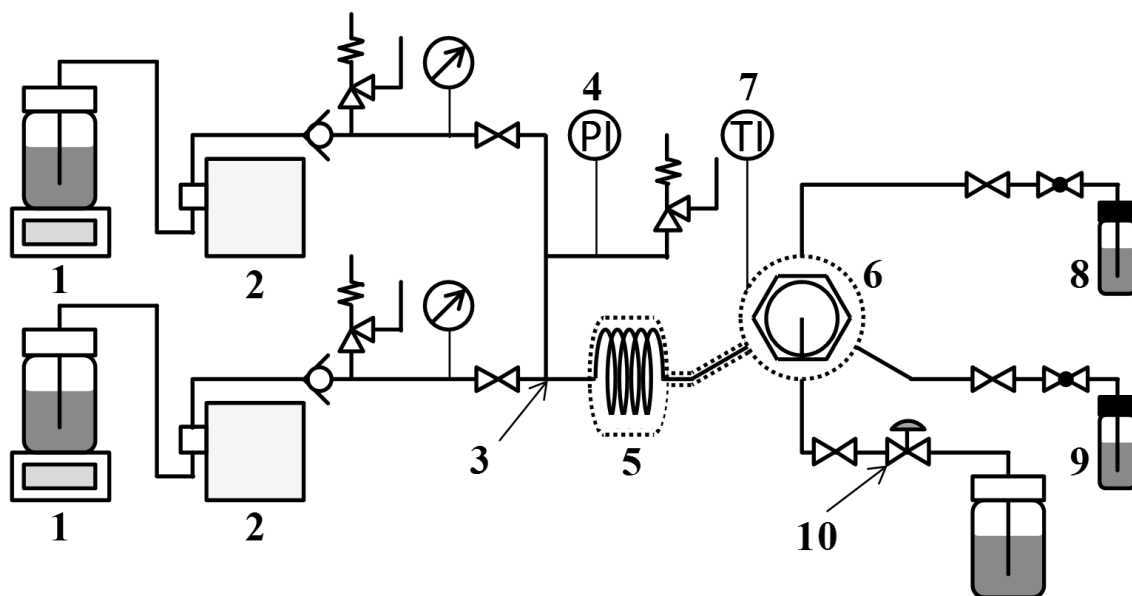


Fig. 2.1 Schematic diagram of phase equilibrium measurement apparatus. (1), balance; (2), feed pump; (3), T-junction; (4), pressure gauge; (5), pre-heating coil; (6), equilibrium cell; (7), temperature indicator; (8), upper phase sample; (9), bottom phase sample; (10), back pressure regulator.

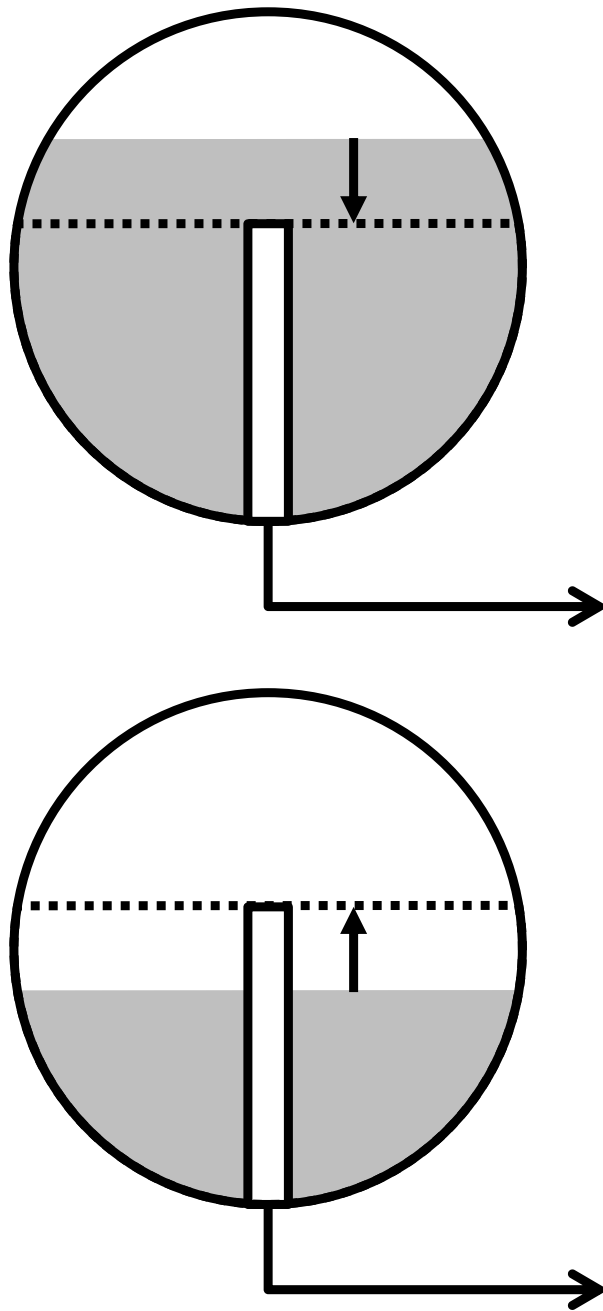


Fig. 2.2 Phase interface control at equilibrium cell.

(6) 平衡セル

平衡セルは耐圧硝子工業株式会社製の窓付きセルを使用した。材質はハステロイ C22, 内容積  $2.3 \text{ cm}^3$ , 最高使用圧力 30 MPa, 最高使用温度 673 K である。また, 可視窓板の材質はサファイアであり, 可視部径は 15 mm である。

(7) 温度調節装置

予熱コイル, 平衡セルに設置されているカートリッジヒーターの温度制御には, 耐圧硝子工業株式会社製の温度コントローラーを使用した。

(8) ストップバルブ

ストップバルブは BuTech 社製のものを使用した。材質は SUS316 で, 設計温度 588 K, 設計圧力 103 MPa である。

(9) 微量調節バルブ

微量調節バルブは HOKE 社製のものを使用した。材質は SUS316 で, 設計温度は 505 K, 設計圧力は 34.5 MPa である。

(10) 背圧弁

背圧弁は GO Regulator 社製のものを使用した。材質は SUS316 で, 最高設定圧力は 68.8 MPa である。

(11) リリーフ弁

リリーフ弁は swagelok 社製のものを使用した。材質は SUS316 で, 最高設定圧力は 41.3 MPa である。

## 2.2.4 測定方法

(1) スラグ形成の観察

T 字接合部による混合状態を確認するために, Fig. 2.3 に示すように, T 字接合部<sup>3</sup> 出口に同径のテフロンチューブ<sup>7</sup>を接続し, 水リッチ相<sup>9</sup>と炭化水素リッチ相<sup>8</sup>が形成するスラグ流の観察を行った。水に着色料としてブリリアントブルーFCF を溶解させて用い, 気液平衡ならびに液液平衡の測定を想定した水および炭化水素の組成比で, 合計流量がそれぞれ  $0.8 - 3.3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  および  $0.7 - 2.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  の流量で供給を行い, 流路の観察を行った。

(2) 相平衡測定

水および炭化水素を, Fig. 2.1 に示す供給ラインよりポンプ<sup>2</sup>によって供給し, 背圧弁<sup>10</sup>を設置した流路の出口から試料が流出することを確認した。次に, ヒーターによって設定温度まで予熱コイル<sup>5</sup>および平衡セル<sup>6</sup>を昇温した。温度安定後, 背圧弁<sup>10</sup>を調整することにより, 系内の圧力を測定圧力に設定した。本測定条件下において, 平衡セル内では, 気相と液相または水リッチ相と炭化水素リッチ相の二相に相分離した。平衡セル内の相状態はサファイア窓によって観察した。平衡セル内の相界面, 温度, 圧力が安定していることを確認後, サンプルングを開始した。平衡セル内から流出した

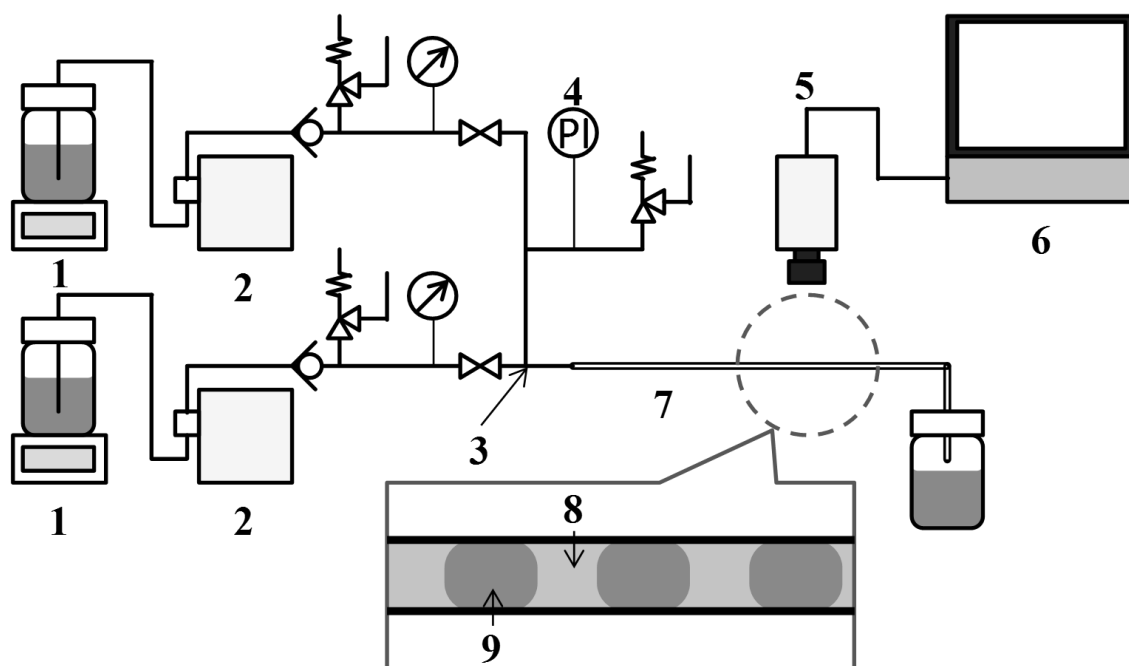


Fig. 2.3

Schematic diagram of experimental apparatus for observation of slug flow; (1), balance; (2), feed pump; (3), T-junction; (4), pressure gauge; (5), CCD camera; (6), monitor; (7), teflon tube; (8), hydrocarbon rich phase; (9), water rich phase.

上相および下相のサンプル<sup>8,9</sup>は、出口流路を通過することにより冷却された。サンプリングは、あらかじめ上相および下相の流量を電子天秤<sup>1</sup>より測定しておき、それぞれ約2 mlずつ採取できるように行った。サンプルは常温常圧で相分離するので、均一相にするために1-プロパノールをあらかじめ回収瓶に一定量仕込んでおいた。実験により得られた上相および下相のサンプルの組成はそれぞれガスクロマトグラフにより分析し、決定した。

サンプルの組成分析に株式会社島津製作所製のGC-14B型ガスクロマトグラフを使用した。検出器は、熱伝導度検出器である。データ処理装置には、株式会社島津製作所製のクロマトパックC-R8Aを用いた。カラムには、ジーエルサイエンス株式会社製の、充填剤がUniport B型, mesh size 60 / 80で液相がPEG 1000, 10 wt.%のものをを用いた。キャリアガスにはヘリウムガスあるいは窒素ガスを用いた。

水(1)+炭化水素系(2)におけるそれぞれの成分のモル分率は、次式で与えられる。

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_j} \quad (2.1)$$

また、ガスクロマトグラフによって各成分のピーク面積値 $S_i$ および $S_j$ から、次式で表される各成分の面積分率 $A_{b,i}$ が得られる。

$$A_{b,i} = \frac{S_i}{S_i + S_j} \quad (2.2)$$

実験により得られたサンプルの組成分析を行うためには、まず各成分のモル分率 $x_i$ とガスクロマトグラフから得られる各成分の面積分率 $A_{b,i}$ の相互関係を知っておくことが必要である。そこで、各測定系において、ある一定量の標準物質を仕込んだ各成分の組成が異なるサンプルを複数個調整した。それぞれのサンプルについてガスクロマトグラフによって分析し、各成分のモル分率を各成分の面積分率に対してプロットすることにより検量線を作成した。測定で得られたサンプルをガスクロマトグラフにより分析し、作成した検量線を用いて得られた面積分率から各成分のモル分率を決定した。

### (3) 液相組成測定

本測定では均一相領域での操作となるため、Fig. 2.1に示す背圧弁<sup>10</sup>を設置した流路のバルブを閉じ、平衡セル上部および下部の出口流路を使用した。水および炭化水素を供給ラインよりポンプ<sup>2</sup>によって供給し、2つの出口から試料が流出することを確認した。次に、ヒーターによって設定温度まで予熱コイル<sup>5</sup>および平衡セル<sup>6</sup>を昇温した。温度安定後、微量調節バルブを調節することにより、系内の圧力を均一相が形成される条件に設定した。平衡セル内の相状態はサファイア窓によって観察した。平衡セル内の温度、圧力が安定していることを確認後、平衡セル出口のバルブをすべて閉

じ、昇圧後、ポンプの送液を止め、平衡セル下部出口のバルブを少しずつ開放することにより減圧を行った。減圧により、平衡セル上部に僅かに発生した気相は、出口バルブを再び閉じることにによりセル内圧力と共に安定した。この時の温度、圧力条件において、供給液の組成を液相組成とした。

## 2.3 結果および考察

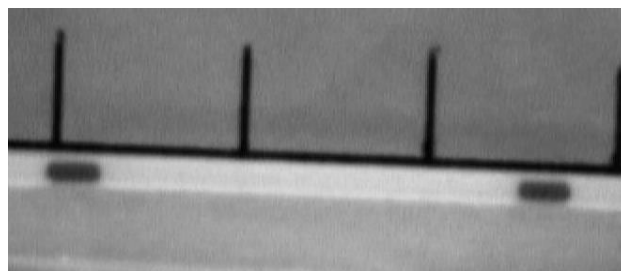
### 2.3.1 スラグ形成の観察

微小流路内のスラグ流観察結果を Figs. 2.4, 2.5 に示す。Fig. 2.4 (b) に示したように、気液平衡を想定した流量比では、炭化水素リッチ相の間に水リッチ相の小さいスラグが存在しており、相界面の面積を大きくすることにより、二相間の物質移動が促進され、十分な混合が行われると考えられる。流量が小さくなると、Fig. 2.4 (a) に示したように、水リッチ相が小さく分かれず、混合が不十分となると考えられる。流量が大きい条件においても、Figs. 2.4 (c), (d) に示したように、水リッチ相が小さく分かれられない部分が現れ、混合が不十分となると考えられる。液液平衡を想定した流量比では、Figs. 2.5 (c), (d) に示した条件において、十分な混合が行われると考えられるが、流量が小さくなると、Figs. 2.5 (a), (b) に示したように、水リッチ相が小さく分かれず、混合が不十分となると考えられる。これらの結果より、水ならびに炭化水素の供給流量が変化した場合、平衡に達する時間が変化し、相平衡測定結果に流量依存性があると考えられる。

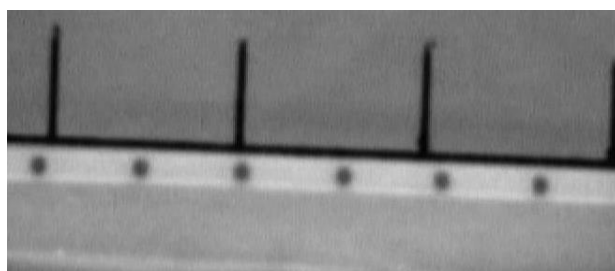
### 2.3.2 高温高圧相平衡測定

#### (1) 流量依存性の確認

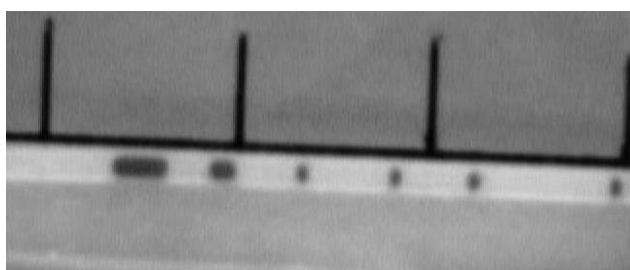
観察結果より、相平衡測定結果に流量依存性があると考えられるため、水 + *p*-キシレン系において、583 K で流量依存性の確認を行った。測定圧力は、気液平衡条件として 8.4 MPa、液液平衡条件として 15.2 MPa で測定を行った。結果を Figs. 2.6, 2.7 に示す。Fig. 2.6 に示したように、気液平衡条件では、流量が  $2.8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  の条件で、気相組成がそれ以下の流量条件の平均値より 0.035 小さくなった。また、流量が  $3.26 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  の条件では、破線で囲んだ範囲の条件の平均値より気相組成が 0.040 小さくなり、液相組成が 0.085 小さくなった。これらは、流量が  $2.10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  より大きい条件では、飛沫同伴の発生、あるいは平衡到達時間に対する滞留時間の不足により、流量依存性が現れたと考えられる。Fig. 2.7 に示したように、液液平衡条件では、流量が  $0.60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  の条件では、破線で囲んだ範囲の条件の平均値より炭化水素リッチ相の組成が 0.055 小さくなり、流量が  $0.68 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  の条件では 0.023 小さくなった。また、流量が  $2.02 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  の条件では、0.058 大きくなった。これらは、流量が  $1.59 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  より大きい条件では、気液平衡条件と同様に、下相の液体の供給液に伴われた上相の出口からの流出、または平衡到達時間に対する滞留時間の不足によって、流量依



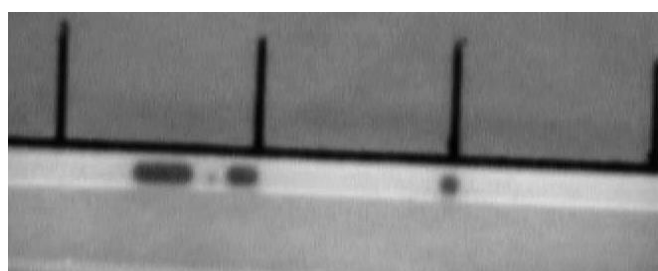
(a)



(b)

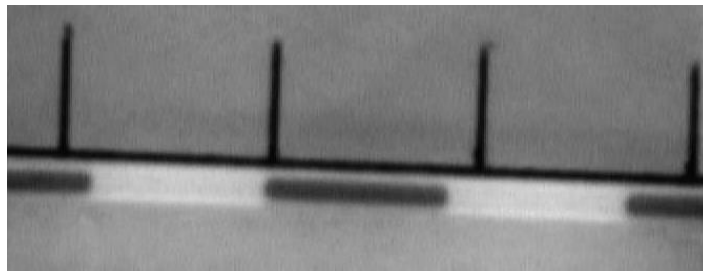


(c)

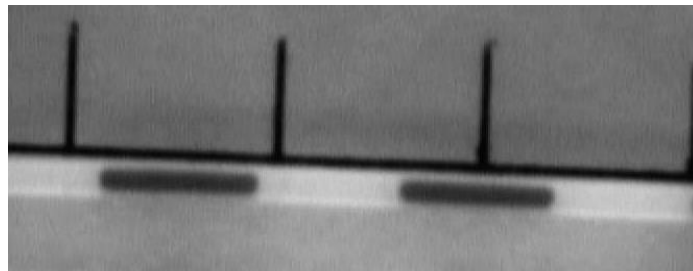


(d)

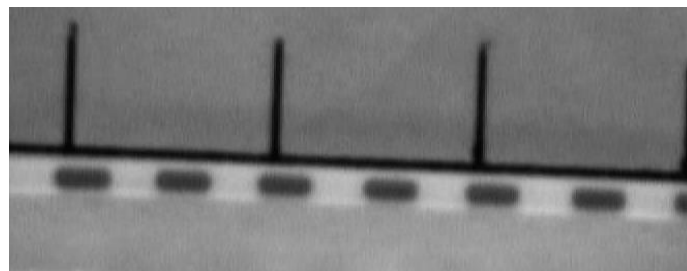
Fig. 2.4 Slug flow of hydrocarbon rich feed on vapor-liquid equilibrium condition; for total flow rate (a)  $0.8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (b)  $1.2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (c)  $2.2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (d)  $3.3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .



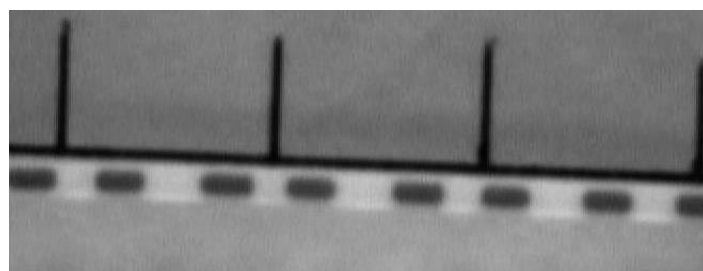
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig 2.5 Slug flow of water rich feed on liquid-liquid equilibrium condition; for total flow rate (a)  $0.7 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (b)  $1.1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (c)  $1.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (d)  $2.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

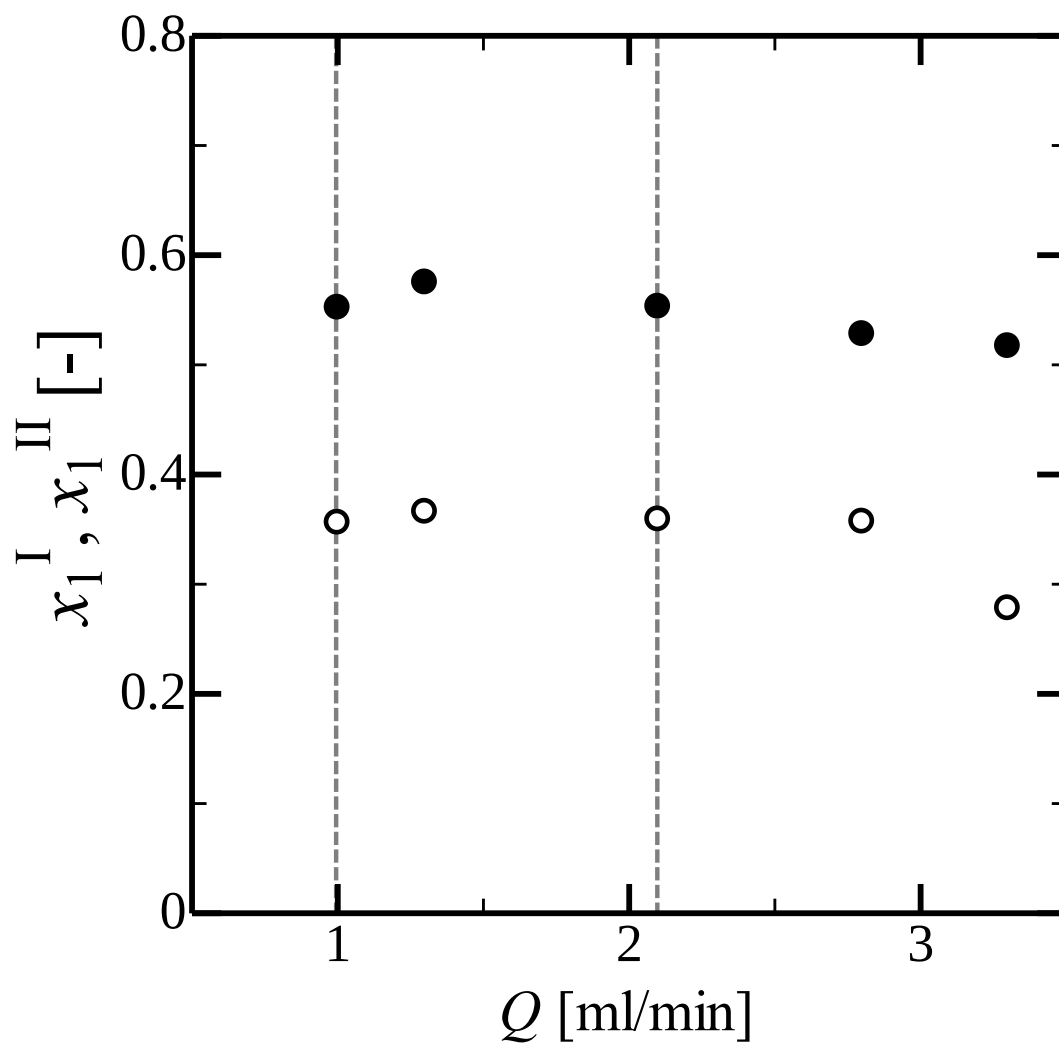


Fig. 2.6 Flow rate dependence on vapor-liquid equilibrium data at 583 K and 8.4 MPa; (●), vapor phase; (○), liquid phase.

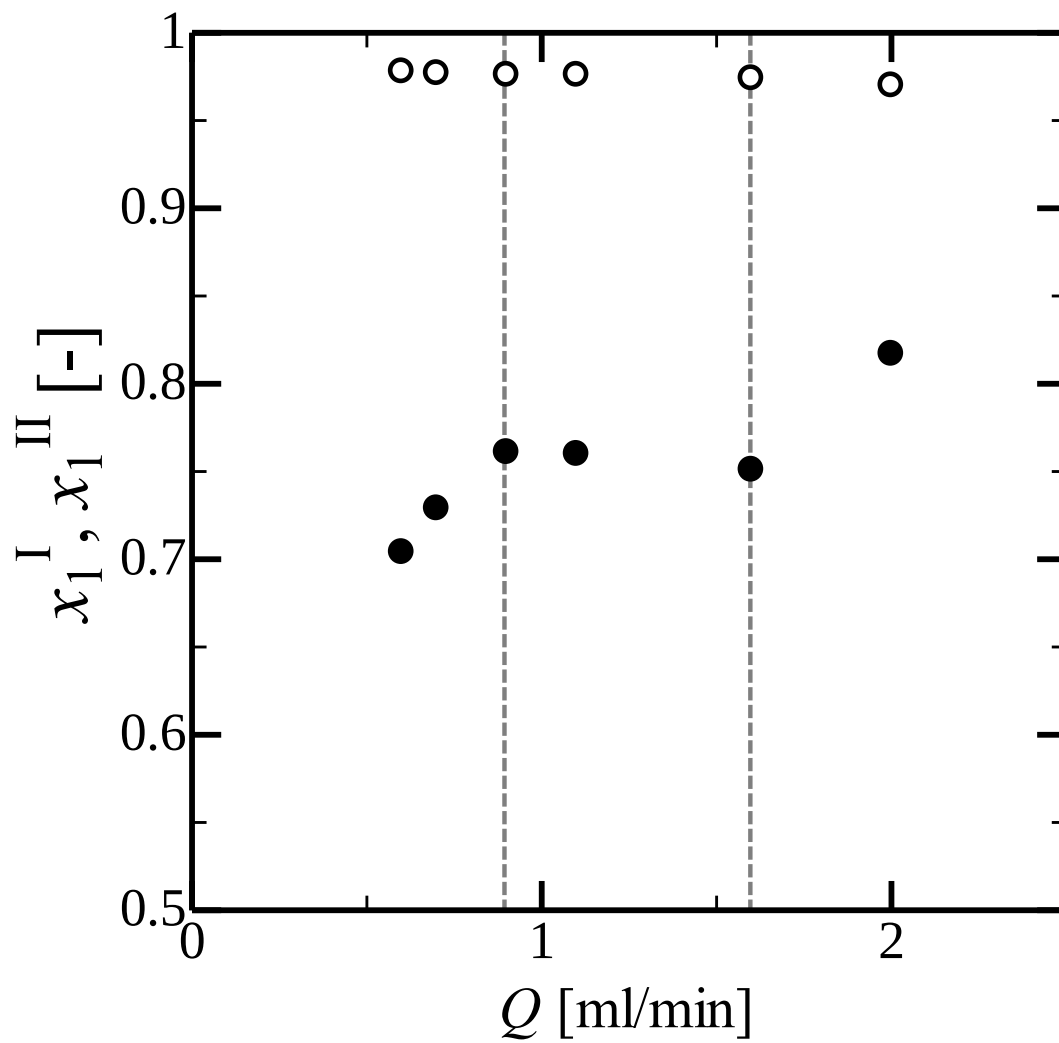


Fig. 2.7 Flow rate dependence on liquid-liquid equilibrium data at 583 K and 15.2 MPa; ( $\bullet$ ), hydrocarbon rich phase; ( $\circ$ ), water rich phase.

存性が現れたと考えられる. 流量が  $0.89 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  より小さい条件では, スラグ流観察結果で示されたように, 混合が不十分であり平衡に達しなかったと考えられる.

これらの結果から, Figs. 2.6, 2.7 中に示した破線で囲まれた供給流量範囲では, 流量依存性を無視できると考え, 以降の測定はこの範囲内で行った. 気液平衡については,  $1 - 2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , 液液平衡については  $1 - 1.5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  である.

## (2) 相平衡測定

測定データは, 2 あるいは 3 回の測定結果を平均することによって得られた. また, ガスクロマトグラフの分析結果より, 本測定の温度範囲では, 炭化水素の熱分解は生じていないことが確認された.

### (a) 水+*p*-キシレン系

高温高压相平衡測定に対する, 本研究での流通型相平衡測定装置ならびに操作手順の妥当性を確認するために, Haruki らによって報告されている水+*p*-キシレン系の高温高压相平衡[23]を 583 K において測定し, 得られた測定結果を Haruki らの測定結果と比較した. 結果を Fig. 2.8 に示す. 本研究での測定結果と Haruki らの測定結果は, 炭化水素リッチ相および水リッチ相において良好に一致している. よって, 本研究で新規に作製した相平衡測定装置は, 高温高压領域における水+炭化水素混合系の相平衡測定に妥当であることが確認できた.

573 – 623 K, 4.3 – 23 MPa の測定結果を Table 2.2 および Fig. 2.9 に示す. 水+*p*-キシレン系の相挙動はタイプ IIIa に分類される. 本測定では三相平衡は現れず, 測定条件が上部臨界終点より高温であることを示している. 炭化水素および水のそれぞれの蒸気圧を示す点から高压側に二相領域が広がっており, 温度上昇とともに二相領域が小さくなっていることが分かる. また, 高压側の二相領域では, 613 K より高温の条件で臨界点が現れることが観察された. *p*-キシレンの臨界温度(616.1 K)以上では, 低压側の二相領域は確認されなかった.

### (b) 水+デカリン系

583 – 623 K, 4.1 – 24.2 MPa の測定結果を Table 2.3 および Fig. 2.10 に示す. 水+デカリン系の相挙動もタイプ IIIa に分類される. 583 K において, 水+*p*-キシレン系ではあらわれなかった三相平衡が観察された. 高压側の二相領域は, 温度上昇とともに高压側へ移っていき, 低压側の二相領域は, 気相の水の組成が小さくなり, 臨界点が高压側へ移っていることが分かる.

同じタイプ IIIa に分類される水+*p*-キシレン系と水+デカリン系だが, *p*-キシレンは臨界温度が水のものより低く, デカリンは高いため, 同じ温度における二相領域が大きく異なることが分かる.

また, 623 K, 6 – 14 MPa における液相組成測定結果を Table 2.4 および Fig. 2.11 に示す. 本手法により, 測定した液相性は, 組成分析により測定した水+デカリン系の液相線を良好に再現した. 本手法を用いることにより, 組成分析が困難な系に関して,

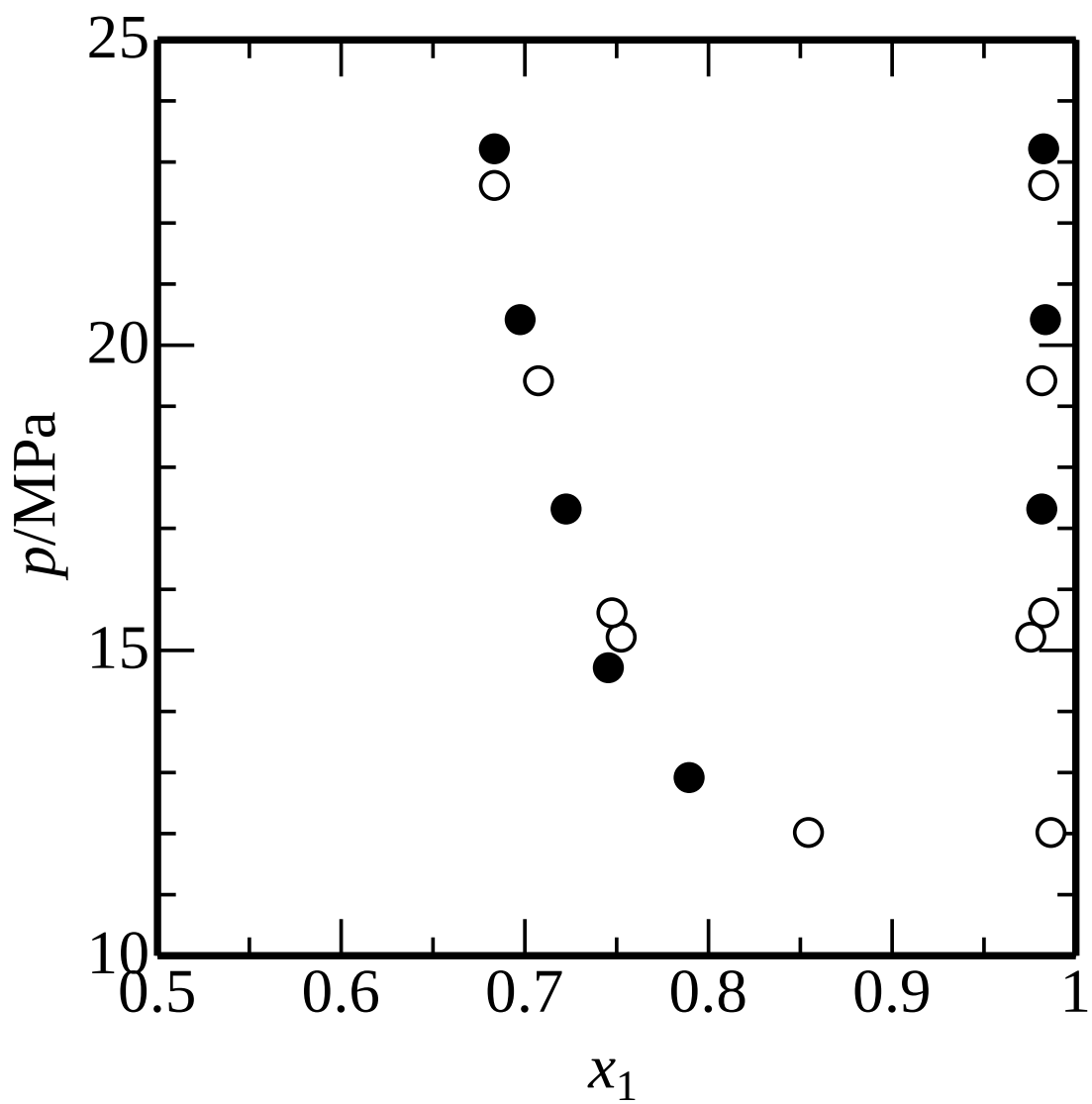


Fig. 2.8 Experimental results of Liquid-Liquid equilibria for water (1) + *p*-xylene (2) system at 583 K; ( $\circ$ ), this work; ( $\bullet$ ), reference [23].

