

気液平衡の測定法と計算法の基礎

岩井 芳夫

1. はじめに

気液平衡は蒸留装置の設計および操作における基礎知見として有用なため、古くから測定され、また関連・推算がなされている。著者は以前、「相平衡計算法100年の歴史と現状および今後の展開」¹⁾において活量係数を用いた相関および推算法に関する100年の歴史を述べた。今回は、測定法に関する基礎的な事項、前著のその後の経過、および状態方程式100年の歴史について述べることにする。

2. 測定法

測定法に関しては優れた解説書^{2,3)}が多数あるので、詳細はそちらを参照していただきたいが、ここでは簡単に概要を述べる。図1に気液平衡の概念図を示す。気液両相で温度および圧力が同じで、気液の組成が巨視的に一定で、それらが時間によらず変化しなくなった状態を気液平衡の状態と呼ぶ。気液平衡を測定するとは、気相と液相が平衡状態になった時の温度、圧力、液相組成、気相組成を測ることである。温度と圧力はそれぞれ圧力計と温度計で測定できるため、専ら液相および気相組成をいかに正確に測定するかがポイントとなる。測定法は主として図2で示す4つの方法に分類される。また、低圧(1気圧前後以下)と高圧では装置の材質および操作方法がかなり異なる。図2(a)の直接サンプリング法は最も直接的で分かりやすいのだが、サンプリング中にセル内の圧力が下がることがあり、その対策が必要となる。図2(b)の循環法は低圧の測定では最もよく用いられている方法で、測定精度も高い。ただし、図ではポンプで流体を循環させているように描いているが、低圧では液相の加熱により発生した蒸気を循環させたり、その力を使って気液両相を循環させたりする。高圧

$T, p = \text{一定}$

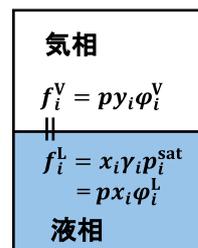


図1 気液平衡の概念

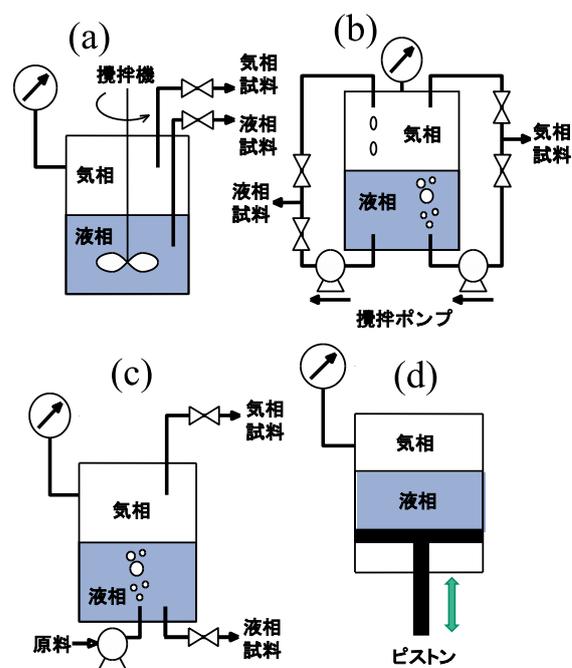


図2 気液平衡の測定原理

ではポンプで循環させることが多い。高圧におけるこの装置の欠点として、装置が大掛かりになること、ポンプで循環させるとどうしてもポンプの前後で圧力変動が起こり、平衡が崩れることにある。これは、特に沸点差が大きい(分子量の差が大きい)系で問題となる。図2(c)の流通法は比較的安定して高精度で測定が可能だが、試料が大量に必要となるため、高価な物質には使い難い。なお、界面の位置を安定させるため、界面付近に余分な気相または液相を抜き取るための専用のラインを設置する場合がある。図2(d)はシンセチック法と呼ばれており、昔は露点沸点法とも呼ばれていた。2成分をセルに仕込み、セルの体積を変える



Basics of Measurement and Calculation Methods for Vapor-Liquid 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

