

# 対応状態原理に基づく熱力学物性の推算(その3)

## — 無極性混合物物性の推算 —

西海英雄\*

Hideo Nishiumi

前稿(その1, その2)で無極性物質では臨界値と Pitzer の偏心係数  $\omega$  の値, 極性物質ではさらに第2 ビリアル係数と蒸気圧データから定められる極性パラメータがわかれば状態方程式を用いて純物質物性が推算できることを示した. 本稿(その3)では, 臨界体積比から求められる異種分子間相互パラメータを用いると無極性混合物の物性を推算できることを示す.

### 6. 混合則の理論的背景と状態方程式への適用<sup>1)</sup>

#### 6.1 異種分子間相互パラメータ $m_{12}$

London は, 無極性分子の  $H_2$  がなぜ2分子原子となるかを量子力学から明らかにした(1930)<sup>14)</sup>. それは, 瞬間的に見ると核の  $H^+$  と電子とから成る双極子が生じてお互いに誘起力を及ぼし合い, 無極性分子間にも引力が働くため,  $H_2$  分子が形成される. これを無極性物質の相互作用に拡張し, 分散力 dispersion force,  $\phi_{12}$  と呼び, 次式で表わされる.

$$\phi_{12} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (31)$$

ここで  $r$ : 分子間距離,  $I$ : イオン化ポテンシャル(外殻電子を引きはがすに必要なエネルギー),  $\alpha$ : 分極率 polarizability. 同種分子では, 上式で  $1=2$  とおいて,  $\phi_{11}$ ,  $\phi_{22}$  を得る. 一方, 無極性異種分子間 L-J ポテンシャルは次式で記される

$$\phi_{12} = 4\varepsilon_{12} \left[ \left( \frac{\sigma_{12}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{12}}{r} \right)^6 \right] \quad (32)$$

(31)式を(32)式の引力部分(6乗部分)と等置すると, 次式を得る.

$$\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2 = 4\varepsilon_{12} \sigma_{12}^6 \quad (33)$$

同種分子では

$$\frac{3}{4} I_1 \alpha_1^2 = 4\varepsilon_1 \sigma_1^6 \quad (34)$$

これから  $\alpha_1$  を求め(33)式に代入して  $\alpha_1$  を消去する. 同様に  $\alpha_2$  を消去すると

$$\varepsilon_{12} = \left( \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{(I_1 + I_2)/2} \right) \frac{\sigma_1^3 \sigma_2^3}{\sigma_{12}^6} \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad (35)$$

を得る.  $\varepsilon_{12}$  は異種分子間の引力深さで, 異種分子間引力に関係している. 右辺の  $I$  を含む項は, 幾何平均と算術平均の比でほぼ1である. 例えば  $I_1=2$ ,  $I_2=8$  と極端な値を与えても, 幾何平均と算術平均の比は0.8で, 通常ではほぼ1として扱えることがわかる. したがって, 近似的に

$$\varepsilon_{12} = \frac{\sigma_1^3 \sigma_2^3}{\sigma_{12}^6} \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad (36)$$

異種分子間斥力は, 剛体球のそれと同じと考えられるので, 次式が成り立つと考えられる.

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (37)$$

上式を(36)式に代入すると, 純物質の物性  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  だけから異種分子間パラメータ  $\varepsilon_{12}$  得られることがわかる.

さらに,  $\varepsilon = k_T T_c$ ,  $\sigma^3 = k_V V_c$  ( $k_T$ ,  $k_V$ : 物質によ

\* 分離工学会技術専門委員会 法政大学名誉教授  
dr.n@nishilab.jp

らない不偏変数)によりミクロ変数をマクロ変数に変換すると<sup>1)</sup>次式を得る。

$$V_{c12} = \left( \frac{V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (38)$$

$$T_{c12} = m_{12} \sqrt{T_{c1} T_{c2}} \quad (39)$$

ここで

$$m_{12} = 64 \left\{ \left( \frac{V_{c2}}{V_{c1}} \right)^{1/6} + \left( \frac{V_{c1}}{V_{c2}} \right)^{-1/6} \right\}^{-6} \quad (40)$$

同種 ( $V_{c1}/V_{c2}=1$ ) で  $m_{12}=1$  となり,  $m_{12}$  軸(縦軸)対称であることがわかる。上式は Hudson-McCoubrey により導かれた<sup>15)</sup>。しかし, (40)式による計算値は, 物性データを再現する値としては不適当であったため用いられなかった。一方, (39)式で定義される異種分子間相互パラメータ  $m_{12}$  は広く用いられ, 特に高圧二成分気液平衡データをよく表すための調整パラメータとして扱われている。

