超臨界ガスに対する石炭液化油成分の溶解度の相関

服部 慶子^{†2)}, 鐘江 大^{†1)}, 岩井 芳夫^{†1)}, 荒井 康彦^{†1)*}

^{†1)} 九州大学工学部化学機械工学科, 812 福岡市東区箱崎 6-10-1

^{†2)} 東洋情報システム(株), 810 福岡市中央区天神 1-10-24

(昭和 61 年 3 月 27 日受理)

超臨界ガス抽出は、近年注目を集めている分離プロセスの一つであり、抽出量すなわち超臨界ガスに対する溶解度がわずかな条件の変化で大きく変わることを利用している。そのためプロセスの最適化を行うための基礎物性として着目成分の溶解度の定量的把握が必要となる。本研究ではいくつかの石炭液化油成分を選び、超臨界ガスに対する溶解度の相関を試みた。その際、これまでに気液平衡関係の相関に良好な結果を得ている 3 定数摂動型状態方程式を用いた。また混合則は、非対称混合物に有用な局所モル分率の概念を取り入れたものを用いた。超臨界ガスと石炭液化油成分は、分子サイズに差異のある非対称混合物であるが、相関結果はほぼ良好であった。

1. 緒 言

超臨界ガス抽出は、近年注目を集めている省エネルギー・高選択性分離技術の一つである。この抽出プロセスでは、わずかな温度あるいは圧力の変化に対するガスの溶解力の大きな変化を利用する。従って、その最適化条件の決定には、溶質の溶解度の定量的把握が必要となる。ところで石炭液化油は、石油と同様に重要な化学原料であり、その有用な成分の効率的分離・精製プロセスの開発は、重要な課題となっている。

そこで本研究では、石炭液化油成分の超臨界ガスによる抽出プロセスの基礎的知見として、石炭液化油成分の超臨界ガスに対する溶解度の相関を試みた。その際、これまで気液平衡計算にはほぼ満足な結果を得ている 3 定数摂動型状態方程式を用いた。また混合則としては、非対称混合物に有用である局所モル分率の概念を取り入れた経験的混合則を用いた。

2. 溶解度の相関

超臨界ガスに対する固体成分 i の溶解度は、相平衡の熱力学的条件より次式で表される。

$$y_i = \frac{p_i^{sat}}{p} \frac{1}{\phi_i} \exp \left[\frac{v_i^s (p - p_i^{sat})}{RT} \right] \quad (1)$$

ただし、固体成分は純物質として存在しガスが固体中へ溶解することはない、固体成分の飽和条件下（昇華圧下）でのフガシチー係数は 1 とみなせる、さらに固体成分の分子容は圧力によらないことを仮定している。Eq. (1) より溶解度を求めるには、固体成分 i の分子容 v_i^s および昇華圧 p_i^{sat} が必要とされる。またフガシチー係数 ϕ_i は適当な状態方程式を用いて算出できる。今回採用した状態方程式は、これまで種々の系の気液平衡の相関に適用し、ほぼ良好な結果を得ている 3 定数摂動型状態方程式であり^{1)~3)}、次式で与えられる。

$$p = \frac{RT}{v} \left[\frac{1 + \xi + \xi^2 - \xi^3}{(1 - \xi)^3} \right] - \frac{a}{v(v+c)}, \quad \xi = \frac{b}{4v} \quad (2)$$

$$a = a_c \{1 + m(1 - T_r^{0.5})\} \quad (3)$$

$$m = 0.480 + 3.25\omega - 1.23\omega^2 - 1.7\chi \quad (4)$$

* 連絡先

$$b = b_c \quad (5)$$

$$c = c_c \quad (6)$$

Eq. (2) で与えられる状態方程式により混合物中の成分 i のフガシチー係数を求めるには、混合則が必要となる。本研究で用いた混合則は、前報で提案した局所モル分率の概念を取り入れた次式で与えられるものである。⁴⁾

$$a_m = \sum_i y_i \frac{\sum_j y_j \eta_{ij} a_{ij}}{\sum_k y_k \eta_{ik}} \quad (7)$$

$$\eta_{ij} = \exp \left[\alpha_{ij} \frac{(a_{ij}/v_{cij} - a_{ii}/v_{cii})}{RT} \right] \quad (8)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) (a_{ii} a_{jj})^{0.5} \quad (9)$$

$$v_{cij} = \{ (v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}) / 2 \}^3 \quad (10)$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (11)$$

$$c_m = \sum_i y_i c_i \quad (12)$$

Eqs. (7)~(12) で与えられる混合則は、極性の大きく異なる非対称混合物に適用し、ほぼ満足な結果を得ている。⁴⁾ そこで今回は、分子サイズの大きく異なる非対称混合物への適用を試みることにした。Eq. (2) の状態方程式へ Eqs. (7)~(12) で与えられる混合則を適用し、フガシチー係数を求めると次式となる。

