CAP.C433　相平衡解析

第1回

「グループ寄与法による純物質の物性推算」

物質理工学院 応用化学系　下山　裕介

2018.10.3

相平衡解析

10/3　第1回 「グループ寄与法による純物質の物性推算」

10/10 第2回「状態方程式」

10/17 第3回「状態方程式・活量係数」

10/24 第4回「活量係数式」

10/31 第5回「活量係数式・気液の計算」

11/7　第6回「固液平衡の計算」

11/14 第7回「高分子系の相平衡計算」

11/21 第8回 確認試験

講義資料は，OCWより各自入手すること.

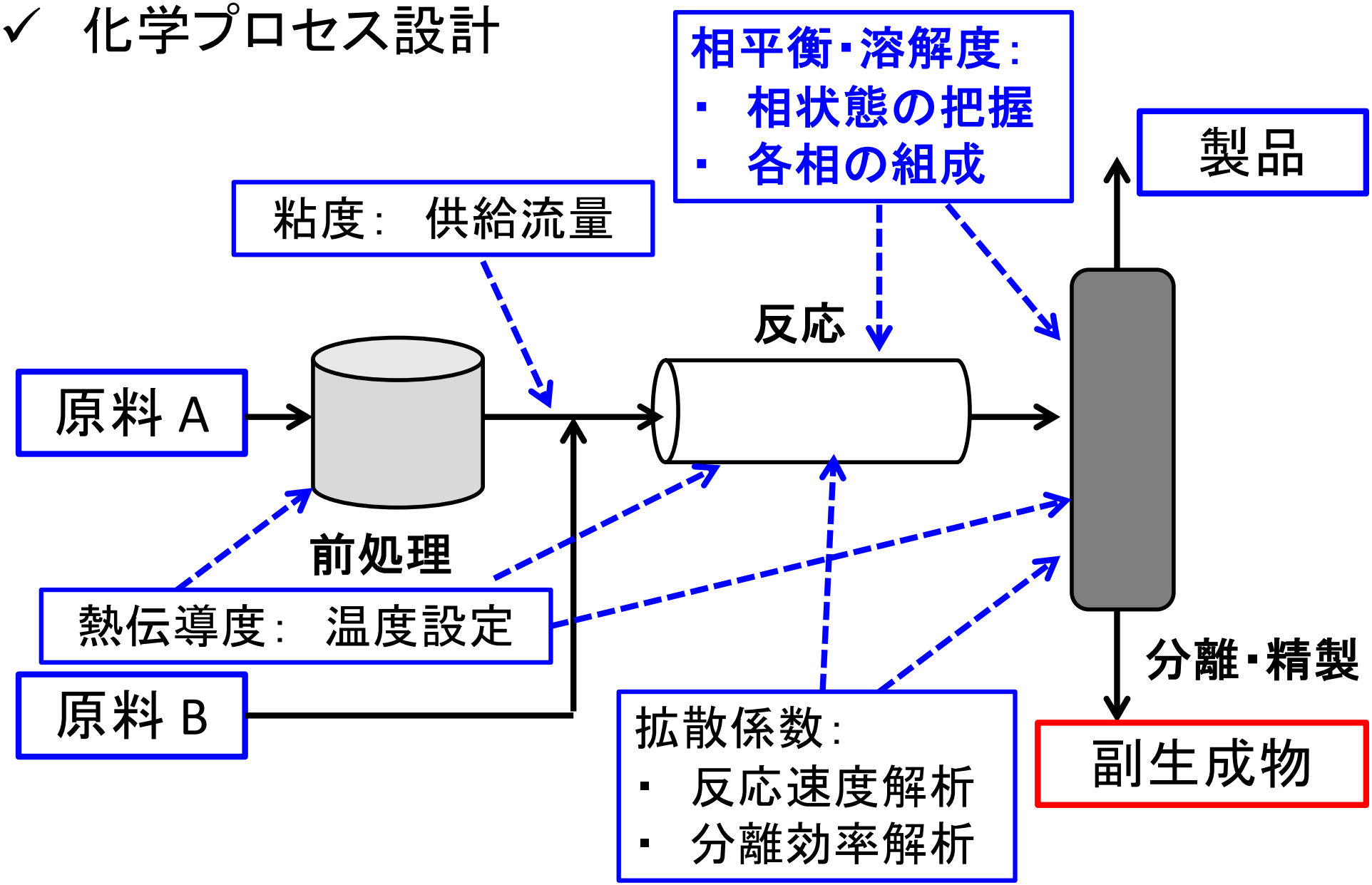
グループ寄与法による純物質の物性推算　3

- ✓ 化学プロセス設計に必要な「物性」; 化学工学物性
  - ➢ 平衡物性: 相平衡(気液・液液・固液...), 溶解度
  - ➢ 輸送物性: 粘度, 拡散係数, 熱伝導度