## 6. 2 対応状態原理の交差物質への適用

では, (39)式の  $m_{12}$  を混合物物性の計算にどう適用したらいいであろうか? その基礎理論としてビリアル展開がある。これは圧縮係数  $Z (=PV/RT)$  を密度  $\rho$  で無限級数展開したものである。

$$Z = \frac{P}{\rho RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots \quad (41)$$

あるいは  $\rho = 1/V$  より

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (42)$$

$B$  は第二ビリアル係数と呼ばれ, 二体分子間の相互作用に関係する量であり, 純物質では温度のみの関数である。同様に  $C, D \dots$  はそれぞれ第三ビリアル係数, 第四ビリアル係数... と呼ばれ, 三分子間, 四分子間... の相互作用に関係する量で, 温度のみの関数である。このような相互作用を加え合わせると気体から液体まで表すことができるというイメージがビリアル展開である。

一方, (20)式から 15 定数一般化 BWR 状態方程式の第二ビリアル係数  $B$  は, 対臨界温度  $T_c (=T/T_c)$  を用いると次の無次元式で表すことができる。

$$\frac{B}{V_c} = B_0^* - \frac{A_0^*}{T_r} - \frac{C_0^*}{T_r^3} + \frac{D_0^*}{T_r^4} - \frac{E_0^*}{T_r^5} \quad (43)$$

ここで,  $V_c$  は臨界容積 [ $\text{m}^3/\text{mol}$ ], \* のついた量は偏心係数  $\omega$  の無次元関数で, 例えば,

$$B_0^* = 0.443690 + 0.115449\omega \quad (44)$$

などと表される。ほかの定数も (21)式から求められる。こうして純物質の第二ビリアル係数  $B$  は対応状態原理から求められる。

混合物の第二ビリアル係数  $B_{\text{mix}}$  は, 統計力学より,  $N$  成分系混合物に対し次式で表される。

$$B_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j B_{ij} \quad (45)$$

例えば, 二成分系 ( $N=2$ ) では, 次式となる,

$$B_{\text{mix}} = x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22} \quad (46)$$

ここで,  $B_{11}, B_{22}$  は純物質の第二ビリアル係数で, (43)式から求められる。 $B_{12}$  は, 交叉第二ビリアル係数 cross second virial coefficient と呼ばれ, 異種分子間相互作用を表し,  $B_{12} = B_{21}$  と考えられ, 温度関数である。交差物質に (43)式が成り立つと仮定すると,

$$\frac{B_{12}}{V_{c12}} = B_0^* - \frac{A_0^*}{T/T_{c12}} - \frac{C_0^*}{(T/T_{c12})^3} + \frac{D_0^*}{(T/T_{c12})^4} - \frac{E_0^*}{(T/T_{c12})^5} \quad (47)$$

$V_{c12}, T_{c12}$  の計算には, (38)式, (39)式を適用する。 $\omega$  はあまり計算結果に影響を与えないので

$$\omega_{12} = (\omega_1 + \omega_2) / 2 \quad (48)$$

と仮定すると (44)式で  $\omega$  の代わりに  $\omega_{12}$  を代入して (47)式の  $A_0^*$  を得ることができる。他の定数も同様に計算できる。

これより (39)式に示す  $m_{12}$  を与えると  $B_{12}$  の値が求められる。図11は  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$  系の  $B_{12}$  の実験値<sup>16)</sup> と (47)式の計算値を比較した図である。破線は  $m_{12} = 1.1$  に対して, 実線は 0.944 であるが後者は次節で示す推算値により計算したもので良好に実験値を推算していることが分かる。 $m_{12}$  は異種分子間引力に比例するパラメータなので値を増加させると引力は増加し,  $B_{12}$  の値は減少する。

