4成分系の気液平衡が成立する範囲について*

—BWR 式による計算—

中原 伯子**, 平田 光穂**

The Existing Region of Vapor-Liquid Equilibria of a Quaternary System*

—The Calculation by BWR Equation of State—

by Tomoko Nakahara** and Mitsuho Hirata**

Summary : The degree of freedom of a vapor-liquid equilibria of quaternary system ($C_1-C_2-C_3-C_4$) is four. If the temperature and the pressure are given as the variables of freedom, it is better to choose the compositions of a liquid phase, x_2 and x_3 , as other variables. The temperature and the pressure are easily examined whether they are proper or not from the vapor pressure curves of the components. As for the liquid compositions it is difficult to choose the proper values. The vapor-liquid equilibria of a quaternary system can not exist if x_2 and x_3 are improperly chosen. The proper values for x_2 and x_3 can be found by the following method. The vapor-liquid equilibria of all binary systems which exist at given temperature and pressure are calculated and then the value of x_2 in the system of C_1-C_2 or C_2-C_4 is plotted on X-axis, while the value of x_3 in the system of C_1-C_3 or C_3-C_4 is plotted on Y-axis. If the system of C_2-C_3 exists, the composition of this system is plotted on XY-plane.

The origin represents the composition of C_1-C_4 system. The lines which connect each of the binary systems are the compositions of the ternary systems. The area which is surrounded by the lines of ternary systems is the region in which the quaternary system exists.

1 緒 言

BWR 式を用いてフガシチを経て平衡定数を求める方法^{1)~5)}とその方法による2成分系または3成分系気液平衡の計算例についてはすでに周知のことである。ここでは系の温度および圧力は知られているが、組成については何も知られていない4成分が存在するとき、どのような組成で4成分系の気液平衡が成り立つかを少量の計算で表示できるような方法を報告する。

2 4成分系気液平衡

緒言で述べた既報の2成分系あるいは3成分系気液平衡の計算はいずれもその系の条件でそれぞれ2成分系あるいは3成分系の気液平衡が成立することがわかっている場合に限定されている。ここで言う系の条件とは平衡関係を定める自由度の要素として与えられる条件のことである。平衡関係を求める場合、現実の問題では条件の順序はまず温度と圧力が与えられてついで液組成となることが多い。したがって2成分系では温度と圧力、3成分系では温度、圧力と液組成(x_i)のうちの二つ、4成分系では温度、圧力と液組成のうちの二つを条件として与えるのが最もふさわしいと思われる。これらの条件のうち、温度と圧力は各成分の蒸気圧曲線から容易に適不適が判断できるが組成については見当がつきにくい。それでも3成分系では与え

た組成の値が不適当で計算結果が望ましい値に収れんしなければ別の値の組成を与えて再び計算しても計算時間にそれほど影響を与えないが、4成分系では二つの組成の種々の値の組について計算を試みなければならず時間的に不経済である。そこで著者らは定められた温度および圧力下で二つの組成がどのような値になっている場合に4成分系気液平衡が成り立つかを調べた。その説明にあたっては例を用いて行なったほうが良いと思われるので最も簡単な n -パラフィンの4成分系、すなわちメタン(C_1)-エタン(C_2)-プロパン(C_3)- n -ブタン(C_4)の系について報告することにする。BWR 係数は文献¹⁾による。

2.1 4成分の蒸気圧曲線と系の温度および圧力

4成分系の平衡を調べるにはまず蒸気圧曲線図中の系の温度および圧力を知る必要がある。Fig. 1 に C_1 , C_2 , C_3 および C_4 の P_s (飽和蒸気圧)- T (温度)の関係を示す。

計算例

例 1. $T=250^\circ\text{K}$, $P=34\text{ atm}$ (100 psia)

この点 (Fig. 1 参照) において成立する2成分系の組は下記のとおりである。

- ① C_1-C_2
- ② C_1-C_3
- ③ C_1-C_4

成立する3成分系は

- ④ $C_1-C_2-C_3$
- ⑤ $C_1-C_2-C_4$
- ⑥ $C_1-C_3-C_4$

* 昭和43年9月16日受理

** 東京都立大学工学部 (東京都世田谷区深沢) Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University (Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo)

○◇; From literature (6).

