

明 細 書

発明の名称：相平衡データの高精度相関方法及び相平衡推算方法 技術分野

[0001] 本発明は、無限希釈圧力勾配と蒸気圧の関係を用いる相平衡データの高精度相関方法及びこの相平衡データの高精度相関方法を利用する相平衡推算方法に関する。また、本発明は、該相平衡推算方法を用いて得られた値により、蒸留塔、抽出塔、晶析装置などの成分の分離・精製装置の設計、装置制御を行う方法、並びに装置、さらに蒸留塔、抽出塔、晶析装置などの成分の分離・精製装置の設計又は制御プログラムに関する。

背景技術

[0002] 化学品製造工程では反応器の後に副生物を分離して製品を精製する分離・精製工程が続く。その多くは蒸留法が用いられ、吸収、抽出、晶析もよく用いられている。一方、石油の成分分離では蒸留塔が用いられている。さらに、天然ガスの精製でも、成分分離が行われる。これら分離・精製工程での成分分離原理は相平衡関係にあり、蒸留と吸収では気液平衡（VLE；Vapor Liquid Equilibrium）、抽出では液液平衡（LLE；Liquid Liquid Equilibrium）、晶析では固液平衡（SLE；Solid Liquid Equilibrium）が、分離限界や分離に必要なエネルギーを決定する中心因子になっている。従って、正確な相平衡関係を知ることなくして合理的な装置設計も操作設計も、また工程選択も行えない。

[0003] このように、化学品、石油、天然ガス精製などにおいて相平衡関係は極めて重要であるが、化学品製造や石油、天然ガス精製工程において相平衡関係を利用しようとする、相平衡関係を正確には推算できないという問題に直面する。その原因は液相の非理想性（すなわち、活量係数の値が1から偏倚し、混合物を単一成分とはみなせなくなる性質）を予想できないことにある。この問題を解決しようとする、非理想溶液の分子間相互作用の強さと分

子配置の規則性を予想できないという根源的な問題に遭遇する。それ故、理論面において進展が止まっている。一方、相平衡関係が分からないと製造工程も決まらないし、装置が設計できないという実用上の課題も残る。蒸留塔の設計に例を取ると、接触段の数や充填塔の高さが決められない。そこで、現状では、分離対象となる系に対して相平衡関係を実測し、これを操作因子によって相関して、その相関関係を設計計算に用いている。前記分離装置の設計に用いるため、多くの気液平衡データ（例えば、非特許文献 1 参照）、液液平衡データ（例えば、非特許文献 2 参照）、固液平衡データが報告されているが、これらデータはいずれも実測値である。ところが、実測値には誤差（バラツキの原因となる統計誤差と不正確さの原因となる系統誤差）が付きまとう。現状では正確な相平衡関係が分からないので、純度などの製品性状や生産量などの生産性を確保するために、大きな安全係数を見込んで装置設計を行っている。化学品製造においては大規模装置を用いるので、大きな安全係数は経済性を著しく損なうことになる。そこで、まずこのような誤差を含まない真値が満足する熱力学関係について以下説明する。

[0004] 相 I と II が接触して平衡に達しているとき、これらの相を構成する成分の成分 i に対する平衡関係は次式で与えられる（例えば、非特許文献 3 参照）。

[0005] [数1]

$$(f_i)_I = (f_i)_{II} \quad (1)$$

[0006] （低圧 2 成分系気液平衡データの相関法）

まず、成分 1 と成分 2 からなる液相と気相が低圧で平衡状態にある場合を考える。この低圧 2 成分系気液平衡（VLE）に対して、式（1）は具体的には次式のように表される（例えば、非特許文献 3 参照）。

[0007] [数2]

$$Py_1 = \gamma_1 x_1 p_{1s} \quad (2)$$

[0008]

[数3]

$$Py_2 = \gamma_2 x_2 p_{2s} \quad (3)$$

上記式において、 P は系の圧力、 y_1 、 y_2 は、それぞれ気相における成分1及び2のモル分率、 x_1 と x_2 は液相における成分1と2のモル分率、 γ_1 と γ_2 は液相における成分1と2の活量係数、 p_{1s} と p_{2s} は系の温度 T における成分1と2の蒸気圧を表す。活量係数は、液相における非理想性を代表するために導入されている。理想溶液では、成分 i の活量係数 $\gamma_i = 1$ が成り立つ。液相の非理想性を表すために、多くの活量係数式が提案されている。活量係数式としては、例えば、次式(4)、(5)のMargules式がよく用いられている。なお、この他、活量係数式としては、van Laar式、UNIQUAC式、NRTL式、Wilson式、Redlich-Kister式なども知られている。

[0009] [数4]

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A + 2(B - A)x_1] \quad (4)$$

[0010] [数5]

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [B + 2(A - B)x_2] \quad (5)$$

ここで、 x_1 は成分1の液相モル分率を、 x_2 は成分2の液相モル分率を表す。また、2成分系パラメータ A と B は、下記式(6)、(7)で与えられる。

[0011] [数6]

$$A = \ln \gamma_1^\infty \quad (6)$$

[0012] [数7]

$$B = \ln \gamma_2^\infty \quad (7)$$

式中、 γ_1^∞ と γ_2^∞ は、それぞれ、液相における成分1と成分2に対する無限希釈活量係数を表す。すなわち、2成分系パラメータ A 、 B は、式(4)

と式(5)において $x_1 \rightarrow 0$ 、 $x_2 \rightarrow 0$ の極限を考えることにより、上記無限希釈活量係数 γ_1^∞ と γ_2^∞ によって表わされる。

[0013] 具体的にVLEデータに対する相関の例を示すために、温度323.15 Kにおけるメタノール(1)－水(2)系に対するP－xデータとP－yデータを図1に示す。

[0014] 図1において、○はP－ x_1 関係の実測値(非特許文献1, Part 1, 56ページ参照)であり、●はP－ y_1 関係の実測値(非特許文献1, Part 1, 56ページ参照)である。

[0015] 一方、式(2)、(3)の和より、 $y_1 + y_2 = 1$ を考慮すると、次式(8)が与えられる。Pは系の圧力である。

[0016] [数8]

$$P = \gamma_1 x_1 p_{1s} + \gamma_2 x_2 p_{2s} \quad (8)$$

実測のP－x関係を最もよく代表するように、最小二乗法を用いて2成分系パラメータAとBを決定した。このようにして決定されたAとB(A=0.6506及びB=0.5204)の値から、Margules式を用いてP－x関係を計算し、図1に実線(―)で示した。

[0017] また、P－x関係を代表するAとBを用いて次式(9)から計算したP－ y_1 関係を、図1に点線(…)で示した。

[0018] [数9]

$$y_1 = \gamma_1 x_1 p_{1s} / P \quad (9)$$

定圧2成分系気液平衡データを相関する2成分系パラメータAとBも同様に決定することができる。活量係数式としてMargules式の他に、van Laar式、Wohli式、UNIQUAC式、NRTL式、Wilson式などを用いて相関することもできる(非特許文献3参照)。非特許文献1には、12500系を超える2成分系気液平衡データに対する相関の例が示されている。また、それぞれの活量係数式を用いて定温P－xデータと定圧T－xデータを最もよく代表する2成分系パラメータが与えられている

。さらに、気相モル分率のデータも用いて定温 $P-x-y$ データと定圧 $T-x-y$ データを最もよく代表する 2 成分系パラメータも与えられている。これらの 2 成分系パラメータは無限希釈活量係数を与える A と B に変換できる。ところが、活量係数式を用いて $P-x$ データを代表するように 2 成分系パラメータを決定しても、データに測定誤差（統計誤差と系統誤差）が含まれているので、相関結果が必ずしも真値を与えるわけではない。また、VLE データによっては特別に高い精度で相関できる活量係数式が存在する場合がある。しかし、実験誤差が除かれていないので、相関誤差と VLE データの正確さとは直接的な関係はない。2 つの 2 成分系パラメータ A と B が与えられれば気液平衡関係は決定できるが、VLE データから測定誤差を除いて 2 成分系パラメータを決定する方法は見出されていない。

[0019] （2 成分系液液平衡データの相関法）

一方、2 成分系からなる液相 I と II が液液平衡にあるとき、式（1）は次式のように具体的に表される（非特許文献 3 参照）。

[0020] [数10]

$$(\gamma_i x_i)_I = (\gamma_i x_i)_{II} \quad (10)$$

[0021] [数11]

$$\sum_{i=1}^2 (x_i)_I = 1, \quad \sum_{i=1}^2 (x_i)_{II} = 1 \quad (11)$$

式中、 γ_i は各液相 I と II における成分 i の活量係数、 x_i は同、成分 i のモル分率である。

[0022] データ相関においては、例えば Margules 式を用いるときには、一つの温度における 2 成分系液液平衡データ（相互溶解度データ）から、式（4）、（5）、（10）を用いてパラメータ A と B が決定できる。ただし、A と温度の関係を広い温度範囲にわたって精度よく相関する方法は見出されていない。B と温度の関係についても同様である。

[0023] 非特許文献2には、多くの2成分系相互溶解度データが示されている。また、それぞれの相互溶解度データに対して、活量係数式としてUNIQUAC式を用いて2成分系パラメータの値が決定されている。具体例として、図2(a)に、1-ブタノール(1)-水(2)系に対する2成分系液液平衡のデータを、また図2(b)に、2-ブタノン(1)-水(2)系に対する2成分系液液平衡のデータを示す。これらの相互溶解度の温度依存性を相関する方法を良好に推算する方法も見出されていない。なお、図2(a)、2(b)において、○は、 $(x_1)_2$ に対する実測値(非特許文献2参照)であり、●は、 $(x_1)_1$ に対する実測値(非特許文献2参照)である。なお、 $(x_1)_1$ は液相Iにおける成分1のモル分率であり、 $(x_1)_2$ は液相IIにおける成分1のモル分率である。縦軸は、温度($T-273.15\text{ K}$)である。

[0024] (高圧2成分系気液平衡データの相関法)

さらに、高圧気液平衡データについての式(1)を具体的に表す一つの方法は、次式である(非特許文献3参照)。

[0025] [数12]

$$\phi_{iV} y_i = \phi_{iL} x_i \quad (12)$$

ここで、 ϕ_{iV} は気相混合物中の成分*i*のフガシチー係数であり、 ϕ_{iL} は液相混合物中の成分*i*のフガシチー係数を表す。また、 x_i は成分*i*の液相モル分率、 y_i は気相における成分*i*のモル分率である。高圧系では、気相の非理想性のみならず液相の非理想性を代表するために、フガシチー係数が用いられている。フガシチー係数は、純成分に対する状態方程式と混合則を用いて表すことができる。しかし、その表現は複雑である。混合則には系に依存する相互作用パラメータが含まれ、この相互作用パラメータの値を調整して高圧の*P*-*x*データと*P*-*y*データを同時に相関する方法が用いられている。さらに、相平衡関係の推算には、このように相関して得られた相互作用パラメータを利用する。このような高圧相平衡の相関法の欠点は、i) フガシチー係数の計算が複雑であること、ii) 相互作用パラメータが操作因子(温度や圧力など)や系の特徴を現す因子(分極率など)の関数として相関関係を

示さないこと、及び、iii) 臨界点近傍を含めて著しく相関精度が低い領域が認められることなどである。

[0026] 第二の高圧気液平衡の表し方は液相の非理想性を活量係数によって表す方法であり、次のように与えられる（非特許文献3参照）。

[0027] [数13]

$$\phi_{iv} P y_i = \gamma_i^{(Pa)} x_i p_{is} \exp \frac{v_{iL}(P - Pa)}{RT} \exp \frac{v_i^o(P - p_{is})}{RT} \quad (13)$$

式中、 $\gamma_i^{(Pa)}$ は系の温度 T 、圧力 Pa における成分 i の液相活量係数、 v_{iL} は成分 i の液相部分モル体積、 v_i^o は純液体 i のモル体積、 R は気体定数である。なお、 ϕ_{iv} は気相混合物中の成分 i のフガシチー係数であり、 x_i は成分 i の液相モル分率、 y_i は成分 i の気相モル分率、 P は系の圧力、 p_{is} は系の温度 T における成分 i の蒸気圧である。

[0028] 式(13)は、気相の非理想性をフガシチー係数により表すので、上記の3つの欠点をそのまま含む。また、液相の非理想性を活量係数によって表しているが、圧力依存性を表す右辺の指数項を決定するために必要な部分モル体積などの物性データが不足しているので、実用的ではない。高圧気液平衡データの相関は、低圧データより一層複雑であるので、装置設計にあたっては、実用操作範囲のデータを得て、これを利用する方法をとらざるを得ない。

[0029] 上記で示した活量係数を用いる相平衡推算では、 A と B の値が既知でなければならない。式(6)、(7)で表される無限希釈活量係数の対数値に RT を乗じると部分モル過剰自由エネルギーになるので、多くの熱力学規則と同様に $\ln \gamma_1^\infty$ と $\ln \gamma_2^\infty$ が $1/T$ の単調な関数になると予想するのは当然のことである。非特許文献1には、メタノール(1)－水(2)系に対して60セットの気液平衡データが報告されていて、これらのVLEデータを代表するMargulesの2成分系パラメータ A と B の値も報告されている。そこで、図3に、メタノール(1)－水(2)系に対する $A = \ln \gamma_1^\infty$ と $B = \ln \gamma_2^\infty$ を $1/T$ に対してプロットした図を示す。低圧データについて

は $\ln \gamma_1^\infty$ と $\ln \gamma_2^\infty$ は温度の単一関数（一価関数）にならなければならない。図3から明らかなように、代表線を決めることができないほどにデータはバラツキを示す。UNIQUAC式など他の活量係数式を用いて $\ln \gamma_1^\infty$ と $\ln \gamma_2^\infty$ を決定しても同じである。また、他の2成分系について $\ln \gamma_1^\infty$ と $\ln \gamma_2^\infty$ を $1/T$ に対してプロットしても類似した結果になる。液相の非理想性を代表する $\ln \gamma_1^\infty$ と $\ln \gamma_2^\infty$ を温度の単一関数として代表できないというこの事実が、気液平衡データの高精度相関と平衡関係推算を妨げている最大の理由である。Margules式の提案以来100年以上が経過しても、2成分系パラメータを精度良く相関できないという未発達な状況は変わらずに現在も続いている。

[0030] 一方、UNIFAC法やASOG法などのグループ寄与法は、相平衡形成系を CH_2 や OH などの原子団に分割して、多数の2成分系相平衡データから原子団が2成分系パラメータに寄与する割合を決定し、これを用いて相平衡の推算を行う方法である。この方法は単純であるが、推算精度が著しく低いので、相平衡の概略を把握する場合にしか利用されない。詳細設計においては、やはり測定データを利用せざるを得ない。

[0031] 最近、本発明者は、相平衡データを精度良く相関する方法を見出し、特許出願した（特願2010-58632（特許文献1）、特願2010-112357（特許文献2））。この相関は、相平衡データが式（14）で表される熱力学健全性判定直線に高精度収束する性質を利用したものである。

[0032] [数14]

$$\beta = \frac{F}{|B-A|} = aP^b \quad (14)$$

ここで、 A 、 B は2成分パラメータであり、 P は系の圧力であり、 a と b は2成分系に固有な定数である。また、 β は極性排除因子であり、 F は $A=B$ が成り立つ1パラメータMargules式からの隔たりを表わす。 F は次式によって定義される。