## 6. 3 対応状態原理の混合物への適用—混合則—

### 6. 3. 1 BWR 状態式への適用

2 種類から成る混合物に対しては (39)式に示し

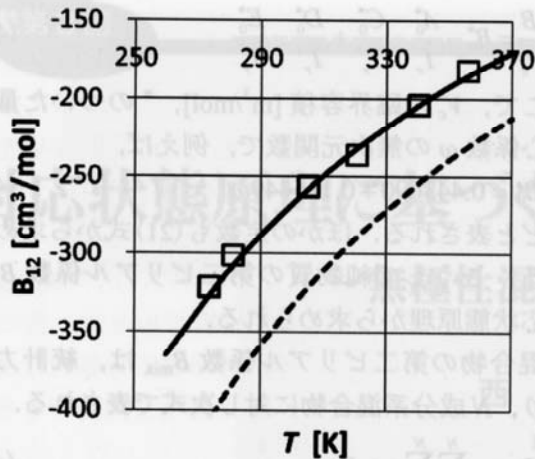


図11 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>系のB<sub>12</sub>. □: Marshら<sup>16)</sup>, 実線: (47)式で m<sub>12</sub>=0.944, 破線: m<sub>12</sub>=1.1

た異種分子間相互作用パラメータ m<sub>12</sub> を第二ビリアル係数部分に導入することが有効であることが示された。では、3成分系以上を含む混合物の物性推算を行うにはどうしたらいいであろうか。

混合物の第三ビリアル係数 C<sub>mix</sub> は、統計力学より、N成分系混合物に対し次式で表される。

$$C_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N x_i x_j x_k C_{ijk} \quad (49)$$

したがって、3成分系では C<sub>123</sub> なる3成分の異種間相互作用の見積もりが必要となる。同様に第四ビリアル係数では4成分間相互作用の見積もりが必要となる。一部ではそのような研究も散見されるが、「多成分系であっても2成分間の相互作用を見積もれば物性を計算できる」というのが長い間の状態方程式による物性計算研究の結果であり、それが状態方程式が混合物物性の計算を可能にした理由でもある。

(20)式のBWR状態方程式の A<sub>0</sub>~E<sub>0</sub> は第二ビリアル係数項で、(45)式に代入すると、混合物に対して

$$A_0 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j A_{0ij} \quad (50)$$

などと書くことができる。ここで、(21)式より

$$A_{0ij} = (1.28438 - 0.920731\omega_{ij})RT_{cij}V_{cij} \quad (51)$$

などと書かれる。交差物質にも対応状態原理を適用すると同様に B<sub>oji</sub>, C<sub>oji</sub>, D<sub>oji</sub>, E<sub>oji</sub> も V<sub>cij</sub>, T<sub>cij</sub>, ω<sub>ij</sub> の関数(38), (39), (48)式として表される。それらは m<sub>12</sub> を除き、純物質の基本物性から求め

ることができる。

その他の第三ビリアル係数以上の定数は、以下のような純物質の値を用いた経験的な混合則が用いられる。例えば混合物の c は次のように表される。

$$c = \left[ \sum_{i=1}^N (x_i c_i)^{1/3} \right]^3 \quad (52)$$

これでBWR一般化状態式を混合物に適用する混合則が整った。ここでは、異種分子間相互作用パラメータ m<sub>12</sub> は実験データを良好に表現するためのパラメータ(39)式であると、一応考えておく。

### 6. 3. 2 van der Waals 型状態式(Peng-Robinson 状態式)への適用

一方、van der Waals 式[(7)式]をビリアル展開すると、第二ビリアル係数 B は

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (53)$$

と導かれる<sup>1)</sup>。これを混合物の第二ビリアル係数(45)式に適用すると、混合物の van der Waals 定数、

$$b_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad (54)$$

$$a_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (55)$$

を得る。

剛体球モデルから次式

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (56)$$

を仮定し、(54)に代入すると次式が得られる。

$$b_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (57)$$

一方、引力項は(36)式のイメージから

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (58)$$

を得、これを(54)に代入して a<sub>mix</sub> を求めることができる。

ここで注意しなくてはならないことがある。BWR 状態式では、ε = k<sub>T</sub>T<sub>c</sub> なる関係を用いて(39)式を導いたが、Peng-Robinson 式のような van der Waals 型状態式で果たして ε ∝ a なる関係があるかどうかは筆者は知らない。多分に感覚的である

ように思われる。ただし、2定数の混合則は魅力的であるし、実際有効であったので、経験的狀態式としてはシミュレータなどに最も広く用いられている。

また、BWR 状態式での  $m_{12}$  は、Peng-Robinson 状態式では  $(1-\delta_{12})$  と記されている。 $m_{12}$  の値は 1 に近いことが多い(というより多かった)ので  $\delta_{12}$  は 1 からの偏倚を表したのであろう。ただし、導出を見て分かる通り特に理由はなく、偏倚を少なく見せるという実用上の利点から用いられていると考えられる。

