

令和 5 年 5 月 12 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05195

研究課題名(和文) 新しい活量係数相関式の多成分系活量係数推算式への展開

研究課題名(英文) Development of new activity coefficient equation for correlation to estimation equation for multi-component systems

研究代表者

岩井 芳夫 (Iwai, Yoshio)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：80176528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：相互作用寄与の活量係数モデルより求められる過剰ギブスエネルギー項を3次型状態方程式に追加した。状態方程式中の定数には単純な混合則を適用し、次元解析によりその追加項の係数を求めた。その際、低圧液相状態ではよく用いられる活量係数モデルと同じ形になる様にし、気相では第二ビリアル係数の制限条件を満足した。次元解析で残った1つの定数 s を1.15とすることで、2成分系の気液平衡の温度依存性を良好に相関することが示された。さらに、2成分系の気液平衡から求めたパラメータにより、多成分系の気液平衡を良好に推算できることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

活量係数モデルより求められる過剰ギブスエネルギー項を3次型状態方程式に結びつけるモデルは今まで存在したが、それらのモデルは、気相で第二ビリアル係数の制限条件を満足していないか、満足していても状態方程式中の定数の混合則が不自然なくらい複雑か、のどちらかであった。本研究で提案したモデルは、気相で第二ビリアル係数の制限条件を満足し、かつ状態方程式中の定数の混合則が単純である新しいモデルであり、学術的意義は大きい。さらに、このモデルにより気液平衡計算が良好に行えることから、蒸留塔などの分離装置の設計に応用でき、社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：The excess Gibbs energy term obtained from interaction contributions of activity coefficient models is added to a cubic equation of state. A simple mixing rule was applied to the constants in the equation of state, and the coefficients of the additional term were obtained by dimensional analysis. In the low-pressure liquid-phase state, the coefficients are set to the same form as the commonly used activity coefficient models, and in the gas-phase, the limiting condition of second virial coefficient is satisfied. The temperature dependence of vapor-liquid equilibria of binary systems are well correlated by setting the remaining constant s to 1.15 in the dimensional analysis. Furthermore, the parameters obtained from the vapor-liquid equilibria of binary systems are shown to provide a good estimation of the vapor-liquid equilibria of the multi-component system.

研究分野：化学工学

キーワード：新しいIGEモデル CPGE Cubic Plus GE 状態方程式 活量係数モデル 気液平衡 第二ビリアル係数制限条件満足

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

化学工業で重要である分離装置の合理的な設計および運転のため、相平衡の知見が不可欠となる。相平衡を相関あるいは推算するために、様々な活量係数モデルと状態方程式が100年以上に渡って提案されてきた[1,2]。相平衡の計算要点は、各相中の各成分の化学ポテンシャルまたはフガシティーが等しくなる条件をみつけることにある。方法としては活量係数モデルを用いる方法と、状態方程式を用いる方法の2つがある。活量係数モデルを用いる方法は、溶液中の分子の配置や相互作用の関係を把握し、格子モデル等を用いて体積一定の条件で活量係数を組成の関数として表すものである。また、過剰量を直接取り扱う。一方、状態方程式を用いる方法は、流体の pVT (圧力、体積、温度) 関係を表す状態方程式から全ての熱力学特性値 (フガシティーもその一つ) が求まることを基礎としており、純物質のパラメータをまず求め、混合物の物性は、混合則を用いて純物質のパラメータを内挿することにより求める。超臨界流体の相平衡も計算可能である。

研究代表者は以前の研究で、準化学平衡の式の中の表面積パラメータ q が組成と相手の分子の種類で変わるとした活量係数モデル(CDSAP)を提案した[3]。さらに、準化学平衡の式を $\Delta E = 0$ の周りでテーラー展開した式は柔軟性が極めて高く、相関が難しい2成分系や、3成分系液々平衡とその構成2成分系を同じパラメータセットで相関出来ることを示した[4-6]。ただし、2成分系の気液平衡データからそのモデルによりパラメータを決定し、そのパラメータで多成分系を推算することは困難であった。