2020年3月18日受理

ことで露点と沸点を測定するものである。試料のサンプリングが必要ないので、精度の高い測定法である。ただし、3成分以上では相の出現や消滅条件は求まるものの、各相の組成を求めることができないという欠点がある。以上が測定の基礎であるが、実際に測定しようとする、装置の作製および操作にはそれなりのノウハウがあり、1から始めてすぐ測定、というのはなかなか難しいと思われる。熟練技は伝統芸能と言っても良いかもしれない。基礎物性部会のホームページ⁴⁾に測定を引き受けられる装置等を公開しているので、関心がある方は参照すると良い。

3. 計算法

3.1 基礎式

図1に示すように、気相と液相の成分*i*のフガシティ f_i^V および f_i^L は平衡状態では等しいので、次式の条件が成り立つ。

$$f_i^V = f_i^L \quad (1)$$

気相のフガシティは次式で表される。

$$f_i^V = p y_i \phi_i^V \quad (2)$$

ここで、 p は圧力、 y_i は成分*i*の気相モル分率、 ϕ_i^V は気相フガシティ係数であり、気相の理想気体からの偏倚を表す。また、液相のフガシティは次式で表される。

$$f_i^L = x_i \gamma_i p_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat},V} \exp \int_{p^{\text{sat}}}^p \frac{V_i^L}{RT} dp \quad (3)$$

ここで、 x は液相モル分率、 γ は活量係数、 p^{sat} は飽和蒸気圧、 $\phi^{\text{sat},V}$ は飽和蒸気圧での気相フガシティ係数、 V^L は液相モル体積、 T は温度、 R は気体定数、 \exp 項はPoyntingの補正項である。この補正項は低圧では1と近似できる。また、 ϕ^V と $\phi^{\text{sat},V}$ は低圧ではそもそも1に近く、式(2)、(3)を式(1)に代入すると両者が両辺に入っているため効果が打ち消されることもあり、低圧では無視されることも多い。これらを精度良く求めたい場合は、Hayden-O'Connell法⁵⁾などにより第二ピリアル係数を算出し、ピリアル方程式により求めると良い。ただし、有機酸(ギ酸、酢酸など)を含む場合、極めて低圧でも気相で会合体を作るので、理想気体と近似することはできないので、 ϕ^V と $\phi^{\text{sat},V}$ を1と近似することはできないことに注意を有する。結局、低圧(2気圧以下くらい)では式(1) - (3)より次式が得られる。

$$p y_i = x_i \gamma_i p_i^{\text{sat}} \quad (4)$$

式(4)中で p_i^{sat} はアントワン式などから求められるので、正確な γ_i を求めることが重要となる。

圧力がだんだん高くなると、気相の非理想性が高まり、 ϕ^V と $\phi^{\text{sat},V}$ は1と近似することはできず、正確に求めなければならない。これらは状態方程式より求める必要が

あるので、液相のフガシティを式(3)で求めるより、気相と同様に次式で求めた方が簡便となる。

$$f_i^L = p x_i \phi_i^L \quad (5)$$

つまり、高圧では状態方程式を用いて次式を解いて気液平衡を求める。

$$p y_i \phi_i^V = p x_i \phi_i^L \quad (6)$$

以上纏めると、低圧では活量係数式を用いて式(4)より気液平衡を計算し、高圧では状態方程式を用いて式(6)より気液平衡を計算する。ただし、式(4)の計算は2成分系で温度 T と液相組成 x_1 を固定して圧力 p および気相組成 y_1 を求める場合は電卓やエクセルでも可能だが、式(6)の計算では、仮定した圧力と気相組成を求める試行錯誤のループおよびその中に気相および液相体積を求めるループが必要なので、電卓で簡単に計算というわけにはいかず、プログラムを組んで計算する必要がある。

