

Peng-Robinson状態方程式の異種分子間相互作用パラメータの相関

Arai, Tsutomu / NISHIUMI, Hideo / 西海, 英雄 / 新井, 努

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University / 法政大学工学部
研究集報

(巻 / Volume)

23

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

20

(発行年 / Year)

1987-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004017>

Peng-Robinson状態方程式の異種分子間 相互作用パラメータの相関

新井 努*・西海 英雄**

Correlation of the Binary Interaction Parameter of the Peng-Robinson Equation of State

Tsutomu ARAI* and Hideo NISHIUMI**

Abstract

Based on the relation suggested by Hudson-McCoubrey, a binary interaction parameter of the Peng-Robinson equation of state is correlated in terms of the ratio of critical molar volumes and/or absolute difference between acentric factors of each component. This correlation covers a system composed of hydrocarbons, carbon dioxide, nitrogen and hydrogen sulfide. Back calculation for more than 100 binary and ternary systems showed excellent capability.

§ 1. 緒 言

広い温度、圧力域に渡ってPVT、エンタルピなどの熱力学物性が測定されている物質は多くはない。しかし、対応状態原理の発達は、無極性物質であれば、物性の未知な物質も臨界定数や蒸気圧が与えられれば、広い範囲に渡り相当の信頼性を持って物性を推測することを可能とした。しかし、状態方程式を用いて混合物の物性を計算するためには、さらに異種分子間相互作用パラメータ m_{ij} が必要である。一般には m_{ij} は経験的パラメータとして2成分系気液平衡データを良く表すように定められる。しかし、混合物の物性を推算するためには、 m_{ij} が臨界値や偏心係数などの基本的な物性定数から求められなくては、その価値を発揮できない。Hudson-McCoubreyは、理論的に m_{ij} が臨界容積の比 V_{ci}/V_{cj} に関係することを示し²⁾、Reedら³⁾は交叉第2ビリアル係数に、この理論を適用し定性的な傾向を認めた。著者の一人(西海)は、15定数一般化BWR状態方程式のうちの第2ビリアル係数部分の混合則をHudson-McCoubreyの理論を反映するような形に置き換え、2成分系気液平衡データから m_{ij} を求めたところ、いくつかのグループ毎に、 V_{ci}/V_{cj} の関数として相関できることを示した⁴⁾。このことは、混合物物性が成分である純物質の物性のみから推算できることを意味している。近年、2定数のvan der Waals

*大学院機械工学専攻
**機械工学科

型状態方程式が広く用いられるようになったが、混合物物性の推算については、ほとんど論じられていない。本研究の目的は、2定数型状態方程式の代表的存在であるPeng-Robinson状態方程式に対し、 m_{ij} の相関を試みることである。

§ 2. Peng-Robinson状態方程式

Peng-Robinson状態方程式は次式で表わされる³⁾。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (1)$$

ここで

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad (2)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

ただし

$$\alpha^{0.5} = 1 + \kappa (1 - T_r^{0.5}) \quad (4)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5)$$

このように、Peng-Robinson状態方程式は、3変数対応状態原理に基づいており、 T_c 、 P_c 、 ω を与えれば無極性物質の物性値を計算することができる。

(1)式より、第2ビリアル係数 B は

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (6)$$

一方、統計力学より N 成分から成る混合物の第2ビリアル係数 B_{mix} は

$$B_{\text{mix}} = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j B_{ij} \quad (7)$$

ただし、 x_i 、 x_j は i 、 j 成分のモル分率である。

ここで、(7)式に(6)式を適用すると以下の混合則が導かれる。

$$a_{\text{mix}} = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j a_{ij} \quad (8)$$

$$b_{\text{mix}} = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j b_{ij} \quad (9)$$

a_{ij} , b_{ij} は次式のように表わされる。

$$a_{ij} = m_{ij} \sqrt{a_i a_j} \quad (10)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (11)$$

ここで、 m_{ij} は異種分子間相互作用を表わすパラメータである。一般には m_{ij} の代りに δ_{ij} ($= 1 - m_{ij}$)が用いられる⁹⁾。しかし、Hudson-McCoubreyの理論²⁾からは m_{ij} の方が望ましいと思われるので、本論文では m_{ij} を採用する。

結局、(8)、(9)式は次式となる。

$$a_{mix} = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j m_{ij} \sqrt{a_i a_j} \quad (12)$$

$$b_{mix} = \sum_i^N x_i b_i \quad (13)$$

m_{ij} の値がわかれば、純物質の定数(T_c , P_c , ω)を用いて混合物の物性が計算できることになる。気液平衡計算手順やフガシチーの式などは、原報に従った⁹⁾。

§ 3. 異種分子間相互作用パラメータ m_{ij} の相関と検討

Hudson-McCoubreyの理論によると、無極性物質から成る系の m_{ij} は次式で表わされる²⁾。

$$m_{ij} = 64 \left\{ \left(\frac{V_{ci}}{V_{cj}} \right)^{1/6} + \left(\frac{V_{ci}}{V_{cj}} \right)^{-1/6} \right\}^{-6} \quad (14)$$

(14)式は m_{ij} に影響を与える因子が V_{ci}/V_{cj} であることを示していると考えられる。この考えに基づくとPeng-Robinson状態方程式の m_{ij} が V_{ci}/V_{cj} の関数で表わされることが推測される。なお、本研究で用いた純物質臨界値および、偏心係数は前報¹⁾に示した値を引用した。

3.1 (C₁~C₁₆)アルカン、シクロアルカンから成る系

(C₁~C₁₆)アルカンおよびシクロアルカンから成る系について、気液平衡データ*を良好に表わすような m_{ij} の値を決定し、Fig.1に V_{ci}/V_{cj} との関係を示した。Hudson-McCoubreyの理論通り、 $V_{ci}/V_{cj} \simeq 1$ では $m_{ij} \simeq 1$ を示すが、 V_{ci}/V_{cj} が1以外では、一本の曲線で相関するには困難なことがわかる。したがって、一般化BWR状態方程式⁴⁾のように m_{ij} を V_{ci}/V_{cj} のみの関数として相関することは、偏倚が大きくなり、好ましくない。そこで経験的ではあるが、新たにパラメータとして偏心係数 ω の差の絶対値 $|\omega_i - \omega_j|$ を導入し、次式で相関を試みた。

*これらのデータはNishiumiらが一般化BWR状態方程式を用いて m_{ij} を相関した時のデータ⁴⁾にいくつかのデータを加えたものである。

4 (昭62.3) Peng-Robinson状態方程式の異種分子間相互作用パラメータの相関

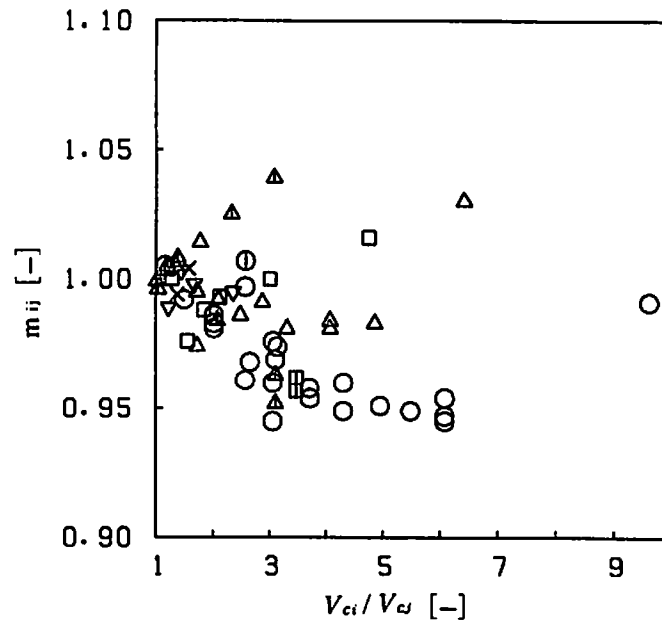


Fig.1 Effect of the critical molar volume ratio V_{ci}/V_{cj} on binary interaction parameter m_{ij} for a binary system composed of alkane and/or cycloalkane

