

特集 最先端化学工学を支える物性研究-測定とシミュレーションの現状と展望-

分離・材料・環境・エネルギー分野などからなる最先端化学工学の発展には、物性研究が不可欠である。対象系はより複雑かつ広範囲になっているが、信頼性の高い測定値の蓄積や高精度な推算・シミュレーション技術への要求が益々大きくなっている。本特集では、最先端化学工学に必要となる広範囲な対象系の物性報告、測定法や推算・シミュレーションの問題点や新規技術の紹介を基に、物性研究の方向性を議論する場としたい。そこで本特集では、基礎物性部会主催としての企画として最先端化学工学を支える物性研究に関する現状、最新動向および今後の展開を紹介する。

(編集担当：内田博久)†

相平衡計算法の100年の歴史と現状 および今後の展開

岩井 芳夫

1. はじめに

化学プラントの設置コストおよび運転コストの半分以上が分離装置に占めると言われている。相平衡は分離装置の最適設計や最適操作の基礎的知見を与える。つまり、蒸留操作では気液平衡が、溶媒抽出操作では液々平衡が、晶析操作では固液または気固平衡が基礎的知見として必要になる。そのため、基礎物性の中でも相平衡は長年にわたり研究されてきており、「1丁目一番地」の研究である。化学工学会の全国大会の発表を見ても、基礎物性分野における発表では、相平衡に関する発表が過半数を占める。ここでは、相平衡計算法に焦点を当て、その100年の歴史を振り返るとともに、現状と今後の展開を述べることにする。

2. 相平衡の計算法の基礎

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



The 100-year History, Current Situation and Future Development of the Calculation Methods for Phase Equilibria

Yoshio IWAI (正会員)

1985年 九州大学大学院工学研究科化学機械工学専攻博士課程修了

現在 九州大学大学院工学研究院化学工学部門 准教授

連絡先：〒819-0395 福岡市西区元岡744番地

E-mail iwai@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

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活量係数を組成の関数として表すものである。したがって、分子間相互作用を直接考慮することにより、極性物質やイオン、高分子などを含む系にも優れた適用性を示す。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いる。歴史的にはvan der Waals式¹⁾に始まるのだが、分子の性質を直観的なモデルで表し、基本的には純物質の流体に対して適応されてきた。混合物に拡張する場合には、混合物を構成する各物質からの平均値からあまりずれないとして、適当な混合則を用いて混合物の pVT 関係を表し、各相中の各成分のフガシティーを導出するものである。混合則として簡易型がよく用いられていたが、1979年にHuronとVidal²⁾が状態方程式中の引力パラメータを求める混合則に活量係数を適用する方法を提案し、極性物質を含む系の相関精度が格段に向上した。ただ、以前は純物質流体の pVT 関係を精度良く表せれば、フガシティーを精度良く求めることができ、ひいては相平衡も精度良く求まると思われていた。しかし、よく用いられている3次型状態方程式であるvan der Waals型状態方程式においては、同じ混合則を用いると、純物質

† Uchida, H. 平成25, 26年度化工誌編集委員(7号特集主査)
信州大学工学部物質工学科

2013年4月25日受理

流体の pVT 関係の精度と2成分系の相平衡の相関精度は無関係であることがAdachiとLu³⁾により数学的に証明された。そのため、新たな状態方程式を提案する研究は激減し、「大量絶滅」状態となったのだが、相平衡の相関精度は混合則に強く依存することがわかり、状態方程式の研究はもっぱら混合則の研究に移行した。なかでも混合則に活量係数を適用する方法は精度が良いことが示されている。また、20年ほど前にSAFT (Statistical Associating Fluid Theory) 式⁴⁾が提案され、アメリカの研究者を中心に研究が活発におこなわれている。ただ、日本では先の「大量絶滅」の余波のためか、このSAFT式の研究をしている人は極めて少ないのが現状となっている。