一方、活量係数モデルと状態方程式を結合させた画期的な混合則として、Huron と Vidal が G^E 型混合則(HV 混合則)を発表した[7]。これは、3次型状態方程式から導出される過剰ギブスエネルギー $G^{E, EOS}$ と活量係数モデルから導出される過剰ギブスエネルギー $G^{E, M}$ を等しいと置くのだが、 $G^{E, EOS}$ には体積が含まれ、 $G^{E, M}$ には体積が含まれない。そのため、状態方程式の圧力 p を無限大に外挿してモル体積 V_m を b とすることで $G^{E, EOS}$ 中の体積を定数とし、状態方程式中のパラメータ a および b の混合則を求めている。この混合則を Peng-Robinson 式(PR EoS)[8]に適用すると次式となる。

$$b = \sum_i b_i x_i, \quad \frac{a}{b} = \sum_i \frac{a_i}{b_i} x_i - \frac{G_m^{E, \infty, M}}{0.6232} \quad (1)$$

ここで、 x はモル分率、 $G_m^{E, \infty, M}$ は無限大圧力下におけるモルギブスエネルギーの過剰量で、適当な活量係数モデルから得られる。これ以来、体積を定数とする方法として圧力 0 の液相体積を用いる方法、分子の液相モル体積と b の比を全ての成分で一定とする方法などが提案され、それぞれに利点欠点を有する。ただし、これらの混合則は、次式で示す第二ビリアル係数 B の統計力学の制限条件を満たさない。

$$B_{ij} = b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT}, \quad B = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (2)$$

さらに、Wong と Sandler は、第二ビリアル係数の制限条件と HV 混合則を組み合わせる状態方程式のパラメータ a および b を求めた(WS 混合則) [9]。そのため、混合物の b を与える式が複雑になっている。

以上紹介したモデルはよく用いられ、かつ気液平衡の計算結果は良好であるが、無理やり状態方程式と活量係数モデルを組み合わせる感はぬぐえず、木に竹をつないだようなモデルと感じる。

2. 研究の目的

研究目的を次の2つに定めた。

- (1) 研究代表者が提案した活量係数モデル(CDSAP)を多成分系気液平衡の推算に適用できるようにする。
- (2) 活量係数モデル(CDSAP)を状態方程式に組み込む。その際、第二ビリアル係数 B は統計力学の制限条件を満たし、かつ、状態方程式のパラメータが複雑にならないような新しい G^E 型混合則を提案する。

3. 研究の方法

(1) 活量係数モデル(CDSAP)の改良[10]

分子の極性が強くなると、分子間相互作用が大きくなる。その効果より表面積パラメータ q が大きくなると考えられる。分子動力学シミュレーションによりエタノールとヘキサン希薄領域の動径分布関数を計算すると、極性の大きく分子サイズの小さなエタノールの方が、無極性で分子サイズの大きなヘキサンより分子対の数が大きいことが分かった[11]。そこで、純物質 i のパラメータ q_i^0 を正則溶液論の類推から次の式で求めることにした。

$$q_i^0 = 6E_i V_{m,i}^L / (E_{D,i} V_{m,Hexane}^L) \quad (3)$$

ここで、 E_i は成分 i の蒸発に伴うモル内部エネルギー変化、 $E_{D,i}$ はその分散力寄与、 $V_{m,i}^L$ と $V_{m,Hexane}^L$ はそれぞれ成分 i とヘキサンの液相モル体積であり、Hansen のハンドブック[12]に多くの物質の値が掲載されている。なお、係数の 6 はヘキサンの q^0 を 6 に規格化するためのものである。これに Flory-Huggins 項を加え、Flory-Huggins 項の分子の大きさは ASOG モデル[13]と同じように水素原子を除く原子数で与えた。

(2) 新しい G^E 型混合則の提案[11]

活量係数モデルと状態方程式を結合させる新しい考え方として、以下の方針を立てた。

3 次型状態方程式をベースに用いる。状態方程式のパラメータ a, b は、活量係数モデルから導出される $G^{E,M}$ とは独立とする。つまり、 a, b の混合則中に $G^{E,M}$ を用いない。 $G^{E,EOS}$ 中の体積を定数として $G^{E,M}$ と結びつけるのではなく、逆に、 $G^{E,M}$ 項に体積を付加して $G^{E,EOS}$ に結び付ける。第二ビリアル係数の条件を満たすようにする。

