

対応状態原理に基づく熱力学物性の推算(その5)

—CO₂のイオン液体溶解度の推算—

西海 英雄*

Hideo Nishiumi

前稿(その1, 2)で無極性物質では臨界値とPitzerの偏心係数 ω 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分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が分かった。前稿(その3, 4)では, 調整パラメータとして異種分子間相互パラメータ m_{ij} を導入することにより混合物物性が表され, 無極性物質(弱極性物質を含む)から成る混合物では, 臨界体積比が分かると無極性混合物の気液平衡等諸物性を推算できることが示された。一方, 極性物質を含む系ではより感度が高くなるため, m_{ij} は複雑な温度, 組成関数となる。現在のところ, 一般的な推算法は存在しないが, いくつかの実験データがあれば m_{ij} の相関はできる。唯一, 例外は水素-無極性物質系の m_{ij} で, ペア成分の, T_c, V_c それに温度 T を与えると m_{ij} が推算できることを示した。

近年イオン液体のガス吸収特性が注目されている³⁹⁾。本稿ではイオン液体のような複雑な構造を持つ極性物質を含む系の混合物物性を計算, あるいは推算するための方法を示す。なお, 以下の物性計算はすでに述べたBWR状態式を用いて行った。

12. 複雑な構造を持つ物質の臨界値と偏心係数の推算

12.1 Joback法

対応状態原理に基づく物性計算には純物質の臨界値, さらには偏心係数が必要となる。これら

のデータが収録されている書物としては, “The Properties of Gases and Liquids”が有名である^{その2~9)}。本書には約400物質のデータが収録されているが, その大部分は炭化水素系物質である。イオン液体のような複雑な構造の物質の値は無い。

推算法としてはグループ寄与法があり, シンプルなためLydersen-Jobackの方法⁴⁰⁾(以後単にJoback法として記す)を本稿では採用した。Joback法は, 例えば, グループ-CH₃(鎖状)に対しては, T_c に0.0141[K], P_c 23.58[K]等々の寄与分を割り振り, 同様に41のグループに寄与分の値を与えた表である。これらの寄与分に個数を掛け, 加えた値を例えば $\Sigma\Delta_T$ などとする, 臨界値は以下の式から求められる^{その2~9)}。

$$T_c[\text{K}] = T_b [0.584 + 0.965 \Sigma\Delta_T - (\Sigma\Delta_T)^2]^{-1} \quad (68)$$

$$T_b[\text{K}] = 198 + \Sigma\Delta_b \quad (69)$$

$$P_c[\text{MPa}] = 0.1 \times (0.113 + 0.0032n_A - \Sigma\Delta_p)^{-2} \quad (70)$$

$$V_c[\text{cm}^3/\text{mol}] = 17.5 + \Sigma\Delta_v \quad (71)$$

上記の約400物質の臨界値とJoback法の値を比較し, 結果を表4に示す。この程度の誤差が物性推算に与える影響は許容範囲であることは前稿(その1, 2)を見ていただければ理解できるであろう。

表4 Joback法の推算精度

| 臨界値 | 平均絶対誤差 [%] |
|-----------------------------|------------|
| $T_c(T_b : \text{実験値})$ | 1.7 |
| $T_c(T_b : \text{Joback法})$ | 5.9 |
| P_c | 6.1 |
| V_c | 8 |

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

12. 2 Joback 法の複雑な物質への拡張

しかし、分子が大きくなるにつれて Joback 法による推算は困難になることが表 5 から理解されるであろう。この原因は (68), (69) 式に示されるように T_c が沸点 T_b に比例することに一因がある。そこで、(68) 式を次のように変形すると、

$$\frac{T_b}{T_c} = 0.584 + 0.965 \Sigma \Delta_T - (\Sigma \Delta_T)^2 \quad (72)$$

