臨界領域における気液平衡関係

—BWR 式の適用性についての検討*—

平田 光穂**, 須田精二郎**, 宮下 礼子**, 星野 俊男***

Vapor-Liquid Equilibrium Relations in the Critical Region

—Some Discussion on the Availabilities of BWR Equation*—

by Mitsuho Hirata,** Seijiro Suda,** Reiko Miyashita** and Toshiro Hoshino***

Summary : Vapor-liquid equilibrium behaviors in the critical regions were estimated for the propane-*n*-butane binary system, using the BWR equation of state and its modified forms of Edmister and Orye.

Discussions were focused on the possibility of estimating the vapor-liquid equilibrium relations near the critical points of the binary mixture. The reproducibility of the equation for PVT relations of pure substances in their saturated state was also discussed in some detail for pure propane and *n*-butane.

1 緒 言

従来、2成分系炭化水素混合物の臨界領域における気液平衡関係に関する実測値の報告は少なく、また推算についてもこの領域における推算法や精度について検討を加えた例は少ない。筆者らは新たに製作した高圧気液平衡測定装置¹⁰⁾を用いて、プロパン-*n*-ブタン系など二、三の2成分系炭化水素混合物について臨界領域下の気液平衡関係を実測した^{9), 10)}。

これら実測結果より、特にプロパン-*n*-ブタン2成分系の結果をもとにして、従来から高圧における多成分系の気液平衡関係の推算式としてよく知られている Benedict-Webb-Rubin の状態方程式 (以後 BWR 式と略す) とその代表的な修正式である Orye¹⁾ および Edmister ら²⁾ の二つの式の計3種類の式について、プロパン-*n*-ブタン2成分系の臨界領域下における気液平衡関係を推算する場合の適用性について検討した。

2 BWR 式およびその修正式

BWR 式^{2), 3)} は物質個有の8定数を含む状態方程式であり、一般的な表示形は次のとおりである。

$$P = RTd + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) d^2 + (bRT - a) d^3 + aa' d^6 + \frac{cd^3}{T^2} (1 + r d^2) \exp(-r d^2) \quad (1)$$

多成分系の気液平衡関係の推算の際には、次のような混合則が用いられる。

$$\left. \begin{aligned} B_0 &= \left[\sum_i B_{0i} x_i \right] & a &= \left[\sum_i (x_i a_i^{1/3}) \right]^3 \\ A_0 &= \left[\sum_i (x_i A_{0i}^{1/2}) \right]^2 & c &= \left[\sum_i (x_i c_i^{1/3}) \right]^3 \\ C_0 &= \left[\sum_i (x_i C_{0i}^{1/2}) \right]^2 & \alpha &= \left[\sum_i (x_i \alpha_i^{1/3}) \right]^3 \\ b &= \left[\sum_i (x_i b_i^{1/3}) \right]^3 & r &= \left[\sum_i (x_i r_i^{1/2}) \right]^3 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

BWR 式の修正式の一つである Orye¹⁾ による修正式は、従来の BWR 定数の A_0 に系個有の M_{ij} なる値を加えることにより修正を施したもので、これにより A_0 の混合則は、

$$A_0 = \sum_i x_i^2 A_{0i} + \sum_{\substack{j \neq i \\ j > i}} M_{ij} x_i x_j A_{0i}^{1/2} A_{0j}^{1/2} \quad (3)$$

と表わされる。

Edmister ら²⁾ によって発表された修正 BWR 式はさきの BWR 式を一般化したものであって、その中で一般化 BWR 定数については Pitzer¹¹⁾ によって提唱された第3のパラメーター、偏心因子 (ω) を用いて式化している。

$$P_r = T_r d_r + \left(B_0' T_r - A_0' - \frac{C_0'}{T_r^2} \right) d_r^2 + (b' T_r - a') d_r^3 + a' a' d_r^6 + \frac{c' d_r^3}{T_r^2} (1 + r' d_r^2) \exp(-r' d_r^2) \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} r' &= 0.052058 - 0.09064 \omega + 0.10506 \omega^2 \\ c' &= 0.035694 + 0.185297 \omega - 0.230125 \omega^2 \\ a' &= 0.0235866 + 0.290284 \omega - 0.295413 \omega^2 \\ b' &= 0.0275404 + 0.131009 \omega - 0.134924 \omega^2 \\ C_0' &= 0.098224 + 0.401236 \omega - 0.0397267 \omega^2 \\ A_0' &= 0.343258 - 0.127521 \omega - 0.509131 \omega^2 \\ a' a' &= 0.0000875 \\ B_0' &= 0.113747 + 0.127349 \omega - 0.243280 \omega^2 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