Peng-Robinson 式に上述の条件を入れると、次式で示す状態方程式が得られる。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} + p^{add} \quad (4)$$

$$b = \sum_i b_i x_i, \quad \frac{a}{b} = \sum_i \frac{a_i}{b_i} x_i \quad (5)$$

ここで、 p^{add} は $G_m^{E,M}$ (下添字 m は1モル当たり)、モル体積 V_m 、および b の関数であり、純成分では0となる追加項である。次元解析を行い、活量係数 γ_i を求めると次式が得られる。

$$\ln \gamma_i^{EOS} \cong \ln \gamma_i^{FH,EOS} + u_0^s \left(\frac{b}{V_m} \right)^s \ln \gamma_i^M \quad (6)$$

ここで、 s は定数、上添字 EOS は状態方程式から得られる項、FH は Flory-Huggins 項、M は活量係数モデルから得られる項である。 u_0 を 1.15 とすることで $u_0^s (b/V_m)^s$ の値が液相低圧でほぼ1となる[14]。上式中の γ_i^M には通常の活量係数モデルを入れることが出来る。これらの式より、 p^{add} は次式で与えられる。

$$p^{add} = s u_0^s \left(\frac{b}{V_m} \right)^s \frac{G_m^{E,M}}{V_m} \quad (7)$$

s が 1 より大きい場合は式(2)で表される第二ビリアル係数の条件を満たす。

この提案する状態方程式を CPGE(Cubic Plus G^E)と呼ぶことにした。

4 . 研究成果

(1) 活量係数モデル(CDSAP)の改良結果[10]

アセトン(1)+アセトニトリル(2)+ベンゼン(3)+エタノール(4)系の構成 2 成分系の気液平衡の実験値から CDSAP モデルの 2 成分系のパラメータ q_{ji}^∞ 、 q_{ij}^∞ 、および ΔE_{ij} を求めた。そして、それを用いて多成分系を推算したところ、Fig. 1 の青の線(FH+CDSAP)で示すように良好な結果が得られている。

(2) 新しい G^E 型混合則の結果[11]

計算モデルとして CPGE(NRTL)、CPGE(CDSAP [3])、CPGE(r-CDSAP [4-6])、PR EoS+HV 混合則と NRTL [15](PR+HV+NRTL)、および PR EoS+WS 混合則と NRTL(PR+WS+NRTL)を用いた。ここで、CPGE は本研究で提案した状態方程式であり、CPGE の後の括弧内の記号は使用した活量係数モデルを表している。

2 成分系の気液平衡の温度依存性の計算例として 2-プロパノール(1)+水(2)系の計算結果を Fig.2 に示す。検討の結果、 s の値は 1.15 となった。353.15 K ではいずれの状態方程式においても良好な相関結果が得られている。523.15 K における CPGE による計算結果は PR+HV+NRTL や PR+WS+NRTL と比較して良好である。なお、CPGE において、使用する活量係数モデルによる相関精度の差はほとんど見られない。また、PR+WS+NRTL による計算結果は、PR+HV+NRTL による計算結果よりも良好である。

多成分系として、アセトン(1)+アセトニトリル(2)+ベンゼン(3)+エタノール(4)系を選択し、構成 2 成分系の気液平衡の実験値から各モデルのパラメータを決定し、多成分系の気液平衡を推算した。 s の値は 1.15 を使用した。実験データと計算結果の偏差を Table 1 に示す。偏差の平均は圧力で 0.7%、気相モル分率で CPGE(CDSAP)が 0.005、CPGE(NRTL)が 0.006 と小さく、高い推算精度である。2 成分系、3 成分系では CPGE(CDSAP)、4 成分系では CPGE(NRTL)を用いた場合、わずかに計算精度が高い。