先述の約 400 の物質について Joback 法の Δ_T を求め、 T_b/T_c に対してプロットしたのが図 41 である。アルコールを除いてはすべての物質とも同じ曲線に乗り、同じ関数で相関されることが分かる。この曲線を (68) 式で相関したわけだが上に凸の 2 次関数で相関したため $\Sigma \Delta_T = 0.5$ 付近に最大値を持ち、 $\Sigma \Delta_T$ の大きな領域、すなわち、大きな分子では (72) 式の右辺は小さな値となる。(72) 式から分かるように分子量が大きくなると、左辺の分子の T_b は大きくなり、分母の (72) 式の右辺は小さ

表 5 Joback 法による T_c の推算

| 物質 | 分子量 | Joback 法による T_c 推算値[K] |
|------------|------|--------------------------|
| tetraglyme | 222 | 708 |
| oleic acid | 283 | 942 |
| triolein | 885 | 4019 |
| PAG-1 | 1082 | 8541 |

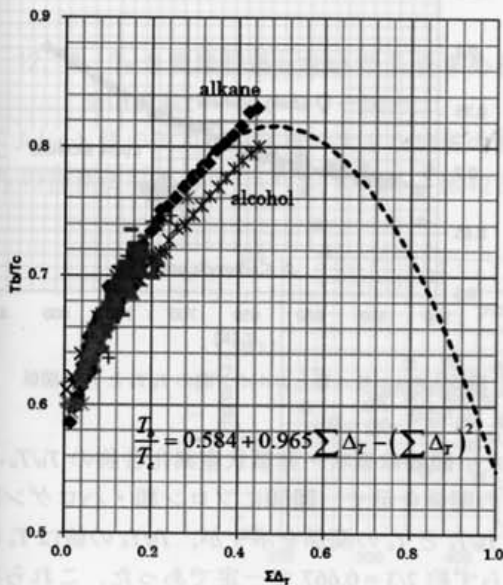


図 41 Joback 法の $\Sigma \Delta_T$ と T_b/T_c の関係

な値となる、したがって T_c の値は実用性を失った大きな値となる。そこで筆者は、

(1) 高級アルコールでは OH の影響は無視できる。これにより図のプロットは一本の曲線で表される。

(2) T_b/T_c の最大値は 1 を超えることは無い。

(3) $\Sigma \Delta_T$ の値が増加すると、単調に T_b/T_c の値も増加し、高々 1 に近づく。

そう考えて相関したのが図 42 であり、相関式は

$$\frac{T_b}{T_c} = -\frac{1}{(1.3 + \Sigma \Delta_T)^4} + 0.93 \quad (73)$$

となった。本式に従うと巨大分子では、 T_b/T_c の値は 0.93 となる。

約 400 の物質の実験値の T_b/T_c と T_c の関係を示したのが図 43 である。ざっと見ると相関性がなさそうであるが、ファミリー(グループ)ごとに見ると相関性が見られることが分かる。

詳しく見ることにする。図 44 は炭化水素の関係である。鎖状炭化水素は同じ相関で表される。シクロアルカンは別相関となる。エーテルも鎖状炭化水素の曲線に乗る。図 45 はアルコール類とカルボン酸の関係である。ここでも鎖状アルコールと環状アルコールは別相関となる。カルボン酸は直鎖アルコールの曲線に乗る。図 46 は非鎖状化合物のシクロアルカン、シクロアルコール・多環芳香族炭化水素の環状化合物と非鎖状窒素化合物の T_b/T_c と T_c の関係は共通の直線で表されることが示される。図 47 はエステルとケトンの T_b/T_c と T_c