3 純粋物質に対しての BWR 式の適用性

まず筆者らは、プロパン-*n*-ブタン2成分系の構成成分であ

* 昭和46年2月26日受理

** 東京都立大学工学部 (東京都世田谷区深沢 2-1-1)
Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University (2-1-1, Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo)

*** 東亜石油株式会社 Toa Oil Co., Ltd.

るプロパンおよび n -ブタンの各純粋物質について, これらの飽和領域に対しての BWR 式の適用性を検討した。純粋物質が気液平衡状態にあるとき, 次の 2 式を $T_L = T_V$ の条件下で満足している。

$$P_L^0 = P_V^0 \quad (6)$$

$$f_L^0 = f_V^0 \quad (7)$$

ここで P_L^0 は飽和状態での液相の圧力, P_V^0 は同じく蒸気相の圧力であり, また f_L^0, f_V^0 はおのおの飽和状態での液相, 蒸気相のフガシチである。

そこで, BWR 式の適用性についての検討方法としては, BWR 式が純粋物質の飽和状態において式 (6) と (7) を満足するかどうか, またそれらの計算値が実測値とどのような関係にあるかを調べることにした。実測値として採用したデータはプロパン, n -ブタンともに Canjar のデータ集⁶⁾に採録されているものを用いた。また BWR 定数についてはプロパン, n -ブタンともに Benedict らによって発表された定数³⁾を使用した。

圧力に関する検討では, 飽和状態における気相および液相の実測密度 (d_V^0, d_L^0) から BWR 式, および Edmister らの一般化 BWR 式により気液両相の圧力 (P_V^0, P_L^0) を臨界点まで計算した。Fig. 1 にプロパンに関する計算値と実測値を示す。BWR 式によれば計算される圧力は 2 組あって, それぞれ液相と蒸気相に対応する圧力として求められる。そのなかで, 蒸気相について算出される P_V^0 は, いずれの物質についても実測値とよい一致を示すことが知られた。一方, 液相の圧力 P_L^0 はプロパンの臨界点近くでは実測値および蒸気相の圧力 P_V^0 とよく一致しているが, 対臨界温度 (T_r) がおよそ 0.98 より小さくなる温度範囲では両相の圧力は一致しなくなる。また, 一般化 BWR 式による計算においても P_L^0 は $T_r < 0.98$ では P_V^0 と一致しなくなる。このことは, n -ブタンについても同様であって, 一般にいわれているように BWR 式が飽和液相の性質をうまく表現しえるということとは矛盾することがわかった。

次に純粋物質の飽和状態における第 2 の条件, すなわち式 (7) について調べた。今度も圧力の場合と同様にして d_V^0 と d_L^0 から, BWR 式により蒸気相および液相のフガシチ (f_V^0, f_L^0) を式 (8) により計算し, そのフガシチ比 (f_V^0/f_L^0) の挙動をみた。

$$\begin{aligned} RT \ln f = RT \ln RTd \\ + 2 \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) d \\ + \frac{3}{2} (bRT - a) d^2 + \frac{6}{5} a \alpha d^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} + \frac{cd^2}{T^2} \left[\frac{1}{r d^2} - \left(\frac{1}{r d^2} - \frac{1}{2} - r d^2 \right) \right. \\ \left. \times \text{EXP}(-r d^2) \right] \quad (8) \end{aligned}$$

プロパンおよび n -ブタンのフガシチの比と T_r との関係, Fig. 2 に記す。フガシチ比が 1 となるのは臨界点にごく近いところで, T_r が 0.9 より小さい低温側になると式 (7) が満足されなくなっている。液相の密度について, 式 (7) が満足されない範囲をみると, プロパンでは臨界密度の約 1.8 倍以上, n -ブタンでは約 1.9 倍以上となっている。BWR 式より計算されたプロパンの f_V^0 と f_L^0 および実測値を Fig. 3 中で比較すると, 実測値と f_V^0 は相対誤差 2% 以内で一致しているが, f_L^0 は低温になるほど, これらの値からずれていて BWR 式が液相のフガシチの再現性に乏しいことを示しているといえる。

