

氏 名	ます けん おか ひろ かつ しょう
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 53 年 9 月 13 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最終学歴	昭和 40 年 3 月 広島大学大学院工学研究科化学工学専攻 修士課程修了
学位論文題目	高圧気液平衡の測定並びに摂動理論に基づく推算に 関する研究
論文審査委員	東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 岩崎 広次 東北大学教授 荻野 義定

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

高圧下の気液平衡関係は、石油化学工業などにおける分離装置の設計並びに運転の基礎データとして必要不可欠である。ところが、高圧下の気液平衡の測定には、多額の費用と熟練された高度の測定技術が要求されることなどのため、工業上要請される夥しい種類の混合物について、その都度測定を行うことは容易ではない。そこで、数少ないデータから設計に必要な広範囲にわたる気液平衡の相関、更には混合物中の個々の構成成分の物性値のみからの推算が強く望まれるところである。

ところで、従来から行われている推算法の主流は、経験的狀態式を用いる方法であり、この方法によれば、非極性物質のみからなる系の気液平衡は、ほぼ満足な推算が可能段階にきている。ところが、極性物質を含む系については、理論的に極性の効果を取り入れることが困難なため、まだ充分な推算法が確立されていないのが現状である。そこで、これら極性物質を含む系の推算法を確立するためには、その方法の根底において次の条件が満たされていることが望ましいと考えられる。

- (1) 溶液の状態をできるだけ理論的に表現していること。
- (2) 近似を採用せざるを得ない場合においても、その近似の物理的意味および近似の程度が明確であること。

これらの要請にかなう推算法としては、統計力学的な方法、中でも近年著しい進歩を遂げている摂動理論に基づく方法が最も適しているものと思われる。これは、反発力のみからなる剛体球流体を基準にとり、引力による効果を摂動項として取り入れていくことにより実在流体の物性を表現しようとするものである。ところが、この方法に基づく高圧気液平衡推算法の検討はごく最近になってようやく着手され始めたばかりであり、その適用性の範囲も明らかにされていない。

そこで本研究は、まず高圧気液平衡の測定を行い、実測値の蓄積をはかると共に、摂動理論に基づく方法により非極性物質のみならず極性物質をも含む多成分系の高圧気液平衡の推算法を確立することを目的としたものであり、全編5章より成っている。

第2章 高圧気液平衡の測定法並びに推算法に関する既往の研究

本章では、始めに高圧気液平衡の測定法を4つに大別し、それぞれの方法の特徴について述べた。次いで、高圧気液平衡の推算法に関する既往の研究について概説し、その現状と問題点を明らかにすることを試みた。すなわち、従来の方法によれば非極性あるいは弱極性の比較的単純な物質からなる系に対しては、ほぼ満足すべき精度で推算が可能となっているが、工業的に重要な極性物質を含む系に対してはまだ充分ではない。これに対して摂動理論に基づく方法は、他の推算法ほどには一般的となっていないが、これは厳密な方法により誘導されているので、今後の発展が期待される。

しかしながら、この計算は煩雑であり、かなりの計算時間を要すること、あるいは従来の取扱い方では3成分以上の多成分系に適用できないことなどのため、工業的な応用に対しては疑問視されることもあった。ところで、宇野らは、FrischとKatzらの方法、あるいは、NettとMcQuarrieの近似法を導入して飛躍的に計算時間の短縮を可能としたが、それでもBWR式など従来の方法に比べると約30倍の計算時間を要し、設計計算用としては適切でないように思われる。今一つは多成分系の問題である。すなわち、剛体球混合物の分布関数は2成分系までしか解かれていない。このため、剛体球流体を基準とする摂動理論を3成分系以上の多成分系に拡張する際には、多成分系剛体球混合物の動径分布関数の導出あるいは適当な近似が必要となる。本研究ではこの点を解決するため、Mansoori-Lelandの対応状態理論を採用することにした。

