Redlich-Kwong 状態式による高圧気液平衡の推算*

頼 実 正 弘**, 舩 岡 弘 勝**

Prediction of High Pressure Vapor-Liquid Equilibria from the Redlich-Kwong Equation of State*

by Masahiro Yorizane** and Hirokatsu Masuoka**

Summary: This paper presents a method for predicting the vapor-liquid equilibria at high pressures from the modified Redlich-Kwong equations of state. The binary interaction constants in the vapor and liquid phase were determined from several binary vapor-liquid equilibrium data. The binary interaction constants in vapor phase were in good agreement with those determined from pVT data by Chueh and Prausnitz. Though the binary interaction constants in the liquid phase did not check with those determined from the saturated liquid molar volume by Chueh and Prausnitz, a correlation of interaction constants with the critical molar volume was obtained.

1 緒 言

Redlich-Kwong 状態式¹⁾ (RK 式と呼ぶことにする) は現在までに発表されている二定数の状態式の中でもっとも精度がよく、特に臨界点付近の傾向が八定数の BWR 状態式よりもよい場合があるといわれている¹⁷⁾。Martin⁹⁾ および Shar と Thodos¹⁷⁾ は RK 式より精度のよい二定数の式を作ろうと試みたがいずれも不成功に終わっている。しかし、液相の pVT 関係を精度よく表わすには、RK 式は精度が悪いので Redlich らは二定数のほかに 41 個の定数を導入した¹⁵⁾。また別の試みとして Chueh と Prausnitz は、気液両相に対して新たに物質固有の定数を導入した RK 式を使用し、気相のフガシチ係数³⁾、液相の飽和分子容 (または偏分子容)¹⁾ の実験値に合うように気相および液相の二成分相相互作用定数を求めた。彼らは偏分子容を算出する際、偏分子容の式中の飽和分子容には、混合物の対応状態相関による飽和液体分子容を用いている (温度と組成が与えられると、原理的には、RK 式から液体混合物の飽和分子容を推算することができるわけであるが、液相における精度が十分でないために上のような手法を用いたのである)。RK 式は、従来高圧気液平衡の推算に使用されてきた BWR の状態式と比較して、精度の点でやや劣るという欠点もあるが、式が簡単のため計算が容易という利点がある。本論文では、混合物の対応状態相関による飽和液体分子容と RK 式を用いて、液相のフガシチ係数を算出し、これを用いて高圧気液平衡を推算する方法について述べ、数組の二成分系の推算を行ない、その適用性について検討した。

2 推 算 法

高圧における気液平衡は気液比を用いて表わされる。 i 成分

の気液比は、

$$K_i = y_i/x_i \quad (1)$$

で定義される。気相と液相が平衡のとき、 i 成分の両相のフガシチが等しいことから、

$$K_i = \frac{\bar{f}_i^L/x_i p}{\bar{f}_i^V/y_i p} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (2)$$

となり、気液比は気液両相のフガシチ係数で表わすことができる。フガシチ係数は次式で計算される。

$$\ln \frac{\bar{f}_i}{y_i p} = \ln \frac{p}{p^*} + \int_0^p \left[\left(\frac{\partial pV}{\partial n_i} \right)_{n_j, V, T} - RT \right] \frac{d \ln p}{RT} \quad (3)$$

RK 式は次式で与えられる。

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (4)$$

フガシチ係数は式 (3), (4) より、

$$\ln \phi_i^V = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{b_i}{v-b} - \frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{RT^{3/2}b} \ln \frac{v+b}{v} - \frac{ab_i}{RT^{3/2}b^2} \left[\ln \frac{v+b}{v} - \frac{b}{v+b} \right] - \ln \frac{pv}{RT} \quad (5)$$