Table 2.2 Experimental results of phase equilibria for water (1) + *p*-xylene (2) system.

| $T/K$ | $p/\text{MPa}$ | $x_1^{\text{I a}}$ | $x_1^{\text{II a}}$ |
|-------|----------------|--------------------|---------------------|
| 573   | 6.1            | 0.608              | 0.206               |
|       | 7.8            | 0.637              | 0.331               |
|       | 9.6            | 0.695              | 0.466               |
|       | 10.3           | 0.657              | 0.640               |
|       | 11.2           | 0.989              | 0.684               |
|       | 13.9           | 0.985              | 0.637               |
|       | 15.6           | 0.987              | 0.645               |
|       | 18.0           | 0.986              | 0.646               |
|       | 20.7           | 0.991              | 0.567               |
|       |                |                    |                     |
| 583   | 4.3            | 0.371              | 0.074               |
|       | 5.0            | 0.441              | 0.151               |
|       | 6.0            | 0.507              | 0.183               |
|       | 6.9            | 0.518              | 0.291               |
|       | 7.7            | 0.538              | 0.307               |
|       | 8.4            | 0.563              | 0.363               |
|       | 9.0            | 0.553              | 0.359               |
|       | 9.4            | 0.558              | 0.428               |
|       | 12.0           | 0.987              | 0.855               |
|       | 15.2           | 0.976              | 0.753               |
|       | 15.6           | 0.983              | 0.748               |
|       | 19.4           | 0.982              | 0.708               |
|       | 22.6           | 0.983              | 0.684               |
|       |                |                    |                     |
| 593   | 4.9            | 0.359              | 0.142               |
|       | 5.5            | 0.420              | 0.205               |
|       | 6.4            | 0.433              | 0.265               |
|       | 6.9            | 0.455              | 0.296               |
|       | 7.4            | 0.463              | 0.306               |
|       | 13.6           | 0.981              | 0.880               |
|       | 15.6           | 0.968              | 0.814               |
|       | 17.5           | 0.966              | 0.804               |
|       | 19.4           | 0.971              | 0.783               |
|       | 23.0           | 0.978              | 0.748               |

Table 2.2 continued

| $T/K$ | $p/\text{MPa}$ | $x_1^{\text{I a}}$ | $x_1^{\text{II a}}$ |
|-------|----------------|--------------------|---------------------|
| 603   | 4.7            | 0.303              | 0.124               |
|       | 5.8            | 0.349              | 0.207               |
|       | 6.1            | 0.370              | 0.206               |
|       | 13.3           | 0.997              | 0.970               |
|       | 14.1           | 0.993              | 0.946               |
|       | 15.1           | 0.979              | 0.906               |
|       | 16.2           | 0.973              | 0.870               |
|       | 18.2           | 0.980              | 0.867               |
|       | 20.2           | 0.978              | 0.840               |
|       | 21.1           | 0.984              | 0.838               |
|       |                |                    |                     |
| 613   | 16.2           | 0.996              | 0.977               |
|       | 17.3           | 0.979              | 0.927               |
| 623   | 17.2           | 0.994              | 0.980               |
|       | 19.7           | 0.981              | 0.944               |

(a)  $x_i$ , mole fraction of component  $i$ . Superscripts: I, water rich phase; II,  $p$ -xylene rich phase.

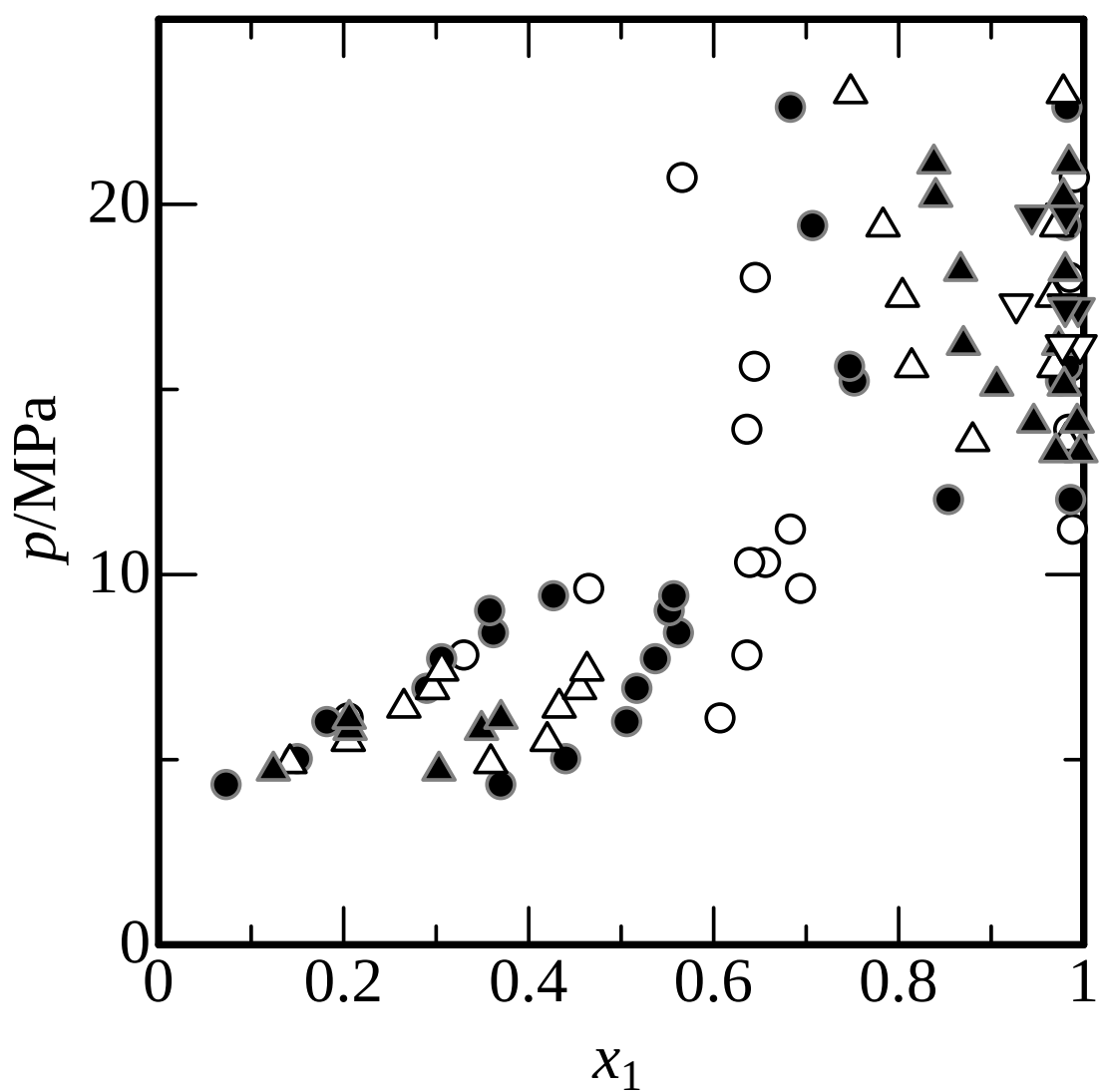


Fig. 2.9 Experimental results of phase equilibria for water (1) + *p*-xylene (2) system; (○), 573 K; (●), 583 K; (△), 593 K; (▲), 603 K; (▽), 623 K; (▼), 623 K.

Table 2.3 Experimental results of phase equilibria for water (1) + decalin (2) system.

| $T/K$ | $p/\text{MPa}$ | $x_1^{\text{I}}$ | $x_1^{\text{II}}$ |
|-------|----------------|------------------|-------------------|
| 583   | 4.1            | 0.781            | 0.178             |
|       | 6.2            | 0.850            | 0.194             |
|       | 8.2            | 0.840            | 0.305             |
|       | 9.1            | 0.843            | 0.331             |
|       | 10.0           | 0.999            | 0.955             |
|       | 11.3           | 0.998            | 0.888             |
|       | 13.7           | 0.999            | 0.437             |
|       | 15.2           | 0.998            | 0.415             |
|       | 20.2           | 0.998            | 0.412             |
|       |                |                  |                   |
| 603   | 6.2            | 0.759            | 0.268             |
|       | 8.1            | 0.795            | 0.293             |
|       | 10.2           | 0.797            | 0.420             |
|       | 12.1           | 0.797            | 0.456             |
|       | 14.2           | 0.996            | 0.916             |
|       | 15.2           | 0.995            | 0.822             |
|       | 17.2           | 0.997            | 0.705             |
|       | 20.2           | 0.998            | 0.515             |
| 623   | 6.1            | 0.668            | 0.189             |
|       | 8.1            | 0.738            | 0.310             |
|       | 10.1           | 0.739            | 0.335             |
|       | 12.1           | 0.734            | 0.419             |
|       | 14.2           | 0.736            | 0.500             |
|       | 18.1           | 0.994            | 0.947             |
|       | 20.2           | 0.989            | 0.887             |
|       | 22.1           | 0.995            | 0.808             |
|       | 24.2           | 0.996            | 0.742             |

(a)  $x_i$ , mole fraction of component  $i$ . Superscripts: I, water rich phase; II, decalin rich phase.

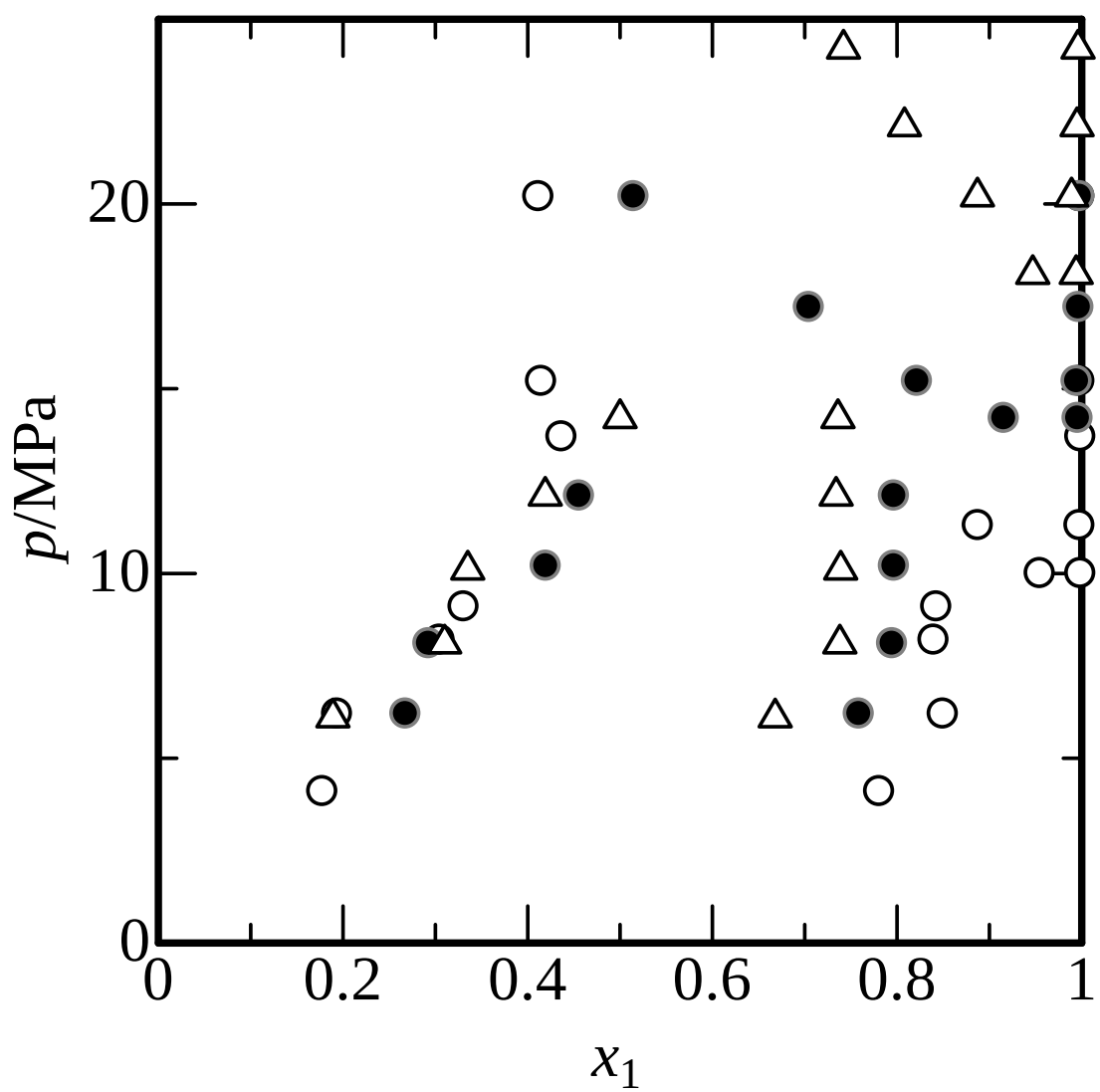


Fig. 2.10 Experimental results of phase equilibria for water (1) + decalin (2) system: (○), 583 K; (●), 603 K; (△), 623 K.

Table 2.4      Experimental results of liquid phase composition for water (1) + decalin (2) system at 623 K.

| $T/\text{K}$ | $p/\text{MPa}$ | $x_1^{\text{a}}$ |
|--------------|----------------|------------------|
| 623          | 6.7            | 0.170            |
|              | 9.3            | 0.258            |
|              | 14.2           | 0.552            |

(a)  $x_i$ , mole fraction of component  $i$ .

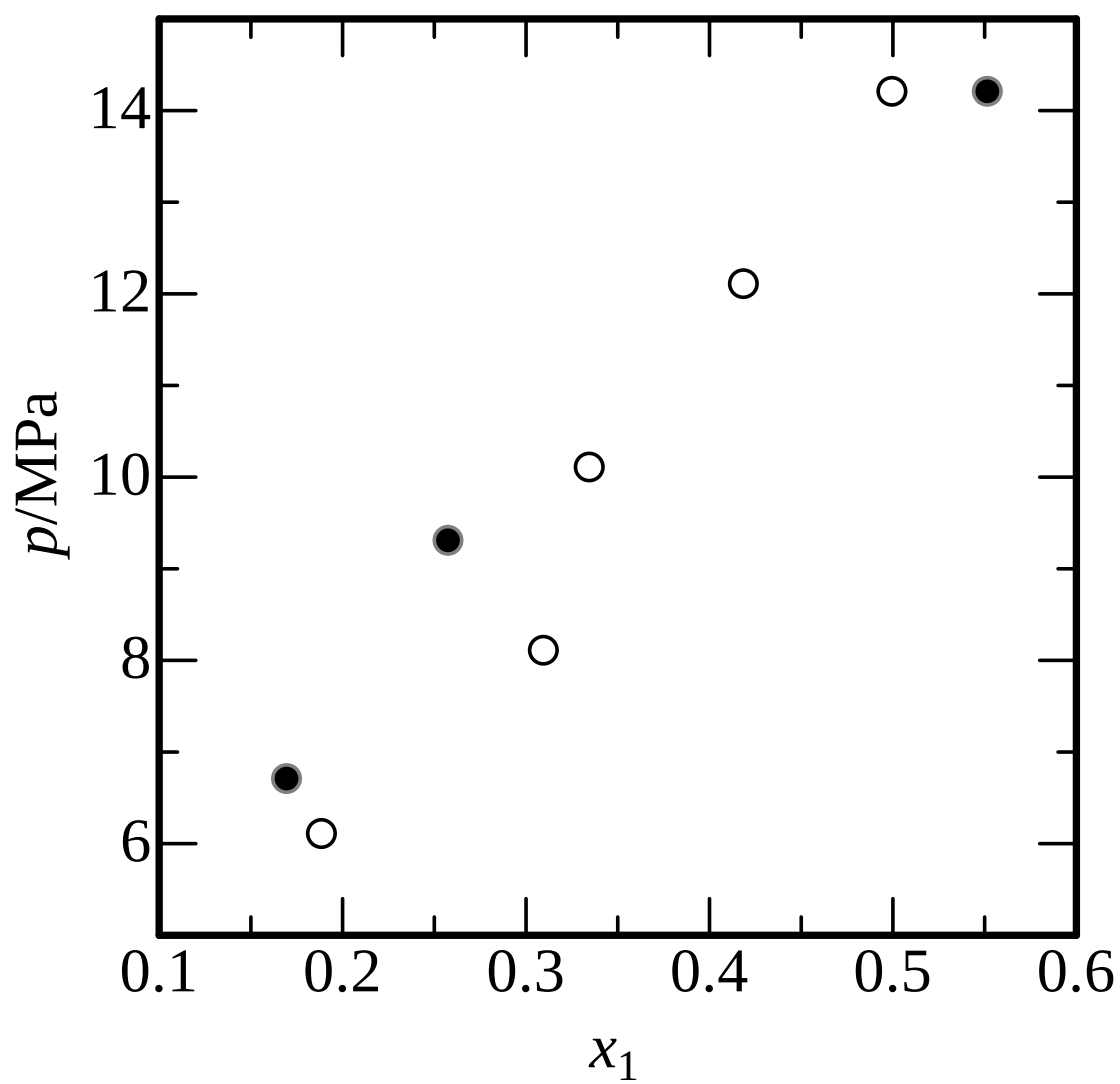


Fig. 2.11 Experimental results of phase equilibria for water (1) + decalin (2) system at 623 K; by (○), composition analysis; (●), visual observation.

気液平衡における液相データを蓄積することが可能となる。

## 2.4 結言

水＋炭化水素混合系について、微小量・短時間での相平衡測定が可能となる流通型測定装置を新規に作製し、高温高圧下における水＋炭化水素系の相平衡測定を行った。本測定装置および操作手順の妥当性を確認するために、文献値が存在する水＋*p*-キシレン系についての測定を行った。本研究で得られた測定結果は文献値と良好な一致を示し、本測定装置および操作手順の妥当性を確認できた。さらに、相平衡データの蓄積を目的として、水＋*p*-キシレン系、水＋デカリン系の高温高圧相平衡測定を行い、新たな相平衡データを蓄積した。得られた実測データより、水＋炭化水素系の相挙動には、炭化水素の臨界温度が影響していることが示された。圧力操作により、平衡セル内の相状態を均一相から気液二相へと変化させる手法を用いることで、気液平衡における液相データの蓄積を可能とした。

## 第3章 亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素混合系の

### 相平衡測定

#### 3.1 目的

本章では、重質炭化水素として、1-メチルナフタレンあるいはスクアランを含む 3 成分系の相平衡測定について述べる。測定は、水(1)+1-メチルナフタレン(2)+*p*-キシレン(3)系および、水(1)+スクアラン(2)+1-メチルナフタレン(3)系において、573 – 653 K, 4.2 – 20.7 MPa の条件下で行う。1-メチルナフタレンは、臨界温度が水より高温であり、常温での密度が水より高い多環芳香族炭化水素であることから、重質炭化水素として用いる。スクアランは、分子量が、常温で液体の炭化水素としては非常に大きい鎖状炭化水素であるため、重質炭化水素として用いる。SAGD 法により回収されたビチューメンの密度、および平均沸点から求めた平均分子量を Table 3.1 に示す。水+1-メチルナフタレン系は Type II の相挙動を示し[24]、水+*p*-キシレン[23]および水+スクアラン[25]は Type IIIa の相挙動を示す。したがって、本研究で扱う系は複雑な相挙動を示すことが予想される。測定したデータは、2 章で測定した水+*p*-キシレン系の相平衡データおよび水+1-メチルナフタレン系の文献値[24]と比較する。

#### 3.2 方法

##### 3.2.1 測定試料

超純水、*p*-キシレン、1-メチルナフタレン、スクアラン、シクロヘキサンおよび1-プロパノールは和光純薬工業製のものを購入して用いた。*p*-キシレン、1-メチルナフタレン、スクアラン、シクロヘキサンおよび1-プロパノールの純度はそれぞれ、0.980, 0.970, 0.995 および 0.995 である。測定系に含まれる、水、*p*-キシレン、1-メチルナフタレンおよびスクアランの臨界物性値を Table 3.2 に示す。

##### 3.2.2 測定方法

###### (1) 相平衡測定

測定方法は2章の方法と同様であるが、供給炭化水素を予め一定の組成に調整する点が異なる。炭化水素は次式に示す混合比  $z$  で供給される。

$$z = \frac{x_2}{x_2 + x_3} \quad (3.1)$$

Table 3.1      Molecular weight, boiling point and density for bitumen,  
1-methylnaphthalene and squalane

|                     | $M_w$ | $T_b/K$ | $\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ |
|---------------------|-------|---------|------------------------------------|
| bitumen             | 472.4 | 834     | 1007 (288 K)                       |
| 1-methylnaphthalene | 142.2 | 519     | 1015 (293 K)                       |
| squalane            | 422.8 | 695     | 815 (288 K)                        |

Table 3.2 Critical properties for water, *p*-xylene, 1-methylnaphthalene and squalane.

|                     | $M_w$    | $p_c/\text{MPa}$    | $T_c/\text{K}$       |
|---------------------|----------|---------------------|----------------------|
| water               | 18.0153  | 22.089 <sup>a</sup> | 647.286 <sup>a</sup> |
| <i>p</i> -xylene    | 106.1650 | 3.511 <sup>b</sup>  | 616.23 <sup>b</sup>  |
| 1-methylnaphthalene | 142.1971 | 3.6 <sup>c</sup>    | 772 <sup>c</sup>     |
| squalane            | 422.8133 | 0.59 <sup>d</sup>   | 795.9 <sup>d</sup>   |

(a) Reference [20]

(b) Reference [21]

(c) Reference [26]

(d) Reference [22]

3 成分系測定でのサンプルの組成決定には、内標準法を適用した。この方法は、既知量の標準物質を加えて、ある一定の条件下で測定し、標準物質の測定結果とサンプルの測定結果を比較することにより、定量分析する方法である。本研究で用いた標準物質はシクロヘキサンである。

水(1)+炭化水素(2)+炭化水素(3)系におけるモル分率は、次式で表される。

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_j + n_k} \quad (3.2)$$

また、ガスクロマトグラフによって各成分のピーク面積値  $S_i$  と標準物質のピーク面積値  $S_{\text{int}}$  から、次式で表される各成分の面積比  $A_{t,i}$  が得られる。

$$A_{t,i} = \frac{S_i}{S_{\text{int}}} \quad (3.3)$$

実験により得られたサンプルの組成分析を行うためには、各成分の物質質量  $n_i$  とガスクロマトグラフから得られる各成分の面積  $A_{t,i}$  の相互関係を知っておく必要がある。そこで、測定系において、ある一定量の標準物質を仕込んだ各成分の組成が異なるサンプルを複数個調整し、それぞれのサンプルについてガスクロマトグラフによって分析し、 $n_i / n_{\text{int}}$  を  $A_{t,i}$  に対してプロットすることにより検量線を作成した。

測定により得られたサンプルをガスクロマトグラフで分析することにより、作成した検量線を用いて得られた面積比から各成分の物質質量を決定し、その物質質量からサンプルの組成を決定した。

## (2) 液相組成測定

測定方法は2章の方法と同様であるが、供給炭化水素を予め一定の組成に調整する点異なる。炭化水素は Eq. 3.1 に示す混合比  $z$  で供給される。

## 3.3 結果および考察

### 3.3.1 相平衡測定

水(1)+1-メチルナフタレン(2)+*p*-キシレン(3)系において、573 K、4.2 – 20.2 MPa の測定結果を Table 3.3 および Fig. 3.1 に示す。測定を行った全ての系において、水+*p*-キシレン系では現れなかった三相平衡が観察された。これは、573 K では上部臨界終点以下の温度である水+1-メチルナフタレン系の相挙動と同様である。また、 $z$  が大きくなるにつれて、二相領域が大きくなっていることが分かる。さらに、液液平衡領域では、Fig. 3.2 (a)に示す 12 MPa 近傍では水リッチ相が下相だが、Fig. 3.2 (b)に示す 22 MPa 近傍では炭化水素リッチ相が下相になる、液液相転移現象が観察された。

Table 3.3 Experimental results of phase equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) ternary system at 573 K.

| $z$  | $x_1^a$ | $p/\text{MPa}$ | $x_1^{\text{Ib}}$ | $x_2^{\text{Ib}}$ | $x_3^{\text{Ib}}$ | $x_1^{\text{IIc}}$ | $x_2^{\text{IIc}}$ | $x_3^{\text{IIc}}$ |
|------|---------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0.25 | 0.524   | 5.2            | 0.795             | nd. <sup>d</sup>  | 0.205             | 0.223              | 0.371              | 0.406              |
|      | 0.748   | 6.3            | 0.811             | nd. <sup>d</sup>  | 0.189             | 0.259              | 0.393              | 0.349              |
|      | 0.764   | 7.2            | 0.859             | nd. <sup>d</sup>  | 0.141             | 0.344              | 0.347              | 0.310              |
|      | 0.605   | 7.9            | 0.810             | nd. <sup>d</sup>  | 0.190             | 0.404              | 0.231              | 0.365              |
|      | 0.892   | 11.9           | 0.989             | nd. <sup>d</sup>  | 0.011             | 0.641              | 0.120              | 0.239              |
|      | 0.901   | 14.1           | 0.990             | nd. <sup>d</sup>  | 0.010             | 0.564              | 0.158              | 0.278              |
|      | 0.896   | 16.0           | 0.991             | nd. <sup>d</sup>  | 0.009             | 0.589              | 0.135              | 0.276              |
|      | 0.898   | 18.1           | 0.991             | nd. <sup>d</sup>  | 0.009             | 0.580              | 0.154              | 0.266              |
|      | 0.932   | 19.9           | 0.992             | nd. <sup>d</sup>  | 0.008             | 0.531              | 0.185              | 0.284              |
| 0.50 | 0.724   | 4.2            | 0.836             | 0.067             | 0.097             | 0.182              | 0.574              | 0.244              |
|      | 0.835   | 5.9            | 0.889             | 0.051             | 0.060             | 0.278              | 0.554              | 0.168              |
|      | 0.671   | 7.1            | 0.860             | 0.045             | 0.095             | 0.326              | 0.409              | 0.265              |
|      | 0.610   | 8.0            | 0.887             | 0.036             | 0.077             | 0.448              | 0.314              | 0.238              |
|      | 0.900   | 11.8           | 0.993             | nd. <sup>d</sup>  | 0.007             | 0.630              | 0.190              | 0.180              |
|      | 0.866   | 14.0           | 0.992             | nd. <sup>d</sup>  | 0.008             | 0.594              | 0.224              | 0.181              |
|      | 0.867   | 15.0           | 0.992             | nd. <sup>d</sup>  | 0.008             | 0.579              | 0.225              | 0.196              |
|      | 0.900   | 15.9           | 0.994             | nd. <sup>d</sup>  | 0.006             | 0.532              | 0.281              | 0.186              |
|      | 0.900   | 18.4           | 0.992             | nd. <sup>d</sup>  | 0.008             | 0.534              | 0.283              | 0.183              |
|      | 0.902   | 20.2           | 0.994             | nd. <sup>d</sup>  | 0.006             | 0.496              | 0.303              | 0.201              |
| 0.75 | 0.806   | 5.3            | 0.891             | 0.068             | 0.042             | 0.246              | 0.647              | 0.107              |
|      | 0.688   | 6.2            | 0.879             | 0.067             | 0.054             | 0.322              | 0.542              | 0.136              |
|      | 0.812   | 7.0            | 0.909             | 0.055             | 0.037             | 0.398              | 0.499              | 0.102              |
|      | 0.958   | 12.0           | 0.997             | nd. <sup>d</sup>  | 0.003             | 0.533              | 0.356              | 0.111              |
|      | 0.907   | 14.2           | 0.997             | nd. <sup>d</sup>  | 0.003             | 0.507              | 0.371              | 0.122              |
|      | 0.884   | 16.2           | 0.997             | nd. <sup>d</sup>  | 0.003             | 0.507              | 0.365              | 0.128              |
|      | 0.948   | 18.2           | 0.996             | nd. <sup>d</sup>  | 0.004             | 0.536              | 0.348              | 0.116              |

(a)  $x_1$ : feed mole fraction of water

(b) superscript I: water rich phase

(c) superscript II: hydrocarbon rich phase

(d) nd.: not detected

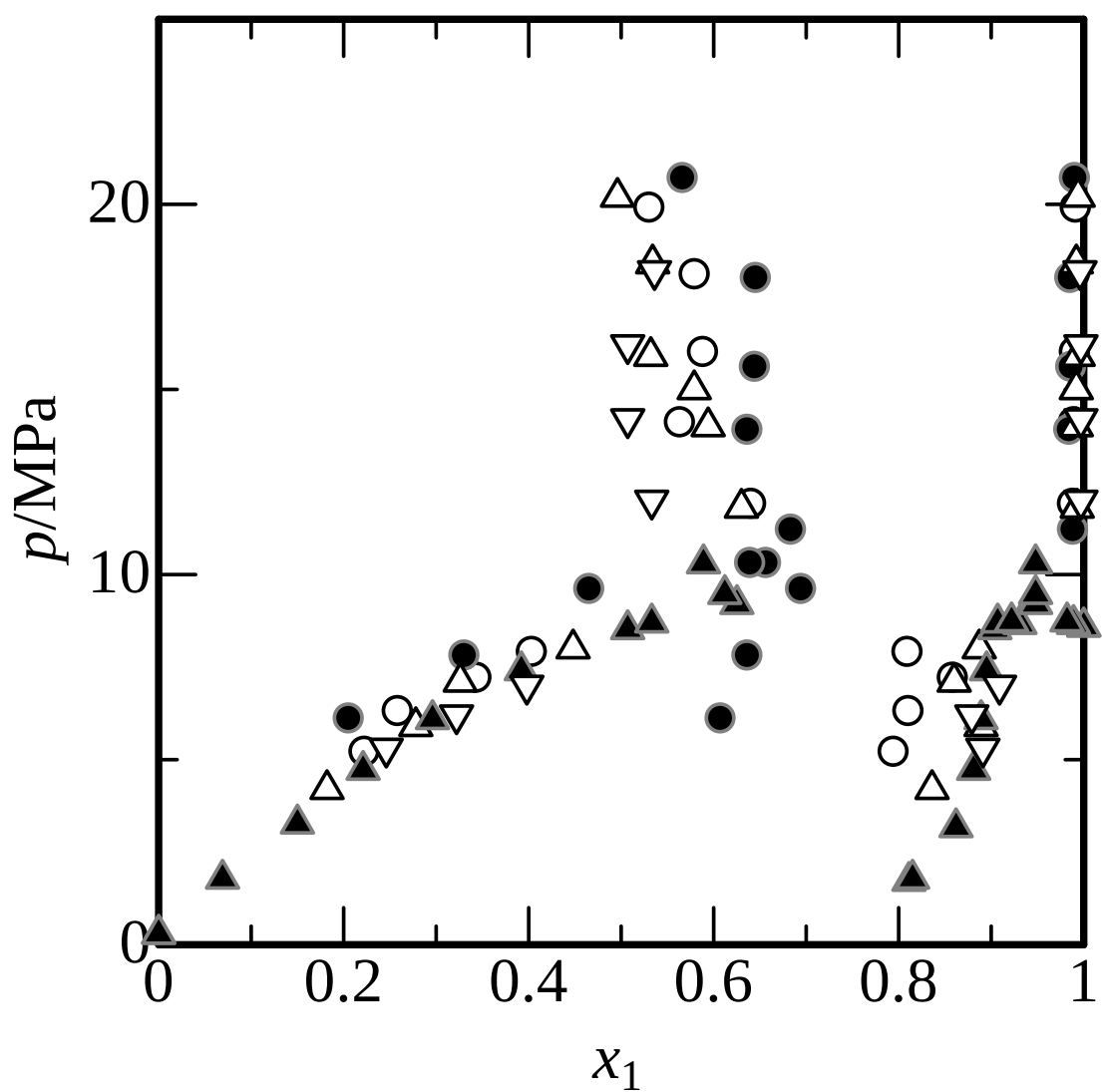
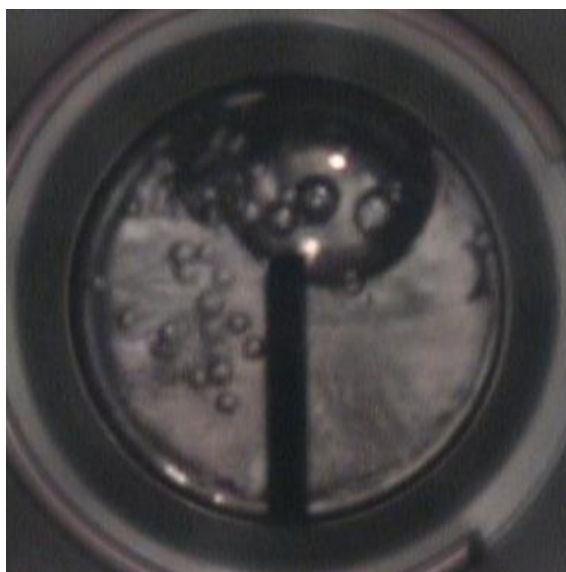


Fig. 3.1 Phase equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) ternary system at 573 K;  $z = (\bigcirc)$ , 0.25; ( $\triangle$ ), 0.50; ( $\nabla$ ), 0.75. Binary systems for ( $\blacktriangle$ ), water (1) + 1-methylnaphthalene (2) [24]; ( $\bullet$ ), water (1) + *p*-xylene (3) in this work.



