LNG の 気 液 平 衡

渡 辺 一 男・黒 木 正 章
小 倉 正 雄・斉 藤 功

東京瓦斯(株)総合研究所 東京都港区芝浦 1-16-25

(1969年10月22日受理)

Vapour-Liquid-Equilibrium of LNG

Kazuo WATANABE, Masaaki KUROKI, Masao OGURA
and Isao SAITO

General Laboratories, Tokyo Gas Co., Ltd, 1-16-25 Shibaura, Minato-ku, Tokyo

(Received October 22, 1969)

Methane, ethane and propane, the main components of LNG, have the property like ideal gas, but they deviate from ideal solution in multicomponent system by the effect of composition.

Though it is essential to have correct equilibrium ratio to analyze the concentration process of LNG, we cannot find any adequate equations which estimate correctly the vapour-liquid equilibrium of the multicomponent system.

We have obtained K values of the ternary system of methane, ethane and propane by observation, and studied the cases when a small quantity of butane is mixed in the system. Based on these data we analyzed the concentration process of LNG by calculating the equilibrium flash vaporization.

1. 緒 言

近年、天然ガスを液化して得られる LNG (Liquefied Natural Gas) が、燃料および化学原料として各国で大量に使用されるようになり、わが国でも本年末から導入されることになっている。

LNG はメタンを主成分とする軽質炭化水素類の混合液体であるが、産地によって組成が著しく異なり、多様な物性を有している。しかも他の低温液体には例を見ない大量使用が行なわれるため、最近では LNG の新しい貯蔵方式や貯蔵時における挙動など、LNG の貯蔵に関する問題¹⁾が種々検討されている。

LNG の貯蔵は常圧下で低温保冷タンクにより行なわれるが、それが長期にわたる場合には、軽質成分の蒸発にともなって濃縮化され、これを都市ガス原料として使用する際、供給ガスのカロリーコントロール上

問題となる。この濃縮化現象を解明するため、われわれは LNG の主成分であるメタン—エタン—プロパン 3 成分系について気液平衡の測定を行ない、さらにブタンが少量混入する場合もあわせて気液平衡におよぼす組成の影響を検討した。またフラッシュ計算により多成分系の蒸留パターンを推算し、濃縮化過程を解明した。

2. 多成分蒸留の理論

2.1 気液平衡係数の測定

主として炭素数の少ない炭化水素を含む多成分系の気液平衡を論ずるには、もっぱら平衡係数 K がもちいられる。 i 成分の平衡係数は次式で定義される。

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (1)$$

ここで y_i , x_i は i 成分の蒸気相、液相におけるモル

分率である。したがって、軽質炭化水素の混合液体である LNG の場合には、系の温度、圧力を一定にして蒸気相、液相の各成分を分析し、それぞれのモル分率比をとることにより気液平衡係数を求めることができる。

2.2 気液平衡係数の推算

軽質炭化水素は、メタンを除いてほとんどが理想系に近い性質を有している。このような物質でも、圧力が高くなるにしたがって偏倚が大きくなり、また成分数が増すと組成による影響もあらわれ複雑である。しかし圧力が低い場合には、多成分系においても理想溶液の法則を仮定して平衡係数の推算を行なうことができる。

理想溶液の法則が成立する場合、系の全圧を P 、純粋 i 成分の蒸気圧を P_i^0 とすると、平衡係数は

$$K_i = \frac{P_i^0}{P} \quad (2)$$

としてあらわれ、 P_i^0 は蒸気圧表や Cox 線図などによって求める。

Bennett²⁾ らは純粋な炭化水素の平衡係数を実測にもとづいた定数を与えることにより、 P と T の関数として次式により推算することを提唱している。

$$\ln K_i P = A_i + B_i T + C_i \left(\frac{1}{T} \right) + D_i P + E_i P^2 + F_i \left(\frac{P}{T} \right) + G_i \left(\frac{P^2}{T} \right) \quad (3)$$

各成分の定数は Table 1 のごとく与えられる。

これらの平衡係数の推算は純粋成分を対象とするものであり、多成分系においては組成の影響を受けるために実測値との差が当然予想される。しかし、軽質炭化水素の多成分系気液平衡に関しては、高压での研究が行なわれており、これらを利用して低压での平衡係数を推算するのも一つの方法である。