○Methane-(C₂~C₁₆)alkane, △Ethane-(C₃~C₁₆)alkane,
 □Propane-(C₄~C₁₆)alkane, ▽n-Butane-(C₅~C₁₆)alkane,
 ×n-Pentane-(C₆~C₈)alkane, ⊙n-Hexane-(C₇~C₁₆)alkane,
 △Cyclohexane-alkane, ◻Methylcyclohexane-alkane

$$m_{ij} = A + B \left(\frac{V_{ci}}{V_{cj}} \right) + C \left(\frac{V_{ci}}{V_{cj}} \right)^2 \quad (15)$$

$$A = a_1 + a_2 \left| \omega_i - \omega_j \right| \quad (16)$$

$$B = b_1 + b_2 \left| \omega_i - \omega_j \right| \quad (17)$$

その結果、次の定数を用いれば、 m_{ij} の値を平均偏倚0.7%で再現することが見出された。

$$a_1 = 1.041$$

$$a_2 = 0.110$$

$$b_1 = -0.0403$$

$$b_2 = 0.0367$$

$$C = 0.0$$

上式による m_{ij} の相関値を用いて、気液平衡を計算した結果をTable 1に示す。ただし、表中のメチルシクロヘキサン-シクロヘキサン系は、物性の似た物質同志(臨界温度は、572.10Kと553.00K)の組み合わせなので、計算が困難で偏倚が大きくなった。また、Figs. 2~6にメタン-プロパン系、メタン-n-ノナン系、エタン-n-ペンタン系、エタン-n-ヘプタン系、シクロヘキサン-n-ドデカン系の逆算結果を示す。いずれも臨界点近傍を除けば、良好な計算値を与える。この相関式は良好に気液平衡を再現することがわかる。一度、相関式を得ると同じグループ内

Table 1 Prediction of vapor-liquid equilibria for the system composed of alkane and/or cycloalkane

| System | Temp. Range (K) | | V_{ci}/V_{cj} (-) | $ \omega_i - \omega_j $ (-) | m_{ij}^{**} (-) | Av. dev.* (-) |
|----------------------------------|--------------------|-----|------------------------|--------------------------------|----------------------|------------------|
| Methane - Ethane | 133 | 199 | 1.495 | 0.083 | 0.944 | 0.005 |
| Methane - Propane | 130 | 338 | 2.020 | 0.138 | 0.985 | 0.008 |
| Methane - n-Butane | 177 | 410 | 2.576 | 0.185 | 0.975 | 0.018 |
| Methane - Isobutane | 310 | 377 | 2.657 | 0.168 | 0.969 | 0.006 |
| Methane - n-Pentane | 310 | 444 | 3.141 | 0.243 | 0.969 | 0.006 |
| Methane - 2-Methylbutane | 344 | 410 | 3.111 | 0.220 | 0.965 | 0.021 |
| Methane - Neopentane | 298 | 410 | 3.061 | 0.189 | 0.960 | 0.015 |
| Methane - n-Hexane | 298 | 423 | 3.717 | 0.288 | 0.962 | 0.010 |
| Methane - n-Heptane | 199 | 510 | 4.303 | 0.343 | 0.959 | 0.009 |
| Methane - n-Octane | 298 | 423 | 4.949 | 0.387 | 0.954 | 0.003 |
| Methane - n-Nonane | 223 | 423 | 5.485 | 0.436 | 0.956 | 0.007 |
| Methane - 3-Methylpentane | 298 | 373 | 3.707 | 0.267 | 0.957 | 0.005 |
| Methane - n-Decane | 244 | 510 | 6.081 | 0.483 | 0.957 | 0.005 |
| Methane - n-Hexadecane | 315 | 475 | 9.596 | 0.734 | 0.994 | 0.014 |
| Methane - Cyclohexane | 294 | 444 | 3.111 | 0.207 | 0.962 | 0.007 |
| Methane - Methylcyclohexane | 199 | 338 | 3.475 | 0.226 | 0.954 | 0.021 |
| Ethane - Propane | 255 | 366 | 1.351 | 0.054 | 0.995 | 0.009 |
| Ethane - n-Butane | 229 | 403 | 1.723 | 0.102 | 0.989 | 0.008 |
| Ethane - Isobutane | 311 | 394 | 1.777 | 0.084 | 0.984 | 0.018 |
| Ethane - n-Pentane | 277 | 444 | 2.101 | 0.160 | 0.986 | 0.008 |
| Ethane - n-Hexane | 338 | 449 | 2.486 | 0.204 | 0.982 | 0.026 |
| Ethane - n-Heptane | 234 | 524 | 2.878 | 0.259 | 0.981 | 0.008 |
| Ethane - n-Octane | 273 | 373 | 3.311 | 0.303 | 0.978 | 0.005 |
| Ethane - n-Decane | 277 | 510 | 4.068 | 0.399 | 0.980 | 0.009 |
| Ethane - n-Dodecane | 273 | 373 | 4.851 | 0.471 | 0.981 | 0.003 |
| Ethane - n-Hexadecane | 315 | 475 | 6.419 | 0.651 | 1.007 | 0.015 |
| Ethane - Cyclohexane | 270 | 553 | 2.081 | 0.123 | 0.980 | 0.024 |
| Propane - n-Butane | 333 | 423 | 1.275 | 0.047 | 0.997 | 0.007 |
| Propane - n-Pentane | 344 | 460 | 1.555 | 0.105 | 0.996 | 0.016 |
| Propane - n-Hexane | 373 | 433 | 1.840 | 0.150 | 0.993 | 0.022 |
| Propane - n-Heptane | 333 | 533 | 2.130 | 0.205 | 0.994 | 0.014 |
| Propane - n-Decane | 310 | 510 | 3.010 | 0.344 | 0.996 | 0.007 |
| Propane - n-Hexadecane | 298 | 318 | 4.750 | 0.596 | 1.019 | 0.006 |
| n-Butane - n-Pentane | - | 298 | 1.220 | 0.052 | 1.001 | 0.024 |
| n-Butane - n-Hexane | 358 | 493 | 1.443 | 0.102 | 1.000 | 0.007 |
| n-Butane - n-Heptane | 355 | 538 | 1.671 | 0.157 | 1.001 | 0.005 |
| n-Butane - n-Decane | 310 | 510 | 2.361 | 0.297 | 1.004 | 0.010 |
| n-Pentane - n-Heptane | 403 | 526 | 1.370 | 0.099 | 1.002 | 0.008 |
| n-Pentane - n-Octane | 291 | 433 | 1.576 | 0.143 | 1.001 | 0.004 |
| n-Pentane - Cyclohexane | 309 | 353 | 1.010 | 0.036 | 1.006 | 0.009 |
| n-Hexane - n-Heptane | 303 | 323 | 1.158 | 0.054 | 1.003 | 0.008 |
| n-Hexane - n-Hexadecane | 293 | 333 | 2.582 | 0.446 | 1.028 | 0.027 |
| n-Hexane - Cyclohexane | 343 | 353 | 1.195 | 0.081 | 1.005 | 0.016 |
| n-Heptane - Cyclohexane | 353 | 371 | 1.383 | 0.136 | 1.007 | 0.003 |
| n-Dodecane - Cyclohexane | 288 | 312 | 2.331 | 0.347 | 1.015 | 0.018 |
| n-Hexadecane - Cyclohexane | 298 | 312 | 3.084 | 0.527 | 1.034 | 0.016 |
| Methylcyclopentane - Cyclohexane | 344 | 353 | 1.036 | 0.025 | 1.003 | 0.073 |

* absolute average mole fraction deviation for both liquid and vapor phases. most of the experimental data tested are the same as those used in Nishiumi and Saito⁴⁾

** correlated values shown in Eqs. (15)-(17) and Tables 9 and 10.

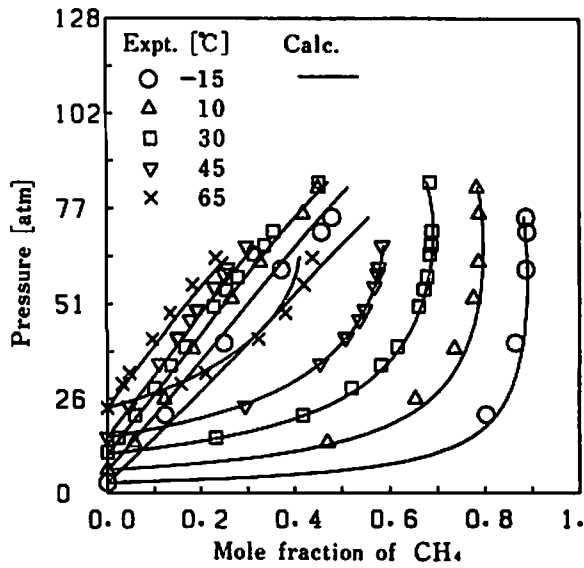


Fig.2 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the methane-propane system with predicted values using the m_H values in this work.

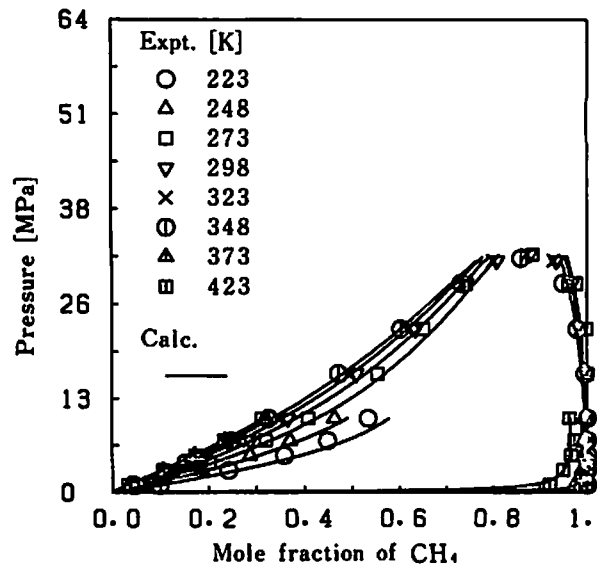


Fig.3 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the methane-n-nonane system with predicted values using the m_H values in this work.

