

機関番号：12608  
 研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2009 ～ 2010  
 課題番号：21760612  
 研究課題名 (和文) 亜臨界・超臨界水+芳香族炭化水素混合油系の気液ならびに液液平衡の挙動解明  
 研究課題名 (英文) Understanding vapor-liquid and liquid-liquid phase behavior for sub- and supercritical water + aromatic hydrocarbon mixtures  
 研究代表者  
 下山 裕介 ( SHIMOYAMA YUSUKE )  
 東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
 研究者番号：30403984

## 研究成果の概要 (和文)：

亜臨界・超臨界水+炭化水素2成分系において、タイプの異なる相挙動を示す芳香族炭化水素を選択し、それら炭化水素の組み合わせについて、亜臨界・超臨界水+炭化水素混合油系の相平衡測定を行った。高温高压相平衡の測定法として、マイクロ流路による混合促進を利用する手法を提案した。系統的な相平衡データを蓄積し、その複雑な挙動について検証した。

## 研究成果の概要 (英文)：

Phase equilibria for water + hydrocarbon + hydrocarbon ternary systems which include the water + hydrocarbon binary systems with different phase behavior were measured at near the critical point of water. The mixing in micro channel was used for the mass transfer promotion between two phases on the phase equilibrium measurements. The phase equilibrium data were accumulated by changing temperatures and pressures. The complex phase behavior for sub- and supercritical water + hydrocarbon mixture is focused in this work.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：平衡・輸送物性

## 1. 研究開始当初の背景

エネルギー需要の増加に伴う石油資源の枯渇により、エネルギー資源の確保が急務となっている現在、バイオマス等の新エネルギー利用技術の開発と同様に、石炭・超重質油等の低品位化石燃料を有効利用する技術の開発も重要視される。オイルサンド・ピッチュメン等の超重質油の軽質化ならびに、石炭の液化による高付加価値原料への転換については、超臨界水を利用する分解技術が

大きな注目を集めている。新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) では、2008 年度のエネルギー分野技術戦略の「化石燃料の安定供給とクリーン・有効利用」技術に「超臨界水による超重質油高度分解技術」ならびに「石炭液化技術」を挙げている (2008 年度 NEDO 技術戦略マップ, エネルギー分野)。超臨界水を利用したピッチュメンの軽質化 (Kishita, A. et al., J. Jpn. Petro. Inst., 46 (2003) 215-221.) においては「油収率」・

「脱硫効果」、・石炭液化の研究 (Kashimura, N. et al., Fuel, 83 (2004) 353-358.) では、「液化油への転化率」・「チャー生成の抑制」において、優れていると報告されている。上記の研究では、プロセスの操作条件に関する検証が不足しており、プロセス開発の実現に向けた基礎的知見の蓄積として、亜臨界・超臨界水+炭化水素混合油系における相挙動の把握が急務であるのが現状である。

## 2. 研究の目的

- (1) 亜臨界・超臨界水を対象とした、流通法に基づく高温高压相平衡測定装置を開発する。流通型装置において混合部に微小流路を利用することで平衡到達の促進・混合部のコンパクト化を図る。さらに、相分離部において相界面の安定化を施す。このように、従来の高温高压相平衡の測定法と比較して、装置のコンパクト化・効率的な測定を可能とする装置を開発する。
- (2) 水+芳香族炭化水素 2 成分系において、水+p-xylene 系の測定を行い、既存の実測データと本研究で得られた結果を比較し、本研究で提案する測定装置および手順の健全性を確認する。
- (3) 水+芳香族炭化水素 2 成分系において、Type II, Type IIIa を形成する 1-Methylnaphthalene, p-Xylene を芳香族炭化水素に選択し、水+1-Methylnaphthalene+p-Xylene 系の相平衡測定を行う。それぞれの混合系について、温度・圧力変化に伴う、低压領域での気液平衡及び高压領域での液液平衡の挙動を定量的に明らかにする。また得られた相平衡データより、水+芳香族炭化水素混合油系における相挙動の組み合わせについて、均一相・不均一相領域を明らかにし、温度・圧力、供給組成の変化に伴う複雑な挙動を明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究での測定条件は、水の臨界点（臨界温度：374.1℃、臨界圧力：22.04 MPa）近傍である高温高压条件であるため、「対象物質の滞留時間軽減による高温下での熱分解の抑制」・「高压下によるサンプリング時の圧力変動の抑制」といった利点を有する流通法に基づく装置を適用した。測定装置は、図 1 に示すように、試料供給部、混合部、相分離部、サンプル回収部から構成した。

