

軽質炭化水素に 2-ヘキシンを添加した2成分系の沸点測定と

LPG 容器内での気液分配比推算

日大生産工(院) ○中里友則、日大生産工 辻 智也、日秋俊彦

高压ガス保安協会 近藤 健、植松烈平、難波三男

【緒言】液化石油ガス(LPG)は使用時の安全性を確保するため着臭剤として、*tert*-ブチルメルカプタン(TBM)が微量添加されている。しかし、燃料電池水素源として LPG 改質法が注目され、非硫黄系着臭剤への転換が急がれている。演者らは、これまで C5~8 アルキンが TBM と類似の臭気を有することに着目し、プロパン+2-ヘキシンの気液平衡関係を調べてきた¹⁾。しかし、LPG 中のプロパン不純物として含まれるエタンやブタンも着臭剤に比べると少なくない量であり、平衡関係を十分に把握する必要がある。そこで、本研究では、任意組成のエタン、プロパンおよびブタ

ンからなる擬似 LPG に 2-ヘキシンを添加した4成分系の気液平衡推算法を検討し、着臭剤の気液分配比を求めた。

【原理】温度 T において、各成分のモル分率が z_i の多成分系混合物を内容積 V のボンベに質量 w で仕込んだ際の気液平衡関係を考える。図1には、簡単のため3成分系の概念をしめしたが、原理的には4成分以上の系にもそのまま拡張できる。図より、温度と組成を与えただけでは、平衡圧力は規定できず、仕込点 F が露点線上に存在する P_{min} と沸点線上に存在する P_{max} の間に平衡圧力 P が存在することになる。一方、

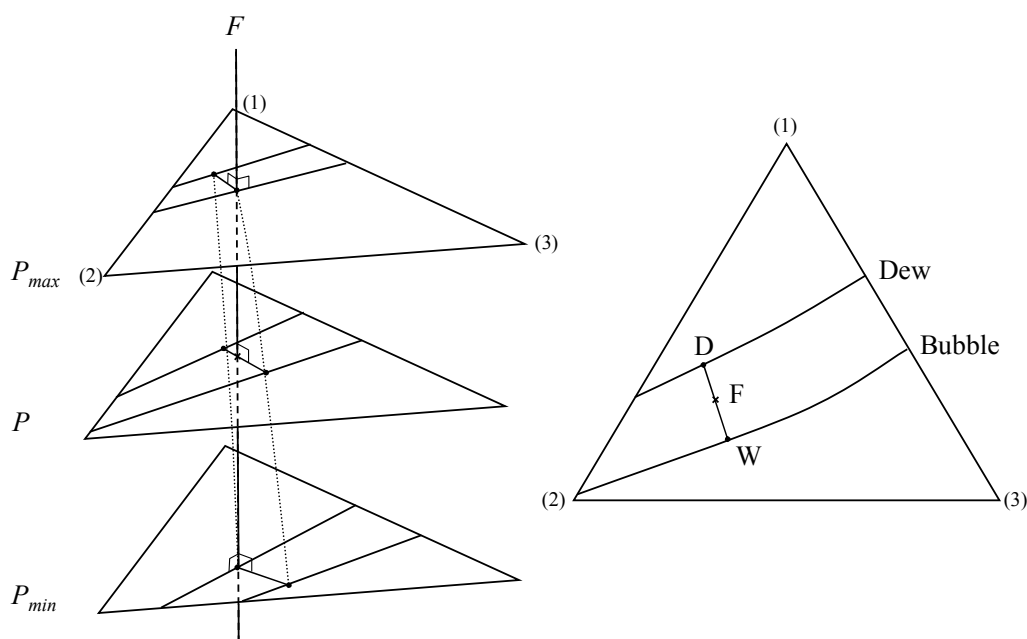


図1 温度 T 、仕込組成 z_i が既知の場合の多成分系気液平衡関係

Bubble Point Pressure Measurements for Binaries composed of Light Hydrocarbons with 2-Hexyne, and Prediction of Distribution Ratio in LPG Cylinder

