

状態式を用いた CO₂ を含む 2 成分系高圧混合熱データの相関 Correlation of heat of mixing for binary systems using equation of state

○小林智啓¹, 栗原清文², 松田弘幸², 栃木勝己³

*Tomohiro Kobayashi¹, Kiyohumi Kurihara², Hiroyuki Matsuda², Katsumi Tochigi³

Abstract: The heat of mixing (ΔH^M) of the binary carbon dioxide + organic solvent systems at near the critical point of carbon dioxide can obtain the large heat effects. The object of this work is to search that equation of state correlate ΔH^M for the using a flow isothermal microcalorimeter. Experimental ΔH^M data within the one-phase region were correlated with the Peng-Robinson (PR) equation of state (EOS) coupled with the conventional mixing rule. This model gave reasonable correlation at the range of temperatures and pressures studied.

1. 緒言

近年, 二酸化炭素(CO₂)は環境に優しい溶媒¹⁾として期待され, ポリマーの合成や溶媒抽出といった種々のプロセスの開発に関する研究が進められている. 本研究でも超臨界点近傍の CO₂ を含む混合系の示す混合熱(ΔH^M)に注目し, その省エネルギーサイクルシステムへの応用を検討しており, このサイクルシステムに必要な基礎データとして ΔH^M の測定を行っている. その結果, CO₂ 超臨界点近傍 ($T_c = 304.2$ K, $P_c = 7.376$ MPa)²⁾ の範囲において CO₂ + アルコール, エステル, エーテル系 10 種 84 データセットについて測定を終了している³⁻⁵⁾. その中で特に, CO₂ + エステル, エーテル系では最大 7.5 kJ mol⁻¹ 以上の大きな発熱を示し, 条件によっては気液二相領域が確認された.

本研究では, 発熱が大きい 5 種の 2 成分系 CO₂ + ethyl acetate, + tert-butyl methyl ether, + diethyl carbonate, + diisopropyl ether, + dimethyl carbonate を対象に, 温度 298.15-308.15 K, 圧力 5.0-7.5 MPa の範囲で実測した ΔH^M データの相関を 3 次型状態式を用いて検討をした. 今回は 3 次型状態方程式として Peng-Robinson 状態式⁶⁾ (PR-EOS)を, 状態式中の混合則には異種分子間の相互作用を表す修正係数 k_{ij} を含む conventional mixing rule を用いた. また, 決定した相互作用パラメータ k_{ij} を用いて, 気液二相領域を形成する組成の推算を行ったので合わせて報告する.

2. 相関式

本研究では高圧 ΔH^M データの相関に式(1)に示す 3 次型状態式である PR-EOS⁶⁾を用いた.

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

式中の P は圧力, R は気体定数, T は温度, v 混合物のモル容積, a , b はそれぞれ混合物のエネルギーパラメータおよびサイパラメータである. この式(1)を用いて, ΔH^M を計算する場合には a , b の混合則が必要である. そこで本研究では, a , b の混合則として式(2), (3)に示す conventional mixing rule を採用した.

$$a = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} x_i x_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (2)$$

$$b = \sum_i^{NC} x_i b_i \quad (3)$$

式中の NC は成分数, k_{ij} は修正係数と呼ばれる異種分子間の相互作用を表すパラメータ, a_{ii} , b_i は純物質のエネルギーパラメータおよびサイズパラメータであり, a_{ii} , b_i は以下の式を用いて計算される.

$$a_{ii} = a_{ci} \alpha_i \quad (4)$$

$$a_{ci} = \frac{0.45724 R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (5)$$

$$\alpha_i = \{1 + m_i (1 - \sqrt{T_{ri}})\}^2 \quad (6)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.5422 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2 \quad (7)$$

$$b_i = \frac{0.07780 R T_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (8)$$

式中の T_{ci} , P_{ci} , ω_i はそれぞれ純物質の臨界温度, 臨界圧力, 偏心係数であり, 各成分について, これらの値は DDB2015 の収録されている値を引用した.

さて, ΔH^M は式(1)-(8)を用いると, 熱力学的に次のように表される.

$$\begin{aligned} \Delta H^M = & -\frac{T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{v,x_i} - a}{2b\sqrt{2}} \ln \left[\frac{v + (1-\sqrt{2})b}{v + (1+\sqrt{2})b} \right] \\ & + \sum_i^{NC} x_i \frac{T\left(\frac{\partial a_{ii}}{\partial T}\right)_{v_i} - a_{ii}}{2b_i\sqrt{2}} \ln \left[\frac{v_i + (1-\sqrt{2})b_i}{v_i + (1+\sqrt{2})b_i} \right] \\ & + P \left(v - \sum_i^{NC} x_i v_i \right) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{v,x_i} = & -\frac{1}{2} \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} x_i x_j (1-k_{ij}) \left[m_j \left(\frac{a_{cj} a_{ii}}{T_c T} \right)^{0.5} \right. \\ & \left. + m_i \left(\frac{a_{ci} a_{jj}}{T_c T} \right)^{0.5} \right] \end{aligned} \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial a_{ii}}{\partial T}\right)_{v_i} = -\frac{a_{ci} m_i}{\sqrt{T_c T} \alpha_i} \quad (11)$$