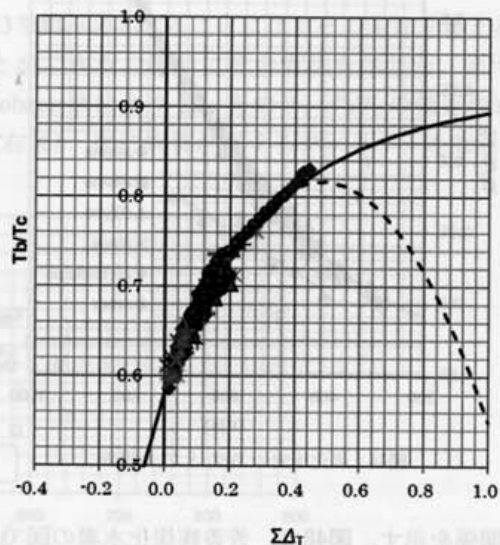


図 42 Joback 法の $\Sigma \Delta_T$ と T_b/T_c の関係を大きな分子量物質への

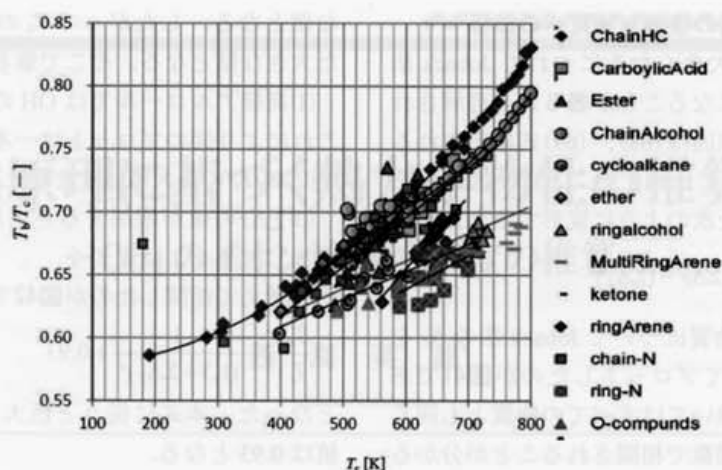


図43 T_b/T_c と T_c の関係⁴¹⁾

表6 T_b/T_c の T_c による相関

| | $T_b/T_c = a + b \cdot T_c + c \cdot T_c^2$ | | |
|--|---|------------|----------|
| | a | b | c |
| 直鎖炭化水素 (alkane/alkene/alkyne/diene) とエーテル | 0.5840 | -6.783E-05 | 4.64E-07 |
| 直鎖アルコールとカルボン酸 | 0.9197 | -9.724E-04 | 1.02E-06 |
| 非鎖状化合物 (シクロアルカン・シクロアルコール・多環芳香族炭化水素・非鎖状窒素化合物) | 0.5213 | 2.187E-04 | |
| エステル・ケトン | 0.2407 | 7.904E-04 | |
| ベンゼン芳香族炭化水素 | 0.3056 | 5.819E-04 | |
| 鎖状含 N 化合物 | 0.4609 | 3.804E-04 | |
| フロン類・ハロゲン化物 | 0.6670 | | |
| S 化合物 (仮相関) | 0.6000 | | |
| O 化合物 (仮相関) | 0.5250 | 2.000E-04 | |

