



気液平衡推算への考察

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-11-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 宮本, 皓生 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00008146

気液平衡推算への考察

A Study to Estimate Vapor-Liquid Equilibrium

宮 本 皓 生*

Teruo MIYAMOTO**

(昭和49年9月5日 受理)

1. 緒 言

気液平衡関係において、近年 WILSON 式¹⁾³⁾、NRTL 式²⁾⁴⁾が半理論的な基礎を持つ式として注目をあび、液々平衡にも適用されている。それらの特長は、数少ないデータで高い精度の気液平衡関係が推算できるということであり、また3成分以上の系の気液平衡関係の推算も、各2成分系間の関係のみから求められるという点にある。

筆者らは NRTL 式を適用するにあたって、Renon らの提案した α_{ij} とはわれず、 $\alpha_{ij} = -1$ とおくことによっても推算精度の上であまり劣らないことを指摘するとともに、その場合、解の多峰性がどんな風に変化するかを検討したので、ここに報告する。

2. WILSON 式

Wilson は溶液中の分子 i, j の分布をボルツマン・ファクターであらわした local mole fraction を容積分率に使い、local volume fraction という考え方を導入し、Flory-Huggins の無熱溶液に適用して次式を得た。これが WILSON 式である。

$$\frac{g^E}{RT} = -\sum_{i=1}^N x_i \ln \left[\sum_{j=1}^N A_{ij} x_j \right] \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[-\frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right] \quad \dots\dots\dots (2)$$

この式より活量係数を求めると次式のようになる。

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^N x_j A_{ij} \right] - \sum_{k=1}^N \left[\frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j A_{kj}} \right] \quad \dots\dots\dots (3)$$

2成分系では WILSON 式は $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$, $(\lambda_{12} - \lambda_{22})$ or A_{12} , A_{21} の2定数を含む式であり、多成分系では、各2成分系における定数だけから、 x - y 関係を推算することが可能である。

3. NRTL 式

Renon らは Wilson の提案した local mole fraction を修正し、Scott の二液理論に適用して、次式を得た。これが NRTL (Non-Random Two Liquid) 式である。

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} \cdot x_k} \quad \dots\dots\dots (4)$$

* 工業化学科 ** Department of Industrial Chemistry

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj})/RT \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} \cdot x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} \cdot x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N x_l \cdot \tau_{lj} \cdot G_{lj}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} \cdot x_k} \right] \quad \dots\dots\dots(7)$$

ただし、 $g_{ij} = g_{ji}$, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ である。2成分系では、 α_{12} , τ_{12} , τ_{21} の3定数を含む式であり、WILSON 式同様多成分系では各2成分系における定数だけから $x-y$ 関係を推算することが可能である。また WILSON 式では不可能な、互いに完全に混じり合わない系にさえも適用可能とされている。

4. α_{ij} の 値

Wilson は λ_{ij} という $i-j$ 間 interaction energy を考慮に入れて、中心分子 j の周りの最近接分子が i である場合と j である場合の割合を local mole fraction と考えて次式で表わした。

$$\frac{x_{ij}}{x_{jj}} = \frac{x_i}{x_j} \cdot \frac{\exp(-\lambda_{ij}/RT)}{\exp(-\lambda_{jj}/RT)} \quad \dots\dots\dots(8)$$

一方 Renon らは Guggenheim の格子モデルによる quasi-chemical theory と類似する仮定から出発し、 g_{ij} として $i-j$ 間の相互作用に関する residual gibbs energy を考えて local mole fraction を次式で表わした。

$$\frac{x_{ij}}{x_{jj}} = \frac{x_i}{x_j} \cdot \frac{\exp(-\alpha_{ij}g_{ij}/RT)}{\exp(-\alpha_{ij}g_{jj}/RT)} \quad \dots\dots\dots(9)$$

この α_{ij} は温度に無関係な経験定数であって、溶液の nonrandomness を特長づける。(8) 式と (9) 式では仮定が異なるので $\alpha_{ij}=1$ ではなく、Guggenheim の理論と比較すれば、 z を隣接格子点数として、 α_{ij} は $1/z$ に相当する。すなわち z は6~12とされているから、 α は0.1前後ということになるが、Renon は各種の系に対して適当な α_{ij} を **Table 1** に示すような値を提案している。