(a)



(b)

Fig. 3.2 Phase behavior for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) system at 573 K,  $z = 0.75$ : (a) 22 MPa; (b) 12 MPa.

623 K, 6.2 – 18.4 MPa の測定結果を Table 3.4 および Fig. 3.3 に示す. 測定を行った全ての系において, 水 + *p*-キシレン系では現れなかった低圧側の二相領域が観察された. これは, 臨界温度が高い 1-メチルナフタレンの影響だと考えられる.  $z$  が大きくなると, 低圧側の二相領域は大きくなっているが, 高圧側の二相領域は小さくなっていることが分かる.

653 K, 6.0 – 15.6 MPa の測定結果を Table 3.5 および Fig. 3.4 に示す. 測定を行った全ての系において, 水 + *p*-キシレン系では現れない低圧側の二相領域が観察された. 水の臨界温度以上であるため, 高圧側の二相領域は確認されなかった.  $z$  が大きくなると, 低圧側の二相領域が大きくなっていることが分かる. これは, 臨界温度の高い炭化水素を含むときは, 水の臨界温度以上でも水 + 炭化水素混合系において二相領域が形成されることを示している.

### 3.3.2 液相組成測定

水(1)+スクアラン(2)+1-メチルナフタレン(3)系における, 603 – 653 K, 8.0 – 18.9 MPa,  $z = 0.01$  の測定結果を Table 3.6 および Fig. 3.5 に示す. 温度上昇と共に液相線が高圧側へ移り, 気液平衡の臨界点も高圧側へ移っていることが確認できる. これは, 気液平衡領域が現れなくなる, 1-メチルナフタレンおよびスクアランの臨界温度に対して, 比較的低い温度条件であることを示している.

623 K, 6.6 – 14.2 MPa,  $z = 0.001 - 0.1$  の測定結果を Table 3.6 および Fig. 3.6 に示す. スクアランの含有により, 水 + 1-メチルナフタレンが示す, 炭化水素リッチ側および水リッチ側に分かれた気液平衡の臨界点が観察されず, 気液平衡領域が連続する相挙動を示している. これは, スクアランの含有により, Type II における気液平衡が 2 つに分かれる温度条件が高温側へ移ったことを示している.

## 3.4 結言

相平衡データの蓄積を目的として, 水 + 1-メチルナフタレン + *p*-キシレン系および水 + 1-メチルナフタレン + スクアラン系の高温高圧相平衡測定を行い, 新たな相平衡データを蓄積した. 水 + 重質炭化水素 + 軽質炭化水素系の相挙動において, 臨界温度の高い重質炭化水素の組成が, 二相領域の大きさや臨界点に影響していることが示された. また, 573 K における液液平衡領域では, 12 MPa 近傍では水リッチ相が下相だが, 22 MPa 近傍では炭化水素リッチ相が下相になる, 液液相転移現象が観察された. 相挙動タイプの異なる水 + 重質炭化水素系を組み合わせた水 + 重質炭化水素 + 重質炭化水素系の相挙動において, 少量の含有により, 重質炭化水素が相挙動を変化させることが示された.

Table 3.4 Experimental data of phase equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) ternary system at 623 K.

| $z$  | $x_1^a$ | $p/\text{MPa}$ | $x_1^{\text{Ib}}$ | $x_2^{\text{Ib}}$ | $x_3^{\text{Ib}}$ | $x_1^{\text{IIc}}$ | $x_2^{\text{IIc}}$ | $x_3^{\text{IIc}}$ |
|------|---------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0.25 | 0.487   | 7.1            | 0.533             | 0.146             | 0.321             | 0.183              | 0.378              | 0.438              |
|      | 0.618   | 8.5            | 0.619             | 0.119             | 0.262             | 0.261              | 0.346              | 0.393              |
|      | 0.569   | 10.2           | 0.597             | 0.118             | 0.286             | 0.351              | 0.254              | 0.396              |
|      | 0.580   | 11.0           | 0.591             | 0.119             | 0.290             | 0.383              | 0.220              | 0.397              |
|      | 0.959   | 17.7           | 0.993             | nd. <sup>d</sup>  | 0.007             | 0.967              | nd. <sup>d</sup>   | 0.033              |
|      | 0.956   | 18.4           | 0.983             | nd. <sup>d</sup>  | 0.017             | 0.957              | nd. <sup>d</sup>   | 0.043              |
| 0.50 | 0.535   | 6.2            | 0.664             | 0.144             | 0.193             | 0.278              | 0.441              | 0.281              |
|      | 0.583   | 8.0            | 0.718             | 0.114             | 0.168             | 0.277              | 0.411              | 0.312              |
|      | 0.565   | 10.2           | 0.738             | 0.105             | 0.156             | 0.377              | 0.339              | 0.284              |
|      | 0.657   | 12.3           | 0.743             | 0.115             | 0.142             | 0.417              | 0.381              | 0.203              |
|      | 0.738   | 14.2           | 0.767             | 0.126             | 0.107             | 0.528              | 0.306              | 0.165              |
|      | 0.716   | 14.7           | 0.765             | 0.125             | 0.110             | 0.530              | 0.281              | 0.189              |
|      | 0.967   | 17.6           | 0.951             | 0.024             | 0.025             | 0.979              | 0.011              | 0.010              |
|      | 0.959   | 18.1           | 0.943             | 0.027             | 0.029             | 0.967              | 0.019              | 0.014              |
| 0.75 | 0.685   | 7.4            | 0.816             | 0.118             | 0.066             | 0.237              | 0.603              | 0.159              |
|      | 0.836   | 9.0            | 0.837             | 0.108             | 0.055             | 0.361              | 0.533              | 0.106              |
|      | 0.744   | 11.3           | 0.856             | 0.094             | 0.049             | 0.423              | 0.472              | 0.105              |
|      | 0.814   | 13.5           | 0.857             | 0.099             | 0.044             | 0.526              | 0.382              | 0.091              |
|      | 0.796   | 15.8           | 0.852             | 0.107             | 0.041             | 0.654              | 0.282              | 0.064              |
|      | 0.932   | 16.9           | 0.918             | 0.065             | 0.017             | 0.924              | 0.065              | 0.012              |
|      | 0.935   | 17.4           | 0.913             | 0.068             | 0.019             | 0.923              | 0.064              | 0.013              |

(a)  $x_1$ : feed mole fraction of water

(b) superscript I: water rich phase

(c) superscript II: hydrocarbon rich phase

(d) nd.: not detected

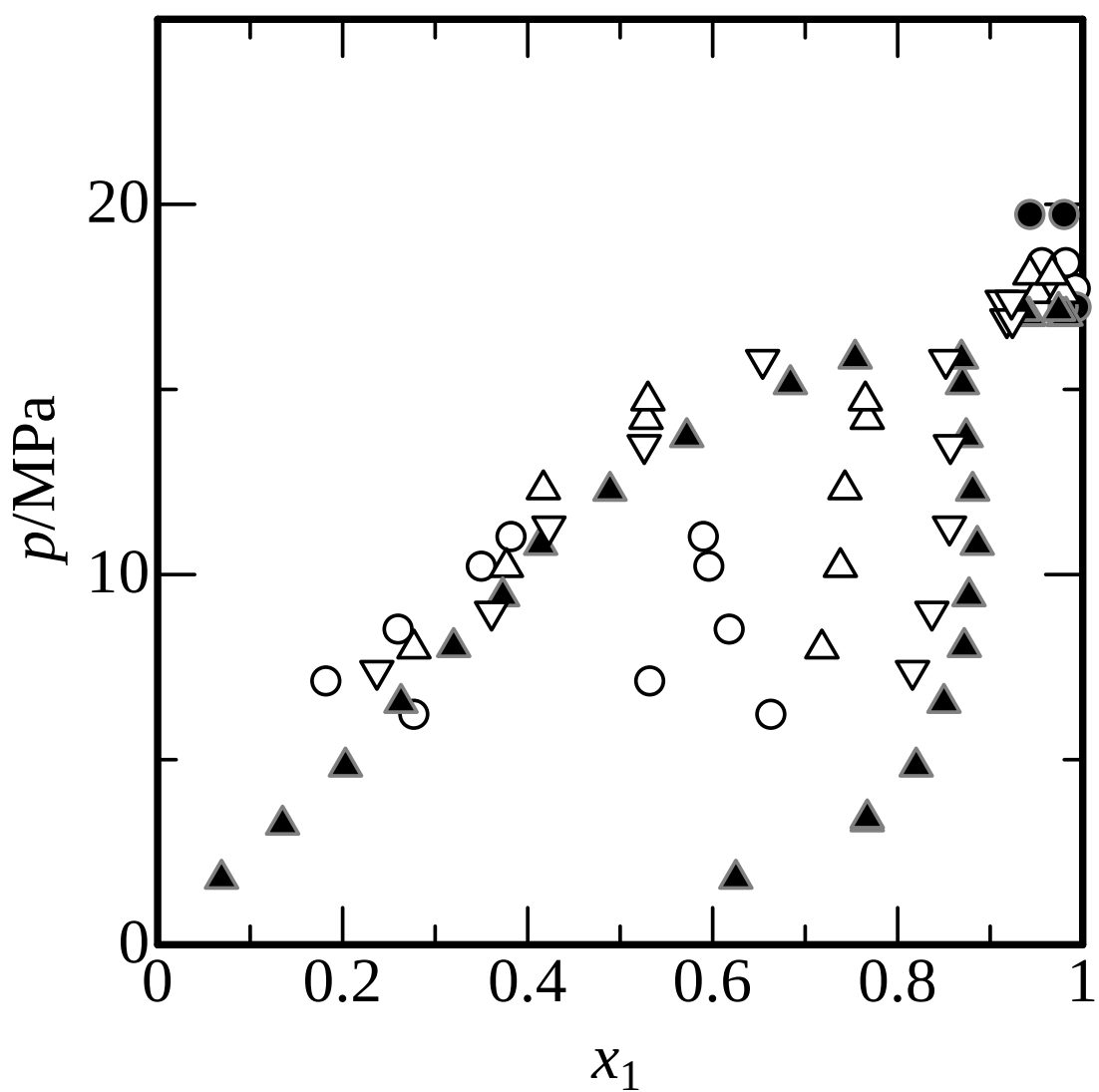


Fig. 3.3 Phase equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) +  $p$ -xylene (3) ternary system at 623 K;  $z = (\bigcirc)$ , 0.25;  $(\triangle)$ , 0.50;  $(\nabla)$ , 0.75. Binary systems for  $(\blacktriangle)$ , water (1) + 1-methylnaphthalene (2) [24];  $(\bullet)$ , water (1) +  $p$ -xylene (3) in this work.

Table 3.5 Experimental data of vapor – liquid equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) ternary system at 653 K.

| $z$  | $x_1^a$ | $p/\text{MPa}$ | $x_1^{\text{Ib}}$ | $x_2^{\text{Ib}}$ | $x_3^{\text{Ib}}$ | $x_1^{\text{IIc}}$ | $x_2^{\text{IIc}}$ | $x_3^{\text{IIc}}$ |
|------|---------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0.25 | 0.413   | 8.0            | 0.405             | 0.187             | 0.407             | 0.188              | 0.313              | 0.499              |
|      | 0.476   | 10.0           | 0.428             | 0.208             | 0.364             | 0.274              | 0.252              | 0.473              |
|      | 0.471   | 11.1           | 0.477             | 0.166             | 0.357             | 0.323              | 0.227              | 0.450              |
| 0.50 | 0.414   | 6.0            | 0.470             | 0.236             | 0.294             | 0.198              | 0.484              | 0.317              |
|      | 0.432   | 8.1            | 0.614             | 0.173             | 0.214             | 0.320              | 0.369              | 0.311              |
|      | 0.605   | 10.3           | 0.669             | 0.157             | 0.174             | 0.323              | 0.400              | 0.277              |
|      | 0.652   | 12.4           | 0.682             | 0.154             | 0.164             | 0.418              | 0.335              | 0.247              |
|      | 0.668   | 14.1           | 0.660             | 0.171             | 0.169             | 0.512              | 0.273              | 0.215              |
| 0.75 | 0.678   | 6.3            | 0.674             | 0.235             | 0.092             | 0.235              | 0.654              | 0.112              |
|      | 0.685   | 7.8            | 0.747             | 0.180             | 0.073             | 0.293              | 0.587              | 0.121              |
|      | 0.649   | 10.3           | 0.726             | 0.186             | 0.087             | 0.323              | 0.543              | 0.134              |
|      | 0.651   | 11.8           | 0.747             | 0.169             | 0.084             | 0.397              | 0.470              | 0.133              |
|      | 0.662   | 13.3           | 0.770             | 0.157             | 0.073             | 0.368              | 0.495              | 0.137              |
|      | 0.733   | 15.6           | 0.790             | 0.147             | 0.063             | 0.578              | 0.323              | 0.099              |

(a)  $x_1$ : feed mole fraction of water

(b) superscript I: water rich phase

(c) superscript II: hydrocarbon rich phase

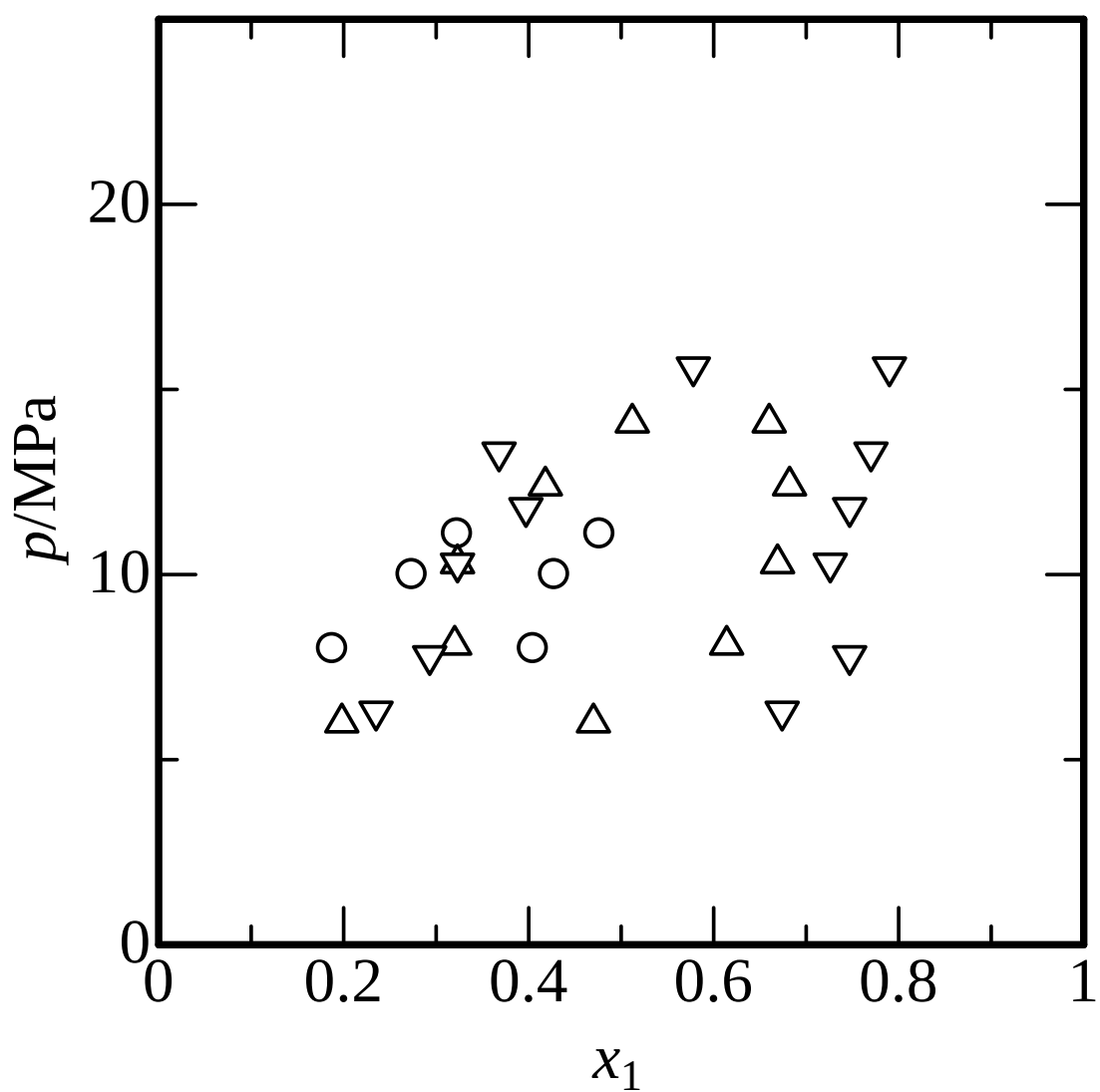


Fig. 3.4 Phase equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) ternary system at 653 K;  $z = (\bigcirc)$ , 0.25; ( $\triangle$ ), 0.50; ( $\nabla$ ), 0.75.

Table 3.6 Experimental results of liquid phase composition for water (1) + squalane (2) + 1-methylnaphthalene (3) system.

| $z$   | $T/K$ | $p/\text{MPa}$ | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ |
|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|
| 0.01  | 603   | 8.0            | 0.392 | 0.006 | 0.602 |
|       |       | 9.5            | 0.516 | 0.005 | 0.480 |
|       |       | 11.3           | 0.602 | 0.004 | 0.394 |
|       |       | 12.5           | 0.737 | 0.003 | 0.260 |
|       |       | 12.7           | 0.763 | 0.002 | 0.235 |
|       |       | 12.9           | 0.808 | 0.002 | 0.190 |
| 0.001 | 623   | 8.4            | 0.332 | 0.001 | 0.667 |
|       |       | 10.2           | 0.380 | 0.001 | 0.619 |
|       |       | 10.9           | 0.400 | 0.001 | 0.599 |
|       |       | 14.4           | 0.588 | 0.000 | 0.412 |
|       |       | 17.3           | 0.896 | 0.000 | 0.104 |
|       |       | 17.4           | 0.949 | 0.000 | 0.051 |
| 0.01  |       | 17.4           | 0.973 | 0.000 | 0.027 |
|       |       | 10.3           | 0.401 | 0.006 | 0.593 |
|       |       | 10.7           | 0.462 | 0.005 | 0.533 |
|       |       | 11.7           | 0.493 | 0.005 | 0.502 |
|       |       | 14.2           | 0.645 | 0.004 | 0.351 |
|       |       | 15.7           | 0.771 | 0.002 | 0.227 |
| 0.1   |       | 16.6           | 0.845 | 0.002 | 0.153 |
|       |       | 17.4           | 0.906 | 0.001 | 0.093 |
|       |       | 17.6           | 0.944 | 0.001 | 0.055 |
|       |       | 17.6           | 0.969 | 0.000 | 0.031 |
|       |       | 11.7           | 0.470 | 0.053 | 0.477 |
|       |       | 12.3           | 0.532 | 0.047 | 0.421 |
|       |       | 13.7           | 0.594 | 0.041 | 0.365 |
|       |       | 14.4           | 0.695 | 0.031 | 0.275 |
|       |       | 17.1           | 0.808 | 0.019 | 0.173 |

Table 3.6 continued

| $z$  | $T/\text{K}$ | $p/\text{MPa}$ | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ |
|------|--------------|----------------|-------|-------|-------|
| 0.01 | 653          | 11.6           | 0.383 | 0.006 | 0.611 |
|      |              | 15.4           | 0.549 | 0.005 | 0.446 |
|      |              | 17.5           | 0.590 | 0.004 | 0.406 |
|      |              | 18.8           | 0.715 | 0.003 | 0.282 |
|      |              | 18.9           | 0.765 | 0.002 | 0.232 |

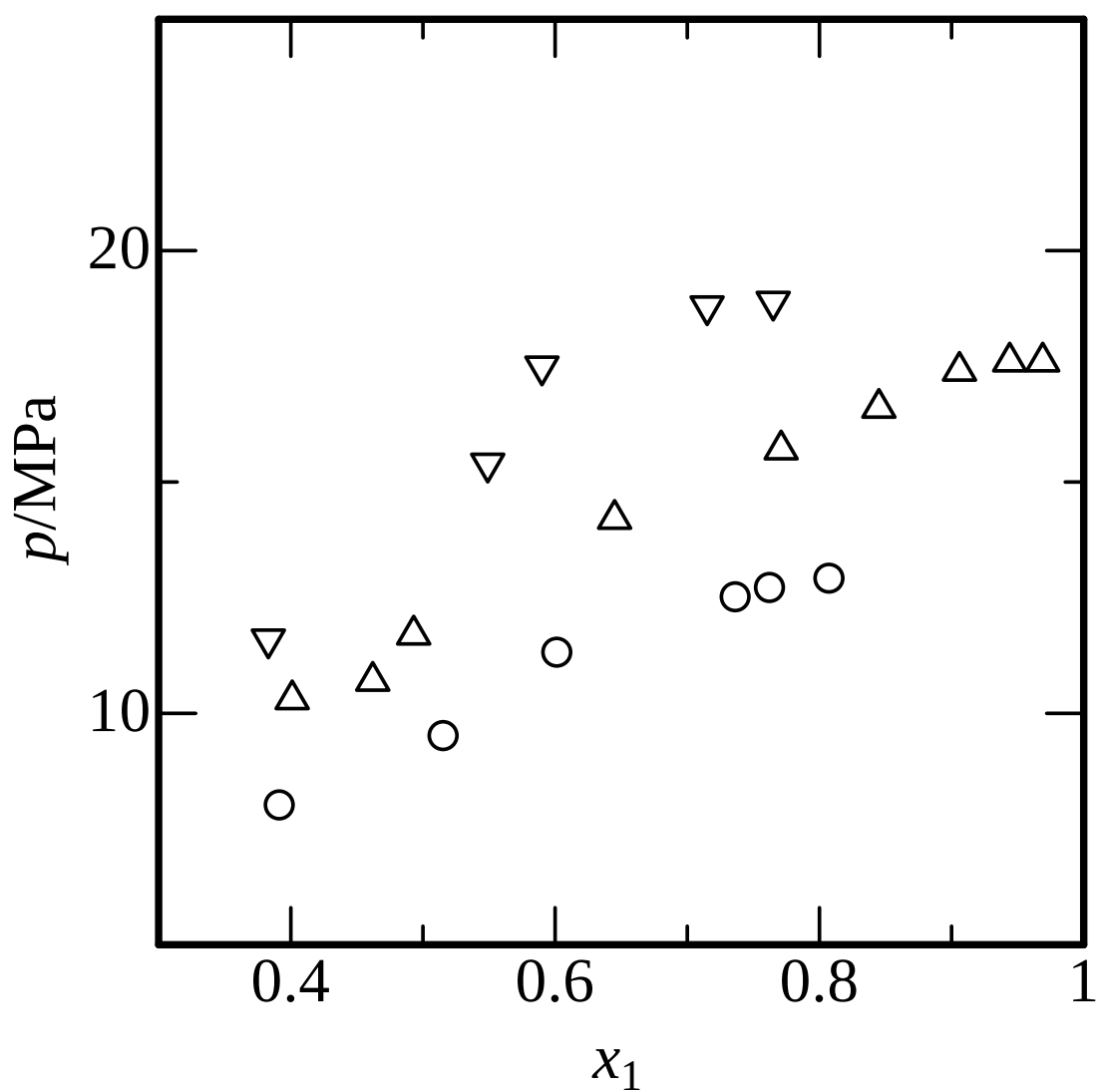


Fig. 3.5 Phase equilibria for water (1) + squalane (2) + 1-methylnaphthalene (3) ternary system for  $z = 0.01$  at ( $\bigcirc$ ), 603 K; ( $\triangle$ ), 623 K; ( $\nabla$ ), 653 K.

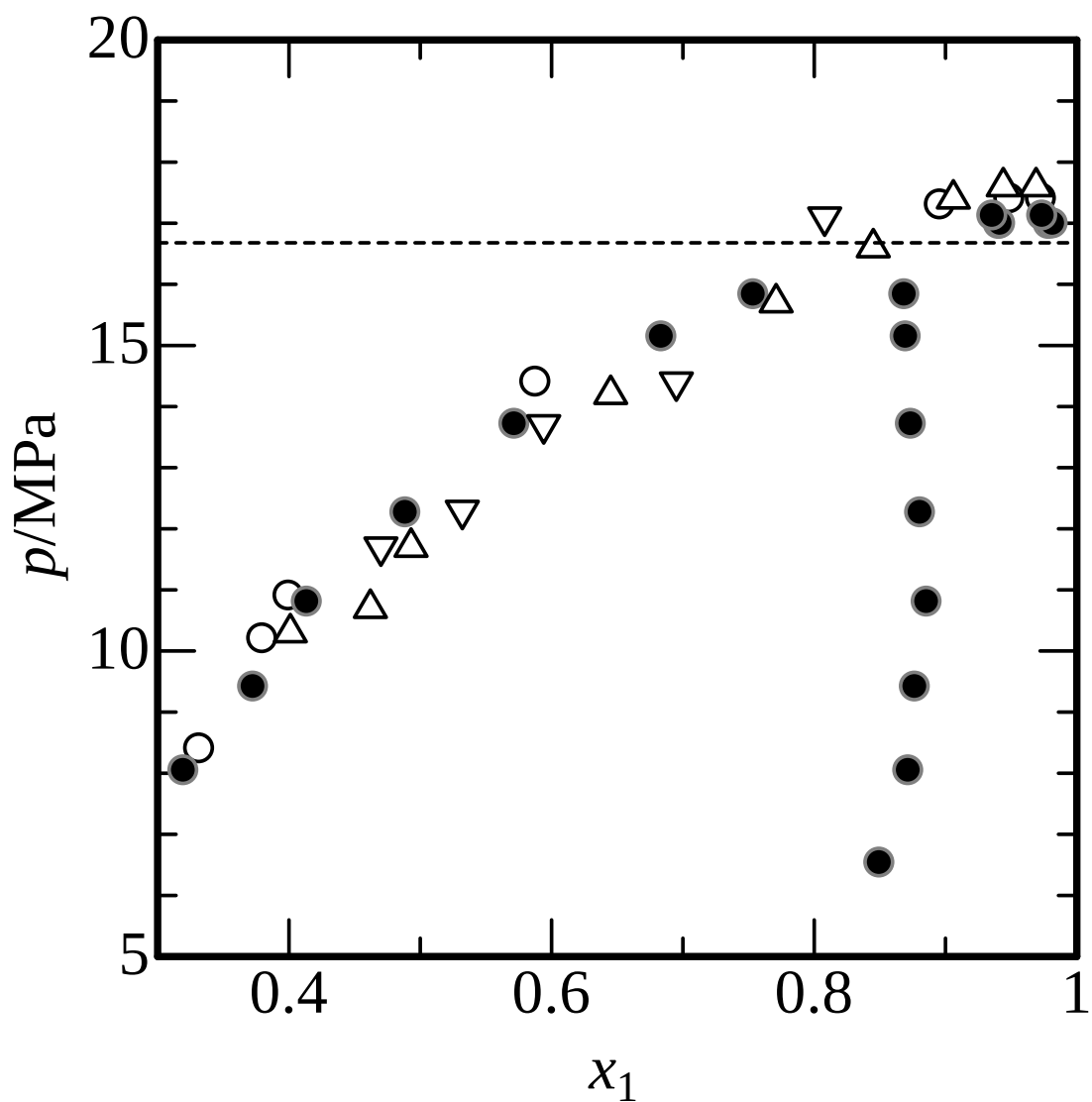


Fig. 3.6

Phase equilibria for water (1) + squalane (2) + 1-methylnaphthalene (3) ternary system at 623 K;  $z = (\bigcirc)$ , 0.1;  $(\triangle)$ , 0.01;  $(\nabla)$ , 0.001.  $(\bullet)$ , equilibrium data; (---), critical pressure of vapor-liquid equilibrium for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) [24].

## 第4章 亜臨界水＋重質炭化水素混合系の液液相転移圧力

### 測定

#### 4.1 目的

本章では、3 章で発見された、高温高压条件下の、水＋1-メチルナフタレン＋芳香族炭化水素系の液液平衡領域における液液相転移現象について述べる。軽質芳香族炭化水素として、*o*-, *m*-, *p*-キシレン、エチルベンゼンおよびメシチレンを用い、相転移の生じる圧力を、563 – 583 K において測定する。1-メチルナフタレンあるいは水の供給組成に着目し、その影響を確認するとともに、混合物中の軽質芳香族炭化水素の極性の観点から液液相転移現象について論じる。

#### 4.2 方法

##### 4.2.1 試料

超純水、*o*-, *m*-, *p*-キシレン、エチルベンゼン、メシチレンおよび 1-メチルナフタレンは和光純薬工業製のものを購入して用いた。*o*-, *m*-, *p*-キシレン、エチルベンゼン、メシチレンおよび 1-メチルナフタレンの純度はそれぞれ、0.980, 0.980, 0.980, 0.980, 0.970 および 0.970 である。測定系に含まれる、水、*o*-, *m*-, *p*-キシレン、エチルベンゼン、メシチレンおよび 1-メチルナフタレンの臨界物性値および比誘電率を Table 4.1 に示す。

##### 4.2.2 装置

本測定で用いる装置の概略図を Fig. 4.1 に示す。2 章および 3 章で用いた装置と同様であるが、相平衡測定あるいは液相組成測定の場合と異なり、平衡セルの上部および下部に接続した流路のバルブを閉じ、背圧弁<sup>11</sup>を設置した平衡セル中央部の出口流路のみを用いる。

##### 4.2.3 測定方法

予め 1-メチルナフタレン(2)と軽質芳香族炭化水素(3)を次式の混合比に調製する。

$$z = \frac{x_2}{x_2 + x_3} \quad (4.1)$$

水および炭化水素混合物をポンプにより系に供給し、T 字接合部を通して混合させる。余熱コイルに流通させることで、目的温度まで昇温させる。平衡セルに入った混合物

Table 4.1 Critical properties and dielectric constants of aromatic hydrocarbons.

|                     | $M_w$    | $T_c/K^a$ | $p_c/\text{MPa}^a$ | $\epsilon_r(293.2\text{ K})^b$ |
|---------------------|----------|-----------|--------------------|--------------------------------|
| <i>o</i> -xylene    | 106.1650 | 630.3     | 3.73               | 2.562                          |
| <i>m</i> -xylene    | 106.1650 | 617.0     | 3.54               | 2.359                          |
| <i>p</i> -xylene    | 106.1650 | 616.2     | 3.51               | 2.2735                         |
| ethylbenzene        | 106.1650 | 617.2     | 3.609              | 2.4463                         |
| mesitylene          | 120.1916 | 637.3     | 3.13               | 2.279                          |
| 1-methylnaphthalene | 142.1971 | 772       | 3.6                | 2.915                          |

(a) Reference: [26]

(b) Reference: [27]

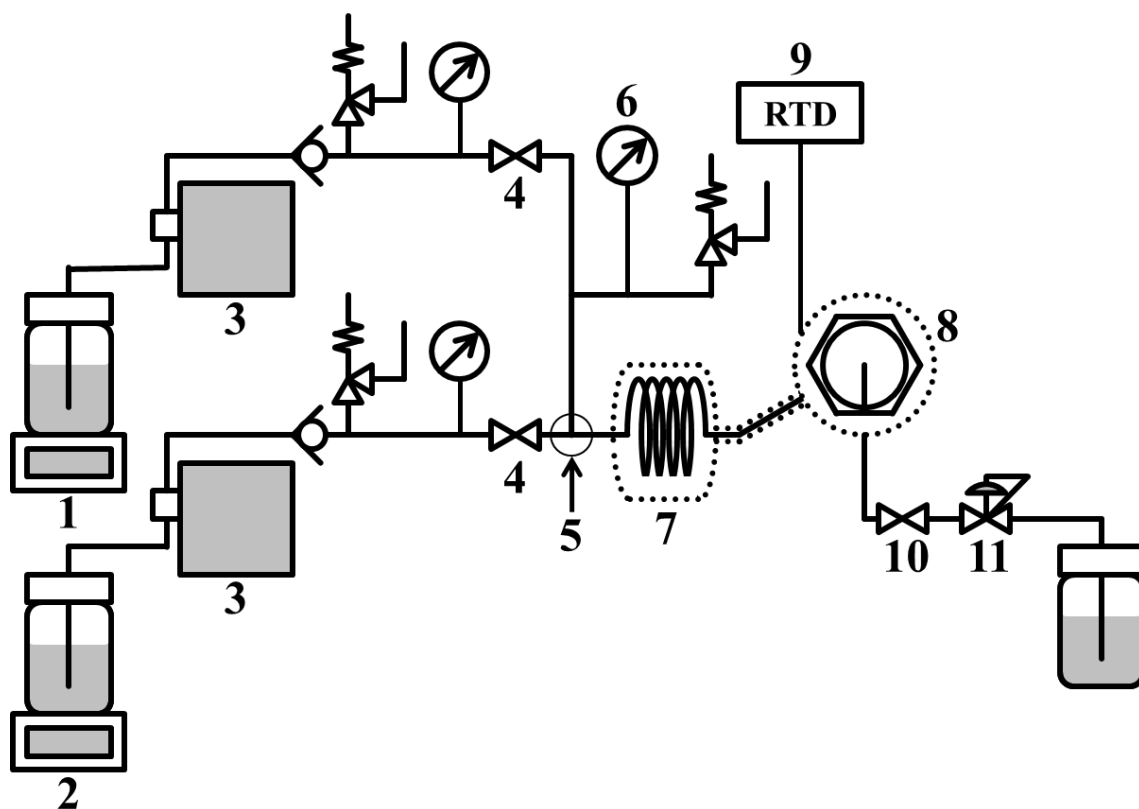


Fig. 4.1

Schematic diagram of phase transition measurement apparatus: (1) hydrocarbon reservoir with electric balance; (2) water reservoir with electric balance; (3) HPLC pump; (4) stop valve; (5) T-shape junction; (6) pressure gauge; (7) pre-heating coil; (8) equilibrium cell; (9) resistance temperature detector; (10) stop valve; (11) back pressure regulator.

