

新燃料としてのジメチルエーテル(DME)の P-V-T 関係および 工業用液化石油ガス(LPG)成分との気液平衡関係

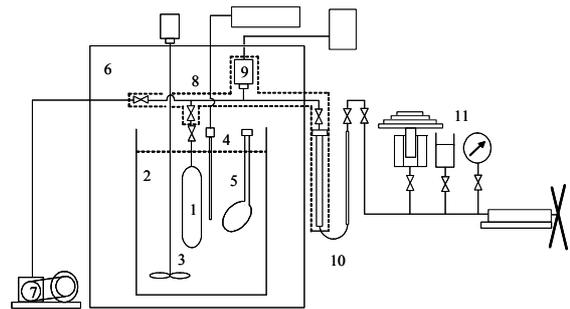
日大生産工 (院) ○星 則子
日大生産工 辻 智也、日秋俊彦

【緒言】ジメチルエーテル(DME)は近年、一酸化炭素と水素から直接合成が可能となり、プロパンやブタンなどの軽質炭化水素と物性が類似していることから、工業用、民生用新燃料として利用が期待されている¹⁾。そのためには安全基準制定が必要であり、演者らは DME の熱力学的物性値測定を行ってきた²⁾。本研究では、引続き P-V-T 関係の測定を 410.00~450.00 K まで行い、既報²⁾において定数を決定した Benedict-Webb-Rubin(BWR)状態方程式³⁾の精度を検討した。さらに、高発熱量を維持するため工業用液化石油ガス(LPG)のモデル系として 298.15 および 313.15 K においてブタンとの気液平衡関係の測定を行い、BWR 状態方程式の再現性について調べた。

【実験】図 1 に P-V-T 関係の測定に用いた装置をしめした。装置は質量変化法に基づくものであり、純水により 0.0004 cm³の精度で検定した内容積約 63 cm³、耐圧 25 MPa の SUS316 製セルを用いる。測定では、予め脱気したセルに DME を充填し、Thomas 製恒温油槽 T-305 内の配管に接続し、温度および圧力を測定する。温度測定には Chino 製標準白金測温抵抗体 R800-2 により 0.001 K の精度で検定した ASL 製 F250 白金温度計 F250、圧力測定には水銀 U 字管を介して接続した 2 kPa の精度を有する Nagano Keiki 製死荷重型圧力計 PD22 を用いた。また、内容量は試料を充填したセル質量を最大 1 kg、最小感量 0.1 mg の直示天秤 Exact AV1581 で秤量することにより決定した。

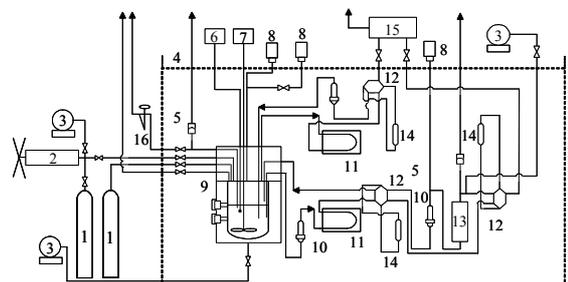
図 2 に DME+ブタンの気液平衡関係の測定に用いた装置をしめした。装置は循環法に基づくものであり、容積 200 cm³、耐圧 10 MPa の観察窓付 SUS316 製セルを用いる。測定では、

セルを内容積 435 L の水槽内に浸漬し、脱気後、ISCO 製シリンジポンプ D260 を用いて DME、ブタンの順に充填し、温度、圧力および平衡組成を測定する。温度測定には 0.01 K の分解能を有する Technoseven 製サーミスタ温度計 D461、圧力測定にはそれぞれ 0.1 および 0.01 kPa の分解能を有する Kyowa 製 2 MPa 絶対圧計 PHS-A-20KP および 500 kPa 絶対圧計 PHS-A-5KP を用いた。組成分析では、気相および液相試料を採取し、前者はそのまま、後者は 180k Pa まで降圧して気化させたものを、Varian 製ワイドボアキャピラリカラム Molsieve



1: High Pressure Cell 2: Oil Bath 3: Agitator 4: Thermistor Thermometer 5: Heater 6: Air Chamber 7: Vacuum Pump 8: Ribbon Heater 9: Pressure Sensor 10: High Pressure Mercury U-tube 11: Dead Weight Tester

図 1. 質量変化法に基づく P-V-T 関係測定装置



1: Sample Gas Cylinder 2: Pressure Generator 3: Vacuum Pump 4: Water Bath 5: Safety Valve 6: Thermistor Thermometer 7: Agitator 8: Pressure Sensor 9: Equilibrium Cell 10: Circulation Pump 11: Oscillation U-tube Densimeter 12: Six-way Valve 13: Surge Tank 14: Sampling Bomb 15: FID Gas Chromatograph 16: Automatic Pressure Regulator

図 2. 循環法に基づく気液平衡関係測定装置

P-V-T Relationship and Vapor-Liquid Equilibrium of an Alternative Fuel, Dimethyl ether (DME) with/without Liquefied Petroleum Gas (LPG) Constituent for Industrial Use