- ✓ 化学工学物性を把握するには
  - ー 操作条件(温度・圧力等)の影響
  - ー 物質の種類の影響
  - ー 組成(濃度)の影響

グループ寄与法による純物質の物性推算　4

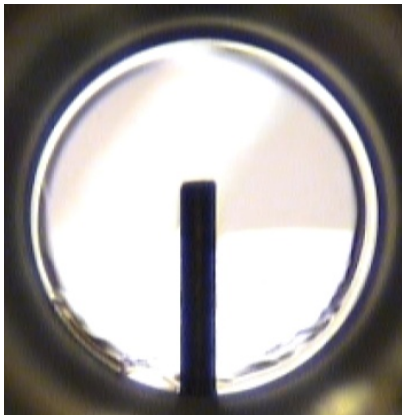
✓　化学プロセス設計

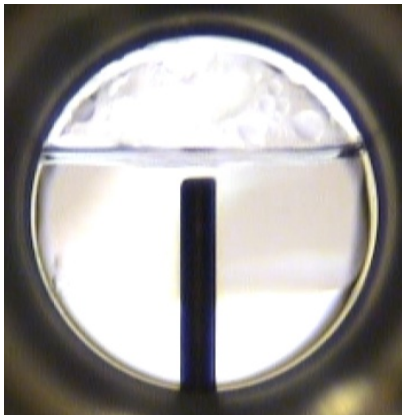


グループ寄与法による純物質の物性推算　5

✓ 相平衡による相状態・各相組成の把握

○ 反応場の設計・操作条件の最適化

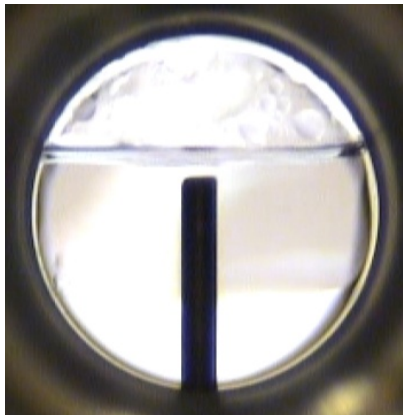




均一相？

不均一相？

○ 分離場の設計・操作条件の最適化



生成物が何%含まれるか？

グループ寄与法による純物質の物性推算

✓ 化学工学物性を把握するためのアプローチ

➢ 実験（測定）によるデータの蓄積

– 操作条件を変えた測定

– 物質の種類を変えた測定

理論モデルの構築 ↓

↑ 計算精度の確認・向上

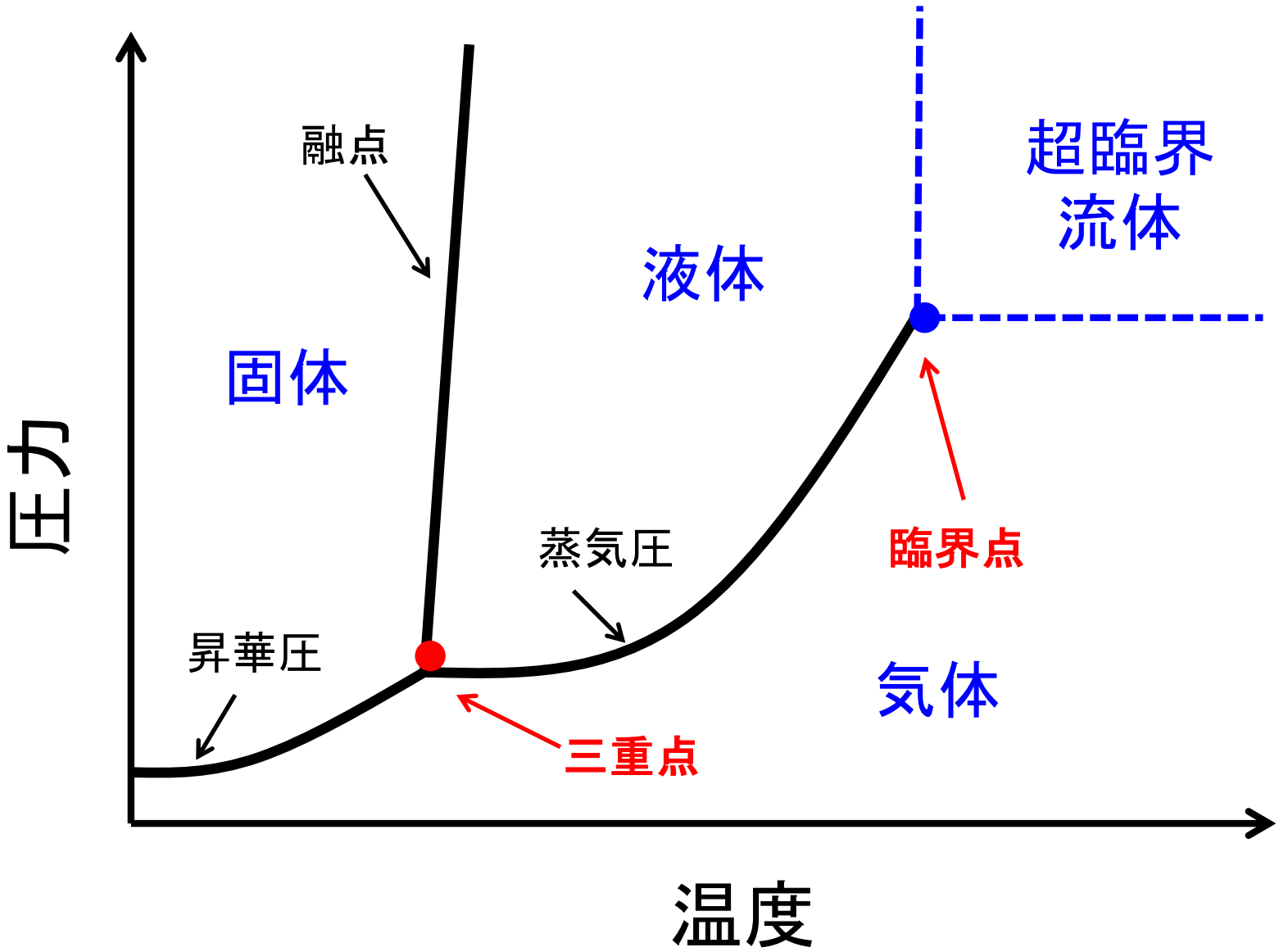
➢ 理論解析モデルによる推算

– 広域な条件・物質種の影響

– 観測不可な情報を入手（分子レベルの情報）

グループ寄与法による純物質の物性推算