測定は、水と混合油を供給ラインから供給し、混合部で平衡状態へ到達させ、気-液あるいは液-液相に分離し、各相から流出したサンプルを回収した。サンプルをガスクロマトグラフにより分析し、平衡組成

を決定した。また本測定装置には、平衡到達促進のため、以下の点を施した。

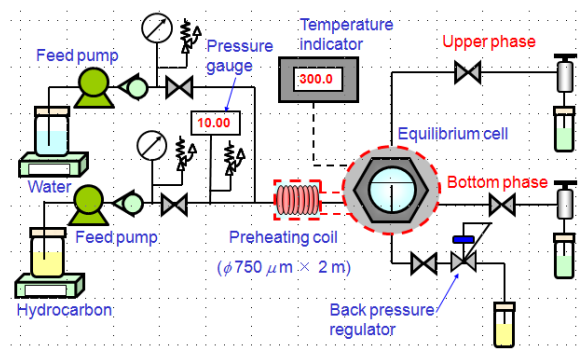


図 1 流通型相平衡測定装置

- (i) 混合部を微小流路にすることで、高密度-低密度流体のプラグ流を形成させ、微小流路内でのプラグ流における相界面の接触面積を増大することで、平衡状態への到達を促進させるシンプルな混合部を作製した。さらに、微小流路を長くすることで、平衡到達に必要な十分な滞在時間を確保した。
- (ii) 相分離部において、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ため、図2に示すように、平衡セルの中間部に補助ラインを設けた。この補助ラインより上相あるいは下相を流出させ、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した。
- (iii) 3 成分系の測定では、供給組成の変化による均一・不均一相の形成の確認が不可欠であるため、相分離部の平衡セルに可視窓を備え、測定中の平衡セル内の相状態観察を可能にした。可視窓の材質には、高温条件における熱膨張を考慮し、サファイアを用いた。

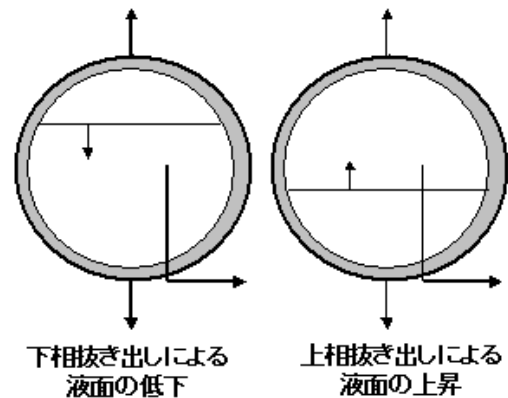


図 2 平衡セルにおける相界面の安定化

#### 4. 研究成果

##### (1) 混合部におけるスラグ流の形成

相平衡測定において、平衡到達への促進を目的とする、微小流路でのスラグ流の形成と、相平衡測定への影響について、明らかにすることは不可欠である。そこで、水+p-xylene系について、Teflon製のマイクロ流路を用いて、流速を変えたスラグ流形成の確認を行った。図3、4に、それぞれ気液、および液液平衡の測定を想定した供給組成における、スラグ流の形成と流速の関係を示す。さらに図5、6に、それぞれ気液・液液平衡の測定データに及ぼす流速の影響を示す。

