

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), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9445号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:下山 裕介,太田口 和久,益子 正文,伊東 章,関口 秀俊,渊野 哲郎 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9445号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 論文要旨 |
| Type(English) | Summary |

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

| | | | |
|-------------------------|-------|----|-----------------------|
| 専攻： Department of | 化学工学 | 専攻 | 申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) |
| 学生氏名： Student's Name | 東郷 昌輝 | | 指導教員 (主)： 下山 裕介 |
| | | | 指導教員 (副)： |
| | | | Academic Advisor(sub) |

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本研究では、亜臨界・超臨界水を用いたオイルサンドピッチメンの回収・改質プロセスの設計・操作条件の最適化に不可欠となる、亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素系の相挙動の解明のために、水＋重質炭化水素混合系の系統的な相平衡測定を行った。また、高圧条件での液液平衡において、水リッチ相と重質炭化水素リッチ相の上下位置関係が圧力のみでの操作により逆転する、液液相転移現象の解明のために、水＋重質炭化水素＋軽質炭化水素系の相転移圧力の測定を行った。さらに、亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素系の相挙動の解明のために、水－重質炭化水素間の相互作用を考慮した理論モデルを構築し、相挙動の推算を行った。蓄積したデータと推算によって求めた相挙動を比較し、本手法の有効性を確認した。

第1章 緒言

本研究の背景および目的を述べた。オイルサンド利用の重要性、亜臨界水・超臨界水を用いたオイルサンドピッチメンの回収・改質プロセスの概要と共に、水＋炭化水素系の複雑な相挙動を示し、プロセスの実用化・効率化への課題を述べた。

第2章 高温高圧相平衡測定装置の開発

高温高圧条件下での相平衡測定のために、微小流路における混合を利用した相平衡測定装置を開発した。水＋*p*-キシレン系を用いて混合状態の確認を行い、供給流量への依存性を 583 K における気液・液液平衡条件において確認し、流量依存性の表れない供給流量域を確認した。583 K における相平衡の測定を行い文献値と比較することで、本装置の有効性を確認した。加えて、573–623 K, 4–24 MPa における水＋*p*-キシレン系および水＋デカリン系の相平衡測定を行い、相平衡データを蓄積した。

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

重質炭化水素を含む水＋炭化水素混合系の相平衡測定のために、重質炭化水素として 1-メチルナフタレンおよびスクアランを用いた、水＋1-メチルナフタレン＋*p*-キシレンおよび水＋スクアラン＋1-メチルナフタレン系の相平衡測定を 573–653 K, 4–20 MPa において行い、相平衡データを蓄積した。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の測定中に、水リッチ相と重質炭化水素リッチ相の上下位置関係が圧力のみでの操作により逆転する、液液相転移現象が確認された。

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

第3章の相平衡測定で発見された液液相転移現象の解明のために、水＋1-メチルナフタレン混合系に、*o*-, *m*-, *p*-キシレン、エチルベンゼンあるいはメシチレンを加えた3成分系に着目し、563–583 K において、炭化水素の混合比および水組成を変化させた、系統的な相転移圧力の測定を行った。水組成への依存性は確認されず、炭化水素の混合比では 1-メチルナフタレンの割合が増加するにつれて、相転移圧力が下降することが確認された。さらに、温度上昇とともに、相転移圧力の炭化水素混合比に対する依存性が小さくなることが確認された。極性が大きい軽質炭化水素では、水リッチ相への溶解性が高いため相転移圧力が低くなることが確認された。

第5章 水-芳香族炭化水素分子による OH/ π 水素結合を考慮した理論モデルの構築

本章までに蓄積した相平衡データに基づく亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素混合系の相平衡の推算を行うために、ピッチメンに含まれる炭化水素が芳香環を多数有することに着目し、水＋芳香族炭化水素による相互作用として、OH/ π 水素結合を考慮した理論モデルを提案した。従来の、分散性の相互作用を表す項に異種分子間相互作用パラメータを導入した状態方程式では水＋アルカン系の、OH/ π 水素結合を考慮した状態方程式では水＋芳香族炭化水素系の液液平衡の挙動をそれぞれ再現した。さらに、相関により得られた水-炭化水素間の相互作用を表すパラメータを用いた気液平衡の推算により、相挙動を再現した。

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

第5章で提案した理論モデルを活用し、重質炭化水素を含む系に適用可能な相平衡推算手法を提案した。重質炭化水素の分子量を用いた推算式により決定した分子パラメータと、重質炭化水素の蒸気圧および液密度データを用いて決定した分子パラメータを比較した。分子量を用いて推定したパラメータを用いた計算では、蒸気圧および液密度を用いて決定したパラメータを用いた蒸気圧および液密度の挙動を再現した。分子量を用いた推算式により決定したパラメータを用いて亜臨界・超臨界水＋重質炭化水素混合系の相平衡の相関を行い、得られた異種分子間パラメータを用いた推算により相挙動を再現した。

第7章 結言

本研究結果について述べ、亜臨界・超臨界水＋重質油モデル混合油系の相挙動把握のための展開を示した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 化学工学 専攻
Department of
学生氏名： 東郷 昌輝
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 下山 裕介
Academic Advisor(main)
指導教員(副)：
Academic Advisor(sub)

要旨(英文300語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

The knowledge of phase equilibria for water + hydrocarbon systems at the high temperature and pressure region is important for designing of upgrading heavy oils using water at high temperatures and pressures. In this work, vapor-liquid and liquid-liquid equilibria for water + hydrocarbon binary systems and water + hydrocarbon + hydrocarbon ternary systems at high temperatures and pressures were measured with the flow type apparatus. Phase transitions for water + 1-methylnaphthalene + light aromatic hydrocarbon ternary systems are observed at their liquid-liquid equilibria. The measurement of phase transition pressures were carried out by changing the feed mole fraction, temperature and light aromatic hydrocarbon. The liquid-liquid and vapor-liquid equilibria at high temperatures and pressures for water + hydrocarbon binary systems were correlated and predicted using PC-SAFT equation of state with water-hydrocarbon association term. Additionally, the interaction energy for water-hydrocarbon association and the number of association sites for hydrocarbon introduced for adjustable parameters. The molecular model parameters used in this work determined for water with four association sites using vapor pressure and saturated density data. For binary systems, the binary interaction parameters are optimized for each water-hydrocarbon associations using the experimental data of liquid-liquid equilibria at high temperatures. The vapor-liquid equilibria were predicted with optimized binary interaction parameters. The results of the liquid-liquid equilibria represent the experimental data. Although the parameter was optimized for the liquid-liquid equilibria, the results of the vapor-liquid equilibria also represent the experimental data. For ternary systems, the binary interaction parameters are optimized for each water-hydrocarbon associations using the experimental data of vapor-liquid equilibria at high temperatures. The vapor-liquid equilibria were predicted with optimized binary interaction parameters. It is found that the modeling of water-hydrocarbon interaction with PC-SAFT is useful for understanding phase behavior for water + heavy oil pseudo components.

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).