✓ 物質の状態図（純物質系）



グループ寄与法による純物質の物性推算

✓ 純物質系の相平衡

- 気液平衡: 飽和蒸気圧, 沸点, 蒸発エンタルピー
- 固液平衡: 融点, 融解エンタルピー
- 固気平衡: 昇華圧
- 気固液平衡: 三重点

↓

状態方程式, 活量係数モデル

多成分(混合)系の相平衡・溶解度等の推算

グループ寄与法による純物質の物性推算

- 平衡物性の理論解析法

① 相平衡条件に基づく”理論的”手法

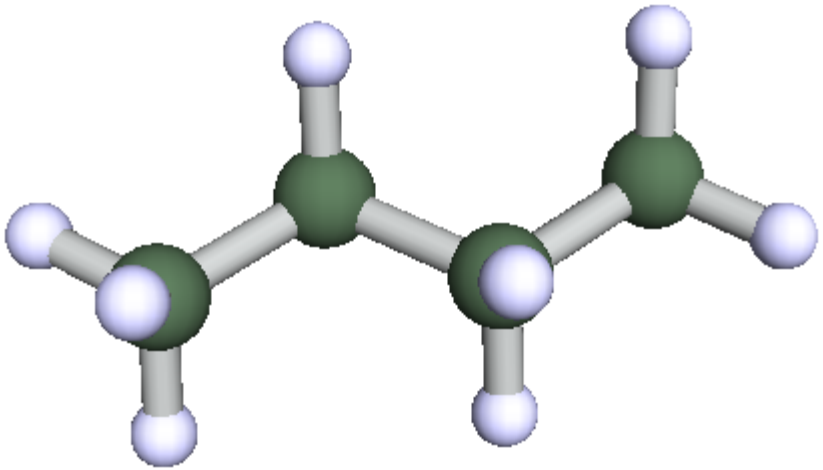
- 対応状態原理
- 状態方程式
- 活量係数モデル

② 経験的手法

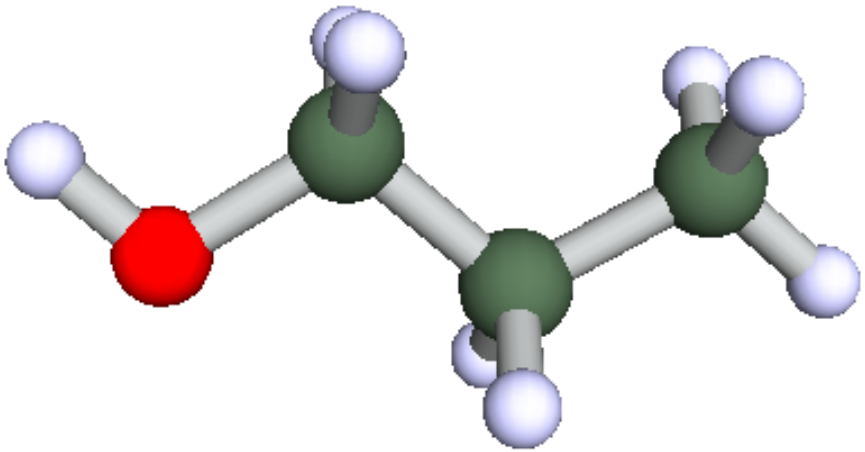
- 有効な関数の適用
- グループ寄与型予測法

グループ寄与法による純物質の物性推算

- グループ寄与型予測法(グループ寄与法)とは？



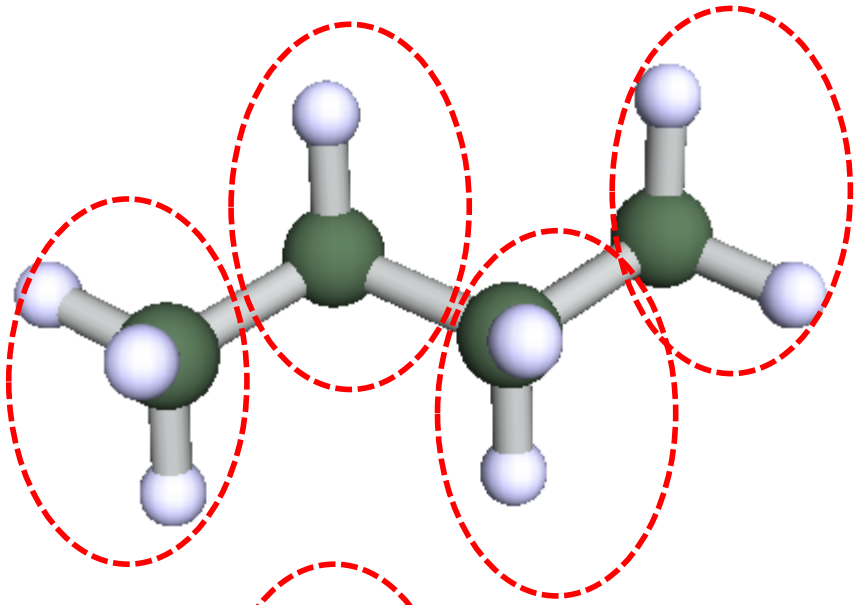
Butane



1-Propanol

グループ寄与法による純物質の物性推算

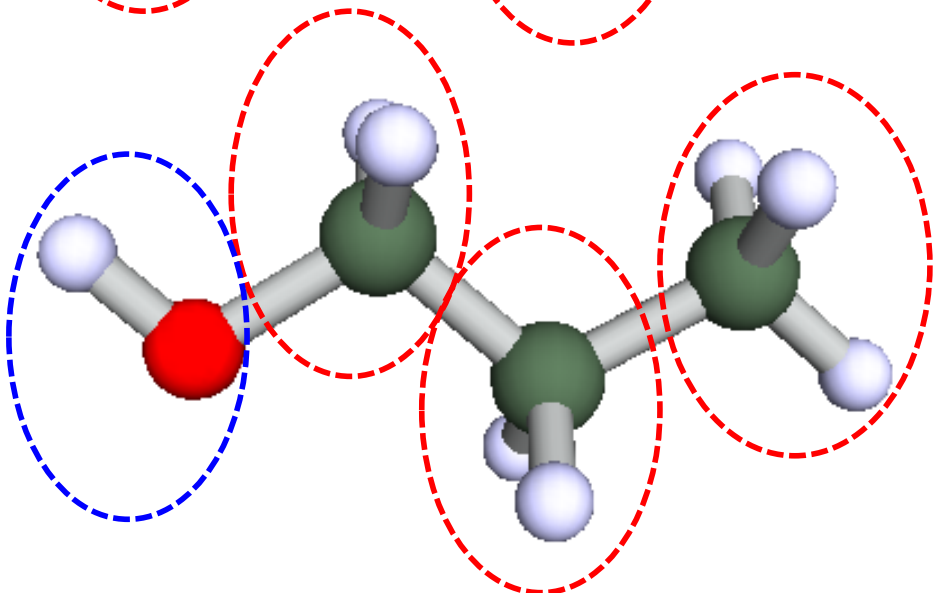
- グループ寄与型予測法(グループ寄与法)とは？



Butane

CH2： ２個, CH3： ２個

化学官能基グループ



1-Propanol

CH2： ２個, CH3： １個
OH ： １個

化学官能基グループ

グループ寄与法による純物質の物性推算

Joback method;

Thesis in Chem. Eng., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1982

✓ 臨界温度

$$T_c[K] = \boxed{T_b}\left[0.584 + 0.965\sum \boxed{\Delta_{Tc}} - \left(\sum \boxed{\Delta_{Tc}}\right)^2\right]^{-1}$$

標準沸点
（実測データ）

グループパラメータ

グループ寄与法による純物質の物性推算

Joback method; Thesis in Chem. Eng., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1982

臨界温度 $$T_c[K] = T_b\left[0.584 + 0.965\sum\Delta_{Tc} - \left(\sum\Delta_{Tc}\right)^2\right]^{-1}$$