次に BWR 式により, プロパンおよび n -ブタンのおおのについてさきの式 (6) と (7) が同時に満足されるような圧力対温度関係を求めてみた。つまり, BWR 式により新たに飽和蒸気圧曲線を描かせ, これを実測の飽和蒸気圧曲線と比較した。このようにして求めた圧力 (P_{cal}) は同温の飽和蒸気圧より 1~2 psia ほど大きい値で, 相対的なずれはプロパンに対しては 4%, n -ブタンに対しては 2% 内に納まった。またこのとき, 計算により求めた密度 (d_{cal}) は, 液相については計算値は実測値より小さく, 気相については計算値は実測値より大きく, その相対的なずれは低温になるほど大きく, およそ 3% にのぼる。飽和状態での温度と密度との関係は Fig. 4 のごとく d_{cal} は実測値の内側にある。また, この計算において T_r が 0.95 を越えるようになると, 蒸気相の密度を Newton 法により求める際に, Newton 法の欠点である“浮気性”のために本来の蒸気密度を求めることができず, ごく臨界点近くまでの圧力の計算は無理となった。さきに述べたように d_L^0 より BWR 式から計算した圧力 P_L^0 は低温側では実測および計算によって得られた飽和蒸気圧 P_{cal} からだい

Fig. 2 (f_v^0/f_l^0) vs. T_r Plots Fig. 1 P vs. T Plots of Propane Fig. 3 f vs. T Plots of Propane

ぶずれている。これは液相側で圧力対密度曲線が急な傾きをなしているために、さきに述べたように2, 3%ほどの密度の変化が大きく圧力の値に影響を与えるものと考えた。また、プロパンに関して P_v^0 は実測蒸気圧と0.6%の平均相対誤差で一致しているが、 P_{cal} は実測値と1%の誤差をもっており、

Fig. 4 T - d Diagram

実測の蒸気圧をよく再現するのは、やはり d_v^0 から BWR 式により計算された場合であることが知られた。 n -ブタンについても同様のことがいえる。

臨界領域における気液平衡関係の推算には、一方の構成成分の臨界点を越えた領域においてもその物質の仮想的な飽和状態の物性を求めなければならない場合がある。そこで、次に各純粋成分の臨界点を越えた領域でのフガシチを式(8)により計算し、実測値との比較を行なってみた。臨界点を越えた領域で飽和蒸気圧曲線上の圧力対温度関係を外そうして求めた特定の(温度、圧力)状態において、式(8)により計算されたフガシチは、プロパンでは $T_r < 1.44$, n -ブタンでは $T_r < 1.38$ の範囲においてそれぞれ相対誤差1%, 2%以内で実測値と一致した。そこで、Benedict ら^{21,22}の定数を用いた BWR 式は臨界点を越えていても真の臨界点の近傍であれば、実測値をよく再現すると考えてよい。

4 プロパン- n -ブタン 2 成分系混合物に対する BWR 式の適用性

プロパン- n -ブタン 2 成分系の気液平衡関係の実測値としては、筆者ら⁹のデータのほかに Kay⁷⁾のもの、および Nysewander, Sage, and Lacey⁸⁾によるものがある。これらの実測値をもとにして、2 成分系混合物の気液平衡関係の推算に対してさきの式(2)の混合則を用いた BWR 式が2 成分系の臨界条件を満足するかどうかについて調べた。実測の臨界密度、臨界温度そして臨界組成から式(1)により臨界圧(P_c)を計算した。その結果と実測値との比較を Fig. 5 に示した。Kay の実測に関して P_c の計算値と実測値との差は最大 0.23 atm であり、各点における相対誤差は平均 0.23% となる。また、Nysewander らの実測に関しては、計算値と実測値との差は最大 0.34 atm であり、相対誤差は平均 0.46% になる。これらの結果から BWR 式がいま着目しているプロパン- n -ブタン 2 成分系混合物の臨界点をかなりよく再現していることがわかる。

ただし、本法のような実測の d_c , T_c および x_c (または y_c) を用いて P_c を算出する方法はあくまでも便法であって純粋に BWR 式による臨界値の推算法ではないことに注意すべきである¹⁾。

次に本 2 成分系について、Kay⁷⁾, Nysewander ら⁸⁾の文献値と BWR 式によって推算される値との比較を行なってみた。

Fig. 5 T_c vs. P_c Plots for the System Propane- n -Butane Fig. 6 K_i vs. P Plots of Kay's Data