[0033]

[数15]

$$F = \frac{100}{n} \sum_{k=1}^n \left| \frac{y_{1k,smooth} - y_{1k,M1}}{y_{1k,M1}} \right| \quad (15)$$

ここで、 $y_{1k,smooth}$ は、液相における成分1のモル分率 x_1 を0と1の間で n 等分（例えば、 $n=40$ ）したときに、第 k 番目の x_1 の値 x_{1k} に対する気相における成分1のモル分率 y_1 の値であり、 $y_{1k,smooth}$ の値は、 $P-x$ 関係を代表するように決定された2成分パラメータ A と B から式（2）－（5）、（9）を用いて決定される。 $y_{1k,M1}$ は $A=B$ を満たす1パラメータ $Margules$ 式を用いて $P-x$ 関係を相関して得られる1パラメータを用いて計算した y_1 の値である（特許文献1）、あるいは、 $y_{1k,M1}$ の値は、より簡単に、式（8）中の活量係数に1パラメータ E （ $=A=B$ ）を含む $Margules$ 式を用いて、次式（16）：

[0034] [数16]

$$P = e^{x_2^2 E} x_1 p_{1s} + e^{x_1^2 E} x_2 p_{2s} \quad (16)$$

から E を決定して、次式の1パラメータ $Margules$ 式と式（2）、（3）から計算することもできる（特許文献2、非特許文献4）。 E は次式の1パラメータ $Margules$ 式によって定義される。式中、 x_1 、 x_2 は、液相での成分1及び2のモル分率、 P は系の圧力、 p_{1s} 、 p_{2s} は系の温度 T における成分1と2の蒸気圧である。

[0035] [数17]

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 E \quad (17)$$

[0036] [数18]

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 E \quad (18)$$

式中、 γ_1 、 γ_2 は、成分1及び2の活量係数である。

[0037] 式（14）は定圧データに対する関係を表わしており、定温データに対し

ては、 P に代えて次式の平均蒸気圧 $p_{s, ave}$ を用いることができる。

[0038] [数19]

$$p_{s, ave} = \frac{P1s + P2s}{2} \quad (19)$$

定温データの熱力学健全性判定直線と定圧データの熱力学健全性判定直線
は一致する（特許文献2、非特許文献4）。VLEデータに関するこの性質
、すなわち、定圧データと定温データの熱力学健全性判定直線が同一である
という性質は、特願2010-112357（特許文献2）記載の発明にお
いてはじめて見出されたものである。式（14）による相関は高い相関精度
を示し、例えば、前出のメタノール（1）－水（2）2成分系60データセ
ットに例を取ると、式（14）による相関誤差は定温データ18点に対して
0.25%、定圧データ42点に対して0.55%に過ぎず、図3に現れた
AとBの低い収束性に比べて β 対圧力関係は際立って高い収束性を示す。非
特許文献4には多くの熱力学健全性判定直線の例が示されている。

[0039] 活量係数を用いて2成分系の気液平衡関係を推算するためには、2つの2
成分系パラメータAとBの値が温度あるいは圧力の関数として既知でなけれ
ばならない。ところが、先の出願の発明で得た熱力学健全性判定直線を相平
衡関係の推算に利用しようとする、AとBの関係が一つのみ（熱力学健全
性判定直線のみ）既知であるから、このままでは平衡関係を決定できない。
従って、式（14）とは独立な収束性の高いAとBの相関関係を見出す必要
がある。このとき、次のGibbs-Duhem式からの隔たりDと実験誤
差の関係を利用することができる（特許文献1）。

[0040] [数20]

$$D = 2(B - A)\Delta x_1^2 \quad (20)$$

ここで、DはGibbs-Duhem式からの隔たりを表わし、 Δx_1 は液
相における成分1のモル分率に現れる実験誤差である。式（20）は等温、
等圧におけるGibbs-Duhem（GD）式に含まれる活量係数にMa
rgules式を用い、 x_1 の変化に対する $\ln \gamma_i$ の微係数に対して中心差

分法を適用して得られた、G D 式の近似式である。

[0041] なお、G i b b s - D u h e m 式は、次式において $D = 0$ で表される。

[0042] [数21]

$$D = x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + (1 - x_1) \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} \quad (21)$$

式中、 x_1 は、成分 1 のモル分率を、 γ_1 、 γ_2 は、それぞれ成分 1 及び成分 2 の活量係数を表す。

[0043] 定温定圧条件下においては、2 成分系気液平衡データを代表する活量係数の値は、G i b b s - D u h e m 式を満たさなければならない。すなわち、 $D = 0$ でなければならない。V L E データを代表する B と A の値は異なるので、式 (20) は実験誤差を除かなければ G D 式が満たされないことを示している。すなわち、 $\Delta x_1 \neq 0$ のとき、正確な相平衡関係にはならないことを示している。従来、実験誤差を除く方法が見出されなかったために相平衡推算法は確立されなかった。実験誤差を除く方法は、測定装置、測定方法、測定者が異なる多くの相平衡データを用いて収束した相関関係を得ることである。式 (14) は装置、方法、測定者が異なるデータに対して成り立つ直線関係であるから、この直線上では誤差が含まれず、G D 式が満たされる健全な関係になる。

先行技術文献

特許文献

[0044] 特許文献1：特開2011-189297号公報

特許文献2：特開2011-242162号公報

非特許文献

[0045] 非特許文献1：J.Gmehling, U.Onken, “Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection”, DECHEMA Chemistry Data Series, Vol.I, Part 1-8a, 1977

非特許文献2：J.M.Sorensen, W.Arlt “Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Binary Systems, Chemistry Data Series, Vol. V, Part 1, 1979

非特許文献3 : R.C.Reid, J.M.Prausnitz, B.E.Poling, “The Properties of Gases and Liquids” , McGraw-Hill, New York, NY, 1987

非特許文献4 : S.Kato, “An emprirical consistency test using thermodynamic consistency lines for the VLE data of 7262 constant-temperature and 5167 constant-pressure binaries” , Fluid Phase Equilibria, 302(2011) 202-212

非特許文献5 : S.Kato, H.Tachibana, “Thermodynamic Consistency Lines of the 511 Mutual Solubility Data and the VLE Data of 7262 Constant-Temperature and 5167 Constant-Pressure Binaries” , Solvent Extraction Research and Development, Japan, Vol.18 (2011) 85-92

非特許文献6 : H.Knapp, R.Doring, L.Oellrich, U.Plocker, J.M.Prausnitz, “Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances” , Dechema Chem. Data Series, Vol. VI 1982

非特許文献7 : K.Kojima, S.Zhang, T.Kiaki, “Measuring Methods of Infinite Dilution Activity Coefficients and a Data base for Systems Including Water” , Fluid Phase Equilib., 131(1997)145-179

非特許文献8 : K.Wohl, “Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems” , Trnas AIChE., 42,215(1946)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0046] 前記したように、式(14)のほかにもう一つ、あるいは、一つ以上の収束した相関関係を得る方法を発見しなければ、相平衡データの相関法と推算法は完成しない。本発明の一つの目的は、他の収束した相関関係を得る方法を提供することである。

[0047] また、本発明の他の目的は、こうして得られた二つ以上の収束した相関関係から得られた一組の無限希釈活量係数又は2成分系パラメータA、Bを用いて、相平衡を推算する方法を提供することである。

[0048] また、本発明の他の目的は、該相平衡推算方法を用いて得られた値により

、成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法、並びに成分の分離、精製装置の設計又は制御装置さらにこれら設計又は制御装置の装置設計プログラムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0049] 本発明者は、上記課題を達成するため、多くの相関法を試みた。これら多くの相関法は推論を組み入れた場合もあるが、無作為に試行された場合も多い。なぜなら、測定データから実験誤差を除いて真値を得る方法（この場合には実験誤差を除いてGibbs-Duhem式を満たす方法と同義）は、推測によって得る事ができないからである。実験誤差を除いて真値を得る方法が推測できない事実は、100年を超える永年にわたって相平衡関係の真値を得る方法が見出されていないという現状が立証している。

[0050] 本発明者は、異なる装置と方法を用いて多くの測定者が得た2成分系VLEデータをある自変数の単一関数（一価関数）として収束させる相関法を見出す目的で、横軸と縦軸のとり方を様々に工夫した。相平衡に成り立つ原理を反映させるために、操作因子と系の物性、エントロピーとエンタルピー効果に関する熱力学性質なども考慮して、高精度相関を試みた。この中には、先に出願した発明における熱力学健全性判定直線を利用し、これを発展させる手法も含まれる。しかし、先の出願の発明は、式(15)で明示されるように、相平衡関係（ T 、 P 、 x_1 、 y_1 の関係）を離散値のみを用いて解析するので、相平衡関係は組成の連続関数であるという基本的性質を反映させることができない、という著しい欠点を持っている。先の出願の発明を基礎にして、これとは独立な高精度相関関係を得ようとして多くの相関因子を試行したが、この本質的欠点のために先の出願の発明に基づく高精度相関は成功しなかった。そこで、組成に対して連続な相平衡関係を利用して、多くの相関因子を試行した。その結果、以下に示すように x_1 に関する微係数を利用する高精度相関法を見出した。

[0051] すなわち、本発明は、2成分系相平衡測定データを用いて臨界点到達率 X と無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を算出し、得られた臨界点到達率 X と無限希

積圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を相関して、 $X-Y_1$ 相関と $X-Y_2$ 相関から各々無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は 2 成分系パラメータ A 、 B を算出することを特徴とする 2 成分系相平衡データの相関方法に関する。このとき、臨界点到達率 X は、下記式 (22) により算出され、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 は、下記式 (24)、(25) で算出することができ、またこれら式による算出が好ましい。

臨界点到達率 X :

[0052] [数22]

$$X = \frac{p_{1s} + p_{2s}}{P_{c1} + p_{2s}} \quad (22)$$

式中、 P_{c1} は、2 成分系における成分 1 の臨界圧力を表し、 p_{1s} 、 p_{2s} は、それぞれ、温度 T における成分 1 と成分 2 の蒸気圧を表す。

[0053] 成分 1 と 2 の割り当ては、解析をする温度範囲において蒸気圧の高い成分を成分 1、蒸気圧の低い成分を成分 2 とすることが好ましい。解析温度範囲内で蒸気圧の大小が逆転する場合には、例えば、温度 298.15 K における蒸気圧の大小関係によって成分の割り当てを固定することができる。上記式 (22) は定温データの解析で用いられるが、定圧データの解析では、系の圧力における純成分の沸点の算術平均温度 $t_{b,ave}$ における蒸気圧を用いて X を計算することができる。すなわち、定圧データの解析では、系の圧力 P から純成分の沸点 t_{b1} と t_{b2} を求め、式 (23) から平均値 $t_{b,ave}$ を決め、 $t_{b,ave}$ における蒸気圧 p_{1s} と p_{2s} を用いて式 (22) から X を決定することができる。

[0054] [数23]

$$t_{b,ave} = \frac{t_{b1} + t_{b2}}{2} \quad (23)$$

式中、 t_{b1} 及び t_{b2} は、系の圧力 P における成分 1 と 2 の沸点をそれぞれ表す。

[0055] さて、成分1の臨界温度を T_{c1} で表すと、式(22)は温度 $T=0$ で $X=0$ 、 $T=T_{c1}$ で $X=1$ となることを示す。よって、 X は臨界点到達率を表す。

[0056] 無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 ：

[0057] [数24]

$$Y_1 = \frac{\gamma_1^\infty p_{1s} - p_{2s}}{P_{c1} - p_{2s}} \quad (24)$$

[0058] [数25]

$$Y_2 = \frac{p_{1s} - \gamma_2^\infty p_{2s}}{P_{c1} - p_{2s}} \quad (25)$$

式中、 γ_i^∞ は、液相における成分 i に対する無限希釈活量係数を表す。 P_{c1} 、 p_{1s} 、 p_{2s} は上記式(22)で定義したものである。

ここで、式(24)の右辺の分子は系の温度 T における $(\partial P / \partial x_1) |_{x_1=0}$ ($x_1=0$ での $\partial P / \partial x_1$)に等しく、式(25)の右辺の分子は系の温度 T における $(\partial P / \partial x_1) |_{x_1=1}$ に等しい。なお、 $\partial P / \partial x_1$ は T 一定のもとで P を x_1 によって偏微分することを表す。従って、 Y_1 と Y_2 は無限希釈無次元圧力勾配を表す。本発明の本質は、相平衡データの相関に際して無限希釈圧力勾配を導入することにある。

[0059] 式(24)と(25)の分母は無次元化のために導入されている。式(24)、(25)において、温度 $T=0$ ($X=0$)で無限希釈圧力勾配 $Y_1=0$ かつ $Y_2=0$ が成り立つ。非対称系(すなわち、蒸気圧が著しく異なる2成分系)では $p_{1s} \gg p_{2s}$ が成り立つので、式(26)：

[0060] [数26]

$$X = Y_2 = \frac{p_{1s}}{P_{c1}} \quad (26)$$

が成り立つ。

[0061] 一方、対称系において最低共沸混合物を形成する場合には、 $(\partial P / \partial x_1) |_{x_1=1} < 0$ となるので、式(27)：

[0062] [数27]

$$Y_2 < 0 \quad (27)$$

が成り立つ。

[0063] 後にデータを用いてX対 Y_1 とX対 Y_2 の高精度収束関係を示す。なお、臨界点到達率Xと無限希釈圧力勾配 Y_1 と Y_2 の相関は、図の横軸にXを、縦軸に Y_1 、 Y_2 をとるのが一般的であるが、横軸に Y_1 、 Y_2 をとり、縦軸にXをとってもよい。

[0064] 高圧VLEにおける気相の非理想性は、式(12)、(13)に示されるようにフガシチー係数を用いて表されている。最近、液相と気相における非理想性パラメータを集中化する（すなわち、1つのパラメータを用いて液相と気相の非理想性を代表する）ことによってVLE関係を記述する有望な方法が提案された（非特許文献4）。この非理想性パラメータ集中化法は、以下のように定義される活量係数 γ_i を用いる。

[0065] [数28]

$$\gamma_i = \frac{\gamma_i^{(Pa)} \exp \frac{v_{iL}(P - Pa)}{RT} \exp \frac{v_i^o(P - p_{is})}{RT}}{\phi_{iV}} \quad (28)$$

すなわち、式(13)の右辺にある液相の非理想性パラメータを、左辺の気相の非理想性パラメータで除して集中化している。この集中化法では、高圧相平衡データであっても式(28)で定義される γ_i は圧力依存性を持たないとして、その値を式(4)、(5)から計算する。すなわち、高圧データに対しても式(2)、(3)をそのまま適用する。低圧VLEデータでは $\phi_{iV} = 1$ であるからこの方法は多用されていて、実際、非特許文献1に収録された12500を超える2成分系VLEデータに適用して、2成分系パラメータAとBが決定されている。興味があるのは $T < T_{c1}$ (T_{c1} は成分1の臨界