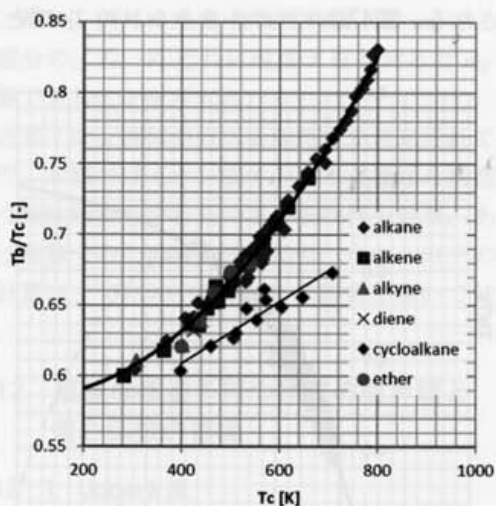


図44 炭化水素の T_b/T_c と T_c の関係

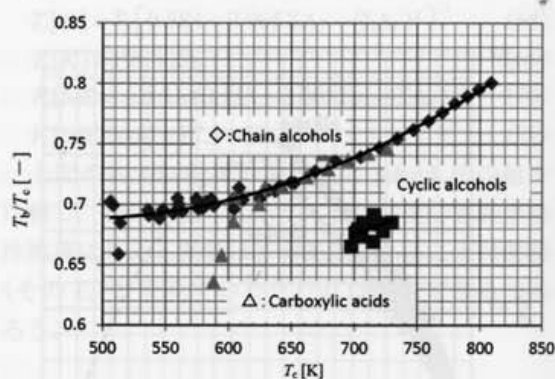


図45 アルコール類とカルボン酸の T_b/T_c と T_c の関係

の関係を示す。図48は、芳香族炭化水素の図である。単環と多環芳香族炭化水素では異なる相関を

得た。図49は鎖状・非鎖状窒素化合物の T_b/T_c と T_c の関係を示す。図50にフロン類・ハロゲン類の T_b/T_c と T_c の関係を示すが、 T_b/T_c の値は T_c に寄らず約 $2/3 = 0.667$ で一定であった。これらを式化し表6に示す。

