

汎用状態式による二成分混合物の臨界物性の推算

赤 坂 亮

1. 緒 言

混合物の臨界物性を求める実用的な計算方法を提示し、それに基づく計算例を示す。

工業上重要な純物質に対しては、よほど特殊なものでない限り物性値推算の方法論が確立されており、それに基づいた状態式が提案されている。混合物に対しても近年種々のデータベースや状態式が整備され、常温常圧での気液平衡状態および単相状態においては実用上十分な精度で物性値が計算できるようになっている。

しかしながら、混合物の臨界物性に関しては、物理的に厳密な定義が存在するにも関わらず、数値計算上の複雑さや比較対象とする実測値の少なさなどの理由で実際に計算された例は少ない。そのため、化学工学や熱工学の分野では、例えば混合物の臨界温度を見積もるために、(1)純粋成分の臨界温度を組成で加重平均する、(2)実測値から近似式を作成する、(3)臨界温度が最も低い純粋成分の値で代表する、等の便法が用いられてきた。当然のことながら、これらの方法に熱力学的な根拠は全く無い。

過去に公表された論文において、使用されている臨界物性の算出根拠が十分に示されたものとして Heidmann らの報告^{1,2}がある。Heidmann らは Gibbs が提唱した n 成分混合物の臨界点の条件式³に SRK 式⁴を適用してエタン-ベンゼン系の臨界圧力を計算し、実測値との差が 0.1% 以内の計算結果を得ている。SRK 式のような汎用状態式は、物質固有の状態式よりも変数の数が少なく数値計算上の取り扱いが容易であるうえ、炭化水素系化合物や単純ガスに対する予測精度が一般に良好であることはよく知られている。しかし、混合物の臨界物性まで極めて高精度に予測できることは大変興味深い。

本稿では、SRK 式と同じく汎用状態式に分類される Peng-Robinson 式 (以下 PR 式)⁵を用いた臨界物性の計算方法およびその結果を示す。PR 式は SRK 式を発展させた状態式であり、特に高密度領域における比体積の予測精度が向上している。図 1 はメタンの臨界点付近の飽和限界線を van der Waals 式、SRK 式および PR 式を用いて計算したものである。比較のため、IUPAC table⁶ 記載のメタン状態式から求めた結果も併せて示してある。図より、臨界比体積の値および飽和液線の形状は PR 式が IUPAC 状態式に最も近い。

PR 式は絶対温度 T [K]、圧力 p [Pa] および比体積 v [m³/kg] の関係を次式の形で表現する。

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1)$$

ここで、 R は一般気体定数であり、8.31451 kJ/(kmol·K) である。係数 a および b は次のように決定される。

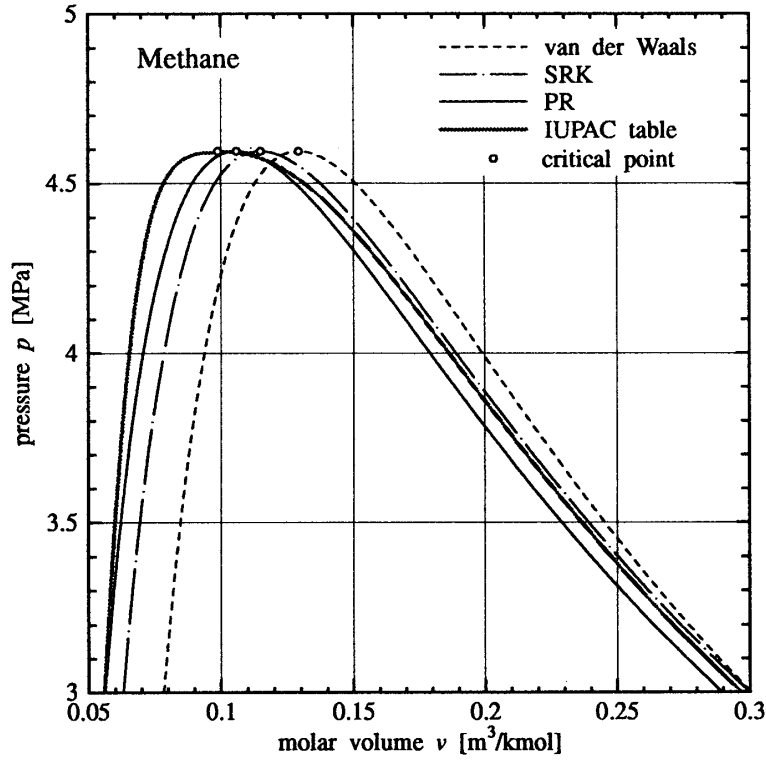


図1：van der Waals式、PR式およびIUPAC状態式から計算したメタンの飽和限界線

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha(T) \quad (2)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c} \quad (3)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \quad (4)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5)$$

$$\omega = -1 - \log(p_s^*/p_c) \quad (6)$$

ここで、 T_c および p_c は臨界温度および臨界圧力である。また、式(6)中の p_s^* は $T/T_c = 0.7$ であるような温度 T における飽和蒸気圧を表す。