温度) なる高压データに対しても $P-x$ 関係を良好に相関できることが、アルゴン-酸素系、二酸化炭素-エタン系、二酸化炭素-デカン系及び二酸化炭素-メタノール系に対して高压 VLE データに基づいて示されていることである(非特許文献4)。本発明では、後にデータに基づいてこの集中化法を一般化する。

[0066] 本発明では、 X 対 Y_1 と X 対 Y_2 の相関関係を得るときに、データの信頼性を組み入れて相関することが好ましい。すなわち、データが熱力学健全性判定直線を一定の誤差範囲内(例えば、1%以内)で満たすこと(データの健全性)を確認して、相関関係を決定する。このとき、次式(29)の H によって誤差を評価できる。

[0067] [数29]

$$H = \left| \frac{\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{cal}}}{\beta_{\text{cal}}} \right| \quad (29)$$

式中、 β_{exp} は、実測値から F と A 及び B を決定し、 $F / |B - A|$ により計算される β の値であり、 β_{cal} は、実測値を相関して得た a と b の値を用いて式(14)の右辺から計算される β の値である。詳細には、特許文献1、特許文献2、非特許文献4に記載されているので、これを参照すればよい。ただし、特許文献1と特許文献2には F の定義式として式(15)の他に、圧力 P を用いる場合も示されている。圧力 P を用いて F を定義すると、 F の値を決定する際に1パラメータ *Margules* 式、式(17)と式(18)、を用いて最適化する計算過程が含まれるので、式(15)のように成分1の気相モル分率を用いて F を定義する場合に比べて複雑な計算を要する。それゆえ、本発明では簡便かつ明確であるがゆえに式(15)を用いる F の定義を採用する。さらに、 H の値の選択については、 H の値に対する2成分系の数の累積度数分布が非特許文献4に掲載されているので、 H の値の選択に際して参考になる。

[0068] 上記 X と Y_1 及び Y_2 の相関は、好ましくは次の手順(i)から(v)で行

われる。

(i) 文献データの収集

(ii) 相平衡データを最も良く代表する活量係数式を用いる 2 成分系パラメータ A と B の決定

(iii) 熱力学健全性判定直線を決定

(iv) X 対 Y_1 と X 対 Y_2 相関関数の決定

(v) X 対 Y_1 関係と X 対 Y_2 関係を相関

これら各工程を、以下さらに具体的に説明する。

(i) 文献データの収集

まず、最初に、分離または精製(分離、精製)を行う目的物の成分から、相平衡関係を得たい 2 成分系を特定し、その 2 成分系について既存の気液、液液、あるいは固液平衡データを収集する。

(ii) 活量係数式を用いる 2 成分系パラメータ A と B の決定

各々の 2 成分系データセットに対して、例えば VLE データであれば、定温 $P-x$ データや定圧 $T-x$ データを最もよく代表する *Margules* 式を用いるときは式 (4) (5) を用いて 2 成分系パラメータ A と B を決定する。このとき、定温 $P-x-y$ データや定圧 $T-x-y$ データ、さらには $x-y$ データを用いて A と B を決定することもできるが、一般には定温 $P-x$ データと定圧 $T-x$ データの精度が高いと認められている(非特許文献 3) ことから、定温 $P-x$ データと定圧 $T-x$ データを用いることが好ましい。また、*Margules* 式に代えて *UNIQUAC* 式、*Wilson* 式、*NRTL* 式、*van Laar* 式、及び *Wohl* 式など他の活量係数式を用いることもできる。活量係数式として *UNIQUAC* 式を用いるときは式 (38) を用いて 2 成分系パラメータ τ_{ij} (τ_{12} と τ_{21} からなる) を決定し、*Wilson* 式を用いるときは式 (36) (37) を用いて 2 成分系パラメータ Λ_{12} と Λ_{21} を求める。このとき 2 成分系パラメータを無限希釈活量係数に変換して A と B の値を決定すればよい。たとえば、*UNIQUAC* 式を用いるときは、2 成分系パラメータ τ_{ij} (τ_{12} と τ_{21} からなる) を用いて式 (4

2) から無限希釈活量係数を求め、式 (6) (7) から 2 成分系パラメータ A と B を決定することができる。重要なことは、相平衡データを最も良く代表する活量係数式を用いることである。

(iii) 熱力学健全性判定直線を決定

A と B の値から、式 (14) にしたがって式 (29) の各 β を決定する。さらに、 β と圧力 P あるいは平均蒸気圧 $p_{s, ave}$ を両対数紙にプロットして、式 (29) に示す相対差異 H が一定の誤差範囲 (例えば、1%) に収束するデータを信頼性が高いデータとして特定し、熱力学健全性判定直線を得る。得られた熱力学健全性判定直線に基づき、これら信頼性の高いデータから式 (14) の定数 a と b を定める。ただし、以下の (iv) に述べる相関精度が高い場合には、熱力学健全性判定直線を利用する必要はない。

(iv) X 対 Y_1 と X 対 Y_2 相関関数の決定

X 対 Y_1 関係も X 対 Y_2 関係もデータ収束性が高いので、これらを良く代表する関数形を選ぶ。これには、例えば、X に関する多項式を選ぶことができる。具体的には、次式 (30)、(31) が成り立つ場合が比較的多い。

[0069] [数30]

$$Y_1 = s_{10} + s_{11}X + s_{12}X^2 + s_{13} \ln(1 + X) \quad (30)$$

[0070] [数31]

$$Y_2 = s_{20} + s_{21}X + s_{22}X^2 + s_{23} \ln(1 + X) \quad (31)$$

式中、 s_{10} から s_{23} は相関定数を表す。データ点が少ない場合は式 (30)、(31) において項数を少なくすればよい。また、 $X \rightarrow 0$ のとき $Y_1 \rightarrow 0$ 、 $Y_2 \rightarrow 0$ なる熱力学要請を満たすために、低温域では s_{10} と s_{20} を除くこともできる。あるいは、次式の対数関数による相関は多くの場合に利用できる。

[0071] [数32]

$$Y_1 = s_{11}X^{s_{12}} \quad (32)$$

[0072] [数33]

$$Y_2 = s_{21} X^{s_{22}} \quad (33)$$

これらの相関関数の決定において、相関精度を向上させるために、 Y_1 あるいは Y_2 が負の値を持つ場合（共沸混合物の場合）には、関数の決定に際して Y_1 と Y_2 の値に負号を付けて相関関数を決定するのがよい。

(v) X対 Y_1 関係とX対 Y_2 関係を相関

データ健全性を熱力学健全性判定直線によって考慮して信頼データを選び、さらに相関関数を選定したら、X対 Y_1 関係とX対 Y_2 関係を個別に相関する。あるいは、熱力学健全性判定直線も含めて、X対 Y_1 関係とX対 Y_2 関係及びP対 β 関係を同時に最適化することもできる。すなわち、実測値から決定する Y_1 、 Y_2 、 β と相関式から計算されるそれぞれの値の差の絶対値を最少にする相関定数（ s_{01} から s_{23} ）を決定できる。そして、これらX対 Y_1 の相関関係とX対 Y_2 相関関係から、式（24）、（25）により一組の無限希釈活量係数（或いは2成分系パラメータAとB）が決定される。

[0073] すなわち、本発明は、本発明の2成分系相平衡データの相関方法により算出された無限希釈活量係数 γ_1^∞ と γ_2^∞ 又は2成分系パラメータAとBの値を用いて、新たな2成分系相平衡データ（あるいは実験誤差が除かれた相平衡関係）を算出することを特徴とする2成分系相平衡データの推算方法にも関する。

[0074] 上記のとおり、本発明においては、前記手順（i）～（v）によって、収束したX対 Y_1 関係とX対 Y_2 関係の相関を得ることができ、この相関により得られた一組の無限希釈活量係数（或いは2成分系パラメータAとB）を用いて、相平衡を推算することができ、これによって得られた新たな相平衡データを、各種化学品、石油、天然ガスなどの精製を行う際の成分の分離、精製装置（プラント）の設計、あるいは既存する精製プラントの制御に利用することができ、従来の方法に比べ正確な精製プラント設計、或いは既存の精製プラントの制御を行うことができる。

[0075] したがって、本発明は、本発明の2成分系相平衡データの推算方法で得ら

れた2成分系相平衡データを用いて成分の分離、精製装置の設計又は装置制御を行う方法をも提供するものである。

[0076] 以下に、2成分系相平衡データの推算方法によって得られたデータを用いての成分の分離、精製装置の設計又は装置制御を行う手順を、一例として示す。

(vi) 設計に必要な変数の値の決定

温度、圧力、液相モル分率、気相モル分率の中から、装置設計や操作設計に必要な変数の値を決定し、これを設計条件に加える。

(vii) 設計条件に対する無限希釈活量係数の決定

上記(v)で決定した相関関係を用いて(vi)の設計条件に対する無限希釈活量係数の値(あるいはAとBの値)を決定する。

(viii) 相平衡関係の計算

設計条件と無限希釈活量係数から式(1)を用いて相平衡関係(温度、圧力、各相におけるモル分率)を計算する。このとき、活量係数式として、(i)におけるパラメータ決定に利用した活量係数式を利用することが望ましい。

(ix) 相平衡データが見出せない系に対して同族列法を利用した相平衡関係の計算

なお、相平衡関係は必要であるがデータが見出せない場合には、同族列に対して(i) - (vii)の手順を繰り返して同族列に対して無限希釈活量係数或いは2成分系パラメータA、Bを決定する。例えば、ペンタノール(1) - 水(2)系に対する信頼できる気液平衡データが見出せないときには、メタノール - 水系、エタノール - 水系、・・・、オクタノール - 水系に対する既存のデータを用いてアルカノール(1) - 水(2)系に対する無限希釈活量係数を求める。これらの値をアルカノールの炭素数に対して、あるいはアルカノールの分子表面積に対して図に描いて、ペンタノール(1) - 水(2)系に対する無限希釈活量係数を内挿、あるいは、外挿により求める。続いて、上記(viii)に従って相平衡関係を計算する。

[0077] 上記 (viii) と (ix) における相平衡関係として、(a) $P \times$ 関係、(b) $P y$ 関係、(c) $x y$ 関係、(d) y/x 分配比、(e) 共沸点などの VLE 関係や、(f) 相互溶解度、(g) 液液分配比などの LLE 関係などが含まれる。

[0078] 上記 (iv) の相関関数の選択において、自変数 X として式 (22) を利用するのが望ましい。しかし、 X に代えて蒸気圧 $p_{1s} + p_{2s}$ 、あるいは非対称系に近い場合には p_{1s} 、あるいは仮想蒸気圧 (例えば、 p_{1s} の定数倍) を用いることもできる。すなわち、本発明における横軸は蒸気圧の和 $p_{1s} + p_{2s}$ 、あるいは平均蒸気圧 $p_{s, ave}$ を選択することが必須の要件となる。さらに、 Y_1 と Y_2 はそれぞれ式 (24) と (25) を利用するのが望ましい。しかし、無限希釈圧力勾配の無次元化のために導入された分母を除くか、式 (24) と (25) とは異なる無次元化を行っても良い。また、式 (28) とは異なる非理想パラメータを定義して無限希釈圧力勾配を決定しても良い。さらに、前記したように、相関関係を得るためには横軸と縦軸を取り換えて相関することもできる。

[0079] これら (i) ~ (ix) におけるデータ算出は、コンピュータを用いて行うことができる。コンピュータを用いての算出方法は、例えば次のように行われる。まず、コンピュータへの情報入力手段により入力された、既存の 2 成分系相平衡データをコンピュータの相平衡情報記録手段に記録するステップと、相平衡情報記録手段から出力された 2 成分系相平衡データに基づいて、コンピュータの相平衡相関手段により、臨界点到達率 X 、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を算出し、得られた臨界点到達率 X 、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を相関し、 $X - Y_1$ 相関と $X - Y_2$ 相関から各々無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は 2 成分系パラメータ A 、 B を算出するステップと、こうして得られた無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は 2 成分系パラメータ A 、 B をコンピュータの相平衡推算手段に入力し、新たな 2 成分系相平衡データを推算するステップと、算出された新たな 2 成分系相平衡データを成分の分離、精製装置の設計又は制御手段に入力し、成分の分離、精製装置の設計又は制御を行うステッ

プを含む方法により行われる。

[0080] 上記方法において、相平衡相関手段により、一組の無限希釈活量係数（或いは2成分系パラメータAとB）が算出される。また、前記X、 Y_1 及び Y_2 を定めるステップでは、Xの算出式として式（22）を用いることが好ましく、また Y_1 及び Y_2 の算出式として式（24）、（25）を用いることが好ましい。さらに、相平衡相関手段に相平衡情報が入力される前のステップとして、熱力学的健全性判定、出力手段に、相平衡情報記録手段から出力された情報を入力することにより熱力学健全性を、好ましくは式（29）により判定し、熱力学的に健全な情報のみを相平衡相関手段に入力することが好ましい。さらに、上記（ix）のように、既存の相平衡データが見出せない系である場合に対応するため、同族列にある複数の系の相平衡情報から、目的とする系の同族列の臨界点到達率X、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を推算し、このデータを同族列相平衡値推算手段に入力し、目的とする系の相平衡の値を推算するステップを含むことが好ましい。

[0081] こうして得られた推算情報は、蒸留塔、抽出塔、晶析装置などの成分の分離、精製装置、すなわち精製プラントの設計又は制御手段に入力され、装置設計情報又は装置制御情報が算出される。必要であれば、この情報に基づいて装置設計及び装置制御が行われる。その際には、上記（vi）に記載されるように、設計或いは制御に必要な変数の値が決定され、これも含めた設計条件が予め成分の分離、精製装置の設計又は制御手段に入力される。

[0082] また、本発明の相関法及び相平衡推算法によって得られた無限希釈活量係数（或いは2成分系パラメータA、B）の値を用い、従来のグループ寄与法と同じ操作を行い、相平衡の推算を行うことができる。本発明の方法で得られたデータは、従来のグループ寄与法での計算に用いられている数値より正確なA、B値を用いることができるため、従来のグループ寄与法に比べ精度の高いデータを得ることができる。したがって、上記算出方法においては、更に、設計情報又は制御情報の算出に当たって、グループ寄与法算出手段にデータを入力し、グループ寄与法に関与する原子団の無限希釈活量係数（或

いは2成分系パラメータA、B)を算出するステップを更に設け、これにより算出された原子団の無限希釈活量係数(或いは2成分系パラメータA、B)情報を前記装置の設計又は制御手段に入力し、装置の設計又は装置制御を行う情報をようにしておくことも好ましい。グループ寄与法による装置設計情報或いは装置制御情報の算出は、計算が簡便であることから、従来蒸留塔、抽出塔、晶析装置などの成分の分離、精製装置の設計又は制御手段のラフな計算方法としてよく利用されているため、本発明においても、このような方法を採用することが推薦されるが、設計情報又は制御情報の算出がこれに限られるもので無いことはもちろんである。