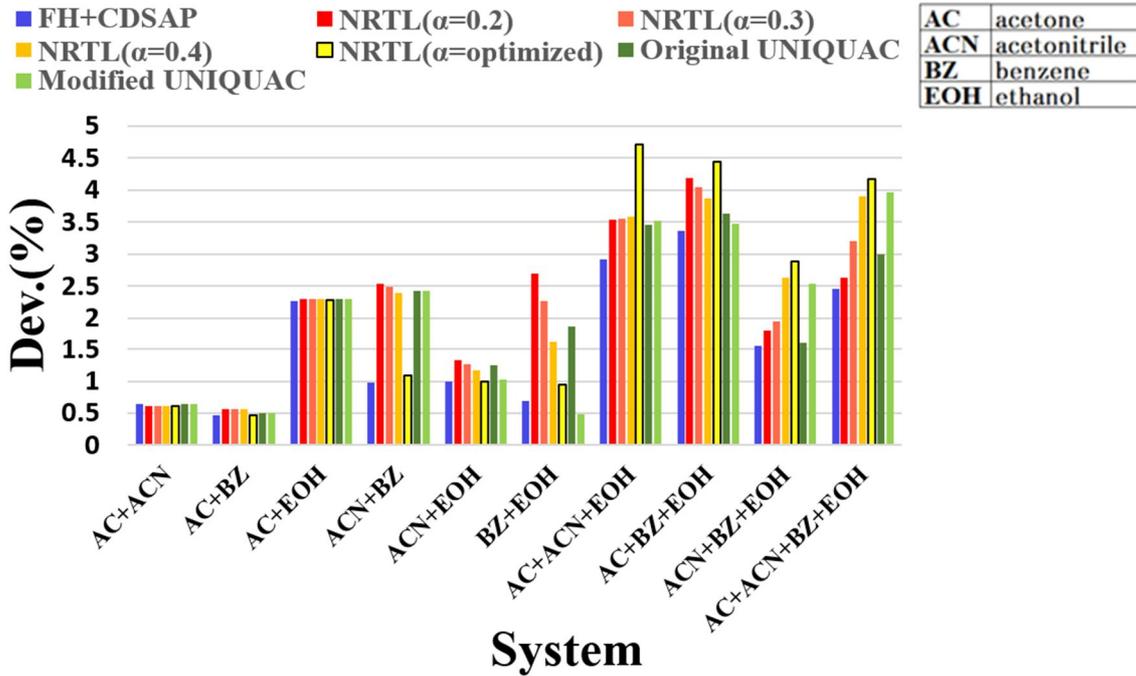


Fig. 1. Deviations of vapor-liquid equilibria by FH+CDSAP (Proposed model), NRTL [15], UNIQUAC [16], and modified UNIQUAC [17].