が液二相に相分離し、水リッチ相がセル上部で安定するように、出口流路の背圧弁を操作して昇圧する。温度、圧力および平衡セル内の相状態が安定した後、ポンプの送液を止め、平衡セルの上流側にあるバルブをすべて閉じる。その状態で背圧弁を操作することにより、平衡セル内を減圧し、水リッチ相が平衡セル中央部まで下降した時の圧力を、相転移圧力として記録する。

#### 4.3 結果および考察

Fig. 4.2 に 583 K における水 + 1-メチルナフタレン + *p*-キシレン系の液液平衡における相転移現象を示す。水リッチ相は、18.5 MPa では平衡セル上部に確認される。16.6 MPa まで減圧することにより、平衡セル中央部まで下降する。14.0 MPa では、平衡セル下部まで水リッチ相が下降し、相転移が完了する。

水(1) + 1-メチルナフタレン(2) + *p*-キシレン(3)系における相転移圧力の測定結果を Table 4.2 に示す。Fig. 4.3 に 573 K における、相転移圧力の水組成依存性を示す。水リッチ側の条件と炭化水素リッチ側の条件では差が現れず、水組成への依存性は確認されない。Fig. 4.4 に 563 – 583 K における、相転移圧力の温度依存性を示す。温度上昇と共に、 $z$  に対する相転移圧力の傾きが小さくなることが確認される。

水(1) + 1-メチルナフタレン(2) + *o*-キシレン(3)系および水(1) + 1-メチルナフタレン(2) + *m*-キシレン(3)系における相転移圧力の測定結果をそれぞれ Tables 4.3, 4.4 に示す。Fig 4.5 に、573 K における、水(1) + 1-メチルナフタレン(2) + キシレン異性体(3)系の相転移圧力の比較を示す。*o*-キシレンおよび *m*-キシレンを含む系の相転移圧力は、*p*-キシレンを含むのものより低圧側に確認される。相転移現象は、軽質芳香族炭化水素が重質炭化水素相に溶解することにより、水リッチ相の密度と比較して小さくなった結果と考えられる。Table 4.1 に示した *o*-キシレンおよび *m*-キシレンの比誘電率は、*p*-キシレンのものより大きい。したがって、*o*-キシレンおよび *m*-キシレンの水への溶解性は、*p*-キシレンのものより大きいと考えられる。また、圧力上昇に伴い、水リッチ相への軽質芳香族炭化水素の溶解性が上昇するため、*p*-キシレンを含む系の相転移圧力は *o*-キシレンおよび *m*-キシレンを含むものより高圧側に確認される。

Tables 4.5, 4.6 に、水(1) + 1-メチルナフタレン(2) + エチルベンゼン(3)系および水(1) + 1-メチルナフタレン(2) + メシチレン(3)系の相転移圧力を示す。また、573 K における、水(1) + 1-メチルナフタレン(2) + エチルベンゼン(3)系と水(1) + 1-メチルナフタレン(2) + *p*-キシレン(3)系の相転移圧力の比較を Fig 4.6 に示す。エチルベンゼンを含む系は、*p*-キシレンを含む系と比較して、相転移圧力が低圧側に確認される。エチルベンゼンは、Table 4.1 に示した比誘電率が *p*-キシレンのものより小さいため、水リッチ相へのエチルベンゼンの溶解性は *p*-キシレンのものより小さいため、エチルベンゼンを含む系の相転移圧力は、*p*-キシレンを含む系の相転移圧力よりも低圧側に確認される。さらに、573 K における、水(1) + 1-メチルナフタレン(2) + メシチレン(3)系と水(1) + 1-メ

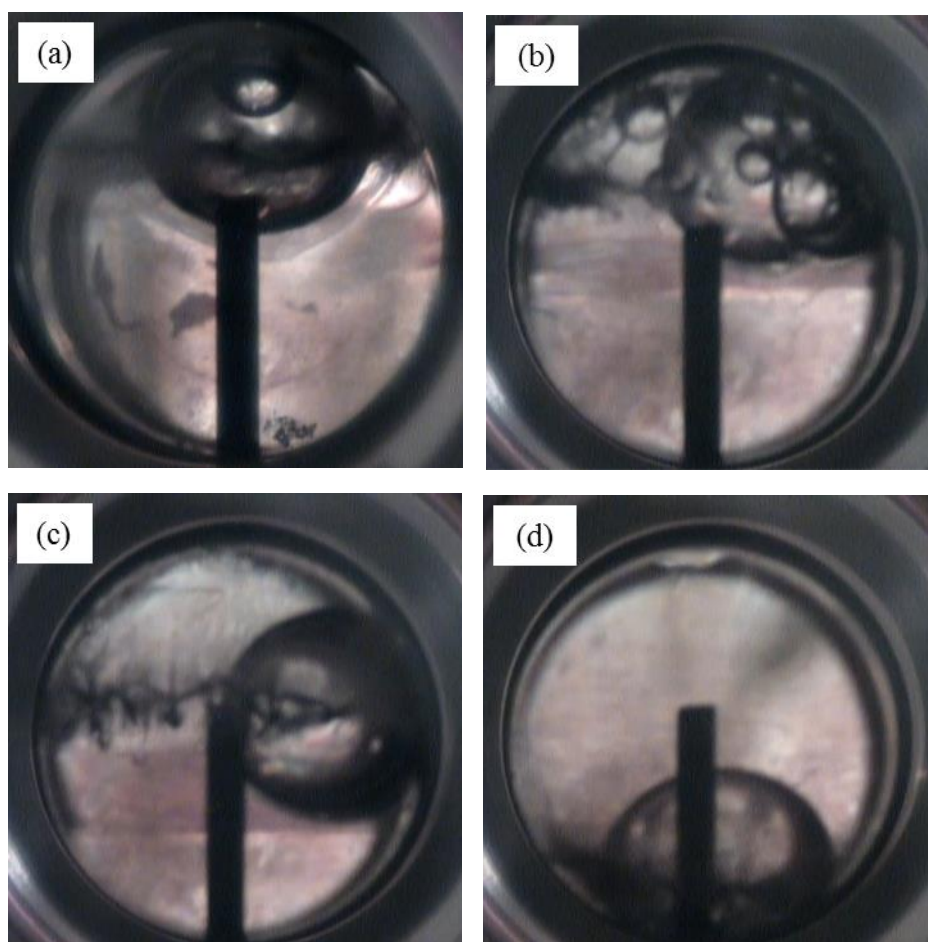


Fig. 4.2 Phase behavior for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) system at 583 K,  $x_1 = 0.888$  and  $z = 0.85$ ; (a) 18.5 MPa; (b) 17.4 MPa; (c) 16.6 MPa; (d) 14.0 MPa.

Table 4.2 Phase transition pressures on liquid – liquid equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) system.

| $T/K$ | $z$  | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $p/\text{MPa}$ |
|-------|------|-------|-------|-------|----------------|
| 563   | 0.80 | 0.804 | 0.157 | 0.039 | 23.4           |
|       | 0.82 | 0.757 | 0.199 | 0.044 | 16.7           |
|       | 0.85 | 0.807 | 0.164 | 0.029 | 14.9           |
|       | 0.87 | 0.794 | 0.179 | 0.027 | 12.9           |
|       | 0.90 | 0.787 | 0.192 | 0.021 | 8.9            |
|       | 0.80 | 0.903 | 0.078 | 0.019 | 23.3           |
|       | 0.82 | 0.923 | 0.063 | 0.014 | 16.3           |
|       | 0.85 | 0.914 | 0.073 | 0.013 | 14.0           |
|       | 0.87 | 0.914 | 0.075 | 0.011 | 12.4           |
|       | 0.90 | 0.911 | 0.080 | 0.009 | 9.2            |
|       | 0.80 | 0.941 | 0.047 | 0.012 | 23.1           |
|       | 0.82 | 0.950 | 0.041 | 0.009 | 15.6           |
|       | 0.85 | 0.954 | 0.039 | 0.007 | 13.9           |
|       | 0.87 | 0.958 | 0.037 | 0.005 | 12.3           |
|       | 0.90 | 0.960 | 0.036 | 0.004 | 9.6            |
| 573   | 0.75 | 0.767 | 0.175 | 0.058 | 24.3           |
|       | 0.78 | 0.775 | 0.175 | 0.050 | 22.0           |
|       | 0.80 | 0.784 | 0.173 | 0.043 | 19.8           |
|       | 0.85 | 0.772 | 0.194 | 0.034 | 14.6           |
|       | 0.90 | 0.787 | 0.192 | 0.021 | 11.5           |
|       | 0.93 | 0.789 | 0.196 | 0.015 | 9.5            |
|       | 0.75 | 0.913 | 0.065 | 0.022 | 24.4           |
|       | 0.78 | 0.922 | 0.061 | 0.017 | 22.5           |
|       | 0.80 | 0.924 | 0.061 | 0.015 | 19.8           |
|       | 0.85 | 0.913 | 0.074 | 0.013 | 15.8           |
|       | 0.90 | 0.914 | 0.077 | 0.009 | 11.8           |
|       | 0.93 | 0.916 | 0.078 | 0.006 | 9.4            |
|       | 0.75 | 0.954 | 0.035 | 0.011 | 24.4           |
|       | 0.78 | 0.951 | 0.038 | 0.011 | 22.5           |
|       | 0.80 | 0.943 | 0.046 | 0.011 | 19.8           |
|       | 0.85 | 0.940 | 0.051 | 0.009 | 15.9           |
|       | 0.90 | 0.960 | 0.036 | 0.004 | 12.3           |
|       | 0.93 | 0.959 | 0.038 | 0.003 | 9.4            |

Table 4.2 continued

| $T/K$ | $z$  | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $p/\text{MPa}$ |
|-------|------|-------|-------|-------|----------------|
| 583   | 0.75 | 0.793 | 0.155 | 0.052 | 23.2           |
|       | 0.78 | 0.771 | 0.179 | 0.050 | 21.1           |
|       | 0.80 | 0.805 | 0.156 | 0.039 | 19.3           |
|       | 0.85 | 0.762 | 0.202 | 0.036 | 16.8           |
|       | 0.90 | 0.761 | 0.215 | 0.024 | 13.8           |
|       | 0.93 | 0.791 | 0.194 | 0.015 | 12.0           |
|       | 0.75 | 0.904 | 0.072 | 0.024 | 23.3           |
|       | 0.78 | 0.921 | 0.062 | 0.017 | 21.2           |
|       | 0.80 | 0.913 | 0.070 | 0.017 | 19.6           |
|       | 0.85 | 0.888 | 0.095 | 0.017 | 16.7           |
|       | 0.90 | 0.924 | 0.068 | 0.008 | 14.1           |
|       | 0.93 | 0.927 | 0.067 | 0.005 | 11.9           |
|       | 0.75 | 0.956 | 0.033 | 0.011 | 23.3           |
|       | 0.78 | 0.948 | 0.041 | 0.011 | 21.1           |
|       | 0.80 | 0.954 | 0.037 | 0.009 | 19.4           |
|       | 0.85 | 0.936 | 0.054 | 0.010 | 17.2           |
|       | 0.90 | 0.942 | 0.052 | 0.006 | 13.9           |
|       | 0.93 | 0.934 | 0.061 | 0.005 | 11.9           |

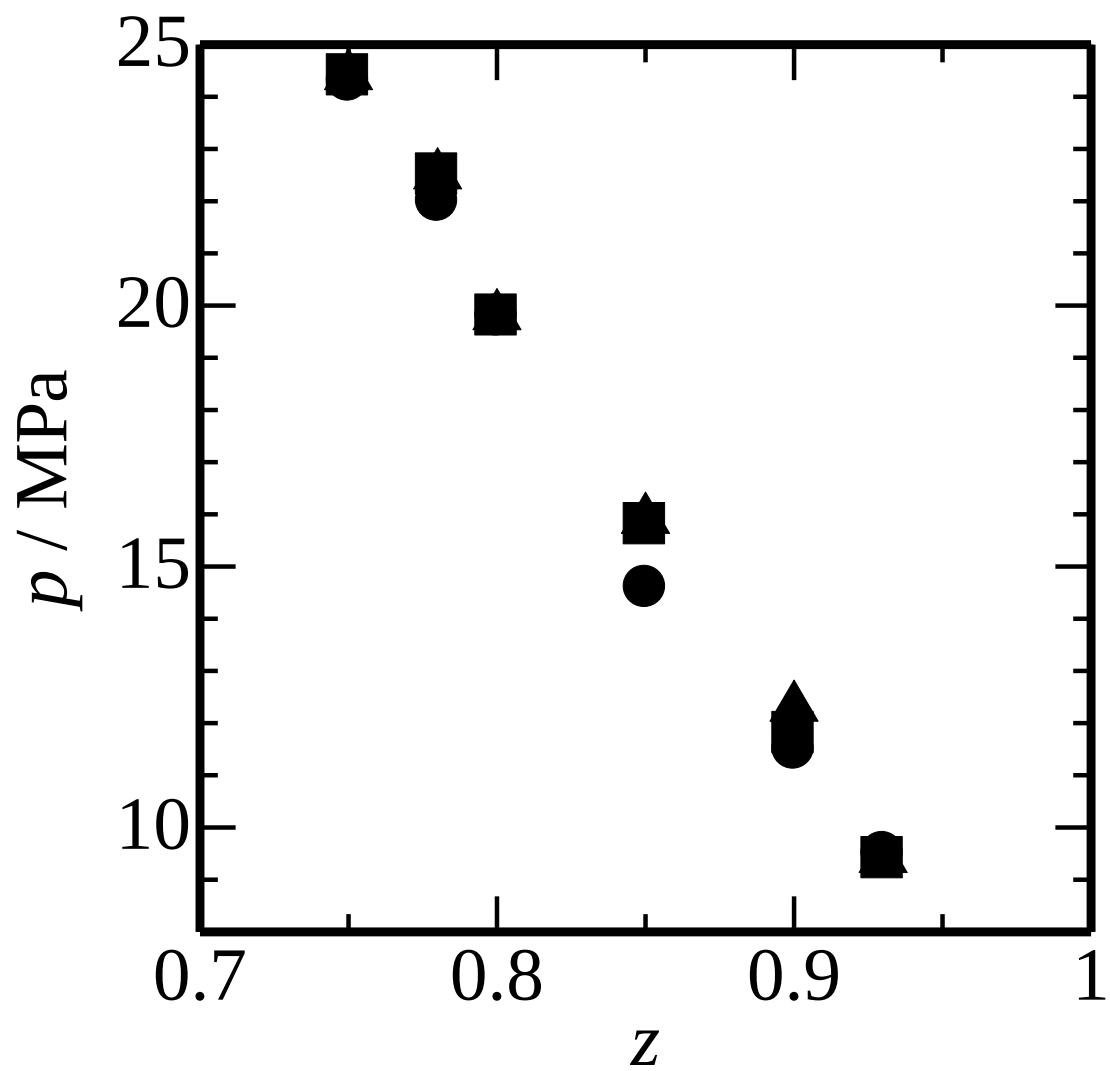


Fig. 4.3

Phase transition pressures for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) system at 573 K,  $z = 0.75$  to  $0.93$  and feed mole fraction of water (●) (0.767 to 0.789); (▲) (0.913 to 0.924); (■) (0.940 to 0.960).

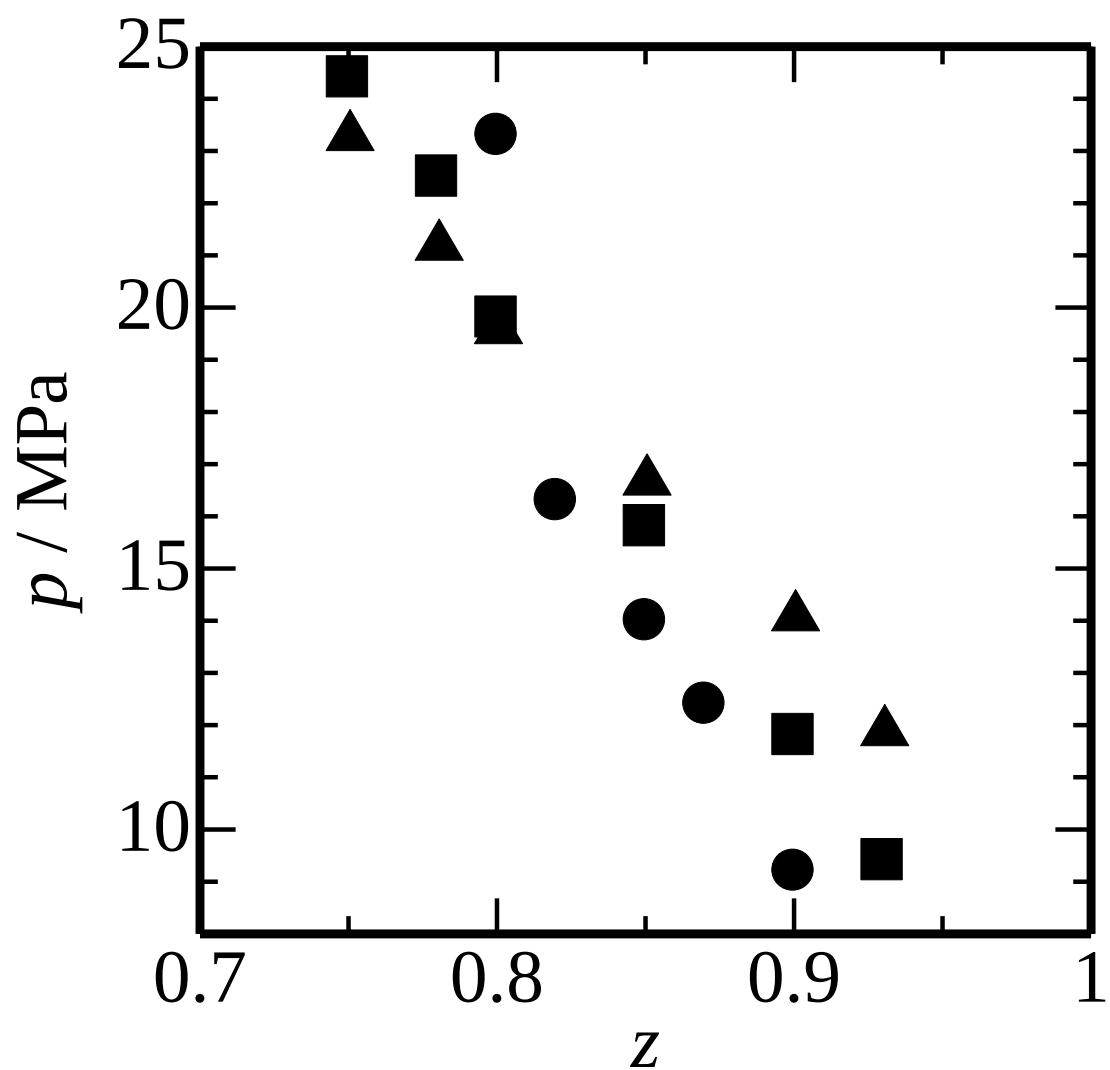


Fig. 4.4 Phase transition pressures for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) system at  $z = 0.75$  to  $0.93$  and feed mole fraction of water ( $0.888$  to  $0.927$ ) and (●)  $563$  K; (▲)  $573$  K; (■)  $583$  K.

Table 4.3 Phase transition pressures on liquid – liquid equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *o*-xylene (3) system.

| $T/K$ | $z$  | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $p/\text{MPa}$ |
|-------|------|-------|-------|-------|----------------|
| 563   | 0.75 | 0.917 | 0.062 | 0.021 | 19.4           |
|       | 0.78 | 0.925 | 0.058 | 0.017 | 17.5           |
|       | 0.80 | 0.921 | 0.063 | 0.016 | 14.5           |
|       | 0.82 | 0.890 | 0.090 | 0.020 | 12.9           |
|       | 0.85 | 0.894 | 0.090 | 0.016 | 10.6           |
|       | 0.87 | 0.926 | 0.067 | 0.007 | 9.4            |
| 573   | 0.75 | 0.800 | 0.150 | 0.050 | 19.9           |
|       | 0.78 | 0.783 | 0.169 | 0.048 | 17.7           |
|       | 0.80 | 0.784 | 0.173 | 0.043 | 16.1           |
|       | 0.82 | 0.770 | 0.189 | 0.041 | 14.5           |
|       | 0.85 | 0.755 | 0.208 | 0.037 | 12.5           |
|       | 0.87 | 0.787 | 0.185 | 0.028 | 11.1           |
|       | 0.90 | 0.793 | 0.186 | 0.021 | 9.7            |
|       | 0.75 | 0.896 | 0.078 | 0.026 | 20.0           |
|       | 0.78 | 0.899 | 0.079 | 0.022 | 17.7           |
|       | 0.80 | 0.924 | 0.061 | 0.015 | 14.9           |
|       | 0.82 | 0.915 | 0.070 | 0.015 | 14.5           |
|       | 0.85 | 0.928 | 0.061 | 0.011 | 12.5           |
|       | 0.87 | 0.906 | 0.082 | 0.012 | 11.1           |
|       | 0.90 | 0.914 | 0.077 | 0.009 | 9.8            |
|       | 0.75 | 0.954 | 0.035 | 0.011 | 20.0           |
|       | 0.78 | 0.956 | 0.034 | 0.010 | 17.4           |
|       | 0.80 | 0.943 | 0.046 | 0.011 | 16.1           |
|       | 0.82 | 0.954 | 0.038 | 0.008 | 14.7           |
|       | 0.85 | 0.955 | 0.038 | 0.007 | 12.7           |
|       | 0.87 | 0.941 | 0.051 | 0.008 | 11.3           |
|       | 0.90 | 0.946 | 0.049 | 0.005 | 9.7            |
| 583   | 0.75 | 0.889 | 0.083 | 0.028 | 20.6           |
|       | 0.78 | 0.911 | 0.069 | 0.020 | 19.0           |
|       | 0.80 | 0.911 | 0.071 | 0.018 | 17.4           |
|       | 0.82 | 0.908 | 0.075 | 0.017 | 16.4           |
|       | 0.85 | 0.902 | 0.083 | 0.015 | 15.1           |
|       | 0.87 | 0.909 | 0.079 | 0.012 | 14.0           |
|       | 0.90 | 0.926 | 0.067 | 0.007 | 12.5           |

Table 4.4      Phase transition pressures on liquid – liquid equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *m*-xylene (3) system.

| $T / \text{K}$ | $z$  | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $p / \text{MPa}$ |
|----------------|------|-------|-------|-------|------------------|
| 573            | 0.75 | 0.921 | 0.059 | 0.020 | 22.9             |
|                | 0.78 | 0.911 | 0.069 | 0.020 | 19.3             |
|                | 0.80 | 0.924 | 0.061 | 0.015 | 18.1             |
|                | 0.82 | 0.895 | 0.086 | 0.019 | 15.8             |
|                | 0.85 | 0.921 | 0.067 | 0.012 | 14.3             |
|                | 0.87 | 0.908 | 0.080 | 0.012 | 12.4             |

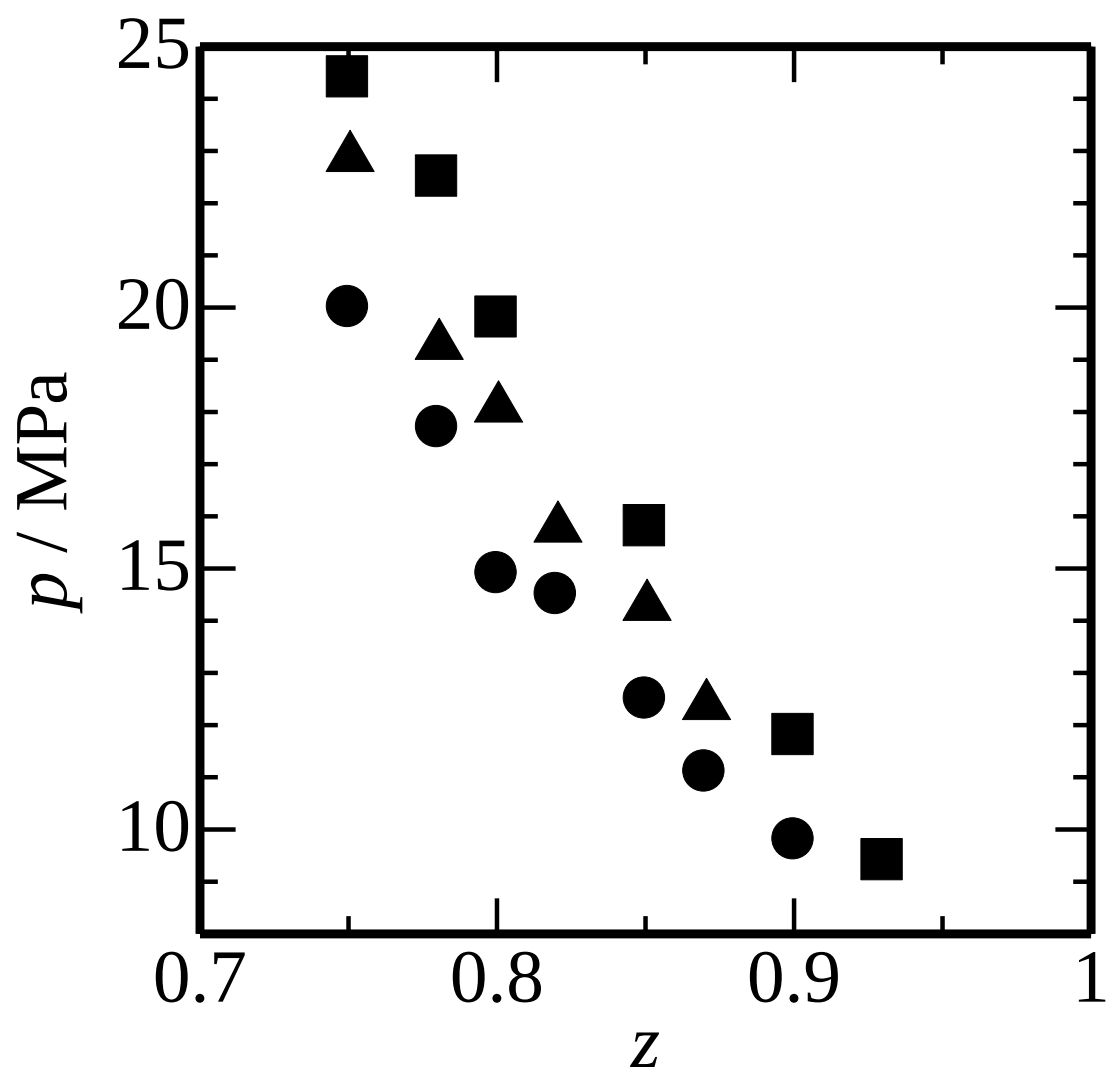


Fig. 4.5 Phase transition pressures for water + 1-methylnaphthalene + xylene isomer systems at 573 K,  $z = 0.75$  to  $0.93$  and feed mole fraction of water ( $0.894$  to  $0.929$ ). (●) *o*-xylene; (▲) *m*-xylene; (■) *p*-xylene.

Table 4.5      Phase transition pressures on liquid – liquid equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + ethylbenzene (3) system.

| $T/K$ | $z$  | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $p/\text{MPa}$ |
|-------|------|-------|-------|-------|----------------|
| 573   | 0.75 | 0.921 | 0.059 | 0.020 | 21.5           |
|       | 0.78 | 0.911 | 0.069 | 0.020 | 19.2           |
|       | 0.80 | 0.911 | 0.071 | 0.018 | 17.1           |
|       | 0.82 | 0.896 | 0.085 | 0.019 | 16.0           |
|       | 0.85 | 0.903 | 0.082 | 0.015 | 14.2           |
|       | 0.87 | 0.907 | 0.081 | 0.012 | 12.2           |

Table 4.6 Phase transition pressures on liquid – liquid equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + mesitylene (3) system.

| $T/K$ | $z$  | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $p/\text{MPa}$ |
|-------|------|-------|-------|-------|----------------|
| 563   | 0.80 | 0.928 | 0.058 | 0.014 | 18.1           |
|       | 0.82 | 0.931 | 0.057 | 0.012 | 15.8           |
|       | 0.85 | 0.898 | 0.087 | 0.015 | 13.1           |
|       | 0.87 | 0.904 | 0.083 | 0.013 | 11.9           |
|       | 0.90 | 0.906 | 0.085 | 0.009 | 8.6            |
| 573   | 0.78 | 0.807 | 0.151 | 0.042 | 21.2           |
|       | 0.80 | 0.784 | 0.173 | 0.043 | 18.6           |
|       | 0.82 | 0.778 | 0.182 | 0.040 | 17.5           |
|       | 0.85 | 0.766 | 0.199 | 0.035 | 14.8           |
|       | 0.90 | 0.782 | 0.196 | 0.022 | 11.2           |
|       | 0.78 | 0.919 | 0.063 | 0.018 | 21.4           |
|       | 0.80 | 0.919 | 0.065 | 0.016 | 19.9           |
|       | 0.82 | 0.908 | 0.075 | 0.017 | 17.5           |
|       | 0.85 | 0.915 | 0.072 | 0.013 | 15.3           |
|       | 0.90 | 0.911 | 0.080 | 0.009 | 11.2           |
|       | 0.78 | 0.953 | 0.037 | 0.010 | 21.5           |
|       | 0.80 | 0.955 | 0.036 | 0.009 | 19.9           |
|       | 0.82 | 0.957 | 0.035 | 0.008 | 17.5           |
|       | 0.85 | 0.949 | 0.043 | 0.008 | 15.3           |
|       | 0.90 | 0.960 | 0.036 | 0.004 | 11.4           |
| 583   | 0.78 | 0.893 | 0.083 | 0.024 | 21.5           |
|       | 0.80 | 0.906 | 0.075 | 0.019 | 20.2           |
|       | 0.82 | 0.909 | 0.075 | 0.016 | 19.0           |
|       | 0.85 | 0.916 | 0.071 | 0.013 | 16.9           |
|       | 0.88 | 0.925 | 0.065 | 0.010 | 15.0           |
|       | 0.90 | 0.897 | 0.093 | 0.010 | 13.8           |

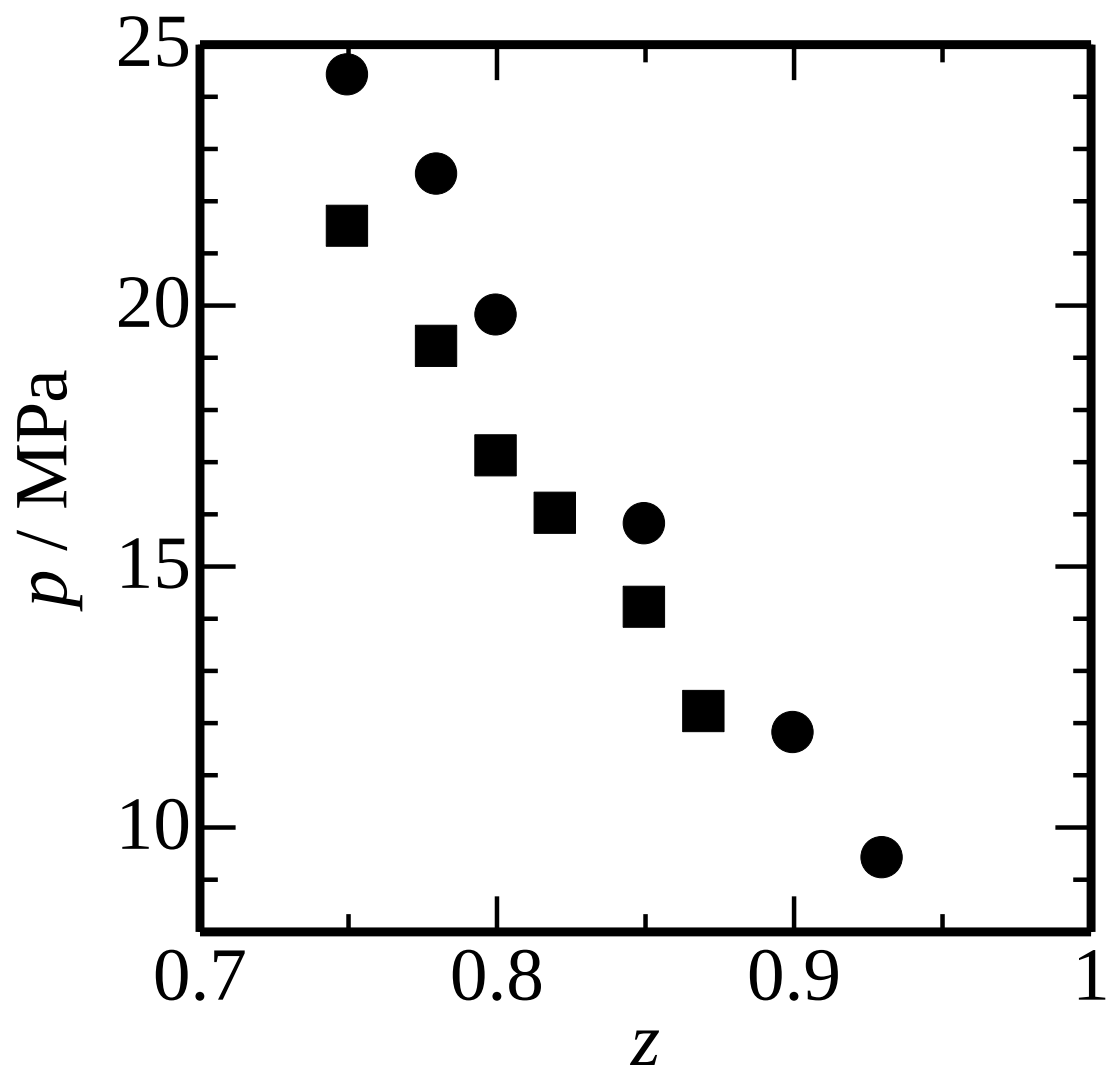


Fig. 4.6

Phase transition pressures for water + 1-methylnaphthalene + light aromatic hydrocarbon systems at 573 K,  $z = 0.75$  to  $0.93$  and feed mole fraction of water (0.896 to 0.924). (●) *p*-xylene; (■) ethylbenzene.

チルナフタレン(2)+*p*-キシレン(3)系の相転移圧力の比較を Fig 4.7 に示す. エチルベンゼンを含む系は, *p*-キシレンを含む系と比較して, 相転移圧力が低圧側に確認される. メシチレンは, Table 4.1 に示した比誘電率が *p*-キシレンのものと近いので, メシチレンを含む系は, *p*-キシレンを含む系の相転移圧力と同等であることが確認される.