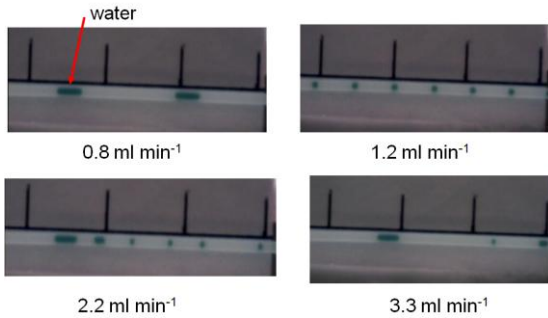


図3 気液平衡測定におけるスラグ流の形成

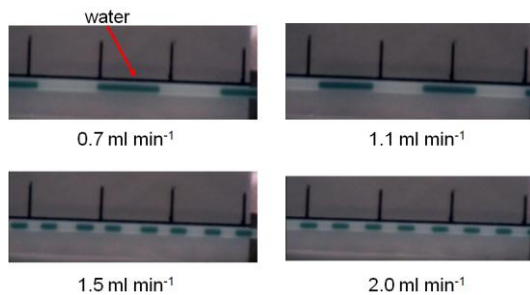


図4 液液平衡測定におけるスラグ流の形成

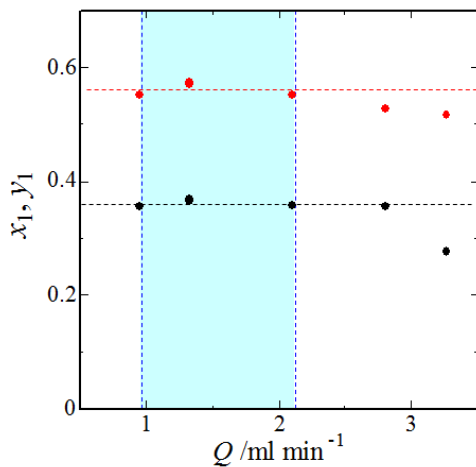


図5 気液平衡の流速依存性

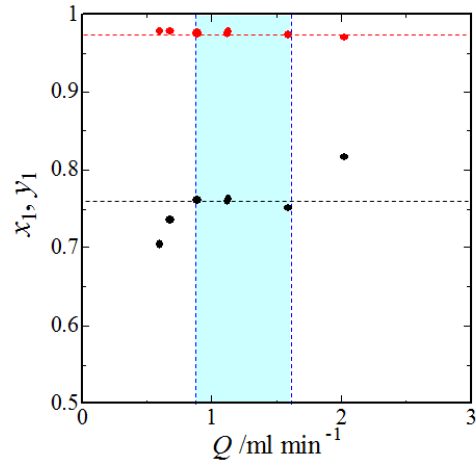
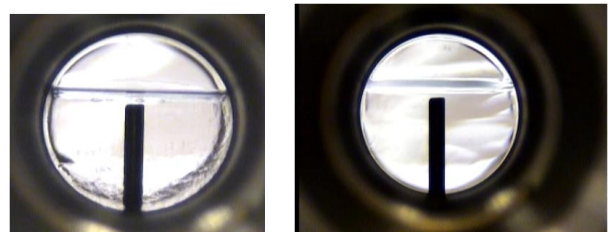


図6 液液平衡の流速依存性

図5、6より、気液・液液平衡データは、流速1 - 2 ml min<sup>-1</sup>の範囲で流速に影響しないことが確認された。よって相平衡測定は、上述の流速範囲で行った。

##### (2) 水+p-xylene系の気液・液液平衡

本研究で作製した流通法に基づく相平衡測定装置、および操作手順の健全性を確認するため、現在までに相平衡データが報告されている水+p-xylene系の測定を行い、本研究で得られた結果と文献値を測定した。測定条件は、気液平衡では温度310 - 330°C、圧力4.3 - 9.4 MPa、液液平衡では温度310 - 350°C、圧力12.0 - 23.0 MPaであった。図7に気液・液液平衡の相状態を示す。液液平衡と比較して、気液平衡では、相界面がはっきりと観察された。水+p-xylene系の測定結果を図8に示す。図7に示すように、水+p-xylene系では、炭化水素リッチ相の低圧領域に気液平衡が、水リッチ相の高圧領域に液液平衡が出現する相挙動を形成することが確認される。温度310°Cにおける液液平衡において、本研究で得られた結果は、文献値(Haruki et al., J. Chem. Eng. Data, 46 (2001) 950 - 953)と良好な一致を示している。よって、本研究で作製した測定装置・操作手順により、高温高圧相平衡の測定が可能であることが確認された。



気液平衡

液液平衡

図7 水+p-xylene系の気液平衡・液液平衡における相状態

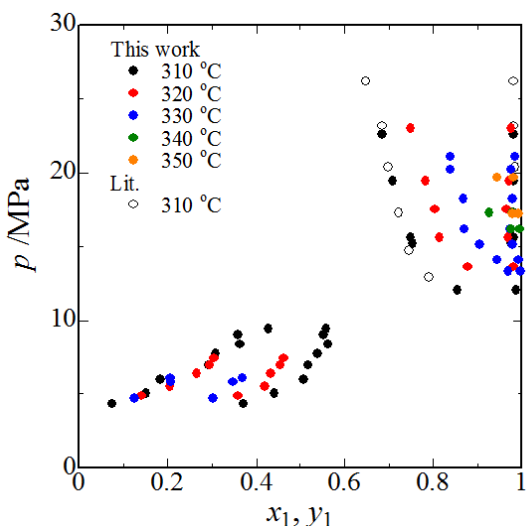


図 8 水+p-xylene系の気液平衡・液液平衡

(3) 水+1-methylnaphthalene+p-xylene系の気液・液液平衡

芳香族炭化水素として、水+芳香族炭化水素 2 成分系において、Type II に属する 1-methylnaphthalene と、Type IIIa に属する *p*-xylene を選定し、それぞれの組成を変化させた混合油を用いた。測定条件は、温度 300 - 380°C、圧力 4 - 20 MPa であった。