圧縮因子 $Z = pv/RT$ を用いれば、式(1)は次のような Z の3次式として表現することもできる。

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z + (-AB+B^2+B^3) = 0 \quad (7)$$

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2}, \quad B = \frac{bp}{RT} \quad (8)$$

混合物に対する係数 a および b をそれぞれ a_m および b_m とすれば、それらは次式で表される混合則⁵により決定される。

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (9)$$

$$a_{ij} = a_{ji} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}, \quad a_{ii} = a_i, \quad a_{jj} = a_j \quad (10)$$

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

ここで、 a_i および b_i はそれぞれ成分 i に対する係数 a および b であり、 x_i は成分 i の組成（モ

ル組成) である。また、 k_{ij} は異分子間の相互作用を表すパラメータであり、気液平衡の実験結果から決定される。

2. 計算方法

本節では PR 式による 2 成分混合物の臨界物性の計算方法を示す。以下においては、臨界温度が低い方の純粋成分を成分 1 とし、その組成を単に x [mol/mol] で表す。また、臨界温度が高い方の純粋成分を成分 2 とする。成分 2 の組成は $(1-x)$ [mol/mol] である。

Gibbs が与えた n 成分混合物の臨界点の条件を 2 成分混合物に対して書けば次式となる。

$$\left(\frac{\partial^2 g_m}{\partial x^2}\right)_{T,p} = 0 \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial^3 g_m}{\partial x^3}\right)_{T,p} = 0 \quad (13)$$

ここで、 g_m は混合系における Gibbs の自由エネルギーであり、今の場合 $g_m = g_m(T, p, x)$ である。下添え字の T, p は温度および圧力が一定の元での微分であることを示している。2 成分混合物の臨界点における示強的自由度は 1 であるから、温度、圧力、比体積、組成のいずれか一つの値を指定すれば他の値が決定する。つまり、 x を与えたとき、式(12)および(13)を同時に満たす T および p がそれぞれ臨界温度および臨界圧力ということになる。

式(12)および(13)を連立させて解くことは不可能ではないが、 g_m はエネルギーであるからその値は基準状態の取り方に依存し、計算上の不確定要因となる。本研究では式(12)および(13)をフガシティを用いて書き換えた。フガシティは g_m の部分量である化学ポテンシャルと等価であるが、圧力と同じ次元を持ち、基準状態にかかわらず値が確定する。

n 成分混合物における成分 i のフガシティ f_i は次式で定義される。

$$\ln \frac{f_i(T, p, \mathbf{x})}{x_i p} = \frac{\mu_i(T, p, \mathbf{x}) - [g_i^{\text{IG}}(T, p) + RT \ln x_i]}{RT} \quad (14)$$

$$\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_n\} \quad (15)$$

ここで、 μ_i は成分 i の化学ポテンシャルであり、上添え字 IG は理想気体状態の値であることを示す。 g_i^{IG} は成分 i の理想気体状態における Gibbs の自由エネルギーである。式(14)の右辺に PR 式を適用すれば次式が得られる。

$$\ln \frac{f_i}{x_i p} = \frac{B_i}{B}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2\sum_j x_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B} \right] \quad (16)$$

一方、2 成分混合物における成分 1 および 2 の化学ポテンシャルをそれぞれ μ_1 および μ_2 とすれば、それらは次式で表される。

$$\mu_1(T, p, x) = g_m + (1-x) \left(\frac{\partial g_m}{\partial x} \right)_{T,p} \quad (17)$$

$$\mu_2(T, p, x) = g_m - x \left(\frac{\partial g_m}{\partial x} \right)_{T,p} \quad (18)$$

温度および圧力が一定の元で式(17)の両辺を x で微分する。

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right) = (1-x) \left(\frac{\partial^2 g_m}{\partial x^2} \right) \quad (19)$$