#### 4.4 結言

亜臨界水 + 重質炭化水素混合 3 成分系の液液平衡における相転移圧力の測定により, 相転移圧力は, 水の供給組成に依存しないことが確認された. 炭化水素混合物における 1-メチルナフタレンの供給組成比が上昇するにつれて, 相転移圧力は下降した. 温度上昇と共に, 炭化水素混合物における 1-メチルナフタレンの供給組成比に対する相転移圧力の傾きが小さくなることが確認された. *o*-キシレン, *m*-キシレンおよびエチルベンゼンを含む系の相転移圧力は, *p*-キシレンを含むものより低圧側に確認された. メシチレンを含む系の相転移圧力は, *p*-キシレンを含むものと同等であることが確認された. 以上の結果により, 水リッチ相への軽質芳香族炭化水素の溶解によって相転移現象が発現するため, 軽質芳香族炭化水素の比誘電率と水 + 1-メチルナフタレン + 軽質芳香族炭化水素系の相転移圧力に相関関係が確認された. この結果により, 水 - 芳香族炭化水素間の相互作用が相挙動に寄与することが示された.

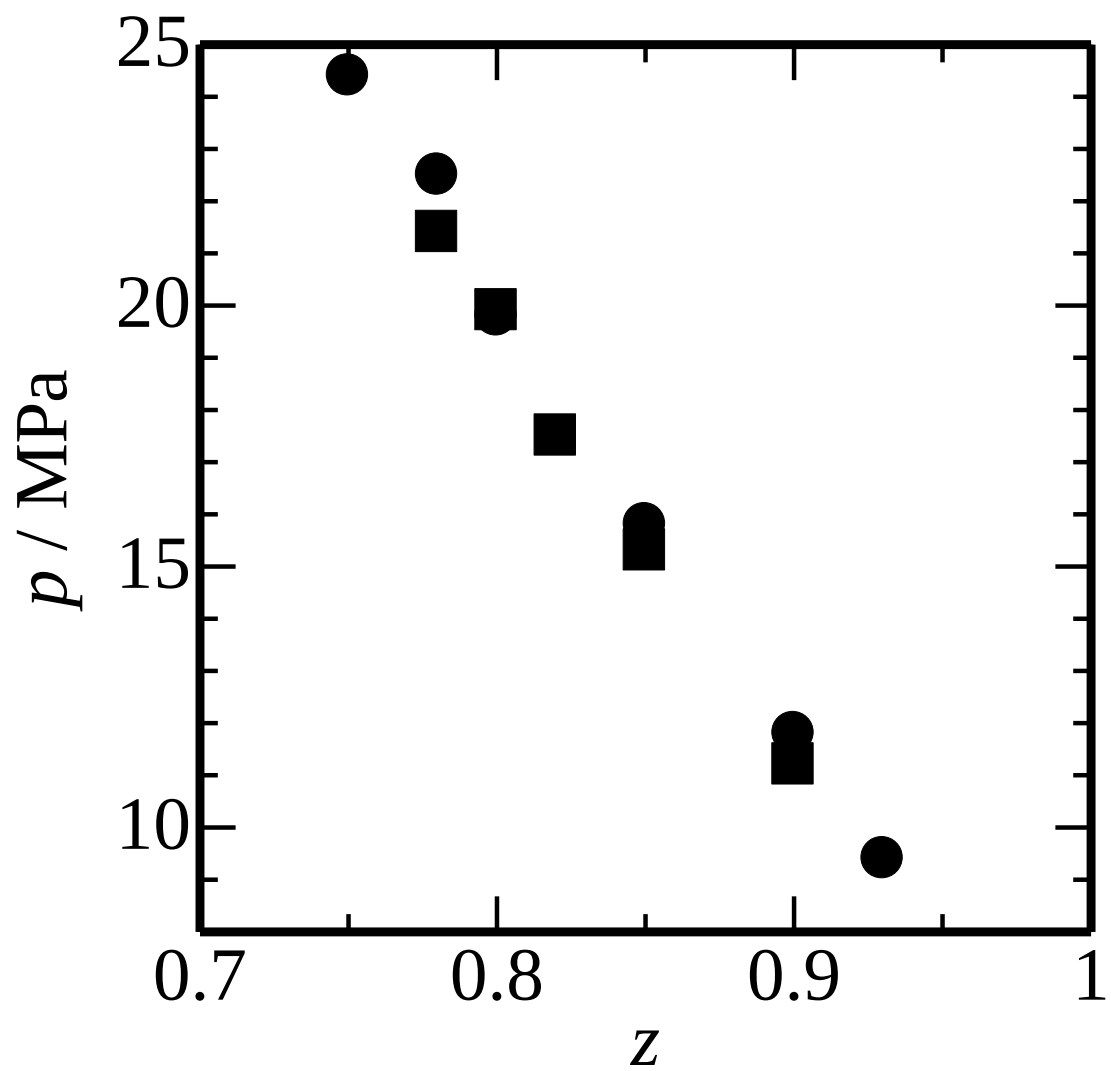


Fig. 4.7

Phase transition pressures for water + 1-methylnaphthalene + light aromatic hydrocarbon systems at 573 K,  $z = 0.75$  to 0.93 and feed mole fraction of water (0.908 to 0.924). (●) *p*-xylene; (■) mesitylene.

## 第5章 水-芳香族炭化水素分子による OH/ $\pi$ 水素結合を

### 考慮した理論モデルの構築

#### 5.1 目的

本章では、会合性を示す水や重質炭化水素を含む系への応用を考慮し、Gross と Sadowski [28, 29]による、球状の気体分子から非球状の溶媒、鎖状のポリマーまで広く適用可能な状態方程式である、Perturbed Chain SAFT (PC-SAFT)状態方程式を相関モデルとして用いる。PC-SAFT 式は次式で与えられる。

$$Z = 1 + Z^{\text{hc}} + Z^{\text{disp}} + Z^{\text{assoc}} \quad (5.1)$$

また、圧縮因子  $Z$  は Helmholtz エネルギーを用いて次式で表される。

$$Z = 1 + \eta \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{A^{\text{hc}} + A^{\text{disp}} + A^{\text{assoc}}}{NkT} \right) \right\}_{T, x_i} \quad (5.2)$$

ここで、 $N$  は分子数、 $k$  は Boltzmann 定数、 $\eta$  は分子充填率を表す。 $A^{\text{hc}}$  は鎖状剛体球による寄与を表し、Wertheim の 1 次摂動論[30-33]に基づき、Chapman らが開発した状態式であり、次式で表される。

$$\frac{A^{\text{hc}}}{NkT} = \frac{A^{\text{hs}}}{NkT} \sum_i x_i m_i - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii} \quad (5.3)$$

$$\frac{A^{\text{hs}}}{N_s kT} = \frac{1}{\zeta_0} \left\{ \frac{3\zeta_1 \zeta_2}{1 - \zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3 (1 - \zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) \right\} \quad (5.4)$$

$$g_{ij} = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \frac{3\zeta_2}{1 - \zeta_3} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{3\zeta_2^3}{(1 - \zeta_3)^3} \quad (5.5)$$

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad (5.6)$$

$$d_i = \sigma_i \left\{ 1 - 0.12 \exp \left( - \frac{3\varepsilon_i}{kT} \right) \right\} \quad (5.7)$$

ここで,  $A^{\text{hs}}$  は剛体球による寄与,  $m$  は 1 分子あたりの鎖状剛体球の数,  $g$  は鎖状分子の動径分布関数,  $d$  は温度依存の衝突直径,  $\sigma$  は剛体球の径,  $\varepsilon$  は分子間エネルギーを表す. また, 次式に示す  $A^{\text{disp}}$  は鎖状分子の相互作用における引力の寄与を表し, Barker と Henderson の理論[34]に基づき開発された.

$$\frac{A^{\text{disp}}}{NkT} = -2\pi\rho I_1 m^2 \frac{\varepsilon}{kT} \sigma^3 - \pi\rho \bar{m} C I_2 m^2 \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \sigma^3 \quad (5.8)$$

$$C = \left( 1 + Z^{\text{hc}} + \rho \frac{\partial Z^{\text{hc}}}{\partial \rho} \right)^{-1} \quad (5.9)$$

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 \eta^i \left( a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2i} \right) \quad (5.10)$$

$$I_2 = \sum_{i=0}^6 \eta^i \left( b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2i} \right) \quad (5.11)$$

$$m^2 \frac{\varepsilon}{kT} \sigma^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \sigma_{ij}^3 \quad (5.12)$$

$$m^2 \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \sigma^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (5.13)$$

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (5.14)$$

ここで, 異種分子間の相互作用を表す  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  は, Lorentz-Berthelot 則のような計算則を用いて算出する必要がある.

さらに, 次式に示す  $A^{\text{assoc}}$  は会合性相互作用の寄与を表す. Chapman らによって開発された単純な形の会合項を導入した状態式[35-37]は, 実在物質を表現する理論モデルに幅広く応用されている.

$$\frac{A^{\text{assoc}}}{NkT} = \sum_i x_i \left\{ \sum_A \left( \ln x_i^A - \frac{x_i^A}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right\} \quad (5.15)$$

$$x_i^A = \left\{ 1 + \sum_j \sum_B \rho x_j x_j^B \Delta_{ij}^{\text{AB}} \right\}^{-1} \quad (5.16)$$

$$\Delta_{ij}^{AB} = d_{ij}^3 g_{ij} \kappa_{ij}^{AB} \left( \exp \frac{\varepsilon_{ij}^{AB}}{kT} - 1 \right) \quad (5.17)$$

ここで、 $x_i^A$ は会合サイトAが未会合な分子*i*の割合、 $M_i$ は分子*i*の会合サイト数、 $\Delta_{ij}^{AB}$ は分子*i*の会合サイトAおよび*j*の会合サイトB間の会合強度、 $\kappa_{ij}^{AB}$ は会合サイトのサイズを表す。

水＋炭化水素系のように、非対称な系の相挙動を理論モデルにより表すには、異種分子間相互作用の取り扱いが重要となる。水＋芳香族炭化水素系における相互作用として、Furutakaらは、高温高压下でOH基と $\pi$ 水素が水素結合を形成することを示した[38, 39]。Fig. 5.1 に示した、重水(HDO)を用いて測定した赤外吸収スペクトル測定における、水素結合していない水の吸収ピークが、用いる芳香族炭化水素の種類や条件によって変化すること、そして、極低温で形成される水-ベンゼン錯体の吸収ピークと近接していることから、同様な構造が形成されていることを指摘した。OH/ $\pi$  水素結合の模式図を Fig. 5.2 に示す。

本章では、PC-SAFT 式の会合項を用いて、上記の水-芳香族炭化水素分子によるOH/ $\pi$  水素結合を表現し、亜臨界・超臨界水＋芳香族炭化水素系の相平衡の相関を行う。また、従来の、 $\varepsilon_{ij}$  の計算則に異種分子間相互作用パラメータを導入する手法との比較を行い、本手法の有効性を確認する。

## 5.2 方法

PC-SAFT 式を用いて相平衡を計算するためには、系に含まれる各成分を表す分子パラメータ、および、異なる各分子間の相互作用を表す異種分子間パラメータを決定する必要がある。

### 5.2.1 分子パラメータ

PC-SAFT 式では、分子パラメータとして、剛体球を1つのセグメントと考えたときの、セグメント数  $m$ 、セグメント径  $\sigma$ 、分子間エネルギー  $\varepsilon$  の計3つを必要とする。さらに、会合性を示す物質については、会合体積パラメータ  $\kappa$ 、会合エネルギー  $\varepsilon^A$  の計5つを必要とする。

本章で用いる、デカン、ドデカン、トルエン、エチルベンゼンおよび *p*-キシレンの分子パラメータは、Gross と Sadowski の提案したパラメータ[28]を用いる。それぞれのパラメータを Table 5.1 に示す。全ての系に含まれる水に関しては、単純な会合モデルを用いた、Gross と Sadowski が提案したパラメータ[29]をそのまま用いず、異なる会合モデルの検討を行う。ここでは、Fig. 5.3 に示す、1分子の会合サイト数が2－4のモデルを用いた。

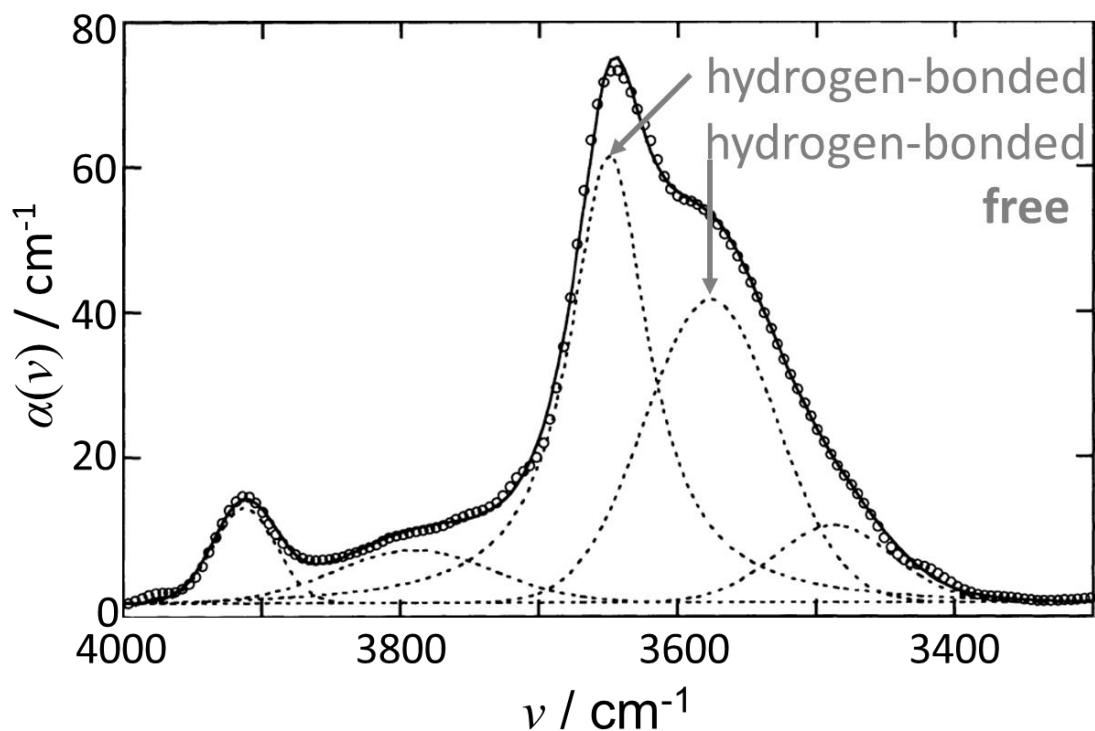


Fig. 5.1 Decomposition of the infrared OH absorption of HDO in benzene at 473 K and 100 bar; (○), observed; (—), calculated total; (---), calculated component; [38].

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{x_{\text{HDO}} \cdot l} \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}$$

$x_{\text{HDO}}$ : molar fraction of HDO in the water;  $l$ : sample thickness;  $I_0$ : transmission intensity (reference);  $I$ : transmission intensity.

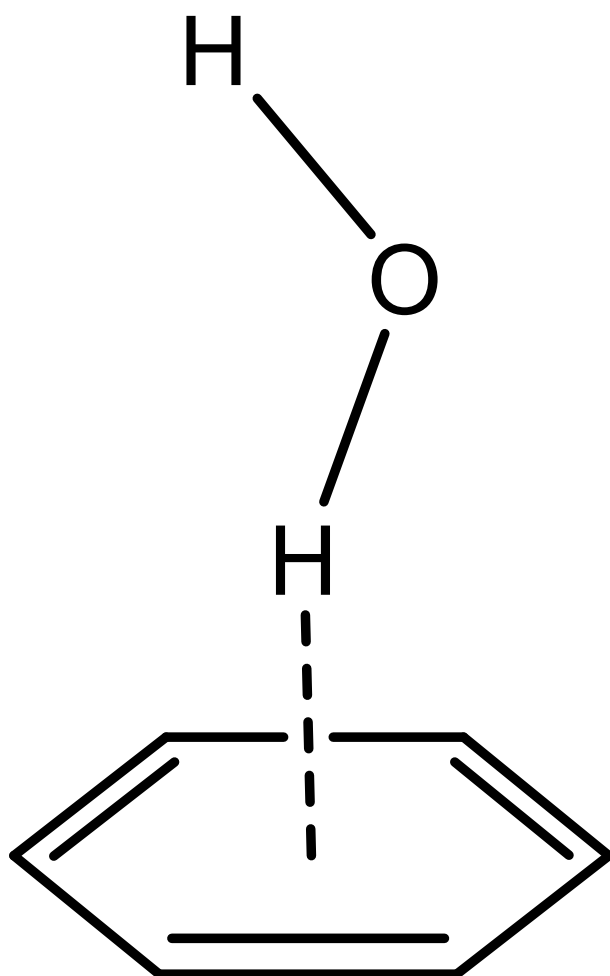


Fig. 5.2 Configuration of a water–benzene complex [38].

Table 5.1 Molecular parameter for PC-SAFT equation of state.

|                               | $M_W$   | $m$    | $\sigma/\text{\AA}$ | $\varepsilon \cdot k^{-1}/\text{K}$ | $\kappa^A$ | $\varepsilon^A \cdot k^{-1}/\text{K}$ | AARD <sup>c</sup> |
|-------------------------------|---------|--------|---------------------|-------------------------------------|------------|---------------------------------------|-------------------|
| water (2-site) <sup>a</sup>   | 18.0153 | 1.0656 | 3.0007              | 366.51                              | 0.034868   | 2500.7                                | 5.17%             |
| water (3-site)                |         | 3.4993 | 1.8590              | 192.13                              | 0.56186    | 1731.9                                | 2.23%             |
| water (4-site)                |         | 2.5243 | 2.1077              | 140.50                              | 0.27483    | 1730.3                                | 2.30%             |
| decane <sup>b</sup>           | 142.285 | 4.6627 | 3.8384              | 243.87                              |            |                                       |                   |
| dodecane <sup>b</sup>         | 170.338 | 5.3060 | 3.8959              | 249.21                              |            |                                       |                   |
| toluene <sup>b</sup>          | 92.141  | 2.8149 | 3.7169              | 285.69                              |            |                                       |                   |
| ethylbenzene <sup>b</sup>     | 106.167 | 3.0799 | 3.7974              | 287.35                              |            |                                       |                   |
| <i>p</i> -xylene <sup>b</sup> | 106.167 | 3.1723 | 3.7781              | 283.77                              |            |                                       |                   |

(a) Reference: [29]

(b) Reference: [28]

$$(c) \quad AARD = \frac{1}{3} \sum_N \left( \frac{|p_{vp,Calc.} - p_{vp,Lit.}|}{p_{vp,Lit.}} + \frac{|\rho_{Calc.}^V - \rho_{Lit.}^V|}{\rho_{Lit.}^V} + \frac{|\rho_{Calc.}^L - \rho_{Lit.}^L|}{\rho_{Lit.}^L} \right)$$

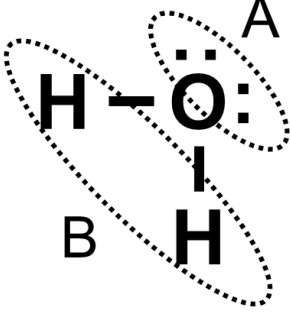
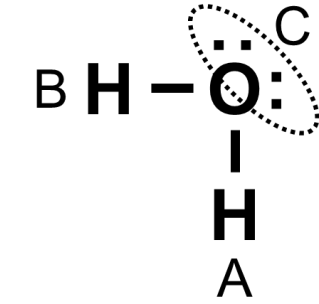
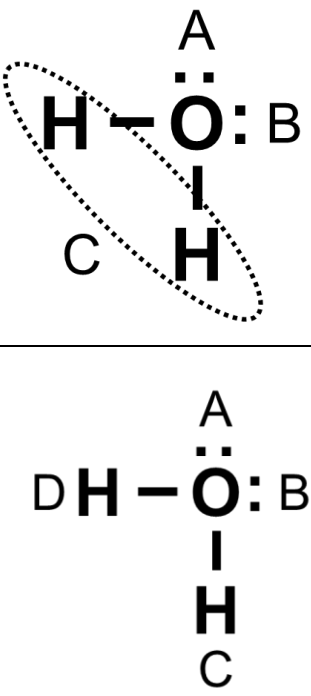
|        |                                                                                     |                                                                                                                                                              |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2 site |    | $\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = 0$<br>$\Delta^{AB} \neq 0$<br>$x^A = x^B$                                                                                       |
| 3 site |   | $\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = 0$<br>$\Delta^{AB} = 0$<br>$\Delta^{AC} = \Delta^{BC} \neq 0$<br>$x^A = x^B$<br>$x^C = 1 - (1 - x^A) - (1 - x^B)$ |
| 4 site |  | $\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta^{DD} = 0$<br>$\Delta^{AC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BC} = \Delta^{BD} \neq 0$<br>$x^A = x^B = x^C = x^D$     |

Fig. 5.3 Monomer fractions  $x^A$  for different bonding types [44].

水の分子パラメータの最適化には、274 – 646 K の蒸気圧および飽和密度データ [40]を用いた。蒸気圧および飽和密度の計算法を Fig. 5.4 に示す。

### 5.2.2 異種分子間パラメータ

亜臨界水＋炭化水素系の相平衡データへの相関により、水-炭化水素間のパラメータを決定する。相関には、水＋デカン系[41]、水＋ドデカン系[25]、水＋トルエン系[23, 42]、水＋エチルベンゼン系[23]および水＋*p*-キシレン系の液液平衡データを使用した。2 成分系相平衡の計算法を Fig. 5.5 に示す。

PC-SAFT 式では通常、異種分子間の相互作用を表す  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  に、次式に示す Lorentz-Berthelot 則を用いている。

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (5.18)$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (5.19)$$

しかし、Fig. 5.6 に示すように、Lorentz-Berthelot 則を用いた場合、異種分子間パラメータなし ( $k_{ij} = 0$ ) では引力相互作用が過大に算出される。したがって本研究では、水-芳香族炭化水素間の引力相互作用を考慮するために、次式に示す Waldman-Hagler 則 [43]を用いる。

$$\sigma_{ij} = \left( \frac{\sigma_i^6 + \sigma_j^6}{2} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (5.20)$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) 2 \frac{\sigma_i^3 \sigma_j^3}{\sigma_i^6 + \sigma_j^6} \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (5.21)$$

#### (1) 異種分子間相互作用パラメータ

本研究では、各温度条件の相平衡データとの相関により最適化された異種分子間相互作用パラメータ  $k_{ij}$  を、次式に示す温度依存性を表す式で表現し、測定条件以外での相平衡推算を可能とする。

$$k_{ij} = \frac{b}{T/K} + c \quad (5.22)$$

#### (2) 会合パラメータ

ここでは、水および炭化水素分子が持つ会合サイトを、分子内で区別しないため、

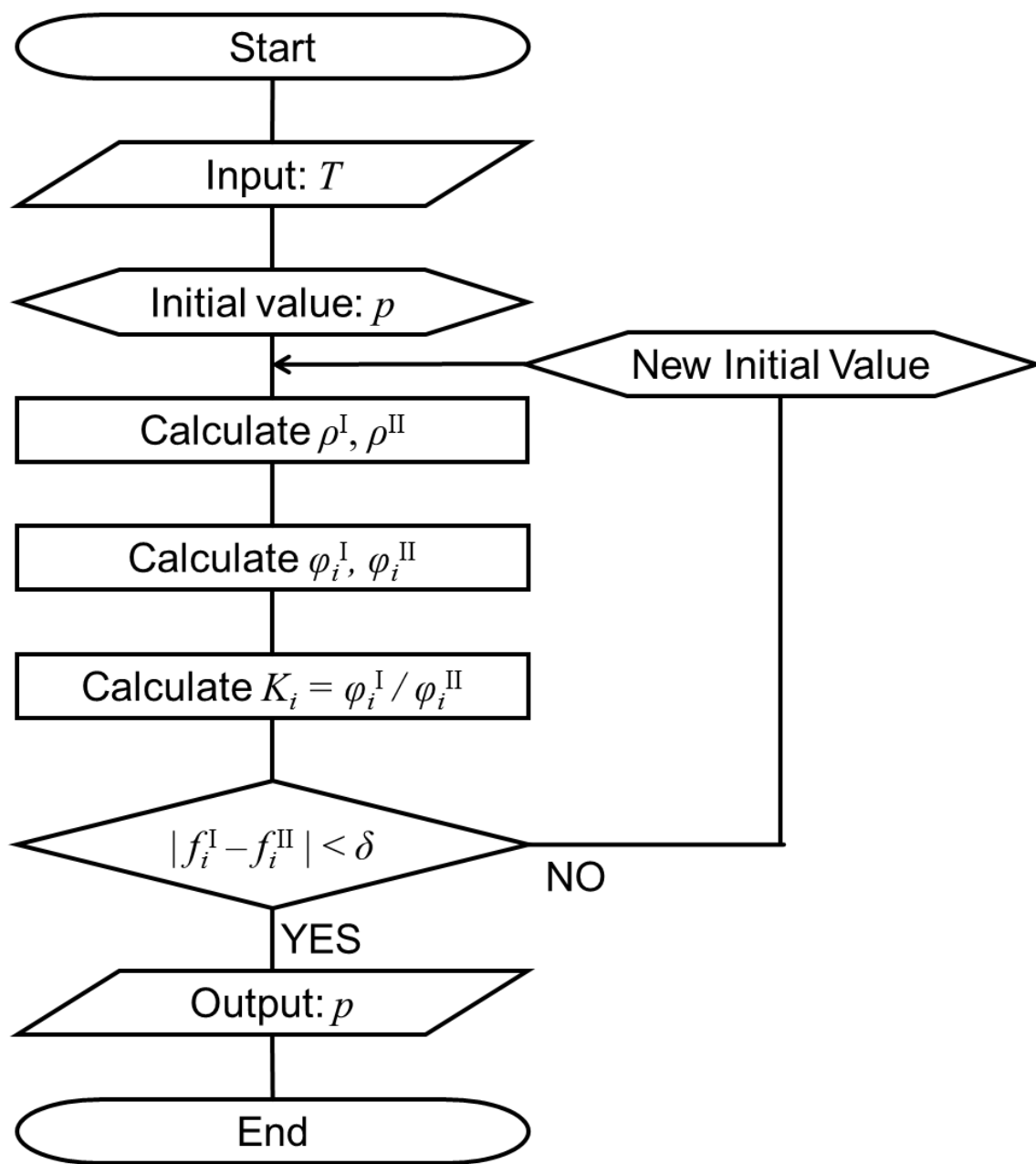


Fig. 5.4 Flow chart for calculation of vapor pressure.

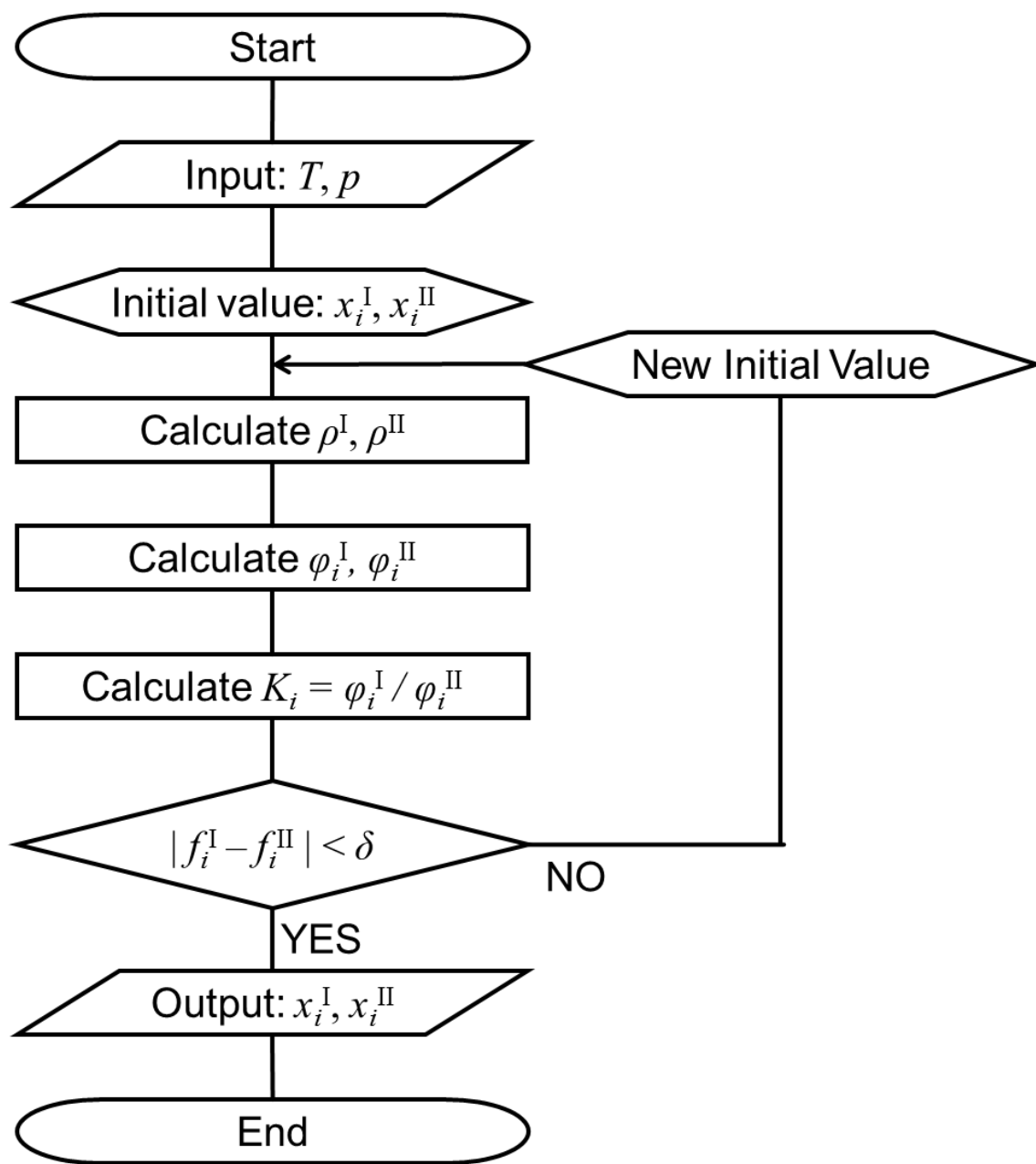


Fig. 5.5 Flow chart for calculation of phase equilibrium for binary system.

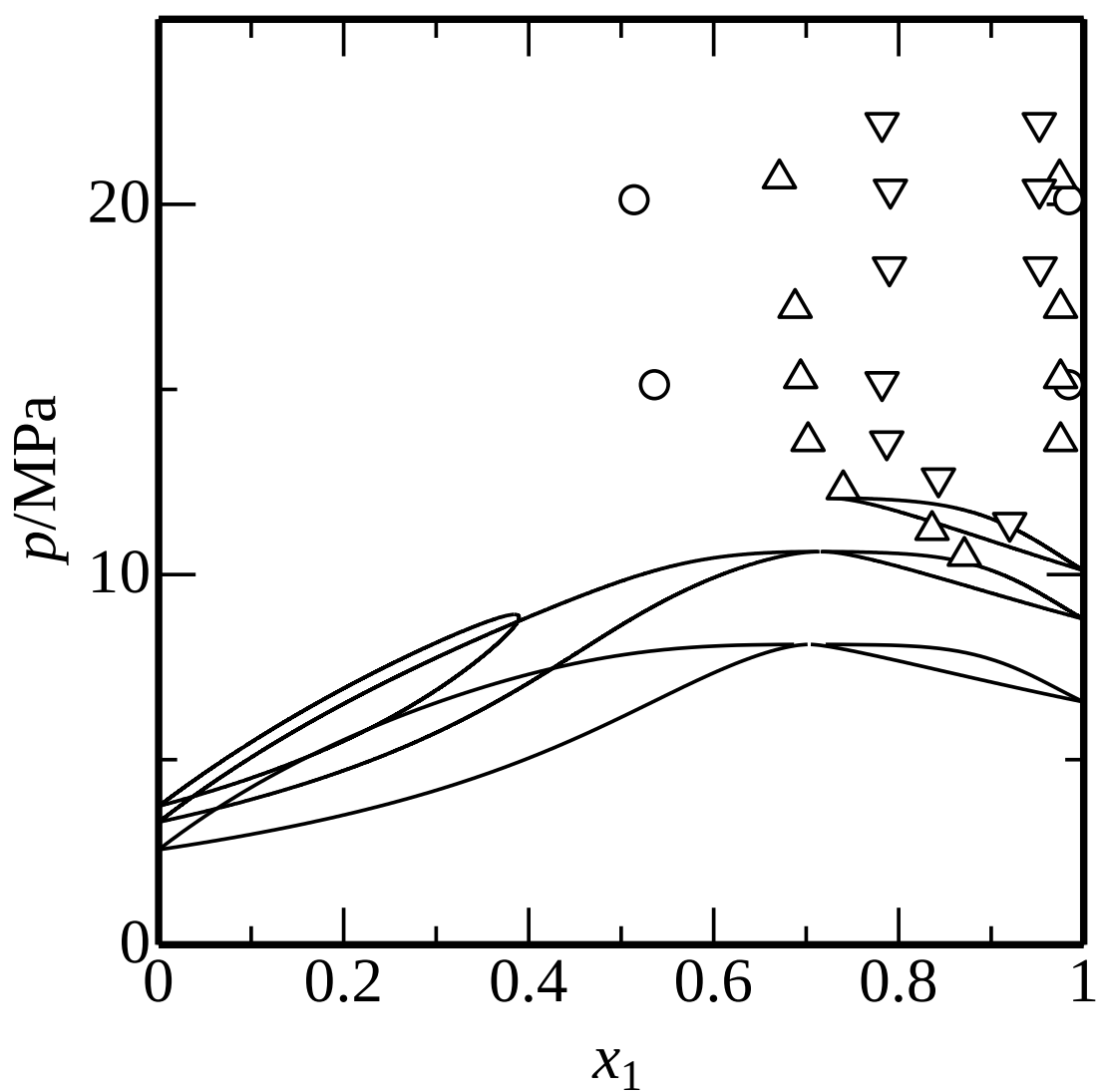


Fig. 5.6 Phase equilibria for water (1) + toluene (2) system at (○), 553 K; (△), 573 K; (▽), 583 K. (—), Calculated, with  $k_{ij} = 0$  for Lorentz-Berthelot combining rules.