[0083] また、上記蒸留塔、抽出塔、晶析装置などの成分の分離、精製装置の設計又は制御装置は、(1)コンピュータへの情報入力手段により入力された、既存の2成分系相平衡データを受け付ける相平衡情報記録手段、(2)相平衡情報記録手段から出力された2成分系相平衡データに基づいて臨界点到達率 X 、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を算出し、得られた臨界点到達率 X 、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を相関して、 $X-Y_1$ 相関と $X-Y_2$ 相関から各々無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータA、Bを算出する相平衡相関手段、(3)相平衡相関手段から出力された無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータA、Bの入力により新たな2成分相平衡データを推算する相平衡推算手段、(4)相平衡推算手段から出力された新たな2成分相平衡データが入力され、装置設計情報又は装置制御情報が算出される成分の分離、精製装置設計、制御情報算出手段、及び(5)成分の分離、精製装置設計、制御情報算出手段により算出された情報により、装置の設計又は制御を行う成分の分離、精製装置の設計又は制御手段を含む。必要であれば、成分の分離、精製装置の設計又は制御装置には、プリンター、液晶表示装置などのデータの出力装置が設けられていてもよい。さらに、コンピュータとしてネットワーク接続された遠隔コンピュータを利用することもできる。

[0084] さらに、本発明は、上記蒸留塔、抽出塔、晶析装置などの成分の分離、精

製装置の設計又は制御を行う方法又は装置として機能させる蒸留塔、抽出塔、晶析装置などの成分の分離、精製装置の設計又は制御プログラムをも提供するものである。このプログラムは必要であれば、C D、U S Bなど適宜の記録媒体に記録されてもよい。

[0085] また、上記本発明の相関法及び相平衡推算法によって得られた2成分系のデータを用いて、多成分系のデータを得ることができる。

[0086] 本発明の実施態様をまとめると以下のようになる。

[0087] [1] 2成分系相平衡測定データを用いて臨界点到達率 X と無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を算出し、
得られた臨界点到達率 X と無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を相関して、 $X-Y_1$ 相関と $X-Y_2$ 相関から各々無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータ A 、 B を算出し、
算出された無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータ A と B の値を用いて、新たな2成分系相平衡データを推算することを特徴とする、2成分系相平衡データの相関、推算方法。

[0088] [2] 上記[1]の2成分系相平衡データの相関、推算方法において、臨界点到達率 X が式(22)：

[0089] [数34]

$$X = \frac{p_{1s} + p_{2s}}{P_{c1} + p_{2s}} \quad (22)$$

(式中、 P_{c1} は、2成分系における軽質成分の臨界圧力を表し、 p_{1s} 、 p_{2s} は、それぞれ、温度 T における成分1と成分2の蒸気圧を表す。)

により算出され、

無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 が式(24)；

[0090]

[数35]

$$Y_1 = \frac{\gamma_1^{\infty} p_{1s} - p_{2s}}{P_{c1} - p_{2s}} \quad (24)$$

及び式 (25) :

[0091] [数36]

$$Y_2 = \frac{p_{1s} - \gamma_2^{\infty} p_{2s}}{P_{c1} - p_{2s}} \quad (25)$$

(式中、 γ_i^{∞} は、液相における成分 i に対する無限希釈活量係数を表す。 P_{c1} 、 p_{1s} 、 p_{2s} は上記式 (22) で定義したものと同義である。)

により算出される

ことを特徴とする 2 成分系相平衡データの相関、推算方法。

[0092] [3] 上記 [1] に記載の 2 成分系相平衡データの相関、推算方法において、

下記式 (29) により X と Y_1 及び Y_2 の相関データの熱力学健全性を評価し、熱力学的に健全なデータのみを用いて X と Y_1 及び Y_2 の相関を行うことを特徴とする 2 成分系相平衡データの相関、推算方法。

[0093] [数37]

$$H = \left| \frac{\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{cal}}}{\beta_{\text{cal}}} \right| \quad (29)$$

(式中、 β_{exp} は、実測値から F と A 及び B を決定し、 $F / |B - A|$ により計算される β の値であり、 β_{cal} は、実測値を相関して得た a と b の値を用いて下記式 (14) の右辺から計算される β の値である。)

[0094]

[数38]

$$\beta = \frac{F}{|B - A|} = aP^b \quad (14)$$

(式中、A、Bは2成分パラメータであり、FはA=Bが成り立つ1パラメータMargules式からの隔たりを表わし、Pは圧力あるいは平均蒸気圧であり、aとbは2成分系に固有な定数である。)

[4] 成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法において、既存の2成分系相平衡データを記録するステップと、

上記[1]記載の2成分系相平衡データの相関、推算方法を行うステップと、

算出された新たな2成分系相平衡データを用いて成分の分離、精製装置の設計又は制御手段に入力し、成分の分離、精製装置の設計又は制御を行うステップを含むことを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法。

[0095] [5] 上記[4]に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法において、臨界点到達率Xが式(22)：

[0096] [数39]

$$X = \frac{p_{1s} + p_{2s}}{P_{c1} + p_{2s}} \quad (22)$$

(式中、 P_{c1} は、2成分系における軽質成分の臨界圧力を表し、 p_{1s} 、 p_{2s} は、それぞれ、温度Tにおける成分1と成分2の蒸気圧を表す。)

により算出され、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 が式(24)；

[0097] [数40]

$$Y_1 = \frac{\gamma_1^\infty p_{1s} - p_{2s}}{P_{c1} - p_{2s}} \quad (24)$$

及び式(25)：

[0098] [数41]

$$Y_2 = \frac{p_{1s} - \gamma_2^\infty p_{2s}}{P_{c1} - p_{2s}} \quad (25)$$

(式中、 γ_i^∞ は、液相における成分*i*に対する無限希釈活量係数を表す。 P_{c1} 、 p_{1s} 、 p_{2s} は上記式(22)で定義したものと同義である。)

により算出されることを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法。

[0099] [6] 上記[4]に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法において、

下記式(29)によりXと Y_1 及び Y_2 の相関データの熱力学健全性を評価し、熱力学的に健全なデータのみを用いてXと Y_1 及び Y_2 の相関を行うことを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法。

[0100] [数42]

$$H = \left| \frac{\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{cal}}}{\beta_{\text{cal}}} \right| \quad (29)$$

(式中、 β_{exp} は、実測値からFとA及びBを決定し、 $F / |B - A|$ により計算される β の値であり、 β_{cal} は、実測値を相関して得たaとbの値を用いて下記式(14)の右辺から計算される β の値である。)

[0101] [数43]

$$\beta = \frac{F}{|B - A|} = aP^b \quad (14)$$

(式中、A、Bは2成分パラメータであり、FはA=Bが成り立つ1パラメータMargules式からの隔たりを表わし、Pは圧力あるいは平均蒸気圧であり、aとbは2成分系に固有な定数である。)

[7] 上記[4]に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方

法において、上記無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は上記 2 成分系パラメータ A、B が同族列の複数の系のデータであり、この同族列の複数の系のデータから、同族列の他の系の無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は 2 成分系パラメータ A、B を推算することを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法。

[0102] [8] 上記 [4] に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法において、算出された無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は 2 成分系パラメータ A、B から原子団の無限希釈活量係数又は 2 成分系パラメータを算出し、算出された原子団の無限希釈活量係数又は 2 成分系パラメータから新たな 2 成分系相平衡データを推算することを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法。

[0103] [9] 演算処理装置及びデータ記憶部を具備するコンピュータあるいはネットワークに接続された該コンピュータを、上記 [4] に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法を実行するよう機能させるプログラムであって、

既存の 2 成分系相平衡データをデータ記憶部に記憶させ、

データ記憶部から演算処理装置に上記 2 成分系相平衡データを出力すると共にあらかじめデータ記憶部に記憶させておいた所定の演算式を出力して、該演算処理装置により該 2 成分系相平衡データを該演算式に代入することにより臨界点到達率 X、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を算出し、得られた臨界点到達率 X、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を相関して、 $X-Y_1$ 相関と $X-Y_2$ 相関から各々無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は 2 成分系パラメータ A、B を算出し、

さらに上記無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は上記 2 成分系パラメータ A、B を処理して新たな 2 成分相平衡データを推算し、

上記の新たな 2 成分相平衡データから装置設計情報又は装置制御情報を算出する、

各ステップを行うように上記コンピュータを機能させることを特徴とする成

分の分離、精製装置の設計又は制御プログラム。

[0104] [10] 成分の分離、精製装置の設計又は制御装置において、

コンピュータへの情報入力手段により入力された、既存の2成分系相平衡データを受け付ける相平衡情報記録手段、

相平衡情報記録手段から出力された2成分系相平衡データに基づいて臨界点到達率 X 、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を算出し、得られた臨界点到達率 X 、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を相関して、 $X-Y_1$ 相関と $X-Y_2$ 相関から各々無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータ A 、 B を算出する相平衡相関手段、

相平衡相関手段から出力された無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータ A 、 B の入力により新たな2成分相平衡データを推算する相平衡推算手段、

相平衡推算手段から出力された新たな2成分相平衡データが入力され、装置設計情報又は装置制御情報が算出される装置設計、制御情報算出手段、及び

装置設計、制御情報算出手段により算出された情報により、装置の設計又は制御を行う装置の設計又は制御手段

を含むことを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御装置。

[0105] [11] 上記[10]に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御装置において、臨界点到達率 X が式(22)：

[0106] [数44]

$$X = \frac{p_{1s} + p_{2s}}{P_{c1} + p_{2s}} \quad (22)$$

(式中、 P_{c1} は、2成分系における軽質成分の臨界圧力を表し、 p_{1s} 、 p_{2s} は、それぞれ、温度 T における成分1と成分2の蒸気圧を表す。)

により算出され、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 が式(24)；

[0107]

[数45]

$$Y_1 = \frac{\gamma_1^{\infty} p_{1s} - p_{2s}}{P_{cl} - p_{2s}} \quad (24)$$

及び式 (25) :

[0108] [数46]

$$Y_2 = \frac{p_{1s} - \gamma_2^{\infty} p_{2s}}{P_{cl} - p_{2s}} \quad (25)$$

(式中、 γ_i^{∞} は、液相における成分 i に対する無限希釈活量係数を表す。 P_{cl} 、 p_{1s} 、 p_{2s} は上記式 (22) で定義したものと同義である。) により算出されることを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御装置。

[0109] [12] 上記 [10] に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御装置において、下記式 (29) により X と Y_1 及び Y_2 の相関データの熱力学健全性を評価し、熱力学的に健全なデータのみを用いて X と Y_1 及び Y_2 の相関を行うことを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御装置。

[0110] [数47]

$$H = \left| \frac{\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{cal}}}{\beta_{\text{cal}}} \right| \quad (29)$$

(式中、 β_{exp} は、実測値から F と A 及び B を決定し、 $F / |B - A|$ により計算される β の値であり、 β_{cal} は、実測値を相関して得た a と b の値を用いて下記式 (14) の右辺から計算される β の値である。)

[0111] [数48]

$$\beta = \frac{F}{|B - A|} = aP^b \quad (14)$$

(式中、A、Bは2成分パラメータであり、Fは $A=B$ が成り立つ1パラメータMargules式からの隔たりを表わし、Pは圧力あるいは平均蒸気圧であり、aとbは2成分系に固有な定数である。)

[13] 上記[10]に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御装置において、前記相平衡関連手段により算出される無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータA、Bが同族列の複数の系のデータであり、この同族列の複数の系のデータから、同族列の他の系の無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータA、Bを推算することを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御装置。

[0112] [14] 上記[10]に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御装置において、前記相平衡関連手段において、算出された無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータA、Bから原子団の無限希釈活量係数又は2成分系パラメータを算出し、算出された原子団の無限希釈活量係数又は2成分系パラメータが相平衡推算手段に入力されることを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御装置。

発明の効果

[0113] 本発明は、2成分系における無限希釈圧力勾配と蒸気圧の関係を用いることにより、相平衡データの高精度相関が図れ、これにより正確な一組の無限希釈活量係数（或いは2成分系パラメータAとB）を算出することが可能となったもので、これにより従来では行うことができないような高精度での相平衡関係を推算することができるようになった。これにより、既存のデータから、2成分系の相平衡関係を正確に知ることができ、これを利用して、蒸留塔、抽出塔、晶析装置などの成分の分離、精製装置の設計又は制御を正確に行うことができることから、装置設計に当たって、さらに2成分系の相平衡データを実験により得る或いは確認のための実験を行うことが必要とされず、また装置設計に当たって、必要以上の大きな安全係数を見込んだ装置設計を行う必要がないことから、簡単な工程で且つ安価に運転可能な装置の設計を行うことができ、経済性に優れた装置の設計が可能となる。また、既存

の装置においては、設計時の相平衡データより正確な相平衡データにより装置の制御を行うことができ、これにより、既存データの補正などを行うことにより、化学品、石油、天然ガスなどの成分分離、精製が、より正確に且つ安価な操作条件で実施可能となる。また、正確な相平衡データが得られるので、装置設計の手順を従来より簡略化できる利点がある。さらに、正確な相平衡データが得られるので活量係数式やグループ寄与法などの液相の非理想性を表す溶液モデルの改良に寄与して、産業に貢献できる。

図面の簡単な説明

[0114] [図1]図1は、温度323.15 Kにおけるメタノール(1)－水(2)系に対する $P-x$ 関係と $P-y$ 関係を示す図である。

[図2]図2は、1-ブタノール(1)－水(2)系に対する相互溶解度と温度の関係を示す図(図2(a))、及び2-ブタノン(1)－水(2)系に対する相互溶解度と温度の関係を示す図(図2(b))である。

[図3]図3は、メタノール(1)－水(2)系に対する無限希釈活量係数 γ_1^∞ (図3(a))及び γ_2^∞ (図3(b))の温度依存性示す図である。

[図4]図4は、メタノール(1)－水(2)系に対する本発明の無限希釈圧力勾配と蒸気圧の関係をを用いる相平衡データの高精度相関方法を説明するための図である。図4(a)は、メタノール(1)－水(2)系に対する熱力学健全性判定直線を示す図である。図4(b)はメタノール(1)－水(2)系に対する X 対 Y_1 関係を、図4(c)は X 対 Y_2 関係を示す図であり、図4(d)はメタノール(1)－水(2)系に対する X 対 γ_1^∞ 関係、図4(e)は X 対 γ_2^∞ 関係を示す図である。

[図5]図5は、図4(b)～(e)の結果による、定温又は定圧でのメタノール(1)－水(2)系の $P-x$ 及び $P-y$ 関係を示す図である。図5(a)は、温度298.15 Kにおける、メタノール(1)－水(2)系の $P-x$ 及び $P-y$ 関係を、図5(b)は、101.3 kPaにおける、メタノール(1)－水(2)系の $T-x$ 及び $T-y$ 関係をそれぞれ示す図である。

[図6]図6は、ヘプタン(1)－オクタン(2)系に対する X 対 Y 関係を示す

図であり、図6 (a) はX対 Y_1 関係を、図6 (b) はX対 Y_2 関係を示す図である。

[図7]図7は、1-プロパノール(1)-水(2)系に対する本発明の無限希釈圧力勾配と蒸気圧の関係をを用いる相平衡データの高精度相関法を説明するための図である。図7 (a) は、1-プロパノール(1)-水(2)系に対する熱力学健全性判定直線を示す図である。図7 (b) は、1-プロパノール(1)-水(2)系に対するX対 Y_1 関係及びX対 Y_2 関係、図7 (c) は、温度333.15 Kにおける1-プロパノール(1)-水(2)系に対する P_x 及び P_y 関係、図7 (d) は、101.3 kPaにおける1-プロパノール(1)-水(2)系に対する x_1 対 y_1 関係を示す図である。