本研究では、各系において温度ごとに均一相領域のデータを用いて、式(14)を目的関数(F_{obj})とし、目的関数が最小になるように k_{ij} を決定した。

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NDP} (\Delta H_{exptl}^M - \Delta H_{calct}^M)^2_{m_i} \quad (12)$$

なお、式中の NDP はデータ数、 ΔH_{exptl}^M と ΔH_{calct}^M はそれぞれ ΔH^M 実測値と計算値である。

3. 相関結果

本研究で相関対象とした 5 種の 2 成分系についてはいずれも、温度 298.15-308.15 K、圧力 5.0-7.5 MPa の範囲で実測した ΔH^M データが発熱を示し、温度の減少と共に発熱量が増大し、条件によっては気液二相領域が出現した。Figure 1 に PR-EOS⁶⁾ による相関結果の一例として、CO₂ + ethyl acetate の結果を実線で示すが、図中 ΔH^M が CO₂ に対して直線的に変化する領域が気液二相領域である。均一相領域の実測値と相関値との相対平均偏差 (Δ_1) を図中に示すが実測値と相関値の一致はほぼ良好であった。これは他の 4 系についても同様であった。

また、本研究では気液二相領域を形成する液相組成の推算を、 ΔH^M データから決定した。修正係数 k_{ij} を用いて検討した。この組成は CO₂ が第 2 成分に溶解できる限界組成であり、すなわち、溶解限界組成であり、換言すれば、気液平衡にある液相組成を表す。そこで PR-EOS⁶⁾ を用いて 5 種の系の温度、圧力ごとに高圧気液平衡の推算を行い、溶解限界組成を推算した。その結果を図中に□で示す。また、図には均一相領域については式(13)に示す修正 RK 式⁷⁾を、気液二相領域には式(14)の組成の一次式を適用して温度、圧力ごとに決定したパラメータを用いて、溶解限界組成を式(13)、(14)

の交点として求めた結果を○で示す。

図に示すように必ずしも両者は一致していないが、図に示すような精度で状態式により溶解限界組成を推算することが可能であった。

$$\Delta H^M = x_1(1-x_1) \sum_{i=0}^{N-1} \frac{a_i(2x_1-1)^i}{1-\ell(2x_1-1)} \quad (13)$$

$$\Delta H^M = A + Bx_1 \quad (14)$$

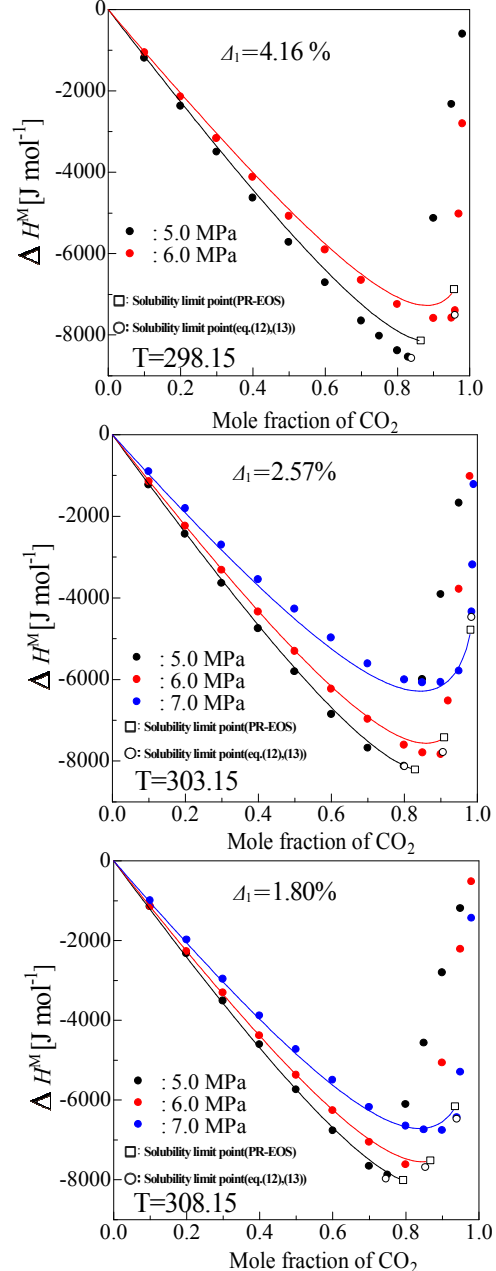


Figure 1. Experimental and correlated result of ΔH^M for CO₂ + ethyl acetate system at 298.15-308.15 K and 5.0-7.0 MPa

4. 参考文献

- Zahran F. et al.; *J. Chem. Eng. Thermodynamics* **51** 59-64 (2012).
- The Dortmund Data Bank (DDB), DDBST Software and Separation Technology, GmbH Oldenburg; Germany, Version 2015.
- Matsuda H. et al.; *Fluid Phase Equilibria* **236** 146-155 (2005).
- Matsuda H. et al.; *J. Chem. Eng. Data* **50** 1419-1424 (2005).
- Kurihara K. et al.; *Fluid Phase Equilib.* **362** 313-317 (2014/6).
- D. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **15** 59-64 (1976).
- Myers D. B., Scott R. L.; *Ind. Eng. Chem.* **55** 43-46 (1963).