Table 1 NRTL 式の Non-Randomness Parameter α_{12}

Type	α_{12}	Mixtures
Ia	0.30	nonpolar mixture (carbon tetrachloride and hydrocarbon without fluoro-carbon and paraffin)
Ib	0.30	nonpolar + polar nonassociated liquid
Ic	0.30	polar liquid mixture
II	0.20	polar nonassociated liquid + saturated hydrocarbon
III	0.40	saturated hydrocarbon + homolog perfluorocarbon
IV	0.47	strongly self-associated substance + nonpolar liquid
V	0.47	polar substance + carbon tetrachloride
VI	0.30	water + polar nonassociated substance
VII	0.47	water + polar self-associated substance

5. パラメータの決定方法

Wilson 式, NRTL 式では, 活量係数 γ_i の表現式は, 定数 $(\lambda_{ij}-\lambda_{ii})$, $(\lambda_{ij}-\lambda_{jj})$ or $(g_{ij}-g_{ji})$, $(g_{ij}-g_{ii})$ について非線形である. これらの式の定数を決定するには, 任意の初期値および適当な目的関数を与えて, Newton-Raphson 法などにより収束させる方法が一般的である. WILSON 式では活量係数が正のときは解は 1 組しか存在しないが, 負のときは複数個存在する可能性があるとしており, 初期値のえらび方によって異なった値に収束する可能性がある. NRTL 式では α_{ij} は系の種類によって一定とされているが, 残る 2 つのパラメータは, τ の正負にかかわらず複数個の解を有している. このためまず, 目的関数が最小になるような粗解を Mesh 法によりあらかじめ決定しておき, この値を初期値として非線形最小 2 乗法により定数を決定した.

目的関数としては次の 3 種類を用いた.

$$Y: \quad \phi_y = \sum_{i=1}^N [y_{i, \text{exp}} - y_{i, \text{cal}}]^2 \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$Q: \quad \phi_Q = \sum_{i=1}^N [Q_{\text{exp}} - Q_{\text{calc}}]^2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$G: \quad \phi_G = \sum_{i=1}^N \left[\ln \frac{\tau_1}{\tau_2} \Big|_{\text{exp}} - \ln \frac{\tau_1}{\tau_2} \Big|_{\text{calc}} \right]^2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

y の偏差だけを見ると, Y, G, Q の順によく $x-y$ 関係を再現することができた.

6. α_{ij} の変化とその考察

Renon らは Table 1 のように系によって α_{ij} の値を変えるよう提案しているが, 非線形最小 2 乗法でパラメータを求める際, この α_{ij} も一緒に求める事を試みたが, うまく収束しない. そこで α_{ij} を -2.0 から 1.0 まで 0.05 ごとに変化させながら, 毎回パラメータ $(g_{ij}-g_{ji})$, $(g_{ij}-g_{ii})$ を求め, 偏差を計算したところ, Fig. 1, Fig. 2 のようになった. Fig. 1 は Renon らの各タイプの系について目的関数 Q を用いた場合を例として示した. メタノール-ヘプタン系は, $\alpha_{ij}=0.47$ が最適であるが, その他の系では系独得の α の値があり, 少しでもずれると, (13) 式であらわす偏差

$$\frac{\sum_{i=1}^N \{ |y_{i, \text{cal}} - y_{i, \text{exp}}| / y_{i, \text{exp}} \}}{N} \times 100 (\%) \quad \dots\dots\dots (13)$$

が急に増大する傾向がみられる. とくに α_{ij} が 0.7 以上にもなると偏差は極端に大きい. Fig. 2 は α を -2 から 1 まで変化させたときのパラメータの値を示している. NRTL 式は解が 1 つではなく複数個あるため, どの解に収束するかで偏差もパラメータの値も大きく変化する傾向にある. その例の顕著にあらわれているのが, $\alpha_{ij}=0$ 付近である.