3. 活量係数を用いる方法の歴史

活量係数式は、上述したように活量係数を用いる方法のみならず、状態方程式を用いる方法においても混合則の選択として中心的役割を果たす。活量係数式の研究の歴史を図1に示す。1895年に提案されたMargules式⁵⁾に始まり、進歩しているが、その進歩は直線的ではなく、階段状になっている。つまり、画期的な式が発表されると、一気に「進化」する。その後、その画期的な式を改良した式が次々に提案され、緩やかに進化するという形態をとっている。図1には、画期的な式を階段の上に黒字で、改良として発表された式で代表的なものを階段の下に青字で示している。画期的な式を簡単に説明すると、Margules式はGibbs自由エネルギーを組成の関数で展開しただけの式であり、多成分系への適用が困難なため、現在使われることはあまりない。Scatchard-Hildebrand式⁶⁾は純物質の分子の体積当たりの相互作用エネルギーを分子の蒸発熱とモル体積から求め、活量係数はその純物質の性質から求まるとしたもので、分散力が相互作用の中心となる石油類によく合う。Flory-Huggins式⁷⁾は高分子系に適用するために開発された式で、

分子の大きさが異なる系に適用される。Wilson式⁸⁾は局所組成に基づく式であり、極性物質を含む系にもよく合う。この局所組成の考え方は現在でも主流となっているので、次項で改めて説明する。UNIFAC式⁹⁾は分子がメチル基や水酸基などのグループから構成されているとし、そのグループの性質から分子の活量係数を求める方法である。最後のCOSMO-RS式¹⁰⁾は量子化学に基づく式であり、今後の発展が期待される式なので、これも後で解説する。

4. 現在の主流の計算式と問題点

現在主流となっている活量係数の相関式は、局所組成に基づいたWilson式、NRTL式¹²⁾、およびUNIQUAC式¹³⁾である。ここで、相関とは、ある系の相平衡を計算する場合、その系に合わせるための調整可能なパラメータがあり、そのパラメータを用いてその系の相平衡を再現することである。各式により、調整可能なパラメータが2成分系ごとに2または3つあり、そのパラメータを調整することにより気液平衡を精度よく相関できることが知られている。また、2成分系から決定したパラメータを用いて、多成分系の計算が可能である。Wilson式の局所組成の考え方は、ある分子の周りの組成(つまり局所組成)と系全体の組成が異なっていると、局所組成は分子間相互作用の大小に関係づけられるとする考えである。ただ、液々平衡を表せないという問題点がある。

NRTL式は液々平衡も計算することができる。しかし、Boltzmann因子にGibbs自由エネルギーが入っていることが不明であり、ノンランダムファクターと呼ばれる物理的な意味の不明なパラメータが入っている。

UNIQUAC式は局所表面積分率に基づく式である。2成分系の局所表面積分率は次式で与えられる。

$$\frac{\theta_{21}}{\theta_{11}} = \frac{\theta_2}{\theta_1} \exp\left[\frac{-(u_{21} - u_{11})}{kT}\right] \quad (1)$$

$$\frac{\theta_{12}}{\theta_{22}} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \exp\left[\frac{-(u_{12} - u_{22})}{kT}\right] \quad (2)$$

ここで、 θ_{ji} は成分*i*の周りの成分*j*の局所表面積分率、 u_{ji} は成分*i, j*間の相互作用エネルギー、 k はBoltzmann定数、 T は温度である。また、 θ_i は表面積分率で、次式で計算される。

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3)$$

ここで、 x_i は成分*i*のモル分率、 q_i は成分*i*の表面積パラメータである。なお、 q を全ての成分で1と置くと、Wilson式

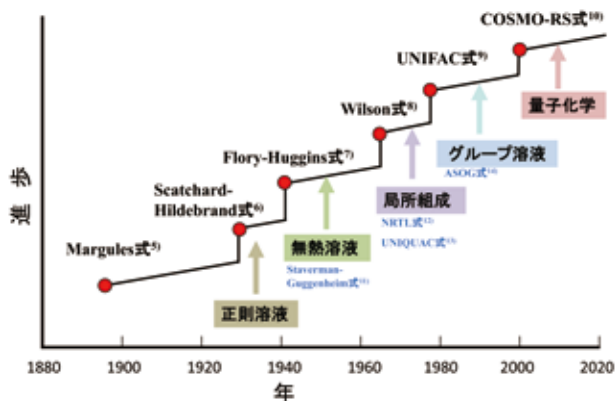


図1 活量係数式の進歩

の局所組成の式となる。UNIQUAC式の原報によると、この式は分配関数から厳密に導かれたように書いてある。その導出は極めて複雑なのだが、原報通りに導こうとすると、UNIQUAC式は導けない。これは、局所組成に基づくWilson式の改良版として、局所表面積分率に基づく式が最初からあり、あたかも分配関数から厳密にそれを導いたふりをしてしていると推察できる。局所組成に基づくWilson式が2成分系気液平衡を精度よく相関できると同様、局所表面積分率に基づくUNIQUAC式も2成分系気液平衡を精度よく相関でき、また液々平衡も計算できるのだが、それなら初めから正直に、局所組成に基づくWilson式の改良版として局所表面積分率に基づく式を提案した、とすれば良いはずで、分配関数から厳密に導いたふりをするのはいかなものかと思う。筆者はUNIQUAC式の導出を試み、上記のことに気が付くとともに、厳密に導出すると準化学平衡式が導かれることを示した¹⁵⁾。