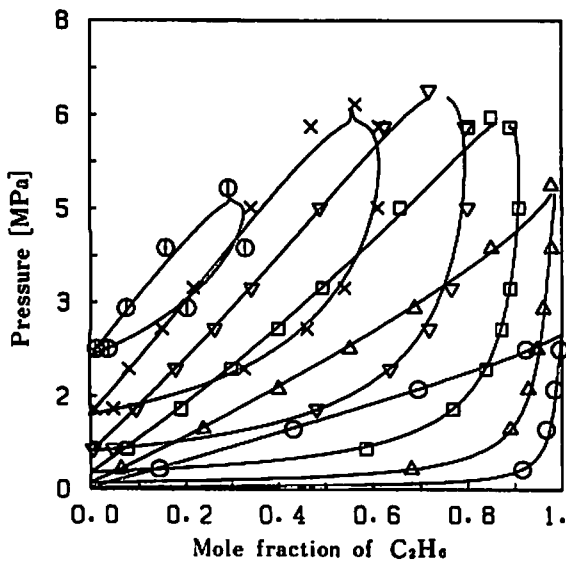


Fig.4 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the ethane-n-pentane system with predicted values using the m_H values in this work.

Temperature [K] : ○278 △311 □344
▽378 ×411 ⊙444 Solid line : calc.

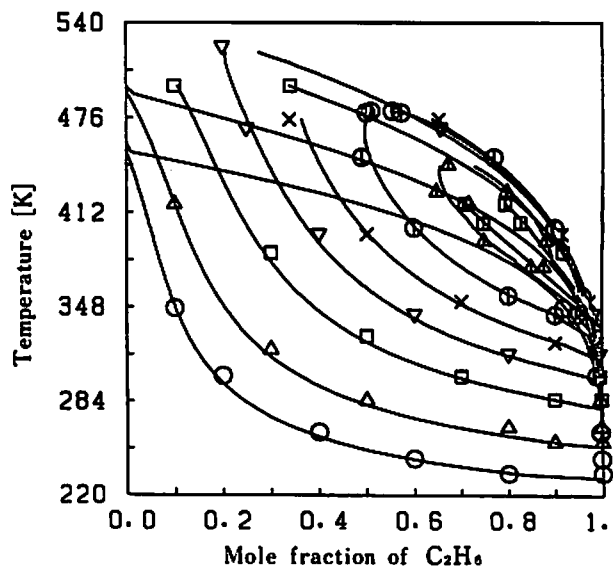


Fig.5 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the ethane-n-heptane system with predicted values using m_H values in this work.

Pressure [MPa]: ○1 △2 □3 ▽4 ×6
⊙7 ⊙8 ⊙9 Solid line: calc.

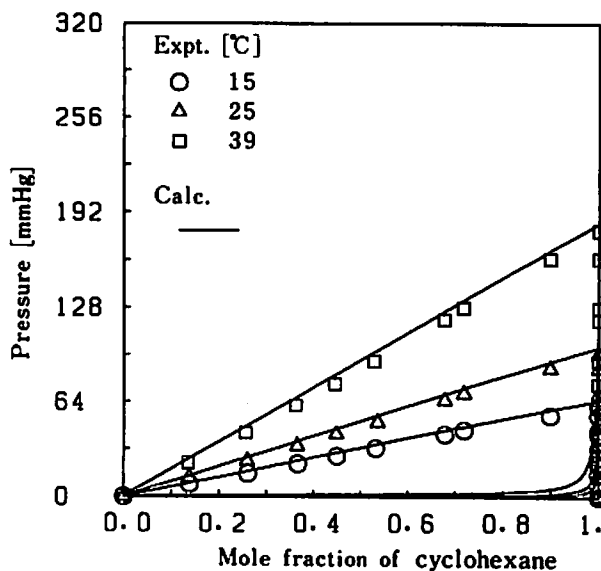


Fig.6 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the cyclohexane-n-dodecane system with predicted values using the m_{ij} values in this work

の未知な系の m_{ij} を求めることができる。これは(15)式が推算性を持つことを示している。未知な系を構成する成分から観れば、 m_{ij} を求めることは外挿に相当する。一般に外挿は危険であるが、もっと大きな枠組からは、上式のように内挿となり高い信頼性が期待される。

3.2 アルケンを含む系

Fig. 7 に最適な m_{ij} と V_{ci}/V_{cj} の関係を示す。前節と同様に、(15)式で相関を試み、値を Tables 9, 10 に記す。この相関式による m_{ij} の再現性は1.9%であった。

逆算結果を Table 2 に示す。

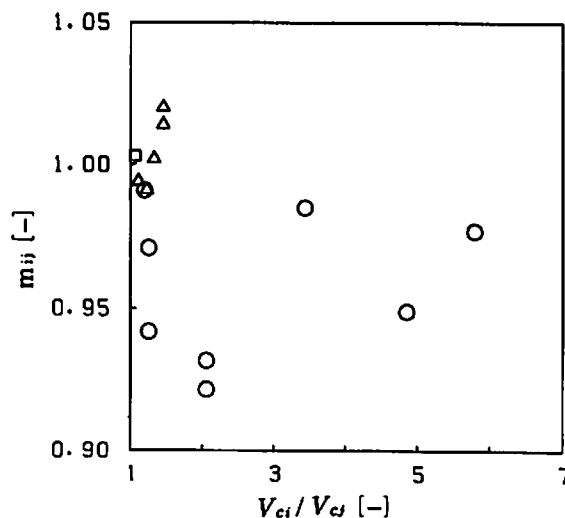


Fig. 7 Effect of the critical molar volume ratio V_{ci}/V_{cj} on binary interaction parameter m_{ij} for a binary system including alkene

○ethylene-alkane, △propene-alkane, □1-butene-alkane

Table 2 Prediction of vapor-liquid equilibria for the system including alkene

| System | Temp. Range | | V_{ci}/V_{cj} | $ \omega_i - \omega_j $ | m_{ij} | Av. dev. |
|-----------------------|-------------|-----|-----------------|-------------------------|----------|----------|
| | (K) | | | | | |
| Ethylene - Methane | 150 | 190 | 1.253 | 0.078 | 0.977 | 0.005 |
| Ethylene - Ethane | 208 | 273 | 1.194 | 0.005 | 1.000 | 0.026 |
| Ethylene - n-Butane | 322 | 388 | 2.056 | 0.107 | 0.965 | 0.028 |
| Ethylene - n-Heptane | 216 | 516 | 3.435 | 0.265 | 0.941 | 0.021 |
| Ethylene - n-Decane | 283 | 292 | 4.855 | 0.404 | 0.955 | 0.011 |
| Ethylene - n-Dodecane | 283 | 348 | 5.790 | 0.476 | 0.981 | 0.004 |
| Propene - Ethane | 260 | 344 | 1.223 | 0.056 | 0.984 | 0.008 |
| Propene - Propane | 260 | 360 | 1.105 | 0.002 | 1.002 | 0.068 |
| Propene - Isobutane | 315 | 397 | 1.453 | 0.027 | 0.991 | 0.049 |
| Propene - 1-Butene | 294 | 410 | 1.326 | 0.039 | 0.988 | 0.020 |
| 1-Butene - n-Butane | 310 | 410 | 1.062 | 0.005 | 1.002 | 0.035 |

上表中のプロペン-プロパン系, プロペン-イソブタン系, 1-ブテン-n-ブタン系は, 性質の似た物質から成る系で, 計算が難しく偏倚が大き。メタン-エチレン系, エチレン-n-ヘプタン系, エタン-プロペン系の気液平衡をFigs. 8~10に描く。臨界点近傍の計算結果は, m_{ij} の値に対し, 非常に敏感で, 相関値による計算は困難であるが, ほとんどの系で良好な結果を示すことがわかる。

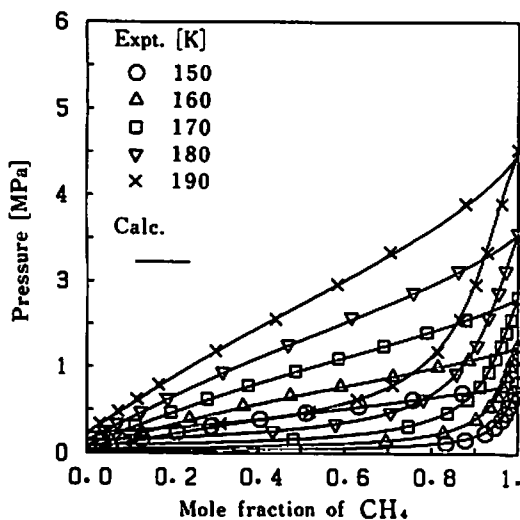


Fig.8 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the methane-ethylene system with predicted values using the m_{ij} values in this work.