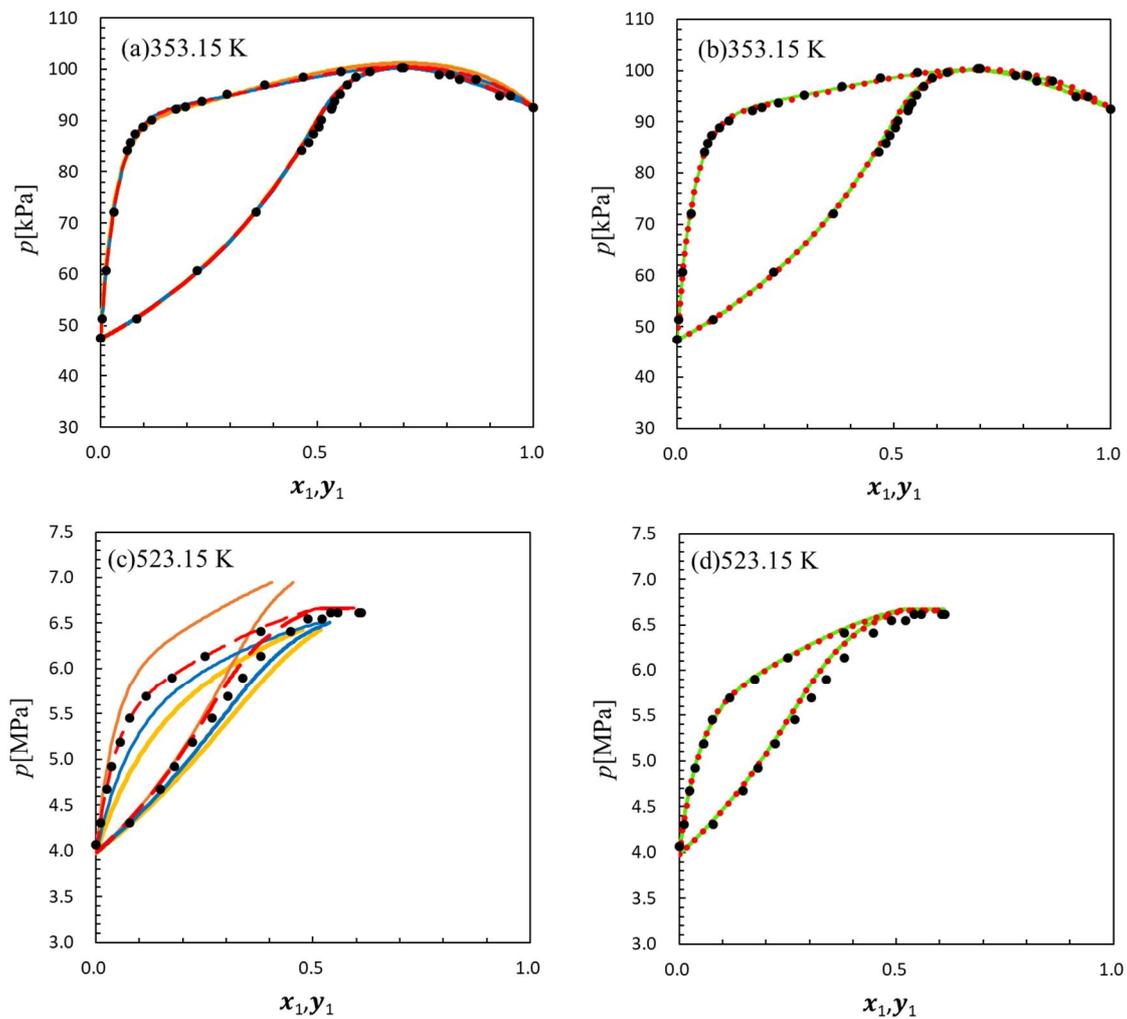


Fig.2. Vapor-liquid equilibria for 2-propanol(1) + water(2) system. •: Experimental data at 353.15 K [18] and 523.15 K [19], — ; — ; — ; — ; — ; ···· : Calculated results by PR+WS+NRTL; PR+HV+NRTL ($G_{ij}-G_{jj}=\text{const.}$); PR+HV+NRTL ($\tau_{ij}=\text{const.}$); CPGE(NRTL); CPGE(CDSAP); CPGE(r-CDSAP).

Table 1 Calculated results of vapor-liquid equilibria for multi-component estimation performance test.

System				CPGE(NRTL)		CPGE(CDSAP)	
(1)	(2)	(3)	(4)	dev.p(%)	dev.y	dev.p(%)	dev.y
acetone	acetonitrile			0.1	0.004	0.1	0.004
acetone	benzene			0.2	0.003	0.0	0.002
acetone	ethanol			0.6	0.008	0.4	0.008
acetonitrile	benzene			0.5	0.007	0.2	0.004
acetonitrile	ethanol			0.4	0.005	0.3	0.005
benzene	ethanol			0.8	0.008	0.3	0.004
acetone	acetonitrile	ethanol		1.4	0.007	1.0	0.007
acetone	benzene	ethanol		1.1	0.008	0.8	0.008
acetonitrile	benzene	ethanol		0.8	0.006	1.2	0.006
acetone	acetonitrile	benzene	ethanol	1.1	0.006	2.4	0.005
Average				0.7	0.006	0.7	0.005

$$\text{dev. } p(\%) = \frac{100}{N_D} \sum \frac{|p^{\text{exp}} - p^{\text{calc}}|}{p^{\text{exp}}} \quad \text{dev. } y = \frac{1}{N_D N_C} \sum |y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{calc}}|$$

N_D : number of data.

N_C : number of components.