3.2 活量係数式

活量係数式については筆者の「相平衡計算法100年の歴史と現状および今後の展開」¹⁾に詳しく述べた。ここでは、筆者が提案した活量係数式⁶⁾のその後の展開について述べる。前報で筆者が提案した式とは、準化学平衡式の相互作用の数(分子の表面積)を相手の分子毎に変える、というものであった。この式はそれなりに良かったのだが、3成分系以上では繰り返し計算により局所表面積分率を求める必要があり、計算が面倒だった。そこで、式の考え方は変えず、交換エネルギーを0の周りでテーラー展開して第二項までで近似することにした。得られた式^{7,8)}は、正則溶液論⁹⁾と極めて類似した式となった。正則溶液論では相互作用の数(分子の表面積)を分子毎に一定としているが、新しい活量係数式では相互作用の数(分子の表面積)を相手の分子毎に変えることは保持している。これにより、繰り返し計算が不要な新しい活量係数式が得られた。これを実在の系の相関に用いたところ、相関結果は極めて良好で、2成分系において希薄領域で活量係数が急激に増加する系や活量係数に極大値ができる系など、従来の式では相関が難しい系も良好に相関可能である。一例を図3に示す。また、3成分系液々平衡とその構成2成分系の相平衡も同じパラメータセットで良好に相関可能である。現在は、その式を2成分系パラメータから多成分系の相平衡を推算することと、グループ寄与法に拡張する試みをおこなっている。

3.3 状態方程式

筆者の「相平衡計算法100年の歴史と現状および今後の展開」¹⁾では「活量係数を用いる方法」について100年の歴史を述べた。本当はそこで状態方程式を用いる方法についても100年の歴史を述べたかったのだが、枚数の制限のため述べるができなかったので、ここで改めて述べることにする。状態方程式とは温度、圧力、体積、組成の関係を表した式のことであり、教科書に書かれているとおり、状

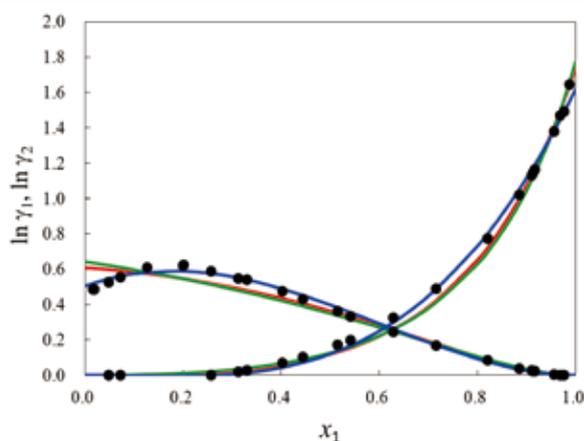


図3 クロロホルム(1)+エタノール(2)45°Cの活量係数

● : 実験値¹⁰⁾ ; — : 新しい活量係数式⁷⁾ ;
— : UNIQUAC式¹¹⁾ ; — : NRTL式¹²⁾

(Iwai, Y. : *Fluid Phase Equilibria*, 465, 24-33 (2018), Fig.5より転載)

状態方程式から全ての熱力学特性値を求めることができ、気液平衡の計算に必要なフガシィも求めることができる。

状態方程式の研究の歴史を図4に示す。気液平衡を計算可能な状態方程式は van der Waals 式¹³⁾ から始まったとして良いであろう。この式は3次型状態方程式であり、引力に関するパラメータ a と分子の大きさに関するパラメータ b を持ち、臨界挙動、飽和蒸気圧、流体密度を定性的に表すことができる式である。また、対応状態原理により臨界定数からそれらのパラメータを求めることができる。ただし、状態方程式を用いる方法では、純物質の気液平衡(すなわち飽和蒸気圧)は作図により求めることができるが、多成分系の気液平衡を計算では、試行錯誤ループが2つ以上ある。そのため、計算機ができる前は状態方程式により多成分系の気液平衡を計算することは難しかったと思われる。1970年代に Soave-Redlich-Kwong 式¹⁴⁾ (SRK式) と Peng-Robinson 式¹⁵⁾ (PR式) が相次いで発表された。これは、計算機が実用化されたのがこの時期であることと関係している。SRK式とPR式とも van der Waals 式を改良した式であり、現在でもよく用いられ、特に飽和蒸気圧と液相密度の計算精度が向上した。