300°Cにおける水+1-methylnaphthalene+p-xylene系の相平衡測定結果を図 9 に示す。図 9 のように、混合油における 1-methylnaphthalene の組成が大きくなるにつれて、低圧領域の気液平衡ならびに高圧領域の液液平衡の領域が大きくなることが確認された。さらに、圧力 10 MPa 付近において、図 10 に示す気液液三相平衡が確認された。また、供給混合油中の 1-methylnaphthalene の組成がモル分率 0.75 の場合、10 MPa 以上の高圧領域にみられる液液平衡において、圧力が上昇するに伴い、図 11 に示すような液液二相の上下逆転現象（転相）が確認された。圧力 12 MPa においては、上相に炭化水素リッチ相、下相に水リッチ相が形成されたが、圧力 20 MPa 付近では、下相の水リッチ相が液滴となり浮遊し始め、圧力 22 MPa になると上相に水リッチ相が、下相に炭化水素リッチ相が形成された。圧力上昇により水リッチ相における 1-methylnaphthalene, *p*-xylene の組成が変化し、炭化水素リッチ相と水リッチ相の密度が変化したためであると考えられる。

350°Cでは、低圧領域における気液平衡では、1-methylnaphthalene の組成が大きくなるにつれて、二相領域が大きくなることが確認された。また、高圧領域における液液平衡では、1-methylnaphthalene の組成が大きくなるにつれて液液二相領域が低圧側へシフトした。これは、供給混合油中の

1-methylnaphthalene, *p*-xylene の組成が大きくなるにつれ、それぞれの 2 成分系が形成する相挙動の Type II ならびに Type IIIa に類似した相挙動へ変化することがわかった。また、温度 380°Cでは、水の臨界温度以上のため、水の飽和蒸気圧から派生する高圧領域の液液平衡は消滅し、全ての圧力範囲で均一相が確認された。また、気液平衡では、1-methylnaphthalene の組成が大きくなるにつれて、二相領域が大きくなることが確認された。

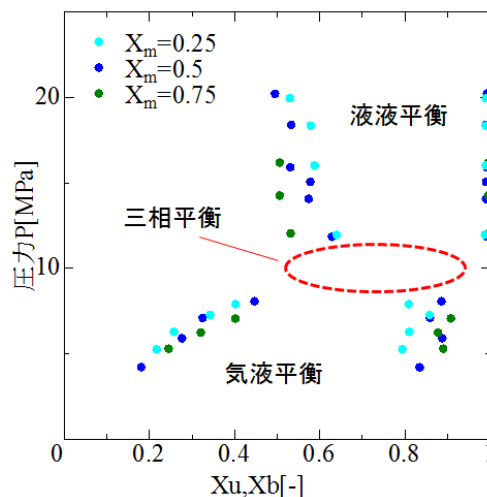


図 9 水+1-methylnaphthalene+p-xylene系の気液・液液平衡



図 10 水+1-methylnaphthalene+p-xylene系における気液液平衡の相状態



図 11 水+1-methylnaphthalene+p-xylene系における転相の相変化

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- (1) Yusuke Shimoyama, Masaaki Togo, Akira Ito, Takeshi Furuya, “Measurement and correlation of vapor - liquid and liquid - liquid equilibria for water + p-xylene system at 583 to 623 K” , Proceedings of 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, 査読有, PE-3P-27 (2010).

[学会発表] (計 2 件)

- (1) 東郷昌輝, 前田泰佑, 下山裕介, 伊東章, “高温高压水+1-メチルナフタレン+p-キシレン系の気液・液液平衡”, 化学工学会第 76 年会, 2011 年 3 月 22 日, 東京農工大学小金井キャンパス.
- (2) 東郷昌輝, 下山裕介, 古屋武, “微小管路における混合を利用した高温高压水+芳香族炭化水素系の気液・液液平衡の測定”, 分離技術会年会 2010, 2010 年 6 月 4 日, 明治大学アカデミーコモン.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権] (計 0 件)

[その他]

<http://www.chemeng.titech.ac.jp/~yshimo/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

下山 裕介 (SHIMOYAMA YUSUKE)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号: 30403984