Noriko HOSHI, Tomoya TSUJI and Toshihiko HIAKI

5A PLOT を装着した GL サイエンス社製 FID 検知型ガスクロマトグラフ GC-353B により行い、得られた各成分の面積値から予め作成しておいた検量線により、物質質量比を決定した。

【結果と考察】図 3 に 410.00~450.00 K における DME の P-V-T 関係の実測値をしめす。なお、図中には既報の 350.00~402.00 K における実測値も併記した。図より測定を行った 5 等温系はいずれも平滑であり、既報の傾向とよく一致していることがわかる。

一方、図 4 に 298.15 および 313.15 K における DME+ブタンの気液平衡関係の実測値をしめす。なお、図中には 297.86 および 312.98 K における Fernandez らの気液平衡関係⁴⁾、298.15 および 313.15 K における辻らの沸点文献値¹⁾を併記した。図より、実測値は文献値の傾向とよく一致していることがわかる。

本研究では次式にしめす BWR 状態方程式により P-V-T 関係および気液平衡関係の推算を行った。

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

ここで、DME に対する BWR 定数は既報で報告した対応状態原理により決定した独自の定数、ブタンに対する定数は Cooper らのもの⁵⁾を用いた。図 3 に P-V-T 関係の計算結果を併記した。図より、臨界温度以上のいわゆる超臨界状態においても実測値を良好に再現している。DME+ブタンに対する気液平衡関係の推算には次式にしめす Stottler-Benedict 型混合則⁶⁾を適用した。

$$A_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j m_{ij} (A_{0i} A_{0j})^{1/2} \quad (2) \quad B_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{B_{0i} + B_{0j}}{2} \quad (3)$$

$$C_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j (C_{0i} C_{0j})^{1/2} \quad (4)$$

$$a = \left(\sum_i x_i a_i^{1/3} \right)^3 \quad (5) \quad b = \left(\sum_i x_i b_i^{1/3} \right)^3 \quad (6) \quad c = \left(\sum_i x_i c_i^{1/3} \right)^3 \quad (7)$$

$$\alpha = \left(\sum_i x_i \alpha_i^{1/3} \right)^3 \quad (8) \quad \gamma = \left(\sum_i x_i \gamma_i^{1/2} \right)^2 \quad (9)$$

ここで異種分子間パラメータ m_{ij} は、各等温系に対して決定した。図 4 に気液平衡関係の計算

結果を併記した。図より、BWR 状態方程式は P-V-T 関係のみならず、常温近傍において LPG 成分との気液平衡関係も良好に再現することがわかる。

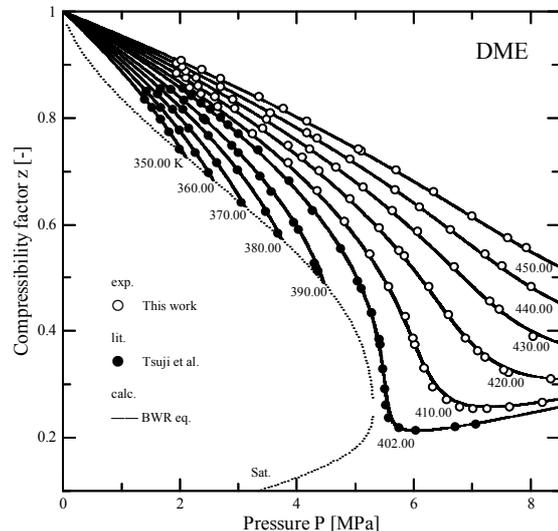


図 3. DME の P-V-T 関係

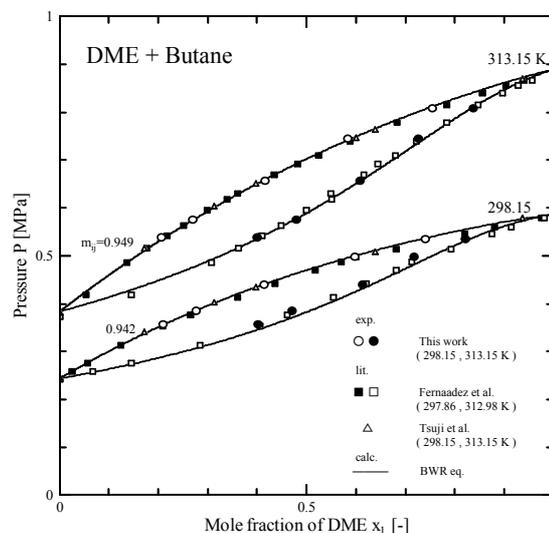


図 4. DME+ブタンの気液平衡関係

【文献】1) 田村, 辻監修, 「DME データ集」, 高压ガス保安協会 (2006) 2) Japan DME Forum, DME Hand book (now printing) 3) Benedict et al., J. Chem. Phys., 8, 334 (1940) 4) Fernandez et al. Fluid Phase Equilibria, 74, 289 (1992) 5) Cooper et al., Hydrocarbon Processing, 46, 142(1967) 6) Stottler et al., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., No.6, 49, 25 (1953)