Table 3 は目的関数が G の場合の解を示しているが, アセトン-クロロホルム系では, $\alpha_{ij}=0.3$ のとき, ごく近くで 2 つの解がある. α_{ij} を変化させていったときには, この解の位置も変化していくが, どこに収束するかで大きな差が生じることがある. Fig. 2 の四塩化炭素-シクロヘキサン系では, $\alpha_{ij}=-1.3$ で, 収束していくところが増えたことを示している.

α_{ij} は Guggenheim の理論と対比すると, 0.1 付近の値となるべきで, 負の値を持つことはないが, Fig. 1 から, α_{ij} を $0.2 \sim 0.47$ 周辺にとるよりは, $\alpha_{ij}=-1$ としてしまった方が, どの系にも割合安定した結果を与えるように思われるし, Fig. 2 のパラメータの値も安定していると考えられる. すなわち, 解の位置が安定していることになる. だから $\alpha_{ij}=-1$ とおいた

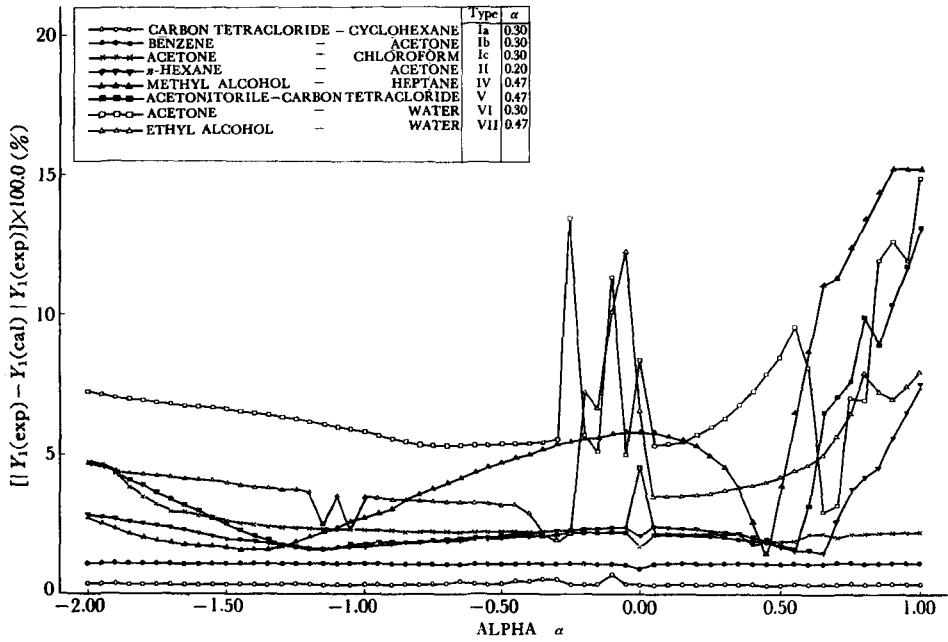


Fig. 1 α の変化に伴う偏差

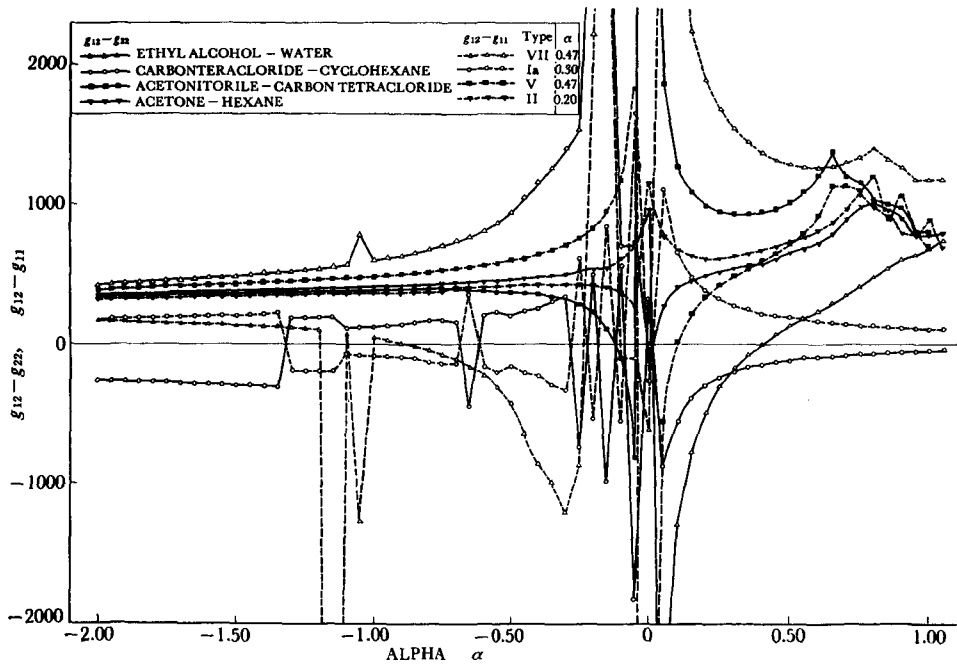


Fig. 2 α の変化に伴うパラメータ

場合と Renon の値の場合との両者について、多峰性ということと比較した。

7. 多峰性の存在⁵⁾⁶⁾とその考察