ここで定数 a , b は、Chueh ら³⁾ によりつぎのように与えられている。

$$\left. \begin{aligned} a &= \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ii}^V, \quad a_{ii}^V = \Omega_{ai}^V R^2 T_{ci}^{2.5} / p_{ci} \\ a_{ij}^V &= \frac{(\Omega_{ai}^V + \Omega_{aj}^V) RT_{cij}^{1.5} (v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})^3}{16 \{0.291 - 0.04(\omega_i + \omega_j)\}} \\ b^V &= \sum_i y_i b_i^V, \quad b_i^V = \Omega_{bi}^V RT_{ci} / p_{ci} \\ T_{cij} &= \sqrt{T_{ci} T_{cj}} (1 - k_{ij}^V) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ここで Ω_{ai}^V , Ω_{bi}^V は純粋成分の飽和蒸気の pVT データに合うように決められ、19 の物質に対して求められている³⁾。また k_{ij}^V は T_{cij} の幾何平均からの偏いを表わす二成分相相互作用定数であり、近似的に温度、密度、組成に独立である。Chueh らは 115 の二成分系に対して k_{ij}^V の値を求めている。

液相の場合にも気相と同様にして RK 式によって表わされ

* 昭和 44 年 2 月 8 日受理

** 広島大学工学部 (広島市千田町 3 丁目) Faculty of Engineering, Hiroshima University (3-chome, Sendamachi, Hiroshima)

Fig. 1 C_2H_6 -1- C_4H_{10} System (294.26°K) Fig. 2 CO_2 - C_2H_6 System (273.16°K) Fig. 3 H_2S - n - C_4H_{10} System

るとすると、式(5)が成立する。式(6)において y は x に、添字 V は L に変えた液相の値に置き換えられる。ただし、

$$a_{ij}^L = \frac{(\phi_{ai}^L + \phi_{aj}^L)RT_{cij}^{1.5}(v_{ci} + v_{cj})}{4\{0.291 - 0.04(\omega_i + \omega_j)\}} \quad (7)$$

ϕ_{ai}^L , ϕ_{bi}^L の値は純粋成分の飽和液体の pVT に合うように決められている¹⁾。このようにして気相と液相のフガシチ係数が求まると最も広く行なわれている BWR 状態式による高圧気液平衡の推算法と同じ手法で式(2)を用いて気液比を推算することができる。

上述の方法で C_2H_6 -1- C_4H_{10} 系, CO_2 - C_2H_6 系について推算した結果を Fig. 1, 2 に一点鎖線で示す。点線は ϕ_a , ϕ_b の値に気液相とも、それぞれ 0.4278, 0.0867 (臨界点の条件から決まる値)を使用した場合を示す。物質固有の ϕ_a , ϕ_b の値を使用したほうが実測値に近いことがわかる。他の系についても同様の傾向があった。これは特に RK 式による液相の pVT の精度が悪いためと考えられる。それで、与えられた組成、温度、圧力において RK 式から分子容が決まるわけであるが、式(5)に対応する液相のフガシチ係数の式で、この分子容を用いずに他の推算法からの分子容を導入することを試みた。この飽和液体分子容の推算には、以下に述べる Lyckman ら⁷⁾ の対応状態相関を使用した。

$0.56 < T_R < 0.93$ のときは、

$$\left. \begin{aligned} v_R &= v/v_{cM} = v_R^{(0)} + \omega_M v_R^{(1)} + \omega_M^2 v_R^{(2)} \\ v_R^{(j)} &= a^{(j)} + b^{(j)} T_R + c^{(j)} T_R^2 + d^{(j)} T_R^3 \\ &\quad + e^{(j)} / T_R + f^{(j)} \ln(1 - T_R) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$a^{(j)}$, $b^{(j)}$, ..., $f^{(j)}$ の数値は文献 1) にある。また、仮臨界容積, 仮臨界温度, 混合物の偏心係数は、以下のように与えられている。

$$\begin{aligned} v_{cM} &= \sum_i x_i v_{ci} \\ T_{cM} &= \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j T_{cij} \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} T_{cij} &= \sqrt{T_{ci} T_{cj}} (1 - k_{ij}^L) \\ \omega_M &= \sum_i \phi_i \omega_i \\ \phi_i &= x_i v_{ci} / \sum_k x_k v_{ck} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

臨界域 ($0.93 < T_R < 1$) の場合には、つぎの修正臨界値を用いる。

$$\left. \begin{aligned} T_{cM}' &= T_{cM} + (T_{cT} - T_{cM}) \mathcal{D}(T_R) \\ v_{cM}' &= v_{cM} + (v_{cT} - v_{cM}) \mathcal{D}(T_R) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$\mathcal{D}(T_R) = \exp \left[(T_R - 1) \left(2901.01 - 5738.92 T_R + 2849.85 T_R^2 + \frac{1.74127}{1.01 - T_R} \right) \right]$$