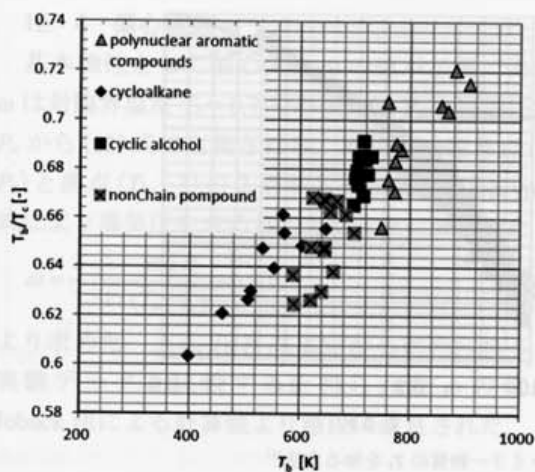


図46 シクロアルカン、シクロアルコール・多環芳香族炭化水素・非鎖状窒素化合物の T_b/T_c と T_c の関係

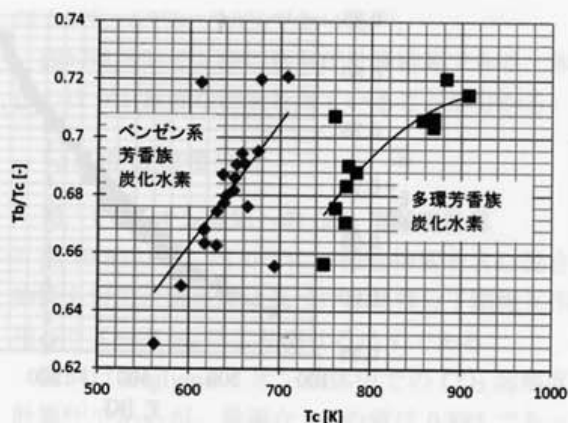


図48 単環・多環芳香族炭化水素の T_b/T_c と T_c の関係

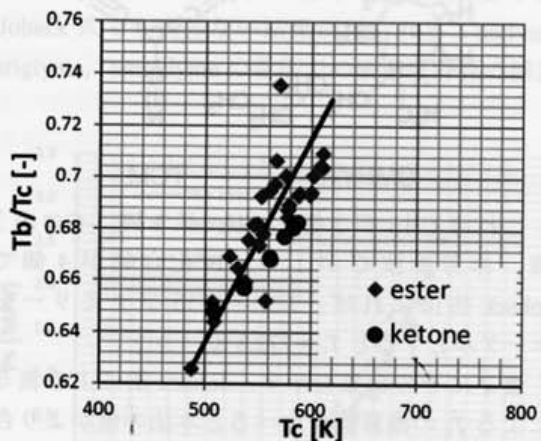


図47 エステル類とケトン類の T_b/T_c と T_c の関係

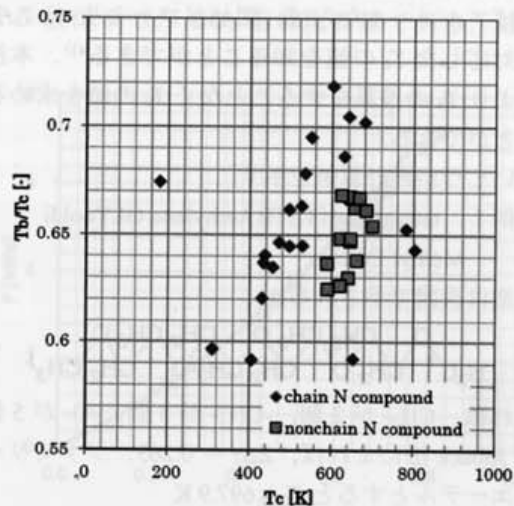


図49 鎖状・非鎖状窒素化合物の T_b/T_c と T_c の関係

12. 3 T_b を直接評価しないで T_c を求める方法の提案⁴¹⁾—ファミリー法—

Joback 法の欠点は分子量の大きな物質の沸点 T_b の推算法が適切でないことにある。図42と図

43を組み合わせることによりその未知を超えることができる。図51にその方法を示した。まず、Joback 法により $\Sigma\Delta T$ を知り、 T_b/T_c の値を求める(右図)。次に物質が属するファミリーを知り(例

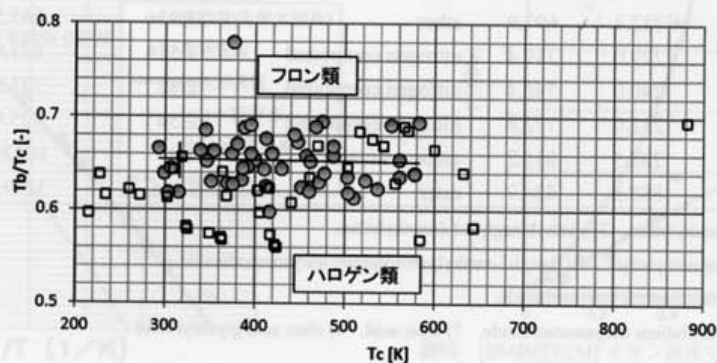


図50 フロン類・ハロゲン類の T_b/T_c と T_c の関係

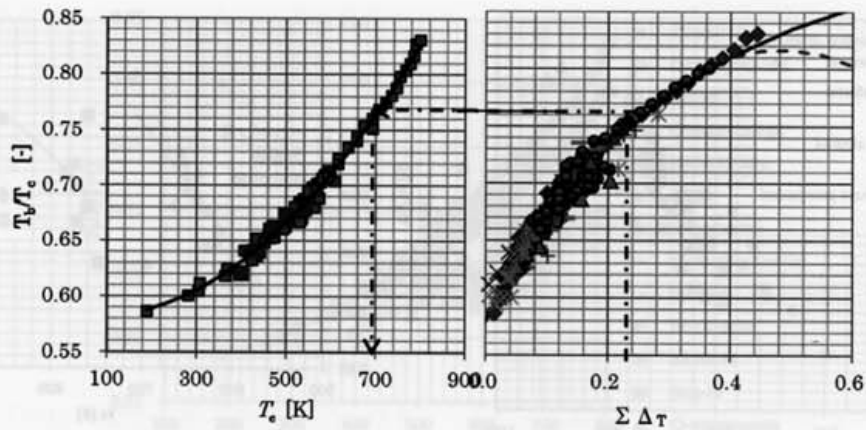


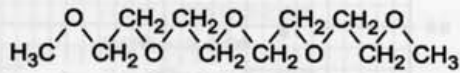
図51 Joback 法により $\Sigma\Delta\tau$ を知り、ファミリー物質の T_c を知る方法⁴¹⁾

例えばアルコールならば、図45がファミリー) T_b/T_c に対応した T_c の値を知ることができる⁴¹⁾。本法により T_b の推算をすることなく T_c の値を求めることができる。

いくつかの計算例を示す。

例 1. tetraglyme (TETRAethylene GLYcoldi Methyl Ether)