解がいくつあるかを見るために、パラメータを 30,000 から -30,000 まで変化させて、目的関数の値を出したが、その 1 例が Fig. 3, 4, 5, 6 の MAP である。図中の記号は Table 2 に示された値を持つものである。NRTL は複雑な形をしており、広範囲なものを Fig. 5, 6 に示しているが、そのうちの で囲んだところの詳細部を右に示している。解は図中の○印である。Table 3 には解を示しているが、この解は、Fig. 3, 4, 5, 6 を参考にしながら、30,000 から -30,000 までの間で、約 200 点をとり出し、その点を中心に、-100 から 100 まで変化させて目的関数の最小のものを求め、それを初期値として収束させたときの値である。

a. WILSON 式 γ が正に偏倚する系については、常に解は 1 つだけであったが、負に偏倚する系では複数の解が見られた。その結果の 1 例を Fig. 3, 4 Table 3 に示した。

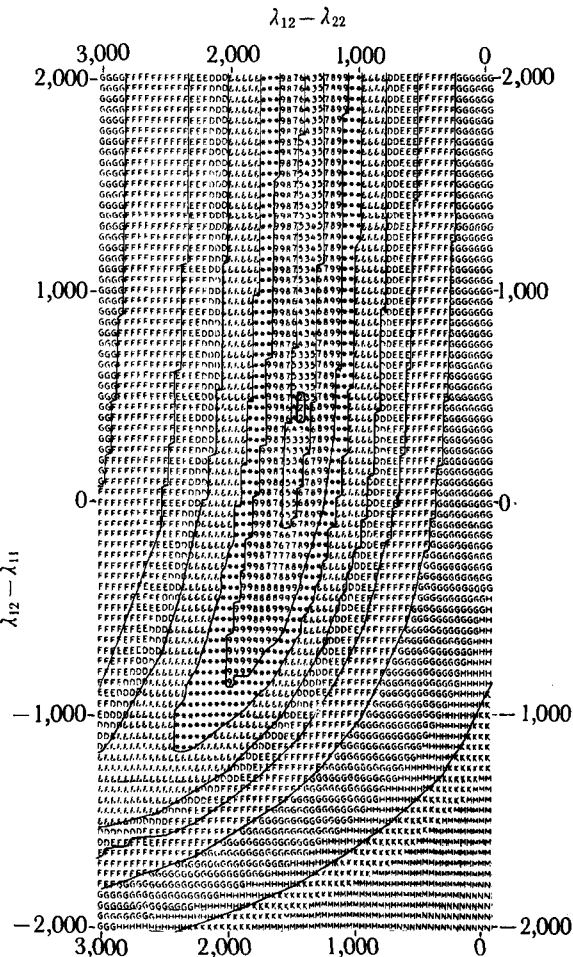


Fig. 3 MAP (アセトン-水系) : WILSON

Table 2 MAP 上の記号

符号	ϕ の範囲
A	0.01 以下
0	0.02 "
1	0.03 "
2	0.05 "
3	0.07 "
4	0.10 "
5	0.15 "
6	0.20 "
7	0.30 "
8	0.50 "
9	1.0 "
*	2.0 "
&	5.0 "
D	7.0 "
E	10.0 "
F	20 "
G	50 "
H	70 "
K	100 "
M	200 "
N	500 "
Q	1000 "
R	5000 "
S	10000 "
Z	10000 より大