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & \frac{4\xi - 3\xi^2}{(1 - \xi)^2} + \frac{2b_i}{b_m} \frac{2\xi - \xi^2}{(1 - \xi)^3} \\ & + \frac{1}{c_m RT} \left\{ a_m + \frac{\partial(na_m)}{\partial n_i} \right\} \ln \frac{v}{v + c_m} \\ & - \frac{c_i a_m}{RT} \left\{ \frac{1}{c_m^2} \ln \frac{v}{v + c_m} + \frac{1}{c_m(v + c_m)} \right\} - \ln z \end{aligned} \quad (13)$$

ここで

$$\begin{aligned} \frac{\partial(na_m)}{\partial n_i} = & \frac{\sum_j y_j \eta_{ij} a_{ij}}{\sum_l y_l \eta_{il}} \\ & + \sum_k y_k \left\{ \frac{\eta_{ki} a_{ki}}{\sum_l y_l \eta_{kl}} - \frac{\sum_j y_j \eta_{kj} a_{kj}}{(\sum_l y_l \eta_{kl})^2} \eta_{ki} \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

Table 1 Critical Properties and Parameters for Gases and High-boiling Compounds⁶⁾

Substance	T_c [K]	$v_c \times 10^3$ [m ³ /mol]	a_c [m ⁶ ·Pa/mol ²]	$b_c \times 10^3$ [m ³ /mol]	$c_c \times 10^3$ [m ³ /mol]	ω [—]	χ [—]
CO ₂	304.2	0.0940	0.40498	0.019760	0.071674	0.224	0.005
Ethylene	282.4	0.1290	0.50997	0.027917	0.094435	0.075	-0.015
Propane	369.8	0.203	1.03397	0.045793	0.139949	0.152	0.003
Benzene	562.1	0.259	2.09069	0.052628	0.206840	0.179	-0.056
Naphthalene	748.4	0.410	4.49732	0.079351	0.349144	0.281	-0.039
2,6-Dimethyl-naphthalene	770.55*	0.516*	7.02415	0.066818	0.693654	0.319**	-0.147**
2,3-Dimethyl-naphthalene	779.19*	0.516*	7.22212	0.064632	0.717188	0.264***	-0.219***
Fluorene	820.8*	0.5245*	7.82869	0.064114	0.746795	0.428**	-0.010**
Phenanthrene	878	0.554*	9.44831	0.059550	0.891933	0.431	0.012
Anthracene	883	0.554*	9.58451	0.058572	0.905732	0.426	0.015

* Calculated by the method of Lydersen⁸⁾
 ** Calculated by definition with data⁹⁾
 *** Calculated by definition with data¹⁰⁾

Table 2 Solid Volumes and Vapor Pressure Equations

Substance	$v^s \times 10^3$ [m ³ /mol]	Vapor Pressure Equation	Temp. Range [K]	Ref.
Naphthalene	0.1119 ¹¹⁾	$\ln p[\text{torr}] = 26.250 - 8575/T[\text{K}]$ $\log p[\text{torr}] = 12.8612 - 4577.47/(t[^\circ\text{C}] + 303.544)$ $\log p[\text{torr}] = 9.58102 - 2619.91/(t[^\circ\text{C}] + 220.651)$	283.3~305 289.15~323.15 313.15~352.15	13) 14) 14)
2,6-Dimethyl-naphthalene	0.1547 ¹²⁾	$\log p[\text{mmHg}] = 12.2909 - 4415.37/T[\text{K}]$	348.15~383.15	9)
2,3-Dimethyl-naphthalene	0.1547 ¹²⁾	$\log p[\text{mmHg}] = 11.9232 - 4296.66/T[\text{K}]$	333.15~373.15	9)
Fluorene	0.1382 ¹¹⁾	$\log p[\text{cmHg}] = 10.325 - 4324/T[\text{K}]$ $\log p[\text{mmHg}] = 11.3696 - 4290.43/T[\text{K}]$	306.45~322.7 348.15~387.15	15) 9)
Phenanthrene	0.1512 ¹¹⁾	$\log p[10^5\text{Pa}] = 9.6310 - 4873.40/T[\text{K}]$ $\log p[\text{cmHg}] = 10.388 - 4519/T[\text{K}]$ $\ln p[\text{torr}] = 26.648 - 10484/T[\text{K}]$	298.15~320.15 309.85~322.75 324.75~363.45	16) 15) 13)
Anthracene	0.1426 ¹¹⁾	$\log p[\text{bar}] = 7.1464 - 4397.6/T[\text{K}]$	—	12)