Fig. 4 Saturated Molar Volume of H_2S - n - C_4H_{10} System (310.94°K) Fig. 5 CO_2 - C_2H_6 System (273.16°K)

 Fig. 6 C₃H₈-C₄H₁₀ System

$$T_c T = \theta_1 T_{c1} + 2 \theta_2 \tau_{12} + \theta_3 T_{c2}$$

$$v_c T = \theta_1 v_{c1} + 2 \theta_2 \nu_{12} + \theta_3 v_{c2}$$

$$\theta_i = x_i v_{ci}^{2/3} / \sum_k x_k v_{ck}^{2/3}$$

τ_{12}, ν_{12} は二成分定数で文献にある。

3 結果および考察

上記の分子容を用いた推算結果を Fig. 1, 2 に実線で示す。Fig. 1 では実測値との一致が良好であることがわかる。Fig. 2 ではあまり影響がない。他の系についても分子容を使用した結果のほうが分子容を使用しない結果よりもよかった。

Fig. 3 に H₂S-n-C₅H₁₂ 系の結果を示す。この場合には、

 Fig. 9 Variation of k_{12}^V with Critical Volume Ratio

 Fig. 7 CH₄-C₃H₈ System (293.16 K)

 Fig. 8 CH₄-i-C₄H₁₀ System (310.94 K)

k_{ij} を導入しなければ推算結果はよくならない。実測値に合うように決めた k_{ij} による結果を実線で示す。このときの分子容の変化を示したのが Fig. 4 である。310.94 K のデータに注目すると、Fig. 3 では k_{ij} の変化により気液平衡が大きく変化した。Fig. 4 の分子容は気液両相とも変化が小さい。換言すれば、分子容のわずかな変化が気液平衡に大きく影響することがわかる。このようなことから混合物の分子容、特に液相の分子容を精度よく表わすことが気液平衡の推算の一つの条件になると考えられる。

Fig. 5 に CO₂-C₃H₈ 系の推算結果を示す。二成分定数を導入しなければ精度が悪いが、Chueh らの報告している二成分

 Fig. 10 Variation of k_{12}^L with Critical Volume Ratio

定数の値を用いると推算がよくなる。当然のことではあるが、 k_{ij}^V は気相に、 k_{ij}^L は液相により大きく影響する。Fig. 6, 7, 8 に臨界域近くの推算結果を示す。

気液平衡に合うように決めた k_{ij}^V , k_{ij}^L を臨界容積の比に対してプロットすると、Fig. 9, 10 のようになる。 k_{ij}^V は CO_2 -パラフィンまたはオレフィン系と、パラフィン-パラフィン系の2本の線で表わすことができる。両図とも、Chueh らが気相、液相のデータから求めた値を並記している。気相は彼らが pVT のデータから決めた値と一致している。液相は彼らが飽和液体分子容のデータから決めた値とかなりのずれがあるが、気液平衡の場合には1本の線で表わすことができる。ただし、 $\text{H}_2\text{S}-n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 系の k_{ij} は、相関から大きくはずれた。

4 結 論

Chueh と Prausnitzによって修正された Redlich-Kwong 状態式を用いて高圧気液平衡を推算した。気相と液相の二成分相互作用定数を気液平衡の実測値に合うように決めた。気相の相互作用定数は気相の pVT データからの定数と一致した。液相の定数は Chueh らが飽和液体分子容のデータから決めた値と一致しなかったが、臨界分子容とある程度の相関を得た。

記 号

- a : Redlich-Kwong 定数 $[\text{atm}(\text{°K})^{0.5}/(\text{l/g-mole})^2]$
 b : Redlich-Kwong 定数 $[\text{l/g-mole}]$
 f : フガシチ $[\text{atm}]$
 k : 二成分相互作用定数 $[-]$
 n : モル数 $[\text{g-mole}]$
 p : 圧 力 $[\text{atm}]$
 R : 気体定数 $[(\text{l/g-mole})(\text{atm})/(\text{°K})]$
 T : 絶対温度 $[\text{°K}]$
 v : 分子容 $[\text{l/g-mole}]$
 V : 全容積 $[\text{l}]$
 x : 液相のモル分率 $[-]$
 y : 気相のモル分率 $[-]$
 θ : 表面分率 $[-]$