### 7. 無極性物質からなる系の $m_{12}$ の推算

さて、 $m_{12}$  は(39)式で定義されるとして、実際は実験データを良好に表すためのパラメータとして扱われている。さらに、Hudson-McCoubrey は  $m_{12}$  は(40)式で表される  $V_{c2}/V_{c1}$  の関数として示し<sup>15)</sup>、Huff-Reed は交差第二ビリアル係数がその傾向にあることを示した<sup>17)</sup>。しかし、残念ながら、この関係を気液平衡に当てはめてもほとんど正しい計算結果を与えない<sup>1)</sup>。

筆者は異種分子間相互作用パラメータ  $m_{12}$  が臨界体積比  $V_{c2}/V_{c1}$  の関数として表すことはできるのではないかと考えた。 $m_{12}$  に敏感な物性は気液平衡なので、気液平衡を良好に表す  $m_{12}$  のグループ化に注目した。その結果、**G2** のグループ相関式を得た(1977)<sup>18)</sup>。本稿で無極性物質と分類しているが、これは  $\text{CO}_2$  のような四重極物質とか、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  のような弱極性物質を含んでいる(包括して normal fluid という呼び名もある)。計算上、大切なことは  $m_{12}$  が系に特有な定数であるという

点である。次稿で示す極性物質などは  $m_{12}$  が温度関数あるいは、さらに組成関数と複雑な関数として表されることに対して、 $m_{12}$  が定数で表される系のグループを大雑把に無極性物質グループと本稿では呼んでいる。近年、推算のためにさらにシンプルに表せないかと模索した。わかったことは、炭化水素の代表と考えていた  $\text{CH}_4$  が実は異端児だということである。その結果、4種類のグループ(Family)として分類できることを見出した<sup>19)</sup>。無極性分子から成る系の  $m_{12}$  の相関表を表3に示す。芳香族炭化水素は極性を持つ場合があり、 $m_{12}$  が温度依存性を持つ系は除外されている。各ファミリーの概形を臨界体積比の関数として表し、**図12**に示す。各ファミリーとも単調減少であり大雑把には Hudson-McCoubrey の(40)式の挙動をし

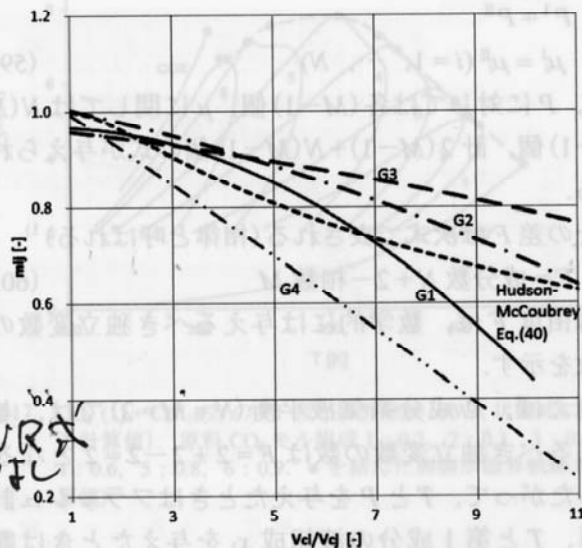


図12 無極性分子から成る系の  $m_{12}$  (G1~G4 ファミリー: 表3参照) (BWR 氏)

表3 無極性分子から成る系の  $m_{12}$  ファミリー (G1~G4) (BWR 氏)

	$\text{CH}_4$	alkane ( $n \geq 2$ ) cycloalkane, alkene	$\text{H}_2\text{S}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{N}_2$ , $\text{CO}$	aromatic hydrocarbon
$\text{CH}_4$	1	G1	G3	G4	$T^*$
alkane ( $n \geq 2$ ) cycloalkane, alkene		G2	G3	G4	G1
$\text{H}_2\text{S}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_2$			G3	-	G1
$\text{N}_2$ , $\text{CO}$				G4	$T^*$
aromatic hydrocarbon					G1

$T^*$ : 温度依存性

ていることが示されている。似たような大きさの物質から成る系(臨界体積比  $V_{c2}/V_{c1} \leq 2$ )では  $m_{12}$  の値はほぼ(40)式で推算でき、混合物の高圧気液平衡を推算できることがわかる。