3. 相 関 結 果

3.1 純成分の物性

固体成分の超臨界ガス中への溶解度を Eq. (1) より計算する際に必要となる純成分の物性を **Tables 1, 2** に示す。Table 1 には状態方程式の定数の計算に必要な物性を示し、Table 2 には固体成分の分子容および昇華圧の相関式を示す。

3.2 相 関 結 果

まず溶解度相関の基礎となる単一ガス-単一固体系について検討した。超臨界ガスとして二酸化炭素とエチレンを取りあげ、各ガスに対する 6 種の芳香族化合物の溶解度の相関を行った。実測値をよく表すように決定した混合則中のパラメーター値を平均偏差とともに **Table 3** に示す。また、実際の化学工業プロセスにおいては、多くの成分を含む混合物を対象とすることが多く、目的成分がどの程度分離可能かどうかを知る必要がある。そこで、2 成分から成る固体混合物を対象とし、各成分の溶解度の相関を行った。混合則に含まれるパラメーターの最適値とともに平均偏差を **Table 4** に示す。また、計算例を **Fig. 1** に示す。

4. 考 察

3 定数摂動型状態方程式に局所モル分率の概念を取り入れた経験的混合則を適用し、石炭液化油成分の超臨界ガスに対する溶解度の相関を試み、全体としてほぼ満足すべき結果が得られ

Fig. 1 Solubilities of Naphthalene and Phenanthrene in CO₂ at 308 K

た。

本研究では、混合則として局所モル分率の概念を取り入れた経験的混合則を用いたが、高次のビリアル係数の影響をも含めた経験的混合則⁹⁾を適用しても同程度の結果が得られている。^{5), 6)} しかしながら、その混合則は多成分系への拡張が困難と

Table 3 Correlation of Solubilities for Solids

System	T [K]	No. of Data	k_{12}	α_{12}	Dev. [%]*	Remarks	Ref.
CO ₂ (1)-Naphthalene (2)	308.15	31	-0.594	-1.00	14.19		17), 18)
	318.15	20	-0.347	-0.55	9.30		18)
	328.15	38	-0.004	-0.12	8.03		17), 18)
CO ₂ (1)-2,6-Dimethylnaphthalene (2)	308	5	-0.652	-0.98	12.84	**	19)
	318	5	-0.647	-1.01	6.92	**	19)
	328	5	-0.616	-0.91	8.52	**	19)
CO ₂ (1)-2,3-Dimethylnaphthalene (2)	308	5	-0.680	-1.00	7.71	**	19)
	318	5	-0.672	-1.00	10.97	**	19)
	328	5	-0.643	-1.00	16.08	**	19)
CO ₂ (1)-Fluorene (2)	308.15	6	-0.633	-1.00	30.10		20)
	323.15	9	-0.652	-1.00	21.05		20)
CO ₂ (1)-Phenanthrene (2)	318	5	-0.657	-0.83	11.04		19)
	328	5	-0.622	-0.79	3.10		19)
	338	5	-0.618	-0.84	4.34		19)
CO ₂ (1)-Anthracene (2)	323.15	10	-0.480	-0.63	34.47		20)
	343.15	9	-0.518	-0.77	11.58		20)
Ethylene(1)-Naphthalene (2)	285.15	38	-0.751	-1.00	38.46		18), 21)
	298.15	35	-0.767	-1.00	29.85		18), 21)
	308.15	29	-0.766	-1.00	17.13		18), 21)
	318.15	16	-0.802	-1.00	15.69		18)
Ethylene(1)-2,6-Dimethylnaphthalene (2)	308	6	-0.700	-0.74	5.49	**	19)
	318	6	-0.010	-0.05	5.43	**	19)
	328	6	-0.002	-0.04	4.57	**	19)
Ethylene(1)-2,3-Dimethylnaphthalene (2)	308	6	-0.111	-0.14	5.12	**	19)
	318	6	-0.082	-0.11	9.13	**	19)
	328	6	-0.123	-0.16	23.43	**	19)
Ethylene(1)-Fluorene (2)	298.15	6	-0.713	-1.00	42.71	**	20)
	318.15	7	-0.374	-0.34	33.83		20)
	343.15	11	-0.140	-0.20	8.07		20)
Ethylene(1)-Phenanthrene (2)	298.15	11	-0.762	-1.00	33.14		7)
	318	5	-0.751	-1.00	11.17		19)
	318.15	11	-0.751	-1.00	19.28		7)
	328	5	0.011	-0.04	5.79		19)
	338	5	0.043	-0.01	7.13		19)
	343.15	8	-0.034	-0.10	5.29		7)
Ethylene(1)-Anthracene (2)	323.15	7	-0.618	-1.04	25.04		7)
	343.15	9	-0.618	-1.00	14.50		7)
	358.15	13	-0.621	-0.91	17.67		7)