Benedict-Webb-Rubin³⁾⁴⁾ らは、多くの純粋物質の

状態を Table 2 に示した 8 個の定数を含む方程式 (以下 BWR 式とよぶ) によって与えている。

$$P = \frac{RT}{v} + \left[B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right] \frac{1}{v^2} + \left[b RT - a \right] \frac{1}{v^3} + \frac{aa}{v^6} + \left[\frac{C}{T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{v^3} \right) \right] \frac{1}{v^3} \quad (4)$$

上式を混合物に適用する場合、混合物の定数 B_0 , A_0 , C_0 , b , a , c , α , γ は各純成分の BWR 式の定数から次式により計算することが提唱されている。

$$\begin{aligned} B_0 &= \sum_i x_i B_{0i} \\ A_0 &= \left[\sum_i x_i A_{0i}^{1/2} \right]^2 \\ C_0 &= \left[\sum_i x_i C_{0i}^{1/2} \right]^2 \\ b &= \left[\sum_i x_i b_i^{1/3} \right]^3 \\ a &= \left[\sum_i x_i a_i^{1/3} \right]^3 \\ c &= \left[\sum_i x_i c_i^{1/3} \right]^3 \\ \gamma &= \left[\sum_i x_i \gamma_i^{1/2} \right]^2 \\ \alpha &= \left[\sum_i x_i \alpha_i^{1/3} \right]^3 \end{aligned} \quad (5)$$

Table 2 BWR constants

constants	Components			
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀
B ₀ (×10 ²)	4.26000	6.27724	9.73113	12.4361
A ₀	1.85500	4.15556	6.87225	10.0847
C ₀ (×10 ⁻⁵)	0.22570	1.79592	5.08256	9.92830
b (×10 ²)	0.33800	1.11220	2.25000	3.99983
a (×10)	0.49400	3.45160	9.47700	18.8231
c (×10 ⁻⁴)	0.25450	3.27670	12.9000	31.6400
α (×10 ⁴)	1.24359	2.43389	6.07175	11.0132
γ (×10 ²)	0.60000	1.18000	2.20000	3.40000

Table 1 Constants for Bennett's equation

constants	Components			
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀
A	1.107×10	1.254×10	1.314×10	1.417×10
B	0.623×10 ⁻³	-1.030×10 ⁻³	-1.430×10 ⁻³	-1.789×10 ⁻³
C	-1.436×10 ³	-3.168×10 ³	-4.117×10 ³	-5.228×10 ³
D	1.890×10 ⁻³	4.280×10 ⁻³	-1.550×10 ⁻³	-1.873×10 ⁻³
E	-3.460×10 ⁻⁶	-8.795×10 ⁻⁶	2.900×10 ⁻⁶	-0.029×10 ⁻⁶
F	-1.880	-3.607	1.663	2.213
G	3.423×10 ⁻³	7.651×10 ⁻³	-2.502×10 ⁻³	-3.353×10 ⁻⁴

ここで x_i は i 成分のモル分率で、 B_{0i} , A_{0i} , C_{0i} , b_i , a_i , c_i , γ_i , α_i は i 成分の純物質としての BWR 式の定数である。

さらに気液両相に対するフガシチ計算から次式が得られる。

$$\begin{aligned}
 RT \ln \frac{f_i}{x_i} = & RT \ln \frac{RT}{v} - \left[(B_0 + B_{0i}) RT \right. \\
 & \left. - 2(A_0 A_{0i})^{1/2} - 2 \frac{(C_0 C_{0i})^{1/2}}{T^2} \right] \frac{1}{v} + \frac{3}{2} RT \\
 & \left[(b^2 b_i)^{1/3} - (a^2 a_i)^{1/3} \right] \frac{1}{v^2} + \frac{3}{5} \left[a(\alpha^2 \alpha_i)^{1/3} \right. \\
 & \left. + \alpha(a^2 a_i)^{1/3} \right] \frac{1}{v^5} + \frac{3(c^2 c_i)^{1/3}}{T^2} \left[\left(1 - \exp \left(-\frac{\gamma}{v^2} \right) \right) \frac{v^2}{\gamma} \right. \\
 & \left. - \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{\gamma}{v^2} \right) \right] \frac{1}{v^2} \\
 & - \frac{2c}{T^2} \left(\frac{\gamma_i}{\gamma} \right)^{1/2} \left[\left(1 - \exp \left(-\frac{\gamma}{v^2} \right) \right) \frac{v^2}{\gamma} \right. \\
 & \left. - \left(1 + \frac{\gamma}{2v^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{v^2} \right) \right] \frac{1}{v^2} \quad (6)
 \end{aligned}$$