### 8. 混合物の物性推算法<sup>1)</sup>

詳しくは、拙著<sup>1)</sup>を参照していただくとして、本稿では相平衡計算法の枠組みについて概略を述べる。 $N$ 成分から成る混合物が、 $M$ 相平衡にあるとき、各相で知りたいのは温度  $T$ 、圧力  $P$ 、それに  $(N-1)$ 個のモル分率計  $(N+1)$ 個である。したがって、未知数は  $M(N+1)$ 個である。一方、与えられた式は各相における温度、圧力が同じ、各相各成分の化学ポテンシャルが等しいことなので、異なる相を I, II で表すと

$$\begin{aligned} T^I &= T^{II} \\ P^I &= P^{II} \\ \mu_i^I &= \mu_i^{II} \quad (i=1, \dots, N) \end{aligned} \quad (59)$$

$T, P$  に対しては各  $(M-1)$ 個、 $\mu$  に関しては  $N(M-1)$ 個、計  $2(M-1)+N(M-1)$ 個の式が与えられる。

その差  $F$  は次式で表される(相律と呼ばれる)<sup>1)</sup>。

$$F = \text{成分数 } N + 2 - \text{相数 } M \quad (60)$$

自由度  $F$  は、数学的には与えるべき独立変数の数を示す。

例えば、2成分系気液平衡( $N=M=2$ )では、与えるべき独立変数の数は  $F=2+2-2=2$ となる。したがって、 $T$ と $P$ を与えたときはフラッシュ計算、 $T$ と第1成分の液組成  $x_1$  を与えたときは露点・沸点計算となる。解くべき式はケミカルポテンシャルが相等しいという(59)第3式であるが、下式よりフガシチーと等価なので

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (61)$$

フガシチーで書くと

$$\begin{aligned} f_1^I &= f_1^{II} \\ f_2^I &= f_2^{II} \end{aligned} \quad (62)$$

フガシチーは状態方程式が与えられると計算できる。もちろん混合物の場合は異種分子間相互作用パラメータ  $m_{ij}$  を含む。フラッシュ計算では、 $T$ と $P$ を与えこの非線形連立方程式を解くと、気液平衡の液相組成  $x_1$ 、気相組成  $y_1$  が得られる。非線形連立方程式を解くには Newton-Raphson 法などを用いて解くが、初期値の与え方によっては

時に収束しないときもあり、時に困難なこともある。これが本計算法の主たる難点である。

さらに実際上必要な原料組成、気液比なども加えて計算することも多い。

### 9. 無極性物質からなる相平衡の推算結果

これ以降の計算および実験値との比較計算はすべて「計算熱力学」<sup>1)</sup>の添付プログラム、状態式はBWR式を用いた。本稿では相平衡に関する推算値と必要に応じ実験値との比較を示した。エンタルピーなどほかの混合物物性も計算できるが紙面の制約の都合でそれらは次稿で掲載する予定である。

図13は  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  系の  $P_x$  図(圧力  $P$ -モル分率  $x$ )である。 $m_{ij} = 0.955$ (相関値、図12のG1)使用。推算値と実験値との一致性は良好である。この温度域では軽質成分の  $\text{CH}_4$  は臨界温度を超えるので図の右端には曲線は着かない。

$\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$  系の気液平衡に関する図3枚を以下に示す。 $m_{ij} = 0.941$ (相関値、図12のG3)使用。図のB, D点是对应している。図14は  $P_x$  図、図15は  $PV$  図、図16は  $PT$  図である。推算値と実験値とは良好に一致することが分かる。図15には純物質では自由度=1なのである温度に対して定まらうた蒸気圧を与えるが、自由度=2の2成分系では異なる圧力を与えることが示されていることに注目してほしい。図16の露点・沸点曲線では、