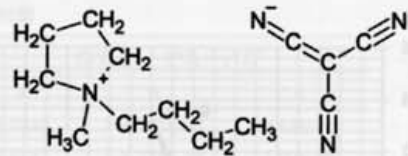
構造は次図で示される。



これは、 CH_3- が 2 個、 $-\text{CH}_2-$ が 8 個、 $-\text{O}-$ が 5 個で Joback 法によれば、 $\Sigma\Delta\tau = 0.263$ 。ファミリーをエーテルとすると $T_c = 697.9 \text{ K}$

例 2. [BMPYR][TCM] (1-Butyl-4-MethylPYRidinium TriCyanoMethani)

構造は次図で示される。



これは CH_3- が 2 個、 $-\text{CH}_2-$ が 7 個、 $-\text{C}\equiv$ が 3 個、非芳香族 C が 1 つ、N 化合物が 4 個で Joback 法によれば、 $\Sigma\Delta\tau = 0.755$ ファミリーをエーテルとすると $T_c = 772.8 \text{ K}$

表 7 にその結果を示す。Joback 法による表 5 による T_c の推算値を比べると本法の値がより合理的であることが理解できるであろう。

表 7 拡張 Joback 法で求めた T_c の値と臨界値

| | M.W. | T_c [K] | family | P_c [MPa] | V_c [cm ³ /mol] | ω [-] |
|----------------------------|-------|-----------|-------------------|-------------|------------------------------|--------------|
| diglyme ¹⁾ | 134.2 | 591.9 | ether | 2.94 | 425.5 | 0.5078 |
| triglyme ²⁾ | 178.2 | 652.1 | ether | 2.37 | 555.5 | 0.6447 |
| tetraglyme ³⁾ | 222.3 | 697.9 | ether | 1.95 | 685.5 | 0.7692 |
| [BMIM][TCM] ⁴⁾ | 229.0 | 719.4 | nitrogen compound | 3.51 | 633.0 | 1.0457 |
| [BMPY][TCM] ⁵⁾ | 240.0 | 746.4 | nitrogen compound | 2.82 | 721.0 | 0.8071 |
| [BMPYR][TCM] ⁶⁾ | 232.0 | 772.8 | nitrogen compound | 2.54 | 725.0 | 0.4231 |
| oleic acid ⁷⁾ | 282.5 | 815.2 | carboxylic acid | 1.27 | 1047.5 | 0.9502 |
| triolein ⁸⁾ | 885.5 | 834.7 | ester | 0.236 | 3239.5 | 0.4231 |

1) diethyleneglycol dimethylether, 2) triethyleneglycol dimethylether,

3) tetraethyleneglycol dimethylether, 4) 1-butyl-3-methylpyrrolidinium tricyanomethanide,

5) 1-butyl-4-methylpyridinium tricyanomethanide,

6) 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tricyanomethanide, 7) oleic acid, 8) oleic acid glyceryl ester

M.W.: molecular weight

12. 4 偏心係数 ω

基本物性として偏心係数 ω の値が必要である。 ω は対臨界温度 $T_r = 0.7$ での蒸気圧 P_s と臨界圧力 P_c から (12) 式で定義される。本法では臨界点 (T_c , P_c) と沸点 (T_b , 1) の 2 点から Clausius-Clapeyron 式により蒸気圧を求めることにより, ω の値を

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{\log P_c}{1/(T_b/T_c) - 1} - 1 \quad (74)$$

より求めた。上式 T_b/T_c は $\Sigma \Delta T$ から求められる。実験データと比較すると得られた ω の値は Joback 法による計算値より格段に改良された。

12. 5 純物質物性の推算結果

図52に diglyme の蒸気圧の推算結果と実験データの比較結果を示す。分子量 200 程度では Joback 式でも大差ない結果が得られる。diglyme, triglyme, tetraglyme の常圧での液密度計算の誤差