[図8]図8は、アセトン(1)-クロロホルム(2)系に対する本発明の無限希釈圧力勾配と蒸気圧の関係をを用いる相平衡データの高精度相関法を説明するための図である。図8 (a) は、アセトン(1)-クロロホルム(2)系に対する熱力学健全性判定直線を示す図である。図8 (b) は、アセトン(1)-クロロホルム(2)系に対するX対 Y_1 関係、図8 (c) は、アセトン(1)-クロロホルム(2)系に対するX対 Y_2 関係を示す図である。

[図9]図9は、1-ブタノール(1)-水(2)系に対する本発明の無限希釈圧力勾配と蒸気圧の関係をを用いる相平衡データの高精度相関法を説明するための図である。図9 (a) は、1-ブタノール(1)-水(2)系に対する熱力学健全性判定直線を示す図であり、図9 (b) は、1-ブタノール(1)-水(2)系に対するX対 Y_1 関係、図9 (c) は、1-ブタノール(1)-水(2)系に対するX対 Y_2 関係を示す図である。

[図10]図10は、2-ブタノン(1)-水(2)系に対するX対 Y_1 関係及びX対 Y_2 関係を示す図である。

[図11]図11は、二酸化炭素(1)-エタン系(2)に対するX対 Y_1 関係及びX対 Y_2 関係を示す図である。

[図12]図12は、1-ブタノール(1)-水(2)系(図12 (a)) 及び2-ブタノン(1)-水(2)系(図12 (b)) における相互溶解データ

の、実測値の値と本発明の方法で得た推算値を対比する対比図である。

[図13]図13は、メタノール(1)－水(2)系、及び1－ブタノール(1)－水(2)系における X 対 Y_1 の関係の、無限希釈活量係数の実測値からの値及びVLE実測値に基づいて本発明の方法で得た推算値を対比する対比図である。

[図14]図14は、共沸混合物の組成と温度の関係を示す図で、図14(a)－(d)は、それぞれ、1－プロパノール(1)－水(2)系、図14(b)は1－ブタノール(1)－水(2)系、ベンゼン(1)－メタノール(2)系及びアセトン(1)－クロロホルム(2)系に対する図である。

[図15]図15は、同族列法によって Y_1 と Y_2 が推算できることを示す図で、図15(a)は二酸化炭素(1)－アルカン(2)系および二酸化炭素(1)－アルケン(2)系に対する炭化水素の炭素数と Y_1 および Y_2 の関係を示す図であり、図15(b)は硫化水素(1)－アルカン(2)系に対する炭化水素の炭素数と Y_1 および Y_2 の関係を示す図である。

[図16]図16は、本発明の相平衡推算方法を用いて決定される $x-y$ 関係を用いての蒸留塔の平衡段数計算を示す図である。

[図17]図17は、メタノール(1)－水(2)系に対する60点の定温、定圧データ表(データは非特許文献1から引用)である。

[図18]図18は、ヘプタン(1)－オクタン(2)系のVLEデータ表(データは非特許文献1から引用)である。

[図19]図19は、1－プロパノール(1)－水(2)系のVLEデータ表(データは非特許文献1から引用)である。

[図20]図20は、アセトン(1)－クロロホルム(2)系のVLEデータ表(データは非特許文献1から引用)である。

[図21]図21は、1－ブタノール(1)－水(2)系のLLEデータ表(データは非特許文献2から引用)である。

[図22]図22は、2－ブタノン(1)－水(2)系のLLEデータ表(データは非特許文献2から引用)である。

[図23]図23は、二酸化炭素（１）－エタン（２）系の定温VLEデータ表（データは非特許文献6から引用）である。

[図24]図24は、40℃におけるn-アルカノール（１）＋水（２）系、2-アルカノール（１）＋水（２）系、1，2-プロパンジオール（１）＋水（２）系、エタノールアミン（１）＋水（２）系に対する炭素数 $N_{c,1}$ と本発明による高精度相関から求めたAの値の図である。

[図25]図25は、40℃におけるn-アルカノール（１）＋水（２）系、2-アルカノール（１）＋水（２）系、1，2-プロパンジオール（１）＋水（２）系、エタノールアミン（１）＋水（２）系に対する炭素数 $N_{c,1}$ と本発明による高精度相関から求めたBの値の図である。

発明を実施するための態様

[0115] 以下では、本発明の2成分系相平衡データの相関方法、2成分系相平衡データの推算方法、成分の分離、精製装置の設計又は制御方法及び装置について、さらに具体的に説明する。

[0116] まず、本発明の無限希釈圧力勾配と蒸気圧の関係をを用いる相平衡データの高精度相関法、並びに相関結果に基づいての2成分相平衡データの推算法について具体的に説明する。

〔低圧VLEデータの相関〕

（i）メタノール（１）－水（２）系

図4（a）に、非共沸系の代表として、メタノール（１）－水（２）系に対する熱力学健全性判定直線を示す。2成分系VLEデータは、非特許文献1から引用した。また、以下の解析における蒸気圧の値は、非特許文献1から引用した。図中、○は定温データであり、●は定圧データである。さらに、軽質成分（メタノール）に対する臨界圧力 $P_{c,1}$ の値は、非特許文献3から引用した。図4（a）は、（i）データが直線に収束すること、（ii）データの収束性が高いこと、（iii）定温データと定圧データが同一の直線に収束すること、を示している。データ信頼性の許容範囲を1％に選び、相関直線から1％以上隔たるデータを除いた。その結果、60のデータセットに対し

て54セットが1%の誤差範囲内に収まった。54点の信頼データから決定された熱力学健全性判定直線を、図4(a)に直線で示した。60点の定温、定圧データを図17に示す。

[0117] 一方、図4(b)に、60点に対するX対 Y_1 の関係を示す。計算は、式(22)、(24)、(25)に依った。図中、○は定温データであり、●は定圧データである。また、式(30)を用いて最適化した相関線を実線で示す。図4(b)は、(i)本発明による相関の精度が高いこと、(ii)定温データと定圧データが同一の相関関係に収束すること、(iii)収束性は熱力学健全性判定直線のそれに比べて若干劣ること、を示している。

[0118] なお、式(30)を用いて最適化した相関線は、次のようにして算出された。まず、図17に示した60点のデータから熱力学健全性判定直線を決定し、1%以上隔たるデータを除いて54セットのデータを選択した。次に、この54セットに対してXの値を式(22)から計算し、 Y_1 の値を式(24)から決定した。このとき、定圧データに対しては式(23)で与えられる温度を用いて蒸気圧を計算した。また、無限希釈活量係数の値は図17に与えられているAとBから、 $\gamma_1^\infty = \exp(A)$ 、 $\gamma_2^\infty = \exp(B)$ として計算した。次に、Xと Y_1 の相関式として式(30)と(32)を用いて最小二乗法により相関定数を決定した。図4(b)の場合は式(30)の方が相関精度はよかった。すなわち、7.6%の誤差で式(34)により相関できた。

[0119] [数49]

$$Y_1 = -0.00070 - 0.2573X + 0.63004X^2 + 1.75319\ln(1+X) \quad (34)$$

図4(b)には上記の式が代表線として実線で描かれている。

[0120] 図4(c)には、60点に対するX対 Y_2 の関係を示す。図中、○は定温データであり、●は定圧データである。また、式(31)を用いて最適化した相関線を、細い実線で示す。図4(c)における計算も、60点のデータを用い、図4(b)におけると同様の方法で算出した。この場合には次の相関式が得られた。

[0121] [数50]

$$Y_2 = 0.2985X^{0.882} \quad (35)$$

図4 (c) は、(i) 本発明による相関の精度が高いこと、(ii) 定温データと定圧データが同一の相関関係に収束すること、(iii) 収束性は熱力学健全性判定直線のそれに比べて若干劣ること、を示している。図4 (c) には、 $X = Y_2$ の関係も太い実線で示した。メタノール-水系は $Y_2 > 0$ となって共沸混合物は作らないが、完全な非対称系 ($p_{1s} \gg p_{2s}$ が成り立つ) でもないことがわかる。図4 (b) と図4 (c) より、本発明が提案するX対 Y_1 及びX対 Y_2 相関は、図3によって表わされる従来のVLEデータの相関に比べて著しく精度が高いことがわかる。図4 (b)、(c) は非共沸系に対する本発明の有効性を示している。

[0122] 図4 (d) と図4 (e) にメタノール (1) - 水 (2) 系に対するX対 γ_1^∞ 、及びX対 γ_2^∞ の関係をそれぞれ示す。横軸のXは温度の単一関数である。データは図3と同様にばらつきが著しい。従って、横軸を温度の逆数からXに変更するだけではデータを収束させられないことを図4 (d) と (e) は示している。気液平衡関係は、式 (2)、(3) に示されるように活量係数に比例するので、図3及び図4 (d) と (e) に現れたバラつきがVLE関係にそのまま現れる。図4 (d)、(e) に、図4 (b)、(c) の代表線から決定した γ_1^∞ と γ_2^∞ の値を実線で示す。計算は以下のように行った。まず、系の温度から式 (22) によってXを求め、式 (34)、(35) から Y_1 と Y_2 を計算する。つぎに、式 (24) と (25) から γ_1^∞ と γ_2^∞ を計算した。図4 (d) と (e) は、従来精度良く決定することができなかった、温度と γ_1^∞ 及び γ_2^∞ の単一関係を、本発明により決定できることを示している。

[0123] また、図5 (a) に、温度298.15 Kにおけるメタノール (1) - 水 (2) 系に対する P_x 関係と P_y 関係のデータを示す。図中、○は P_x (1, 42)、●は P_y (1, 42)、△は P_x (1, 44)、□は P_x (1a, 49)、■は P_y (1a, 49)、▽は P_x (1b, 29)、▼は P_y

(1 b, 29)である。なお、カッコ内の数値 (m, n) は m が非特許文献 1 の $p a r t$ 数、 n がページ数である。図 5 (a) に、本発明において決定した X 対 Y_1 関係 (図 4 b) と X 対 Y_2 関係 (図 4 c) から推算した値を、実線 ($P x$ 計算値) 及び破線 ($P y$ 計算値) でそれぞれ示す。なお、推算は次のようにして計算された。まず、298.15 K におけるメタノールと水の蒸気圧を非特許文献 1 から求め ($p_{1s} = 16.93 \text{ kPa}$, $p_{2s} = 3.16 \text{ kPa}$, $P_{c1} = 8090 \text{ kPa}$)、式 (22) に代入して臨界点到達率 X の値を求める ($X = 0.00248$)。さらに、式 (34)、(35) から Y_1 と Y_2 を計算する ($Y_1 = 0.00301$, $Y_2 = 0.00150$)。つぎに、式 (24) と (25) から無限希釈活量係数 γ_1^∞ と γ_2^∞ を求める ($\gamma_1^\infty = 1.439$, $\gamma_2^\infty = 1.511$)。つぎに、式 (6)、(7) から 2 成分系パラメータ A と B ($A = 0.3639$, $B = 0.4130$) を求め、さらに、任意の x_1 に対して式 (4)、(5) から活量係数 γ_1 と γ_2 (例えば $x_1 = 0.5$ の場合、 $\gamma_1 = 1.109$, $\gamma_2 = 1.095$) を決めて、これらを式 (8) に代入して圧力 P を決定する ($P = 11.11 \text{ kPa}$)。 y_1 は式 (9) から決定する ($y_1 = 0.844$)。 $x_1 = 0.5$ とは異なる液組成について活量係数を計算し、圧力 P を決定し、 y_1 を求める手順を繰り返し、プロットして図 5 (a) の $P x$ 計算値及び $P y$ 計算値の曲線を得た。図 5 (a) から、計算値と文献にある測定値の両者の一致は極めてよいことがわかる。

[0124] さらに、図 5 (b) に、101.3 kPa おけるメタノール (1) - 水 (2) 系に対する $T x$ 関係と $T y$ 関係を示す。図 5 (b) に、実測値に対する x_1 と $T - 273.15$ の関係を $\times$ 印で、実測値に対する y_1 と $T - 273.15$ の関係を $+$ 印で示す。また、図 5 (b) に、本発明において決定した X 対 Y_1 関係と X 対 Y_2 関係から推算した $P - x$ と $P - y$ の値を実線及び破線でそれぞれ示す。この推算は、以下のように行った。まず、101.3 kPa におけるメタノールと水の沸点を求め ($t_{b1} = 64.55^\circ\text{C}$, $t_{b2} = 100.00^\circ\text{C}$)、式 (23) によって平均沸点を決める ($t_{b,ave} = 82.27^\circ\text{C}$)。平均沸点における蒸気圧を求める ($p_{1s} = 195.82 \text{ kPa}$, $p_{2s} =$

51.78 kPa)。この平均沸点を用いて臨界点到達率 X の値を求める($X=0.0304$)。さらに、式(34)、(35)から Y_1 と Y_2 を計算する($Y_1=0.0446$ 、 $Y_2=0.01371$)。つぎに、式(24)と(25)から無限希釈活量係数 γ_1^∞ と γ_2^∞ を求める($\gamma_1^\infty=1.842$ 、 $\gamma_2^\infty=1.654$)。つぎに、式(6)、(7)から2成分系パラメータ A と B を求める($A=0.6107$ 、 $B=0.5029$)。さらに、任意の x_1 に対して式(4)、(5)から活量係数を決めて(例えば $x_1=0.5$ の場合、 $\gamma_1=1.134$ 、 $\gamma_2=1.165$)、これらを式(8)に代入して($P=101.3$ kPa)、系の温度 T を式(8)が満たされるように沸点計算によって決定する($T=73.3^\circ\text{C}$)。 y_1 は式(9)から決定する。図5(b)は、本発明による推算値が実測値の平均値に一致していることを示している。一方、図5(b)は、実測値のバラツキは著しいことを示しており、実測値を用いるしかない従来の設計法の危うさが現われている。一方、本発明を用いると、任意の温度と圧力におけるVLE関係が正確に推算できることを、図4(b)、(c)、図5(a)、(b)は示している。すなわち、長く続いた推算法不在を終焉させることができる点で画期的である。

(ii) ヘプタン(1)－オクタン(2)系

さらに、理想系($\gamma_i=1$)に対する本発明の適応性を調べるために、図6(a)に、ヘプタン(1)－オクタン(2)系に対する X 対 Y_1 関係を示す。2成分系VLEデータは、非特許文献1から引用した(図18参照)。式(29)を用いてデータ信頼性の許容範囲を1%に選び、熱力学健全性判定直線から1%以上隔たるデータを除いた。その結果、13のデータセットに対して10セットが1%の誤差範囲内に収まった。図6(a)には X 対 Y_1 相関線も示した。相関線の算出は、メタノール(1)－水(2)系と同様の方法によった。図6(a)は、データの収束性が高く、定温データと定圧データが同一の相関関係に収束することを示している。図6(b)には同一データに対する X 対 Y_2 関係を示す。なお、図中、○は定温データであり、●は定圧データである。図6(b)には相関線も示した。図6(b)は、データの収

束性が高ことを示している。図6 (a)、(b) は本発明の理想系に対する有効性を示している。

(iii) 1-プロパノール (1) -水 (2) 系 (最低共沸混合物)