* Dev. [%] = $\frac{100}{N} \sum \frac{|\text{Exp.} - \text{Calc.}|}{\text{Exp.}}$, N = No. of data

** Vapor pressure equation is extrapolated.

Table 4 Correlation of Solubilities for Solid Mixtures

System*	T [K]	No. of Data ²²⁾	k_{12}	k_{23}	k_{13}	α_{12}	α_{23}	α_{13}	Dev. [%]**	
									y_2	y_3
1)	308	5	-0.594	0.475	-0.680	-1.00	-1.00	-1.00	22.73	30.16
2)	308	9	-0.594	0.502	-0.657	-1.00	-1.00	-0.83	6.90	14.22
3)	308	9	-0.652	0.492	-0.680	-0.98	-0.49	-1.00	23.01	15.88
	318	9	-0.647	0.564	-0.672	-1.01	-0.99	-1.00	11.55	7.18
4)	308	5	-0.652	0.652	-0.657	-0.98	-1.00	-0.83	17.91	17.88
5)	308	5	-0.680	0.690	-0.657	-1.00	-1.00	-0.83	27.44	11.97
	318	5	-0.672	0.689	-0.657	-1.00	-1.00	-0.83	21.79	7.20
6)	308	9	-0.700	0.492	-0.111	-0.74	-0.49	-0.14	20.65	20.26

* System

- 1) CO₂(1)-Naphthalene (2)-2,3-Dimethylnaphthalene (3)
- 2) CO₂(1)-Naphthalene (2)-Phenanthrene (3)
- 3) CO₂(1)-2,6-Dimethylnaphthalene (2)-2,3-Dimethylnaphthalene (3)
- 4) CO₂(1)-2,6-Dimethylnaphthalene (2)-Phenanthrene (3)
- 5) CO₂(1)-2,3-Dimethylnaphthalene (2)-Phenanthrene (3)
- 6) Ethylene(1)-2,6-Dimethylnaphthalene (2)-2,3-Dimethylnaphthalene (3)

** Dev. [%] = $\frac{100}{N} \sum \frac{|\text{Exp.} - \text{Calc.}|}{\text{Exp.}}$, N = No. of data

なる場合があるので、今回の混合則による相関がより便利と思われる。また、一般に用いられる簡便な混合則では満足な相関が得られない場合が多い。^{5), 6)}

5. 結 言

3 定数摂動型状態方程式に局所モル分率の概念を取り入れた経験的混合則を適用し、超臨界ガスに対する石炭液化油成分の溶解度の相関を試みた。相関の対象としたのは単一ガス-単一固体ならびに単一ガス-混合固体系であるが、2 個のフィッティング・パラメーターを用いることで、相関結果は全体としてほぼ満足であった。

文部省科学研究費補助金(エネルギー特別研究(エネルギー) No. 60045085) に対して謝意を表す。また、本研究での計算は、全て九州大学大型計算機センターを利用して行われた。

Nomenclature

a =coefficient in Eq. (2)	[m ⁶ ·Pa/mol ²]
b =coefficient in Eq. (2)	[m ³ /mol]
c =coefficient in Eq. (2)	[m ³ /mol]
k =characteristic constant	[—]
m =slope in Eq. (3)	[—]
P =total pressure	[Pa]
R =gas constant	[m ³ ·Pa/mol·K]
T =absolute temperature	[K]
v =molar volume	[m ³ /mol]
y =vapor phase mole fraction	[—]
z =compressibility factor ($=pv/RT$)	[—]
α =characteristic constant	[—]
η =defined by Eq. (8)	[—]
ξ =reduced density ($=b/4v$)	[—]
ϕ =fugacity coefficient	[—]
χ =Stiel's polar factor	[—]
ω =Pitzer's acentric factor	[—]