第3章 高圧気液平衡の測定

本章では、高圧気液平衡の測定方法および測定結果について述べた。本研究で測定した系を測定温度、圧力と共にTable 1に示す。まず比較的小さな球状とみなせる分子で、しかも非極性物質のみからなる系の代表として窒素-炭酸ガス系、一酸化炭素-メタン系の2成分系および水素-一酸化炭素-メタン3成分系の低温高圧気液平衡を循環法により測定した。次に極性でしかも会合性の物質を含む系の代表としてエチレン-メチルエチルケトン-水系の気液液3相平衡を循環法により測定した。また、分子の大きさが著しく異なる系の代表としてメタン- n -ヘキサン系およびメタン-アセトン系の高圧気液平衡を静置法と循環法を組み合わせた方法により測定した。得られた測定値に対して熱力学的健全性の検討を行ったところ、満足すべき結果であるこ

とが判明した。

第4章 摂動理論に基づく高圧気液平衡の推算

本章では、Barker-Hendersonの摂動理論に基づき高圧気液平衡の推算を行い、その適用性について検討した。純物質の状態式は剛体球流体の圧力 P^{hs} を基準として次式で表わされる。

$$P = P^{hs} + \frac{12\eta\rho kT}{T^*} \left\{ I_1 + \eta \left(\frac{\partial I_1}{\partial \eta} \right) \right\} - \frac{6\eta\rho kT}{T^{*2}} \left[D^{hs}(\eta) \left\{ I_2 + \eta \left(\frac{\partial I_2}{\partial \eta} \right) \right\} + \eta \left(\frac{\partial D^{hs}(\eta)}{\partial \eta} \right) I_2 \right] \quad (1)$$

ここで

$$\eta = \frac{\pi\rho d^3}{6}, \quad d = \int_0^\sigma \left\{ 1 - e^{-\phi(r)/kT} \right\} dr \quad (2)$$

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon}, \quad D^{hs}(\eta) = kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)^{hs}$$

I_1, I_2 は動径分布関数 $g^{hs}(\eta)$ とポテンシャル関数 $\phi(r)$ を含む積分項であるが、本研究では数値計算の時間を短縮するため、GibbosとNett-McQuarrieの近似を導入した。(1)式中のポテンシャル関数としては次に示すLennard-Jones(12-6)型のものを採用した。

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 F^2, \quad \sigma = \sigma^0 F^{-1/6} \quad (4)$$

非極性物質では

$$F = 1 + 7Q^4/20kT\varepsilon^0(\sigma^0)^{10} \quad (5)$$

極性物質では

$$F = 1 + \mu^4/12kT\varepsilon^0(\sigma^0)^6 + \mu^2\alpha/2\varepsilon^0(\sigma^0)^6 \quad (6)$$

ここで、 ε^0 はポテンシャルの最小エネルギー、 σ^0 は衝突直径、 Q は四重極モーメント、 μ は双極子モーメント、 α は分極率であり、これらの値は純物質の蒸気圧と飽和の気体および液体の密度の測定値に合うように決定された。その結果、蒸気圧および密度の計算値は臨界点付近を除いてかなり改良されることがわかった (Fig. 1)。さらにこのようにして得られた非極性物質の各パラメータは偏心係数 ω と直線関係があることが示された (Fig. 2)。

ところで、現在剛体球混合物の分布関数は2成分系までしか求められていないため、摂動理論に基づく方法は工業上重要な3成分以上の多成分系に適用することはできない。そこで、本研究ではMansooriとLelandの対応状態理論を導入して混合物の状態式を導出した。その際、基準物質の状態式が必要となるが、これには前述の摂動理論による結果を使用した。基準物質のパラメータは次の混合則より算出した。

$$\bar{\sigma}^3 = \frac{\left[\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \sigma_{ij}^3 \varepsilon_{ij} \right]^2}{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \sigma_{ij}^3 \varepsilon_{ij}^2}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\left[\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \sigma_{ij}^3 \varepsilon_{ij} \right]}{\bar{\sigma}^3}$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2 \quad \epsilon_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$$