添え字 T, p は省略した (以下同様)。成分 1 に対して式(14)を書けば

$$\ln f_1 = \ln p + \frac{\mu_1 - g_1^G}{RT} \quad (20)$$

となるが、上式の両辺を x で微分し、式(19)の関係を用いれば次式が得られる。

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x}\right) = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right) = \frac{1-x}{RT} \left(\frac{\partial^2 g_m}{\partial x^2}\right) \quad (21)$$

式(21)を再び x で微分すれば、

$$\left(\frac{\partial^2 \ln f_1}{\partial x^2}\right) = \frac{1}{RT} \left[(1-x) \left(\frac{\partial^3 g_m}{\partial x^3}\right) - \left(\frac{\partial^2 g_m}{\partial x^2}\right) \right] \quad (22)$$

となる。式(21)および(22)の関係を用いれば、式(12)および(13)は次の2式で置き換えることができる。

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x}\right)_{T,p} = 0 \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln f_1}{\partial x^2}\right)_{T,p} = 0 \quad (24)$$

式(16)を用いれば式(23)および(24)の左辺の具体的な値を求めることが可能である。

与えられた組成 x に対する臨界温度 T_c および臨界圧力 p_c を求める手順を以下に示す。

1. x を与える。 x が一定の場合、式(23)および(24)の左辺は T および p の関数となる。これらを $P(T, p)$ および $Q(T, p)$ とおく。すなわち、

$$P(T, p) = \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x}\right) \quad (25)$$

$$Q(T, p) = \left(\frac{\partial^2 \ln f_1}{\partial x^2}\right) \quad (26)$$

2. 適当な T_c および p_c の初期値を与える。
3. 次式により T_c および p_c の次の候補値を求める。

$$T_c^{(n+1)} = T_c^{(n)} - \frac{1}{\Delta} \left[P^{(n)} \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T^{(n)} - Q^{(n)} \left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_T^{(n)} \right] \quad (27)$$

$$p_c^{(n+1)} = p_c^{(n)} - \frac{1}{\Delta} \left[Q^{(n)} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_p^{(n)} - P^{(n)} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p^{(n)} \right] \quad (28)$$

ここで、

$$\Delta = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_p^{(n)} \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T^{(n)} - \left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_T^{(n)} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p^{(n)} \quad (29)$$

上添え字 (n) は n 回目の反復における値であることを表す。なお、後に示す計算例では $(\partial P / \partial T)_p$ のような導関数の値を求める際に数値微分を用いた。

4. P および Q の絶対値が十分小さな値になるまで上記の手順を繰り返す。

3. 計算例

2種類の系に対して実際に臨界物性を計算した結果を示す。

エタン (C_2H_6)- n -ヘプタン ($n-C_7H_{16}$) 系

本計算に用いたエタンおよび n -ヘプタンの分子量、臨界温度、臨界圧力および偏心因子を表に示した。この系では成分1がエタンであり、成分2が n -ヘプタンである。

Kay はこの系の等圧下における気液平衡関係および臨界点を測定している。⁷ 図2は Kay の測

定値とPR式による計算値の比較である。式(10)の混合則における k_{ij} は0.007⁸とした。計算値は測定値とよく一致しており、PR式はこの系の気液平衡関係を良好に表現している。

図3は、0から1までの x [kmol(C₂H₆)/kmol] に対して T_c および p_c を計算した結果である。横軸および縦軸はそれぞれ T_c および p_c であり、Kayの測定値も併せて示してある。臨界点の計算値は測定値と非常によく一致している。

表1：エタン、*n*-ヘプタンおよびクリプトンの分子量、臨界温度、臨界圧力および偏心因子

	単 位	エタン ⁹	<i>n</i> -ヘプタン ⁹	クリプトン ⁹
分子量	[kg/kmol]	30.070	100.204	83.80
臨界温度 T_c	[K]	305.42	540.26	209.35
臨界圧力 p_c	[MPa]	4.8801	2.7358	5.502
偏心因子 ω	[-]	0.0990	0.3511	0.0