引用文献

- 1)岩井芳夫, 化学工学, 77(7), 460 (2013).
- 2)岩井芳夫, 化学工学, 84(7), 311 (2020).
- 3)Iwai, Y., Yamamoto Y., Fluid Phase Equilibria, 337, 165 (2013).
- 4)Iwai, Y., Fluid Phase Equilibria, 465, 24 (2018).
- 5)Iwai, Y., et al., Fluid Phase Equilibria, 488, 62 (2019).
- 6)Iwai, Y., Matsubara, K., Fluid Phase Equilibria, 556, 113411(2022).
- 7)Huron, M. -J., Vidal, J., Fluid Phase Equilibria, 3, 255 (1979).
- 8)Peng, D.-Y., Robinson, D. B., Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59 (1976).
- 9)Wong, D. S. H., Sandler, S. I., AIChE J., 38, 671 (1992).
- 10)岩井芳夫,化学工学会第53回秋季大会,「展望講演」CA213, 信州大学 長野(工学)キャンパス / オンライン (2022).
- 11) Iwai, Y., Yoneshige, Y., Fluid Phase Equilibria, 568, 113730 (2023).
- 12)Hansen, C.M., Hansen solubility parameters, CRC Press LLC (2000).
- 13)Tochigi, K., et al., J. Chem. Eng. Japan, 13, 159 (1980).
- 14)Novenario, C.R. et al., Ind. Eng. Chem. Res., 35, 269 (1996).
- 15)Renon, H., Prausnitz, J.M., AIChE J., 14, 135 (1968).
- 16)Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., AIChE J., 21, 116 (1975).
- 17)Anderson, T. F., Prausnitz, J. M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 552 (1978).
- 18)Wu, H.S. et al., Fluid Phase Equilibria, 43, 77 (1988).
- 19)Barr-David, F., Dodge, B.F., J. Chem. Eng. Data., 4, 107 (1959).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Iwai Yoshio, Matsubara Koji	4. 巻 556
2. 論文標題 Simultaneous correlation of liquid-liquid equilibria for ternary systems and phase equilibria for constituent binary systems by modified new activity coefficient model	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria	6. 最初と最後の頁 113411 ~ 113411
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2022.113411	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshio Iwai and Yuki Yoneshige	4. 巻 568
2. 論文標題 Cubic Plus GE (CPGE): Cubic equation of state with simple mixing rule plus excess Gibbs energy that satisfies low-density condition	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria	6. 最初と最後の頁 113730 ~ 113730
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2023.113730	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Yoshio Iwai
2. 発表標題 Prediction of vapor-liquid equilibria for multicomponent systems by a modified concentration dependent surface area parameter model
3. 学会等名 9th international symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS '21) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Koji Matsubara, Yoshio Iwai
2. 発表標題 Simultaneous Correlation of Liquid-liquid Equilibria for Ternary Systems and Phase Equilibria for Constitutive Binary Systems by Modified New Activity Coefficient Model
3. 学会等名 9th international symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS '21) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松原 光司, 岩井 芳夫
2. 発表標題 改良した新しい活量係数式を用いた3成分系液々平衡と構成2成分系相平衡の同時相関
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩井 芳夫
2. 発表標題 新しい活量係数式の純物質相互作用対パラメータの改良と多成分系への適用
3. 学会等名 化学工学会 第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松田 悠希, 岩井 芳夫
2. 発表標題 改良した新しい活量係数式を用いた2,3および4成分系気液平衡の相関
3. 学会等名 化学工学会 第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩井芳夫
2. 発表標題 [展望講演] 活量係数式および状態方程式の100年の歴史および今後の展開
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 米重 佑貴, 岩井 芳夫
2. 発表標題 体積依存過剰ギブス自由エネルギーを3次型状態方程式に付加したモデルによる気液平衡の相関
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuki Yoneshige, Yoshio Iwai
2. 発表標題 Correlation of vapor-liquid equilibria by new model with volume-dependent excess Gibbs free energy added to cubic equation of state
3. 学会等名 The 33rd International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 米重 佑貴, 岩井 芳夫
2. 発表標題 Cubic Plus GE モデルによる気液平衡の相関
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------