Superscripts

S =solid phase
 sat =saturation

Subscripts

c =critical property
 i, j, k =components i, j and k
 m =mixture
 r =reduced property

References

- Hattori, K., Fumita, M., Arai, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **26**, 498 (1983).
- Hattori, K., Arai, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **27**, 365 (1984).
- Hattori, K., Tsurishima, S., Ishibashi, T., Arai, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **28**, 274 (1985).
- Hattori, K., Arai, Y., Yamana, N., Matsuura, H., Nishino, T., *Sekiyu Gakkaishi*, **29**, 251 (1986).
- Hattori, K., Ishibashi, T., Arai, Y., *Technology Reports of the Kyushu University*, **58**, 587 (1985).
- Hattori, K., Kanegae, F., Iwai, Y., Arai, Y. (服部, 鐘江, 岩井, 荒井), Chem. Eng. Symp. Ser. (化学工学シンポジウムシリーズ), No. 11, p. 23 (1986).
- Jonston, K. P., Eckert, C. A., *AIChE J.*, **27**, 773 (1981).
- Lydersen, A. L., "Estimation of Critical Properties of Organic Compounds", Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Stn. Rep. 3, Madison, Wis., April (1955).
- Osborn, A. G., Douslin, D. R., *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 229 (1975).
- Sivaraman, A., Kobayashi, R., *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 264 (1982).
- Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6th Ed., McGraw-Hill, New York (1984).
- Ziger, D. H., Eckert, C. A., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 582 (1983).
- Macknick, A. B., Prausnitz, J. M., *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 175 (1979).
- Fowler, L., Trump, W. N., Vogler, C. E., *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 209 (1968).
- Bradley, R. S., Cleasby, T. G., *J. Chem. Soc.*, 1690 (1953).
- Kudchadker, S. A., Kudchadker, A. P., Zwolinski, B. J., *J. Chem. Therm.*, **11**, 1051 (1979).
- McHugh, M., Paulaitis, M. E., *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 326 (1980).
- Tsekhanskaya, Yu. V., Iomtev, M. B., Mushkina, E. V., *Russ. J. Phys. Chem.*, **38**, 1173 (1964).
- Kurnik, R. T., Holla, S. J., Reid, R. C., *J. Chem. Eng. Data*, **26**, 47 (1981).
- Johnston, K. P., Ziger, D. H., Eckert, C. A., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 191 (1982).
- Diepen, G. A. M., Scheffer, F. E. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 4085 (1948).
- Kurnik, R. T., Reid, R. C., *Fluid Phase Equilibria*, **8**, 93 (1982).

Summary

Correlation of Solubilities of Coal Liquefaction Products in Supercritical Gases

Keiko HATTORI^{†2)}, Futoshi KANEGAE^{†1)}, Yoshio IWAI^{†1)}, and Yasuhiko ARAI^{†1)}

^{†1)} Department of Chemical Engineering, Kyushu University,
6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812

^{†2)} Toyo Information System, 1-10-24, Tenjin, Chuo-ku, Fukuoka 812

Solubilities of coal liquefaction products in supercritical gases have been correlated by using a perturbed-hard-sphere equation of state^{1)~3)} given by Eq. (2). Mixing rules based on the local mole fraction concept were adopted. The mixing rules, given by Eqs. (7)~(12), have been previously found to correlate successfully high-pressure vapor-liquid equilibria for asymmetric mixtures such as CO₂-methanol system.

The properties of pure gases and solids which are objects of this study are presented in **Tables 1** and **2**. The calculated results for single gas-single solid systems are shown in **Table 3** with the values of characteristic binary parameters α_{12} and k_{12} adjusted to best represent the experimental results. Further, solubilities of single

gas-mixed solid systems were correlated and correlation performance is shown in **Table 4** and a typical illustration is given in **Fig. 1**. These results demonstrate a relatively good agreement.

Solubilities of the present systems can be correlated also by use of empirical mixing rules previously reported.^{5),6)} However, the present mixing rules based on the local mole fraction concept are more useful when these are applied to multicomponent systems. That is because no multicomponent parameter is needed. It should be noted that one cannot obtain a good correlation by use of the widely adopted conventional mixing rules.^{5),6)}

.....

Keywords

Carbon dioxide, Coal liquefaction, Mixing rule, Solubility, Supercritical gas