(6) 式は気相においても成立するので平衡係数は

$$K_i = \frac{f_i^L/x_i}{f_i^V/y_i} \quad (7)$$

から計算される。

2.3 多成分系フラッシュ計算²⁾³⁾

LNG の貯蔵時における濃縮化現象は一種の単蒸留であり、このような多成分蒸留の解析にはしばしばフラッシュ計算がもちいられる。

組成 X_F の原料 1 モルについて、気液の量および組成を V , L および x , y とすると、成分に i について

$$Lx_i + Vy_i = (1 - V)x_i + Vy_i = X_{Fi} \quad (8)$$

$$y_i = K_i x_i$$

が成立するので、これから

$$x_i = x_{Fi} / [V(K_i - 1) + 1] \quad (9)$$

として求められる。しかも沸点においては $\sum_i x_i = 1$ であるから、ある温度、圧力で各成分の平衡係数を求めておけば、 $\sum_i x_{Fi} / [V(K_i - 1) + 1] = 1$ となるまで V を変化させ、試行法で V を算出することができる。

3. 実験および結果

3.1 実験装置⁹⁾

平衡係数の測定は、Fig. 1 のようなフラスコ型二重殻金属容器（内径 185 mm）で行なった。この装置は非循環式の気液平衡装置である Rosanoff 型の原理をそのまま応用したもので、単蒸留型の構造をもつものである。装置が小型で簡単であり、断熱層の真空度

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

を調節して蒸発速度をゆるやかにすれば、常圧での沸点および平衡係数が正確に測定できる利点がある。容器には液相、気相での成分の偏在を防止するために攪拌装置を取付けた。金属容器は台秤の上に載せ、蒸発にともなう液相成分の重量変化を測定した。

3.2 試料調製

混合液体試料は、純度が 99.0% 以上の高純度メタン、エタン、プロパンおよびブタンを、それぞれ液体窒素中にフラスコを浸した深冷装置を用いて液化し、常圧で沸点を示すところで適量とって混合し調製した。

3.3 測定方法

平衡係数を測定するには、気液両相の成分を正確に分析する必要がある。気相のサンプリングは蒸発ガスの一部を分取して行なった。しかし液相は -160°C の低温液体であり、しかも試料採取量は極少量におさえる必要があるので、液相成分を注射器で急速に吸引気化させて捕集する方法⁷⁾⁸⁾をとった。このようなサンプリング法では、比揮発度の大きな成分の濃度が高くでるおそれがあったが、内径 1 mm の細い銅管を使用し、迅速に吸引することによって正確に液相成分を分析できた。

温度の測定は、固体炭酸、液化メタンおよび液体窒素で 3 点補正した CA 熱電対（精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ）を使用して行なった。また気圧による沸点の補正は Craft の法則により、 $\Delta t = 0.00012 (760 - P) T$ として行なった。ここに T は沸点の絶対温度、 P は大気圧である。

蒸発による液相の減量は精密台秤を使用して行なった。しかし本装置では液体重量と同時に蒸発後も容器

内に滞留する気体の重量をあわせて秤量してしまうので、この分については気相の温度と組成の実測値から補正を行なった。

3.4 2成分系気液平衡係数

Table 3 には、メタン、エタン、プロパンおよび *n*-ブタンの各2成分系における平衡実験データを示した。これらのうち、 CH_4 -*n*- C_4H_{10} 2成分混合液は CH_4 中の *n*- C_4H_{10} が 20~90 mol% で凝結するため、この範囲では平衡係数の測定ができなかった。