ここで、 k_{ij} は 2 成分相互作用パラメータである。

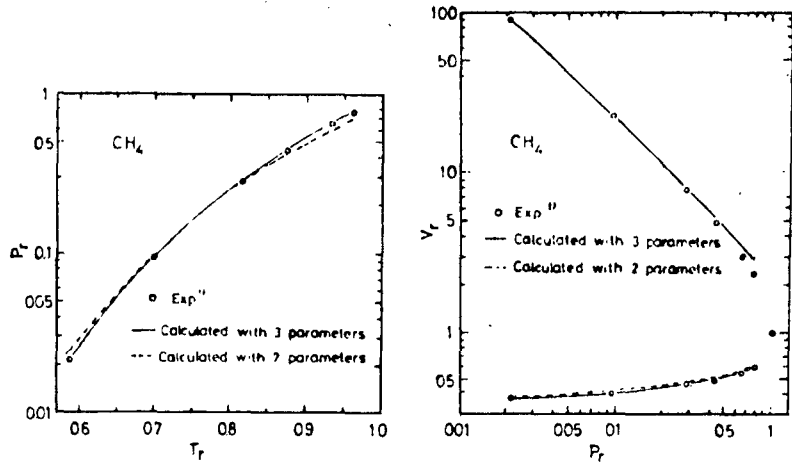
次に本研究で測定された混合物および文献に報告されている数種の混合物について、導出された状態式に基づいて高圧気液平衡の計算を行った。これらの系の中には、量子気体である水素を含む系、共沸を形成する系、強い極性を有する系などが含まれており、いずれの系についても 2 成分相互作用パラメータを導入することにより測定値を良好に相関し得ることが示された (Fig. 3)。さらに、3 成分系については 3 組の 2 成分相互作用パラメータを導入すれば推算精度が向上することが示された (Fig. 4)。

第 5 章 総 括

本章では、各章で得られた結果をまとめて示した。

Table 1

System	Temp. (°C)	Press. (atm)
N ₂ -CO ₂	0	34.4~116.7
CO-CH ₄	-130.0	15.0~38.5
H ₂ -CO-CH ₄	-195.8~-95.0	10~150
C ₂ H ₄ -MEK-H ₂ O (VL ₁ L ₂)	8.0~25.0	10~51.7
" (VL ₁ L ₂ H)	2.5~15.0	11.6~48.5
CH ₄ -n-C ₆ H ₁₄	37.8	5.6~19.5
CH ₄ -(CH ₃) ₂ CO	25, 50	10.5~116.0



(a) vapor pressure for methane

(b) saturated volume for methane

Solid line: calculated with $\epsilon^0/k = 139.4$ [K], $\sigma' = 3.742$ [Å]

$Q = 2.177 \times 10^{-26}$ [erg^{1/2}cm^{6/2}]

Broken line: calculated with $\epsilon^0/k = 150.0$ [K], $\sigma' = 3.742$ [Å]

$Q = 0$ [erg^{1/2}cm^{6/2}]

Fig. 1. The calculated and observed vapor pressure and saturated volume for methane

