

氏 名	あ だち よし のり 足 達 義 則
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 62 年 5 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 51 年 3 月 名古屋大学理学部数学科卒業
学位論文題目	三次状態方程式の特性と気液平衡の推算に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 福田 義一 東北大学教授 高橋 信次 東北大学教授 新井 邦夫

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

分離技術においては、気液平衡関係が不可欠な基礎データとなっており、少ない実測データで広い領域をカバーできる状態方程式による推算が要求されている。本研究は、状態方程式の中でも、解析的な根の存在等取扱いが簡便で、最もよく用いられる三次状態方程式を系統的に調べることによって、この式の持つ特性と気液平衡推算精度の限界について検討し、気液平衡推算に最適と思われる三次状態方程式と混合則の提案を試みたものである。

第 2 章 既往の研究

三次状態方程式の開発の方向を探るために、既存の10個の状態方程式を取り上げて熱力学物性推算精度を調べた。PVT関係推算精度の向上は状態方程式に含まれるパラメータ数を増加することによって実現可能であり、良い関数形を選択すれば、温度依存パラメータは1つでも液密度の推算精度を良くすることができ、2つ以上の温度依存パラメータの導入は、温度に関する相関や一般化が難しくなることを確認した。この結果から、本研究では、1つの温度依存パラメータを含む3パラメータ以上の三次状態方程式を検討することにした。

第3章 三次状態方程式によるPVT関係推算精度の向上

van der Waals 型の状態方程式は、斥力項と引力項の2つに分けて考えることができ、既存の斥力項、引力項のうち代表的な4つずつの関数形を選び、その組合せから16個の状態方程式について検討した。その結果、斥力項が決まると、液密度の推算精度はパラメータ値を最適化した場合、引力項にほとんど影響されず、van der Waals の斥力項が最も良い推算精度を示した。この知見に基づき3パラメータ状態方程式を開発した。

次に、パラメータ数を1つ増加して、3変数対応状態原理を満たすべく、Pitzer のPVT関係表をなるべく忠実に再現するように4パラメータの状態方程式を開発した。

また、4パラメータのSchmidt-Wenzel 型の一般形の式で、どのようなパラメータ値を持つ三次状態方程式が良い飽和液密度推算精度を与えるかを検討し、そこから得られた知見を基に飽和液密度推算精度の良い状態方程式を開発した。

さらに、三次状態方程式は最大5つのパラメータを含むことができるので、次の一般形の式でPVT関係推算精度について検討した。

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(V-c)}{(V-b)(V-d)(V+e)}$$

パラメータ値の取り方によって、引力項は5つの関数形に分類でき、実測値との比較から高密度領域におけるPVT関係の推算には全パラメータを独立と考える必要があることが判明し、5パラメータ三次状態方程式を開発した。

以上、PVT関係の推算精度向上が気液平衡推算精度の向上に繋がるものとして、PVT関係推算精度の向上を目指して、順次三次状態方程式を開発した。その成果を用いて、PVT関係推算精度が気液平衡推算精度にどのように影響しているかを検討するため、簡易型混合則を使用し多くの2成分系について調べた結果、PVT関係推算精度は直接的には気液平衡の推算精度に影響しないことが推察された。

第4章 気液平衡推算における三次状態方程式の特性

本章では、次のことを解析的に証明した。

『三次状態方程式において、純物質の飽和蒸気圧の推算精度、および混合則を固定した場合の気液平衡の推算精度は、引力パラメータ a のみに依って決定される。』

言い換えれば、

『引力パラメータ a の等しい三次状態方程式は、純物質では等しい飽和蒸気圧、混合物では同じ混合則を使用すれば等しい気液平衡推算値を与える。』

証明に使用した三次状態方程式は、次の一般形の式であり、

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V-c)(V-d)}$$

引力パラメータ a のみが温度の関数で、 $(\partial P/\partial V)_c = (\partial^2 P/\partial V^2)_c = 0$ の条件を満たす式である。さらに、気液平衡において両相、各成分のフガシティーが等しいという熱力学的平衡の条件式を使