The full lines of critical locus are calculated by BWR equation.

Fig. 1 Vapor Pressure-Temperature Relations and the Critical Locus of the Binary Systems

Fig. 2 The Existing Region of Quaternary System at 250°K and 34 atm

4成分系はいうまでもなく

⑦ $C_1-C_2-C_3-C_4$

である。この点における4成分系の成立する範囲を Fig. 2 のように表わす。すなわち X 軸は x_2 を表わす軸で①で得られる x_2 をプロットする。Y 軸は x_3 を表わし②の x_3 をプロットする。原点は $x_2=0, x_3=0$ であり③をあらわす。また原点から $x_2=0.78$ までの X 軸上の線は⑤の3成分系が成立する x_2 の組成範囲であり、原点から $x_3=0.77$ までの Y 軸上の線は⑥の3成分系が成立する範囲が x_3 で示されたものである。④の3成分系の成立する範囲は x_2 でも x_3 でも示される。すなわち X 軸上の x_2 と Y 軸上の x_3 とを結ぶ線上にある。このような n -パラフィン系では実際にこの3成分系について計算を行なってみると、Fig. 2 に示すように X 軸上の x_2 と Y 軸上の x_3 を結ぶ線 ($C_1-C_2-C_3$ 系を表わす) はほぼ直線になる。4成分系が成立する範囲は各3成分系を示す線で囲まれる3角形の内部である。この表示では、2成分系は点、3成分系は線、4成分系は面積で表わされる。

例 2. $T=344^\circ\text{K}, P=34 \text{ atm}$

この点のように4成分の中央の2成分にはさまれている点では次のような各 2,3,4 成分系が成立可能である。

① C_1-C_3

② C_1-C_4

③ C_2-C_3

④ C_2-C_4

⑤ $C_1-C_2-C_3$

⑥ $C_1-C_2-C_4$

⑦ $C_1-C_3-C_4$

⑧ $C_2-C_3-C_4$

⑨ $C_1-C_2-C_3-C_4$

例 1 と同じ軸表示により Fig. 3 のように表わされる。例 1 では存在しなかった C_2-C_3 系の組成は対角線上に存在する。3成分系の存在範囲は Fig. 3 に示されている四つの線で、また4成分系の存在範囲は四つの線で囲まれる4角形の内部である。

以上の二つの例に示したように、X 軸に x_2 , Y 軸に x_3 をプロットするのは次のような理由によるものである。すなわち Fig. 1 からわかるように2成分系のうちで温度および圧力の範囲がいちばん広いのは C_1-C_4 系である。したがって X 軸および Y 軸にそれぞれ x_2 と x_3 をとれば原点を常に利用することができる。4成分系の成立する範囲は必ず原点と X 軸, Y 軸を含む3角形または四角形で表わされる。

例 3. $T=344^\circ\text{K}, P$ を 40, 26, 12.7, 8 atm と変えていくと4成分系の成立する範囲はどのように変化するか。

Fig. 1 からわかるように $P=26 \text{ atm}$ はプロパンの蒸気圧曲線上の点であり、 $P=8 \text{ atm}$ は n -ブタンの蒸気圧曲線上にあ

Fig. 3 The Existing Region of Quaternary System at 344°K and 34 atm

Fig. 4 The Change of the Existing Region of Quaternary System with Pressure at 344°K

る。結果は Fig. 4 で示される。 $P=26$ atm 以上では Y 軸は C_1-C_3 系の x_3 の点を表わすが、 $P=26$ atm 以下では C_3-C_4 系の x_3 の点を表わす。Fig. 4 の Y 軸の左側に書かれた数字は C_1-C_3 系のものであり、右側に書かれた数字は C_3-C_4 系に属するものである。圧力を 40 atm からしだいに下げていくと C_1-C_3 系の x_3 は 1.0 に等しくなり、その点から C_3-C_4 系に移って x_3 の値は 1.0 からしだいに小さくなっていく。 $P=8$ atm の点では $x_3=0$ となり原点と一致し、もはやどの気液平衡も存在しない。