Fig. 2 から Fig. 5 までには、これら2成分系の平衡係数実測値、Raoult の法則が成りたつと仮定して純成分の蒸気圧から推算した値、Bennett 式から推算した値および BWR 式から推算した値をそれぞれ比較して示した。これらの推算値は2成分系においても実測値とは相当の差を示すものが多い。特にメタンを含む系の平衡係数は Raoult の法則を仮定した推算値と大きく異なっている。

3.5 3成分系気液平衡係数

3成分系の平衡係数は組成の影響が複雑に作用するため、これらを簡潔に表現することは困難である。

Fig. 6 から Fig. 8 には CH_4 - C_2H_6 - C_3H_8 3成分系中の CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 それぞれの平衡係数の実測値を図示した。これらのうちメタンは他成分の影響をほとんど受けず、実用上は温度のみの関数として扱うことができる。エタンの平衡係数は2成分系と3成

Fig. 3 K value-temperature diagram for ethane in binary system at 1 atm.

Fig. 2 K value-temperature diagram for methane in binary system at 1 atm.

Fig. 4 K value-temperature diagram for propane in binary system at 1 atm.

Fig. 5 K value-temperature diagram for butane in binary system at 1 atm.

Fig. 7 K value-temperature diagram for ethane in ternary system at 1 atm.

Fig. 6 K value-temperature diagram for methane in ternary system at 1 atm.

Fig. 8 K value-temperature diagram for propane in ternary system at 1 atm.

Table 3 Experimental equilibrium data for binary system
of light hydrocarbons (pressure 1 atm).

Temperature (°C)	Liquid		Vapour		Temperature (°C)	Liquid		Vapour	
	mole%	mole%	mole%	mole%		mole%	mole%	mole%	mole%
	C ₁	C ₂	C ₁	C ₂		C ₂	C ₃	C ₂	C ₃
-160.0	86.70	13.30	100.00	0.00	-83.0	76.08	23.92	96.78	3.22
-155.5	64.10	35.90	99.17	0.83	-82.0	72.17	27.83	95.97	4.03
-150.0	45.05	54.95	99.29	0.71	-80.0	65.95	34.05	94.56	5.44
-145.0	20.50	79.50	98.46	1.54	-75.0	50.70	49.30	90.57	9.43
-140.0	15.02	84.98	97.37	2.63	-70.0	39.49	60.51	85.49	14.51
-130.0	10.51	89.49	95.47	4.53	-65.0	29.43	70.57	79.11	20.89
-120.0	7.48	92.52	93.23	6.77	-60.0	20.69	79.31	71.05	28.95
-110.0	4.28	95.72	90.57	9.43	-55.0	14.11	85.89	61.92	38.08
-100.0	1.83	98.17	85.12	14.88	-50.0	8.42	91.58	48.79	51.21
-90.0	0.33	99.67	60.14	39.86	-45.0	3.53	96.47	30.74	59.26
	C ₁	C ₃	C ₁	C ₃	-43.0	1.57	98.43	16.87	83.13
	C ₁	C ₃	C ₁	C ₃		C ₂	C ₄	C ₂	C ₄
-160.0	87.82	12.18	100.00	0.00	-85.0	88.03	11.97	99.85	0.15
-155.0	47.91	52.09	100.00	0.00	-80.2	71.56	28.44	99.51	0.49
-150.0	31.91	68.09	100.00	0.00	-75.0	52.16	47.84	99.12	0.88
-145.0	21.81	78.19	100.00	0.00	-70.5	42.33	57.67	98.70	1.30
-140.0	18.73	81.27	100.00	0.00	-64.0	32.98	67.02	97.67	2.33
-130.0	11.58	88.42	99.83	0.17	-53.6	22.61	77.39	95.48	4.52
-120.0	8.53	91.47	99.48	0.52	-42.5	16.53	83.47	92.73	7.27
-110.0	5.87	94.13	98.79	1.21	-31.2	8.42	91.57	88.72	11.28
-100.0	4.65	95.35	97.78	2.22	-21.5	6.35	93.65	82.17	17.83
-90.0	3.11	96.89	96.56	3.44	-13.5	3.66	96.34	73.20	26.80
-80.0	2.98	97.02	95.33	4.67	-5.1	1.95	98.05	47.64	52.53
-70.0	2.01	97.99	93.80	6.20	-1.5	0.58	99.42	27.05	72.95
-60.0	1.47	98.53	91.44	8.56					
-50.0	0.74	99.26	81.42	18.58					
	C ₁	C ₄	C ₁	C ₄		C ₃	C ₄	C ₃	C ₄
-159.0	83.38	16.62	100.00	0.00	-38.0	82.93	17.07	96.26	3.74
-141.0	8.92	91.08	100.00	0.00	-37.0	79.88	20.12	95.69	4.31
-104.0	4.12	95.88	99.70	0.30	-36.0	76.32	23.68	94.74	5.26
-88.0	4.21	95.79	99.27	0.73	-35.0	72.73	27.27	93.79	6.21
-66.2	2.87	97.13	97.70	2.31	-32.0	61.13	38.87	90.02	9.98
-55.0	2.01	97.99	96.76	3.24	-26.0	43.14	56.86	83.81	16.19
-21.2	0.95	99.05	84.20	15.80	-20.0	32.95	67.05	72.75	27.25
-13.2	0.86	99.14	68.57	31.43	-16.0	23.40	76.60	66.49	33.51
-6.8	0.70	99.30	48.22	51.78	-10.0	13.88	86.12	53.22	46.78
-4.0	0.49	99.51	38.37	61.63	-5.6	7.07	92.93	42.98	57.02
					-1.0	1.71	98.29	24.75	75.25

