

# 3 次型状態式と過剰自由エネルギー型 混合則による高圧相平衡の推算

Prediction of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria Using Cubic Equation of State and Excess Free Energy Mixing Rule

栃 木 勝 己\*

Katsumi Tochigi

\* 日本大学理工学部物質応用化学科(〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8)  
tochigi.katsumi@nihon-u.ac.jp

本報は、グループ寄与法 ASOG による高圧気液平衡推算法を発展させるために、3 次型状態式および過剰自由エネルギー型混合則による筆者らの研究をレビューしたものである。

Key words : High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria, Cubic Equation of State, Excess Free Energy Mixing Rule, ASOG

## 1. はじめに

高圧下における相平衡計算に 3 次型状態式と過剰自由エネルギー型混合則を用いるモデルが広く使われている<sup>1)</sup>。筆者も 50 数年前に「グループ溶液モデルによる気液平衡の推算」で学位を取得した後、オタワ大学の Lu 先生の研究室で 1 年間勉強させていただいた。当時、Lu 研では修正 Redlich-Kwong 式や Scott 式を用いた高圧気液平衡計算の研究が行われていた。図書館で Huron-Vidal 混合則の論文<sup>2)</sup>を偶然見つけ、早速、Huron-Vidal 混合則中の活量係数をグループ寄与法 ASOG で推算する研究を発表することができた<sup>3)</sup>。その後、日本に帰ってからおよそ 15 年間、3 次型状態式 + ASOG による高圧気液平衡の推算を研究したので紹介したい。

## 2. 3 次型状態式

3 次型状態式としては、現在 SRK 式と

Peng-Robinson 式が広く使われているが、当時、Lu 研では、修正 Redlich-Kwong 式と Scott 式が研究されていた。圧縮係数の斥力項を表す第 1 項が剛体球流体を基準項とした Ree と Hoover の厳密な式にできるだけ合う式が望まれており、私たちは、van der Waals 式や Scott 式の斥力項を表す次式を提案した<sup>4,5)</sup>。

$$P = \frac{RT}{v} \frac{(1+my)}{\{1-(4-m)y\}} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (y=b/4) \quad (1)$$

ここで、 $m = 0$  とすると van der Waals 式、 $m = 2$  とすると Scott 式になる。

表 1 圧縮係数の斥力項  $z_{HS}$  の展開式

式	m	$z_{HS}$ の展開式
Ree and Hoover		$1+4y+10y^2+18.365y^3+28.24y^4$ +.....
van der Waals	0	$1+4y+16y^2+64y^3+256y^4$ +.....
Scott	2	$1+4y+8y^2+15y^3+32y^4+\dots\dots$
本研究	1.5	$1+4y+10y^2+25y^3+62.5y^4$ +.....

$m = 1.5$  とすると、式(1)は Ree と Hoover の式と 3 項目まで一致する特徴を有するモデルとなり、分離技術誌にも投稿した<sup>6)</sup>。

$$P = \frac{RT(1+0.325b)}{v(1-0.675b)} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (2)$$

純成分のパラメータは各々臨界温度、臨界圧力を用いて次式で与えられる。

$$a_{ii} = 0.45517a_iR^2T_{c,i}^2/P_{c,i} \quad (3)$$

$$a_i^{0.5} = 1 + m_i(1 - T_{r,i}^{0.5}) \quad (4)$$

$$m_i = 0.31618 + 1.44359\omega_i - 0.22605\omega_i^2 \quad (5)$$

### 3. 過剰自由エネルギー型混合則

#### 3.1 無限圧力型混合則(Huron-Vidal)

混合則に過剰自由エネルギーを最初に組み入れたのは次の Huron-Vidal 混合則(1979年)である。

$$a = b \left[ \sum x_i \frac{a_{ii}}{b_i} - \frac{RT^{1.5}}{\ln 3} \left( \frac{g_\infty^E}{RT} - \ln b + \sum x_i \ln b_i \right) \right] \quad (6)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (7)$$

オタワ大学では、この過剰自由エネルギー  $g_\infty^E$  を ASOG で表すモデルを研究した<sup>3)</sup>。その後、6 グループ  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  からなるグループ対パラメータを決定した<sup>7)</sup>。

#### 3.2 無限圧力型混合則(正則溶液+残余過剰自由エネルギー)

Huron-Vidal 混合則を用いて多くの系の気液平衡を推算し実測値と比較すると、通常の経験的混合則で  $k_{ij} = 0$  とした推算値よりも悪い系もあった。そこで、 $k_{ij} = 0$  とする正則溶液モデルを基準にする次の混合則を提案した<sup>8,9)</sup>。

$$a = \sum \sum x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{0.5} - \frac{b}{\ln 2} g_\infty^{E(Res)} \quad (8)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (9)$$

この混合則に ASOG を組み合わせた SRK グ

ループ寄与法を提案し、14 グループ  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  のグループ対パラメータを決定した<sup>10)</sup>。