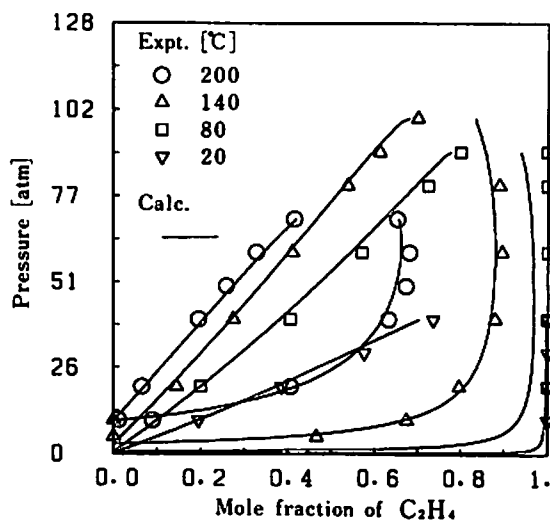


Fig.9 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the ethylene-n-heptane system with predicted values using the m_{ij} values in this work.

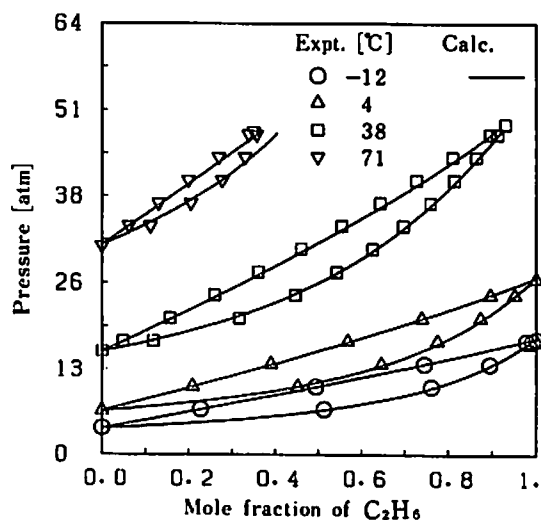


Fig 10 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the ethane-propene system with predicted values using the m_{ij} values in this work

3.3 芳香族炭化水素を含む系

Fig. 11に最適 m_{ij} と V_{ci}/V_{cj} の関係を示す。 m_{ij} を V_{ci}/V_{cj} のみの関数で相関するのは好ましくないので、前節と同様に、(15)式で相関し、その値をTables 9,10に記す。 m_{ij} の再現性は1.1%であった。

逆算結果の一覧をTable 3に掲げる。

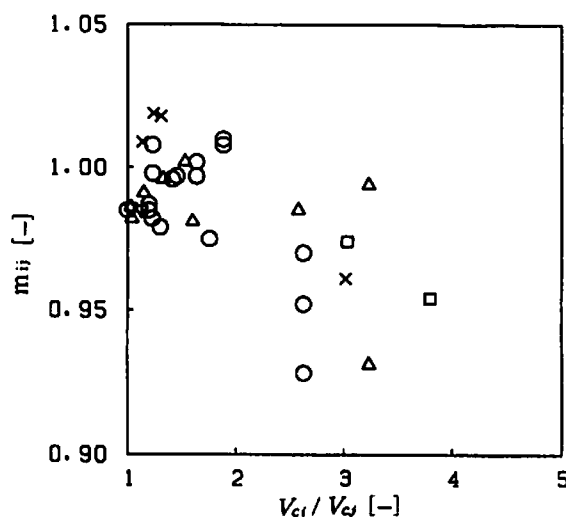


Fig. 11 Effect of the critical molar volume ratio V_{ci}/V_{cj} on binary interaction parameter m_{ij} for a binary system including aromatic hydrocarbon
 ○benzene, △toluene, □m-xylene, ▽p-xylene, ×ethylbenzene

Table 3 Prediction of vapor-liquid equilibria for the system including aromatic hydrocarbon

| System | Temp. Range (K) | | V_{ci}/V_{cj} (-) | $ \omega_{1j}-\omega_{2j} $ (-) | m_{ij} (-) | Av. dev. (-) |
|------------------------------|--------------------|-----|------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|
| Benzene - Methane | 313 | 501 | 2.626 | 0.202 | 0.974 | 0.018 |
| Benzene - Ethane | 323 | 498 | 1.757 | 0.119 | 0.990 | 0.016 |
| Benzene - Propane | 344 | 477 | 1.300 | 0.064 | 0.993 | 0.010 |
| Benzene - n-Pentane | 255 | 353 | 1.196 | 0.041 | 0.991 | 0.014 |
| Benzene - n-Hexane | 303 | 352 | 1.415 | 0.085 | 0.994 | 0.035 |
| Benzene - n-Heptane | 348 | 370 | 1.638 | 0.140 | 1.000 | 0.016 |
| Benzene - n-Octane | 328 | 398 | 1.885 | 0.184 | 1.002 | 0.021 |
| Benzene - Cyclopentane | 322 | 353 | 1.000 | 0.017 | 0.992 | 0.016 |
| Benzene - Methylcyclopentane | 344 | 353 | 1.227 | 0.029 | 0.986 | 0.052 |
| Benzene - Cyclohexane | 350 | 353 | 1.185 | 0.004 | 0.981 | 0.038 |
| Benzene - Toluene | 354 | 553 | 1.231 | 0.046 | 0.991 | 0.032 |
| Benzene - p-Xylene | 356 | 402 | 1.454 | 0.114 | 1.001 | 0.013 |
| Toluene - Methane | 233 | 553 | 3.232 | 0.249 | 0.959 | 0.025 |
| Toluene - Propane | 323 | 402 | 1.600 | 0.111 | 0.994 | 0.017 |
| Toluene - n-Pentane | 293 | 313 | 1.029 | 0.005 | 0.987 | 0.005 |
| Toluene - n-Hexane | 344 | 376 | 1.150 | 0.039 | 0.992 | 0.006 |
| Toluene - n-Heptane | 371 | 382 | 1.331 | 0.094 | 1.000 | 0.032 |
| Toluene - n-Octane | 384 | 397 | 1.531 | 0.137 | 1.004 | 0.012 |
| Toluene - Cyclohexane | 353 | 384 | 1.039 | 0.042 | 0.997 | 0.040 |
| Toluene - Ethylene | 283 | 292 | 2.581 | 0.171 | 0.968 | 0.014 |
| m-Xylene - Methane | 310 | 582 | 3.798 | 0.323 | 0.950 | 0.008 |
| m-Xylene - Ethylene | 223 | 293 | 3.032 | 0.245 | 0.967 | 0.009 |
| p-Xylene - n-Hexane | 343 | 409 | 1.027 | 0.028 | 0.994 | 0.018 |
| p-Xylene - n-Heptane | 372 | 409 | 1.127 | 0.026 | 0.989 | 0.015 |
| Ethylbenzene - n-Heptane | 314 | 409 | 1.139 | 0.049 | 0.995 | 0.038 |
| Ethylbenzene - n-Octane | 356 | 409 | 1.310 | 0.093 | 1.001 | 0.188 |
| Ethylbenzene - Ethylene | 195 | 293 | 3.016 | 0.215 | 0.960 | 0.014 |
| Ethylbenzene - 1-Octene | 394 | 408 | 1.241 | 0.084 | 1.001 | 0.133 |

表中で、エチルベンゼン-n-オクタン系、エチルベンゼン-1-オクテン系の計算は、非常に類似した物性のため、偏倚が大きい。

Figs. 12~14にメタン-ベンゼン系、ベンゼン-n-ヘプタン系、メタン-トルエン系の計算結果を示す。ほぼ満足する結果が得られることがわかる。

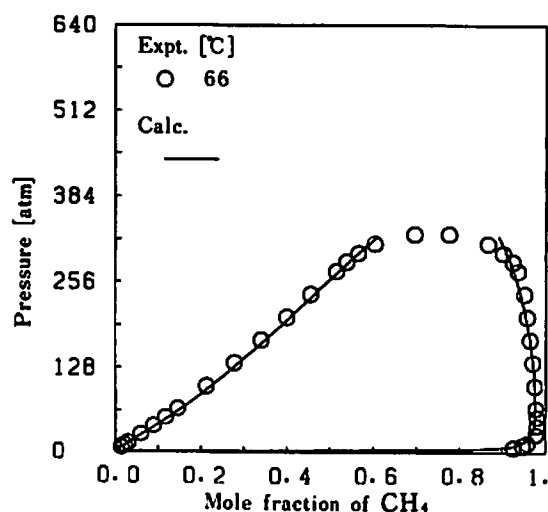


Fig.12 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the methane-benzene system with predicted values using the m_{ij} values in this work.

