

新燃料ジメチルエーテルを含む系の相平衡

－PVT 関係、気液平衡、水への溶解度、ハイドレート形成－

[Chemical Weekly's Padmasri Dr. G. P. Kane Chemcon Distinguished Speaker Award 2008 (Indian Institute of Chemical Engineers) 「Phase Behavior of Some Systems containing a New Energy, Dimethyl Ether - P-V-T relation, Vapor-Liquid Equilibrium, Solubility in Water, Hydrate Formation」 平成 20 年 12 月 27 日]

日大生産工 ○辻 智也

1 まえがき

合成ガスから間接法あるいは直接法により合成されるジメチルエーテル（DME）はフロン代替充填剤として用いられてきたが、大量生産が可能になり、液化石油（LP）ガスの代替としても注目されるようになってきた。特に経済成長が著しい中国、インドでは今後 LP ガスの不足も予想され、新エネルギーとして注目されている。しかし、DME を含む系の相平衡の報告例は僅かであり、状態方程式構築を含めて系統的な相平衡に関する研究は少なく、演者が最初と考えられる。この研究において液化石油ガスとの違いを明確にしたことがインドの燃料政策に即していたためインド化学工学会議 2008 に招聘され、Chemical Weekly's Padmasri Dr. G. P. Kane Chemcon Distinguished Speaker Award 2008 が賞が授与された。

2 実験

状態方程式の基礎データとなるDMEのP-V-T関係を純水で±0.0004 cm³まで検定した容積約64 cm³のSUS316製セルを用いて質量変化法¹⁾により、350.00～450.00 Kの11等温系について8 MPaまで測定した。温度および圧力測定にはTechnoseven製サーミスタ温度計D641およびNagano Keiki製死荷重圧力計を用いており、精度はそれぞれ±0.01 Kおよび±2 kPa である。

3 結果

図1にDMEのP-V-T関係として、圧縮係数($z=Pv/RT$)の圧力依存性をしめす。臨界点近傍の圧縮係数が急激に変化する領域においても平滑な測定値が得られている。本研究ではDMEに対して次式にしめすビリアル展

開型のBWR状態方程式²⁾の8定数を少ないデータから決定する方法を提案した。

$$P = RT\rho + (B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2})\rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2}(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2) \quad (1)$$

はじめに対応状態原理に基づき、Joffeの方法³⁾により臨界圧力および臨界温度を用いて(1)式を無次元化する。さらに、プロパンおよびブタンをそれぞれ第1および2基準物質とし、 A_r , B_r , C_r , a_r , b_r はLee-Kesler法⁴⁾, c_r , α_r , γ_r は402.00 KにおけるP-V-T関係から決定した。図1にこのBWR式による P-V-T関係の計算結果を併記した。402.00 Kのみならず、他の等温系も良く実測値を再現していることがわかる。

4 他の物性値の推算

状態方程式はP-V-T関係を一般化したものであるか

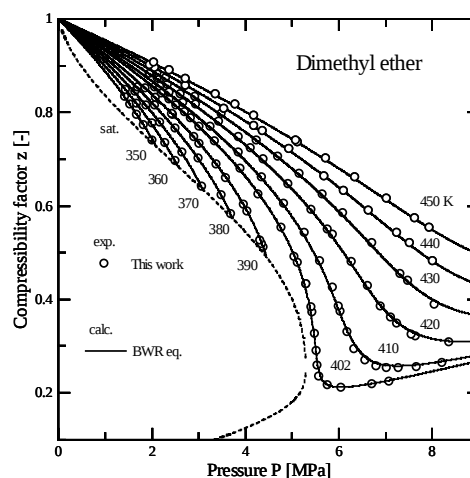


Figure 1. Compressibility Factor of Dimethyl ether

ら、飽和蒸気圧、飽和気相および液相密度などの飽和物性を導出することができる。すなわち、次式のカギンティエーが等しくなる圧力、気相および液相密度を求める。

$$RT \ln \frac{f}{P} = \int_V \left(\frac{P}{n} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln z - RT(z-1) \quad (2)$$

図1には飽和物性の一例として露点軌跡を推算した結果をしめした。さらに、熱力学的関係式を適用すると原理的には潜熱、比熱、音速等の物性値も導出できる。一例として定圧モル比熱は次式で与えられる。