図7 (a) に、1-プロパノール (1) -水 (2) 系に対する熱力学健全性判定直線を示す。2成分系VLEデータは、非特許文献1から引用した (図19参照)。図中、○は定温データ、×は定圧データを示す。この系は、最低共沸混合物を形成するので、VLEデータの収束精度はメタノール-水系に比べて低い。また、図7 (a) はデータが直線に収束し、かつ定温データと定圧データが同一の直線に収束することを示している。式(29)を用いてデータ信頼性の許容範囲を0.6%に選び、相関直線から0.6%以上隔たるデータを除いた。その結果、31のデータセットに対して7セットが0.6%の誤差範囲内に収まった。このため、7点の信頼データから決定された熱力学健全性判定直線を図7 (a) に示した。

[0125] 一方、図7 (b) に、Wilson式を用いて決定した1-プロパノール (1) -水 (2) 系に対するX対 Y_1 関係を示す。図中、○はX対 Y_1 定温データ、●はX対 Y_1 定圧データ、□はX対 $-Y_2$ 定温データ、■はX対 $-Y_2$ 定圧データを示す。この系では気液平衡関係はMargules式よりはWilson式によってよく代表できる。気液平衡関係を代表するWilson式の2成分系パラメータは、非特許文献1に掲載されている。算出は、Margules式に替えてWilson式を用いることを除いては、図4と同様にして行った。

[0126] なお、Wilson式は次のとおりである。

[0127] [数51]

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (36)$$

[0128]

[数52]

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (37)$$

ここで、 γ_1 と γ_2 は成分1と2の活量係数、 x_1 と x_2 は成分1と2の液相モル分率、 Λ_{12} と Λ_{21} は2成分パラメータである。式(36)において $x_1=0$ の場合、及び、式(37)において $x_2=0$ の場合を考えることにより、無限希釈活量係数と Λ_{12} と Λ_{21} を関係づけることができる。

[0129] 図7(b)には、X対 Y_1 関係とX対 $-Y_2$ 関係の両者を示した。この系は最低共沸混合物を形成するので、 $Y_2 < 0$ となる。そこで、データの収束性を詳細に調べるために、負号をつけてX対 $-Y_2$ 関係を示した。図7(b)は、データの収束性が共沸混合物を形成する場合であっても高いことを示している。また、定温データと定圧データが、同一の相関関係に収束することを示している。そこで、図7(b)には、データの代表線(実線はX対 Y_1 相関線、破線はX対 $-Y_2$ 相関線)をそれぞれ示した。図7(b)は共沸混合物に対する本発明の有効性を示している。また、図7(c)に、図7(b)に示した代表線から、温度333.15 Kにおける γ_1^∞ と γ_2^∞ の値を求め、Wilson式を用いて推算した、 P_x 及び P_y 関係を示す。図中、○は P_x データ、●は P_y データ、実線は本発明による P_x 推算値、破線は P_y 推算値を示す。図7(c)は、 P_x 関係が適切に推算されていることを示す。また、 P_y データの信頼性が低いことも示している。さらに、図7(d)に、101.3 kPaにおける $x-y$ 関係を示す。図7(d)に $x_1=y_1$ を表す対角線を細い実線で示す。 P_x データを相関して $x-y$ 関係をデータに一致させるのは通常は簡単ではないが(非特許文献1)、図7(d)は、本発明が2成分系と圧力の値だけから決定する純粋推算であるにもかかわらず、実測値(プロット)と本発明による推算値(太線)が驚くほどよく一致し、非常に優れた推算を示している。 $x-y$ 関係を正確に求めることは、操作限界を与える共沸点の推算につながるもので、実用上重要である。図7(a)－(d)は、本

発明による X 対 Y_1 関係と X 対 $-Y_2$ 関係の相関が、最低共沸混合物に対して有効であることを明確に示している。

(iv) アセトン－クロロホルム系（最高共沸混合物）

図8（a）に、アセトン（1）－クロロホルム（2）系に対する熱力学健全性判定直線を示す。2成分系VLEデータは、非特許文献1から引用した（図20参照）。図中、○は定温データであり、●は定圧データである。この系は最高共沸混合物を形成するので $Y_1 < 0$ になる。解析にはMargules式を用いた。図8（a）はデータが直線に収束し、かつ定温データと定圧データが同一の直線に収束することを示している。式（29）を用いてデータ信頼性の許容範囲を2％に選び、相関直線から2％以上隔たるデータを除いた。その結果、59のデータセットに対して25セットが2％の誤差範囲内に収まった。25点の信頼データから決定された熱力学健全性判定直線を、図8（a）に示した。

[0130] 図8（b）に、Margules式を用いて決定したアセトン（1）－クロロホルム（2）系に対する X 対 $-Y_1$ 関係を示す。この系は最高共沸混合物を形成するので、 $Y_1 < 0$ となる。そこで、データの収束性を詳細に調べるために、負号をつけて X 対 $-Y_1$ 関係を示した。図8（b）には、 X 対 $-Y_1$ 相関直線も示した。図8（b）は、データの収束性が共沸混合物を形成する場合であっても高いことを示している。また、定温データと定圧データが同一の相関関係に収束することを示している。

[0131] さらに、図8（c）に、同一データに対する X 対 Y_2 関係を示す。図8（c）には相関直線も示した。図8（c）は、最高共沸混合物を形成する系であってもデータの収束性が高ことを示している。図8（b）、（c）は共沸混合物に対する本発明の有効性を示している。

〔LLEデータの相関〕

次に、LLEデータの相関に関し、具体的に具体例を挙げて説明する。

(i) 1－ブタノール（1）－水（2）系

2成分系液液平衡（相互溶解度）から、無限希釈活量係数 γ_1^∞ と γ_2^∞ を定

めて、 Y_1 と Y_2 を決定することができる。相互溶解度から γ_1^∞ と γ_2^∞ を求めるときには、計算の収束性が最も高い次のUNIQUAC式を用いるのが望ましい。

[0132] [数53]

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \Phi_i \left(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) - q_i \ln (\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \theta_j q_i \left(\frac{\tau_{ij}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right) \quad (38)$$

[0133] [数54]

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (39)$$

[0134] [数55]

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (40)$$

[0135] [数56]

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (41)$$

式中、 r_i は分子容積指標、 q_i は分子表面積指標を表し、非特許文献2にその値が与えられている。また、 x_i は成分*i*のモル分率であり、 z は10に等しく、固定されている。また、 τ_{ij} と τ_{ji} は2成分系パラメータである。さらに、 Φ_i 、 θ_i 、 l_i はそれぞれ式(39)、(40)及び(41)によって定義される変数である。式(38)において $x_i = 0$ を代入して、無限希釈活量係数として次式を得る。

[0136] [数57]

$$\ln \gamma_i^\infty = \ln \frac{r_i}{r_j} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{r_j q_i}{r_i q_j} + \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) - \frac{r_i}{r_j} \left[\frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \right] - q_i \ln (\tau_{ji}) + q_i (1 - \tau_{ij}) \quad (42)$$

従って、ある温度における相互溶解度データから、式(10)と(38)を用いて τ_{ij} と τ_{ji} を求め、式(42)から無限希釈活量係数を求めて、式(6)と(7)からAとBを決定できる。AとBが定まると式(14)から β 、式(22)からX、式(24)及び式(25)から Y_1 及び Y_2 が計算できる。

[0137] 図9(a)に、1-ブタノール(1)-水(2)系に対する熱力学健全性判定直線を示す。図中、○はLLEデータ(非特許文献2より引用;図21参照)、●はVLEデータ(非特許文献1より引用)である。図2(a)に示した相互溶解度データ(非特許文献2)から、UNIQUAC式を用いてAとBの値を決定し、式(14)からUNIQUAC式を用いて β を求めた。1-ブタノール(1)-水(2)系については、気液平衡データも非特許文献1に報告されているので、活量係数としてUNIQUAC式を用いて式(14)より求めたVLEデータに対する β の値も、図9(a)に示した。図9(a)は、(i)液液平衡データと気液平衡データは同じ熱力学健全性判定直線を与えること(非特許文献4)、(ii)液液平衡データの方が、気液平衡データに比べてより収束した熱力学健全性判定直線を与えること、を示している(非特許文献5)。図9(b)には、UNIQUAC式を用いて決定した1-ブタノール(1)-水(2)系に対するX対 Y_1 関係を示す。図中、○はLLEデータ、●は定温VLEデータ、×は定圧VLEデータ、実線(一)はLLEデータに対する相関直線である。図9(b)はLLEデータとVLEデータは同一のX対 Y_1 関係を与えることを示している。すなわち、本発明は、液液平衡データと気液平衡データに対して共通に有効であることを、図9(b)は示している。図9(c)には、1-ブタノール(1)-水(2)系に対するX対 $-Y_2$ 関係を示す。1-ブタノール(1)-水(2)系は最低共沸混合物を作るので、負号を付けて表した。図中、○はLLEデータ、●は定温VLEデータ、×は定圧VLEデータ、実線(一)はLLEデータに対する相関直線である。図9(c)は、LLEデータとVLEデータの収束性が高く、2成分系パラメータAとBを求め、信頼性の高いデータ

のみから求めた式(22)による臨界点到達率と式(24)及び式(25)による無限希釈圧力勾配を用いる本発明の有効性を示している。

(ii) 2-ブタノン(1)-水(2)系

図10に、2-ブタノン(1)-水(2)系に対してUNIQUAC式を用いて決定した X 対 Y_1 関係(○及び実線)と X 対 $-Y_2$ 関係(●及び破線)を、同時に示す。LLEデータは、非特許文献2から引用した(図22参照)。図10は、臨界点到達率を用いると無限希釈圧力勾配はLLEデータに対しても高い精度で収束させ得ることを示している。すなわち、LLEに対する本発明の有効性を示している。

[高压VLEデータの相関]

(i) 非理想性パラメータ集中相関法

液相の非理想性と気相における非理想性を集中化して、式(28)によって非理想性を代表する方法の有効性を調べた。非特許文献1には、12500を超える低压データセットが報告されており、非理想性パラメータ集中化法が適用されている。また、相関の誤差も報告されている。表1に、非特許文献1に報告されている、Margules式による定温 $P \times$ データの相関誤差を相対値として示した。

[0138] [表1]

表1 定温VLEデータに対する $P \times$ 相関誤差

2成分系	データセット数	平均相関誤差 ¹⁾ %
(低压VLEデータ)		
水溶液	508	4.20
含OH有機化合物	1900	2.70
含アルデヒド、ケトン、エーテル化合物	1399	1.20
含カルボン酸、エステル化合物	234	2.30
脂肪族炭化水素	1583	1.20
芳香族炭化水素	1007	1.00
含ハロゲン、窒素、イオウ、他	630	1.60
(高压VLEデータ)		
含二酸化炭素	112	1.00
2成分系全体	265	0.90

¹⁾: $(100/n) \sum \Delta P_i / P_{s,ave}$

n: データセット数

ΔP_i : i番目のデータセットに対する圧力の相関誤差

$P_{s,ave}$: i番目のデータセットに対する平均圧力

表 1 は、非極性混合物では 1 % 程度の誤差であるのに対して、極性混合物では相関の誤差が増大する傾向を示している。また、表 1 は、低圧データに対して従来から適用されている非理想性パラメータ集中化法による相関誤差の程度を明らかにしている。一方、2 成分系高圧 VLE データが非特許文献 6 に多数掲載されている。そこで、 $T < T_{c,1}$ ($T_{c,1}$ は軽質成分、すなわち、蒸気圧の高い成分、の臨界温度を表す) を満たす定温 VLE データに対して、 $P \times$ 関係を Margules 式により非理想性パラメータ集中化相関して、それぞれのデータセットに対して圧力の相関誤差を求めた。表 1 にそれらの平均相対誤差を示した。表 1 は高圧データであっても $P \times$ データの相関誤差は低圧気液平衡における炭化水素混合物と同じ程度か、あるいは、小さいことを示している。すなわち、高圧データであつても低圧データと同様に非理想性パラメータ集中化による $P \times$ データの相関が有効であることを示している。従来、高圧データに対して混合測を用いる相関が行われていて VLE 関係の推算に利用できない欠点があるのに対して、高圧データに対しても非理想性パラメータ集中化が有効であるという本発明の成果は特筆されるべきである。なぜなら、本発明が主張する X 対 Y_1 関係と X 対 Y_2 関係が、高圧 VLE データであっても低圧データと全く同様に決定でき、その有効性が簡単に確認され、利用できるからである。

(ii) 二酸化炭素 (1) - エタン (2) 系に対する定温高圧 VLE データの相関

非特許文献 6 には、2 成分系高圧 VLE データが編纂されているので、 $T < T_{c,1}$ を満たす二酸化炭素 (1) - 水 (2) 系の定温 VLE データ (図 23 参照) に対して $P \times$ 関係を Margules 式による非理想性パラメータ集中化相関した。決定した γ_1^∞ と γ_2^∞ の値から、 Y_1 と Y_2 を計算した。図 11 に、 X に対して Y_1 と $-Y_2$ の関係を示す。図中、○は X 対 Y_1 関係を、▼は X 対 $-Y_2$ 関係を示す。二酸化炭素-エタン系は最低共沸混合物を形成するので、 Y_2 には負号をつけて表した。図 11 は、 X 対 Y_1 関係、及び X 対 $-Y_2$ 関係はいずれもが収束した関係を与えていて、本発明における相関法が高圧気液

平衡データに対しても有効に利用できることを明らかにしている。

[0139] 本発明の無限希釈圧力勾配と蒸気圧の関係をを用いる相平衡データの高精度相関法の最も重要な応用は、正確な気液平衡（VLE）関係の純粋推算である。すなわち、既存のデータから、 X 対 Y_1 関係と X 対 Y_2 関係を相関によってそれぞれ決定することにより、該当の2成分系については γ_1^∞ と γ_2^∞ の値が相関関係から定まり、相平衡関係が個別データを用いることなく純粋に推算できることである。2成分系VLEの純粋推算に対する本発明の有効性は、非共沸系については図5（a）の定温メタノール（1）－水（2）系の例、図5（b）の定圧メタノール（1）－水（2）系の例によって示されている。また、最低共沸混合物については、図7（c）の定温1－プロパノール（1）－水（2）系の例、図7（d）の定圧1－プロパノール（1）－水（2）系の例によって示されている。実測データを個別に用いることのない純粋推算法として、従来においてはグループ寄与法が知られているが、推算精度が著しく低い欠点がある。本発明における相関法を利用するVLEの純粋推算は、推算精度が著しく高く、信頼性が備わっている利点がある。

[0140] また、他の重要な応用は、相互溶解度の純粋推算に利用できる。従来、相互溶解度と温度の関係を高精度に相関する方法は提案されていない。本発明による相関法の2成分系LLEの応用は、図12（a）に1－ブタノール（1）－水（2）系に対して示されている。相互溶解度データは、図2（a）と同じである。図中、○は、 $(x_1)_2$ に対する実測値（非特許文献2より引用）、●は、 $(x_1)_1$ に対する実測値（非特許文献2より引用）、実線（—）は、本発明による $(x_1)_2$ の推算値、破線（…）は、本発明による $(x_1)_1$ の推算値を示す。図12（a）は、本発明を利用すると相互溶解度を良好に推算できることを示している。また、図12（b）に、2－ブタノン（1）－水（2）系に対する相互溶解度の推算の例を示す。相互溶解度データは図2（b）と同じである。図中、○は、 $(x_1)_2$ に対する実測値（非特許文献2より引用）、●は、 $(x_1)_1$ に対する実測値（非特許文献2より引用）、実線（—）は、本発明による $(x_1)_2$ の推算値、破線（…）は、本発明によ