ところで、状態方程式とは温度、圧力、体積、組成の関係を表した式のことなので、温度、圧力、体積、組成の関係を実測値にぴったり合う式を見つければ、状態方程式から導かれる熱力学特性値も実測値にぴったり合うことが期待できる。その考え方は大筋では間違いなく、状態方程式をどんどん複雑にし、パラメータを増やすことで精度を高め、実測値により合うようにする、という方向で発展した式がある。その一例が Benedict-Webb-Rubin 式¹⁶⁾ (BWR式) である。始めは8定数だったが、32定数の式¹⁷⁾ まで発表された。これにより、密度やエンタルピー、熱容量等は良好に実測値と合うようになった。気液平衡に関しては、純物質の pVT 関係を精度良く表す式はフガシィの精度も良く、気液平衡の計算精度も良いと考えられていた。しかし、

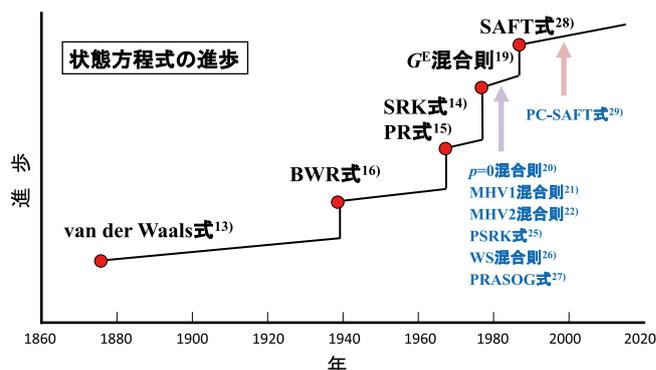


図4 状態方程式の進歩

Adachi と Lu¹⁸⁾ は3次型状態方程式とよく用いられている混合則の組み合わせでは、純物質の pVT 関係の計算精度と2成分系の気液平衡の計算精度は無関係であることを証明した。この証明は限られた状態方程式と混合則を用いた場合であり、全ての状態方程式で正しいと証明されたわけではないが、どうも様々な式で純物質の pVT 関係の計算精度と多成分系の相平衡の計算精度は無関係の様に思われる。例えば、2定数のSRK式やPR式と比較して、定数が8から32もあるBWR式の気液平衡の計算精度が格段高いとは思えない。

一方、状態方程式による気液平衡の計算精度は混合則に強く依存する。簡易型混合則はよく用いられるが、これは無極性物質どうしの混合物では気液平衡をよく表すことができるが、無極性物質と極性物質の混合物では気液平衡をよく表せない。画期的な混合則として Huron と Vidal¹⁹⁾ が G^E 型混合則を発表した。これは、3次型状態方程式から導出される過剰ギブス自由エネルギー G_{EOS}^E と活量係数から導出される過剰ギブス自由エネルギー G_y^E を等しいと置き、状態方程式中のパラメータ a および b の混合則を求めるものである。この混合則は極めて相関精度が良いことが確認された。しかし、問題点が無かったわけではない。そもそも、状態方程式は温度、圧力、体積、組成の関係を表した式なので、体積が式に入っている。一方、活量係数式は体積一定の条件で相互作用などを詳細に記述するので、体積の項が無い。つまり、 G_{EOS}^E には体積項が入っており、 G_y^E にはそれが入っていないので、両者を等しく置くためには工夫が必要となる。Huron と Vidal は G_{EOS}^E を求める際、圧力を無限大として体積項を消去した。この方法で確かに G_{EOS}^E と G_y^E の両方で体積項はなくなるのだが、それを等しいと置くことは、 G_y^E も圧力無限大の状態で求めなければならないことになる。活量係数の圧力依存性は極めて小さいのだが、これで良いか? という疑問が出てくる。また、圧力無限大にすることにより分子の大きさの寄与項が状態方程式と活量係数とで異なり、低圧で決めた活量係数のパラメータをそのまま使えないという問題点が出てきた。そこで、次に発表されたのが、圧力0の状態での液相の体積を求め、これを G_{EOS}^E に入れて G_y^E と等しいとする混合則²⁰⁾