Fig. 3 はアセトン一水系における目的関数 ϕ_G の値で、記号 2 のところが最小値となり、解である。その解がもっとも低い谷になって、周囲はすべて昇り斜面という形である。Fig. 4 はアセトンクロロホルム系で、周囲よりも低く落ち込んだ谷は 2 つあり、Table 3 には各組のパラメータの値と目的関数の値、偏差を表わしている。Fig. 4 における左下の解の方が、右上の解よりも ϕ_G の値が小さく、また偏差も小さい。

b. NRTL 式 Fig. 5, 6 はアセトンクロロホルム系の $\alpha_{ij}=0.30$ の場合、 $\alpha_{ij}=-1$ の場合の ϕ_G の値を示している。これらは、WILSON のものに比べ、実に複雑な形をしている。また谷も Fig. 4 のように安定した谷ではなく、細長い溝である。その途中にいくつかの深みがあるといった状態である。

Fig. 5 は $\alpha_{ij}=0.3$ の場合で、解は 5 つある。まん中の 3 つは、ごく近くにあり、どれに収

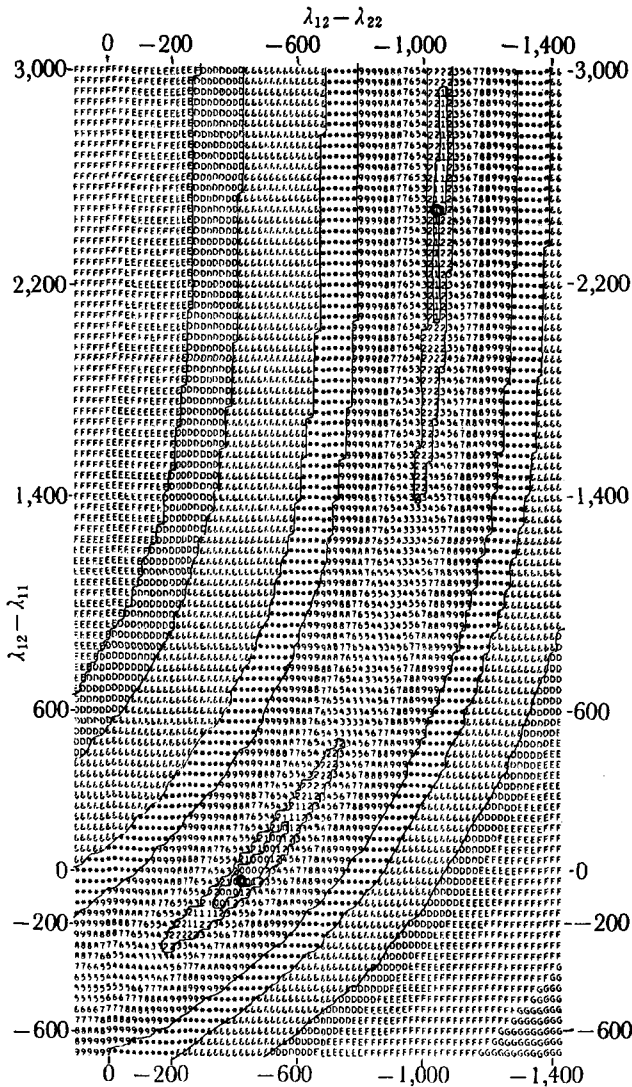


Fig. 4 MAP (アセトンクロロホルム系) : WILSON

気液平衡推算への考察

束しても、偏差はあまり変わらないが、両端の2つは、共に偏差が大きくなっている。また $g_{12} - g_{22} = 5000$ ぐらいのところには山脈があって谷が双方に別れているような状態である。