る $(x_1)_1$ の推算値を示す。図 12 (b) は、 $(x_1)_1$ に対するデータと推算値の若干の差異を示している。原因は、図 10 に現れているように、 X 対 Y_2 関係において相関関数が適切に選択されていないことによる。図 12 (b) は、相互溶解度の推算においては、無限希釈活量係数を著しく高精度に相関しなければならないことを示している。これが従来から $LL E$ に対する温度の相関を良好に行えない理由である。本発明は、 $LL E$ データに対する X 対 Y_2 関係を、図 10 に現れているように高い精度で収束させることができるので、相関関数の選択を厳密に行うことができる利点がある。図 10 と図 12 (b) は、 $LL E$ 相関において著しい精度の高さが要求されることを明らかに示して、本発明の有効性を示している。

[0141] さらに、正しい無限希釈活量係数の値が決定されると、相平衡関係が正確に推算できる。本発明による相関法は、無限希釈活量係数の値を簡単に与えることができる著しい利点を持っている。図 13 に、メタノール (1) - 水 (2) 系に対して、非特許文献 7 から引用した γ_1^∞ の実測値から計算した X 対 Y_1 の関係を示す (○)。また、図 13 に、図 4 (b) に示されている $VL E$ データから求めた X 対 Y_1 の関係を実線 (—) で示した。両者は良好に一致している。さらに、図 13 には、1-ブタノール (1) - 水 (2) 系についても同様の比較を示した。図中、●は、1-ブタノール (1) - 水 (2) 系に対する γ_1^∞ のデータ、破線 (---) は、1-ブタノール (1) - 水 (2) 系に対する $VL E$ データの代表線を示す。図 13 は、本発明によって得られる収束した相関関係を利用して $VL E$ データから無限希釈活量係数を決定すると、その値は無限希釈活量係数の実測値と一致することを示している。従来、図 4 (d)、(e) によって示されるように、 $VL E$ データから信頼できる無限希釈活量係数は定まらなないと考えられている。本発明は高い収束性を得る相関法を開発しているので、この常識を打ち破り、無限希釈活量係数を得る新たな信頼手法になりうるということが明らかになった。特に、アルコール中の水など、重質成分に対しては無限希釈活量係数の測定法が見出されていない。本発明による重質成分に対する X 対 Y_2 関係の相関は X 対 Y_1 のそれ

よりもさらに相関精度が高い。すなわち、本発明は相平衡関係を決定するために必要な基本因子である無限希釈活量係数を、豊富に存在するVLEデータから決定できることを明らかにしているので、極めて有用である。

〔共沸混合物の推算〕

共沸点を超えて混合物を蒸留法によって濃縮することはできなもので、共沸混合物の組成と温度の関係を特定することは、蒸留における操作条件を決定するために極めて重要である。本発明は、気液平衡関係を正確に純粋推算できるので、その帰結として、従来精度の高い推算が難しかった共沸混合物を高精度に推算できるという著しい利点を備えている。図14(a)に、1-プロパノール(1)-水(2)系に対する共沸混合物の組成と温度の関係を示す。非特許文献1にMargules式から決定した2成分系パラメータAとBが与えられているので、これを用いてVLEデータに対する関係を得た。図14(a)には、Margules式を用いてX対 Y_1 関係とX対 $-Y_2$ 関係を得て、これらの相関関係から計算した共沸混合物の組成 $x_{1,azeo}$ と温度 T_{azeo} の関係を実線で示した。さらに、図14(b)と図14(c)、及び、図14(d)にはそれぞれ1-ブタノール(1)-水(2)系、ベンゼン(1)-メタノール(2)系及びアセトン(1)-クロロホルム(2)系について同様の関係を示す。図14(a)-(c)はデータと推算値が良好に一致していて、本発明による相関法が共沸点の推算に有効であることを示している。

〔相平衡データの健全性判定〕

熱力学健全性判定直線とは別に、X対 Y_1 関係とX対 Y_2 関係のデータ収束性を利用してデータ健全性が判定できる。特に、臨界点到達率Xと無限希釈圧力勾配の関係が直線に収束する場合には、データ健全性判定が容易である。データの健全性判定が可能であることは、本発明における相関法のデータ収束性が高いことを意味している。

〔3成分系VLEの推算〕

Margules式、UNIQUAC式、Wilson式、NRTL式な

どの活量係数式を用いると、3成分系VLEデータから3成分系を構成する3組の基本2成分系に対する2成分系パラメータを決定することができる。従って、3成分系VLEデータから決定したX対Y₁及びX対Y₂関係が、2成分系VLEデータから決定したX対Y₁及びX対Y₂関係に一致すれば、3成分系データは健全なデータと判定することができる。逆に、2成分系VLEデータから決定したX対Y₁及びX対Y₂関係に基づいて、3組の基本2成分系に対する2成分系パラメータを決定し、これを用いて3成分系に対するVLE関係を推算することができる。Margules式を用いる3成分系について例を示すと以下ようになる。多成分系における成分iの活量係数式は、次のように過剰関数g^Eを成分iのモル数n_iで微分して得られる。

[0142] [数58]

$$\ln \gamma_i = \frac{\partial g^E \sum_{k=1}^n n_k}{\partial n_i} \quad (43)$$

Margules式を用いて3成分系についてg^Eを表すと以下ようになる（非特許文献8参照）。

[0143] [数59]

$$g^E = x_1 x_2 (x_1 B_{12} + x_2 A_{12}) + x_1 x_2 (x_1 B_{12} + x_2 A_{12}) + x_2 x_3 (x_2 B_{22} + x_3 A_{22}) + x_1 x_2 x_3 (B_{12} + A_{12} + B_{23}) \quad (44)$$

ここで、g^Eは過剰関数を表し、x_iは液相における成分iのモル分率を表す。また、A_{ij}とB_{ij}はiとjからなる2成分系における2成分系パラメータである。UNIQUAC式、NRTL式、Wilson式を多成分系に拡張するときには非特許文献3に具体的な式が示されている。本発明を利用すれば、3成分系を構成する3組の2成分系に対する合計6個の2成分系パラメータを決定することができるので、式(44)から過剰関数を求め、式(43)から活量係数を決定できる。多成分系においては式(43)の数値微分によって活量係数を直接求めるのが簡単である。また、圧力は次式から求められる。

[0144] [数60]

$$P = \sum_{k=1}^n \gamma_k x_k p_{ks} \quad (45)$$

ここで、 P は系の圧力、 γ_k は成分 k の活量係数、 x_k は液相における成分 k のモル分率、 p_{ks} は成分 k の蒸気圧である。本発明が多成分気液平衡の推算に利用できることを示すために、表2には298.15 Kにおける水(1)－メタノール(2)－エタノール(3)3成分系に対して本発明による圧力の推算値(計算値)と実測値(データは非特許文献1, Part 1a, 494ページより引用)を比較した。式(44)の A_{ij} と B_{ij} などは水(1)－メタノール(2)系、水(1)－エタノール(3)系、メタノール(2)－エタノール(3)系からなる三つの2成分系気液平衡実測値を用いて本発明による相関式から計算した。表2は液相の水とメタノールのモル分率 x_1 , x_2 が様々な値をもつとき、圧力の測定値と推算値は0.5%の差異で一致し、気相のモル分率 y_1 , y_2 の平均誤差は0.8%にすぎないことを示していて、驚くほど一致は良い。すなわち、本発明を利用すると極めて精度よく多成分系の気液平衡が推算できる。

[0145]

[表2]

表2 水（1）－メタノール（2）－エタノール（3）系
に対する実測VLEデータと本発明を用いる3成分系VLE
の推算値の比較

実測値				
x_1	x_2	y_1	y_2	P
0.0955	0.0992	0.077	0.183	64.59
0.103	0.1974	0.072	0.335	70.87
0.094	0.7047	0.035	0.847	103.98
0.0966	0.8067	0.032	0.915	110.71
0.1513	0.2243	0.1	0.37	72.18
0.2989	0.1525	0.191	0.267	64.98
計算値				
x_1	x_2	y_1	y_2	P
0.0955	0.0992	0.0789	0.1829	64.98
0.103	0.1974	0.0738	0.3347	70.92
0.094	0.7047	0.0353	0.8476	104.24
0.0966	0.8067	0.0317	0.9155	111.39
0.1513	0.2243	0.0996	0.3712	71.94
0.2989	0.1525	0.186	0.2688	65.61

[0146] [同族列を利用する相平衡の推算]

本発明におけるX対 Y_1 関係とX対 Y_2 関係は相関精度が高いので、従来の相平衡推算法では難しかった同族列を利用する相平衡推算が可能になる。図15（a）には、高圧VLEデータ（非特許文献6より引用）から求めた $X=0.5$ における二酸化炭素（1）－アルカン（2）系と、二酸化炭素（1）－アルケン（2）系に対する炭素数と、 Y_1 及び Y_2 の関係を示す。図15（a）において、二酸化炭素（1）－アルカン（2）に対して（○）がX対

Y_1 関係を表し (Δ) は X 対 Y_2 関係を表す。また、二酸化炭素 (1) - アルケン (2) に対して ($\bullet$) が X 対 Y_1 関係を表し ($\blacktriangle$) は X 対 Y_2 関係を表す。いずれの同族列に対しても Y_1 と Y_2 は炭素数とともに増大する傾向が明瞭に現れている。また、アルカンとアルケンに対する Y_2 の値は炭素数が同じであれば、ほとんど同一になることを示す。さらに、エタンとエチレンでは、 $Y_2 < 0$ であるから最低共沸混合物を形成し、炭素数がブタンのそれより大きくなると、 $X = Y_2 = 0.5$ が満たされるので、非対称系として扱いが簡単になることも示している。このような同族列に対する高圧 VLE データの統一的关系が明らかにできるのは本発明における高精度相関が成功しているからにほかならない。

[0147] 図 15 (b) には、硫化水素 (1) - アルカン (2) 系に対する高圧 VLE データ (非特許文献 6 より引用) から求めた、 $X = 0.4$ における炭素数と Y_1 及び Y_2 の関係を示す。ここで、($\circ$) は X 対 Y_1 関係を表し、(Δ) は X 対 Y_2 を表す。図 15 (b) には、やはり、 Y_1 と Y_2 は炭素数とともに増大する傾向が明瞭に現れている。また、図 15 (b) は、硫化水素 (1) - エタン (2) 系では $Y_2 < 0$ であることから、この系が最低共沸混合物を形成すること、さらに、アルカンの炭素数が 5 に近いときには、 $Y_1 = Y_2 = 0.4$ が成り立つので、非対称系として扱えることも示している。天然ガスの主成分の一つであるプロパンについては、2 成分系パラメータ A と B を決定するための定温データが見当たらない。図 15 (b) は、同族列関係を表す代表線を利用することによってデータが存在しない硫化水素 (1) - アルカン (2) 系に対しても Y_1 と Y_2 、ひいては、 γ_1^∞ と γ_2^∞ の値を推算できることを示している。さらに、同族列関係を利用すれば、データ点数が限られていて信頼性が低い、2 成分系に対する相平衡関係を精度良く推算することもできる。硫化水素は猛毒物質であるから、測定データは限られているので、天然ガスの処理プロセスに対する設計などにおいて、硫化水素を含む相平衡データの不在であることは解決の難しい課題であった。このような場合に同族列を利用する相平衡推算が本発明によって可能になることの意義は極めて大

きい。

[0148] [原子団グループ寄与法を用いる気液平衡の推算]

U N I F A C法など、従来の原子団グループ寄与法は現存するすべての相平衡データを用いてグループ対パラメータを決定して、この値を恒常値として用いるので推算精度が著しく低い特徴がある。一方、本発明に基づく原子団グループ寄与法は、必要とする原子団を含む2成分系を限定して選びだし、目的の温度あるいは圧力においてX対Y₁関係およびX対Y₂関係から無限希釈活量係数の対数値を決定して、無次元無限希釈部分モル過剰自由エネルギー、すなわち $\ln \gamma_i^\infty$ に対するグループ寄与分を決定する。従って、推算精度が高い特長がある。1-プロパノール(1)+水(2)系の気液平衡を原子団グループ寄与法によって推算する場合を例にとって説明する。

(a) 原子団グループの決定：メチル基(CH₃)とメチレン基(CH₂)は同一としてMeで表わし、1-プロパノール(1)+水(2)系がMe、OH、H₂Oの3つの原子団からなるとする。

(b) 原子団を含む基準2成分系の選択：Me、OH、H₂Oを含む2成分系としてメタノール(1)+水(2)系とエタノール(1)+水(2)系を選ぶ。

(c) 気液平衡を求めようとする温度あるいは圧力において基準2成分系に対するY₁とY₂の値を求める。例えば、メタノール(1)+水(2)系では式(34)からY₁を求め、式(35)からY₂を求める。これらの値から $\ln \gamma_1^\infty$ と $\ln \gamma_2^\infty$ の値をそれぞれの基準2成分系に対して求める。

(d) $\ln \gamma_1^\infty$ と $\ln \gamma_2^\infty$ に対するグループ寄与を定式化する。すなわち、メタノールはMeとOHから成り、エタノールはMeが2個とOHから成るので、

メタノール(MeOH)について

[0149] [数61]

$$(\ln \gamma_1^\infty)_{\text{MeOH}} = \ln \gamma_{\text{Me}/\text{H}_2\text{O}}^\infty + \ln \gamma_{\text{OH}/\text{H}_2\text{O}}^\infty$$

エタノール(EtOH)について

[0150] [数62]

$$(\ln \gamma_1^\infty)_{\text{EtOH}} = 2 \ln \gamma_{\text{Me}/\text{H}_2\text{O}}^\infty + \ln \gamma_{\text{OH}/\text{H}_2\text{O}}^\infty$$

ただし、 $(\ln \gamma_1^\infty)_{\text{MeOH}}$ はメタノール（１）＋水（２）系の $\ln \gamma_1^\infty$ を表し、 $(\ln \gamma_1^\infty)_{\text{EtOH}}$ はエタノール（１）＋水（２）系の $\ln \gamma_1^\infty$ を表す。さらに、 $\ln \gamma_{i/\text{H}_2\text{O}}^\infty$ は原子団 i に対する水中の無限希釈活量係数の対数値を表し、無限希釈活量係数の対数値は原子団による加成性が成り立つと考える。この２つの式から２つの原子団に対する寄与分 $\ln \gamma_{\text{Me}/\text{H}_2\text{O}}^\infty$ と $\ln \gamma_{\text{OH}/\text{H}_2\text{O}}^\infty$ が決定できる。 $\ln \gamma_2^\infty$ についても同様に表わす。すなわち、メタノール（ MeOH ）について

[0151] [数63]

$$(\ln \gamma_2^\infty)_{\text{MeOH}} = \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}/\text{Me}}^\infty + \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}}^\infty$$