Wilson式、NRTL式、およびUNIQUAC式に共通することであるが、この局所組成、あるいは局所表面積の考え方では、相互作用対の数を勘定すると一貫性がないことが以前から指摘されてきた^{16,17)}。一貫性がないことを示す方法は幾つかあるのだが、例えば2成分系では、ある組成の溶液において、成分1と成分2との相互作用の数が、成分1から見たときと成分2から見たときでは異なるのである。そのためFlemer¹⁶⁾は、「局所組成に基づく式は半経験式と言われているがそうではなく、ただの経験式として取り扱うべきである」と述べている。つまり、幾分理論が入っている半経験式ではなく、よく合うただの経験式だということである。

グループ寄与法は現在でも推算法として広く用いられている。ここで推算というのは、ある特定の系ごとに調整可能なパラメータを決めるのではなく、純粋に計算のみで相平衡を計算することを言う。推算モデルでは未知の系の計算ができるという利点があるが、ある特定の系をぴったり合わせることは難しい。現在広く用いられているグループ寄与法としてUNIFAC式とASOG式¹⁴⁾がある。UNIFAC式はUNIQUAC式を、ASOG式はWilson式をグループ化したものであり、有力な相関式をグループ寄与法に発展させることは、一つの研究の流れである。

このように、局所組成に基づく式が現在の相平衡計算の主流となっているが、「気液平衡を精度良く相関できる」というのも他の式と比較して精度が良いと言うことであって、いつもぴったり合うわけではない。これらの式では、有限濃度領域と希釈濃度領域が同じパラメータセットで合わないこと、構成2成分の相平衡で決めたパラメータを用いてプレートポイントを持つ3成分系液々平衡を計算すると、実験値に合わないことが知られている。例えば、

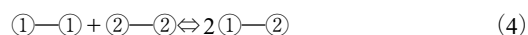
UNIFAC式では、気液平衡計算用のパラメータセットと液々平衡計算用のパラメータセットが別々になっている¹⁸⁾。気液平衡または液々平衡だけを計算する場合はそれでも良いかもしれないが、気液々3相平衡を計算する場合はどちらのパラメータを使ったらよいのか困ってしまう。これは、これらの式の関数形に問題があるためであると考えられている。しかし、他の式と比較して精度や使いやすさが良かったこと、今まで膨大な量のパラメータセットが決定され、それが使用可能なことから、しばらくは現役で使われると思われる。

5. COSMO-RS式

活量係数に関する最近の話題は、量子化学に基づくCOSMO-RS式である。この方法は、量子化学計算により分子の表面電荷を求め、その分子の表面電荷により分子間相互作用エネルギーを見積もり、活量係数を計算する方法である。この方法は、量子化学を導入したところが目新しく、そこに注目が行きがちだが、注目点はそれだけではない。筆者が注目したのは、基礎となっている式である。COSMO-RS式は推算式であり、その基となった相関式はCOSMOSPACE式¹⁹⁾である。このCOSMOSPACE式は分配関数から導かれており、導かれた結果は準化学平衡式となっている。UNIQUAC式でも述べたが、分配関数から真面目に活量係数を導出すると、準化学平衡式が導かれる。準化学平衡式は、Guggenheimが1952年に書いたMixtures¹¹⁾に載っているほど歴史が古い式である。この古くからある式が、量子化学と合体し、最新の方法として採用されたことに驚かされた。ちなみに、COSMOSPACE式は有限濃度領域と希釈濃度領域が同じパラメータセットで相関できることが示されている。また、COSMO-RS式は純物質の表面電荷分布の情報から混合物の活量係数を求める方法であり、この考え方は純物質の分子の体積当たりの相互作用エネルギーを分子の蒸発熱とモル体積から求め、活量係数はその純物質の性質から求まるとした正則溶液の考え方に通じるものがある。「進歩」は過去の蓄積に加えて発展していくので、図1に示したように階段状に見える。しかし、「有用性」は、色々な要素が絡まり合いながら決まるようである。

