

氏 名	さ 相 良 紘
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和51年11月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最 終 学 歴	昭和39年3月 早稲田大学第一理工学部数学科卒業
学 位 論 文 題 目	水素-炭化水素系の高圧平衡物性の測定ならびに推 算法に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 岩崎 広次 東北大学教授 前田 四郎 東北大学教授 荻野 義定

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

石油工業において、水素分離装置はプロセスの主要な一部を占めている。水素分離装置の設計に際しては、水素-炭化水素系の PvT 関係、気液平衡、およびエンタルピーなどの高圧下における熱力学平衡物性が不可欠である。しかるに、これらの高圧平衡物性を実験的に求めるには技術的に習熟を要するばかりでなく、かなりの高額な費用を要するため、データの集積はいまだ不十分である。そのため、その推算法についても研究が不足しており定まった方法がない。

そこで本研究では、まず水素-炭化水素系の高圧下における PvT 関係、気液平衡、ならびにエンタルピーに関するデータを低温域を含めた広い温度範囲について集積した。次いで得られたデータを解析し、溶液論に立脚した水素-炭化水素混合物の気液平衡ならびにエンタルピーの推算

法を提案した。

第2章 水素-炭化水素系のPvT関係について

PvT関係は物質の基本的な熱力学物性値であり、比熱、ジュール・トムソン係数、エンタルピー、あるいはフガシチーなどの熱力学物性値の導出の基礎となる。これらの物性値はPvT関係の微積分により求められるため、一般にこれを状態式で与えるのが便利である。ところで状態式中の定数は、各純物質のPvT関係などのデータを用いて決定されているが、これを混合物に用いる場合には、各定数に対して混合則が適用される。その際異種分子間相互作用が問題になるが、この議論の対象としてしばしばとり上げられるものに交叉第2ビリアル係数がある。交叉第2ビリアル係数は、混合物およびそれを構成する純物質の第2ビリアル係数から得ることができるが、これを求めるには正確なPvTデータが必要とされる。

本章では、Burnett法によるPvT測定装置を製作して、水素-炭化水素2成分系混合物のPvT関係を測定し、得られたデータよりBWR状態式の適用性を検討した。Burnett法は、一定温度の気体を一方の容器から他方の容器に交互に膨張させ、その時の一連の圧力測定より装置定数を決定し、それより圧縮係数を求める方法であり、密度測定を必要としない利点を有する。装置定数は気体の種類に依存しないので、ヘリウムの圧力測定よりこれを決定した。測定した系は水素-メタン系、水素-エタン系、および水素-プロパン系であり、種々の組成について25℃～75℃、100 atm以下の範囲で詳細なPvTデータを得た。なお測定データの誤差は、±0.07%以内であると推定される。次いで測定したPvTデータを解析し、各純物質および混合物の第2ビリアル係数を求め、これらより交叉第2ビリアル係数を算出した。交叉第2ビリアル係数は、一般に組成には依存しない温度のみの関数であるが、得られた結果も組成に無関係とみなすことができ、この点からもデータの信頼性は高いと判断される。

さらに測定データと既往の文献値を利用して、水素-炭化水素系気体混合物に対するBWR状態式の適用性と、その定数に対する混合則の妥当性を検討した。その結果気体混合物であれば、水素-炭化水素系の熱力学的物性値はBWR状態式により十分に表現し得ることが明らかにされた。

第3章 水素-炭化水素系の高圧気液平衡について

水素-炭化水素系の気液平衡を測定するために、静置法による測定装置を製作した。静置法は、容器中に仕込んだ試料を機械的に攪拌して気液平衡状態に達成させ、その時の試料の一部を抜き出して気液両相の組成を決定する方法である。本研究で測定した系の種類と測定条件を下表に示す。

$H_2 - CH_4$	$-170 \sim -100^\circ C$	$\sim 100 \text{ atm}$
$H_2 - C_2H_4$	$-150 \sim -25$	~ 80
$H_2 - C_2H_6$	$-125 \sim -50$	~ 80
$H_2 - C_3H_6$	$-100 \sim -25$	$20 \sim 80$
$H_2 - CH_4 - C_2H_4$	$-150 \sim -25$	"
$H_2 - CH_4 - C_3H_6$	$-100 \sim -25$	"
$H_2 - C_2H_4 - C_2H_6$	$-125 \sim -50$	"
$H_2 - C_2H_4 - C_3H_8$	$-100 \sim -25$	"
$H_2 - C_3H_6 - C_3H_8$	"	"