例 4. $T=220, 250, 344^\circ\text{K}$, $P=40$ atm

この場合は Fig. 5 に図示するように 220°K と 250°K では X 軸上に C_1-C_2 系の x_2 をプロットすることができるが 344°K では C_2-C_4 系の x_2 をプロットすることになる。

Fig. 5 The Change of the Existing Region of Quaternary System with Temperature under 40 atm

例 3 および例 4 から X 軸には C_1-C_2 系または C_2-C_4 系の x_2 をプロットし、Y 軸には C_1-C_3 系または C_3-C_4 系の x_3 をプロットすることがわかる。

2.2 2成分系の臨界軌跡を越えた圧力の場合

各 2 成分系混合物の臨界点を求めれば臨界軌跡を描くことができる。BWR 式でこれを求めるには、まず温度を定め、圧力

System; methane-*n*-butane. Temperature; 370°K
Fig. 6 The Change of the Equilibrium Ratio Near the Convergence Pressure

を変化させて $K_i=1$ に収れんする圧力、すなわち収れん圧を決めればよい。BWR 式では厳密にはこの収れん値は得られない。 $K_i=1$ に近づくにつれて、許容誤差内に収まるに必要な計算のくり返し回数はしだいに大きくなり終点がはっきりしなくなる。同じくり返し回数でカットすると $K_i=1$ 付近の平衡定数は Fig. 6 に示すようになりはっきりした収れん圧は得られない。したがって大略の値を点線に示すスムーズした曲線により求めた。Fig. 1 にこの方法で求めた臨界軌跡を描いてある。○および◇印は文献⁶⁾から得たものである。

例 5. $T=250^\circ\text{K}$, $P=60\sim 110$ atm

結果は Fig. 7 に示す。圧力を上げていくと 72 atm 付近で C_1-C_2 系の収れん圧に到達する。この点以上になると C_1-C_2 系の組成は収れんすることが X 軸上の x_2 の値からわかる。また 110 atm 付近に C_1-C_3 系の収れん圧があり Y 軸上の x_3 はこの点で一定値になる。4 成分系の成立する範囲は例 1 と同じように表示できる。Fig. 8 に $T=250^\circ\text{K}$, $P=90$ atm と、 $T=250^\circ\text{K}$, $P=130$ atm を図示した。

Fig. 7 The Change of the Existing Region of Quaternary System Near the Convergence Pressure of C_1-C_2 and C_1-C_3 Systems at 250°K

Fig. 8 The Existing Region of Quaternary System at 250°K and under 90 and 130 atm

例 6. $T=340^\circ\text{K}$, $P=50\sim 130$ atm

C_2-C_3 , C_2-C_4 , C_1-C_3 系のそれぞれの収れん圧 51, 60, 70 atm 以上では、それぞれの組成 x_2 (または x_3), x_2 , x_3 が収れんすることがわかる (Fig. 9 参照)。しかしながら例 5 と異なり、 $C_1-C_2-C_3$ および $C_2-C_3-C_4$ の 3 成分系の計算値は各 2 成分系

Fig. 9 The Change of the Existing Region of Quaternary System Near the Convergence Pressure of C_1-C_2 , C_2-C_3 and C_1-C_3 Systems at 340°K

の点を結んだ線上にのらず、しかも不定の値をとる。逆に各2成分系の点を結んだ線上の x_2 , x_3 の値を入れて $C_1-C_2-C_3$ および $C_2-C_3-C_4$ 系の値を計算するとやはり3成分系の気液平衡が成り立っていることがわかる。それゆえ例5の場合も含めて、2成分系の臨界圧以上ではBWR式は不安定な信頼のできないものになると考えられる。したがって収れん圧を多少無理をしてスムーズすることから求めても、式の上で収れんしていないためそれ以上の圧力の計算のためには意味のないものとなると思われる。