Table 4 Experimental equilibrium data for methane-ethane-propane system (pressure 1 atm)

Temperature (°C)	Evapo- ration ratio (wt%)	Liquid			Vapour			Tem- pera- ture (°C)	Evapo- ration ratio (wt%)	Liquid			Vapour		
		mole % CH ₄	mole % C ₂ H ₆	mole % C ₃ H ₈	mole % CH ₄	mole % C ₂ H ₆	mole % C ₃ H ₈			mole % CH ₄	mole % C ₂ H ₆	mole % C ₃ H ₈			
Run—1								Run—2							
159.0	0	75.02	12.24	12.74	100.00	0.00	0.00	158.0	0	67.15	6.28	26.56	100.00	0.00	0.00
155.0	31.7	56.36	21.38	22.26	100.00	0.00	0.00	155.0	24.9	46.30	9.86	43.84	100.00	0.00	0.00
145.0	49.8	24.41	36.29	39.30	99.60	0.40	0.00	145.0	43.3	22.70	14.98	62.32	99.83	0.17	0.00
135.0	54.3	12.73	42.01	45.26	98.73	1.20	0.07	135.0	45.5	12.85	16.66	70.59	99.39	0.50	0.11
125.0	57.4	8.12	43.83	48.05	97.13	2.63	0.24	125.0	49.2	7.94	16.93	75.13	98.44	1.18	0.38
115.0	58.0	5.70	45.44	48.86	94.15	5.34	0.51	115.0	50.6	5.22	18.00	76.78	96.30	2.91	0.79
105.0	58.4	4.27	45.92	49.81	89.31	9.68	1.01	105.0	51.5	3.58	17.93	78.49	94.12	4.34	1.54
95.0	59.9	2.41	47.02	50.57	80.90	17.42	1.68	95.0	52.1	2.84	17.59	79.57	91.02	6.59	2.39
85.0	62.9	1.83	45.81	52.36	62.71	34.11	3.18	85.0	52.3	3.06	17.22	79.72	84.24	11.53	4.23
75.0	69.5	0.42	43.51	56.07	24.78	67.27	7.95	75.0	54.0	2.29	16.60	81.11	72.46	19.64	7.90
65.0	81.9	0.00	27.11	72.89	0.00	77.89	22.11	65.0	56.7	1.84	15.21	82.95	51.44	32.58	15.98
55.0	89.1	0.00	13.13	86.87	0.00	60.92	39.08	55.0	65.5	0.00	11.60	88.40	9.01	50.06	40.93
45.0	94.5	0.00	3.24	96.74	0.00	25.45	74.55	45.0	89.6	0.00	2.97	97.03	0.04	19.82	80.14
Run—3								Run—4							
159.0	0	75.35	8.47	16.18	100.00	0.00	0.00	159.0	0	77.67	14.44	7.89	100.00	0.00	0.00
155.0	37.7	52.01	16.36	31.63	100.00	0.00	0.00	155.0	39.4	54.67	29.32	16.01	99.63	0.37	0.00
145.0	52.5	22.55	26.42	51.03	99.68	0.32	0.00	145.0	55.4	24.55	49.43	26.02	99.20	0.73	0.07
135.0	55.0	12.08	29.74	58.18	98.85	0.88	0.27	135.0	57.6	11.46	57.48	31.06	97.89	1.92	0.19
125.0	58.5	8.39	31.08	60.53	97.37	2.12	0.51	125.0	60.2	7.91	59.61	32.48	95.20	4.34	0.46
