

状態方程式による大きな分子を含む系の熱力学物性の推算法

(法政大学名誉教授) ○(正)西海 英雄*

筆者は、分離技術会より 分離技術シリーズ 25 「状態方程式を中心とした 計算熱力学」を上梓した(2012.9)。目的は熱力学をマスターすることであるが、理論ばかりでなく CD で提供された一般化状態方程式を用いて実際に計算し、熱力学の有用性を確認することにある。計算に必要なデータとしては

i) 純物質 (成分) の臨界物性 (T_c, V_c, P_c) および
ii) 異種分子間相互パラメータ m_{ij} に大別できる。
ベースになる対応状態原理はもともと推算性を有しているため、物性推算法の観点から開発を進めている。本発表では 主として純物質の臨界温度の推算とそれを用いた物性推算結果について述べる。

1) 純物質臨界物性が実験的あるいはある根拠から得られるとき: 例えば、Poling-Prausnitz-O'Connell, "The Properties of Gases and Liquids" McGraw-Hill, 5th Ed.(2001) には約 400 の物質の値が載っている。

これらの物質の組み合わせは膨大な数に上がるが、無極性物質の組み合わせではファミリーごとに定まる(V_{ci}/V_{cj})の相関式により得られる。極性物質を含む系は局所組成モデルに基づくモデルにより得られるがすべてを覆うわけではない。当面はいくつかの相平衡データから m_{ij} を定めるのが実用的な方法である。

2) 最近ではイオン液体などの相平衡が問題となっているが、実験的には臨界物性が得られず、グループ寄与法による推算法が知られている。特に Joback の方法 (K.G.Joback, Thesis in Chemical Engineering, 1984) はシンプルで有用である。

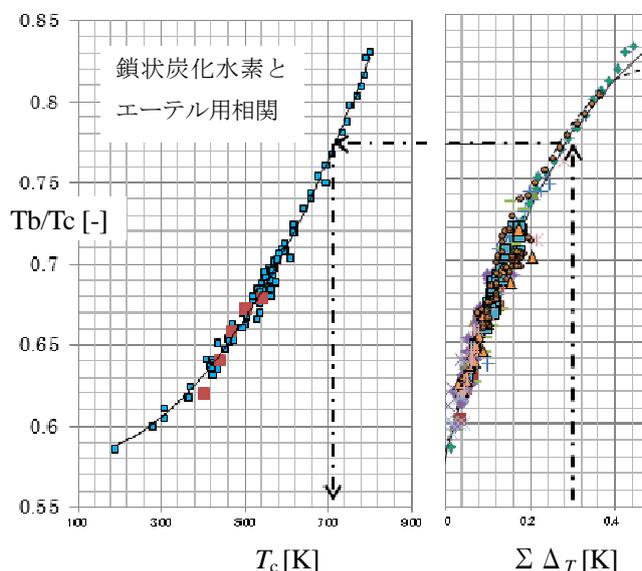


Fig.1 $\Sigma \Delta_b$ を経由せず $\Sigma \Delta_T$ より T_c を求める

3) しかし、大きな分子に対しては、Joback の方法は適用できない。その原因は T_b の推算法にある。

$$T_c [K] = T_b \left[0.584 + 0.965 \sum \Delta_T - \left(\sum \Delta_T \right)^2 \right]^{-1}$$

$$T_b [K] = 198 + \sum \Delta_b$$

T_b は構造の線形加成性を持っているので 大きな分子になると異常に大きな値となることが予想される。例えば PAG-1 (PolyAlkylene Glycol)では Joback の方法では T_c の値は 8,541K となり物性推算はできない。

それを避けるため、Fig. 1 に示すように $\Sigma \Delta_T$ から T_b/T_c を求め、ファミリーごとに定められた $T_c \sim T_b/T_c$ 相関線から T_c を求める方法を考案した。本法を適用して、以下の系に適用し良好な結果を得た。

1. イオン液体に関連して diglyme (分子量 138), triglyme (分子量 178), tetraglyme (分子量 223) の蒸気圧および CO_2 の溶解度、および飽和気・液密度。
2. オレイン酸 (分子量:282, T_c :815.2K) 蒸気圧および H_2 の溶解度 (温度依存性)
3. エネルギー関連としてトリオレン(分子量:885, T_c :834.7 K)。 H_2 および CO_2 の溶解度
4. PAG-1 (PolyAlkylene Glycol (分子量 1,105)。 T_c は 842.2K (エステルとして)と求められた。これを CO_2 溶解度の相平衡計算を行うと 3MPa 程度までしか計算できなかった。推算パラメータとして T_c を 600K に下げると Fig.2 のように良好な溶解度曲線を得、液密度も良好な推算結果を得た。

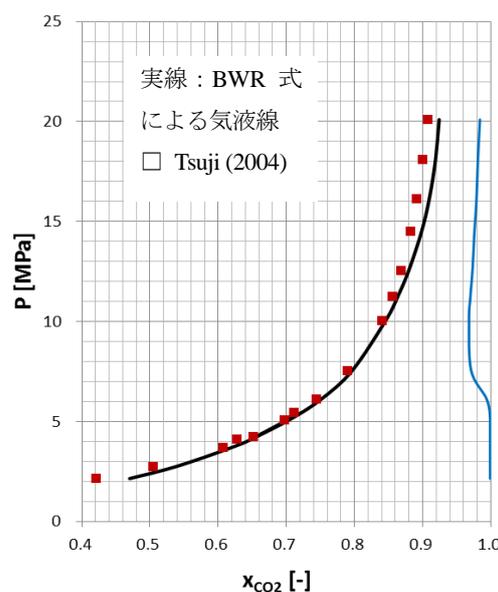


Fig.2 CO_2 の PAG-1 への溶解度 (344.5K)

* nishi@hosei.ac.jp