当時、適用範囲を増やそうと考えていたが、常圧用活量係数式パラメータで高压気液平衡が推算できるとは思いつかず、そのことを突破したのが、ゼロ圧力型混合則である。

#### 3.3 ゼロ圧力型混合則

Michelsen が 1990 年にゼロ圧力型の次の修正 Huron-Vidal (MHV1) 混合則を提案した<sup>11)</sup>。

$$\frac{a}{bRT} = \sum x_i \frac{a_{ii}}{b_i RT} + \left\{ \frac{g_0^E}{RT} + \sum \ln \left( \frac{b}{b_i} \right) \right\} \quad (10)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (11)$$

筆者らも、MHV-1 混合則中の  $g_0^E$  を常圧用 ASOG パラメータから求め高压気液平衡を推算した<sup>12)</sup>。MHV2, PSRK などはこの流れであり、筆者らも MHV1-SRK-ASOG モデルによる二酸化炭素、メタンを含む系の高压気液平衡の推算を行っている<sup>13)</sup>。

#### 3.4 健全なゼロ圧力型混合則(PRASOG)

1990 年頃、過剰自由エネルギー型混合則に関してゼロ圧力型の MHV1, MHV2 と無限圧力型の Wong-Sandler 混合則の論争があった。

- ・ゼロ圧力型はビリアル係数の組成依存性を満足していない。
- ・無限圧力型は常圧の活量係数式パラメータで高压気液平衡を正確に表せない。

そこで、両方の条件を満足する熱力学的に健全な混合則を提案した<sup>14)</sup>。

$$\frac{a}{b} = \sum x_i \frac{a_{ii}}{b_i} + \frac{1}{q} \left\{ g_0^E + RT \sum x_i \ln \left( \frac{b}{b_i} \right) \right\} \quad (12)$$

$$b = \frac{\sum x_i (b_i - \frac{a_{ii}}{RT})}{1 - \sum x_i \frac{a_{ii}}{RT b_i} - \frac{1}{q} \left\{ \frac{g_0^E}{RT} + \sum x_i \ln \left( \frac{b}{b_i} \right) \right\}} \quad (13)$$

グループ寄与法として、Pen-Robinson 式を基礎にして、この健全な混合則と ASOG を組み合わせたモデル PRASOG を提案し、多くの

系の高圧気液平衡や固気平衡の推算を検討した<sup>15,16)</sup>。

#### 4. おわりに

過剰自由エネルギー型混合則と ASOG を組み合わせた高圧気液平衡推算モデルを提案してきた。常圧気液平衡パラメータで高圧気液平衡が推算できるとは思いつかず、また、PRASOG は数値解析が難しすぎたという反省点もあるが、研究に集中していた時代であった。

#### 参考文献

- 1) 栃木勝己ら：化学技術者のための実用熱力学演習，化学工業社 (2013)
- 2) M. Huron and J. Vidal: *Fluid Phase Equilibria*, **3**, 255 (1979)
- 3) K. Tochigi, K. Kojima, W. K. Chung and B. C.-Y. Lu: *Advances in Cryogenic Engineering*, **27**, 861-868 (1982)
- 4) 栃木勝己，栗原清文，高野正則，小島和夫：化学工学協会第 17 回秋季大会講演要旨集，SI-107，仙台 (1983)
- 5) K. Tochigi, S. Kurita and T. Matsumoto: *Fluid Phase Equilibria*, **158-160**, 313-320 (1999)
- 6) 栃木勝己，高野昌範，松田弘幸，栗原清文：分離技術，**47**，400-406 (2017)
- 7) K. Tochigi, K. Kurihara and K. Kojima: *J. Chem. Eng. Japan*, **18**，60-65 (1985)
- 8) K. Kurihara, K. Tochigi and K. Kojima: *J. Chem. Eng. Japan*, **20**，227-231 (1987)
- 9) K. Tochigi, K. Kurihara and K. Kojima: *Fluid Phase Equilibria*, **42**, 105-115 (1988)
- 10) K. Tochigi, K. Kurihara and K. Kojima: *Ind. Eng. Chem. Research*, **29**, 2142-2149 (1990)
- 11) M. L. Michelsen: *Fluid Phase Equilibria*, **60**, 213 (1990)
- 12) K. Tochigi, T. Iizumi, P. Kolar and K. Kojima: *Sekiyu Gakkaishi*, **36**, 398-401 (1993)
- 13) 栗原清文，加藤太志，松田弘幸，栃木勝己：熟物性，**29**，166-172 (2015)
- 14) K. Tochigi, P. Kolar, T. Iizumi and K. Kojima: *Fluid Phase Equilibria*, **96**, 215-221 (1994)
- 15) K. Tochigi, T. Iizumi, H. Sekikawa, K. Kurihara and K. Kojima: *Ind. Eng. Chem. Research*, **37**, 3731-3740 (1998)
- 16) K. Tochigi, K. Kurihara, T. Satou and K. Kojima: *J. Supercritical Fluids*, **13**, 61067 (1998)

## Prediction of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria Using Cubic Equation of State and Excess Free Energy Mixing Rule

Katsumi Tochigi\*

\* Department of Materials and Applied Chemistry, Nihon University, 1-8 Surugadai, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308, Japan

This paper deals with the review of our research works that have made use of cubic equation of state and excess free energy mixing rule in order to develop the predictive method of high-pressure VLE using ASOG group contribution method.