115.0	59.6	5.56	32.36	62.08	94.68	4.51	0.81	115.0	61.1	5.12	61.49	33.39	91.20	8.17	0.63
105.0	59.5	3.20	32.34	64.46	90.18	7.81	1.38	105.0	62.6	2.83	62.97	34.20	85.02	14.10	0.88
95.0	59.9	2.86	32.32	64.82	85.64	12.24	2.12	95.0	63.2	2.10	61.73	36.17	75.41	23.15	1.44
85.0	61.0	2.42	31.35	66.23	76.36	20.35	3.29	85.0	64.1	0.59	61.67	37.74	48.50	48.48	3.02
75.0	63.8	0.73	30.61	68.66	55.55	37.53	6.92	75.0	76.9	0.93	46.68	52.39	0.13	89.55	10.32
65.0	68.8	0.26	26.41	73.33	12.91	68.57	18.52	65.0	84.2	0.00	26.53	73.47	0.00	79.24	20.76
55.0	82.1	0.00	13.18	86.82	0.00	57.95	42.05	55.0	88.9	0.00	12.75	87.25	0.00	63.26	36.74
45.0	90.6	0.00	4.49	95.51	0.00	29.68	70.32	45.0	93.5	0.00	3.79	96.21	0.00	36.97	63.03
Run—5															
159.0	0	78.30	17.25	4.45	100.00	0.00	0.00								
155.0	39.5	57.89	32.65	9.46	99.75	0.25	0.00								
145.0	55.8	25.58	57.99	16.43	99.20	0.80	0.00								
135.0	59.6	15.22	65.73	19.05	97.85	2.06	0.09								
125.0	63.8	9.09	70.48	20.43	95.34	4.40	0.26								
115.0	64.0	5.57	73.14	21.29	91.25	8.29	0.46								
105.0	65.4	3.31	74.50	22.19	83.75	15.40	0.85								
95.0	67.2	2.57	74.36	23.07	69.54	28.79	1.67								
85.0	69.6	1.11	74.12	24.77	28.30	69.15	2.55								
75.0	92.1	0.26	52.93	46.81	0.00	91.04	8.96								
65.0	95.5	0.00	29.50	70.50	0.00	81.85	18.15								
55.0	98.0	0.00	14.59	85.41	0.00	70.80	29.20								
45.0	98.0	0.00	2.85	97.15	0.00	46.92	53.08								

分系とで全く異なる値を示すが、各成分の濃度による影響は比較的小さく、実用上は温度のみの関数として扱うことができる。しかしプロパンの平衡係数は、メタン、エタンの初濃度によってほぼ決まり、実験の結果は次式のようにまとめられることが認められる。

$$\ln K_{C_3} = \left(0.00018 \left(\frac{x_{C_1}}{x_{C_2}} \right) + 0.0484 \right) t + 2.303 \exp \left(0.0283 \left(\frac{x_{C_1}}{x_{C_2}} \right) - 0.143 \right) \quad (10)$$

Fig. 9 には $C_2H_6-C_3H_8-n-C_4H_{10}$, $CH_4-C_3H_8-n-C_4H_{10}$ 各 3 成分系の C_3H_8 の平衡係数を示した。前者の系ではほぼ 2 成分系に近い値を示すが、後者の系ではメタンの影響できわめて特異な値を示す。

Fig. 9 K value-temperature diagram for propane in ternary system at 1 atm.