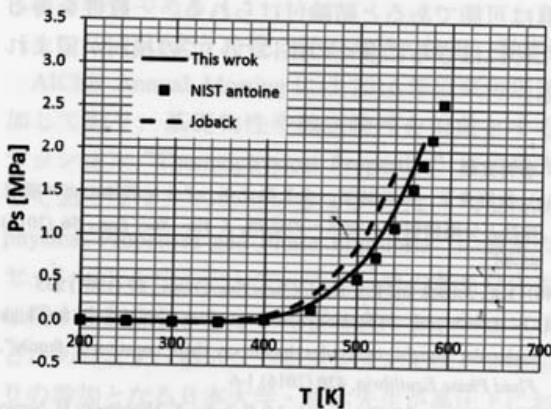


図52 diglyme の蒸気圧の推算結果と実験データの比較。実験データ

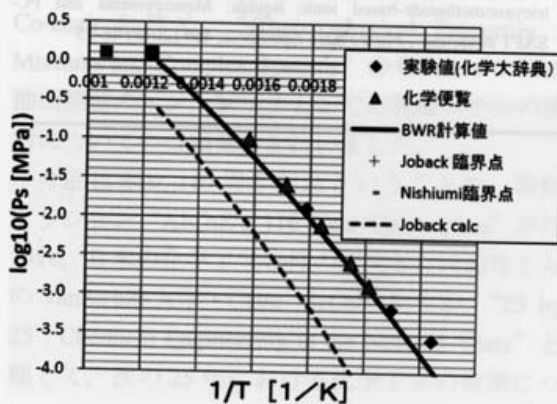


図53 オレイン酸の蒸気圧計算

は 2.8%, 6.2%, 9.0% であった⁴²⁾。

図53はオレイン酸の蒸気圧計算結果である。本法のほうが良好な結果を得ていることが分かる。

13. 混合物相平衡

13. 1 イオン液体への CO₂ 溶解度計算

第 10 節で示したように, 極性物質を含む混合物性も対応状態原理に基づけば異種分子間相互作用パラメータ m_{ij} により表せるはずである。

図54は triglyme イオン液体中での CO₂ 溶解度計算⁴¹⁾であるが, 最適な m_{ij} の値は 0.885 であった。同様に diglyme, tetraglyme では, 0.920, および 0.845 が得られた。図55は [BMIN][TCM] イオン液体中での CO₂ 溶解度計算である。他の