である。圧力0の液相の体積は準平衡状態で自然現象としても長時間存在可能で、実質的には1気圧などの低圧に近く、 G^E_y の実測値にも近いので、ある意味良い混合則である。しかし、温度が高くなると圧力0の状態では液相が存在しなくなるため、液相の体積を求めることができない。これがこの混合則の最大の欠点とされた。次に提案された混合則が、前述の圧力0の状態での液相の体積に基づく混合則を1次式または2次式で近似した混合則^{21,22)}で、結果的に液相体積と液相のパラメータ b の比を各成分および混合物で同じとする混合則である。これにより、低圧気液平衡を相関した式およびそのパラメータ、UNIFAC式²³⁾やASOG式²⁴⁾など低圧気液平衡を推算できるグループ寄与法の活量係数式などを用いて直接状態方程式のパラメータを決めることができるようになり、工学的に極めて有用となった。PSRK式²⁵⁾はその考え方に基づいた代表的な式である。ただし、上述の仮定により、分子の大きさの差異が大きくなると計算誤差も大きくなる。

また、今まで述べた混合則の流れとは少し異なるが、 G^E 型混合則としてWong-Sandler混合則²⁶⁾がある。これは、第二ビリアル係数の制限条件と圧力無限大での G^E_{EOS} (すなわち、HuronとVidalの混合則)を組み合わせて状態方程式のパラメータ a および b を決めるものである。そのため、混合物の b を与える式が複雑になり、物理的にどうかと思われる式にはなるが、よく用いられ、かつ気液平衡の計算結果は良好である。また、栃木²⁷⁾は第二ビリアル係数の制限条件と、対臨界温度が0.4で求めた圧力0での液相モル体積と b の比を用い、 G^E_y に低圧で決めたASOG式のパラメータを用いることで高圧気液平衡を推算した。

今まで紹介した状態方程式の純物質パラメータは、臨界定数から決定することが一般的である。この方法は対応状態原理に基づいており、臨界定数が測定できる物質には有効である。しかし、高分子など分子量が大きい物質、イオン液体のように飽和蒸気圧が極めて小さい物質、高温では熱分解する物質など、臨界定数が測定できない物質も多く存在する。その場合、グループ寄与法などを用いて低分子の臨界定数を外挿し、臨界定数が測定できない物質の臨界定数を推定することは可能だが、その方法で正しい値が求まっているかどうかという疑問が付きまとう。一方、摂動論に基づく式は、剛体球流体を基準にし、それに引力項を摂動項として加えるものである。これらの式は、対応状態原理に基づかない、つまり臨界定数を用いない状態方程式であり、その代表例がSAFT式²⁸⁾である。SAFT式では、残余ヘルムホルツ自由エネルギーを剛体球基準項、分散項、鎖形成項、および会合項の寄与で表す。SAFT式のバージョンは沢山あるのだが、例えばPC-SAFT式²⁹⁾においては、非会合性分子では分子のセグメント数、セグメント直径、セグメントエネルギーがパラメータとなり、それらは飽和蒸気圧および液体密度にフィッティングすることにより求められる。また、会合性分子では会合体積と会合エネル

ギーがパラメータとして加わる。このように、SAFT式と3次型状態方程式ではパラメータの決定方が違うのだが、パラメータの決定法を同じにすると、無極性物質ではSAFT式と3次状態方程式は同じくらいの誤差となり、SAFT式はより理論的な式と言われている割には3次状態方程式と誤差が同等であるとの報告³⁰⁾もある。ただし、SAFT式では会合性分子では会合の状態を式中に組み込んでいるので、3次型状態方程式とは状況はかなり異なる。また、高分子系やイオン液体を含む系などの適用性は良いようである。