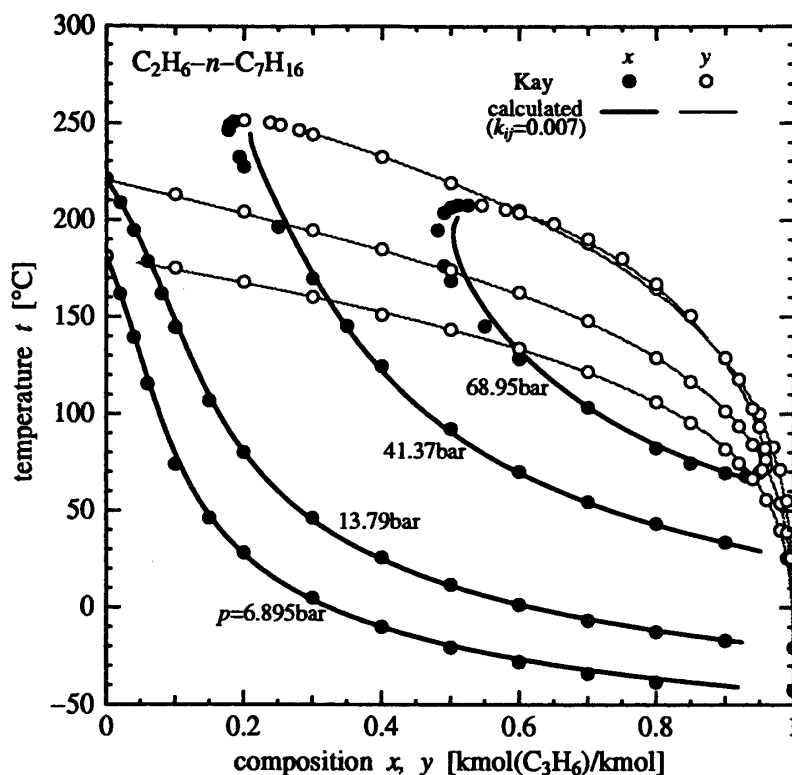


図2：エタン-*n*-ヘプタン系における等圧気液平衡

クリプトン(Kr)-エタン(C₂H₆)系

クリプトンの分子量、臨界温度、臨界圧力および偏心因子を先の表1に示す。この系では成分1がクリプトンであり、成分2がエタンである。

Caladoらはこの系の等温気液平衡組成および臨界点を測定している。¹⁰ 図4および5はそれぞれクリプトンの臨界温度(209.35K)以下および以上の温度における気液平衡組成の測定値とPR式による計算値の比較である。 k_{ij} は計算値と測定値との差が最も小さくなるように設定し、0.0065とした。こちらも計算値と測定値はよく一致しており、PR式はこの系の気液平衡関係を