Kay の等温データは 90, 100, 110 および 120°C であるが、この実測値と推算結果とを比較すると Fig. 6 のようによい一致がみられる。しかし Nysewander ら⁸⁾の実測値と推算値との関係は、等温データでは高温になるほど、推算値は実測値から大きくずれている。Nysewander ら⁸⁾は露点-沸点測定方式による測定を行っており、臨界点およびその周辺の実測は行っていない。したがって、それらの値は実測値から作図上の外そうによって求めたものであって、その間に誤差が導入されているものと推測される。一方、Kay⁷⁾は同じ露点-沸点測定方式による測定でありながら、実際に臨界点を観察しているので、それだけ臨界点近くでの実測値の信頼性は高くなっていると考えてよい。

次に本 2 成分系についての筆者らの実測値に基づく推算結果について述べる。筆者らの等温データは 106.53°C と 120.29°C についてのもので Fig. 7, 8 に 120.29°C の実測値と BWR 式、Orye の修正 BWR 式、および Edmister らの一般化 BWR 式による推算結果を示す。

偏心因子を用いた一般化 BWR 式によれば、120.29°C の状態下の気液平衡関係をもとの BWR 式そのものよりもさらによい精度で推算できることが示された。

Orye の修正 BWR 式による推算結果と筆者らの実測値との比較を Fig. 9, 10 に示す。120.29°C の本系の K -value 対 X_1 のプロットにおいて、修正 BWR 式における M_{ij} の値をごくせまい範囲で変化させた時の推算の経過を示した。本系の場合

 Fig. 7 K_i vs. X_1 Plots of the System Propane- n -Butane at 120.29°C

 Fig. 8 K_i vs. P Plots of the System Propane- n -Butane at 120.29°C

 Fig. 9 K_i vs. X_1 Plots of the System Propane- n -Butane at 120.29°C

は, M_{ij} の値の変化は臨界点に近くなるほど K -value に大きな変化を及ぼし, 臨界点から離れるほど, M_{ij} の変化は K -value に影響しなくなる。

プロパン- n -ブタン 2 成分系の 120.29°C の K -value 対 X_1

 Fig. 10 K_i vs. P Plots of the System Propane- n -Butane at 120.29°C

のプロットでは実測値を再現する M_{ij} の値は 2.0 より小さいとみられるが, 一方, K -value 対圧力のプロットでは逆に M_{ij} が 2.0 より大きい値で実測値を再現する。このことから, ある特定の系に関して 1 個の M_{ij} の値を用いて実測値を再現させることは不可能であることが見いだされた。

以上, BWR 式によるプロパン- n -ブタン 2 成分系の臨界領域下における気液平衡関係の推算に対する適用性について検討したが, この系では, BWR 式およびその修正式による推算結果がかなりよく実測値と一致していることが知られた。

5 結 言

プロパン- n -ブタン 2 成分系混合物の臨界領域下における気液平衡関係を筆者, Kay⁷⁾, そして Nysewander ら⁸⁾ のデータをもとにして, BWR 式^{2), 3)} および Orye の修正式⁴⁾ と Edmister の一般化式⁵⁾ により推算を行なった。まず, 各純粋物質について, 飽和領域あるいは臨界点以上の領域において BWR 式が適用できるかどうかについて調べたが, 液相側に BWR 式を適用することは不適当であることがわかった。

また, 本 2 成分系気液平衡関係の推算においては次のようなことが知られた。まず, BWR 式による臨界領域下の気液平衡関係で, 臨界点周辺での推算が不可能とさえいえない場合があり, 本系の 120.29°C では BWR 式により推算もでき, かつ実測値をかなりよく再現することができる。次に, Orye の修正 BWR 式による推算では M_{ij} の値が臨界点周辺で大きく推算結果に影響を及ぼす。そして 1 個の M_{ij} の値で実測値を再現することは不可能であることが知られた。

記 号

$A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, r$ = BWR 式の 8 定数

$A_0', B_0', C_0', a', b', c', \alpha', r'$ = 一般化 BWR 式の 8 定数

d = 密度 [g-mol/cc]

$d_r = (dRT_c)/P_c$ [-]

d_v^0, d_L^0 = 純粋物質の飽和状態における気, 液各相の実測密度 [g-mol/cc]

f = フガシチ [atm]

$f_v^0, f_L^0 = d_v^0, d_L^0$ から式 (8) により計算した気, 液各相のフガシチ

K_i = 気液平衡比 $= y_i/x_i$

M_{ij} = Orye による修正 BWR 式中の, 定数 A_0 に関する修正因子

P = 圧力 [atm]

P_c =臨界圧力 [atm]

P_{cal} =BWR 式により求まる飽和蒸気圧 [atm]

P_r =対臨界圧力 [-]

P_s =実測の飽和蒸気圧 [atm]

$P_V^0, P_L^0 = d_V^0, d_L^0$ から式 (1) により計算した気、液各相の圧力 [atm]

R =気体定数 [atm·l/°K·g·mol]

T =温度 [°F または °C]

T_r =対臨界温度 [-]

X_i =混合物の液相中の i 成分のモル分率 [-]

ω =Pitzer の偏心因子

引用文献

- 1) 荒井康彦, 斎藤正三郎, 前田四郎, 第8回シンポジウム, 講演前刷集, 化学工学協会 (1969).