次に得られたデータを利用して、水素-炭化水素系高压気液平衡の推算法を検討した。石油工業で取扱う炭化水素系混合物の高压気液平衡の推算法としては、比較的に扱いやすい状態式を用いる方法が有利である。それゆえ本研究ではまずBWR状態式による推算法について検討を進めた。ところが、BWR状態式は、低温になるにしたがって、特に系を構成する炭化水素の正常沸点以下の温度領域で著しい誤差を伴い、現状では低温領域における水素-炭化水素系液体混合物に対する適用は不十分であることが判明した。そこで、水素-炭化水素溶液の性質を溶液論に基づき考察することにした。その際水素の液体状態における物性値を必要とするが、水素の臨界温度が系の温度より極めて低く、その温度において水素は液体として存在しないため、水素の仮想液体物性値をなんらかの方法で見積らなければならない。これに対して本研究では、以下に述べる方法により、その推算法を新たに提案し、正則溶液論に基づく水素-炭化水素系気液平衡の推算法を確立した。

水素の仮想液体分子容を次の仮定により算出した。(i)溶液中の炭化水素の自由容積は、純粋状態の液体分子容に比例し、水素の自由容積は仮想液体分子容に比例する。さらにその比例定数は両成分とも等しい値を持つ。(ii)溶液中での両成分の自由容積は、純粋な液体状態と固体状態の容積の差で与えられる。以上より水素(添字1)の仮想液体分子容は、

$$v_1^{OL} = v_2^{OL} (v_1^{OS} / v_2^{OS}) \quad (1)$$

溶解度パラメーターは、凝集エネルギー密度の平方根($\sqrt{U^{OL} / v^{OL}}$)で定義されているが、この際必要となる仮想液体分子容には(i)式を適用し、液の内部エネルギー U^{OL} は次のようにして推定した。(i)内部エネルギーは、各分子対エネルギー ϵ の和で与えられる。(ii)分子対の数は、液中の分子のランダム配置を仮定し、最近接分子数より与える。(iii)最近接分子数は $12(v^{OS} /$

v^{OL}) で与えられる。この結果、溶解度パラメーターは次式で表わすことができた。

$$\delta_1 = \left(6 v_1^{OS} \epsilon N_0 \right)^{\frac{1}{2}} / v_1^{OL} \quad (2)$$

なお、この際水素のペアポテンシャルエネルギーに対して量子効果が考慮された。

仮想液体フガシチーは次のようにして求めた。(i)水素はまず液中に存在できるだけの仮想液体分子容まで等温圧縮され、その後液中に溶解する。(ii)等温圧縮の際の自由エネルギー変化に相当するフガシチーを仮想液体フガシチーとみなし、その算出にはBWR状態式が適用できる。これらの仮定より水素の仮想液体フガシチーは、

$$f_1^{OL}(P_0) = f_1^{OL}(P_1) \exp \left(- \frac{v_1^{OL} P_1}{RT} \right) \quad (3)$$

ここで提案した水素の仮想液体物性値を用いて、正則溶液論により、水素-炭化水素系のヘンリー一定数および気液平衡を推算し、測定データと比較したところ従来の方法では精度の悪かった低温領域においても良好な一致が得られた。

第4章 水素-炭化水素系の高圧エンタルピーについて

エンタルピーは熱収支をとる際には必須のものとなり、気液平衡とともに装置設計の際の重要な熱力学的物性値の1つである。ところでエンタルピーの測定は、熱の授受を伴うことからPvT測定や気液平衡測定に較べてはるかに困難であり、そのデータの報告例は数少なく、特に低温高圧領域になるとそれが著しいのが現状である。