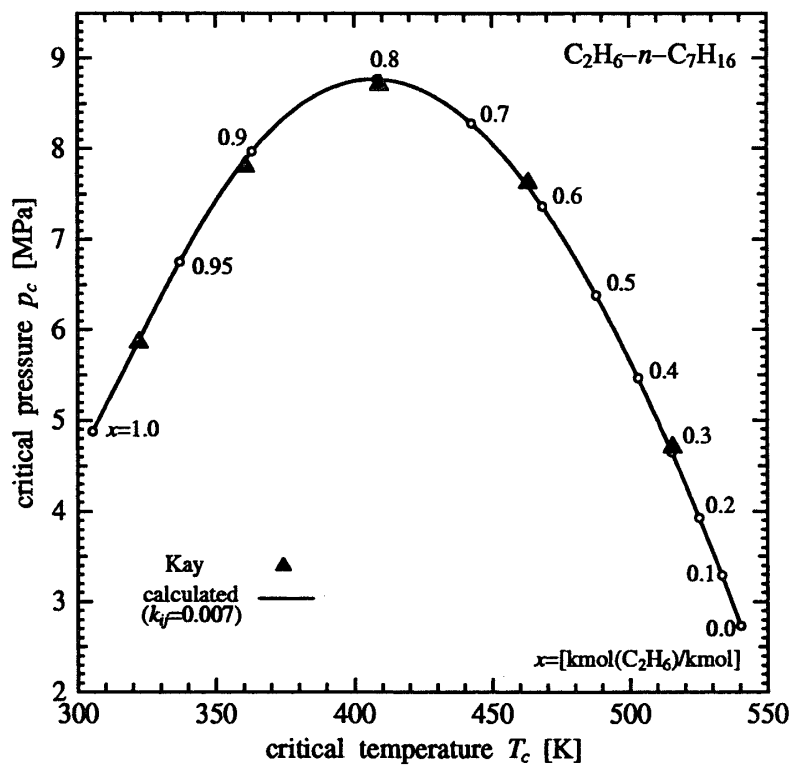


図3：エタン- n -ヘプタン系における臨界温度と臨界圧力

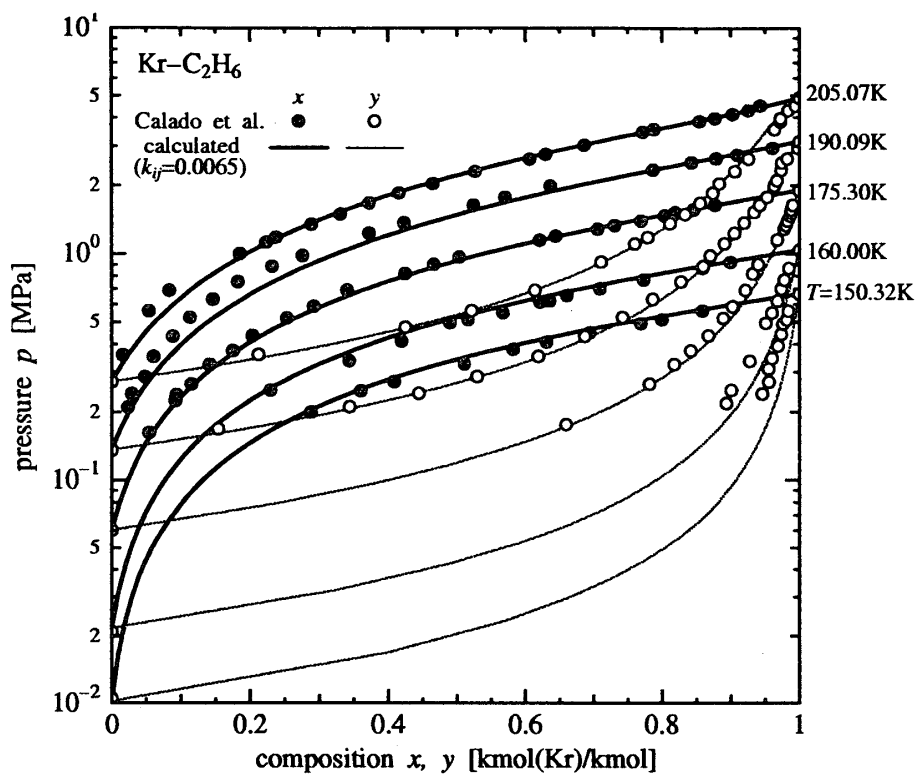


図4：クリプトン-エタン系における等温気液平衡 ($T < 209.35$ K)

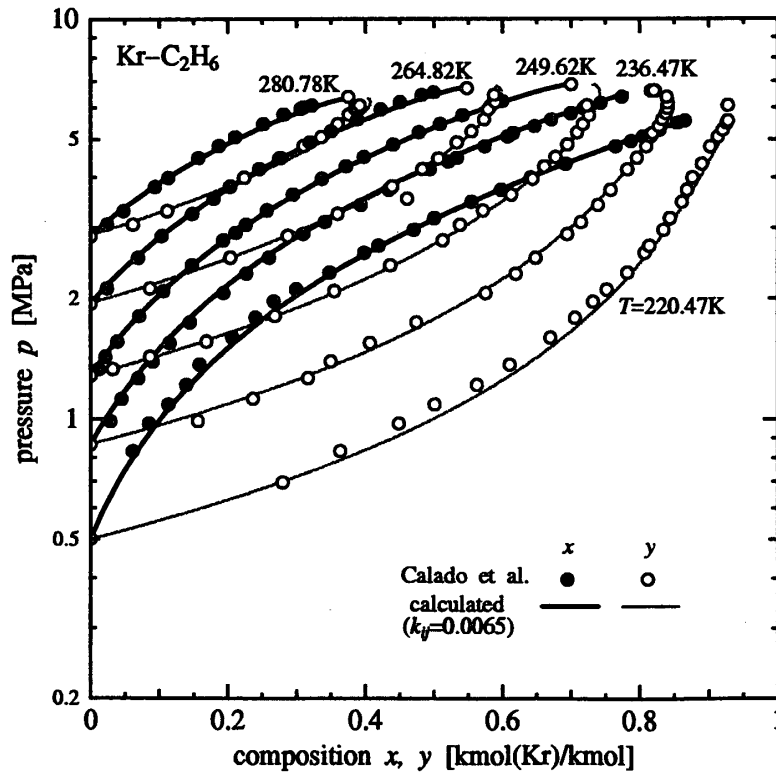


図5：クリプトン-エタン系における等温気液平衡 ($T < 209.35\text{K}$)