用する。ただし、混合物に対する証明は混合則に依存するため、ここでは簡易型混合則、Huron-Vidal の混合則と Whiting-Prausnitz の混合則について行った。しかし、この証明は、引力パラメータの混合則に含まれる体積 V やパラメータ b, c, d が“互いの差”の項として含まれる混合則には有効である。証明に用いた条件の下で得られる三次状態方程式の気液平衡推算における特性は次のごとくである。

- (1) 引力パラメータ Ω_a の値を変えずに、他のパラメータが異なる三次状態方程式を無数に作ることができるが、飽和蒸気圧の推算精度は変わらない。ただし、このとき得られる PVT 関係推算精度は異なる。
- (2) 三次状態方程式では PVT 関係の推算精度を向上させても、同じ混合則を使用する限り、 Ω_a の値が同じであれば気液平衡推算精度は変わらず、その混合則における最適な Ω_a の値が存在する。
- (3) Ω_a の値が等しい三次状態方程式でも、混合則が異なれば気液平衡推算精度も異なり、優れた混合則を見つけなければならない。

以上の結果に基づき、次に気液平衡推算における引力パラメータ Ω_a の最適値を検討した。この際、臨界温度以下の Ω_a は、飽和蒸気圧から直接計算し、超臨界ではこれから得られる温度依存性を補外して求めることにする。 Ω_a は $\Omega_{ac} \cdot \alpha$ と表現でき、上の証明から、 Ω_{ac} の値を与えれば飽和蒸気圧データから他のパラメータ値には依存せず温度関数 α が決定できる。簡易型混合則を用いて個々の 2 成分系に対し最適な Ω_{ac} の値を探索した結果、 $27/64 \leq \Omega_{ac} \leq 0.425$ が気液平衡推算に適していることが判明し、次式で表される改良 van der Waals 式を提案した。

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\Omega_a = \Omega_{ac} 10^{m(1-Tr)}, \quad \Omega_{ac} = 27/64$$

$$m = 0.228165 + 0.791981 \omega - 0.648552 \omega^2 + 0.654505 \omega^3$$

気液平衡推算精度を多くの 2 成分系について比較した結果、改良 van der Waals 式は一般に既存の状態方程式よりも良い推算精度を与えるが、同時に、推算精度の向上はそれ程顕著ではなかった。

第 5 章 計算機実験によるパラメータの混合則の検討と導出

局所モル分率の概念を導入した混合則が提案されて以来、これまで困難とされてきた極性物質を含む系の気液平衡推算が可能となってきた。しかし、これらの混合則における局所モル分率の表現には、密度依存を考慮しているものと、していないものがあり、その表現式が確立していない。本研究では、モデル流体の局所モル分率を直接計算機実験から決定して新しい混合則の導出を試みた。局所モル分率の決定には、Lennard-Jones ポテンシャルを用い、256 分子を含む系で、温度と密度一定の条件の下に、モンテカルロ計算を実施した。その結果、局所モル分率の密度依存性の存在を確認し、これをモル分率依存性に置き換えて検討したところ、液相はモル分率依存の関数、気相はモル分率に依存しない定数になることが判明した。液相のモル分率依存性に重点を置き、Flory-

Huggins の鎖状分子モデルから Wilson 型の混合則を導出し、2 流体モデルから Renon-Prausnitz 型の混合則を導出した。幾つかの 2 成分系について気液平衡推算を実施した結果、局所モル分率の表現式がモル分率に依存しない Huron-Vidal 混合則の方がむしろ良い結果を示した。その原因が気相の非モル分率依存性を考慮しなかったことによるものと考え、モル分率に依存する項としない項に分離して、次式で表される混合則を提案し、ほぼ満足のいく結果を得た。

$$a_m = b_m \left[\sum_{i=1}^n x_i \frac{a_{ii}}{b_i} - RT \frac{\sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{j=1}^n x_j Z_{ji} C_{ji} \{1 - \alpha C_{ji} x_j \exp(-\alpha C_{ji} x_j)\}}{\sum_{k=1}^n x_k Z_{ki} \{1 - \alpha C_{ki} x_k \exp(-\alpha C_{ki} x_k)\}}}{\sum_{i=1}^n x_i} \right]$$

