

エチレン + メタノール系混合物の高圧相平衡

日大・工(院) 羽田 純 日大工 児玉 大輔 日大工 加藤 昌弘

【緒言】

混合物の相平衡関係は、蒸留やガス吸収などの成分分離プロセスの設計および操作の際に、必要不可欠な基礎物性データである。エチレンはポリマーの原料に代表されるように、化学工業において幅広く利用されている。またアルコールは、エチレンなどのオレフィンの水和反応で合成されており、その混合物の相挙動を知ることは重要である。しかし、エチレンの臨界点近傍における混合物の物性データは少ないのが現状である。

当研究グループ^{1, 2)}は、エチレンとアルコールからなる混合物の高圧相平衡を測定してきた。本研究では、エチレン + メタノール系混合物の高圧相平衡を飽和密度も含め 283.65 K で測定した。得られた結果は、SRK 式³⁾および擬三次式⁴⁾により相関を試みた。

【実験装置】

使用した高圧相平衡測定装置は、先の研究^{1, 2)}と同様である。本装置の設計圧力は 20 MPa、設計温度は 400 K である。装置本体は、液恒温槽中に置かれ、±0.01 K 以内で温度制御されている。また、各相に Anton Paar DMA512S 振動管式密度計を備え、気液液分離を含む相平衡と同時に飽和密度を測定できる特長がある。圧力測定には、Ruska 社製 2439-702 圧力伝達器、2480-700 オイル式死荷重圧力計を使用した。温度測定には、Hewlett Packard 社製 2804A 石英温度計を使用した。

メタノールは、和光純薬工業株式会社製の精密分析用試薬を再蒸留することなくそのまま使用した。

【実験方法】

あらかじめ装置内を真空にした後、試料のエチ

レンとメタノールを高圧セル内に仕込む。仕込み終了後、循環ポンプにより各相を循環させながら、ノンシール攪拌器で高圧セル内を攪拌させた。平衡状態到達後、温度、圧力、各相の密度を測定し組成分析した。なお組成分析には、ガスクロマトグラフ (TCD) を使用した。

【実験結果】

Figs. 1, 2 に、エチレン + メタノール系混合物の高圧相平衡と飽和密度を示す。Figs. 3, 4 に、それぞれの拡大図を示す。臨界点近傍において、気液液平衡 (3 相分離挙動) が観察された。

【相関】

測定結果は、SRK 式³⁾および式(1)~(5)で示す擬三次式⁴⁾による相関を試みた。

$$P = \frac{RT}{v^* - b} - \frac{a}{v^{*2}}, \quad v^* = \frac{(v - \varepsilon b)(v + \sigma b)}{v} \quad (1)$$

$$\varepsilon = (1 - \theta)(\xi - 2), \quad \sigma = (1 - \theta)(\xi + 2) \quad (2)$$

$$\xi = \sqrt{\frac{4 - \theta}{1 - \theta}}, \quad \theta = \frac{8Z_c}{3}, \quad Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (3)$$

$$a = K_a a_c, \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}, \quad a_c = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c} \quad (4)$$

$$\ln K_a = S(1 - \sqrt{T_r}), \quad S = 1.1746 + 3.4539\omega \quad (5)$$

混合則には、式(6), (7)を用いた。

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}, \quad \theta = \sum_i x_i \theta_i \quad (6)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}, \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (7)$$

なお混合則中の異種分子間相互作用パラメータ k_{ij} は、液相組成の実験値と計算値の差の二乗和が最小になるよう Marquardt 法により決定した。

High-Pressure Phase Equilibria for Ethylene + Methanol System

Aya HANEDA, Daisuke KODAMA and Masahiro KATO

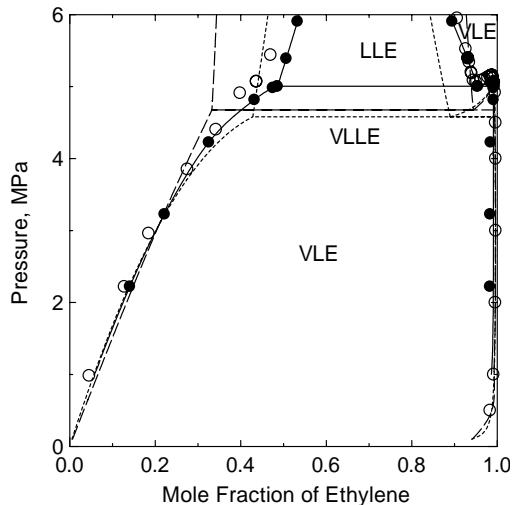


Fig. 1 Phase Equilibria for Ethylene + Methanol System at 283.65 K

· This Work
 ○ Brunner⁵⁾
 - - - Pseudocubic EOS ($k_{ij} = 0.0672$)
 SRK EOS ($k_{ij} = -0.0406$)