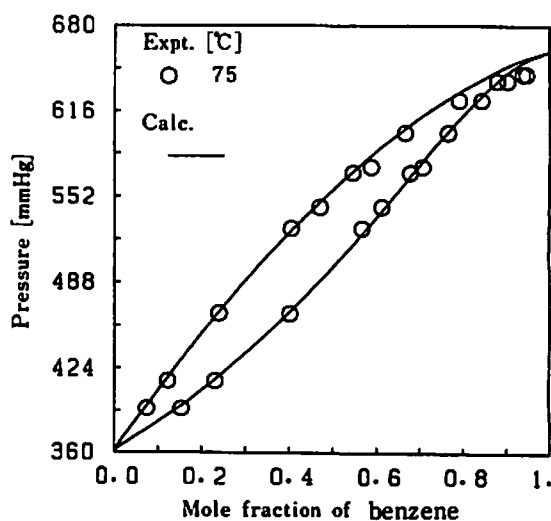


Fig.13 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the benzene-heptane system with predicted values using the m_{ij} values in this work.

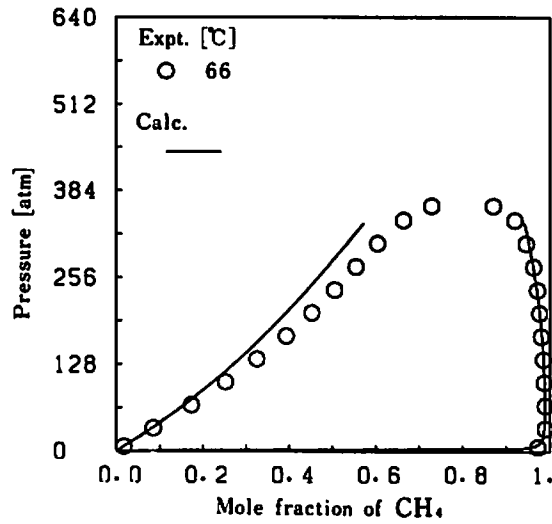


Fig.14 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the methane-toluene system with predicted values using the m_{ij} values in this work

3.4 ($C_{18}\sim C_{20}$)アルカンを含む系

Fig. 15に m_{ij} の相関結果を示す。図中の実線が相関式で定数はTables 9,10に記す。

逆算結果をTable 4 に示し, Fig. 16にプロパン-n-エイコサン系の結果を描いた。データが少なく、低圧部分しか比較できないが、相関した m_{ij} の値を用いれば、高圧部分では実線のようになることが推算される。

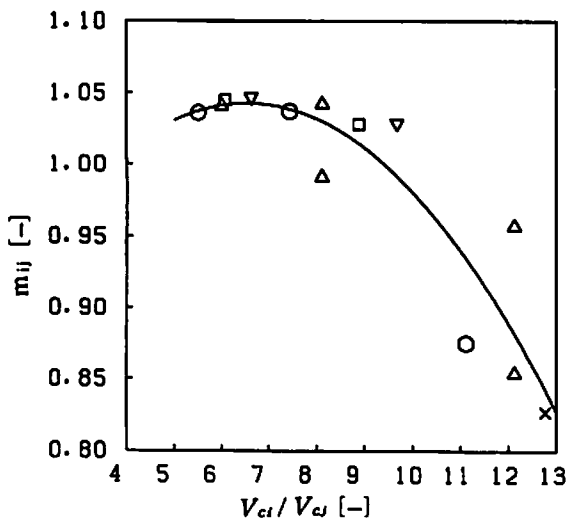


Fig.15. Correlation of binary interaction parameter m_{ij} for a binary system including n-octadecane or n-eicosane

○ C_{18} -alkane, □ C_{18} -alkane, △ C_{20} -alkane, ▽ C_{20} -alkane, × C_{20} -CO₂, —correlated

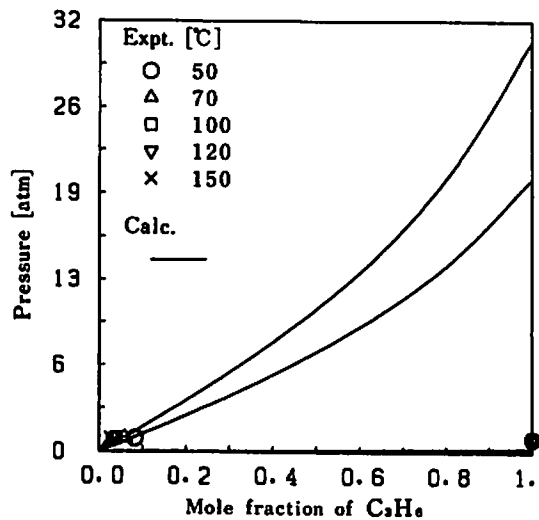


Fig.16 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the propene-n-eicosane system with predicted values using the m_{ij} values in this work.

Table 4 Prediction of vapor-liquid equilibria for the system including (C₁₈~C₂₀) alkane

| System | Temp. Range (K) | | V_{ci}/V_{cj} (-) | m_{ij} (-) | Av. dev. (-) |
|-----------------------------|--------------------|-----|------------------------|-----------------|-----------------|
| n-Octadecane - Methane | 308 | 423 | 11.111 | 0.935 | 0.0009 |
| n-Octadecane - Ethane | 308 | 423 | 7.432 | 1.039 | 0.0006 |
| n-Octadecane - Propane | 308 | 423 | 5.500 | 1.037 | 0.0008 |
| n-Octadecane - Ethylene | 308 | 423 | 8.871 | 1.015 | 0.0008 |
| n-Octadecane - Propene | 308 | 423 | 6.077 | 1.042 | 0.001 |
| n-Eicosane - Methane | 313 | 413 | 12.121 | 0.882 | 0.009 |
| n-Eicosane - Ethane | 323 | 413 | 8.108 | 1.030 | 0.018 |
| n-Eicosane - Propane | 323 | 413 | 6.000 | 1.041 | 0.0003 |
| n-Eicosane - Ethylene | 323 | 413 | 9.677 | 0.992 | 0.0009 |
| n-Eicosane - Propene | 323 | 413 | 6.630 | 1.043 | 0.001 |
| n-Eicosane - Carbon dioxide | 323 | 373 | 12.766 | 0.842 | 0.013 |

3.5 CO₂を含む系

Fig. 17に相関結果から、CO₂-(C₁~C₁₆)アルカン系、-シクロアルカン系のグループと、CO₂-アルケン系、-芳香族炭化水素のグループと2つに分けて相関した。それぞれの相関式の定数は、Tables 9, 10に示す。

逆算結果をTable 5にまとめた。

Fig. 18にCO₂-n-ブタン系の結果を示した。広範囲にわたって気液平衡データを良好に表わすことができる。

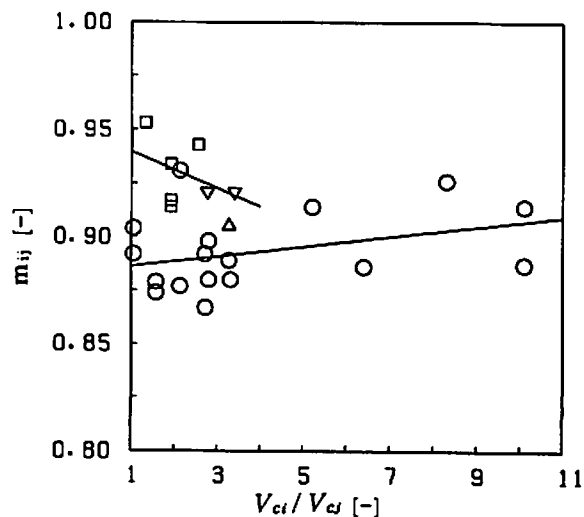


Fig.17 Correlation of binary interaction parameter m_{ij} for a binary system including carbon dioxide.

○CO₂-alkane, △CO₂-cycloalkane, ▽CO₂-aromatic hydrocarbon, — correlated

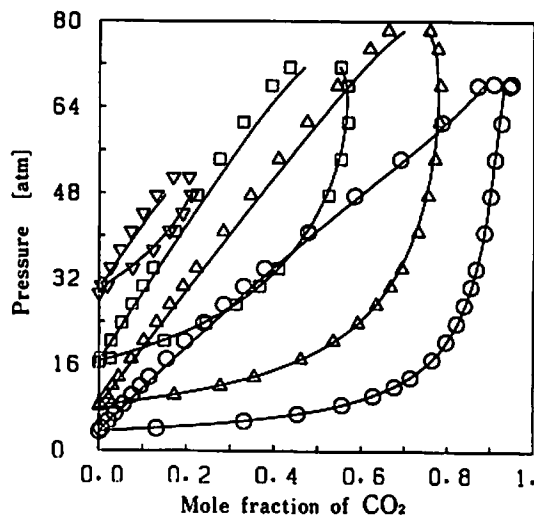


Fig.18 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the carbon dioxide-n-butane system with predicted values using the m_{ij} values in this work.