そこで本研究では、比較法による低温高圧エンタルピー測定装置を開発した。本装置は、一定圧力、一定流量で流れる物質と液体窒素とを熱交換させ、その時に発生する液体窒素の蒸発量から、物質の温度降下に相当するエンタルピー差を熱力学第1法則に基づいて求める方法である。測定装置の製作にあたっては、熱損失をできるだけ少なくするよう極力配慮したが、これを完全に防ぐことは不可能に近いので、正確なエンタルピーが既に知られている窒素ガスの測定から熱損失を求め、液体窒素の蒸発量の関数として与えた。本研究で対象とした系は、水素-メタン系、水素-エタン系ならびに水素-プロパン系であり、 $-15.0^{\circ}\text{C} \sim -7.0^{\circ}\text{C}$ 、6.8 atmと13.6 atmにおける気相と気液共存相のエンタルピーを種々の組成について測定した。

次いで得られたデータを利用して、エンタルピーの推算法について検討したところ、気相のエンタルピーはBWR状態式により良好に推算し得たが、気液共存相に対しては液相を含むためBWR状態式の適用が不十分であった。液相エンタルピーは各成分の部分エンタルピーから求められ、それはフガシチーの温度微分で与えられる。そこで第3章で提案した水素の仮想液体物性値を用い正則溶液論に基づいて液相フガシチーを求め、これより液相のエンタルピーを推算した。

得られた推算結果は、測定データと良い一致がみられ、本章で提出したエンタルピー推算法は、低温領域の液相ならびに気液共存相のエンタルピー推算に有効であることが明らかにされた。

第 5 章 結 論

本章は結論であり、研究結果を総括的に論じた。

使 用 記 号

f =	フガシチー	v =	分 子 容
N_0 =	アボガドロ数	ϵ =	ペアポテンシャルエネルギー
P =	圧 力	δ =	溶解度パラメーター
R =	気体定数		

上 添 字

OL =	液体状態
OS =	固体状態
P_0 =	ゼロ気圧

下 添 字

1 =	水 素
2 =	炭化水素

審査結果の要旨

水素分離装置は石油化学プロセスの重要な一部を占めているが、このような装置の設計の際には、水素-炭化水素系の高圧平衡物性に関する知見が重要となる。ところが操作条件が低温高圧になるため、かかる条件下における測定が極めて困難となることから、信頼性の高いデータは極めて少なく、従ってその推算法に関しても低温領域を包括した広い範囲に適用し得るものが得られていない現状にある。

本研究は水素-炭化水素系の P - V - T 関係、気液平衡ならびにエンタルピーに関する測定を行い、信頼性の高いデータを蓄積するとともに、溶液論に立脚して気液平衡ならびにエンタルピーの簡便かつ正確な推算法を確立したものであり全篇 5 章よりなっている。

第 1 章は緒論であり、本研究の目的と意義を述べている。

第 2 章では、Burnett 法による P - V - T 測定装置を改良試作し、水素-炭化水素系の P - V - T 関係を詳細に測定し、得られたデータを解析し、第 2 ビリアル係数を求めている。さらにこれらのデータより、水素-炭化水素系において、系が気体であるような条件下では、その熱力学物性値の推算に際し BWR 状態式を十分適用し得ることを確認している。

第 3 章では水素-炭化水素系の高圧気液平衡について述べている。静置法による低温高圧気液平衡測定装置を製作し、水素および炭化水素からなる 2 および 3 成分系について豊富なデータを得るとともに、従来用いられている BWR 状態式による推算法は低温域で精度に限界があることを指摘し、これに対して正則溶液論を適用して新たな気液平衡の推算法を提案している。なお、その際臨界温度以上で溶液中に存在する水素の仮想液体物性値を見積る方法が提出されている。

第 4 章では、液体窒素の蒸発潜熱を利用するエンタルピー測定装置を製作し、装置の信頼性を確認したうえで、これまでほとんど測定例の見られない水素-炭化水素系の気液共存相におけるエンタルピーを測定した結果を述べている。さらに第 3 章で提案した水素の仮想液体物性値を用いて、正則溶液論に基づくエンタルピー推算法を提案し、データとの比較によりそれが十分な精度を有することを明らかにした。

第 5 章では以上の結論を総括した。

以上要するに本論文は、工業上重要な水素-炭化水素系の高圧平衡物性に関する正確なデータを広範囲にわたり蓄積するとともに、純物質の物性値のみに基づく混合物の気液平衡ならびにエンタルピーの推算法を確立したもので、化学工業ならびに化学工学に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。