臨界圧力 $$p_c[bar] = (0.113 + 0.0032 n_A - \sum\Delta p_c)^{-2}$$

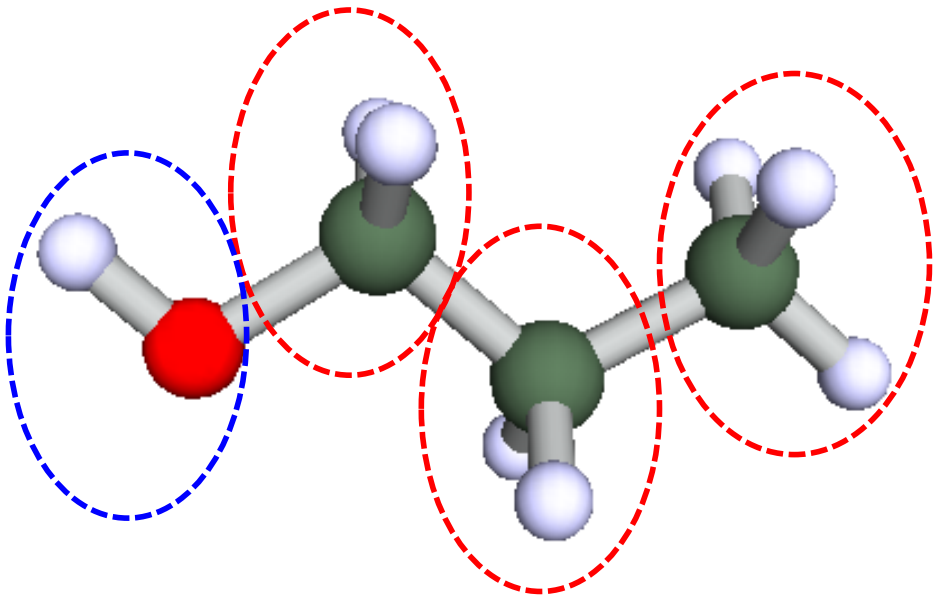
n_A : atom number in a molecule

臨界体積 $$v_c[cm^3 mol^{-1}] = 17.5 + \sum\Delta v_c$$

グループ寄与法による純物質の物性推算

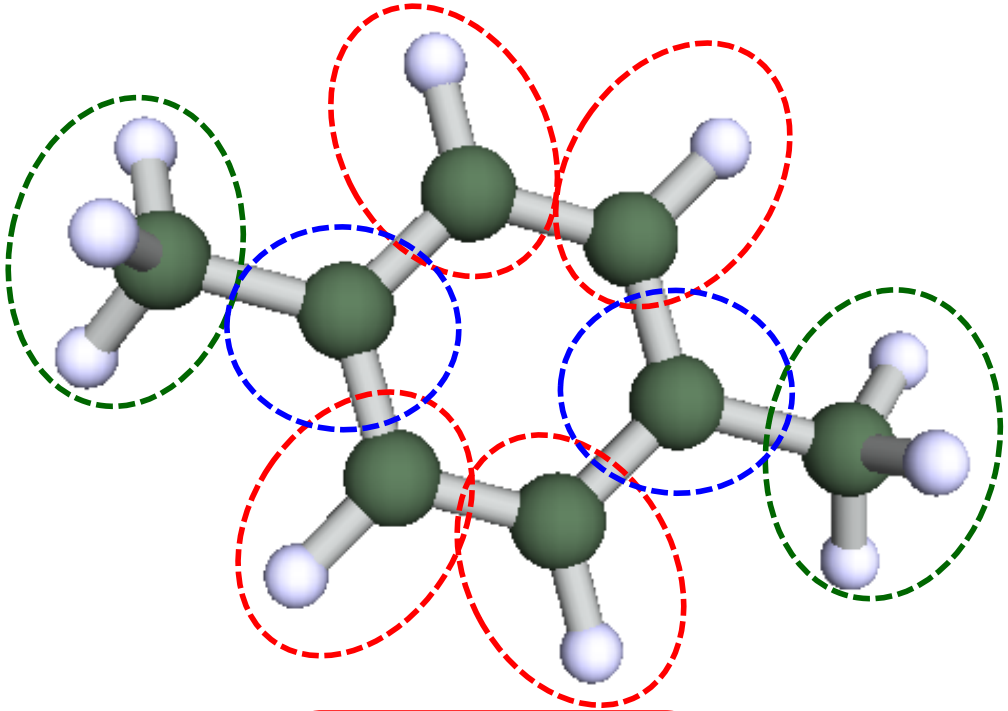
- Joback法

1-propanol



>CH<:　3個
-OH:　1個

p-xylene



=CH-:　4個
=C<:　2個
CH3:　2個

グループ寄与法による純物質の物性推算

Joback法によるグループパラメータ

Joback method; Thesis in Chem. Eng., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1982

Group	Δ_{Tc}	Δ_{pc}	Δ_{vc}
Nonring increments			
ーCH_3	0.0141	-0.0012	65
＞CH_2	0.0189	0	56
＞CHー	0.0164	0.0020	41
＞CH＜	0.0067	0.0043	27
Ring increments			
=CHー	0.0082	0.0011	41
=C＜	0.0143	0.0008	32

グループ寄与法による純物質の物性推算

- Fedors法

Fedors method; Chem. Eng. Commun., 16, 149 (1982)

✓ 臨界温度

$$T_c = 535 \log \sum \Delta_T$$

グループパラメータ

グループ寄与法による純物質の物性推算

✓ Fedors法によるグループパラメータ

Fedors method; Chem. Eng. Commun., 16, 149 (1982)

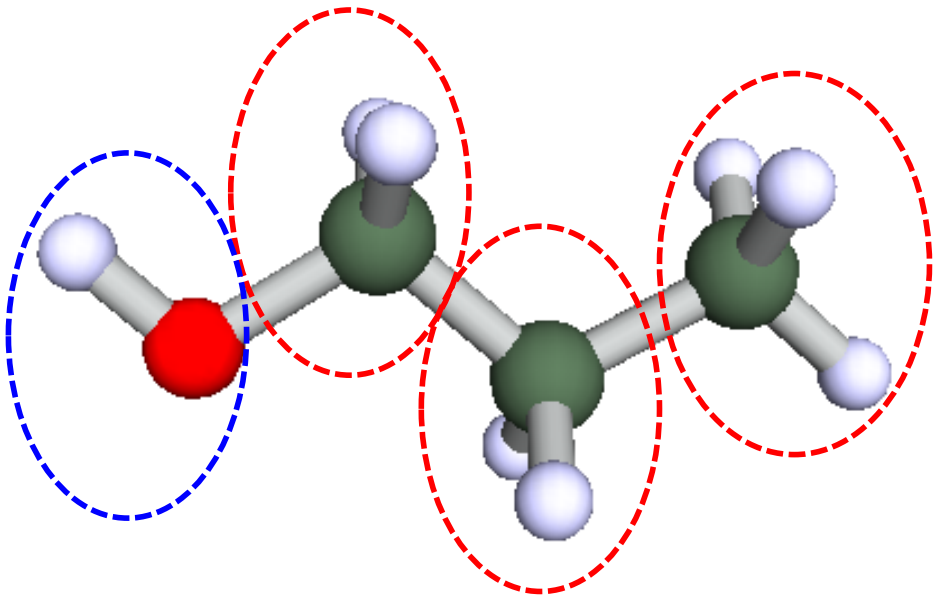
Group	Δ_T	Group	Δ_T
ーCH_3	1.79	＝CHー	1.40
＞CH_2	1.34	＝C＜	0.89
＞CHー*	0.45		
＞CH＜	-0.22		

* In the case of adjacent pairs of >CH-, then add 0.76 for each.

