

対応状態原理による物性推算

筆者は純物質の臨界値等基本物性から対応状態原理に基づき一般化 BWR 状態式を用いて純物質、さらには混合物の熱力学物性を推算している¹⁾。基本物性が不明な物質に対しては基のグループ寄与法に基づく Joback の方法²⁾が有効である。しかし、分子が大きくなるとパラメータとしての臨界温度 T_c は異常に大きくなり物性推算ができなくなる。本発表ではこれを改良することにより大きな分子の物性推算を試みた。

1. 臨界温度 T_c 推算法の改良

Joback の方法では T_c は標準沸点 T_b に比例する。 T_b は官能基の線形関係として求められる。したがって大きな分子になると T_b が異常に大きい値を与えるため T_c 推算の不能をもたらす。以下次の 2 つの改良を行った。

第 1 には T_b を経由することを避けるため T_b/T_c と T_c の実験値をプロットしたところいくつかの官能基のグループで表されることが示された。Fig.1 左図に鎖状炭化水素とエーテルファミリーが同一曲線で相関できることを示した。本法によると Joback のグループ寄与法により ΣT_{ck} を求め(右図)、対応する T_b/T_c をたどって左図より T_c が求められることになり、 T_b の推算は必要なくなる。

第 2 に Joback は T_b/T_c を ΣT_{ck} の 2 次関数として相関したため大きな分子では最大値を超えて小さな値を取るようになる(下図右図破線参照)。これは好ましくないと考えられ、直角双曲線(実線)で近似した。

2. 純物質・混合物物性の推算結果

イオン液体のグライム類、オレイン酸、PAG-1 の純物質物性、さらには混合物でのガス溶解度の推算を行いいくつかを Table 1 に示すが、良好な推算結果を得た。

Table 1 本法と Joback 式での推算結果

	Digyme	オレイン酸	PAG-1
分子量	134	282	1105
T_c (this work) [K]	591.7	815.2	(エステル) 842.2
T_c (Joback) [K]	569.7	942.9	8541.3
蒸気圧	better	better	
1atm での PVT(液)	2.80%		
混合系の相手物質	CO ₂	H ₂	CO ₂
フラッシュでの最適 m_{ij}	0.9	温度依存性	0.6
飽和液密度	3.80%		
飽和蒸気密度	0.90%		

参考文献

- 1) 西海英雄・吾郷健一, 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」 分離技術会 (2014)
- 2) K.G. Joback, S.M. Thesis in Chemical Engineering M.I.T. (1984) *nishi@hosei.ac.jp

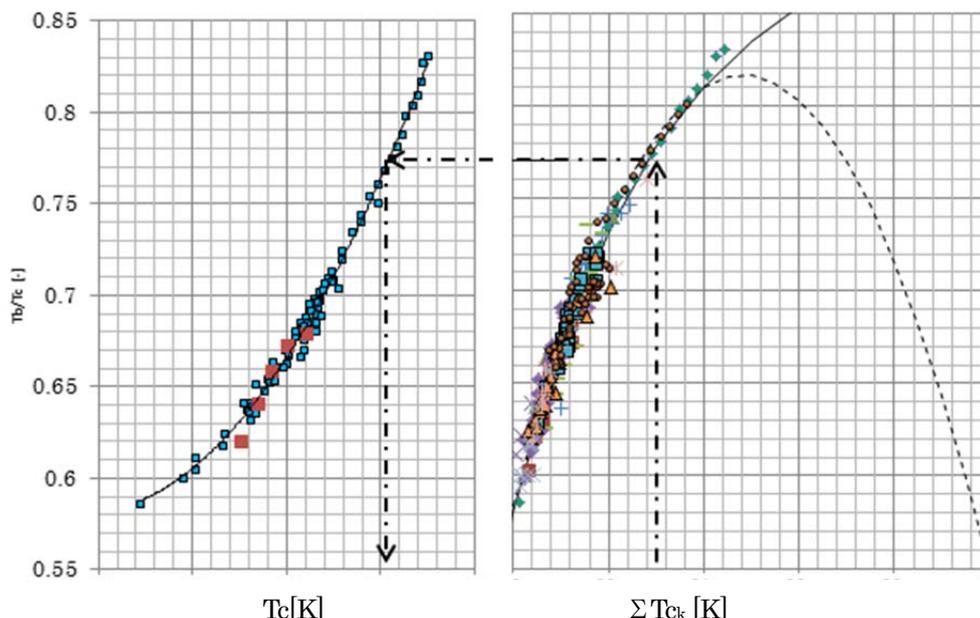


Fig.1 ΣT_{ck} より T_c を求める