Fig. 6 は $\alpha_{ij} = -1$ の場合である。 $\alpha_{ij} = 0.3$ の場合と同様に複雑な形であるが、4つの解は

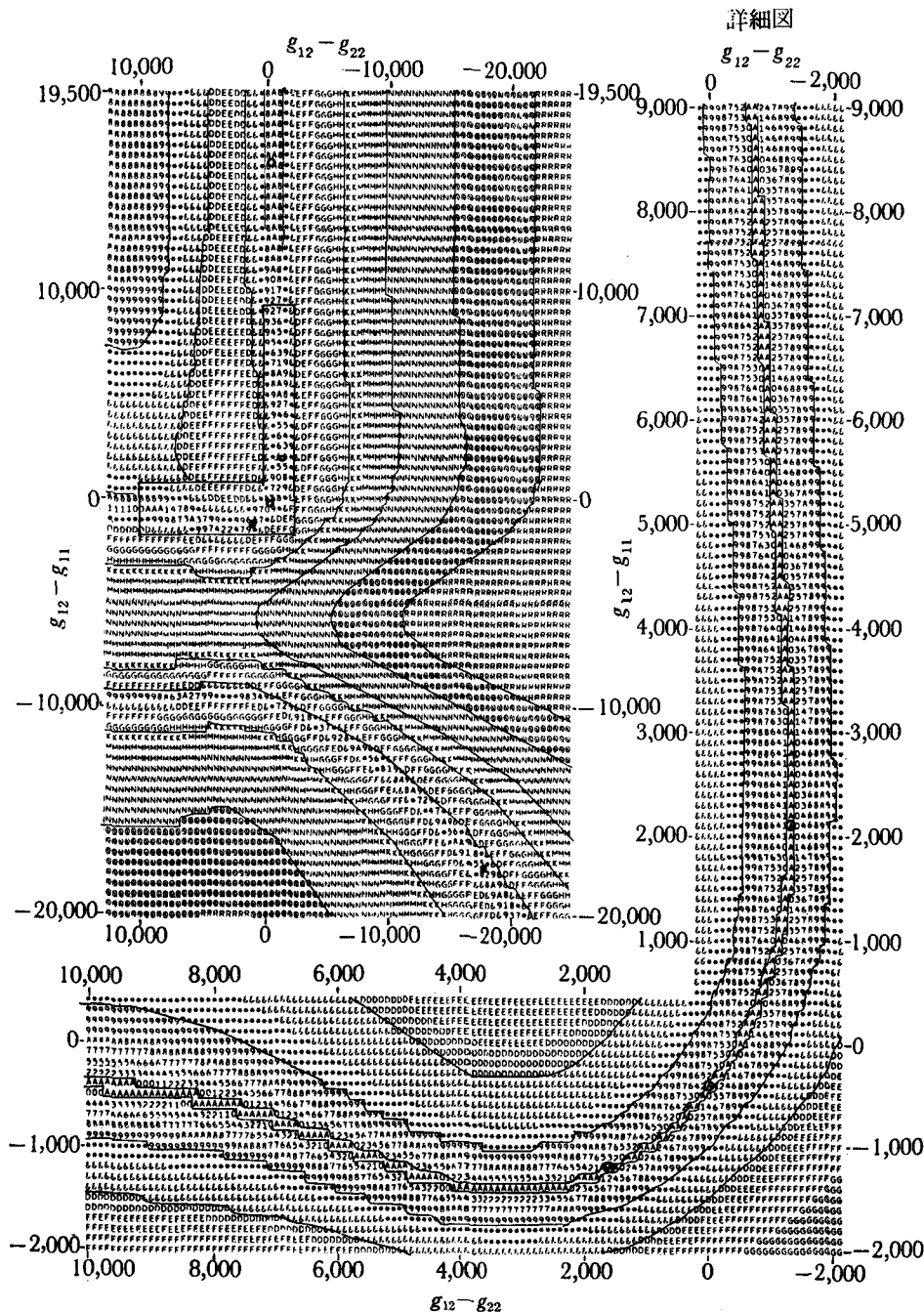


Fig. 5 MAP (アセトニークロロホルム系) : NRTL ($\alpha_{12}=0.30$)