Tomonori NAKAZATO, Tomoya TSUJI, Toshihiko HIAKI, Takeshi KONDO,

Repei UEMATSU and Mitsuo NAMBA

Gibbs の相律における自由度 $f=4$ を考えると温度 T 、仕込組成 z_i に圧力 P を与えることにより、液相組成 x_i 、密度 ρ_L および気相組成 y_i 、密度 ρ_V を同時に得ることができる。そこで、ボンベ内の体積、質量および物質収支に対応する次式を考える。

$$V = V_L + V_V \quad (1) \quad w = \rho_L V_L + \rho_V V_V \quad (2)$$

$$\frac{w}{\sum_i z_i M_{w,i}} = \frac{\rho_L V_L}{\sum_i x_i M_{w,i}} + \frac{\rho_V V_V}{\sum_i y_i M_{w,i}} \quad (3)$$

本法は圧力 P を仮定し、(1)~(3)式を同時に満たす液相および気相体積 V_L 、 V_V が存在する場合にのみ、平衡圧力を定めることができる。

【結果と考察】任意圧力 P における液相および気相組成 x_i 、 y_i 、密度 ρ_L 、 ρ_V の算出には次式の Peng-Robinson(PR)状態方程式²⁾と van der Waals1流体混合則を用いた。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (4)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{0.5} \quad (5)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (6)$$

ここで、純物質の引力定数 a_i および排除体積 b_i は、2-ヘキシンでは Tsuji らの臨界温度、臨界圧力および偏心因子推算値を用いた算出法¹⁾、他は Stryjek らの補正法³⁾から求めた。また、(5)式の異種分子間相互作用パラメータは飽和炭化水素-飽和炭化水素間では $k_{ij}=0.000$ 、飽和炭化水素-2-ヘキシン間では温度のみに依存し、系に対して普遍的なものと仮定し、沸点実測値から求めた値を用いた。図2に PR 式による 303.15 K におけるプロパン+2-ヘキシンの沸点相関結果をしめす。図より、 $k_{ij}=0.021$ を与えることにより相関結果は良好であり、同時に密度や気相組成も推算可能である。

4成分系の計算では、民生用として流通する LPG の分析値からエタン、プロパンおよびブタンの各質量分率はそれぞれ 0.006、0.977 および

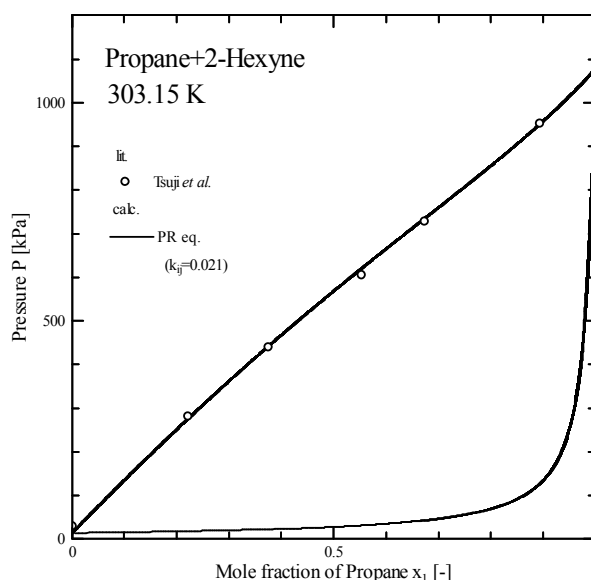


図2 プロパン+2-ヘキシンの気液平衡関係の推算結果 (303.15 K)

0.017とした。一方、着臭剤としては2-ヘキシンをLPG 質量比 50 ppm 添加したものを設定した。これを 303.15 K において任意圧力 P における気相組成 x_i 、 y_i 、密度 ρ_L 、 ρ_V をフラッシュ計算法により求めて、データセットを格納し、それぞれについて内容積 118 L の業務用ボンベに 45 kg 充填した際の平衡圧力を(1)~(3)式を満たすように定めたところ $P=1.090$ MPa を得た。このとき、液相および気相における 2-ヘキシンのモル分率は、それぞれ 2.727×10^{-5} および 1.131×10^{-6} であり、分配比は $K_4=0.041$ となる。すなわち、気相では仕込時の約 1/20 の濃度まで希釈される可能性が示唆された。以上のように本法は、3次元相平衡図では描写できない4成分以上の系においても有効である一方、混合則中の2成分系相互作用パラメータが推算精度を支配すると考えられる。そこで、現在はエタン+2-ヘキシン、ブタン+2-ヘキシンの沸点測定を行っており、講演では、新たな異種分子間相互作用パラメータを用いた際の計算結果についても言及する。

【文献】1)Tsuji *et al.*, submitted to *J. Chem. Eng. Data* 2)Peng *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64(1976) 3)Stryjek *et al.*, *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 323-333(1986)