ρ : 密 度 $[\text{g-mole/l}]$

ϕ : フガシチ係数 $[-]$

Φ : 容積分率 $[-]$

Q : Redlich-Kwong 定数

ω : 偏心係数 $[-]$

上付記号

$-$: 偏分子量 L : 液体 V : 蒸気

下付記号

c : 臨界値 i, j, k : 成分 i, j, k M : 混合物 R : 還元値 T : 実験値

引 用 文 献

- 1) Chueh, P.L., Prausnitz, J.M., *A.I.Ch.E. Journal*, **13**, 1099 (1967).
- 2) Chueh, P.L., Prausnitz, J.M., *ibid.*, **13**, 1107 (1967).
- 3) Chueh, P.L., Prausnitz, J.M., *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **6**, 492 (1967).
- 4) Glanville, J.W. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 508 (1950).
- 5) Goff, G.H., Farrington, P.S., Sage, B.H., *ibid.*, **42**, 735 (1950).
- 6) Kay, W.B., *ibid.*, **33**, 590 (1941).
- 7) Lyckman, E.W., Eckert, C.A., Prausnitz, J.M., *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 685 (1965).
- 8) Martin, J.J., *Ind. Eng. Chem.*, **59**, (12), 35 (1967).
- 9) Olds, R.H., Sage, B.H., Lacey, W.N., *ibid.*, **34**, 1008 (1942).
- 10) Poettmann, F.H., Katz, D.L., *ibid.*, **37**, 847 (1945).
- 11) Prausnitz, J.M., Gunn, R.D., *A.I.Ch.E. Journal*, **4**, 430 (1958).
- 12) Reamer, H.H., Sage, B.H., Lacey, W.N., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 534 (1950).
- 13) Reamer, H.H., Sage, B.H., Lacey, W.N., *ibid.*, **43**, 976 (1951).
- 14) Redlich, O., Kwong, J.N.S., *Chem. Rev.*, **44**, 233 (1949).
- 15) Redlich, O., Ackerman, F.J., Gunn, R.D., Jacobson, M., Lau, S., *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **4**, 369 (1965).
- 16) Sage, B.H., Lacey, W.N., Schaafsma, J.G., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 214 (1934).
- 17) Shah, K.K., Thodos, G., *ibid.*, **57**, (3), 30 (1965).
- 18) 頼実正弘, 吉村尚真, 舩岡弘勝, 化学工学, **30**, 1093 (1966).
- 19) 頼実正弘, 吉村尚真, 増田弘昭, 化学工学第32年会講演要旨集, 102 (1967).
- 20) 頼実正弘, 舩岡弘勝, 石油誌, **12**, (1), 14 (1969).

国内ニュース

今期業界、前年同期下回りそう 石油8社(日本石油、昭和石油、丸善石油、三菱石油、興亜石油、東亜石油、ゼネラル石油、出光興産)の3月期決算が13日、出そろった。それによると、石油製品市況の不振が響き、各社の業績はさえなかったが、日本石油、昭和石油、出光興産のように経営利益が前年同期を上回る会社もあり、当初予想されたほどの業績の落ち込みはなかった。今9月期は不需要期のうえ、市況の回復は期待薄で前年同期を下回る業績になる可能性が強い。

い。この中で、昭和石油は業績の落ち込みが避けられれば今期に8期ぶりに復配したい考えである。石油製品の市況は暖冬異変や各社の増設による供給過剰の表面化などでこの期中低迷した。需要期に伴う販売数量の伸びに比べて売り上げの伸びが鈍いのはこのためである。しかし①昨年3月期にスエズ動乱の余波で高騰したタンカーレートがこの期は落ち着いた、②設備の合理化による製造コストの低下、③流通経費の合理化、④重油の選別販売に努力した、⑤原油を安く手当てできた、——などで市況の悪化をある程度補うことができた。

(日本経済 5/14)