Temperature [°C]: ○38 △71 □104 ▽138 — calc

Table 5 Prediction of vapor-liquid equilibria for the system including carbon dioxide

| System | Temp. Range (K) | V_{ci}/V_{cj} (-) | m_{ij} (-) | Av. dev. (-) |
|---------------------------------|--------------------|------------------------|-----------------|-----------------|
| Carbon dioxide - Methane | 199 283 | 1.053 | 0.886 | 0.023 |
| Carbon dioxide - Ethane | 222 288 | 1.574 | 0.887 | 0.037 |
| Carbon dioxide - Propane | 233 344 | 2.128 | 0.889 | 0.015 |
| Carbon dioxide - n-Butane | 273 410 | 2.713 | 0.890 | 0.009 |
| Carbon dioxide - Isobutane | 273 394 | 2.798 | 0.890 | 0.013 |
| Carbon dioxide - n-Pentane | 277 467 | 3.309 | 0.891 | 0.022 |
| Carbon dioxide - 3-Methylbutane | 277 377 | 3.277 | 0.891 | 0.008 |
| Carbon dioxide - n-Octane | 313 393 | 5.213 | 0.896 | 0.021 |
| Carbon dioxide - n-Decane | 277 510 | 6.404 | 0.899 | 0.013 |
| Carbon dioxide - n-Tridecane | 313 333 | 8.298 | 0.903 | 0.051 |
| Carbon dioxide - n-Hexadecane | 298 353 | 10.106 | 0.907 | 0.025 |
| Carbon dioxide - Cyclohexane | 473 533 | 3.277 | 0.891 | 0.011 |
| Carbon dioxide - Ethylene | 231 253 | 1.319 | 0.937 | 0.076 |
| Carbon dioxide - Propene | 229 309 | 1.926 | 0.932 | 0.018 |
| Carbon dioxide - 1-Butene | - 273 | 2.553 | 0.927 | 0.011 |
| Carbon dioxide - Benzene | 303 333 | 2.766 | 0.925 | 0.012 |
| Carbon dioxide - Toluene | 311 477 | 3.404 | 0.919 | 0.014 |

3.6 N₂を含む系

Fig. 19に相関結果を示し、相関式の定数はTables 9, 10に示す。Table 6の逆算結果から、この相関値を用いれば良好な計算結果を得ることがわかる。

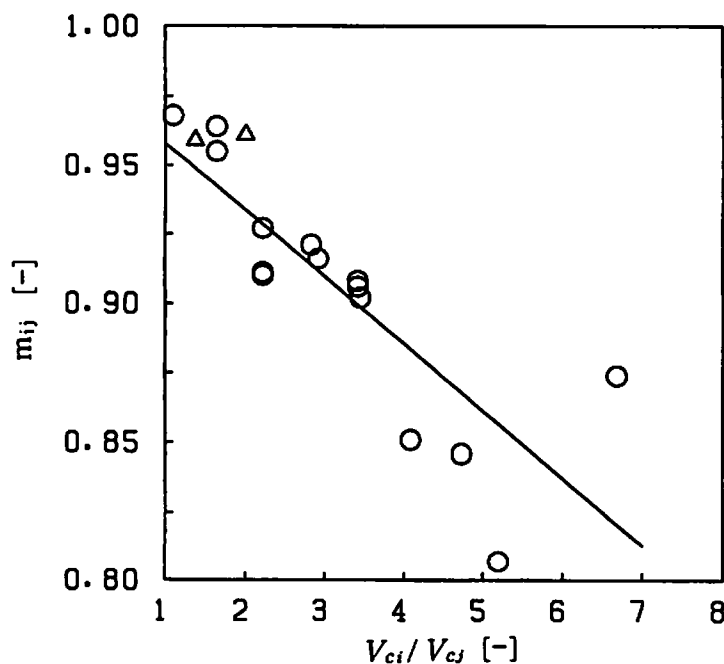


Fig.19 Correlation of binary interaction parameter m_{ij} for a binary system including nitrogen

○N₂-alkane, △N₂-alkene, — correlated

Table 6 Prediction of vapor-liquid equilibria for the system including nitrogen

| System | Temp. Range | | V_{c1}/V_{c2} (-) | m_{1j} (-) | Av. dev. (-) |
|-----------------------------------|-------------|-----|------------------------|-----------------|-----------------|
| | (K) | | | | |
| Nitrogen - Methane | 90 | 183 | 1.099 | 0.956 | 0.011 |
| Nitrogen - Ethane | 119 | 289 | 1.643 | 0.942 | 0.022 |
| Nitrogen - Propane | 119 | 353 | 2.220 | 0.929 | 0.015 |
| Nitrogen - n-Butane | 310 | 410 | 2.830 | 0.914 | 0.023 |
| Nitrogen - Isobutane | 255 | 394 | 2.919 | 0.912 | 0.013 |
| Nitrogen - n-Pentane | 277 | 377 | 3.452 | 0.899 | 0.006 |
| Nitrogen - 2-Methylbutane | 277 | 377 | 3.418 | 0.900 | 0.008 |
| Nitrogen - n-Hexane | 310 | 444 | 4.084 | 0.883 | 0.022 |
| Nitrogen - n-Heptane | 305 | 455 | 4.728 | 0.868 | 0.015 |
| Nitrogen - 2,2,4-Trimethylpentane | 376 | 452 | 5.194 | 0.857 | 0.022 |
| Nitrogen - n-Decane | 310 | 411 | 6.681 | 0.821 | 0.008 |
| Nitrogen - Ethylene | 200 | 260 | 1.376 | 0.949 | 0.014 |
| Nitrogen - Propene | 260 | 290 | 2.009 | 0.934 | 0.019 |
| Nitrogen - Benzene | 348 | 398 | 2.886 | 0.912 | 0.011 |
| Nitrogen - Carbon dioxide | 218 | 303 | 1.043 | 1.016 | 0.010 |

Figs. 20~21にN₂-CO₂系, N₂-エタン系の結果を示す。N₂-エタン系は, 2成分の臨界温度の差が大きいため, 臨界点近傍で圧力の変化が少なく, 推算が困難であるが, それ以外では結果は良好である。

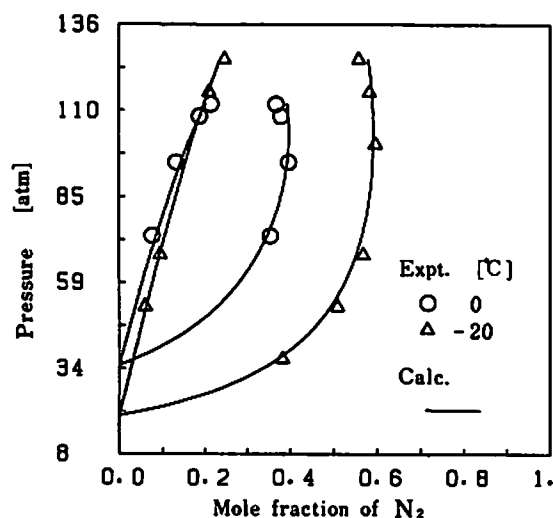


Fig.20 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the nitrogen-carbon dioxide system with predicted values using the m_{ij} values in this work.

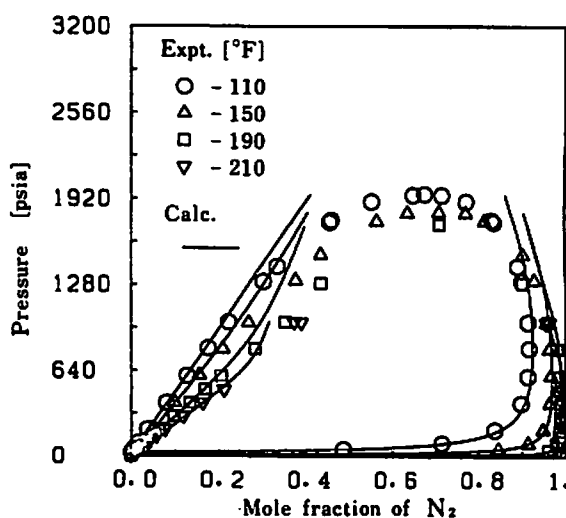


Fig.21 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the nitrogen-ethane system with predicted values using the m_{ij} values in this work.

3.7 H₂Sを含む系

Fig. 22に相関結果, 相関式の定数をTables 9, 10に示す。

逆算結果をTable 7に示した。また, Fig. 23にH₂S-n-ペンタン系の結果を示した。高温高压では, 結果が好ましくなかった。しかし, ほとんどの系で, 良好な計算結果を与える。

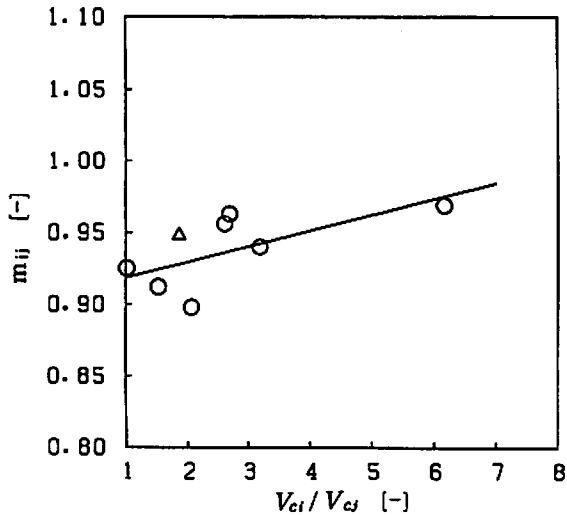


Fig.22 Correlation of binary interaction parameter m_{ij} for a binary system including hydrogen sulfide.