上付き記号を省略する. ただし,  $x_i^A$  および  $\varepsilon_{ij}^A$  は,  $x_i$  および  $\varepsilon_{ij}$  と区別するために用いる. Fig. 5.2 に示した OH/ $\pi$  水素結合を PC-SAFT 式に導入するために, Eqs. 5.15 – 5.17 を用いる. この会合性の寄与項を用いるためには, 予め分子  $i$  における  $j$  との間の会合サイト数  $M_{ij}$  を決めておく必要がある. 本研究では, 水側の会合サイト数  $M_{12}$  を OH の数である 2 つとし, 芳香族炭化水素側の会合サイト数  $M_{21}$  を相関パラメータとして用いた. また, 会合体積パラメータ  $\kappa_{12}$  の相挙動への寄与は, 会合サイト数や会合エネルギー  $\varepsilon_{12}^A$  と比較して小さいため,  $\kappa_{12} = 1$  と置き, 会合エネルギーを相関パラメータとして用いた. Eqs. 5.15 – 5.17 を OH/ $\pi$  水素結合について解くと次式となる.

$$\frac{A^{\text{OH}/\pi}}{NkT} = M_{12}x_1 \left( \ln x_{12}^A - \frac{x_{12}^A}{2} + \frac{1}{2} \right) + M_{21}x_2 \left( \ln x_{21}^A - \frac{x_{21}^A}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (5.23)$$

$$x_{ij}^A = \left( 1 + M_{ji} \Delta_{ji} \rho x_j x_{ji}^A \right)^{-1} \quad (5.24)$$

$$\Delta_{ij} = d_{ij}^3 g_{ij} \left( \exp \frac{\varepsilon_{ij}^A}{kT} - 1 \right) \quad (5.25)$$

本研究では, 各温度条件の相平衡データとの相関により最適化された会合エネルギーを, 次式に示す温度依存性を表す式で表現し, 測定条件以外での相平衡推算を可能とする.

$$\frac{\varepsilon_{ij}^A}{k} / \text{K} = \frac{b}{T/\text{K}} + c \quad (5.26)$$

### 5.3 結果および考察

#### 5.3.1 分子パラメータ

水の蒸気圧および飽和密度データへの相関結果を Table 5.1 および Figs. 5.7, 5.8 に示す. Fig. 5.7 に示すように, 蒸気圧は水の融点近傍から臨界点近傍まで良好に文献値を再現している. また, Fig. 5.8 に示すように, 飽和密度も, 気相・液相ともに融点近傍や臨界点近傍を除く領域で良好に文献値を再現しているが, 臨界温度に関しては, 文献値より過大に算出される. 274 K 以上の領域で, 最も良好に文献値を再現しているのは, 3 サイトモデルだが, 本章で対象とする亜臨界水 + 芳香族炭化水素系の相平衡データが含まれる 553 K 以上では, 4 サイトモデルが最も良好に文献値を再現

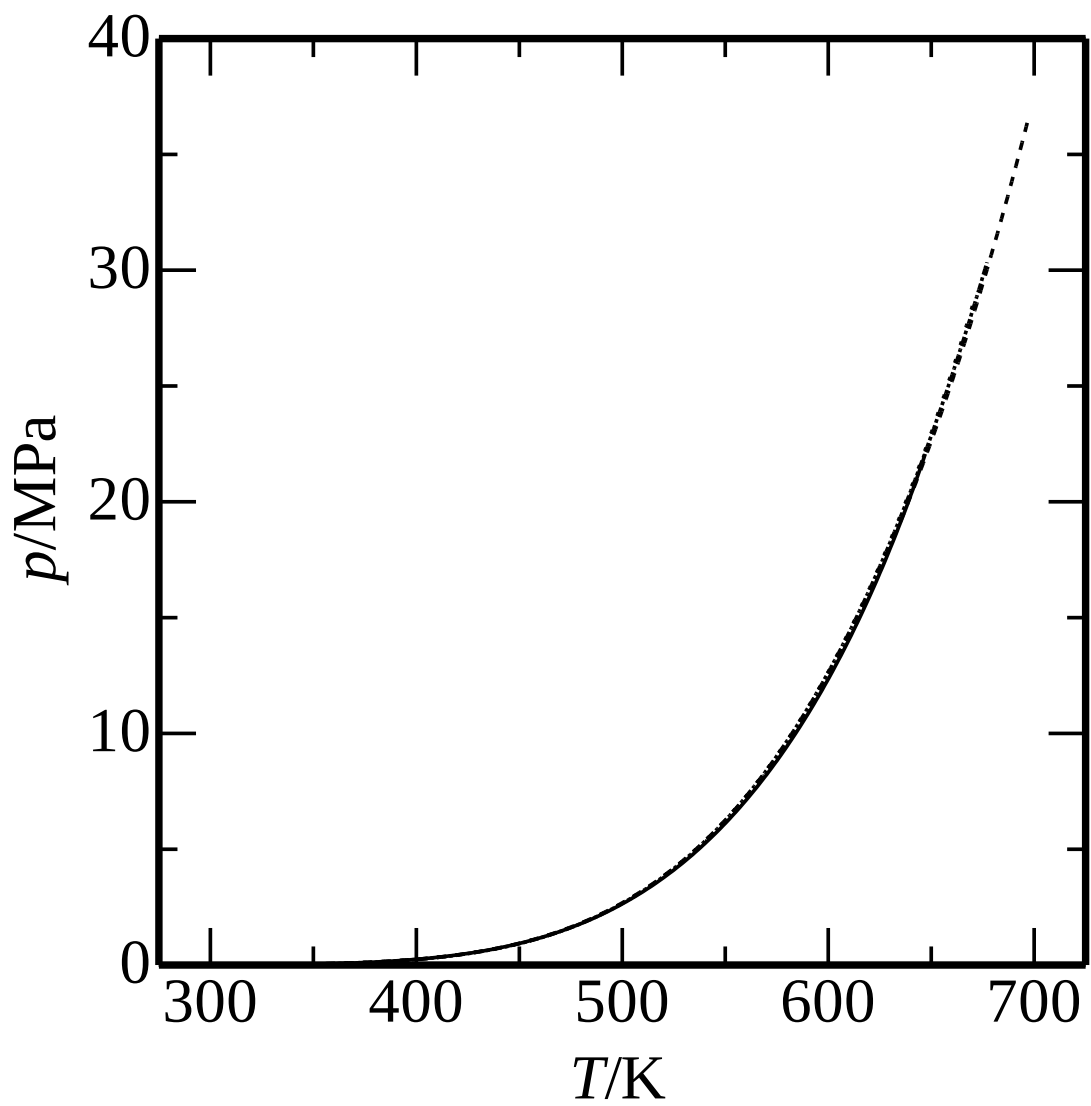


Fig. 5.7 Vapor pressure for water; calculated with (---), 2-site model; (···), 3-site model, (-·-), 4-site model; (—), experimental data [40].

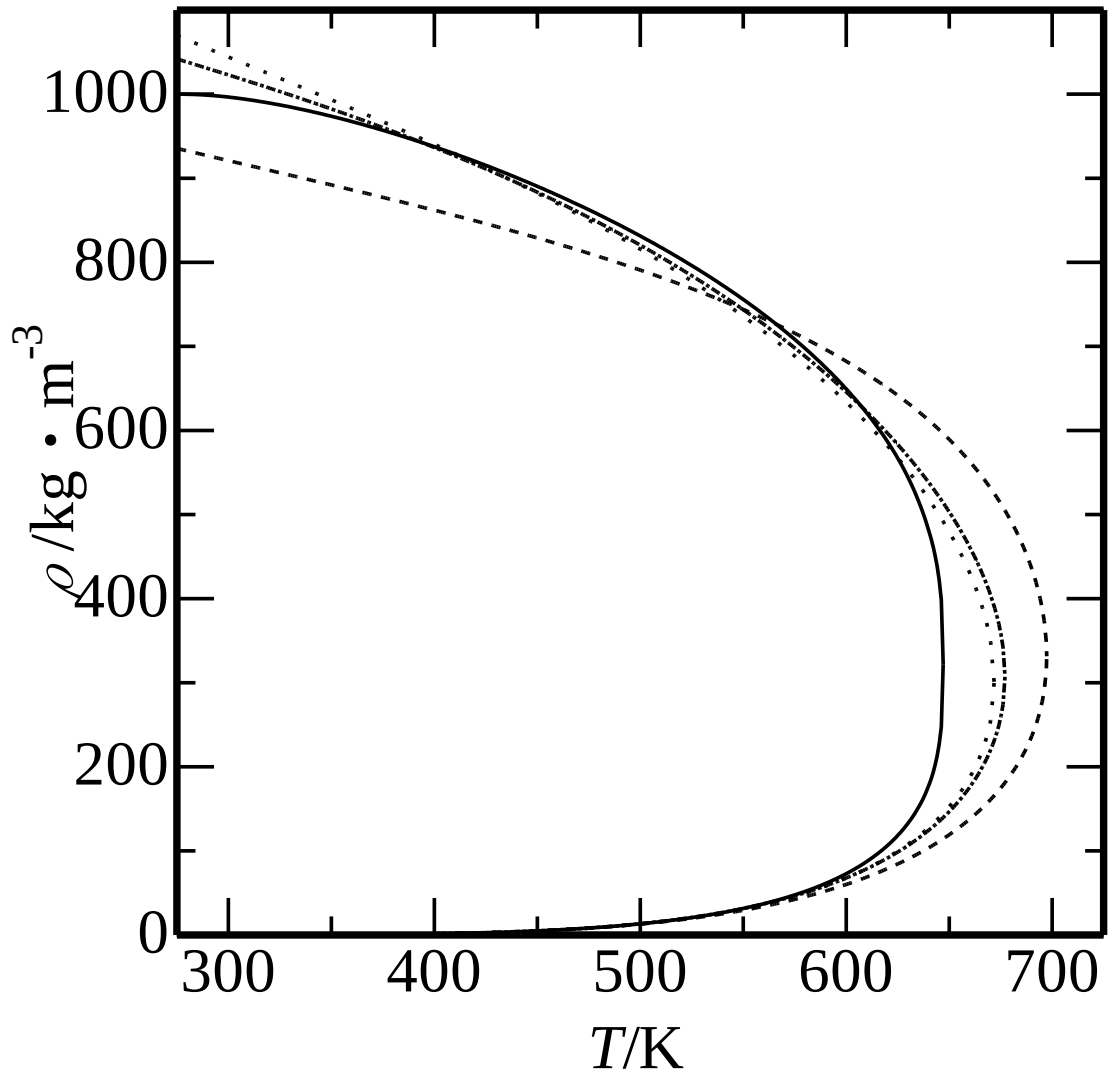


Fig. 5.8 Saturated density for water; calculated with (---), 2-site model; (···), 3-site model, (-·-), 4-site model; (—), experimental data [40].

した. また, 4 サイトモデルは, 水分子の会合サイトを全て考慮していることから, 本研究では, 4 サイトモデルのパラメータを水の分子パラメータとして用いる.

### 5.3.2 異種分子間パラメータ

水+デカン系, 水+ドデカン系, 水+トルエン系, 水+エチルベンゼン系および水+*p*-キシレン系の相関結果を Tables 5.2, 5.3 および Figs. 5.9 – 5.13 に示す. Figs. 5.9, 5.10 に示すように, 水+アルカン系では, 良好に液液平衡データを再現している. さらに, 液液平衡データの相関により決定したパラメータを用いて推算した気液平衡は, 相挙動を再現している. 一方で, 水+芳香族炭化水素系では, Figs. 5.11 – 5.13 (a) に示すように, 何れの系においても水リッチ相の相関精度が低く, 特に水+エチルベンゼン系および水+*p*-キシレン系では温度依存性を十分に再現できていない. 本章で導入した OH/ $\pi$  水素結合項により, 何れの系においても水リッチ相の相関精度が向上し, 温度依存性も良好に再現している. 特に, Fig. 5.13 (b) に示した水+*p*-キシレン系では, 613 および 623 K で確認された, 水リッチ側の二相領域の臨界点が現れる挙動を再現した. さらに, 水+*p*-キシレン系では, 液液平衡データの相関により決定したパラメータを用いて推算した気液平衡は, 相挙動を再現している. また, 何れの系においても, 得られた会合サイト数  $M_{21}$  は芳香環の  $\pi$  電子の数に近い値となることが示される.

## 5.4 結言

PC-SAFT 式を用いて, 亜臨界水+炭化水素系の液液平衡の相関を行った. 本章で扱った, 亜臨界水+芳香族炭化水素系では, OH/ $\pi$  水素結合が形成され则认为られるため, PC-SAFT 式の会合性の寄与項を適用した OH/ $\pi$  水素結合項を導入した. 液液平衡の相関により, 亜臨界水+アルカン系では相挙動を良好に再現できる異種分子間相互作用パラメータ  $k_{ij}$  を用いる方法と比較して, 相挙動が良好に再現され, また, 得られたパラメータを用いた気液平衡の推算では, 相挙動を再現した. さらに, 得られた会合サイト数  $M_{21}$  は芳香環の  $\pi$  電子の数に近い値となることを示した.

Table 5.2 Optimized binary parameter  $k_{ij}$  for water (1) + hydrocarbon (2) system.

|                  | $T/K$      | $b$     | $c$      | AAD(LLE) <sup>a</sup> | AAD(VLE) <sup>b</sup> |
|------------------|------------|---------|----------|-----------------------|-----------------------|
| decane           | 573 to 613 | 465.19  | -1.4786  | 0.013                 | 0.027                 |
| dodecane         | 604 to 633 | 2105.3  | -4.2095  | 0.008                 | 0.033                 |
| toluene          | 553 to 583 | -95.093 | -0.59912 | 0.040                 |                       |
| ethylbenzene     | 553 to 583 | -773.68 | 0.52910  | 0.061                 |                       |
| <i>p</i> -xylene | 553 to 583 | 2018.2  | -4.2670  | 0.034                 | 0.038                 |
|                  | 583 to 623 | -366.67 | -0.15952 |                       |                       |
| alkane           |            |         |          | 0.010                 | 0.029                 |
| aromatics        |            |         |          | 0.038                 | 0.038                 |

(a) Correlated results using liquid-liquid equilibrium data.

$$AAD = \frac{1}{2} \sum_N \left( \left| x_{1,Calc.}^I - x_{1,Lit.}^I \right| + \left| x_{1,Calc.}^{II} - x_{1,Lit.}^{II} \right| \right)$$

(b) Predicted results for vapor-liquid equilibria using optimized parameters.

$$AAD = \frac{1}{2} \sum_N \left( \left| x_{1,Calc.}^V - x_{1,Lit.}^V \right| + \left| x_{1,Calc.}^L - x_{1,Lit.}^L \right| \right)$$

Table 5.3 Optimized association parameter  $M_{21}$  and  $\varepsilon_{ij}^A$  for water (1) + hydrocarbon (2) system.

|                  | $T/K$      | $M_{21}$ | $b$     | $c$    | AAD(LLE) <sup>a</sup> | AAD(VLE) <sup>b</sup> |
|------------------|------------|----------|---------|--------|-----------------------|-----------------------|
| toluene          | 553 to 583 | 5.299    | -74484  | 372.93 | 0.019                 |                       |
| ethylbenzene     | 553 to 583 | 6.367    | -53223  | 314.43 | 0.012                 |                       |
| <i>p</i> -xylene | 553 to 623 | 5.883    | -112787 | 442.38 | 0.020                 | 0.040                 |
| aromatics        |            |          |         |        | 0.018                 | 0.040                 |

(a) Correlated results using liquid-liquid equilibrium data.

$$AAD = \frac{1}{2} \sum_N \left( \left| x_{1,Calc.}^I - x_{1,Lit.}^I \right| + \left| x_{1,Calc.}^{II} - x_{1,Lit.}^{II} \right| \right)$$

(b) Predicted results for vapor-liquid equilibria using optimized parameters.

$$AAD = \frac{1}{2} \sum_N \left( \left| x_{1,Calc.}^V - x_{1,Lit.}^V \right| + \left| x_{1,Calc.}^L - x_{1,Lit.}^L \right| \right)$$

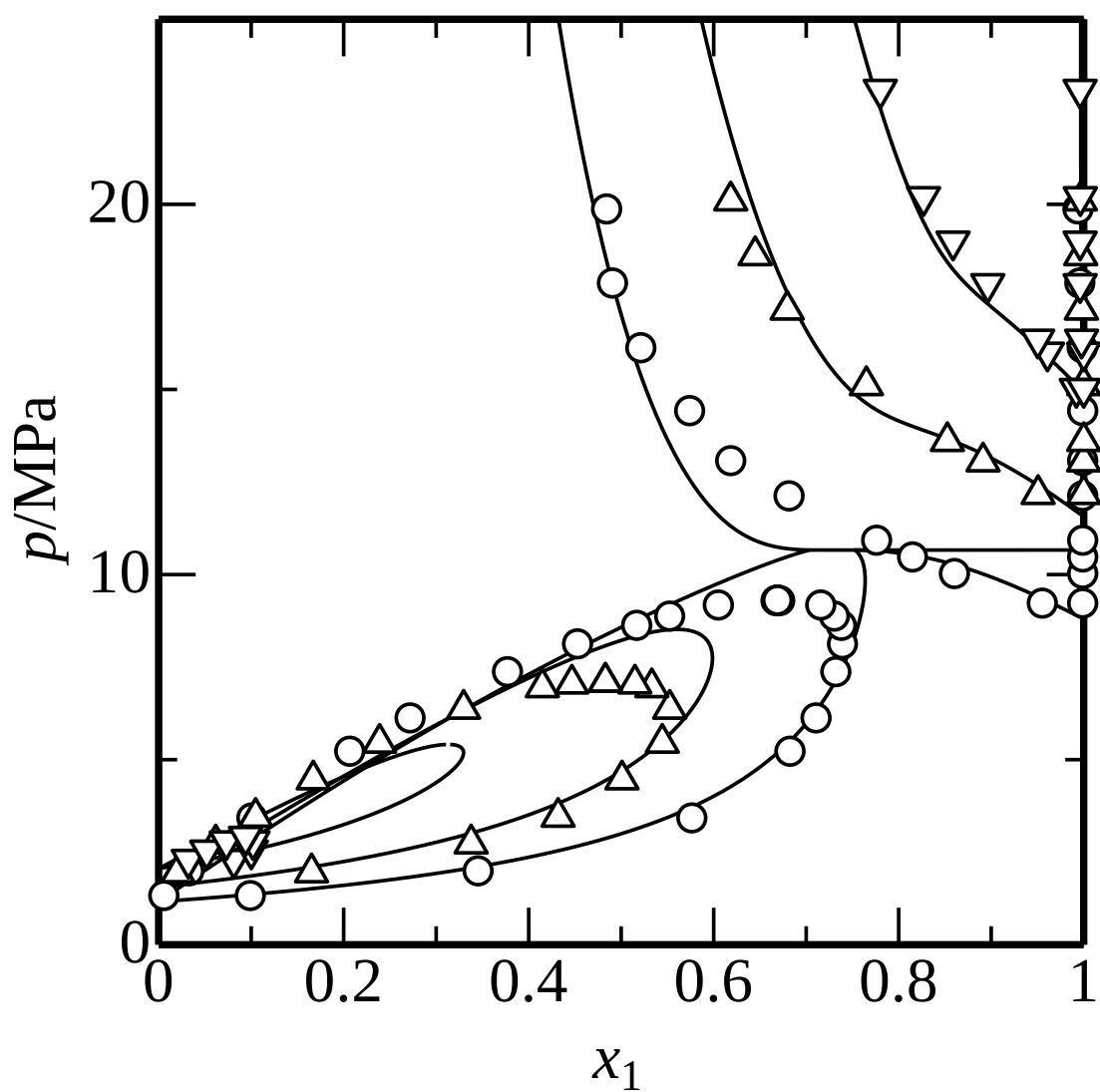


Fig. 5.9 Phase equilibria for water (1) + decane (2) system at ( $\circ$ ), 573 K; ( $\Delta$ ), 593 K; ( $\nabla$ ), 613 K [41]. (—), calculated.

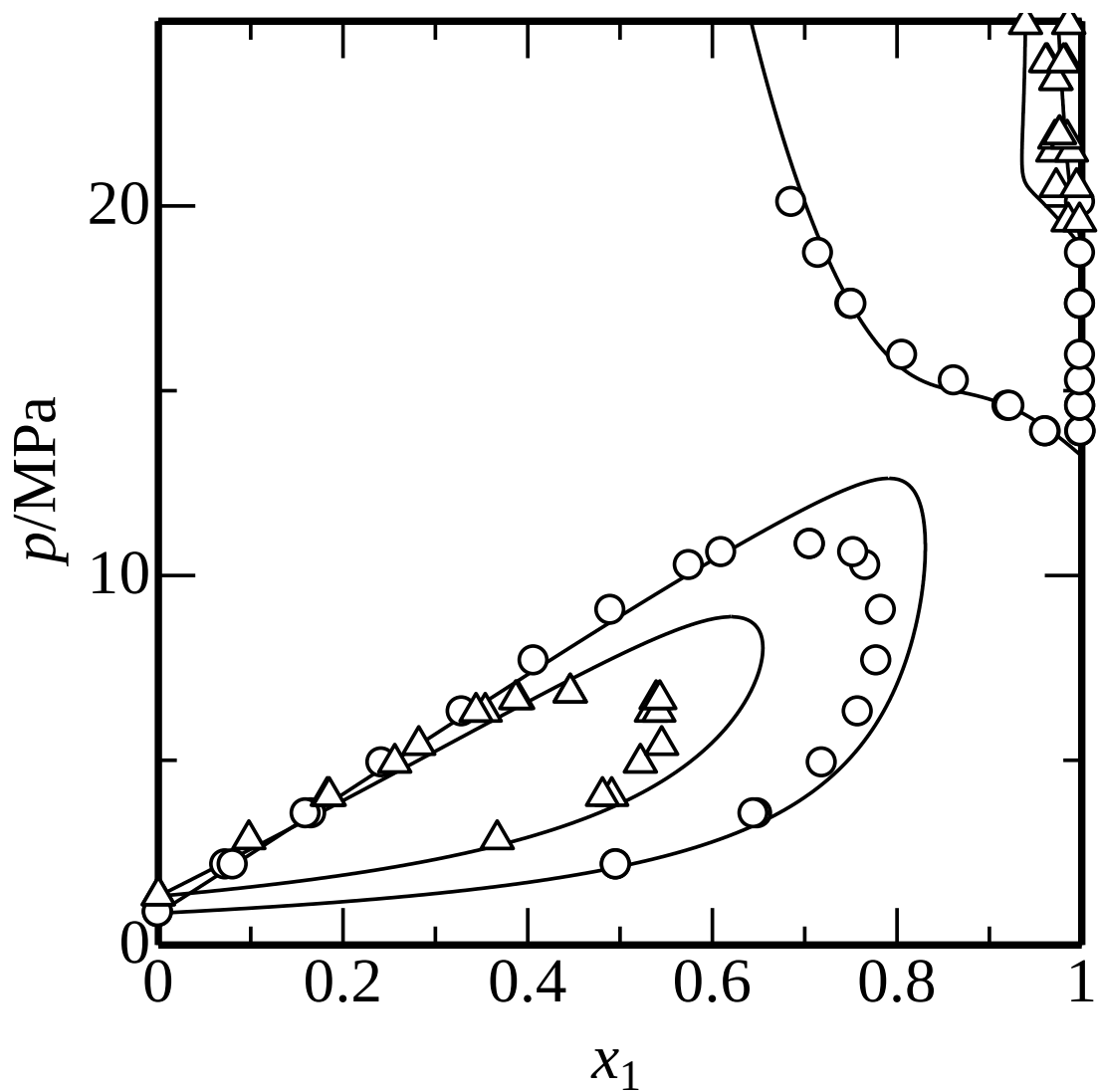
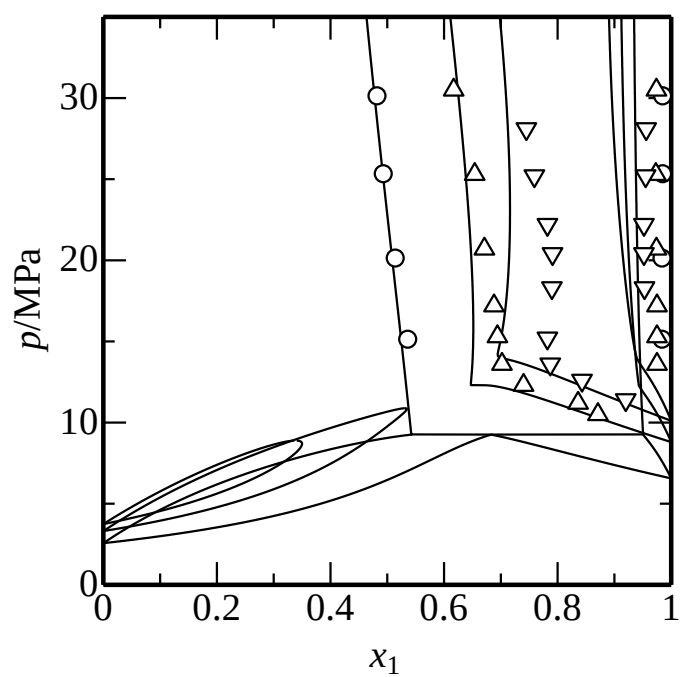
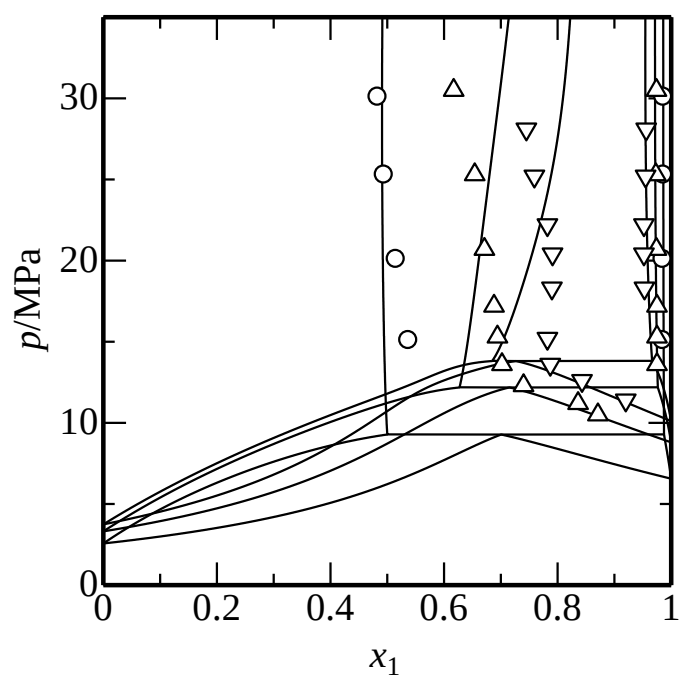


Fig. 5.10 Phase equilibria for water (1) + dodecane (2) system at (○), 604 K; (Δ), 633 K [25]. (—), calculated.

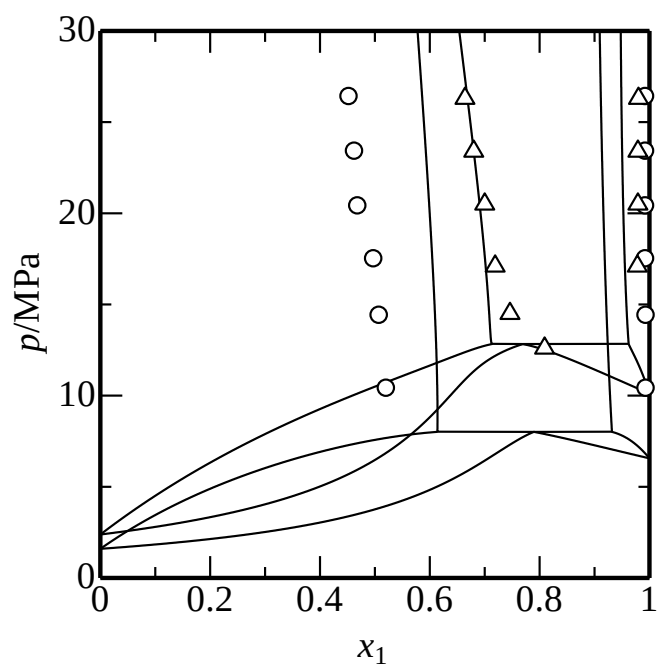


(a)

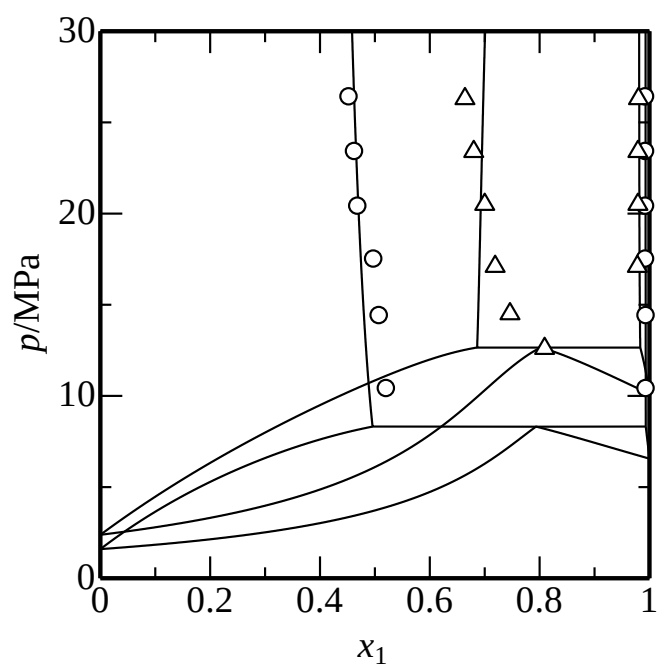


(b)

Fig. 5.11 Phase equilibria for water (1) + toluene (2) system at ( $\circ$ ), 553 K; ( $\Delta$ ), 573 K; ( $\nabla$ ), 583 K. (—) [23, 42], calculated, (a) with  $k_{ij}$ , (b) with OH/ $\pi$  association.

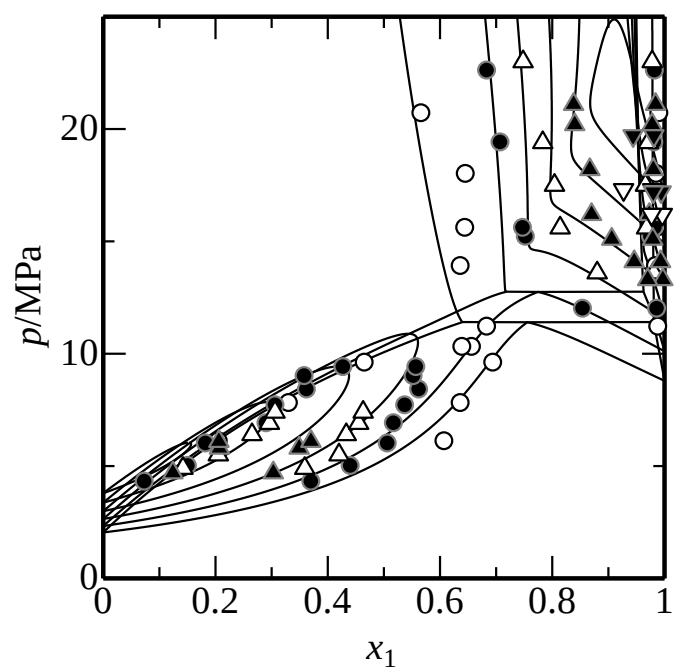


(a)

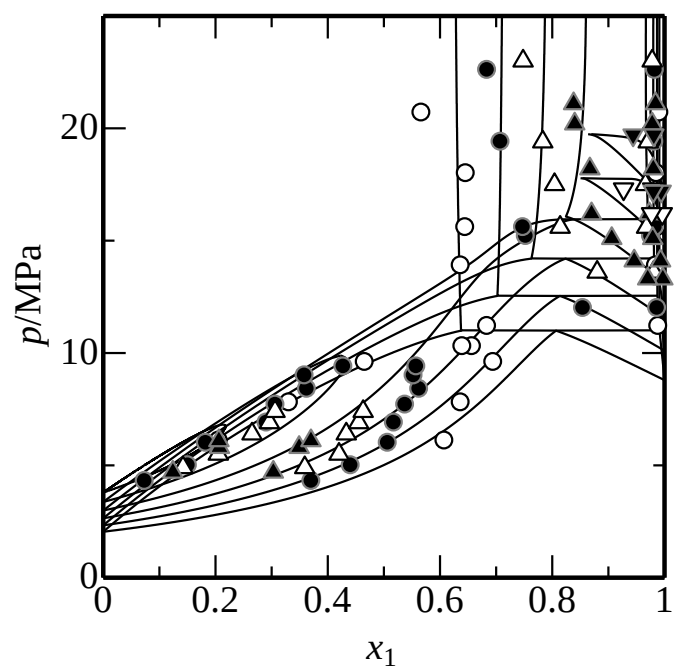


(b)

Fig. 5.12 Phase equilibria for water (1) + ethylbenzene (2) system at ( $\circ$ ), 553 K; ( $\Delta$ ), 573 K; ( $\nabla$ ), 583 K. (—) [23], calculated, (a) with  $k_{ij}$ , (b) with OH/ $\pi$  association.



(a)



(b)

Fig. 5.13

Phase equilibria for water (1) + *p*-xylene (2) system at (○), 573 K; (●), 583 K; (△), 593 K; (▲), 603 K; (▽), 613 K; (▼), 623 K; (—), calculated, (a) with  $k_{ij}$ , (b) with OH/ $\pi$  association.