第 6 章 修正簡易型混合則の導出と実用化

第 5 章で提案した混合則に含まれるパラメータ数は 4 つと多く、実用的ではない。そこで、補正引力パラメータ a° の観点から、この混合則を再考察し、Redlich-Kister 型の混合則に変形し、パラメータ数と a° のモル分率非対称性を吟味して、次の修正簡易型混合則を提案した。

$$a_m = \sum_{i,j=1}^n \sum_{i,j=1}^n x_i x_j a_{ij}, \quad b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

$$a_{ij} = \{1 - l_{ij} - m_{ij}(x_i - x_j)\} (a_i a_j)^{0.5}$$

ここで、 l_{ij} は交叉項 a_{ij} の幾何平均則からの隔りを表す量で、炭化水素のみからなる系に対しては、このパラメータのみで充分であり、簡易型混合則に帰着する。 m_{ij} は交叉項 a_{ij} のモル分率依存性を表す量であり、極性の大きな物質やサイズの著しく異なった物質を含んでいる系に対しては大きな値となる。

2 成分系から得られる修正簡易型混合則のパラメータ l_{ij} と m_{ij} を用いて、3 成分系の気液平衡を推算したところ、 m_{ij} の導入を必要とする系で簡易型混合則に比べて数倍の精度向上が認められ、満足のいく結果を得た。

第 7 章 総 括

本研究の結果を纏めて総括とした。

使用記号

P = 圧力, R = 気体定数, T = 絶対温度, V = 分子容, x = モル分率, $\omega_a = aPc/R^2Tc^2$, ω = 偏心係数, $a^\circ = a_m - \sum x_i a_i$, α = 温度関数, a, b, c, d, e, u, w, C_{ji} , Z_{ji} , l_{ij} , m_{ij} = パラメータ

添字: c = 臨界値, i, j = 成分の値, m = 混合物の値, r = 還元値

審査結果の要旨

分離装置の設計ならびに運転には、気液平衡関係が不可欠な基礎データとなっており、少ない実測データで広い領域をカバーできる状態方程式による推算が要求されている。本研究は、状態方程式の中でも解析的な根の存在等取扱いが簡便で、最もよく用いられている三次状態方程式を系統的に調べることによって、三次状態方程式の持つ特性と気液平衡推算精度の限界について検討し、気液平衡推算に最適と思われる三次状態方程式と混合則の提案を試みたものである。

本論文はこれらの研究を取りまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒言であり、本研究の目的と位置付けを明らかにしている。

第2章では、既存の三次状態方程式の熱力学物性推算精度を調べ、三次状態方程式開発の方向を探っている。

第3章では、いくつかの三次状態方程式を開発し、気液平衡推算精度に及ぼすPVT関係推算精度の影響を詳細に検討している。その結果、三次状態方程式においては、PVT関係推算精度の向上が必ずしも気液平衡推算精度の向上に結びつかないことを見出し、次章の解析の基礎を与えている。

第4章では、気液平衡推算は引力パラメータ Ω_a のみに支配されていることを一般形の三次状態方程式で証明し、PVT関係推算精度は気液平衡推算精度に影響しないことを示している。その結果から、気液平衡推算における Ω_a の最適値を求めて改良van der Waals式を提案し、気液平衡推算に適用して満足のいく結果を得ている。

第5章では、混合則の検討をするために、従来仮想的に決定されていた局所モル分率を、計算機によるモデル実験から決定している。液相での局所モル分率のモル分率依存性から、モル分率依存の混合則を導出し、極性物質を含む系に適用して満足のいく精度を得ている。

第6章では、第5章で導出した混合則はパラメータ数が多く実用的でないため、補正引力パラメータ a^c の観点から再考察し、 a^c がモル分率に関して非対称となる2パラメータの実用的な修正簡易型混合則を提案している。多くの2成分系に対し修正簡易型混合則のパラメータを決定し、多成分系気液平衡推算への適用性を検討し、満足のいく結果を得ている。

第7章は総括であり、本研究の結論を示している。

以上要するに本論文は、三次状態方程式の特性を明らかにし、気液平衡推算精度の向上を実現したもので、化学工学の発展に寄与するところ少なくない。

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。