グループ寄与法による純物質の物性推算

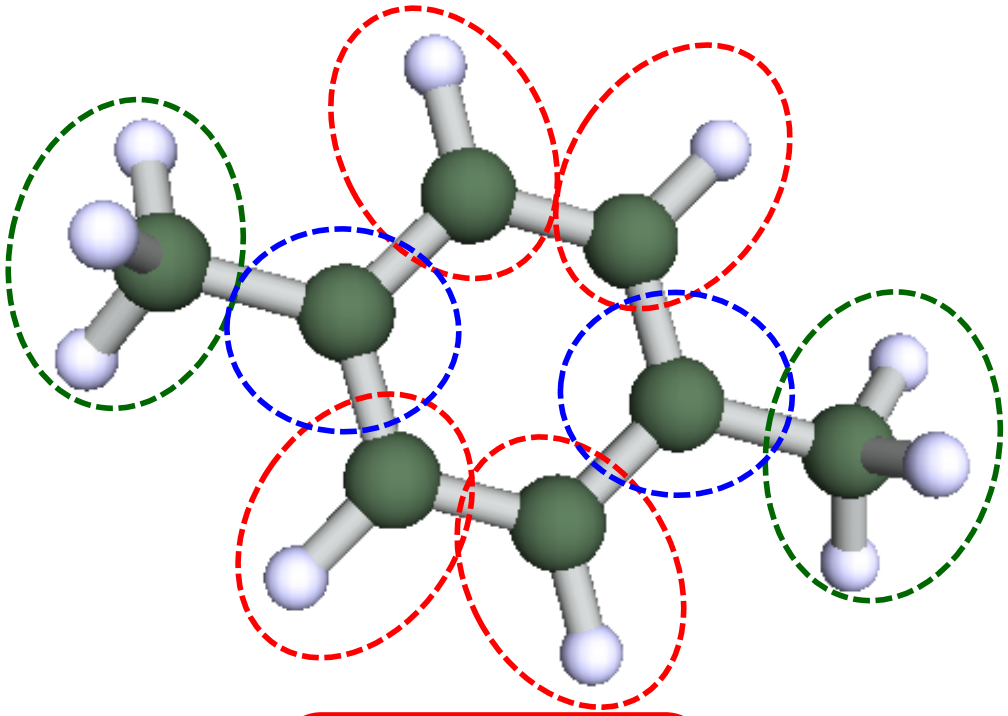
- Fedors法

1-propanol



-CH3： 1個
-CH2： 2個
-OH： 1個

p-xylene

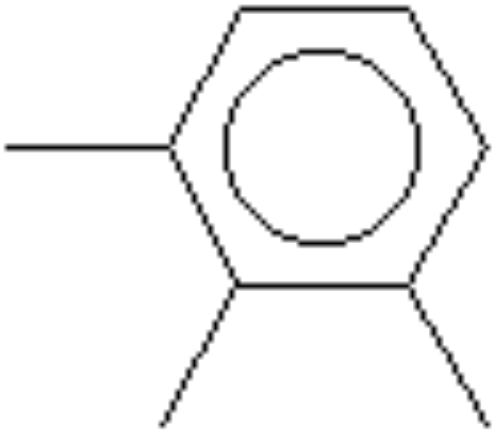


=CH-： 4個
=C<： 2個
CH3： 2個

演習 1.1

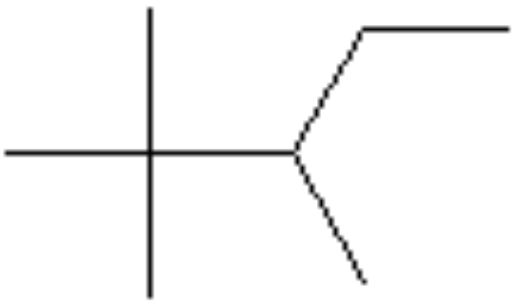
以下の化合物の臨界温度を, Jaback法, Fedors法を用いて推算し, 実測データとの絶対誤差を求めよ.

(a) 1,2,3-trimethylbenzene



$T_b = 449.3\ K,\ T_c = 664.5\ K$

(b) 2,2,3-trimethylpentane



$T_b = 383.0\ K,\ T_c = 563.5\ K$

演習 1.1（解答）

演習 1.1（解答）

演習 1.1（解答）: 実測データとの誤差 [K]

グループ寄与法による純物質の物性推算

- グループ寄与法による臨界定数の推算

✓ 標準沸点・分子量を用いる方法

Kincewicz method: AIChE J., 30, 137 (1984).

$$T_c\ [K] = 50.2 - 0.16M + T_b$$

T_b; boiling point at 1 atm

M; molecular weight

✓ 分子構造が未知の物質（混合物）に有効

→ 石油留分等

グループ寄与法による純物質の物性推算

➢ 偏心因子の推算

偏心因子:
　状態方程式を用いた計算に必要となる.
分子の球形からのずれを表わすパラメータ

$$\varpi = -\log p^{vap}(at\ T_r = 0.7) - 1.00$$

$$T_r = \frac{T}{T_c},\ \log p^{vap} = A + \frac{B}{T}\ \text{(Aintonie equation)}$$

✓ 臨界温度T_c, Antonie定数が分かっている場合に用いられる.

グループ寄与法による純物質の物性推算

- グループ寄与法による偏心因子の推算

偏心因子： 分子の球形からのずれを表わすパラメータ

$$\varpi = \frac{3}{7}\frac{\theta}{1-\theta}\log p_c - 1 \qquad \theta = \frac{T_b}{T_c}$$

✓ 臨界温度T_c, 臨界圧力p_c, 標準沸点T_bが分かっている場合に用いられる.