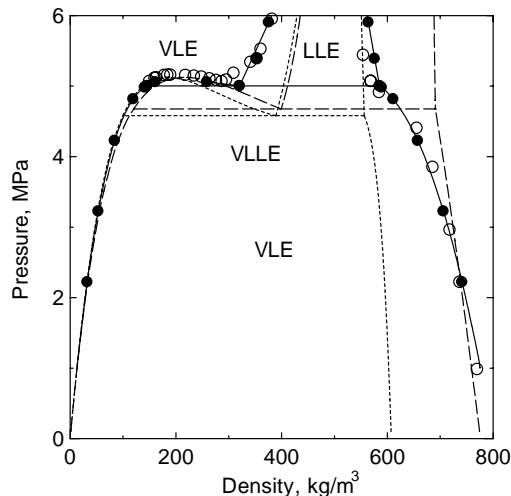


Fig. 2 Saturated Densities for Ethylene + Methanol System at 283.65 K

· This Work
 ○ Brunner⁵⁾
 - - - Pseudocubic EOS ($k_{ij} = 0.0672$)
 SRK EOS ($k_{ij} = -0.0406$)

【使用記号】

P : pressure, R : gas constant, T : temperature v : molar volume, Z : compressibility factor, α : acentric factor, k : binary interaction parameter, K_a , S , a , b , ε , θ , σ , ξ : parameters in Pseudocubic Equation
 <Superscript>*: apparent value
 <Subscripts> c: critical point, r: reduced property, i, j : components

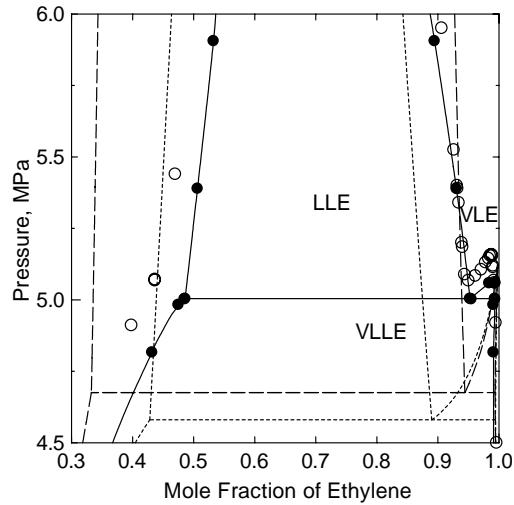


Fig. 3 Expanded Phase Equilibrium Diagram in the Vicinity of the Critical Points

· This Work
 ○ Brunner⁵⁾
 - - - Pseudocubic EOS ($k_{ij} = 0.0672$)
 SRK EOS ($k_{ij} = -0.0406$)

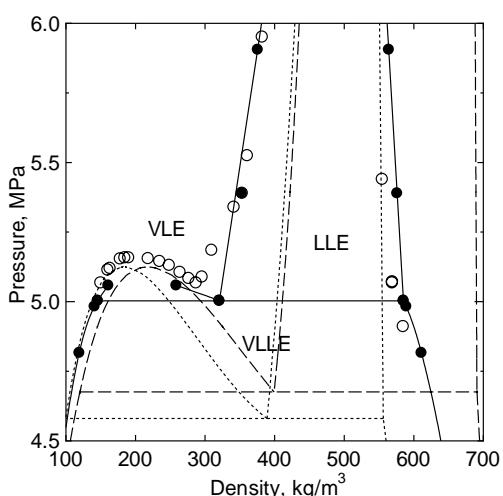


Fig. 4 Expanded Saturated Densities Diagram in the Vicinity of the Critical Points

· This Work
 ○ Brunner⁵⁾
 - - - Pseudocubic EOS ($k_{ij} = 0.0672$)
 SRK EOS ($k_{ij} = -0.0406$)

【参考文献】

- 1) D. Kodama *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, 219, 19(2004)
- 2) D. Kodama *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, in press
- 3) G. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, 27(6), 1197(1972)
- 4) M. Kato *et al.*, *Adv. Cryog. Eng.*, 31, 1169(1986)
- 5) E. Brunner, *J. Chem. Thermodyn.*, 17, 985(1985)