6. 準化学平衡式

準化学平衡の考え方は、次式のように分子の相互作用をあたかも反応式のように取り扱う¹¹⁾。



ここで、①および②は成分1と2の分子を表し、左辺の純物質間の相互作用が切れて、右辺の成分1と2の相互作用ができたとする。なお、準化学平衡式においては、相互作用対の数は一貫しており、2成分系では式(5)の制限条件が増え、その代り局所表面積分率の関係式は式(6)となる。

$$\theta_1 \theta_{21} = \theta_2 \theta_{12} \quad (5)$$

$$\frac{\theta_{21} \theta_{12}}{\theta_{11} \theta_{22}} = \exp \left[\frac{-2 \{ u_{12} - (u_{11} + u_{22})/2 \}}{kT} \right] \quad (6)$$

ここで、 $u_{12} = u_{21}$ なので、式(1)、(2)は式(6)を2つに分割し、式(5)の制限条件を外した式と見なすこともできる。

準化学平衡式は局所組成の式と比較して局所組成の制限条件が1つ増え、パラメータが減ってしまう。例えば、分子を単位として準化学平衡式を立てると、調整可能なパラメータが2成分系ごとに $u_{ij} - (u_{ii} + u_{jj})/2$ の1つになる。1つだと、2成分系気液平衡を良好に合わせることは難しくなる。また、2成分系液々平衡を相関する場合、 $x_1^I \gamma_1^I = x_1^{II} \gamma_1^{II}$ と $x_2^I \gamma_2^I = x_2^{II} \gamma_2^{II}$ の2つの式を解くことになる。ここで、上添字IとIIはそれぞれ相IとIIを表す。この2つの式を満足させるためには、最低2つのパラメータが必要となる。COSMOSPACE式では、分子をグループに分割し、グループ毎に調整可能なパラメータを設けている。こうすると調整可能なパラメータ数が増え、良好に相関することが可能となる。ただし、成分1を2つのグループに分割し、成分2も2つのグループに分割すると、調整可能なパラメータが一気に6個となる。調整可能なパラメータの数には適正値があり、多ければよいというわけではない。多すぎると色々なパラメータセットで誤差がほぼ同じ相関結果が得られ、どれを使ってよいか取捨がつかなくなる。

また、局所組成に基づいた式は電卓で数値を代入していけば活量係数が求まるのに対し、準化学平衡式の短所は、3成分系以上の計算をおこなおうとすると活量係数を求めるためには収束計算が必要となることである。Guggenheimが準化学平衡式を提案した1950年代にはパソコンが無かったので、この収束計算をおこなうことは事実上できなかった。現在はパソコンが普及しているので、プログラムを組む手間さえ惜しまなければ、この収束計算を瞬時にこなうことができる。Guggenheimの提案は時代が早すぎたものと思われる。

7. 著者が提案するモデル

さて、筆者は今まで述べた既往の研究を踏まえ、新しい相関式を考えた。ターゲットは、プレートポイントを持つ3成分系液々平衡とその構成2成分系の相平衡を同じパラ

メータセットで良好に相関できる式の提案である。その際、制限条件としたのは、次の項目である。

- (a) Guggenheimの準化学平衡式を基に考える。なぜなら、準化学平衡式においては、相互作用対の数に一貫性がある。また、準化学平衡式を基にしたCOSMOSPACE式は、有限濃度領域と希釈濃度領域が同じパラメータセットで相関できる。
- (b) 調整可能なパラメータ数は2成分系で2または3個とする。これより少ないと相関精度が極めて悪くなり、多いと色々なパラメータセットで同じような相関結果が得られ、どれを使ってよいか取捨がつかなくなる。
- (c) 多成分系の活量係数の計算が、構成2成分系のパラメータのみから計算できること。すなわち、3成分系特有のパラメータを含まないこと。
- (d) 最終的に導出された式が簡潔な形をしていること。これは必ずしも必要でないかもしれないが、著名な式、例えばNewtonの力と加速度の関係式、万有引力の距離の逆二乗の式、Schrödingerの波動方程式、Boltzmannのエントロピーと配置数の関係式、Einsteinのエネルギーと質量の関係式など、実に簡潔な形をしている。