## 第6章 亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素混合系の

### 相平衡の計算

#### 6.1 目的

5章で示したように、PC-SAFT 式を適用するためには、各成分の分子パラメータおよび水-炭化水素間の異種分子間パラメータが必須であり、それぞれ、蒸気圧および密度データ、相平衡データを必要とする。一方で、重質油を含む系では、モデル物質を用いる必要があるため、蒸気圧や密度データの収集が困難である。そうした場合、分子量を用いて PC-SAFT 式の分子パラメータを推定する方法が Gonzalez ら[45]によって提案されている。アルカンについての分子パラメータの推算式を次式に示す。

$$m = 0.0253M_w + 0.9263 \quad (6.1)$$

$$\sigma/\text{\AA} = \frac{0.1037M_w + 2.7985}{m} \quad (6.2)$$

$$\frac{\varepsilon}{k}/\text{K} = 32.8 \ln M_w + 80.398 \quad (6.3)$$

また、多環芳香族炭化水素についての分子パラメータの推算式を次式に示す。

$$m = 0.0139M_w + 1.2988 \quad (6.4)$$

$$\sigma/\text{\AA} = \frac{0.0597M_w + 4.2015}{m} \quad (6.5)$$

$$\frac{\varepsilon}{k}/\text{K} = 119.4 \ln M_w - 230.21 \quad (6.6)$$

さらに、ベンゼン置換体についての分子パラメータの推算式を次式に示す。

$$m = 0.0208M_w + 0.9136 \quad (6.7)$$

$$\sigma/\text{\AA} = \frac{0.0901M_w + 3.1847}{m} \quad (6.8)$$

$$\frac{\varepsilon}{k}/\text{K} = 40.059 \ln M_w + 101.18 \quad (6.9)$$

本章では、重質油モデル物質として、多環芳香族である 1-メチルナフタレンおよび鎖状炭化水素であるスクアランを用い、3 章で得られた、亜臨界・超臨界水 + 重質炭化水素混合系の相平衡データを用いた相平衡の相関を行う。その際、分子パラメータについては、上記の推算式を用い、含有量が少量である重質炭化水素と水の間の異種分子間パラメータを相関により決定することで、亜臨界・超臨界水 + 重質炭化水素 + 重質炭化水素系の相平衡を推算する手法を提案し、本手法の有効性を確認する。

## 6.2 方法

本章では、5 章で提案した PC-SAFT モデルを相平衡計算に適用する。水 - 芳香族炭化水素間の異種分子間相互作用には、OH/ $\pi$  水素結合項を導入し、それ以外の水 - 炭化水素間の異種分子間相互作用には、異種分子間エネルギー  $\varepsilon_{ij}$  の計算則に異種分子間相互作用パラメータ  $k_{ij}$  を導入する。また、炭化水素 - 炭化水素間では、非対称性が大きくなく、単純な分子間相互作用で表現できると考え、異種分子間パラメータを導入しない。

### 6.2.1 相平衡計算

水および *p*-キシレンの分子パラメータおよび水-*p*-キシレン間のパラメータは、5 章のものを用いる。1-メチルナフタレンおよびスクアランの分子パラメータの決定には、Eqs. 6.4 – 6.6 および Eqs. 6.1 – 6.3 をそれぞれ用いる。また、蒸気圧および密度データより決定した 1-メチルナフタレンおよびスクアランのパラメータとの比較を行う。

水(1)+1-メチルナフタレン(2)+*p*-キシレン(3)系の異種分子間パラメータの決定では、供給組成を固定した、物質収支に基づくフラッシュ計算を適用した手法により 3 成分系の相平衡計算を行う。Fig. 6.1 に状態方程式を用いた 3 成分系相平衡の計算手順を示す。3 成分系の二相平衡では、自由度が 3 となるため、温度・圧力の他に供給組成を条件として与える。Fig. 6.2 に示す物質収支の関係から、次式が得られる。

$$K_i = \frac{x_i^{\text{II}}}{x_i^{\text{I}}} \quad (6.10)$$

$$x_i^{\text{I}} = \frac{Q^{\text{II}}/Q^{\text{I}} + 1}{K_i Q^{\text{II}}/Q^{\text{I}} + 1} x_i \quad (6.11)$$

これを相平衡計算における初期値の再決定の際に利用する。  
最適化関数およびパラメータを次式に示す。

$$\frac{1}{6N} \sum_N \sum_i \left( \left| x_{i,\text{Calc.}}^{\text{I}} - x_{i,\text{Exp.}}^{\text{I}} \right| + \left| x_{i,\text{Calc.}}^{\text{II}} - x_{i,\text{Exp.}}^{\text{II}} \right| \right) \rightarrow \min. \quad (6.12)$$

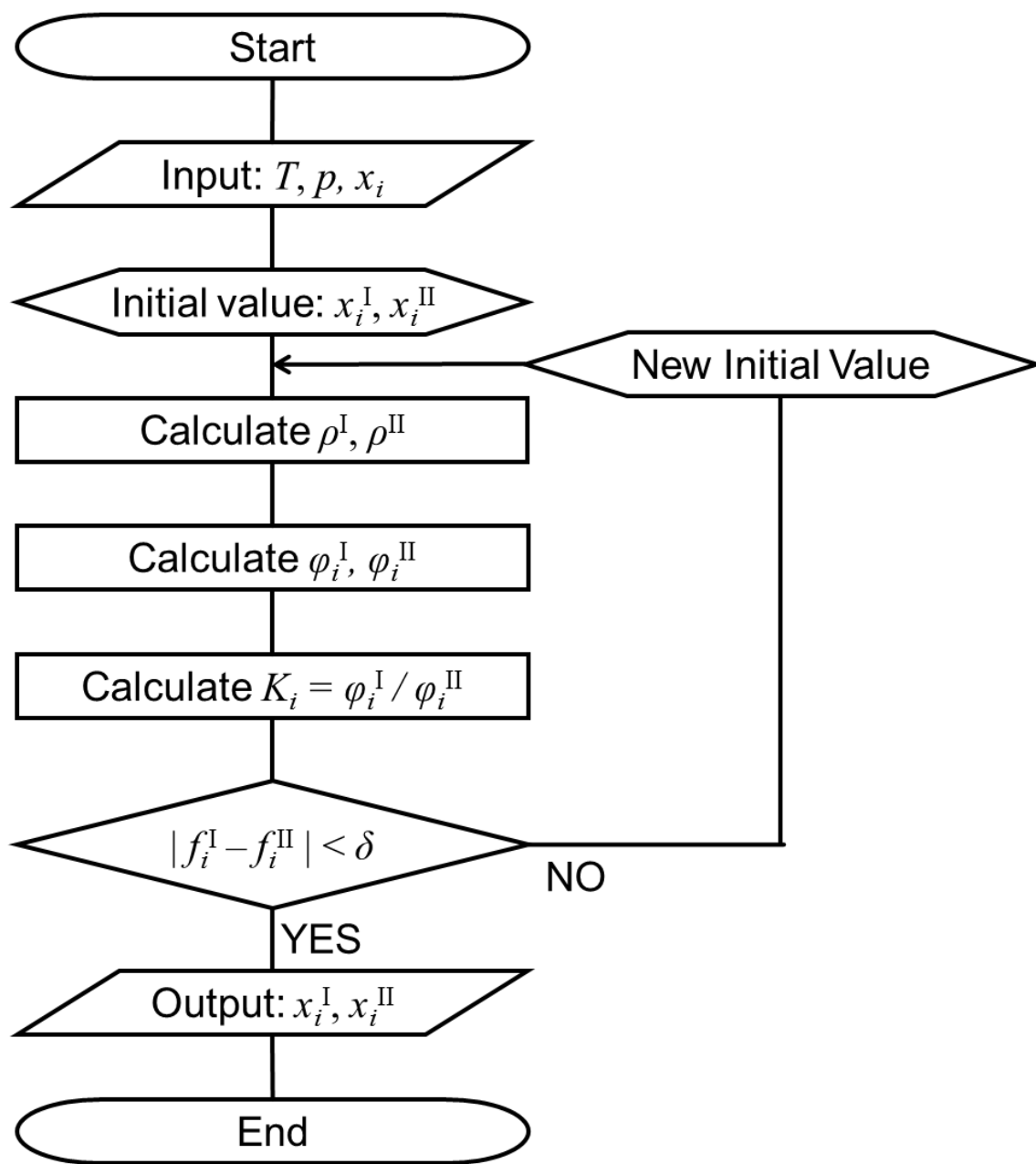


Fig. 6.1 Flow chart for calculation of phase equilibrium for ternary system using fixed  $x_i$ .

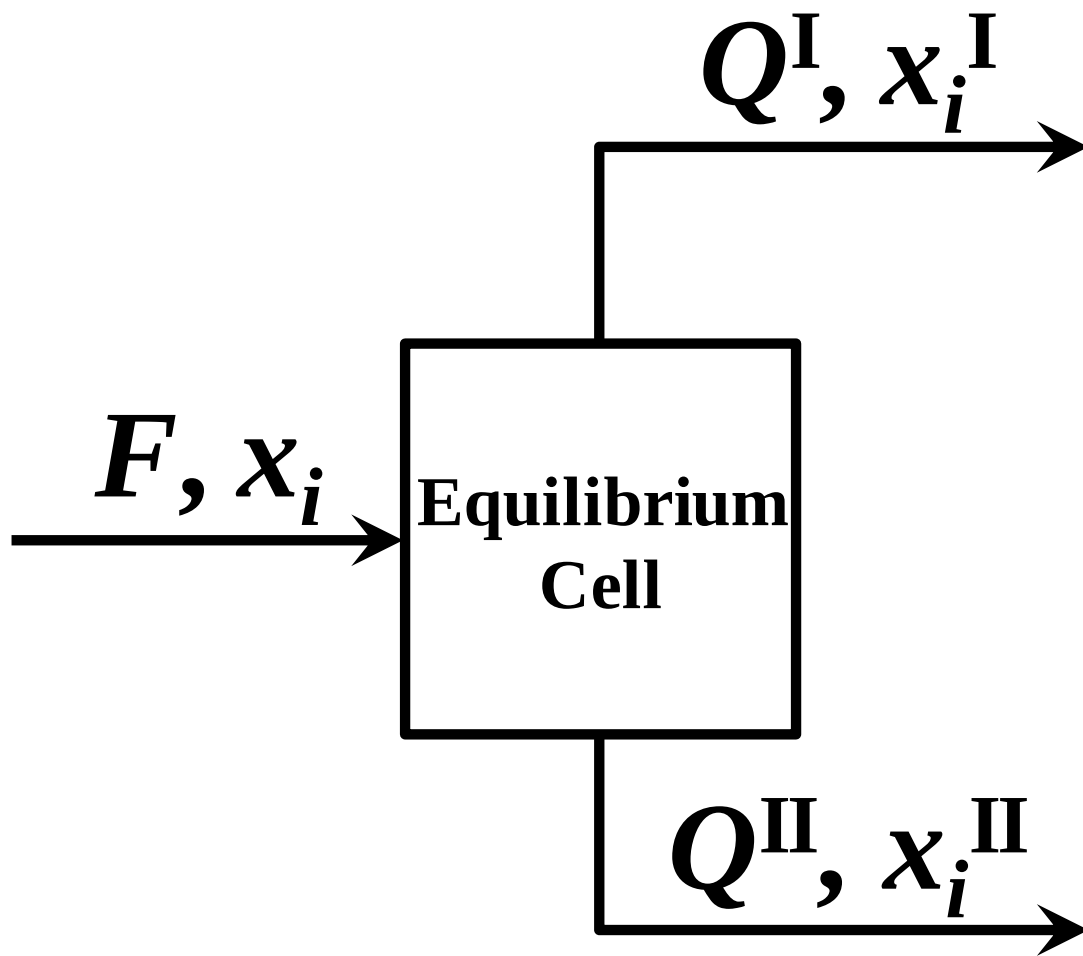


Fig. 6.2 Principle of flash calculation.

$$\frac{\varepsilon_{ij}^A}{k} / K = \frac{b}{T/K} + c \quad (6.13)$$

水(1)+1-メチルナフタレン(2)+スクアラン(3)系の異種分子間パラメータの決定では、第 II 相の水組成を固定する手法により 3 成分系の相平衡計算を行う。Fig. 6.3 に状態方程式を用いた 3 成分系相平衡の計算手順を示す。3 成分系の二相平衡では、自由度が 3 となるため、温度・圧力の他に第 II 相の水組成を条件として与える。本相関手法では、組成および  $K$  値の定義から、次式が得られる。

$$x_2^I = \frac{(1-K_3) + (K_3 - K_1)x_1^I}{K_2 - K_3} \quad (6.14)$$

ここで、 $x_1^I$  は、 $x_1^{\text{II}}$  および  $K_1$  を用いて、 $x_3^I$  は  $x_1^I$  および  $x_2^I$  を用いて決定できる。これを相平衡計算における初期値の再決定の際に利用する。

最適化関数およびパラメータを次式に示す。

$$\frac{1}{2N} \sum_N \left( \left| x_{2,\text{Calc.}}^{\text{II}} - x_{2,\text{Exp.}}^{\text{II}} \right| + \left| x_{3,\text{Calc.}}^{\text{II}} - x_{3,\text{Exp.}}^{\text{II}} \right| \right) \rightarrow \min. \quad (6.15)$$

$$k_{ij} = \frac{b}{T/K} + c \quad (6.16)$$

また、2 成分系相平衡データ[24, 25]より決定した水 – 1-メチルナフタレン間および水 – スクアラン間の異種分子間パラメータとの比較を行う。

## 6.3 結果および考察

### 6.3.1 相平衡計算

決定した 1-メチルナフタレンおよびスクアランのパラメータを Table 6.1 に示す。1-メチルナフタレンでは、蒸気圧および密度データより決定したパラメータに近い値が得られている。スクアランでは、鎖状分子の長さに違いがあるものの、両者ともに 273 – 348 K の密度データを良好に再現し、一方で、臨界点近傍の蒸気圧が過小となる挙動を示している。

水(1)+1-メチルナフタレン(2)+*p*-キシレン(3)系では、 $T = 573 - 653$  K,  $z = 0.25$  の気液平衡データを用いて相関を行った。得られた結果を Table 6.2 および Figs. 6.4 – 6.6 に示す。 $z = 0.25$  の実験データを用いた相関により、 $z$  が大きくなるにつれて、二相領域が拡大する挙動を再現している。また、何れの温度条件においても、気相の水組

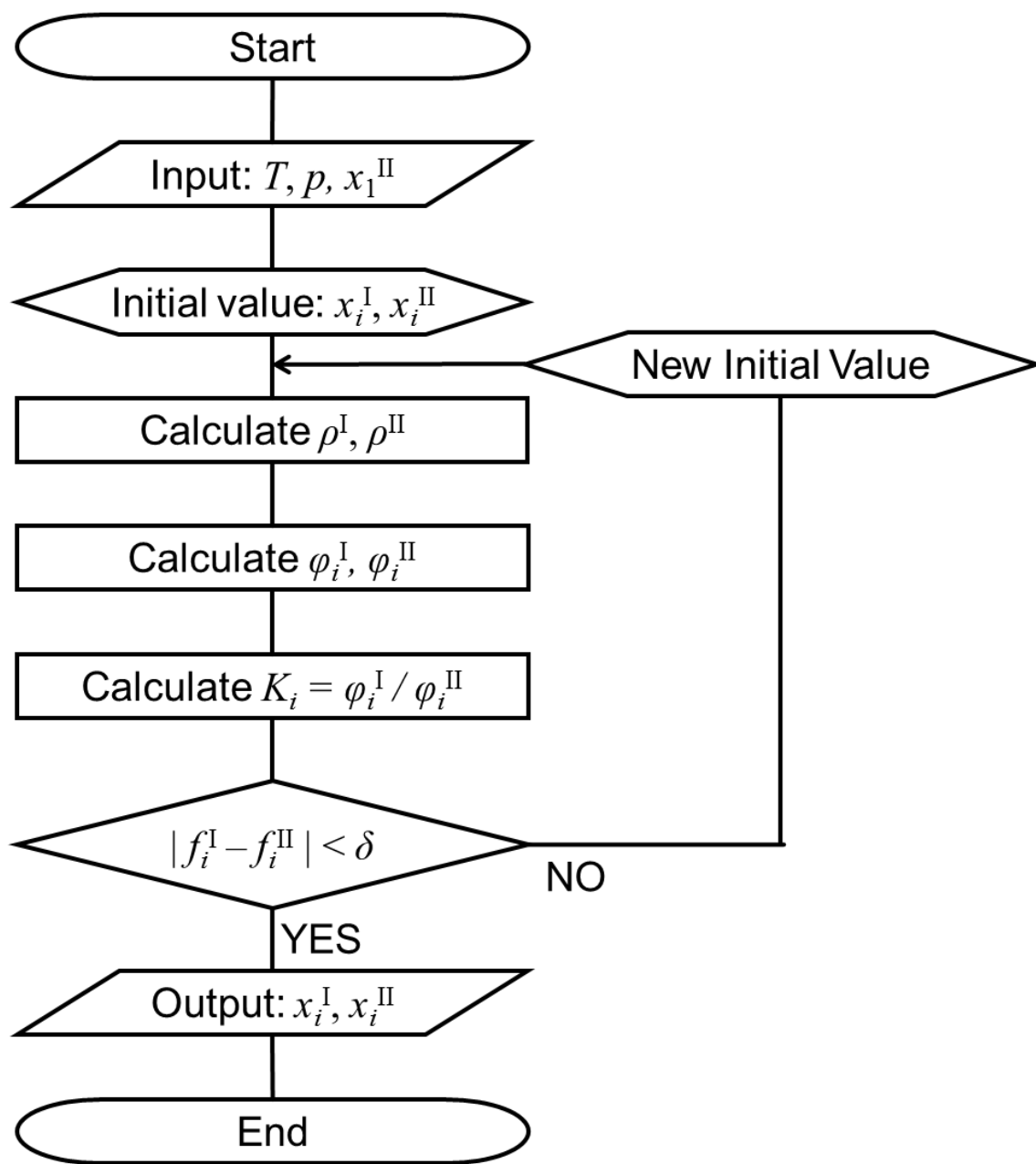


Fig. 6.3 Flow chart for the calculation of phase equilibrium for ternary systems using fixed  $x_1^{\text{II}}$ .

Table 6.1 Molecular parameters for PC-SAFT equation of state.

|                     | $M_w$    |   | $m$     | $\sigma/\text{\AA}$ | $\varepsilon \cdot k^{-1}/\text{K}$ | AAD( $p_{vp}$ ) <sup>a</sup> | AAD( $\rho$ ) <sup>b</sup> |
|---------------------|----------|---|---------|---------------------|-------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1-methylnaphthalene | 142.1971 | c | 3.2753  | 3.8746              | 361.68                              | 22.99%                       | 7.01%                      |
|                     |          | d | 3.2675  | 3.9645              | 353.67                              | 2.07%                        | 0.91%                      |
| squalane            | 422.8133 | c | 11.6235 | 4.0129              | 278.74                              | 293.07%                      | 3.53%                      |
|                     |          | d | 4.8897  | 5.5195              | 357.09                              | 46.22%                       | 3.68%                      |

$$(a) \quad AAD(p_{vp}) = \frac{|p_{vp,Lit.} - p_{vp,Calc.}|}{p_{vp,Lit.}} \times 100$$

$$(b) \quad AAD(\rho) = \frac{|\rho_{Lit.} - \rho_{Calc.}|}{\rho_{Lit.}} \times 100$$

(c) Calculated using Eqs. 6.1-6.6

(d) Optimized using vapor pressure and density data;References: [46-53]

Table 6.2 Binary interaction parameters for PC-SAFT equation of state using equilibrium data for ternary systems.

|                     | $b$     | $c$     | $M_{21}$ | $T/K$ | AAD <sup>a</sup> | AARD <sup>b</sup> |
|---------------------|---------|---------|----------|-------|------------------|-------------------|
| 1-methylnaphthalene | 497599  | -415.85 | 3.4326   | 573   | 0.037            |                   |
|                     |         |         |          | 623   | 0.040            |                   |
|                     |         |         |          | 653   | 0.056            |                   |
| squalane            | -2072.5 | 2.6422  |          | 603   |                  | 6.93%             |
|                     |         |         |          | 623   |                  | 3.18%             |
|                     |         |         |          | 653   |                  | 4.05%             |

(a) For water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) system:

$$AAD = \frac{1}{6N} \sum_N \sum_3 \left( \left| x_{i,Calc.}^I - x_{i,Exp.}^I \right| + \left| x_{i,Calc.}^{II} - x_{i,Exp.}^{II} \right| \right)$$

(b) For water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + squalane (3) system:

$$AARD = \frac{1}{N} \sum_N \frac{|p_{Calc.} - p_{Exp.}|}{p_{Exp.}} \times 100$$

成の計算結果は水リッチ側に確認される。Fig 6.4 に示すように、573 K では特に液液平衡の挙動を良好に再現している。Fig 6.5 に示すように、623 K では気液平衡の挙動を良好に再現している。Fig 6.6 に示すように、653 K では気液平衡の挙動を再現している。 $z = 0.25$  と 1-メチルナフタレンの組成が小さい条件において、気液平衡データへの相関を行うことにより、水 - 1-メチルナフタレン間のパラメータを決定し、水および 1-メチルナフタレンを含む水 + 重質炭化水素混合系の相平衡推算を可能とした。Table 6.3 に示す、分子パラメータを蒸気圧および密度データより決定し、水 + 1-メチルナフタレン系の相平衡データ[24]より決定したパラメータとの比較では、1-メチルナフタレンの会合サイト数が、2 成分系から決定したものは  $\pi$  電子の数である 10 に近い値となったが、3 成分系の相関では、水 - *p*-キシレン間の相互作用と水 - 1-メチルナフタレン間の相互作用を独立して考慮したために、フィッティングを行った水 - 1-メチルナフタレン間の相互作用が過少に表現され、会合サイト数が小さい値となっている。

水(1)+1-メチルナフタレン(2)+スクアラン(3)系では、 $z = 0.001 - 0.1$  の気液平衡データを用いて相関を行った。得られた結果を Table 6.2 および Figs. 6.7, 6.8 に示す。Fig. 6.7 に示すように、603 - 653 K における、気液平衡の液相線は、温度上昇と共に高圧側へ移る挙動が良好に再現されている。また、Fig. 6.8 に示すように、623 K において、二相領域が水リッチ側まで広がる挙動を再現し、 $z$  が大きくなることにより、二相領域が高圧側へ広がる挙動を再現している。 $z$  が 0.1 以下とスクアラン組成が小さい条件において、気液平衡の液相線の相関を行うことにより、水 - スクアラン間のパラメータを決定し、水およびスクアランを含む水 + 重質炭化水素混合系での相平衡推算を可能とした。Table 6.3 に示す、水 + スクアラン系の相平衡データ[25]より決定したパラメータとの比較では、フィッティングを行った水 - スクアラン間の相互作用が過少に表現され、相互作用エネルギーが小さい値となっている。

## 6.4 結言

PC-SAFT 式を用いて、亜臨界・超臨界水 + 重質炭化水素混合系の気液平衡の相関を行った。本章で扱った、水 + 重質炭化水素系混合では、OH/ $\pi$  水素結合項を導入した気液平衡の相関により、水 + 1-メチルナフタレン + *p*-キシレン系では、1-メチルナフタレンの組成が小さい条件において、気液平衡データへの相関を行うことにより、水 - 1-メチルナフタレン間のパラメータを決定し、水および 1-メチルナフタレンを含む水 + 重質炭化水素混合系の相平衡推算を可能とした。さらに、水(1)+1-メチルナフタレン(2)+スクアラン(3)系では、スクアラン組成が小さい条件において、気液平衡の液相線の相関を行うことにより、水 - スクアラン間のパラメータを決定し、水およびスクアランを含む水 + 重質炭化水素混合系での相平衡推算を可能とした。これらによって、亜臨界・超臨界水 + 重質油擬似成分系の相平衡を推算するための手法を示した。

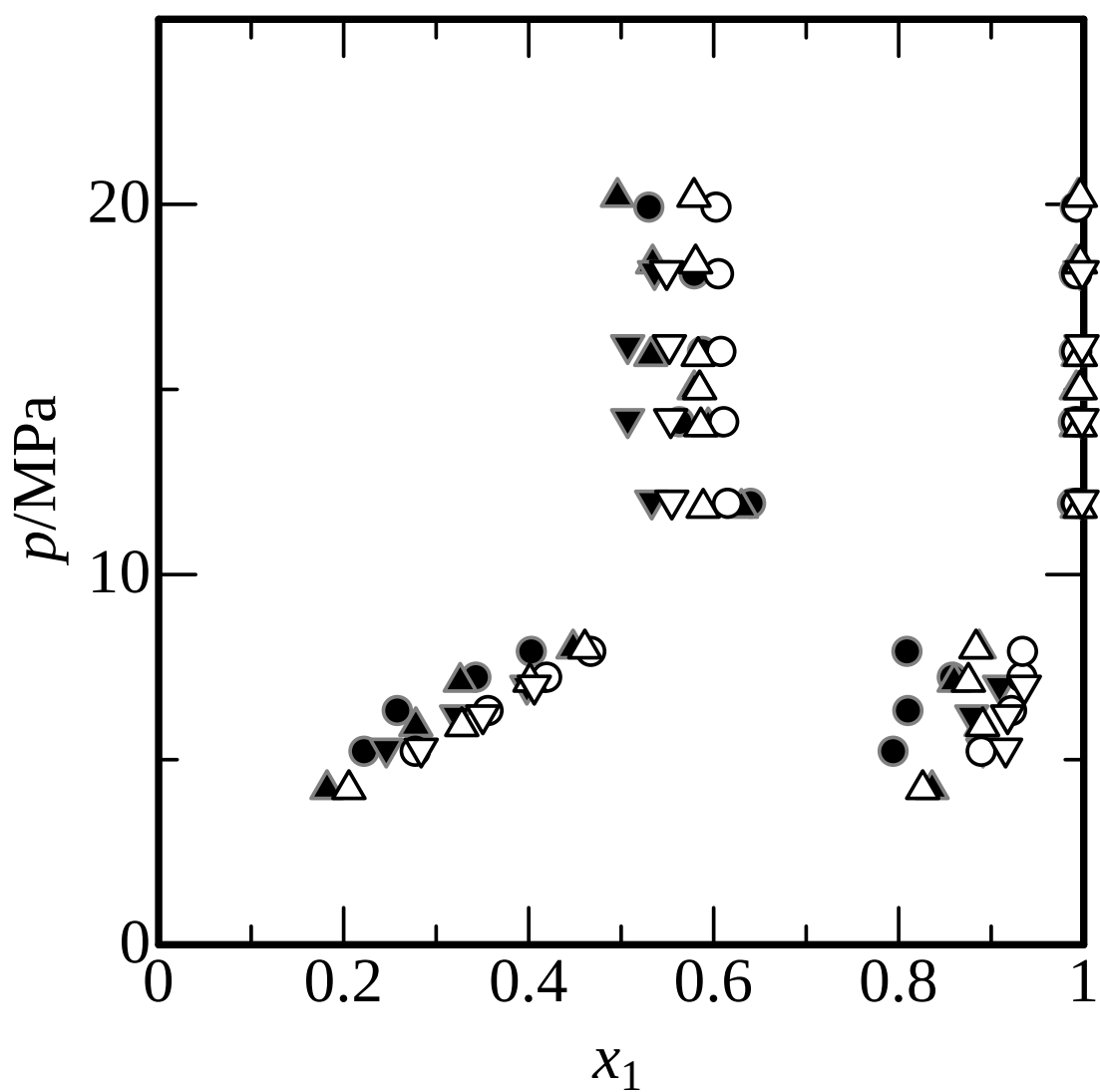


Fig. 6.4 Phase equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) ternary system at 573 K and  $z = (\bigcirc)$ , 0.25;  $(\triangle)$ , 0.50;  $(\nabla)$ , 0.75 for calculated;  $z = (\bullet)$ , 0.25;  $(\blacktriangle)$ , 0.50;  $(\blacktriangledown)$ , 0.75 for experimental.

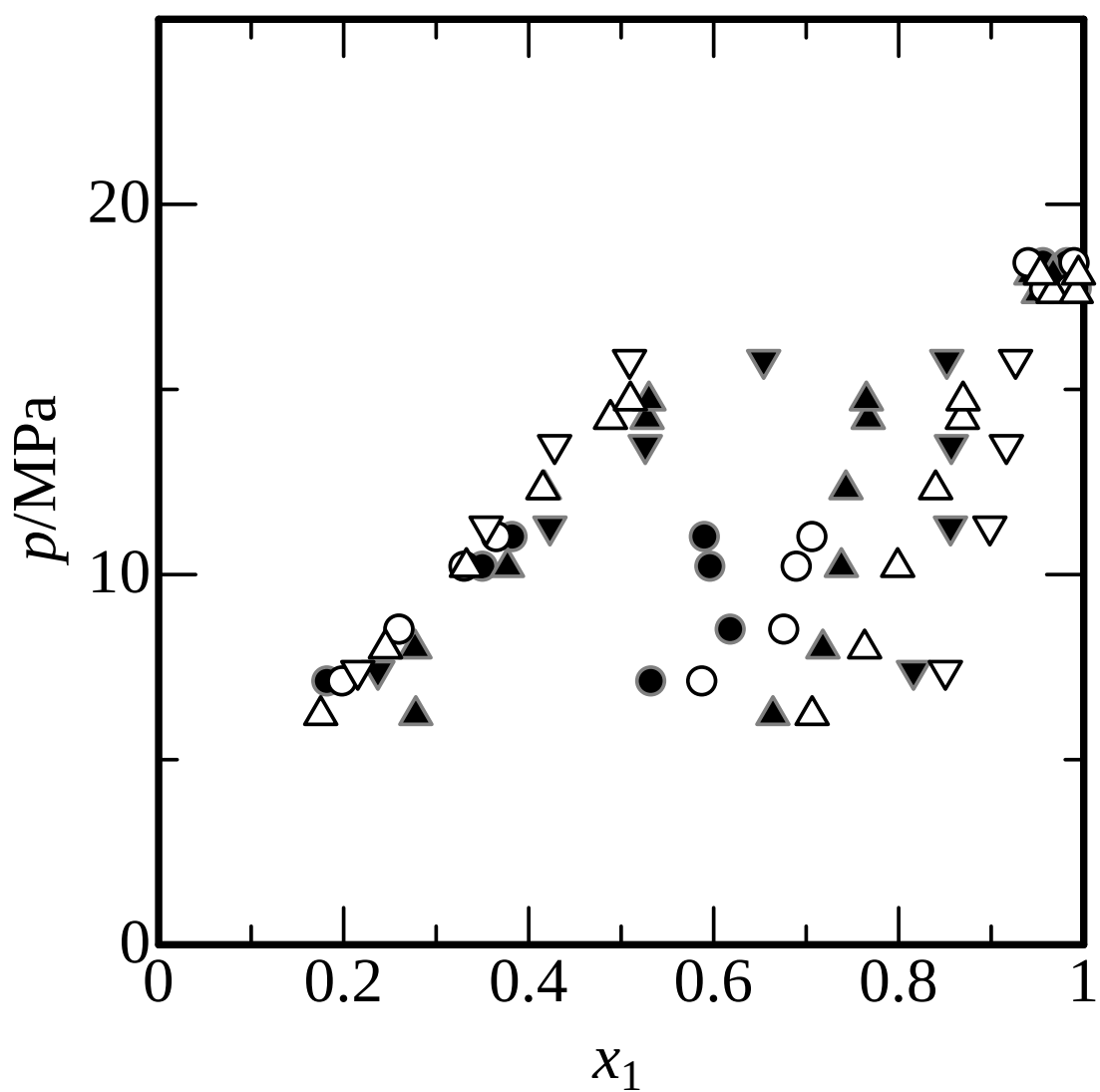


Fig. 6.5 Phase equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) ternary system at 623 K and  $z = (\bigcirc)$ , 0.25;  $(\triangle)$ , 0.50;  $(\nabla)$ , 0.75 for calculated;  $z = (\bullet)$ , 0.25;  $(\blacktriangle)$ , 0.50;  $(\blacktriangledown)$ , 0.75 for experimental.

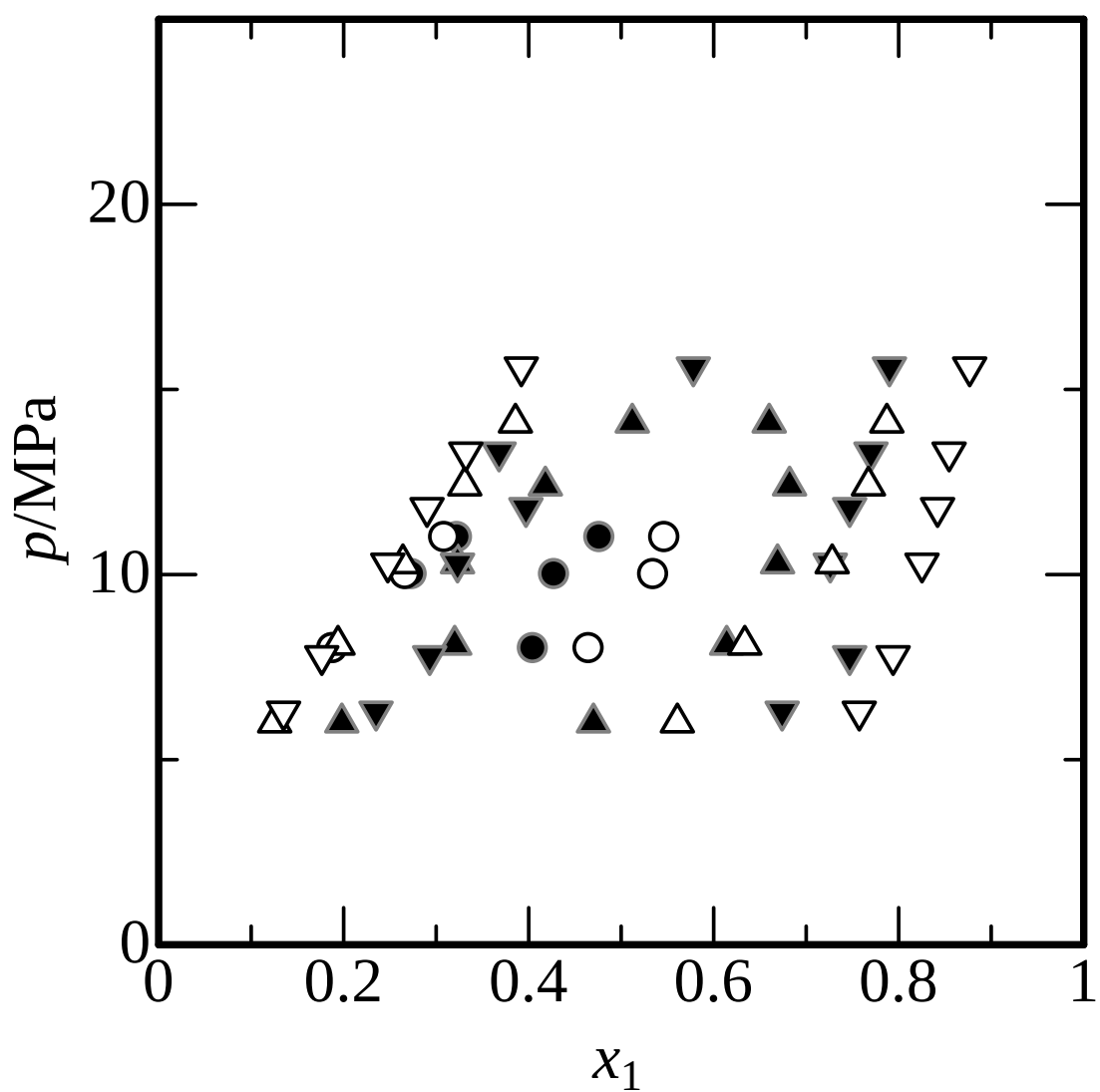


Fig. 6.6 Phase equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + *p*-xylene (3) ternary system at 653 K and  $z = (\circ)$ , 0.25; ( $\triangle$ ), 0.50; ( $\nabla$ ), 0.75 for calculated;  $z = (\bullet)$ , 0.25; ( $\blacktriangle$ ), 0.50; ( $\blacktriangledown$ ), 0.75 for experimental.