- 2) Benedict, M., Webb, G.B., Rubin, L.C., *J. Chem. Phys.*, **8**, 334 (1940).
- 3) *ibid.*, *Chem. Eng. Prog.*, **47**, 419, 449 (1951).
- 4) Orye, R.V., *Ind. Eng. Chem. Process Design and Develop.*, **8**, (4), 579 (1969).
- 5) Edmister, W.C., Vairogs, J., Klekers, A.J., *Am. I. Ch. E. J.*, **14**, 479 (1968).
- 6) Canjar, L.N., Manning, F.S., "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases", Gulf Publishing Company, Houston Texas.
- 7) Kay, W.B., *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 46 (1970).
- 8) Nysewander, C.N., Sage, B.H., Lacey, W.N., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 118 (1940).
- 9) 平田光穂, 須田精二郎, 宮下礼子, 星野俊男, 第12回高压討論会予稿集, 112 (1970).
- 10) 平田光穂, 須田精二郎, 宮下礼子, 星野俊男, 第4回化学工学協会秋季大会講演予稿集, 139 (1970).
- 11) Pitzer, K.S., *J. Chem. Phys.*, **7**, 583 (1939).

新刊紹介

「Management and Automation in the Petroleum Industry」: The Institute of Petroleum

IP (イギリス石油協会) の夏季大会は 1970 年 6 月 2 日から 5 日まで Bath (ロンドンの西方約 150 km) において開催された。主題は「石油産業における経営と自動化」で、電気学会, 機械学会, 化学学会, 計測制御学会と共催になっている。

本書はこの講演と討議の内容を完全に集録したもので、テーマは採掘 1, パイプライン 2, タンカー 1, OR 1, 出荷制御 2, 給油所 1, 油そう所 1, ハードウェア 1, 精製 1, 化学 2, その他総論的なもの 2 など, 広範囲な内容から成っている。いずれもコンピューターを中心に, 实际的に述べられており, 今日の計装・制御技術の諸問題をよくまとめているので参考になると思われる。

イギリスの代表的プロセスコンピューターメーカーである Ferranti 社の Donkin 氏が, 第3世代といわれる今日のコンピューターの平均像をきわめて簡潔にまとめているが, その後の討議において「真の目標と理由づけ (採算)」, 「アナログ計装との対比」, 「コンピューターの信頼性とバックアップ方法」などを鋭く突いており, われわれのかかえている問題と全く同じであることから親近感を持たされた。

出版社: Elsevier Publishing Co.

頁数: 286 ページ

発行年: 1971 年

定価: 4,800 円

(三浦高弘)

「現代の石油化学」

監修 功刀泰碩

編集 中山国男, 藤井 茂

本書は現代の石油化学工業の実態を, 世界的な広い視野に立って解説したものであり, その内容は次のとおりである。

1. 石油化学工業の概要
2. 石油化学の原料
3. 石油の化学原料化
4. 中間製品
5. 最終製品
6. 石油化学コンビナート
7. 石油化学工業の未来像

その中心を成すのは中間製品および最終製品についての解説であるが, 本書の特色は単なるハンドブックの性格に止まらず, 石油化学の世界的動向や政策面にまでも触れ, 原料問題と環境汚染, さらに石油化学工業の未来像にまでも筆が及ぶというその広範さにある。特に原料問題については, 石油の総合利用の観点から, 各留分完全利用型モデルを含むケミカルリファインリーの将来構想に関する展望もなされていて, きわめてユニークな解説書といえる。

国内 17 箇所の石油化学コンビナートについてもその発展の経緯ならびに現状の実態が要領よくまとめられている。

平易な記述により, 専門的事項も理解が容易なように配慮されているため, 石油および石油化学関係者には座右のハンドブックとして, その他一般の事務系統の方々にも恰好の手引書としてきわめて有用なる書といえる。

発行所: 横川書房

ページ数: 580 ページ

定価: 2,500 円

(尾崎博巳)