Guggenheimの準化学平衡式は上述の(a)、(c)、(d)は満たすが、そのままでは調整可能なパラメータ数は1となり、(b)を満たさない。そこで思いついたのが、相互作用の数(分子の表面積)を相手の分子ごとに変えるモデルである。既存のモデルでは、分子の表面積は一定で変わらないとし、分子間相互作用エネルギーが相手の分子ごとに変わるとしていた。この、「相互作用の数(分子の表面積)を相手の分子ごとに変える」という考え方は、今までにない新しい考え方と思っている。その基本的な考え方を図2に示す。分子の表面積が相手の分子ごとに変わることを認めると、2成分系で成分1の表面積を考えた場合、成分1が純成分の時は

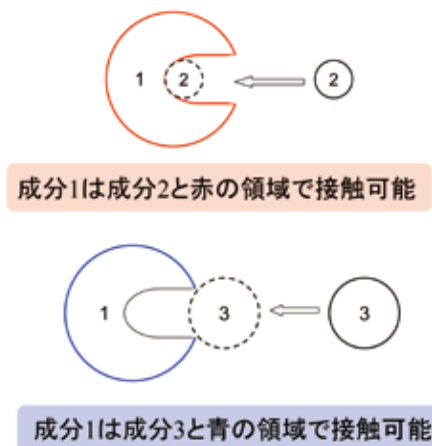


図2 CDSAP式における相互作用表面積の考え方²⁰⁾

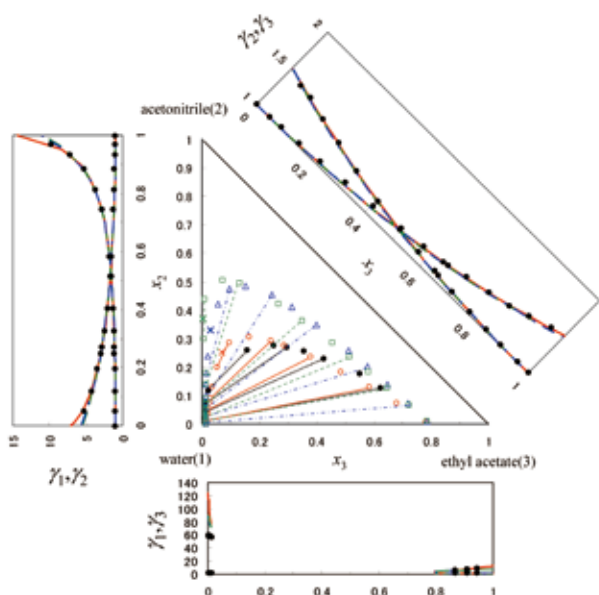


図3 水(1)+アセトニトリル(2)+エチルアセテート(3)系の60℃における液々平衡と構成2成分系の活量係数²⁰⁾
 ●.....●: 実験値^{21,22)}; ○.....○: CDSAP;
 □.....□: UNIQUAC; △.....△: NRTL;
 ×: プレートポイント

成分1は成分1とのみ相互作用し、成分1が無限希釈の時は成分1は成分2とのみ相互作用するので、成分1の表面積は必然的に組成にも依存することになる。表面積パラメータが組成の1次関数で表されると近似すると、調整可能なパラメータ数は2成分系で $q_{21}^\infty, q_{12}^\infty, u_{12} - (u_{11} + u_{22})/2$ の3個となり、制限条件(b)を満たす。ここで、 q_{ji}^∞ は成分*i*が成分*j*中で無限希釈状態の時の表面積パラメータである。また、導出された活量係数は式(7)で表され、制限条件(d)を満たすと判断した。

$$\ln \gamma_i = \{q_i + (q_i^\circ - q_i)x_i\} \ln \frac{\theta_{ii}}{\theta_i} + \sum_{j=1, j \neq i} (q_{ij}^\infty - q_j)x_j \ln \frac{\theta_{ij}}{\theta_j} \quad (7)$$

ここで、 q_i° は純成分*i*の表面積パラメータである。このモデルを濃度依存表面積パラメータ (Concentration Dependent Surface Area Parameter (CDSAP)) 式と名付けた²⁰⁾。図3に構成2成分系の気液、液々平衡の計算結果および3成分系の液々平衡の計算結果を示す。NRTL式やUNIQUAC式による3成分系液々平衡の計算では2相領域が大きく膨らむのに対し、著者が提案したモデルでは2相領域が膨らまず、実測値との一致は良好である。