4. 考 察

4.1 フラッシュ計算による液相組成変化の解析

フラッシュ計算は TOSBAC-3400 を使用し、Fig. 10 のフローチャートにしたがって行なった。各成分の平衡係数はメタン、エタンの場合一定の温度範囲では温度のみの関数として表わされることが実験的に認められたので、Fig. 6 および Fig. 7 の実測値を数式化した。また、プロパンは初期組成におけるメタンとエタ

ンのモル分率比が平衡係数に強い相関を示すため (10) 式を使用した。この計算では気化率 V を変数として計算するが、計算の精度をあげるために、対象とする温度より 1 回前に算出した液相組成を初期値に代入して行なった。

Fig. 10 Flowchart of calculation of equilibrium flash vaporization curves by an integration method for methane-ethane-propane system at 1 atm.

Fig. 11 には Run 4 の液相組成変化を示したが、実測値と計算値とはすべての範囲にわたってほとんど一致している。

4.2 液相組成変化と等温線

Fig. 12 は、 $CH_4-C_2H_6-C_3H_8$ 3 成分系の単蒸留による液相組成変化を、正三角座標により示したものである。液相組成は蒸留が進むにしたがって、メタンの頂点と初期値とを連結する直線上を変化し、メタン 5% 付近からずれを示す。このことはフラッシュ計算の結果とよく一致している。

Fig. 13 には、 $CH_4-C_2H_6-C_3H_8$ 3 成分系の組成と沸点の関係を等温度曲線として正三角型座標に示した。実測値は右下りの直線となり、試算値と最大 1.5 °C の差を示した。これはメタンの平衡係数をいかな

Fig. 11 Evaporation ratio-mole fraction diagram in a phenomenon of condensation for methane-ethane-propane system.

Fig. 12 The change of components in liquid phase for methane-ethane-propane system.

る組成でも一定として沸点計算に使用したためであり、実際はきわめて微少ではあるが、エタン、プロパンの混合割合の影響を受けると考えるのが妥当である。

4.3 貯蔵 LNG の濃縮化現象

天然ガスは世界各国で産出するが、大量に埋蔵する

Fig. 13 Isothermal diagram for methane-ethane-propane system at 1 atm.

地域は世界の数ヶ国に限られている。しかもそれらの組成はきわめて変化に富んでおり一様ではない。しかもその主要成分はメタン、エタン、プロパンおよびブタンの4種類であり、特にLNGの場合には液化の過程で不純物が除去されるため、これら以外の成分は含まれてもごく微量である。したがってLNGの濃縮化現象については、これら4成分の検討を行なえば十分と考えられる。

Fig. 14には、今後わが国で大量導入を予定しているBurnei産LNGの濃縮化現象を解析し図示した。

Fig. 14 Evaporation ratio-mole fraction diagram in a phenomenon of concentration for Burnei LNG.

6. 結 言

今回の実験では、メタン-エタン-プロパン3成分系の常圧における気液平衡を測定し、貯蔵時における濃縮化現象を検討した。

実験の結果これら3成分は混合成分の数によって平衡係数に大きな影響を受けるが、プロパン以外は組成の影響をあまり大きくは受けないことが確認された。したがって、メタン、エタンなどは系の成分数が確定すれば、組成の影響を特に考慮しなくても平衡係数を温度の関数として一義的に決定できる。しかし Bennett 式や Raoult の式は純粋成分の気液平衡を対象とするものであり、常圧の場合でも多成分系に適用することは困難と認められる。

以上の実験結果から、LNG の濃縮化現象はフラッシュ計算によってほぼ正確に推算できることが確認され、大量使用する LNG の貯蔵管理に役立つものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 小倉正雄: Mol 9月号, 70 (1969)
- 2) C.O.Bennett, *et al*: A.I.Ch.E. Journal, 6 (1) 67 (1960)
- 3) M.Benedict, *et al*: Chem. Eng. Prog., 47 (8) 419 (1951)
- 4) M.Benedict, *et al*: *ibid*, 47 (9) 449 (1951)
- 5) 河東 準, 岡田 功: 蒸留の理論と計算 p. 37 (工学図書)
- 6) 小川 茂: 化学機械技術 第6集 p.22 (1945)
- 7) W.R.Streett: Cryogenics, Feb. 27 (1965)
- 8) 葛岡常雄, 野比舜介: 日立評論, 44 (10) 126 (1962)