○H₂S-alkane, △H₂S-alkene, —correlated

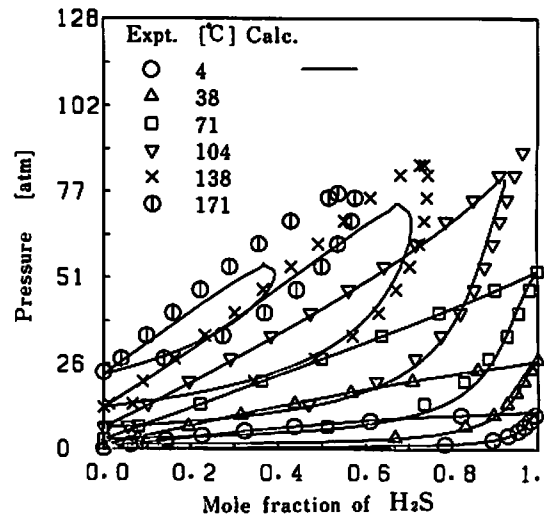


Fig.23 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for hydrogen sulfide-n-pentane system with predicted values using the m_{ij} values in this work.

Table 7 Prediction of vapor-liquid equilibria for the system including hydrogen sulfide

| System | Temp. Range (K) | V_{ci}/V_{cj} (-) | m_{ij} (-) | Av. dev. (-) |
|-----------------------------------|--------------------|------------------------|-----------------|-----------------|
| Hydrogen sulfide - Methane | 277 344 | 1.013 | 0.919 | 0.009 |
| Hydrogen sulfide - Ethane | 278 357 | 1.515 | 0.924 | 0.024 |
| Hydrogen sulfide - Propane | 243 366 | 2.047 | 0.930 | 0.077 |
| Hydrogen sulfide - n-Butane | 324 408 | 2.610 | 0.936 | 0.019 |
| Hydrogen sulfide - Isobutane | 277 377 | 2.692 | 0.937 | 0.030 |
| Hydrogen sulfide - n-Pentane | 277 444 | 3.183 | 0.942 | 0.013 |
| Hydrogen sulfide - n-Decane | 277 444 | 6.162 | 0.975 | 0.011 |
| Hydrogen sulfide - Propene | 243 288 | 1.853 | 0.927 | 0.053 |
| Hydrogen sulfide - Toluene | 265 293 | 3.275 | 1.016 | 0.008 |
| Hydrogen sulfide - o-Xylene | 265 293 | 3.777 | 1.016 | 0.003 |
| Hydrogen sulfide - Carbon dioxide | 221 353 | 1.039 | 0.894 | 0.020 |
| Hydrogen sulfide - Nitrogen | 256 344 | 1.084 | 0.848 | 0.006 |

3.8 アセチレンを含む系

アセチレン-アルカン系, -芳香族炭化水素系の m_{ij} を定数として相関した(Fig. 24)。また, アセチレン-アルケン系は, データが少ないが, ここではTables 9, 10の値を用いた。

逆算結果をTable 8に示す。

Fig. 25にアセチレン-ヘキサン系の結果を示す。良好な結果を示していることがわかる。

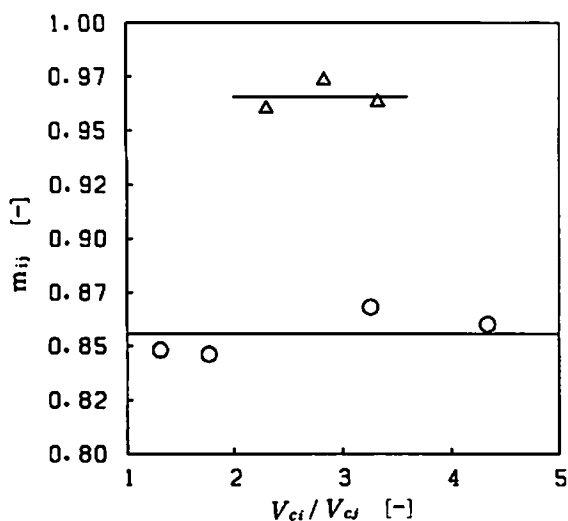


Fig.24 Correlation of binary interaction parameter m_{ij} for a binary system including acetylene.

○acetylene-alkane, △acetylene-aromatic hydrocarbon, — correlated

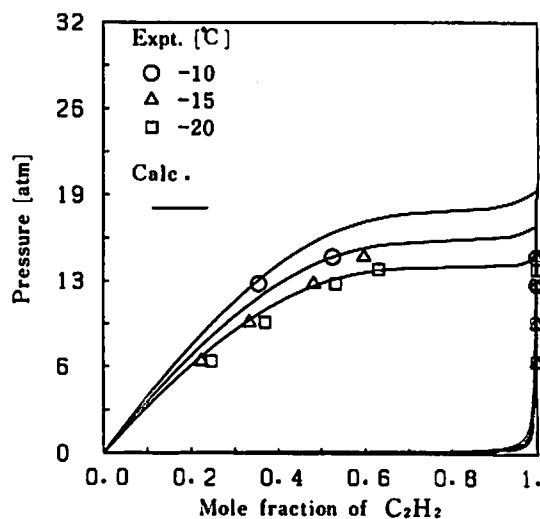


Fig.25 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the acetylene-n-hexane system with predicted values using the m_{ij} values in this work.

Table 8 Prediction of vapor-liquid equilibria for the system including acetylene

| System | Temp. Range | | V_{ci}/V_{cj} (-) | m_{ij} (-) | Av. dev. (-) |
|----------------------|-------------|-----|------------------------|-----------------|-----------------|
| | (K) | | | | |
| Acetylene - Ethane | 277 | 288 | 1.310 | 0.855 | 0.024 |
| Acetylene - Propane | 279 | 367 | 1.770 | 0.855 | 0.023 |
| Acetylene - n-Hexane | 253 | 263 | 3.257 | 0.855 | 0.025 |
| Acetylene - n-Octane | 253 | 273 | 4.336 | 0.855 | 0.011 |
| Acetylene - Ethylene | 235 | 288 | 1.097 | 0.933 | 0.046 |
| Acetylene - Propene | 303 | 333 | 1.602 | 0.861 | 0.051 |
| Acetylene - Benzene | 283 | 313 | 2.301 | 0.965 | 0.017 |
| Acetylene - Toluene | 253 | 273 | 2.832 | 0.965 | 0.010 |
| Acetylene - m-Xylene | 253 | 283 | 3.327 | 0.965 | 0.016 |

Table 9 Group number in Table10 of binary interaction parameter, m_{ij} in this work

| | C ₁ -C ₁₆ Alkane | Cyclo- alkane | Alkene | Aromatic Hydrocarbon | C ₁₈ -C ₂₀ Alkane | CO ₂ | N ₂ | H ₂ S | Acetylene |
|--|---|------------------|--------|-------------------------|--|-----------------|----------------|------------------|-----------|
| C ₁ -C ₁₆ Alkane | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 10 |
| Cycloalkane | 1 | 1 | - | 3 | - | 5 | - | - | - |
| Alkene | 2 | - | 2 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Aromatic Hydrocarbon | 3 | 3 | 3 | 3 | - | 6 | 7 | 12 | 11 |
| C ₁₈ -C ₂₀ Alkane | 4 | - | 4 | - | - | 4 | - | - | - |
| CO ₂ | 5 | 5 | 6 | 6 | 4 | - | 12 | 13 | - |
| N ₂ | 7 | - | 7 | 7 | - | 12 | - | 14 | - |
| H ₂ S | 8 | - | 8 | 12 | - | 13 | 14 | - | - |
| Acetylene | 10 | - | 9 | 11 | - | - | - | - | - |

Table 10 Correlated coefficients of m_{ij} in Eqs (15) to (17)

| Group number* | A | | B | | C |
|---------------|-------|--------|---------|---------|---------|
| | a_1 | a_2 | b_1 | b_2 | |
| 1 | 1.041 | 0.11 | -0.0403 | 0.0367 | 0 |
| 2 | 1.017 | -0.417 | -0.0124 | 0.0852 | 0 |
| 3 | 1.025 | 0.317 | -0.0385 | -0.0258 | 0 |
| 4 | 0.823 | 0 | 0.0673 | 0 | -0.0051 |
| 5 | 0.883 | 0 | 0.0023 | 0 | 0 |
| 6 | 0.948 | 0 | -0.0084 | 0 | 0 |
| 7 | 0.982 | 0 | -0.0241 | 0 | 0 |
| 8 | 0.907 | 0 | 0.0109 | 0 | 0 |
| 9 | 1.090 | 0 | -0.1435 | 0 | 0 |
| 10 | 0.855 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 0.965 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 1.016 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | 0.894 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | 0.848 | 0 | 0 | 0 | 0 |

* Groups are shown in Table 9 for the same number.