8. おわりに

相平衡計算法の100年の歴史、現状、および著者が提案したモデルを解説した。「進歩」は過去の蓄積に加える形で

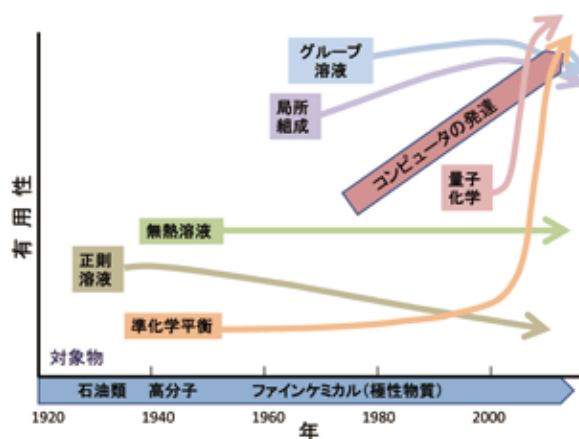


図4 活量係数式の有用性の変遷

発展していくので、図1に示したように階段状に見える。しかし、「有用性」は、社会の要請やコンピュータの発達などの影響を受け、複雑な様相を呈する。図4に有用性の概念図を示すが、まさに「あざなえる縄のごとし」である。局所組成に基づく式やそれをグループ化した式は、今まで膨大な量のパラメータセットが決定され、それが使用可能なことから、まだ現役で使われると思われる。ただ、今後は量子化学や準化学平衡式が改良され、その改良された式が利用されていくものと思われる。

このように、この分野は色々なモデルが提案されており、今後も新しい展開が期待される。若い研究者が基礎物性の研究の面白さを理解し、基礎物性の研究に参入者が増えることを期待している。

引用文献

- 1) van der Waals, J. D. : Doctoral Dissertation, Leiden, Holland (1873)
- 2) Huron M. -J. and J. Vidal : *Fluid Phase Equilib.*, **3**, 255-271 (1979)
- 3) Adachi, Y. and B. C. -Y. Lu : *Canadian J. Chem. Eng.*, **63**, 497-503 (1985)
- 4) Vega, L. F. and G. Jackson : *Fluid Phase Equilib.*, **306**, 1-3 (2011)
- 5) Margules, M. : *Sitzgsber Acad. Wiss Wien*, **2**, **104**, 1243-1278 (1895)
- 6) Hildebrand, J. H. et al. : *Regular and Related Solutions*, Van Nostrand Reinhold, New York, USA (1970)
- 7) Flory, P. J. : *J. Chem. Phys.*, **10**, 51-61 (1942)
- 8) Wilson, G. M. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 127-130 (1964)
- 9) Fredenslund, A. et al. : *AIChE J.*, **21**, 1086-1099 (1975)
- 10) Klamt, A. and F. Eckert : *Fluid Phase Equilib.*, **172**, 43-72 (2000)
- 11) Guggenheim, E. A. : *Mixtures*, Oxford Univ. Press, London (1952)
- 12) Renon, H. and J. M. Prausnitz : *AIChE J.*, **14**, 135-144 (1968)
- 13) Abrams, D. S. and J. M. Prausnitz : *AIChE J.*, **21**, 116-128 (1975)
- 14) Tochigi, K. et al. : *J. Chem. Eng. Japan*, **13**, 159-162 (1980)
- 15) Iwai, Y. and Y. Arai : *Fluid Phase Equilib.*, **9**, 201-202 (1982)
- 16) Flemr, V. : *Collection Czechoslo. Chem. Commun.*, **41**, 3347-3349 (1976)
- 17) McDermott, C. and N. Ashton : *Fluid Phase Equilib.*, **1**, 33-35 (1977)
- 18) Magnussen, T. et al. : *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 331-339 (1981)
- 19) Klamt, A. et al. : *AIChE J.*, **48**, 2332-2349 (2002)
- 20) Iwai, Y. and Y. Yamamoto : *Fluid Phase Equilib.*, **337**, 165-173 (2013)
- 21) Sugi, H. and T. Katayama : *J. Chem. Eng. Japan*, **11**, 167-172 (1978)
- 22) Kharin, S. E. et al. : *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Pishch. Tekhnol.*, **4**, 136-139 (1968)