4. おわりに

気液平衡の測定は伝統技術となっており、熟練技術を持った人は年々減少している。計算に関しては、活量係数を用いる方法と状態方程式を用いる方法について説明した。両者は発想が根本的に異なっており、活量係数は混合物の物性から純物質の物性を引いた過剰量を直接取り扱うのに対し、状態方程式は純物質の物性をまず精度良く求め、混合物の物性は純物質の物性を内挿することにより求める。また、活量係数は体積の項が無く、状態方程式と比較すると体積の次元が無いことになる。これは、3次元の物体に光を当てて映る2次元の影を見ているようなものである。活量係数と状態方程式を融合するモデルとして G^E 型混合則があり、本解説でもかなりのページを割いて説明したが、現状では木に竹を接いだモデルという印象を拭えない。さらに研究が進み、活量係数と状態方程式が融合して一体となったモデルの開発が期待される。

引用文献

- 1) 岩井芳夫：化学工学, 77(7), 460-464(2013)
- 2) 岩井芳夫ら編著：化学工学物性測定マニュアル, 分離技術会(2015)
- 3) 化学工学会基礎物性部会著, 化学工学会編：最近の化学工学65, 物性推算とその応用, pp.83-105, 三恵社(2016)
- 4) 化学工学会基礎物性部会物性測定情報(<http://www2.scej.org/pp/bussei1910a.html>)
- 5) Hayden, J. G. and J. P. O'Connell : *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**, 209-216 (1975)
- 6) Iwai, Y. and Y. Yamamoto : *Fluid Phase Equilibria*, **337**, 165-173(2013)
- 7) Iwai, Y. : *Fluid Phase Equilibria*, **465**, 24-33(2018)
- 8) Iwai, Y., R. Seki and Y. Tanaka : *Fluid Phase Equilibria*, **488**, 62-71(2019)
- 9) Hildebrand, J. H. et al. : *Regular and Related Solutions*, Van Nostrand Reinhold, New York, USA (1970)
- 10) Scatchard, G. and C. L. Raymond : *J. Am. Chem. Soc.*, **60** 1278-1287(1938)
- 11) Abrams, D. S. and J. M. Prausnitz : *AIChE J.*, **21**, 116-128(1975)
- 12) Renon, H. and J. M. Prausnitz : *AIChE J.*, **14**, 135-144(1968)
- 13) van der Waals, J. D. : *Doctoral Dissertation*, Leiden, Holland(1873)
- 14) Soave, G. : *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203(1972)
- 15) Peng, D.-Y. and D. B. Robinson : *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64(1976)
- 16) Benedict, M. et al. : *J. Chem. Phys.*, **8**, 334-345(1940)
- 17) Younglove, B. A. and J. F. Ely : *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16**, 577-798(1987)
- 18) Adachi, Y. and B. C. -Y. Lu : *Canadian J. Chem. Eng.*, **63**, 497-503(1985)
- 19) Huron, M.-J. and J. Vidal : *Fluid Phase Equilibria*, **3**, 255-271(1979)
- 20) Michelsen, M. L. : *Fluid Phase Equilibria*, **60**, 47-58(1990)
- 21) Michelsen, M. L. : *Fluid Phase Equilibria*, **60**, 213-219(1990)
- 22) Dahl, S. and M. L. Michelsen : *AIChE J.*, **36**, 1829-1836(1990)
- 23) Fredenslund, A. et al. : *AIChE J.*, **21**, 1086-1099(1975)
- 24) 小島和夫, 栃木勝己 : ASOGによる気液平衡推算法, 講談社(1979)
- 25) Holderbaum, T. and J. Gmehling : *Fluid Phase Equilibria*, **70**, 251-265(1991)
- 26) Wong, D. S. H. and S. I. Sandler : *AIChE J.*, **38**, 671-680(1992)
- 27) Tochigi, K. : *Fluid Phase Equilibria*, **104**, 253-260(1995)
- 28) Chapman, W. G. et al. : *Fluid Phase Equilibria*, **52**, 31-38(1989)
- 29) Gross, J. and G. Sadowski : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1244-1260(2001)
- 30) Privat, R. and J. -N. Jaubert : *International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design*, Contributed Papers IX, Vancouver, Canada(2019)