グループ寄与法による純物質の物性推算

➢ 臨界定数・偏心因子を用いた物性推算

✓ 臨界温度・圧力

✓ 偏心因子

状態方程式

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}$$

$$a;\ f(T_c, p_c, \varpi)$$

$$b;\ f(T_c, p_c)$$

✓ 圧力ー温度ー体積（密度）の関係 → 拡散係数・粘度等の推算

✓ 高圧相平衡 → 相分離における平衡組成の把握

グループ寄与法による純物質の物性推算

- グループ寄与法による標準沸点・凝固点の推算

Joback method; Thesis in Chem. Eng., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1982

標準沸点

$$T_b = 198 + \sum \Delta_{Tb}$$

凝固点

$$T_f = 122 + \sum \Delta_{Tf}$$

グループパラメータ

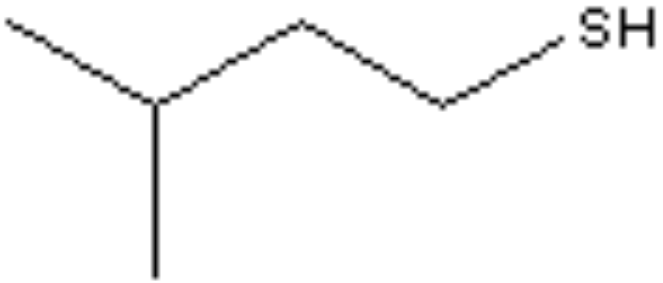
Joback法によるグループパラメータ

Joback method; Thesis in Chem. Eng., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1982

Group	Δ_{Tb}	Δ_{Tf}
Nonring increments		
ーCH_3	23.58	-5.10
＞CH_2	22.88	11.27
＞CHー	21.74	12.64
＞CH＜	18.25	46.43
ーBr	66.86	43.43
ーSH	63.56	20.09

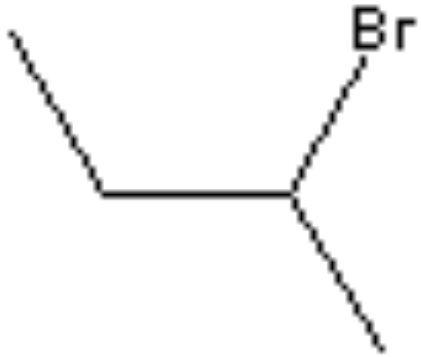
演習 1.2

Isopentylmercaptanの標準沸点ならびに2-bromobutaneの凝固点を, Jaback法を用いて推算し，実測データとの誤差を求めよ.



isopentylmercaptan

$$T_b = 393\ K$$



2-bromobutane

$$T_f = 161 K$$

演習 1.2（解答）

演習 1.2（解答）

グループ寄与法による純物質の物性推算

➢ 標準沸点を用いた物性推算

標準沸点

✓ 臨界温度・圧力

✓ 偏心因子

状態方程式

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}$$

$a;\ f(T_c, p_c, \varpi)$

$b;\ f(T_c, p_c)$

✓ 圧力ー温度ー体積（密度）の関係 → 拡散係数・粘度等の推算

✓ 高圧相平衡 → 相分離における平衡組成の把握

グループ寄与法による純物質の物性推算

➢ 凝固点（融点）を用いた物性推算

液相に対する固体物質の溶解度（固液平衡）

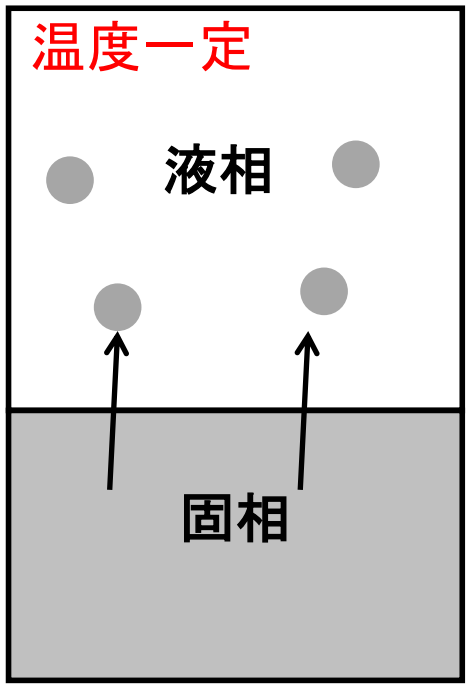
$$y_2 = \frac{1}{\gamma_2^{\infty}} \frac{f_2^{0\mathrm{S}}}{f_2^{0\mathrm{L}}} \qquad \ln \frac{f_2^{0\mathrm{S}}}{f_2^{0\mathrm{L}}} = \frac{\Delta h_2^m}{RT}\left(\frac{T}{T_2^m} - 1\right)$$

$$T^m = T_f \ \text{(freezing point)}$$

Δh^m : heat of fusion, T^m : metling point, 2 : solute

f_2^0 : fugacity of pure solute

γ_2 : activity coefficient of pharmaceutical



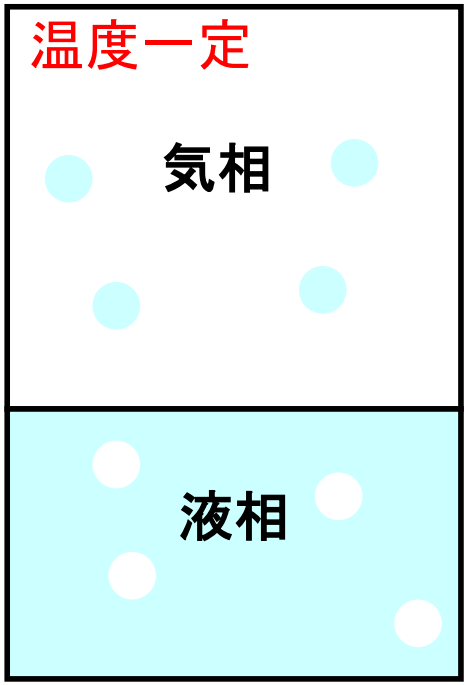
グループ寄与法による純物質の物性推算

- 標準沸点における液体モル体積の推算

Tyn and Calus method; Processing, 21, 16 (1975).