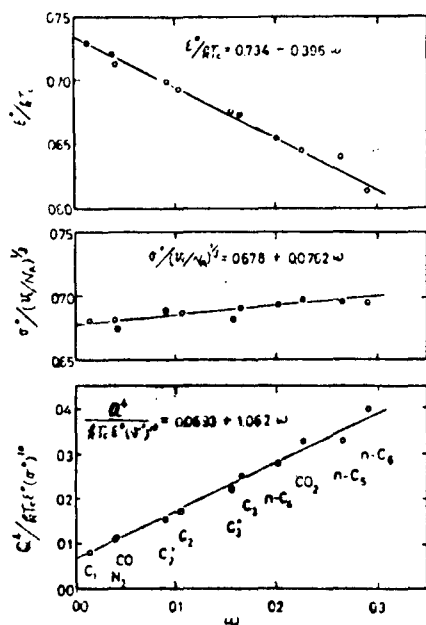


Fig. 2 Correlation of potential parameters

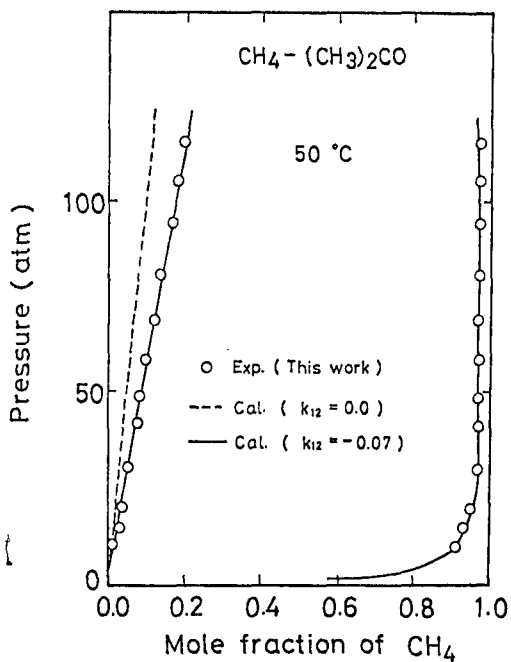


Fig. 3 Vapor-liquid equilibria for methane-acetone system at 50 °C

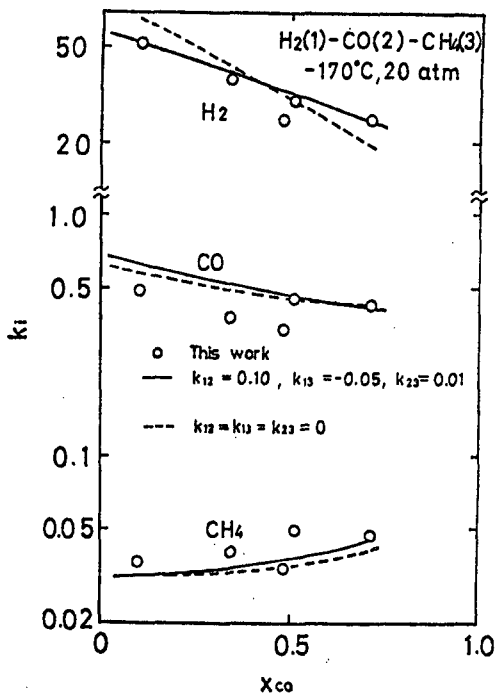


Fig. 4 K-factors for hydrogen-carbon monoxide-methane system at -170 °C and 20 atm

審査結果の要旨

高圧蒸留操作は石油化学プロセスの重要な一部を占めているが、このような操作を合理的に設計するためには高圧気液平衡に関する知見が重要となる。ところが一般に高圧になると気液平衡の測定が極めて困難となるため、信頼性の高いデータが乏しいのが現状である。従って、限られたデータから設計に必要な広範囲にわたるデータの推算が必要であり、究極的には構成成分の物性値のみからの推算が望まれている。これまでに提案されている推算法の中では、経験的狀態式に基づく方法が主流となっている。しかし、これは極性の効果を取り入れることが困難なため、工業上特に必要とされる極性物質を含む系の推算には適用しがたいうらみがある。

本論文は、まず高圧気液平衡の測定を行い、実測値の蓄積を図ると共に、近年著しい進歩を遂げている剛体球流体基準の摂動理論に基づき、非極性物質のみならず極性物質をも含む多成分系高圧気液平衡の推算法を確立することを目的としたもので、全編5章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の意義と目的を明らかにしている。

第2章では、まず従来の高圧気液平衡の測定法の特徴について述べている。次に、推算法に関する既往の研究を概観し、その現状と問題点を明らかにすることを試み、従来の推算法は極性物質を含む系についてはまだ充分でないことを指摘している。

第3章では、高圧気液平衡の測定方法および測定結果について述べている。即ち、比較的小さな分子からなる系の代表として、水素—酸化炭素—メタン系の低温高圧気液平衡を測定し、その結果を示している。次に、極性でしかも会合性を有する系の代表として、エチレン—エチルメチル—水系の気液液3相平衡を測定し、その結果を示している。また、分子の大きさが著しく異なり、しかも極性物質を含む系の代表として、メタン—アセトン系の高圧気液平衡を測定し、その結果を示している。さらにこれらのデータは熱力学的に健全であると共に、次章で行う理論検討に対して充分の精度を有するものであることを確認している。

第4章では、まずBarker-Hendersonの摂動理論に基づく状態式中のポテンシャル関数、およびポテンシャルパラメータについて吟味している。次いで、対応状態理論を導入して混合物の状態式を導出し、非極性物質のみならず極性物質を含む系について高圧気液平衡の検討を行い、良好な結果を得ている。

第5章では、以上の結論を総括した。

以上要するに本論文は、高圧気液平衡の測定を行うと共に、それに基づいて摂動理論による極性物質を含む多成分系の高圧気液平衡の推算法を提案したもので、化学工学並びに化学工業の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。