天然ガス処理プロセスにおける水銀の分配予測技術

（INPEX*・マレーシア工科大学**）○山田 淳也*・渋谷 健広*・川崎 緑*・大塚 町恵*・小林 淳*・辻 智也**

1. 緒言

坑井より産出する原油・天然ガスに含まれる微量水銀は生産プラントのみならず販売においても種々の問題を生じることから、水銀除去装置（MRU: Mercury Removal Unit）の設置は不可欠となっている[1,2]。MRU の設計、運転には天然ガス成分およびガス処理用ケミカルに対する正確な水銀濃度の把握が必要であるが、現状では、そのデータは必ずしも十分ではない。当社では、ガスおよびケミカルに対する水銀溶解度を独自に測定し、そのデータに基づいて商用シミュレーター搭載されている状態方程式の調整を行ってきた。本講演では、その詳細と実プラントから得られた計測値と比較した結果を報告する。

2. 実験

当社において流通法により天然ガス成分となるメタン、エタンおよび二酸化炭素を 6 MPa まで加圧した際のガス中水銀濃度、および静置法によりガス処理用ケミカルとなるエチレングリコール単量体～3 量体(MEG、DEG 、TEG)および *N*-メチルジエタノールアミン(MDEA)の大気圧下の飽和水銀濃度を測定した。さらに、これらのデータを用いて次式の Peng-Robinson 状態方程式（PR-EOS）の純物質引力定数 a および 2 成分間相互作用パラメーター k_{ij}（Binary Interaction Parameter: BIP）を調整した。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2+2bv-b^2}$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (1-k_{ij})(a_i a_j)^{1/2} \qquad b = \sum_i x_i b_1$$

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に 265.15-303.15 K のメタン中の水銀溶解度を示す[3]。図より、これまで唯一の実測とされてきた Butala らのデータ[4]と一致していることがわかる。エタン、二酸化炭素についても加圧により、モル分率は ppm から ppb レベルまで減少した。Fig. 2 に 303.1-333.2 K の MEG 中の水銀溶解度を示す[5]。なお、測定では溶存酸素による元素状水銀の酸化を防ぐため、完全な窒素雰囲気下で試料調製および採取分析を行った。図より、モル分率はメタン中より小さく、ppm レベルには至っていない。また、高温において文献値と乖離し、低温では整合性が認められる。これは、文献値では元素状水銀が酸化し、生成した水銀イオンも定量したために見掛上、溶解度が増大したと考えられる。なお、DEG、TEG および MDEA では、温度逆数に対する傾きが MEG と合致し、モル分率そのものは互いに分子を構成する主鎖の原子数の比となることがわかった。調整では水銀の引力定数 a は飽和蒸気圧から決定した独自の定数とし、水銀相の非相溶性を仮定した。一方、BIP は各構成 2 成分系について次式で調整して、Fig. 1 および Fig. 2 に示すような結果を得た。

$$k_{ij} = k_{ij}^{(0)} + k_{ij}^{(1)}T + k_{ij}^{(2)}/T$$

講演では調整後の商用シミュレーターを用いた水銀分配計算値と計測値との比較結果についても紹介する。

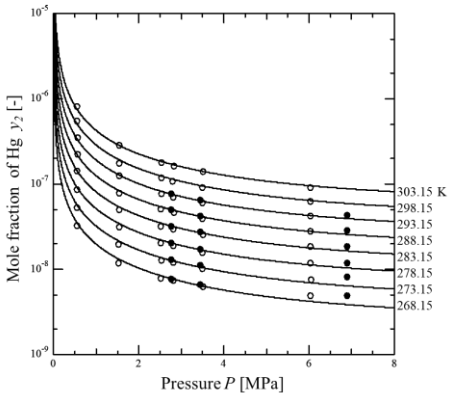

Fig. 1. 高圧メタン中状水銀溶解度 ○：Yamada et al.[3]，●：Butala et al.[4]，—：PR-EOS による計算値

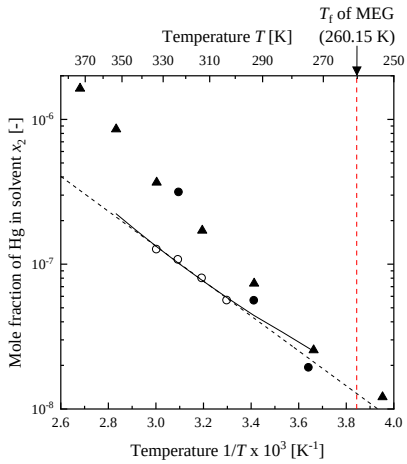

Fig. 2. MEG 中の水銀溶解度 ○：Yamada et al.[5]，●：Gallup et al.[6]，▲：Li et al.[7]，—：PR-EOS による計算値

1) Kinney, G.T., *Oil Gas J.,* **73**, 192 (1975).
2) Salva, C., Gallup, D., SPE-138333 (2010).
3) Yamada, J. et al., *Fluid Phase Equilib*., **506**, 112342 (2020).
4) Butala et al., GPA Research Report RR-224 (2016).
5) Yamada, J. et al., *J. Solution Chem.*, **50**, 968-982 (2021).
6) Gallup et al., *Fuel,* **196**, 178-184 (2017).
7) Li et al., *IOP Conf. Series Mater. Sci. Eng*., **394**, 022060 (2018).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.