$$V_b = 0.285 V_c^{1.048} \quad \text{in cm}^3\ \text{mol}^{-1}$$

- ✓ 実測データ
- ✓ グループ寄与法による推算



グループ寄与法による純物質の物性推算

- 標準沸点における液体モル体積の推算結果（実測データの比較）

	Exp. / $cm^3\ mol^{-1}$	Error / %
Methane	37.7	6.7
Benzene	96.5	0.1
Methanol	42.5	0.5
Acetone	77.5	0.6
Water	18.7	3.5

グループ寄与法による純物質の物性推算

- 標準沸点における液体モル体積を用いた物性推算

無限希釈状態における溶質(A)の液体(B)中の拡散係数

Wilke – Chang equation; AIChE J., 1, 264 (1955).

$$D_{AB} = \frac{7.4\times10^{-8}(\phi M_B)^{1/2}T}{\eta_B \tilde{V}_A^{0.6}} \quad in\ \mathrm{cm}^2\ \mathrm{s}^{-1}$$

η_B : viscosity of solution in cP

$\tilde{V}_A$: molar volume of solute A at normal boliling point in $\mathrm{cm}^3\ \mathrm{mol}^{-1}$

ϕ: 2.6 for water, 1.5 for methanol, 1.0 for unassociated solvents

M_B : molecular weight in $\mathrm{g\ mol}^{-1}$

演習 1.3

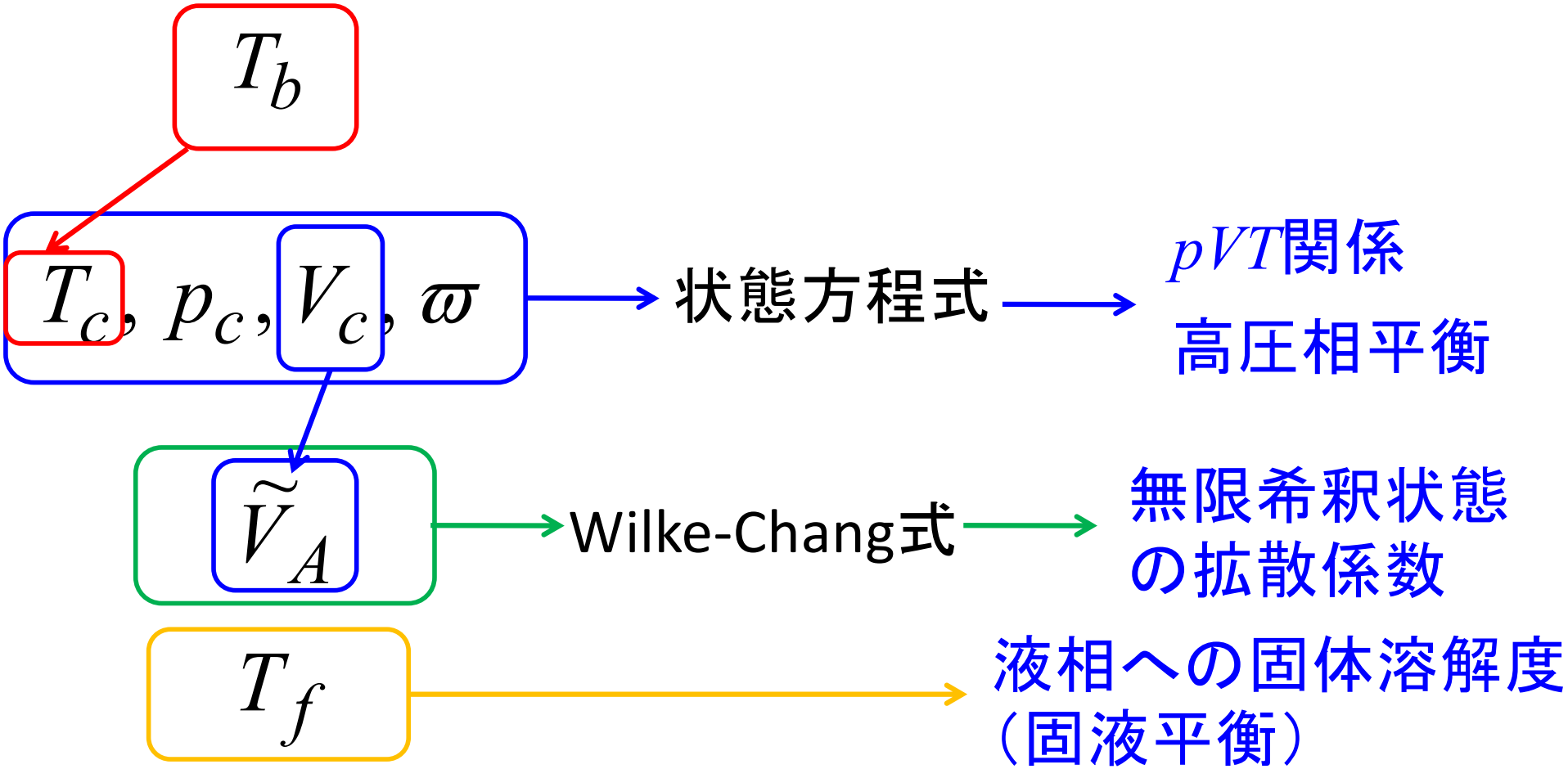
温度293 Kにおける水(B)中のethylbenzene (A)の拡散係数を求めよ. ただし, ethylbenzene (A)は無限希釈状態とする.

$$M_B = 18.0\ \mathrm{g\ mol^{-1}},\ \eta_B = 1.0\ \mathrm{cP}$$

$$V_{c,A} = 374.0\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}}$$

演習 1.3（解答）

グループ寄与法による純物質の物性推算

本日のまとめ

グループ寄与法による推算（実測データのない物質）