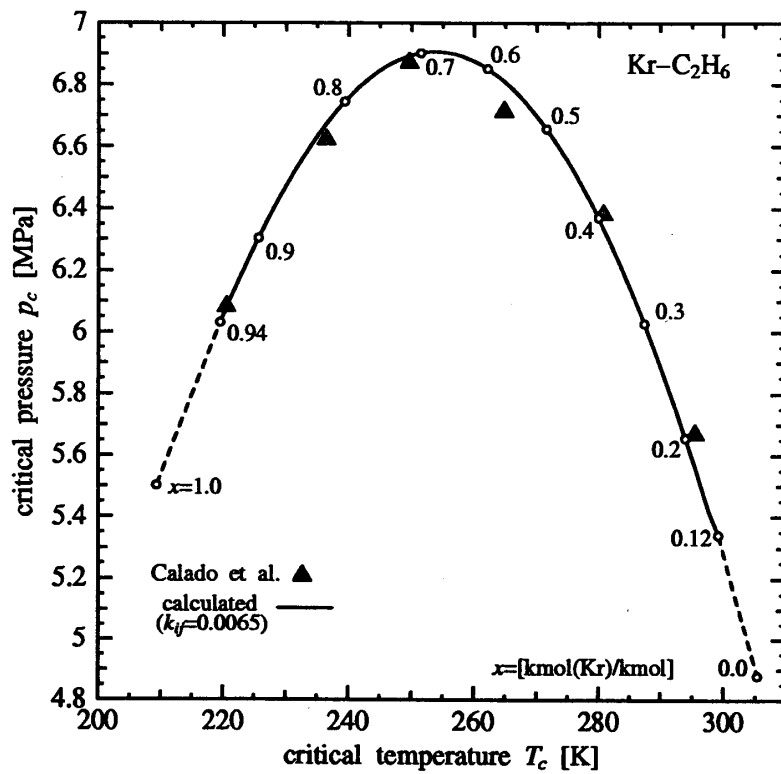


図6：クリプトン-エタン系における臨界温度と臨界圧力

良好に表現している。

図6は図3と同様の計算をこの系に対して行った結果である。この結果においても臨界点の計算値は測定値とよく一致している。

4. ま と め

Gibbsによって与えられた混合物の臨界点の条件式は自由エネルギーによって表現されているが、エネルギーの値は基準状態に依存するため数値計算上の不確定要因となる。本研究ではフガシティを用いてGibbsが与えた条件式と等価な式を導いた。自由エネルギーの代わりにフガシティを用いることで、計算上の不確定性を一切排除することができる。

本研究で導いた式に汎用状態式であるPR式を適用して実際に臨界物性の計算を行った。その結果、エタン-*n*-ヘプタン系およびクリプトン-エタン系の両方に対して、測定値と良好に一致する臨界温度および臨界圧力が得られた。

なお、本研究で作成した計算コードは、流体の熱物性プログラムパッケージPROPATH¹¹の一部として一般公開されている。

注

1. R. A. Heidmann and A. M. Khalil, The Calculation of Critical Points, *AICHE Journal*, 26, 5, pp.769-779, (1980).
2. M. L. Michelsen and R. A. Heidmann, Calculation of Critical Points from Cubic Two-Constant Equation of State, *AICHE journal*, 27, 3, pp.521-523. (1981).
3. J. W. Gibbs, Collected Works, 1, *Yale Univ. Press. New Haven, Conn.*, p.55, (1928).
4. G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Knowng equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197, (1972).
5. D. Peng and D. B. Robinson, A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15-1, pp. 59-64, (1976).
6. S. Angus and K. M. de Reuck, International Thermodynamic Table of the Fluid State-5 Methane, IUPAC, 5, (1976).
7. W. B. Kay, Liquid-Vapor Phase Equilibrium Relations in the Ethane-*n*-Heptane System, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 4, pp.459-465, (1938).
8. S. I. Sandler, Chemical and Engineering Thermodynamics Second Edition, *Wiley Series in Chemical Engineering*, p.319, (1989).
9. T. E. Daubert and R. P. Danner, Physical and Thermodynamics Properties of Pure Chemicals: Data Compilation. *Taylor & Francis*, (1989).
10. J. C. G. Calado, E. Chang, P. Clancy and W. B. Streett, Vapor-Liquid Equilibrium in the Krypton + Ethane System, *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 14, pp.3914-3919, (1987).
11. PROPATH グループ、流体の熱物性プログラムパッケージ PROPATH version 11.1、九州大学大型計算機センター、(1999)。