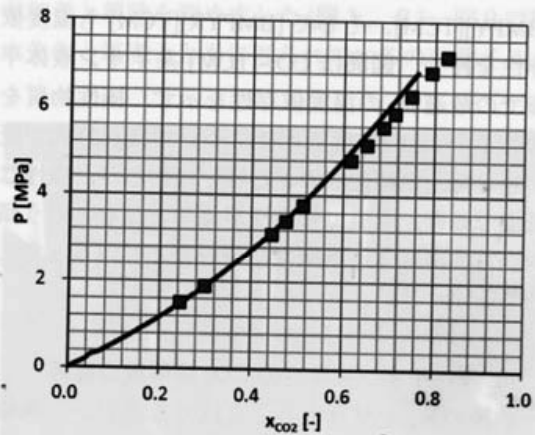


図54 triglyme イオン液体中での CO₂ 溶解度計算。実験データ⁴²⁾

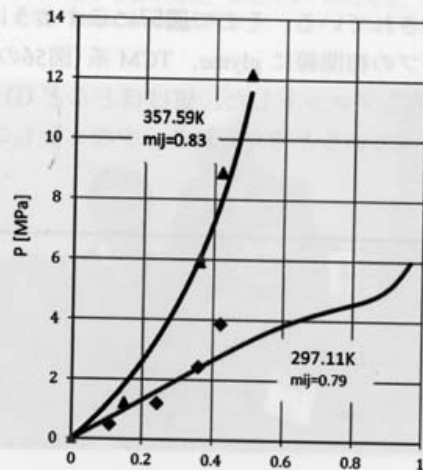


図55 [BMIN][TCM] イオン液体中での CO₂ 溶解度計算。実験データ⁴³⁾

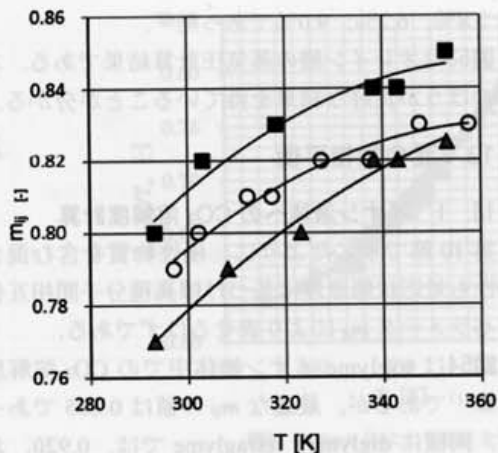


図56 CO₂-[TCM]系イオン液体平衡での最適 m_{ij} の温度依存性。
□: [BMPY][TCM], ○: [BMIM][TCM], △: [BMPYR][TCM]

[BMPY][TCM], そして [BMPYR][TCM] も温度依存性を持つ。図56は CO₂-[TCM] 系イオン液体平衡での最適 m_{ij} の温度依存性を示す。極性物質を含む系の m_{ij} の温度依存性については(63)式で既に述べた。単純化しすぎる嫌いはあるが、極性は低温で効き、高温で無極性が優勢となるという傾向から高温部では無極性部分を表していると考えることができる。

13. 2 イオン液体への CO₂ 溶解度の推算

前節の m_{ij} を推算することはできないか。無極性物質間の m_{ij} は前稿の表3の系について相関式が得られたのでここで比較を試みる。CO₂ を含む系は G3 グループで臨界容積比 V_{cl}/V_{cj} の関数として相関されている。そこで図57に示すように G3 グループの相関線に glyme, TCM 系(図56の高温部)の値をプロットした。値はほとんど G3 曲線上に乗っていると考えられる。少なくともこの2

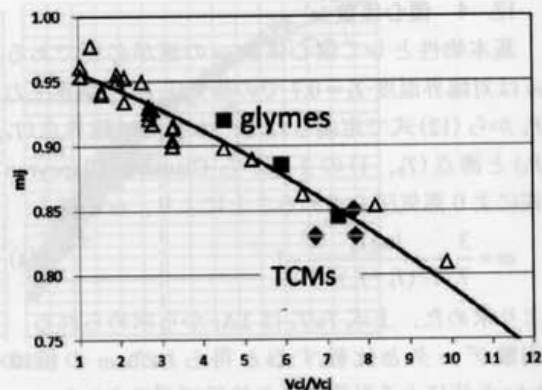


図57 イオン液体への CO₂ 溶解度の推算. △は CO₂-無極性物質系の m_{ij}

系列のイオン液体への CO₂ 溶解度は推算できたといえる。この結果は、分子が大きくなると極性の影響はそれほど大きな影響を与えない、したがって本系ではイオン液体への CO₂ 溶解度の推算は可能であると結論付けられる。一般性を得るためにはさらに多くの系についての検討が望まれる。

参考文献

- 39) 牧野貴至, 桜井誠至, 金久保光央, イオン液体のガス吸収特性と分離精製プロセスへの応用, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **56** (2013) 88-96
- 40) K.G. Joback and R.C.Reid, *Chem.Eng. Comm.*, **57** (1987) 233
- 41) H.Nishiumi, "Thermodynamic property prediction for high molecular weight molecules based on their constituent family", *Fluid Phase Equilibria*, **420** (2016) 1-6
- 42) D. Kodama, M. Kanakubob, M. Kokubo, S. Hashimoto, H. Nanjo, M. Kato, "Density, viscosity, and solubility of carbon dioxide in glymes", *Fluid Phase Equilibria*, **302** (2011) 103-108
- 43) A. Ayad, A.Negadi, F. Mutelet, "Carbon dioxide solubilities in tricyanomethanide-based ionic liquids: Measurements and PC-SAFT modeling", *Fluid Phase Equilibria*, **469** (2018) 48-55