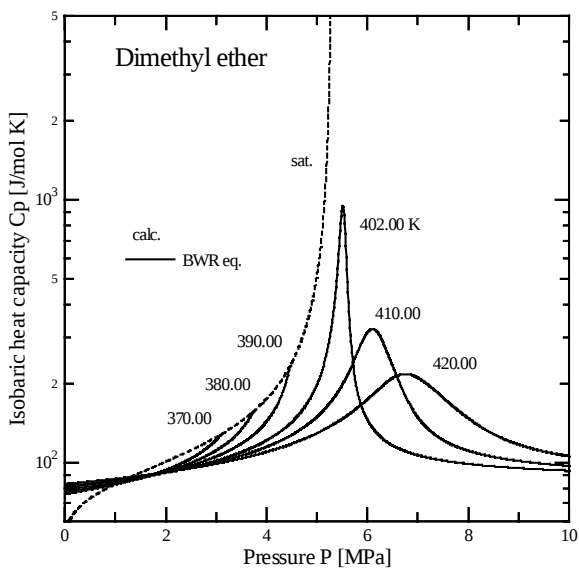


Figure 3. Isobaric Heat capacity of Dimethyl ether

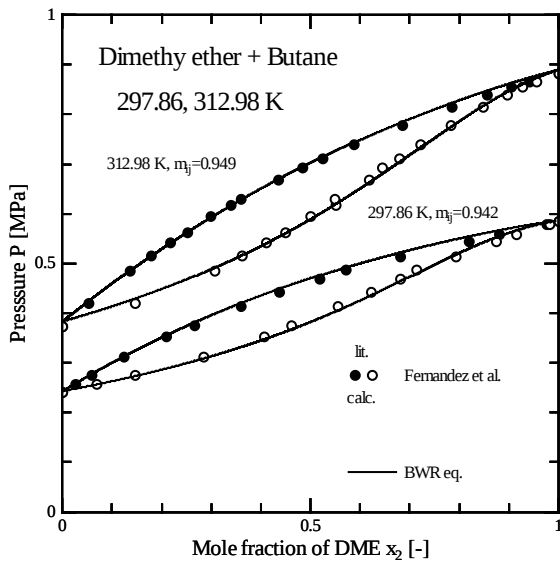


Figure 4. Vapor Liquid Equilibrium for Dimethyl ether + Butane System (297.86, 312.98 K)

$$C_p = C_p^{id} - T \int_V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right) dv - \frac{T(\partial P / \partial T)_v^2}{(\partial P / \partial v)_p} - R \quad (3)$$

図3はReidらのデータ集⁵⁾に記載されている理想気体状態における比熱式とBWR式を用いて定圧モル比熱を計算した結果である。図より、臨界点において比熱が発散する現象をよく表している。さらにBWR式中の8定数を、Stottler-Benedict混合則を用いて組成関数化し、各物質に対して次式のカギンティエーが等しくなる圧力、気相および液相密度、組成を計算することにより、混合系の気液平衡関係が推算できる。

$$RT \ln \frac{f_i}{x_i P} = \int_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq i} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (4)$$

図4はFernandezら⁵⁾およびDahlhoffら⁶⁾が報告しているDME+ブタン系の気液平衡関係および液相飽和密度の比較である。なお、受賞講演ではプロパン+DME+ブタン系の気液平衡関係、ハイドレート生成条件、自然気化実験についても言及する。

「参考文献」1)Tsuji et al., J. Supercritical Fluid, 29, 215(2004) 2)Benedict et al., J. Chem. Phys., 8, 334(1940) 3)Joffe, Chemical Engineering Process, 45,160(1949) 4) Reid et al., The Properties of Gases & Liquids 4th Ed., McGraw-Hill, NewYork (1986) 5) Fernandez et al. Fluid Phase Equilibria, 74, 289(1992) 6) Dahlhoff et al., J. Chem. Eng. Data,45, 887(2000)

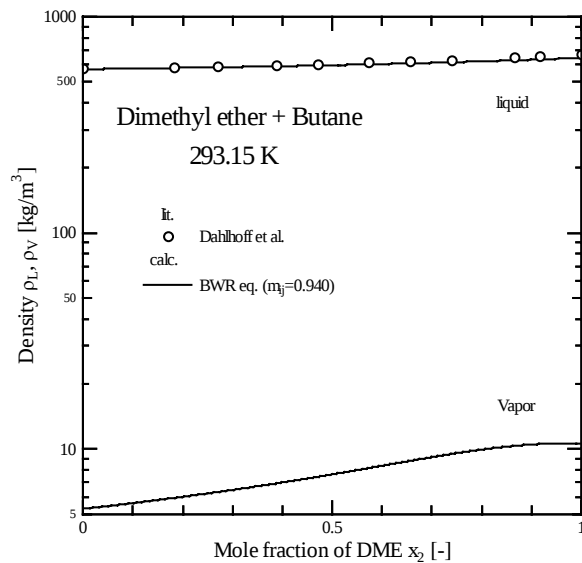


Figure 5. Vapor and Liquid Density for Dimethyl ether + Butane System (293.15 K)