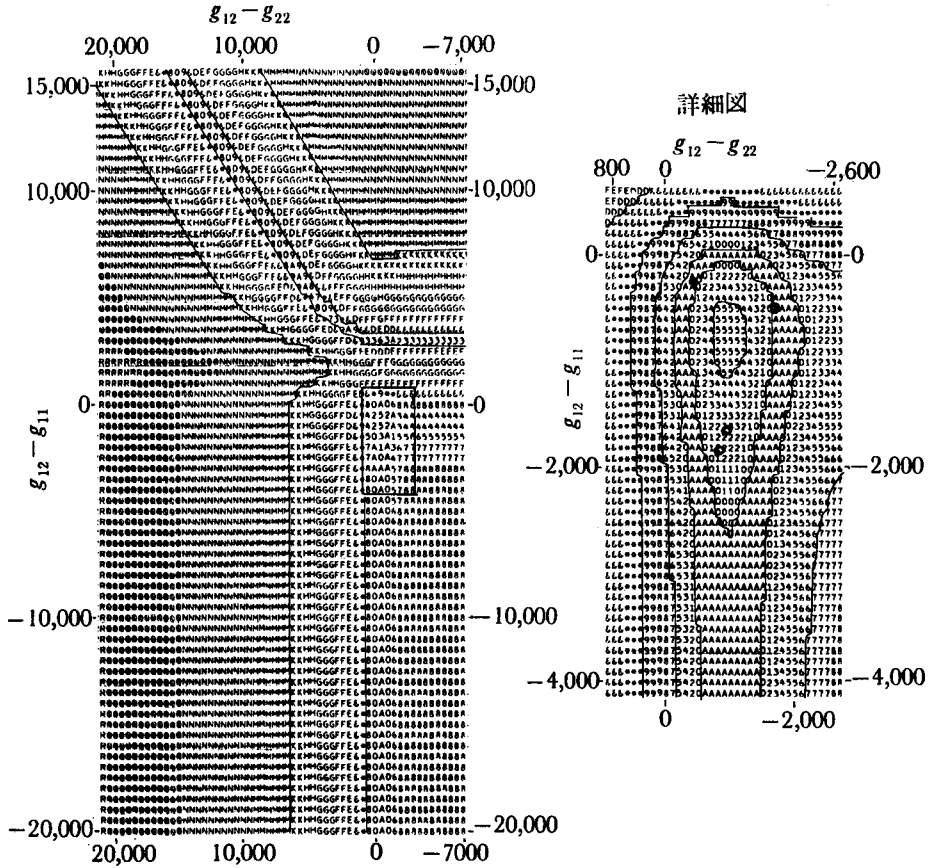


Fig. 6 MAP (アセトン-クロロホルム系) : NRTL ($\alpha_{12} = -1.0$)

ごく近所にある。下2つの ϕ_a は少し大きく、Fig. 6中、記号Aのところではなく、2のところにあるのはどうしたことか。さらに詳しく検討する必要があるが、大陸棚のような変曲点があるのかも知れない。また $g_{12} - g_{22}$ が3,000以上のところにも1つ解がありそうなはずであるが、何回試してみても収束しなかった。

$\alpha_{ij} = -1$ の場合、Fig. 5, 6と同様に他の系でもごく近くに谷が集まっているが、それらを包括した範囲内で初期値を求めてやると、いつも一番小さいものにと収束した。

c. 初期値について 以上みたごとく、複数個の解を持つものは、初期値の与え方によって異なる値へ収束する。適切な一般化された初期値の求め方が必要である。筆者らはMesh法でのみやったが、探索の範囲を最初-1,000~+1,000を100きざみで行なったが、今回の上の結果から、-3,000~3,000を300きざみで行なうと、 $\alpha_{ij} = -1$ のとき良好な結果がみられた。

d. 推算結果の比較 9つのタイプの推算結果を目的関数がGのものについてTable 4に示した。WILSONもNRTL ($\alpha_{ij} = 0.30, \alpha_{ij} = -1$)も大体よい結果を与えている。 $\alpha_{ij} = -1$ とおくことは、物理的な意味はなく、半理論的な式を一実験式化してしまうことになる。しかし、 α_{ij} を一定と固定することによって、一点のx-yデータがあれば、系の所属を考えなくてもパラメータを決定することができ、全x-y関係を出すことができるようになる。