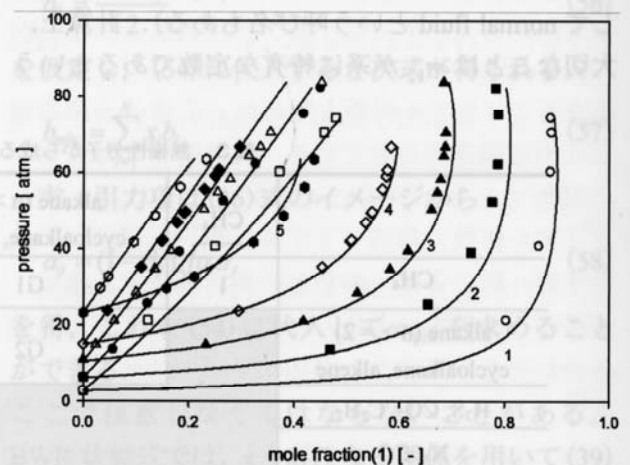


図13  $\text{CH}_4(1) + \text{C}_3\text{H}_8(2)$  系の気液平衡: BWR式による推算値との比較<sup>2)</sup>。温度 1:  $-15^\circ\text{C}$ , 2:  $10^\circ\text{C}$ , 3:  $30^\circ\text{C}$ , 4:  $45^\circ\text{C}$ , 5:  $65^\circ\text{C}$ 。横軸は第1成分(ここでは  $\text{CH}_4$ )のモル分率を示す

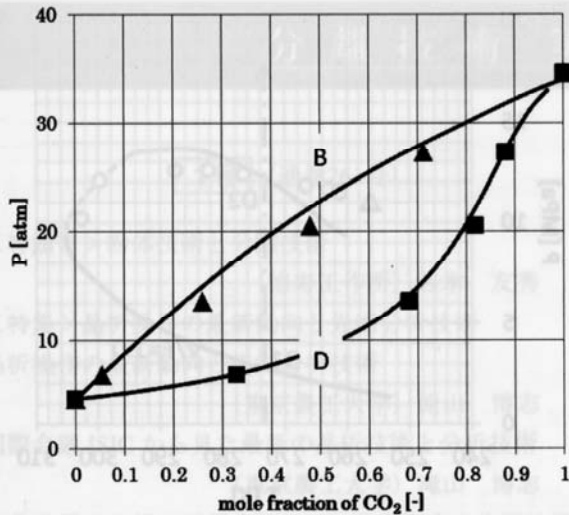


図14 CO<sub>2</sub>(1)+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(2)系の0°CにおけるPx図. B, Dはモル分率=0.5を示す. データはReamerら<sup>20)</sup>

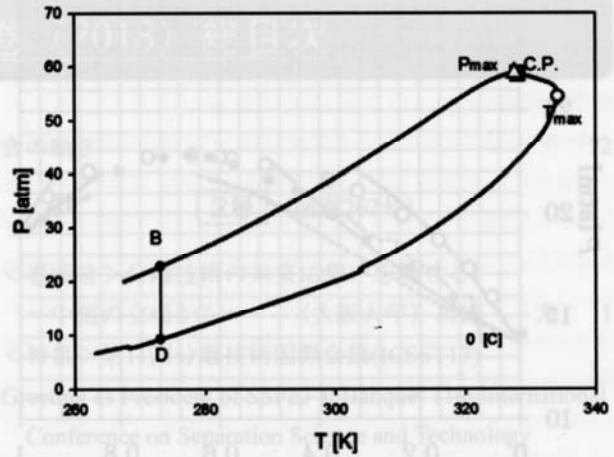


図16 CO<sub>2</sub>(1)+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(2)系, Z<sub>CO2</sub>(原料組成) = 0.5におけるPT図(実線). 露点(下曲線D), 沸点(上曲線B), C.P.は臨界点

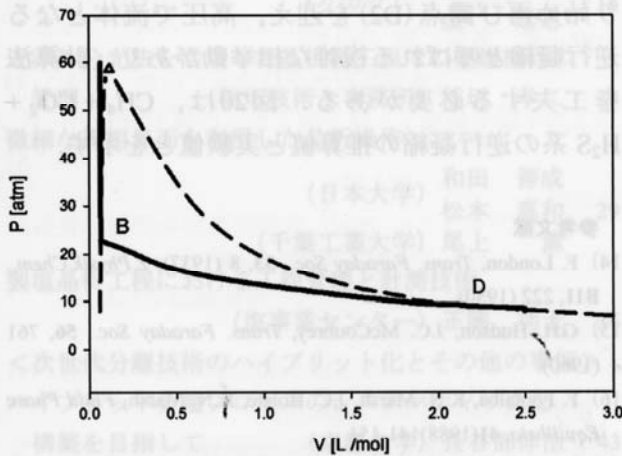


図15 CO<sub>2</sub>(1)+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(2)系の0°C, Z<sub>CO2</sub>=0.5におけるPV図. 破線は露点(D)・沸点(B)曲線. △は臨界点