3 結 語

以上述べた表示法はその組成値を必ずしもBWR式を用いて計算しなくても用いることができる。X軸上、Y軸上、または対角線上の組成は実測値によっても、あるいは別の推算値によってもよい。しかし4成分系の気液平衡をBWR式により計算することを目的としている場合には各2成分系もBWR式を用いて求めたほうがよい。4成分系は各2成分系の臨界軌跡以上の圧力でももちろん存在するが、BWR式の性質からこの方法はそのような圧力では適用できない。もちろんその圧力以下でBWR式による計算結果がどの程度正確であるか否かは物質によって異なってくる。

この表示による計算量は二つないし三つの2成分系と一つないし二つの3成分系であるが、 n -パラフィン系では3成分系は x_2 と x_3 がほぼ直線関係で表わされるため、2成分系のみを計算すれば十分である。

この計算はすべてHITAC 5020によって行なった。計算式やプログラムについては省略した。

引用文献

- 1) Benedict, M., Webb, G., Rubin, L.C., *Chem. Eng. Progr.*, **47**, 419 (1951).
- 2) Benedict, M., Webb, G., Rubin, L.C., *ibid.*, **47**, 449 (1951).
- 3) Opfell, J.B., Pings, C.J., Sage, B.H., "Equations of State for Hydrocarbons", (1959) American Petroleum Institute.
- 4) 平田光穂, 中原伯子, 化学工学, **28**, 2 (1964).
- 5) 頼実正弘, "化学機械技術", 17集, 1 (1965).
- 6) N.G.S.M.A., Technical Data Book.

海外ニュース

中南米地域の石油化学事業化諸計画概況 南米の多くの国々は国際的に石油化学製品市場が拡大しているのに注目し、石油化学事業を振興させる準備を進めつつある。以下は各国の石油化学事業の諸計画概況である。

(i) ベネズエラ——ベネズエラでは原油と併産される大量の天然ガスを有効利用する手段として石油化学事業を進めている(詳細は *Oil Gas J.*, Aug. 12, 1968 参照)。

(ii) アルゼンチン——アルゼンチンもベネズエラと同様に大規模な石油化学事業を計画している。Petrosur 社が2,500万ドルを投じた石化工場は天然ガスを原料に用い、アンモニアを6.8万t/yr, 硫化アンモニアを5万t/yr, 尿素を5.5万t/yrを製造でき、Carboclor社の計画では製油所ガスを原料とし、アセトン、イソプロピルアルコール、メチルイソブチルケトン、セカンダリーブチルアルコールなどを製造し、さる8月末にか動きを開始したばかりである。その他には1969年以降に操業を始める予定のものがBahia Blanca, Buenos Airesなどにあり、このうち最大のものがBahia BlancaでのDow Quimica Argentina社の工費1億1,400万ドルに及ぶ大工場、1971年の初頭に操業を始め、あらゆる製品を生産することになっている。

(iii) ブラジル——ブラジルでは目下、二つの石化工場の建設に手をつけたばかりである。現在Cubataoに工費7,000万ドルを投じてUltrafertil社が建設中の工場では無水アンモニア、窒素系アンモニア、硫酸などを製造し、原料は現地の国営石油会社Petrobras社製油所からナフサが供給されることになっている。もう一つの計画も民間であり、Compahnia Quimica de Miras Gerais社が工費1,500万ドルを投じて目下肥料製造センターを建設しており、Petrobras社のBelo Horizonte製油所からナフサの供給を受ける予定であり、製造品は尿素、アンモニアなどを製造する予定である。

(iv) コロンビア——コロンビアでは現在、大規模な石化事業計画の一つあるだけである。すなわちBarranquilla付近にEmpresa Colombiana社が工費2,000万ドルを投下してカプロラクタムを年産16,500t製造する予定で、1970年から動き始める予定である。

(v) チリー——チリーには石化工場がすでに二つあり、一つはEmpresa Nacional del Petroleo (ENAP)社がConcepcionに年産6万tのエチレン工場、それにPetroquimica Chilena社が同地にポリエチレンおよびポリビニルクロライドの製造工場を動かしている。

(*Oil Gas J.*, Sept. 2, 1968)