気液平衡推算への考察

Table 3 解と偏差

	CH ₃ COCH ₃ —H ₂ O ⁷⁾				CH ₃ COCH ₃ —CHCl ₃ ⁸⁾			
	$g_{12}-g_{11}$	$g_{12}-g_{22}$	ϕ_G	deviation (%)	$g_{12}-g_{11}$	$g_{12}-g_{22}$	ϕ_G	deviation (%)
WILSON	415	1518	0.053	0.55	2452 - 41	-1049 - 420	0.027 0.010	2.33 1.70
NRTL ($\alpha_{ij}=0.30$)					15894	- 448	0.047	3.09
					2143	-1308	0.012	1.32
	18033	1724	0.760	1.31	- 481	19	0.010	1.63
	870	7170	0.234	1.71	-1231	1612	0.008	1.42
	367	1163	0.053	0.65	-17893	-17884	0.417	10.05
NRTL ($\alpha_{ij}=-1$)	10121	9882	10.785	4.80	- 270	- 434	0.015	1.99
	569	307	0.050	0.49	- 509	-1582	0.099	5.10
	-1684	779	1.184	4.66	-1584	-1237	0.159	5.85
	-4816	569	1.500	4.76	-1815	- 706	0.115	4.03

Table 4 推算結果

系	条件	タイプ	α_{ij}	偏差		
				WILSON	NRTL	
					α_{ij}	$\alpha_{ij}=-1$
CCl ₄ —CHCl ₃	60°C	I _a	0.30	0.3	0.5	0.5
CH ₃ COCH ₃ —C ₆ H ₆	45°C	I _b	0.30	0.4	0.4	0.4
CH ₃ COCH ₃ —CHCl ₃	760 mmHg	I _c	0.30	1.7	1.3	2.0
C ₂ H ₅ OH—C ₃ H ₇ OH	760 mmHg	I _c	0.30	1.9	1.9	1.9
CH ₃ COCH ₃ —C ₆ H ₁₄	760 mmHg	II	0.20	1.0	1.7	1.0
C ₆ F ₁₄ —C ₆ H ₁₄	25°C	III	0.40	2.0	1.1	1.4
C ₂ H ₅ OH—iC ₆ H ₁₈	50°C	IV	0.47	1.7	2.9	2.0
CH ₃ OH—C ₇ H ₁₆	760 mmHg	IV	0.47	0.7	1.6	1.4
CCl ₄ —CH ₃ NO ₂	45°C	V	0.47	1.0	1.4	1.0
CH ₃ COCH ₃ —H ₂ O	760 mmHg	VI	0.30	0.5	0.6	0.5
C ₃ H ₇ OH—H ₂ O	760 mmHg	VII	0.47	2.7	2.4	2.6

8. 結 論

NRTL 式は複数個の解を持つが、その実態を MAP をとって調べた。その結果、解がごく近くにいくつもあり、初期値の与えかたによって解が異なる。また α_{ij} の値は系の種類によって変化させても良いが、-1 と固定してもほとんど差がない。 $\alpha_{ij}=-1$ とおくことによって、パラメータが1つ減り、あらゆる系に安心して適用できる。

参 考 文 献

- 1) G.M. Wilson : J.A.C.S. 86, 127 (1964)
- 2) H. Renon : A.I. Ch. E.J. 14, 135 (1968)
- 3) J.M. Prausnitz : I.E.C. 57, 18 (1965)

- 4) H. Renon : A.I. Ch. E.J. 15, 785 (1969)
- 5) 宫原 ; 化学工学 37, 1015 (1973)
- 6) 宫原 ; 化学工学 37, 1049 (1973)
- 7) Kudryavtseva, L.S. : Zh. Prikl. Khim. 36, 1231 (1963)
- 8) Brunjes, A.S. : I.E.C. 35, 255 (1943)