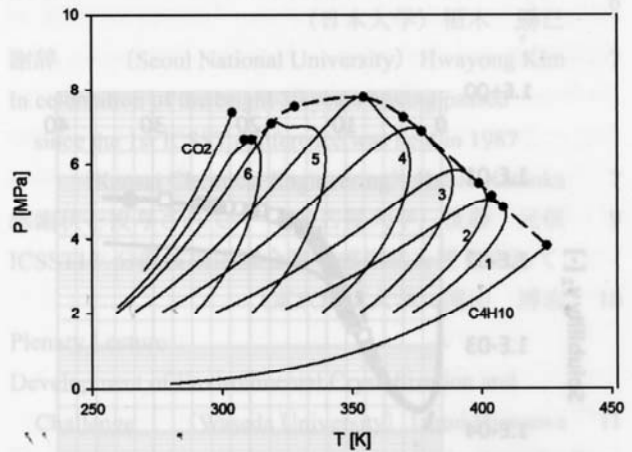


図17 CO<sub>2</sub>(1)+C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>(2)のPT図と臨界軌跡(BWR状態式による計算値). 原料CO<sub>2</sub>モル組成1:0.2, 2:0.3, 3:0.45, 4:0.6, 5:0.8, 6:0.9. ●を結んだ曲線が臨界軌跡(計算値)

臨界点ばかりでなく臨界点,  $P_{max}$ ,  $T_{max}$  も計算されている。

図17は, CO<sub>2</sub>+C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>系のPT図を示す.  $m_{ij}$  = 0.933(相関値. 図12のG3). 原料組成を変えていったときの様子が示されている. 同時に臨界軌跡の計算結果も示されている. 純CO<sub>2</sub>に近い領域での異常な様子は検討を要するかもしれない。

気液平衡で気・液組成が同じになる現象を共沸 azeotrope と呼ぶが, 共沸点では混合物を蒸留で分離することはできない. そのため, 共沸系の多数の研究がなされている. 図18にCO<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>系の共沸系の計算結果を示す. 状態式による共沸系の気液平衡の推算は苦手である. 共沸点に近づくに従い, 気・液組成が同じとなるため, 収束には

大変長い時間がかかり, 実用的でない. さらに, 異種分子間相互作用パラメータ  $m_{ij}$  の値の変動に敏感な挙動をする. 図18の場合, 破線で示された相関値( $m_{ij}$  = 0.949)による結果は良くない. 一致性を良くする最適な  $m_{ij}$  の値は0.930であった. 共沸では溶液論による活量係数からの扱いが有力である. 拙著<sup>1)</sup>には, 溶液論(活量係数)による方法も記されている。

超臨界抽出では, 超臨界流体(例えばCO<sub>2</sub>)と固体(例えばナフタレン)の相平衡を計算する必要がある. 超臨界流体は固体に溶けないとすると, 固体での純物質のフガシチーと流体側のそれとを等置した1つの方程式を満足する溶解度  $y_2$  を求める問題となる. 結果の一例を図19に示す. 90度

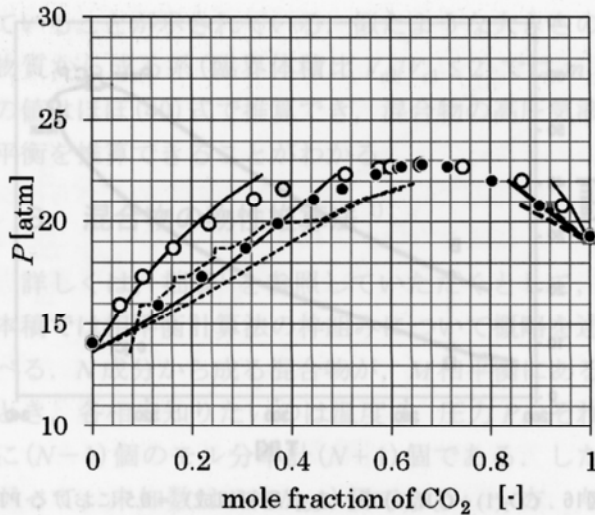


図18 -20.6°Cにおける共沸  $\text{CO}_2(1) + \text{C}_2\text{H}_6(2)$  系の挙動. データ Nagahana ら<sup>22)</sup>. BWR 式による相関値 ( $m_{ij} = 0.949$ ) は破線, 最適値 ( $m_{ij} = 0.930$ ) は実線で示した