3.9 多成分系気液平衡計算

混合則(12)式からわかるように、2成分系間の m_{ij} がTables 9,10より求められると3成分系以上の混合物の物性も計算できる。

Figs. 26, 27にメタン-エタン-プロパン系の50Fにおける600, 1000psiaでの温度と液組成を固定し、圧力と気相組成を求めた時の気液平衡計算結果を示す。

Figs. 28, 29に同様に、メタン-n-ブタン-CO₂系の37.8°Cにおける81.60, 27.20atmでの気液平衡計算結果を示す。

多成分系気液平衡計算も臨界点近傍まで、良好な結果を示すことがわかる。

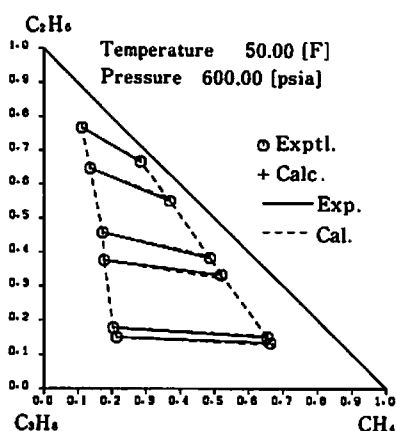


Fig.26 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the methane-ethane-propane system at 50 °F and 600 psia⁶⁾ with predicted values using the m_{ij} values in this work.

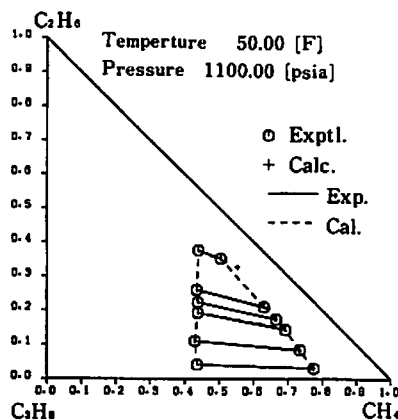


Fig.27 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the methane-ethane-propane system at 50 °F and 1100 psia⁶⁾ with predicted values using the m_{ij} values in this work.

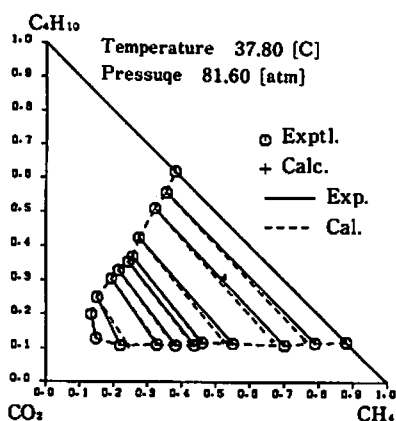


Fig.28 Comparison of vapor-liquid equilibrium data for the methane-n-butane-carbon dioxide system at 37.8°C and 81.6 atm⁷⁾ with predicted values using the m_{ij} values in this work.

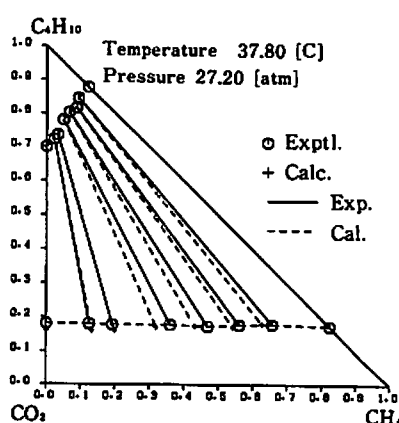


Fig.29 Comparison of vapor-liquid equilibrium data the methane-n-butane-carbon dioxide system at 37.8°C and 27.2 atm⁷⁾ with predicted values using the m_{ij} values in this work.

3.10 第2ビリアル係数

Hudson-McCoubreyの理論は、混合物の第2ビリアル係数〔(7)式〕と組み合わせてなりたっている²⁾。したがって純物質の第2ビリアル係数が正確に表現されていなくてはならない。

一般化BWR状態方程式とPeng-Robinson状態方程式による第2ビリアル係数の計算結果をFigs. 30, 31で比較した。メタン、CO₂ともに一般化BWR式は第2ビリアル係数を良好に表わすが、Peng-Robinson式では偏倚が大きいことがわかる。これから、Peng-Robinson式への m_{11} の適用性がくずれ、経験的なものにならざるを得ないことがわかる。

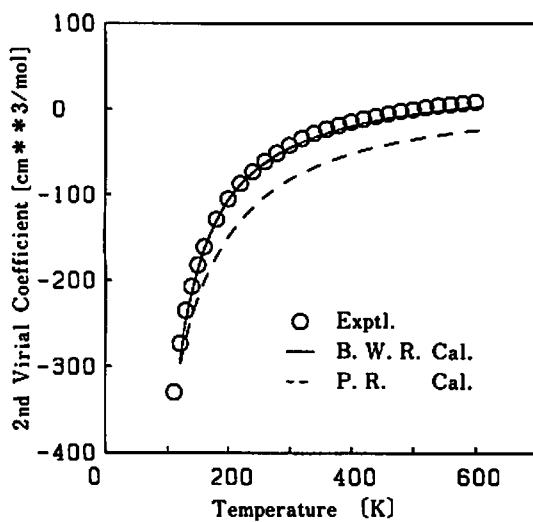


Fig.30 Comparison of second virial coefficient data for methane⁹⁾ with the results obtained by the generalized BWR and Peng-Robinson equation of state.

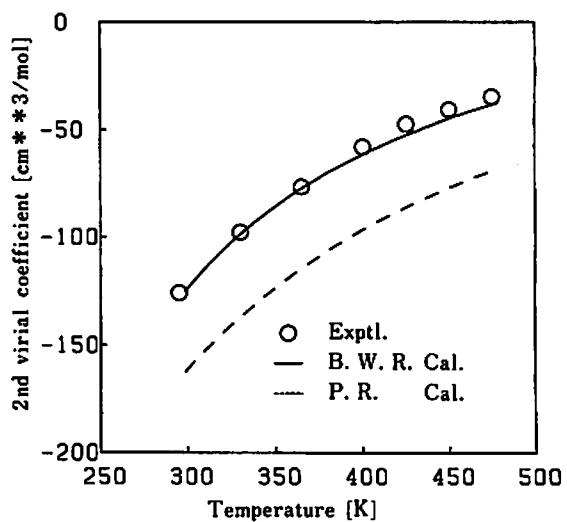


Fig.31 Comparison of the second virial coefficient data for carbon dioxide⁹⁾ with the results obtained by the generalized BWR and Peng-Robinson equation of state.

§ 4. 結 言

以上から、炭化水素、二酸化炭素、窒素などの無極性物質およびH₂Sから成る系のPeng-Robinson状態式の m_{11} が、Eqs.(15)~(17)で相関され、式の係数はTables 9, 10に示された。逆算結果は、BWR状態式と比べて遜色はなく、これによって未知の無極性物質から成る系の気液平衡の推算を行うことができる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、計算あるいは論文作成に労を惜まず協力してくれた河村光貴君に深く感謝します。

Nomenclature

- P : pressure [atm]
 R : gas constant = 0.082056 [1 atm mol⁻¹ K⁻¹]
 T : temperature [K]
 V_c : critical molar volume [1 mol⁻¹]
 v : molar volume [1 mol⁻¹]
 ω : acentric factor [—]

Subscripts

- c : critical property
r : reduced property

引用文献

- 1) Arai, T. and H. Nishiumi : *Bulletin of the College of Engineering, Hosei University*, **22**, 19(1986).
- 2) Hudson, G.H. and J.C.McCoubrey : *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 761(1960)
- 3) Peng, D.Y. and D.B. Robinson : *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59(1976).
- 4) Nishiumi, H. and S.Saito : *J.Chem. Eng. Japan*, **10**(3)176(1977).
- 5) Reed, T.M., III : *J.Phys. Chem.*, **59**, 425(1955).
- 6) Price, A.R. and R.Kobayashi : *J.Chem. Eng. Data*, **4**, 40(1959).
- 7) Wang, R.H. and McKetta, J.J. : *J.Chem. Eng Data*, **9**, 30(1964).
- 8) Dymond, J.H. : *Fluid Phase Equilibria*, **27**, 1(1986).
- 9) Dymond, J.H. and E.B.Smith : "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures" ,p.53, Oxford University Press(1980).