Table 6.3 Binary interaction parameters for PC-SAFT equation of state using equilibrium data for binary systems.

|                     | $b$    | $c$     | $M_{21}$ | $T/K$ | AAD <sup>a</sup> |
|---------------------|--------|---------|----------|-------|------------------|
| 1-methylnaphthalene | -86276 | 328.62  | 9.216    | 573   | 0.034            |
|                     |        |         |          | 623   | 0.037            |
|                     |        |         |          | 673   | 0.036            |
| squalane            | 509.10 | -2.7193 |          | 637   | 0.005            |
|                     |        |         |          | 642   | 0.011            |
|                     |        |         |          | 653   | 0.012            |

(a) 
$$AAD = \frac{1}{2N} \sum_N \left( \left| x_{1,Calc.}^I - x_{1,Exp.}^I \right| + \left| x_{1,Calc.}^{II} - x_{1,Exp.}^{II} \right| \right)$$

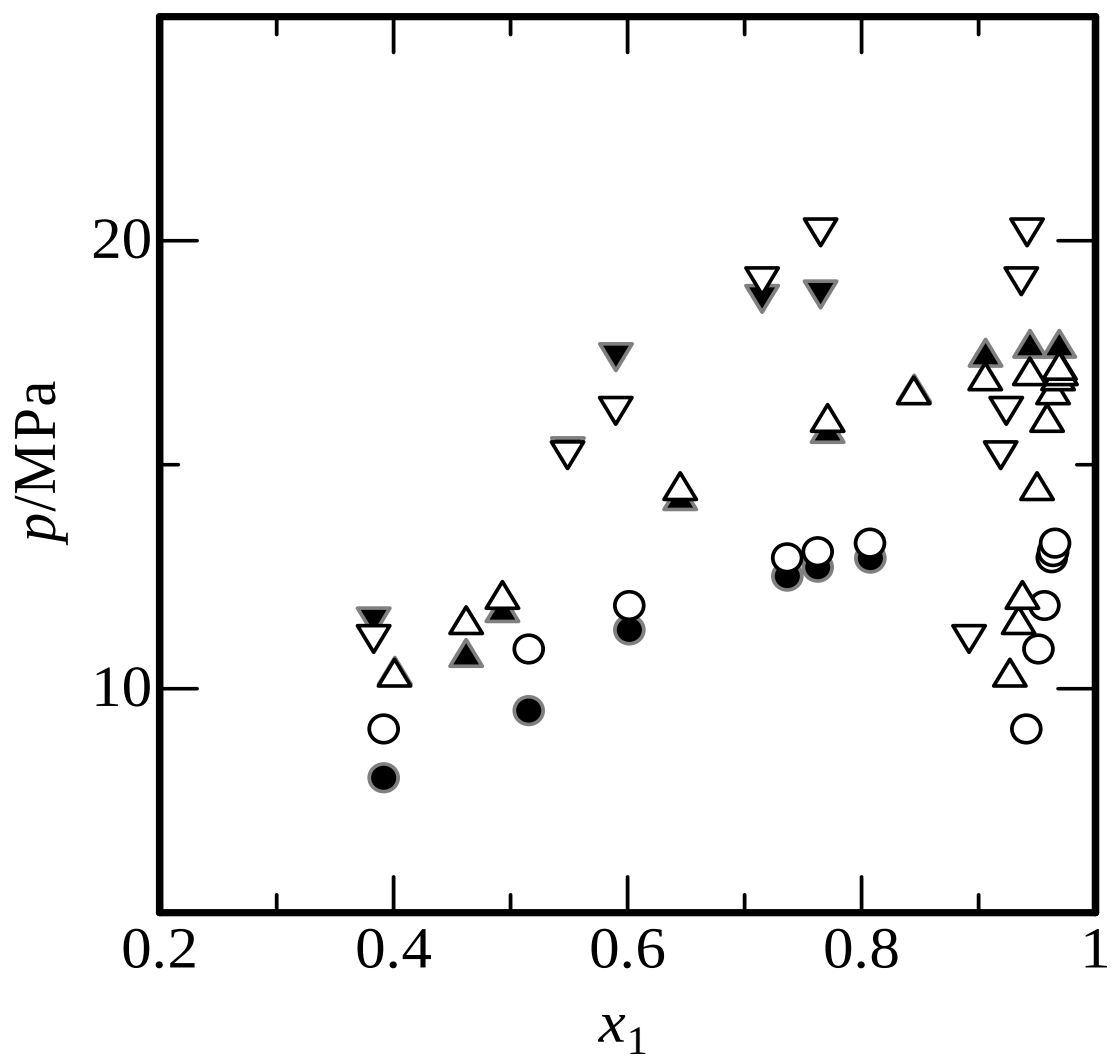


Fig. 6.7

Phase equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + squalane (3) ternary system at  $z = 0.01$  and ( $\circ$ ), 603 K; ( $\triangle$ ), 623 K; ( $\nabla$ ), 653 K for calculated; ( $\bullet$ ), 603 K; ( $\blacktriangle$ ), 623 K; ( $\blacktriangledown$ ), 653 K for experimental.

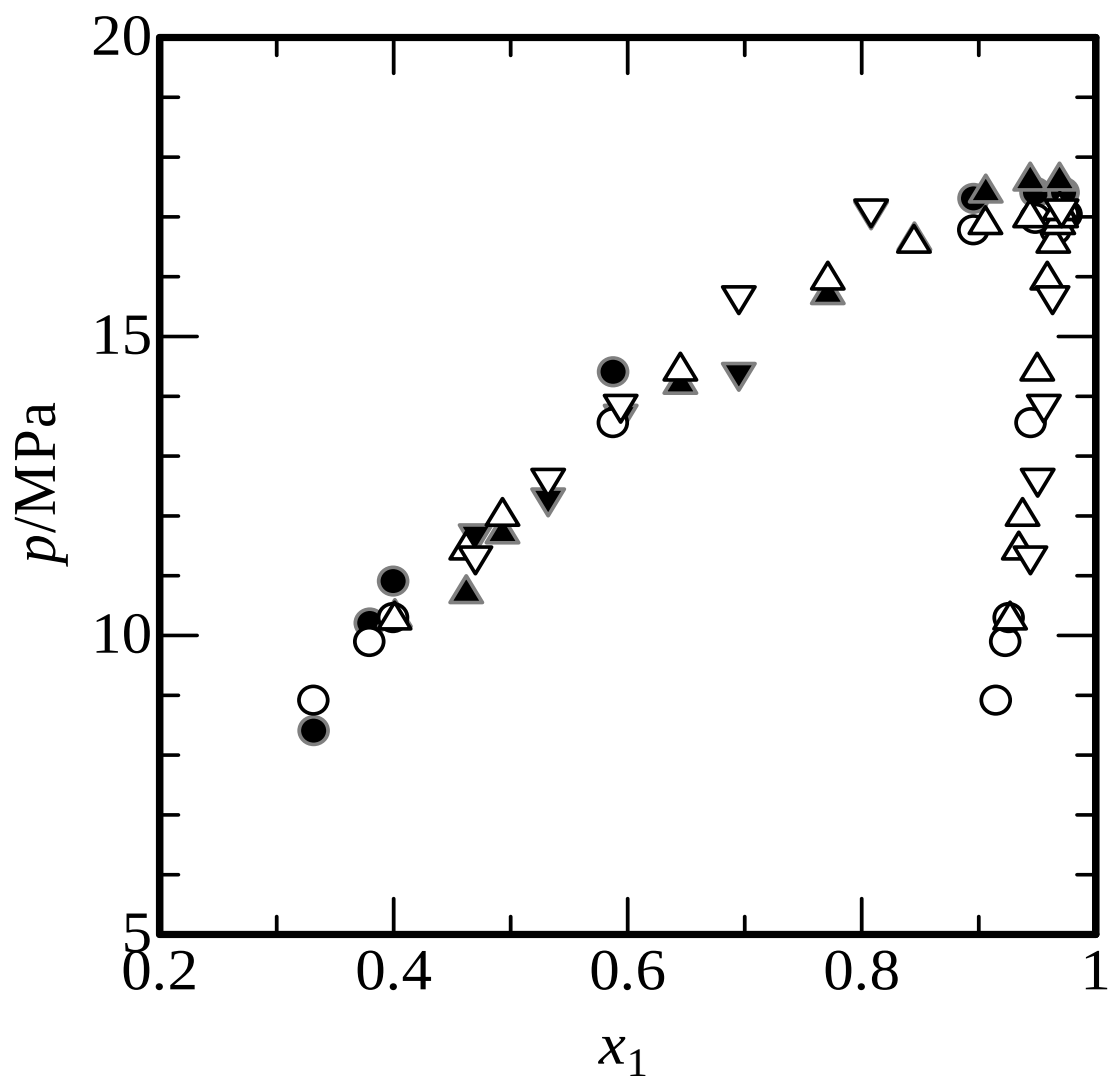


Fig. 6.8 Phase equilibria for water (1) + 1-methylnaphthalene (2) + squalane (3) ternary system at 623 K and  $z = (\bigcirc)$ , 0.001;  $(\triangle)$ , 0.010;  $(\nabla)$ , 0.100 for calculated;  $z = (\bullet)$ , 0.001;  $(\blacktriangle)$ , 0.010;  $(\blacktriangledown)$ , 0.100 for experimental.

## 第7章 結言

本論文では、まず、微小流路を用いた流通法を適用した測定装置により、亜臨界・超臨界水＋炭化水素混合系の気液・液液平衡を測定することを提案した。その結果、次のような結論を得た。

- 微小流路を用いた測定装置で測定を行うことにより、水と炭化水素が素早く混合され、短時間で相平衡状態が達成されることが確かめられた。
- 高温高压条件における、水＋炭化水素混合系の相平衡データを蓄積した。
- 水＋*p*-キシレン系では、温度上昇と共に二相領域が小さくなることが確認された。また、613 K 以上の温度で高压側の二相領域に臨界点を確認された。
- 水＋デカリン系では、温度上昇と共に、高压側の二相領域はより高压側に移り、低压側の気液二相領域は炭化水素リッチ側に小さくなり、臨界点が高压側へ移ることが確認された。また、583 K で水＋*p*-キシレン系では現れなかった三相平衡が確認された。
- 水＋1-メチルナフタレン＋*p*-キシレン系では、温度上昇と共に、二相領域が小さくなることが確認された。また、炭化水素の供給組成比を変化させて 1-メチルナフタレンの比を減少させていくと、水＋1-メチルナフタレンの相挙動から水＋*p*-キシレンの相挙動に近づいていくが、組成比が小さくても、水＋*p*-キシレン系では現れなかった 573 K での三相平衡や *p*-キシレンの臨界温度以上の温度での気液平衡が確認されるなど、1-メチルナフタレンの存在が相挙動に大きく影響することが確認された。また、573 K における液液平衡領域では、12 MPa 近傍では水リッチ相が下相だが、22 MPa 近傍では炭化水素リッチ相が下相になる、液液相転移現象が観察された。
- 水＋1-メチルナフタレン＋スクアラン系では、温度上昇と共に、気液二相領域は炭化水素リッチ側に小さくなり、臨界点が高压側へ移ることが確認された。また、炭化水素の供給組成比を変化させてスクアランの比を減少させていくと、相挙動は水＋1-メチルナフタレンの相挙動に近づいていくが、組成比が小さくても、水＋1-メチルナフタレン系で報告されている気液平衡の臨界点以上の圧力で気液平衡が確認されるなど、スクアランの存在が相挙動に大きく影響することが確認された。
- 亜臨界水＋重質炭化水素混合 3 成分系の液液平衡における相転移圧力の測定により、相転移圧力は水の供給組成に依存しないことが確認された。炭化水素混合物における 1-メチルナフタレンの供給組成比が上昇するにつれて、相転移圧力は下降した。温度上昇と共に、炭化水素混合物における 1-メチルナフタレンの供給組成比に対する相転移圧力の傾きが小さくなることが確認された。水リッチ相

への軽質芳香族炭化水素の溶解によって相転移現象が発現するため、軽質芳香族炭化水素の比誘電率と水+1-メチルナフタレン+軽質芳香族炭化水素系の相転移圧力に相関関係が確認された。

また、PC-SAFT 状態方程式の会合項を用いて、水-芳香族炭化水素分子による OH/ $\pi$  水素結合を表現することを提案した。その結果、次のような結論を得た。

- 液液平衡の相関により、亜臨界水+アルカン系では相挙動を良好に再現できる異種分子間エネルギーパラメータを用いる方法と比較して、OH/ $\pi$  水素結合項を導入する手法では、亜臨界水+芳香族炭化水素系の相挙動が良好に再現された。また、得られたパラメータを用いた気液平衡の推算では、相挙動を再現した。さらに、得られた会合サイト数は芳香環の  $\pi$  電子の数に近い値となることを示した。
- 亜臨界水+重質炭化水素混合 3 成分系の相平衡データの相関により得られた水-炭化水素の異種分子間相互作用パラメータを用いた 3 成分系の相平衡推算の有効性を確認した。水-炭化水素間の異種分子間相互作用パラメータを用いることで、気液・液液平衡の相挙動を再現できることが確かめられた。

以上により、Fig. 7.1 に示すように、2 章および 3 章で示した、相平衡測定装置の開発および亜臨界・超臨界水+炭化水素系の相平衡データの蓄積、さらに、5 章で示した亜臨界・超臨界水+炭化水素系に適用可能な理論モデルの構築により、6 章で、多環芳香族である 1-メチルナフタレンおよび、鎖状炭化水素であるスクアランを含む、亜臨界・超臨界水+重質油擬似成分混合系の相平衡を把握するための手法を提案し、相挙動が再現されることを示した。この結果により、Fig. 7.2 に示すように、本研究により得られた知見を用いることで、水+ビチューメン系の高温高压相平衡の把握を可能とした。

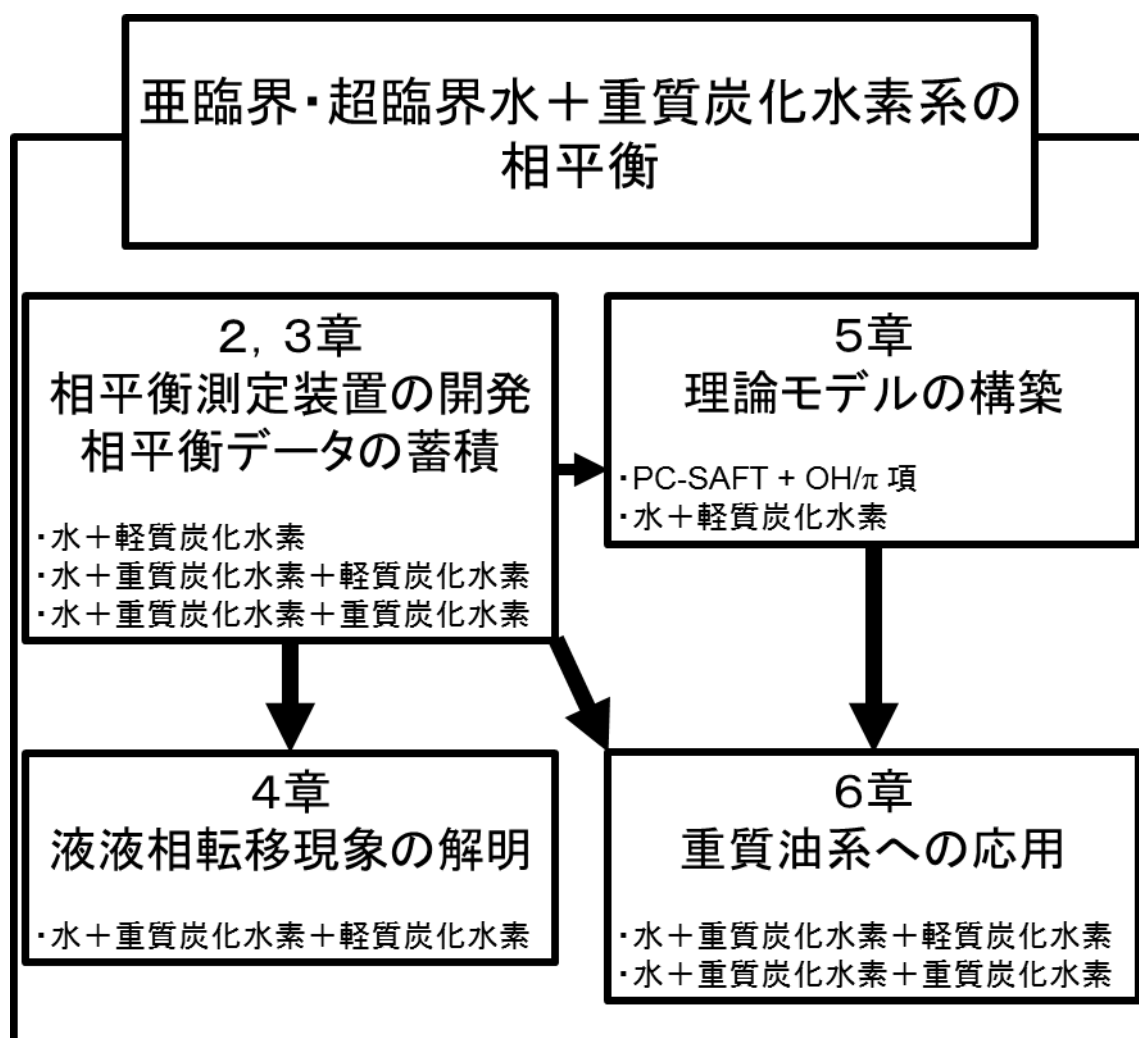


Fig 7.1

Summary of this work.

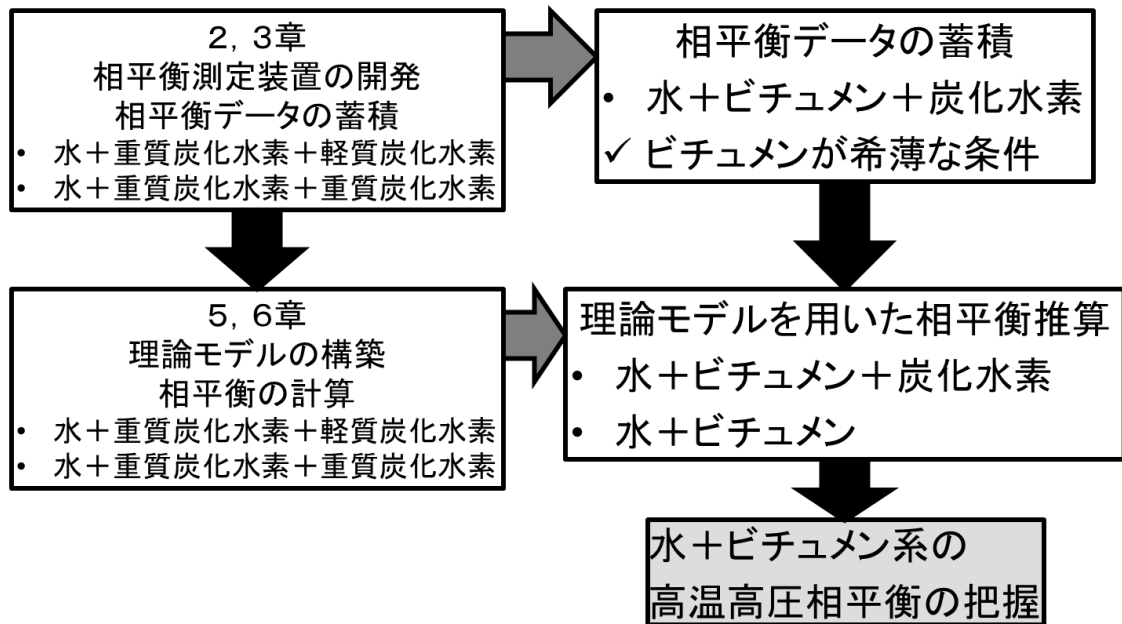


Fig 7.2 Development for water + bitumen systems at high temperature and pressure

## 使用記号

|                 |                                  |
|-----------------|----------------------------------|
| $A$             | : Helmholtz エネルギー                |
| $F$             | : 供給流量                           |
| $I$             | : 透過強度                           |
| $K$             | : K 値                            |
| $M$             | : 1分子の会合サイト数                     |
| $M_w$           | : 分子量                            |
| $N$             | : 分子数                            |
| $N_s$           | : 剛体球数                           |
| $Q$             | : 体積流量                           |
| $R$             | : 気体定数                           |
| $S$             | : ピーク面積                          |
| $T$             | : 温度                             |
| $V$             | : 体積                             |
| $Z$             | : 圧縮因子                           |
| $a$             | : PC-SAFT 式の dispersion 項のパラメータ  |
| $b$             | : PC-SAFT 式の dispersion 項のパラメータ  |
| $b$             | : PC-SAFT 式の異種分子間パラメータ           |
| $c$             | : PC-SAFT 式の異種分子間パラメータ           |
| $d$             | : 温度依存衝突直径                       |
| $f$             | : フガシティ                          |
| $g$             | : 動径分布関数                         |
| $k$             | : Boltzmann 定数                   |
|                 | : 異種分子間パラメータ                     |
| $l$             | : サンプル厚さ                         |
| $m$             | : 剛体球セグメント数                      |
| $n$             | : 物質量                            |
| $p$             | : 圧力                             |
| $x$             | : 組成                             |
| $z$             | : 炭化水素供給組成比, $x_2 / (x_2 + x_3)$ |
| $\Delta$        | : 会合強度                           |
| $\varphi$       | : フガシティ係数                        |
| $\varepsilon$   | : 分子間エネルギー                       |
| $\varepsilon_r$ | : 比誘電率                           |
| $\varepsilon^A$ | : 会合エネルギー                        |

使用記号 つづき

|          |             |
|----------|-------------|
| $\eta$   | : 分子充填率     |
| $\kappa$ | : 会合体積パラメータ |
| $\nu$    | : 波数        |
| $\pi$    | : 円周率       |
| $\rho$   | : 密度        |
|          | : 分子密度      |
| $\sigma$ | : 剛体球セグメント径 |

上付き

|    |           |
|----|-----------|
| I  | : 第 1 相   |
| II | : 第 2 相   |
| A  | : 会合パラメータ |
|    | : 会合サイト A |
| B  | : 会合サイト B |
| C  | : 会合サイト C |
| D  | : 会合サイト D |
| L  | : 液相      |
| V  | : 気相      |

下付き

|       |                       |
|-------|-----------------------|
| 1     | : 成分 1                |
| 2     | : 成分 2                |
| 3     | : 成分 3                |
| Calc. | : 計算値                 |
| Exp.  | : 実験値                 |
| Lit.  | : 文献値                 |
| $i$   | : 成分 $i$              |
| $ij$  | : 成分 $i$ の成分 $j$ に対する |
| $j$   | : 成分 $j$              |
| m     | : モル量                 |
| vp    | : 蒸気圧                 |

## 参考文献

- [1] International Energy Agency: “World Energy Outlook 2010” (2010)
- [2] 市川真: “破竹の勢いのオイルサンド～技術改新著しい in-situ 採収法について～” 石油・天然ガスレビュー Vol. 39, pp. 49 – 62, (2005)
- [3] 角和昌浩, 岩井龍太郎, 石井彰: “日本石油産業界の新戦略候補: 重質原油開発ビジネスモデル” 石油・天然ガスレビュー Vol.41, pp. 1 – 10, (2007)
- [4] 渡邊賢, 阿尻雅文, 新井邦夫: “超臨界水中での熱分解および部分酸化によるポリエチレンの分解” 高分子論文集 Vol.58, pp. 631 – 641, (2001)
- [5] S.C. Paspek, M.T. Klein, “Shale oil upgrading in supercritical water solutions” *Fuel Science and Technology International*, Vol. 8, pp. 673 – 687, (1990)
- [6] E. Brunner, “Fluid mixtures at high pressures IX. Phase separation and critical phenomena in 23(n-alkane + water) mixtures”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 22, pp. 335 – 353, (1990)
- [7] E. Brunner, M.C. Thies, G.M. Schnider, “Fluid mixtures at high pressures: Phase behavior and critical phenomena for binary mixtures of water with aromatic hydrocarbons”, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 39, pp. 160 – 173, (2006)
- [8] P.H. van Konynenburg, R.L. Scott, “Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 298, pp. 495 – 540, (1980)
- [9] J.D. van der Waals, “Doctoral Dissertation”, Leiden (1873)
- [10] G. Soave, “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 27, pp. 1197 – 1203 (1972)
- [11] O. Redlich, J.M.S. Kwong, “On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions”, *Chemical Reviews*, Vol. 44, pp. 232 – 244 (1949)
- [12] D. Y. Peng, D.B. Robinson, “A New Two-Constant Equation of State”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol.15, 59 – 64 (1976)
- [13] R. Stryjek, J.H. Vera, “PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 64, pp. 323 – 333 (1986)
- [14] R. Stryjek, J.H. Vera, “PRSV2: A Cubic Equation of State for Accurate Vapor-Liquid equilibria Calculations”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 64, pp. 820 – 826 (1986)

- [15] M. Benedict, G.B. Webb and L.C. Rubin, "An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Methane, Ethane, Propane and *n*-Butane", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 8, pp. 334 – 345 (1940)
- [16] M. S. Han, and K. E. Starling, "Thermo Data Refined for LPG. Part 14: Mixtures", *Hydrocarbon Processing*, Vol. 51, pp.129 – 132 (1972)
- [17] H. Nishiumi and S. Saito, "An Improved Generalized BWR Equation of State Applicable to Low Reduced Temperatures", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 8, pp.356 – 360 (1975)
- [18] B.I. Lee and M.G. Kesler, "A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states", *AIChE Journal*, Vol. 21 pp. 510 – 527 (1975)
- [19] R. Span and W. Wagner, "A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 25, pp. 1509 – 1596, (1996)
- [20] J.H. Keenan, F.G. Keyes, P.G. Hill and J.G. Moore, *Steam Tables Thermodynamic Properties of Water Including Vapor, Liquid and Solid Phases*, A Wiley Interscience Publication, J. Wiley & Sons, Inc., New York, (1978)
- [21] American Petroleum Institute: Research Project 44, *Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Texas A & M Univ., College Station, Texas
- [22] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, (1987)
- [23] M. Haruki, Y. Iwai, S. Nagano, Y. Arai, "Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for Water + Aromatic Hydrocarbon Binary Systems at High Temperatures and Pressures", *Journal of chemical & engineering data*, Vol. 46, pp. 950 – 953, (2001)
- [24] S.P. Christensen and M.E. Paulaitis, "Phase equilibria for tetralin – water and 1-methylnaphthalene – water mixtures at elevated temperatures and pressures", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 71, pp. 63 – 83, (1992)
- [25] R.L. Stevenson, D.S. LaBracio, T.A. Beaton and MC. Thies, "Fluid phase equilibria and critical phenomena for the dodecane – water and squalane – water systems at elevated temperatures and pressures", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 93, pp. 317 – 336, (1994)
- [26] C. Tsonopoulos, D. Ambrose, "Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and

- Compounds. 3. Aromatic Hydrocarbons”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 40, pp. 547 – 558, (1995)
- [27] W. M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st Edition, (2010).
  - [28] J. Gross and G. Sadowski, “Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 40, pp. 1244 – 1260, (2001)
  - [29] J. Gross and G. Sadowski, “Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, pp. 5510 – 5515, (2002)
  - [30] M.S. Wertheim, “Fluids with highly directional attractive forces: I. Statistical thermodynamics”, *Journal of Statistical Physics*, Vol. 35, pp. 19 – 34, (1984).
  - [31] M.S. Wertheim, “Fluids with highly directional attractive forces: II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations”, *Journal of Statistical Physics*, Vol. 35, pp. 35 – 47, (1984)
  - [32] M.S. Wertheim, “Fluids with highly directional attractive forces: III. Multiple attraction sites”, *Journal of Statistical Physics*, Vol. 42, pp. 459 – 476, (1986)
  - [33] M.S. Wertheim, “Fluids with highly directional attractive forces: IV. Equilibrium polymerization”, *Journal of Statistical Physics*, Vol. 42, pp. 477 – 492, (1986)
  - [34] J.A. Barker; D. Henderson, “Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential”, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 47, pp. 2856 – 2861, (1967)
  - [35] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, C.G. Joslin, C.G. Gray, “Theory and simulation of associating liquid mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 29, pp. 337 – 346, (1987)
  - [36] C.G. Joslin, C.G. Gray, W.G. Chapman, K.E. Gubbins, “Theory and simulation of associating liquid mixtures. II”, *Molecular Physics*, Vol. 62, pp. 843 – 860, (1987)
  - [37] G. Jackson, W.G. Chapman, K.E. Gubbins, “Phase equilibria of associating fluids. Spherical molecules with multiple bonding sites”, *Molecular Physics*, Vol. 65, pp. 1 – 31, (1987)
  - [38] S. Furutaka, H. Kondo, and S. Ikawa, “Infrared Spectroscopic Study of Water–Aromatic Hydrocarbon Mixtures at High Temperatures and Pressures”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 74, pp. 1775-1788, (2001)
  - [39] S. Furutaka and S. Ikawa, “ $\pi$ -hydrogen bonding between water and aromatic hydrocarbons at high temperatures and pressures”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 117, pp. 751-755, (2002)

- [40] W. Wagner and A. Pruß, "The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use" *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 31, pp. 387 – 535, (2002)
- [41] Q. Wang and K.C. Chao, "Vapor – liquid and liquid – liquid equilibria and critical states of water + *n*-decane mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 59, pp. 207 – 215, (1990)
- [42] M. Haruki, et al., "Measurement and Correlation of Phase Equilibria for Water + Hydrocarbon Systems near the Critical Temperature and Pressure of Water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, pp. 4516 – 4520 (2000)
- [43] M. Waldman and A.T. Hagler, "New combining rules for rare gas van der waals parameters", *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 14, pp. 1077 – 1084, (1994)
- [44] S.H. Huang and M. Radosz, "Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 29, pp. 2284 – 2294 (1990)
- [45] D.L. Gonzalez, G.J. Hirasaki, J. Creek and W.G. Chapman, "Modeling of Asphaltene Precipitation Due to Changes in Composition Using the Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State", *Energy & Fuels* Vol. 21, pp. 1231 – 1242 (2007)
- [46] D.R. Caudwell, J.P.M. Trusler, V. Vesovic and W.A. Wakeham, "Viscosity and Density of Five Hydrocarbon Liquids at Pressures up to 200 MPa and Temperatures up to 473 K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 54, pp. 359 – 366 (2009)
- [47] A. Gupta, F.R. Groves, Jr. and E. McLaughlin, "Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium of Binary and Ternary Systems Composed of Heavy Aromatic Compounds", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 37, pp. 32 – 36 (1992)
- [48] C-H. Lee, D.M. Dempsey, R.S. Mohamed and G.D. Holder, "Vapor-Liquid Equilibria in the Systems of *n*-Decane / Tetralin, *n*-Hexadecane / Tetralin, *n*-Decane / 1-Methylnaphthalene, and 1-Methylnaphthalene / Tetralin", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 37, pp. 183 – 186 (1992)
- [49] S.P. Verevkin, "Vapor pressures and enthalpies of vaporization of a series of 1- and 2-halogenated naphthalenes", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 35 pp. 1237 – 1251 (2003)
- [50] S.A. Wiczorek and R. Kobayashi, "Vapor-Pressure Measurements of 1-Methylnaphthalene, 2-Methylnaphthalene, and 9,10-Dihydrophenanthrene at

- Elevated Temperatures”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 26, pp. 8 – 11 (1981)
- [51] V.F. Yesavage and T.P. Joyce, “Enthalpy of 1 –methylnaphthalene between 291 and 669 K at pressures to 3246 kPa”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 21 pp. 751 – 757 (1989)
- [52] K.R. Harris, “Temperature and Pressure Dependence of the Viscosities of 2-Ethylhexyl Benzoate, Bis (2-ethylhexyl) Phthalate, 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosane (Squalane), and Diisodecyl Phthalate”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 54 pp. 2729 – 2738 (2009)
- [53] D.M. VonNiederhausen, G.M. Wilson, and N.F. Giles, “Critical Point and Vapor Pressure Measurements at High Temperatures by Means of a New Apparatus with Ultralow Residence Times”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 45, pp. 157 – 160 (2000)

## 謝辞

本論文は、筆者が東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻に在籍中の研究成果をまとめたものである。同専攻准教授下山裕介先生には、指導教員として本研究の実施の機会を与えていただき、その遂行にあたって終始、ご指導をいただいた。ここに深謝の意を表する。同専攻教授伊東章先生には、修士課程在籍中の1年半の間、指導教員としてご助言をいただき、また本論文の審査にあたり、数多くの有益なご助言をいただいた。ここに感謝の意を表する。同専攻教授益子正文先生、太田口和久先生、関口秀俊先生、ならびに、同専攻准教授渕野哲郎先生には、本論文の審査にあたり、数多くの有益なご助言をいただいた。ここに感謝の意を表する。同専攻下山研究室の各位には、研究遂行にあたり日頃より有益なご討論ご助言をいただいた。ここに感謝の意を表する。