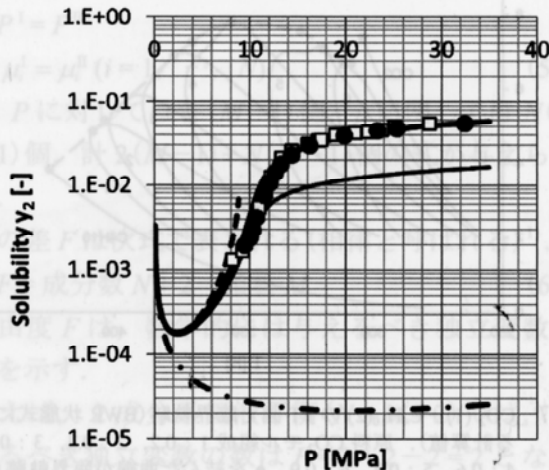


図19 BWR 状態式による 328.15 K におけるナフタレンの超臨界  $\text{CO}_2$  に対する溶解度. 実験データ ●: Tsekhanskaya<sup>23)</sup>; □: McHugh<sup>24)</sup>; 実線: BWR 状態式 (太実線: 最適値  $m_{ij} = 0.887$ , 細実線: 相関値  $m_{ij} = 0.867$ ); 破線: 第二ビリアル係数まで; 一点鎖線 (理想気体)

回転すると  $P_x$  図の気相側の図であることが分かる.

一般に圧力を上げていくと, 気体→(露点)気液平衡(沸点)→液と液割合が大きくなる. ところが, 臨界点( $\Delta$ )より高温側では露点に達し(D1: 図20)液割合が増えていくが, やがて気相割合が減

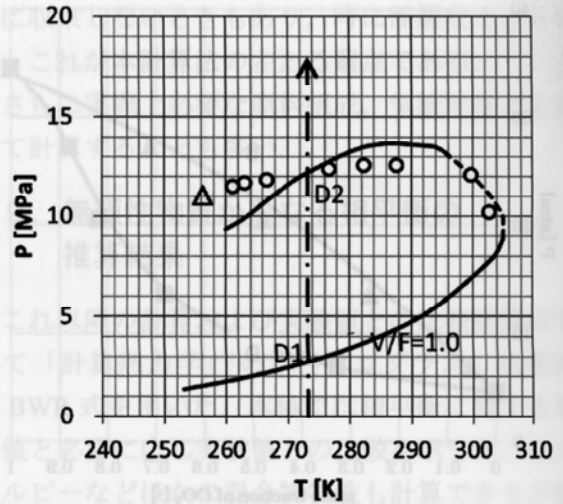


図20  $\text{CH}_4(1) + \text{CO}_2(2) + \text{H}_2\text{S}(3)$  系の逆行凝縮. 実線は BWR 式による計算値.  $\Delta$  は臨界点,  $\circ$  は露点実験値<sup>25)</sup>. 原料モル分率  $Z_1 = 0.4988$ ,  $Z_2 = 0.0987$

り始め再び露点(D2)を迎え, 高压で流体となる逆行凝縮と呼ばれる複雑な相挙動があり, 計算法を工夫する必要がある. 図20は,  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$  系の逆行凝縮の推算値と実験値とを示す.

#### 参考文献

- 14) F. London, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 8 (1937); *Z. Physik. Chem.*, **B11**, 222 (1930)
- 15) G.H. Hudson, J.C. McCoubrey, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 761 (1960)
- 16) F. Fontalba, K.N. Marsh, J.C. Holste, K.N. Marsh, *Fluid Phase Equilibria*, **41**(1988)141-151
- 17) J.A. Huff, T.M. Reed, *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 306 (1963)
- 18) H. Nishiumi, S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan*, Correlation of the Binary Interaction Parameter of the Modified Generalized BWR Equation of State, **10**, 176-180 (1977)
- 19) H. Nishiumi, 未発表. 発表予定
- 20) C.F. Weinaug, D.L. Katz, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 239 (1943)
- 21) H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2525 (1951)
- 22) K. Nagahama, M. Hirata, *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 323 (1974)
- 23) Y.V. Tsekhanskaya, M.B. Iomtev, E.V. Mushkina, *Russ. J. Phys. Chem.*, **38**, 1173 (1964)
- 24) M. McHugh, M.E. Paulaitis, *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 326-329 (1980)
- 25) H.J. Ng, D.B. Robinson, A.D. Leu, *Fluid Phase Equilibria*, **19**, 273-286 (1985)