エタノール（ EtOH ）について

[0152] [数64]

$$(\ln \gamma_2^\infty)_{\text{EtOH}} = 2 \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}/\text{Me}}^\infty + \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}}^\infty$$

ただし、 $(\ln \gamma_2^\infty)_{\text{MeOH}}$ はメタノール（１）＋水（２）系の $\ln \gamma_2^\infty$ を表し、 $(\ln \gamma_2^\infty)_{\text{EtOH}}$ はエタノール（１）＋水（２）系の $\ln \gamma_2^\infty$ を表す。さらに、 $\ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}/i}^\infty$ は水に対する純粋な原子団 i 中の無限希釈活量係数の対数値を表す。

[0153] この２つの式から２つの原子団に対する寄与分 $\ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}/\text{Me}}^\infty$ と $\ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}}^\infty$ が決定できる。原子団に対する自由エネルギー寄与分が決定されたので１－プロパノール（１）＋水（２）系に対するMargules式の２成分系パラメータ A と B が決定できる。

[0154] [数65]

$$\begin{aligned} A &= \ln \gamma_1^\infty = 3 \ln \gamma_{\text{Me}/\text{H}_2\text{O}}^\infty + \ln \gamma_{\text{OH}/\text{H}_2\text{O}}^\infty \\ B &= \ln \gamma_2^\infty = 3 \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}/\text{Me}}^\infty + \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}}^\infty \end{aligned}$$

A と B の値から気液平衡関係を推算する方法は、例えば、図５（ a ）および（ b ）において説明した方法が利用できる。また、（ b ）の基準２成分系として更に多くのアルコール（１）＋水（２）２成分系を加えてグループ寄

与分を平均値として求めることもできる。

- [0155] 本発明に基づく相平衡推算法は、相平衡関係が不可欠な蒸留塔、吸収塔、抽出塔、晶析装置などの装置設計と操作設計に利用することができる。これらの利用においては、前記したように、相平衡計算のためのソフトウェアに組み入れて利用することができる。また、これらの利用においては、個別装置の大きさの決定のみならず、複数の装置を組み合わせる分離プロセスの設計と制御も含まれる。実施例 1 には段接触形式蒸留塔の平衡段の数を決定する設計計算の例を、本発明を利用した場合と測定データに頼る従来の方法を利用する場合について比較した。

実施例 1

- [0156] (マッケーブ・シーレ法による蒸留塔の平衡段計算)

101.3 kPaにおいて、50モル%のメタノール(1)－水(2)混合液を沸点の液として段塔に供給し、塔頂から95%濃縮液を得て、塔底から5%缶出液を得る場合を考える。還流比を3とする。101.3 kPaにおけるメタノール(1)－水(2)系の気液平衡を本発明から決定すると、 $x-y$ 関係は図16の実線で与えられる。この $x-y$ 関係は、図5(b)に描いた2本の代表線から決定される。その具体的な計算方法は以下のようである。まず、101.3 kPaにおけるメタノールと水の沸点を計算し、平均の沸点を求める。この平均の沸点における X を式(22)から計算する。つぎに、 X の値から Y_1 を式(34)より求め、 Y_2 の値を式(35)から求める。続いて、 γ_1^∞ を(24)式から、 γ_2^∞ を式(25)から計算し、 A と B を式(6)と(7)からそれぞれ求める。続いて、式(8)を満たす温度を沸点計算により定める。こうして沸点が定まったら蒸気圧が計算できるので x_1 に対する y_1 の値を式(9)より求める。このようにして $x-y$ 関係は計算される。上記の設計条件に対する平衡段の数をマッケーブ・シーレ法を用いて解く。濃縮部操作線と回収部操作線を引き、操作線と平衡線の間でメタノールモル分率が0.95から0.05まで階段作図をすると丁度5段になる。従って、蒸留窯における平衡段の分を差し引いて、平衡段は4段必要になる。

原料供給段は上から3段目に当たる。

比較例 1

- [0157] 101.3 kPaにおける気液平衡データは多数報告されているが、非特許文献1のPart 1、43ページに掲載されているデータを用いると、 x - y 関係は図16の点線で与えられる。これを用いて同様に階段作図を行うと5.6段となる。すなわち、10%以上の違いが現れる。さらに、原料供給段は上から4段目となって正しい値（3段目）とは大きく異なり、このようなデータに基づく装置設計は危険である。

実施例 2

- [0158] [原子団グループ寄与法の応用]

UNIFAC法やASOG法などの既存のグループ寄与法は測定データから誤差を除かずにグループパラメータを決定するのに対して、本発明における原子団グループ寄与法は無限希釈活量係数の高精度相関法を用いて測定誤差を除くので適用精度が著しく高くなる特長がある。その適用にあたっては、測定誤差を除いて高精度相関したデータをUNIFAC法やASOG法などの従来法と同じ方法によって解析してグループパラメータを決定することもできる。また、無次元無限希釈部分モル過剰自由エネルギー、 $\ln \gamma_1^\infty$ と $\ln \gamma_2^\infty$ 、に対する原子団グループの寄与を決定する方法を用いることもできる。以下に、アルカノール（1）+水（2）系を例にとり、原子団グループ寄与法の応用例を示す。

- [0159] メタノールからヘキサノールのうちの一つのアルカノールを第一成分とし、水を第二成分とする n -アルカノール（1）+水（2）2成分系に対する気液平衡測定値をMargules式によって相関することによりMargulesの2成分系パラメータが決定され、非特許文献1に与えられている。まず、これらを用いて本発明の高精度相関を行い、 X 対 Y_1 関係と X 対 Y_2 関係の相関式を決定する。ただし、2-ヘキサノール（1）+水（2）系についてはデータセットが一組しか見出されないので、 (X, Y_1) と原点を結んだ直線で X 対 Y_1 関係を近似する。 X 対 Y_2 関係についても同様に近似する

。これらの相関式から40℃におけるMargulesのパラメータAとB（すなわち、無次元無限希釈部分モル過剰自由エネルギー、 $\ln \gamma_1^\infty$ と $\ln \gamma_2^\infty$ ）の値を計算して表3に示す。また、図24には40℃におけるn-アルカノール（1）+水（2）系に対するアルカノールの炭素数 N_{c1} とAの値の関係を示す。さらに、図25には40℃におけるn-アルカノール（1）+水（2）系に対するアルカノールの炭素数 N_{c1} とBの値の関係を示す。図24において、メタノールの点からエタノールの点を通して1-プロパノールまで延長すると $(N_{c1}, A) = (3, 2.381)$ を得る。この値は、表3に示したn-プロパノールの値（ $A = 2.281$ ）に近い。同様に、n-プロパノールのBとして $B = 1.37$ を得るので表3にある $(N_{c1}, B) = (3, 1.234)$ に近い。従って、線形加和則を原子団グループ寄与法に有効に利用できることがわかる。

[0160] 一方、図24と図25の(●)は、n-アルカノール（1）+水（2）系に対する線形性は $N_{c1} \leq 3$ までしか成り立たないことを示す。図24と図25には2-アルカノールに対するAとBの値も(×)印によって示した。図24と図25はn-アルカノールと2-アルカノールに対するAとBの値は異なることを示している。従来のグループ寄与法では分子内におけるグループの結合位置の違いは認識できないが、本発明を用いると結合位置の違いが認識できることを図24と図25は示している。

[0161] また、図24と図25には1, 2-プロパンジオール（1）+水（2）系に対するAとBの値を(▼)印で示し、エタノールアミン（1）+水（2）系に対する値を(▲)印で示した。いずれも、n-アルカノール（1）+水（2）系に対する値と大きく違っていることを図24と図25は示している。

[0162] 従来のグループ寄与法では、ジオールなら-OH基の寄与を2倍することによってその寄与を組み入れる。従来法に従って1, 2-プロパンジオール（1）+水（2）系に対するAの値を求めてみる。まず、図24においてエタノールの点からメタノールの点に向かって直線を引き、Y軸の切片（ $A =$

-0.22) を求める。この値は $N_{C1}=0$ における A の値、すなわち、 $\ln \gamma_{OH/H_2O}^\infty$ を表し、水中における OH グループの寄与を表わす。その値が 0 に近いので OH 基と水は性質が似ていることを反映している。 $1, 2$ -プロパンジオールに対する A の値は n -プロパノールの $-H$ グループが $-OH$ グループに置き換わったと考えて、 $A = 2.281 + (-0.22) = 2.061$ となる。

[0163] しかし、現実の値は表 3 にあるように、 $A = 0.096$ であり、 OH 基が 2 つ隣接した炭素に結合すると親水性が強まって $\ln \gamma_1^\infty$ の値は 0 に近くなることを示す。 $-OH$ 基を $-NH_2$ 基に代えると表 3 のエタノールアミンの値 ($A = -0.891$) が示すように、このグループによる協同効果は一層強まる。この協同効果は水とは異なる溶媒を用いるとその強さが変わるので、従来法のようにグループ間で溶媒や系によらず共通の協同効果を割り当てることは部分モル過剰自由エネルギー、すなわち、気液平衡関係の推算精度を著しく低下させる原因のひとつになっていることを図 24 と図 25 は示す。

[0164] 本発明における原子団グループ寄与法では、無次元無限希釈部分モル過剰自由エネルギー (A と B) の値は高精度相関線から決定して測定誤差が除かれていて信頼できることを特長とする。すなわち、 $1, 2$ -ジオール (1) + 水 (2) 系に対する A の値は、 $1, 2$ -プロパンジオール (1) + 水 (2) 系の値がわかっているので、 n -アルカノールに対する A と N_{C1} の関係 (すなわち、実線で表された折れ線の関係) を $1, 2$ -プロパンジオールまで下方に平行移動して A の N_{C1} 依存性を決定する。この操作により、ジオールがもつ協同効果を正しく組み入れることができる。アルカノールアミン (1) + 水 (2) 系についても同様に n -アルカノールに対する A と N_{C1} の関係をエタノールアミンまで下方に平行移動して A と N_{C1} の関係を決定する。 B と N_{C1} の関係についても同様に n -アルカノールに対する関係を平行移動することによって協同効果を組み入れることができる。 n -アルカノールに対する気液平衡測定値は水以外の溶媒についても豊富に報告されているので、それぞれ A および B と N_{C1} の関係を容易に決定できる。従って、現存するすべ

ての気液平衡測定値を用いてグループの寄与を大がかりに決定する既存法に比べ、本原子団グループ寄与法は個別かつ容易にグループの寄与を決定できる特長がある。原子団グループ寄与法の利用者は、2成分系と温度あるいは圧力を指定して図24と図25にある実線の関係、すなわち、当該のグループをアルカンの末端に含む同族列に対してAおよびBとアルカンの炭素数 N_{C_1} の関係を作成する。次に、協同効果を含む2成分系に対するAおよびBと N_{C_1} の関係（基準関係）を測定値から決定する。最後に、既に決定したAとBの炭素数依存性を基準値まで平行移動して当該の2成分系に対するAとBの値を決定する。図24と図25が示すように、2-アルカノール（1）+水（2）系については豊富に測定値が見いだされるので、平行移動せずに測定値を用いるのが望ましい。また、データが欠損する炭素数においては内挿法や外挿法が利用できる。

[0165] [原子団グループ寄与法の簡便な応用]

原子団グループ寄与法を簡便に応用することもできる。図24と図25にその一例を示す。無次元無限希釈部分モル過剰自由エネルギー（AおよびB）と炭素数 N_{C_1} の関係を破線が示す直線によって近似することができる。このとき、データの豊富な点を利用して直線近似できる。図24と図25に示したn-アルカノール（1）+水（2）系ではメタノールとエタノールに対する2点から直線（破線）が決定されている。さらに、協同効果を期待される1, 2-ジオールやアルカノールアミンに対する関係は、図24と図25において点線で示されるように、破線を平行移動して当該成分に対する点を含む直線で近似することができる。さらに、簡便な方法では直線近似の傾きとして平均値を用いたり、傾きを0と近似したりすることもできる。

[0166]

[表3]

40℃における n-アルカノール(1)+水(2)系、2-アルカノール(1)+水(2)系、1,2-プロパンジオール(1)+水(2)系、エタノールアミン(1)+水(2)系に対する炭素数 N_{c1} と本発明による高精度相関から求めた A と B の値

炭素数	n-アルカノール		データセット数		2-アルカノール		データセット数
N_{c1}	A	B			A	B	
1	0.649	0.412	60		0.649	0.412	60
2	1.515	0.891	104		1.515	0.891	104
3	2.281	1.234	31		2.129	1.085	42
4	3.454	1.038	25		3.066	0.641	13
5					3.043	1.42	3
6	3.13	1.936	6		3.204	1.656	1
	1,2-プロパンジオール				エタノールアミン		
	A	B			A	B	
3	0.096	-0.246	13		-0.891	-0.907	5

請求の範囲

[請求項1] 2成分系相平衡測定データを用いて臨界点到達率 X と無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を算出し、
得られた臨界点到達率 X と無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を相関して、 $X-Y_1$ 相関と $X-Y_2$ 相関から各々無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータ A 、 B を算出し、
算出された無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータ A と B の値を用いて、新たな2成分系相平衡データを推算することを特徴とする、2成分系相平衡データの相関、推算方法。

[請求項2] 請求項1の2成分系相平衡データの相関、推算方法において、
臨界点到達率 X が式(22)：

[数1]

$$X = \frac{p_{1s} + p_{2s}}{P_{c1} + p_{2s}} \quad (22)$$

(式中、 P_{c1} は、2成分系における軽質成分の臨界圧力を表し、 p_{1s} 、 p_{2s} は、それぞれ、温度 T における成分1と成分2の蒸気圧を表す。)

により算出され、

無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 が式(24)；

[数2]

$$Y_1 = \frac{\gamma_1^\infty p_{1s} - p_{2s}}{P_{c1} - p_{2s}} \quad (24)$$

及び式(25)：

[数3]

$$Y_2 = \frac{p_{1s} - \gamma_2^\infty p_{2s}}{P_{c1} - p_{2s}} \quad (25)$$

(式中、 γ_i^∞ は、液相における成分 i に対する無限希釈活量係数を表す。 P_{c1} 、 p_{1s} 、 p_{2s} は上記式(22)で定義したものと同義である。)

により算出される

ことを特徴とする2成分系相平衡データの相関、推算方法。

[請求項3] 請求項1に記載の2成分系相平衡データの相関、推算方法において

、

下記式(29)により X と Y_1 及び Y_2 の相関データの熱力学健全性を評価し、熱力学的に健全なデータのみを用いて X と Y_1 及び Y_2 の相関を行う

ことを特徴とする2成分系相平衡データの相関、推算方法。

[数4]

$$H = \left| \frac{\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{cal}}}{\beta_{\text{cal}}} \right| \quad (29)$$

(式中、 β_{exp} は、実測値から F と A 及び B を決定し、 $F / |B - A|$ により計算される β の値であり、 β_{cal} は、実測値を相関して得た a と b の値を用いて下記式(14)の右辺から計算される β の値である。)

[数5]

$$\beta = \frac{F}{|B - A|} = aP^b \quad (14)$$

(式中、 A 、 B は2成分パラメータであり、 F は $A = B$ が成り立つ1パラメータMargules式からの隔たりを表わし、 P は圧力あるいは平均蒸気圧であり、 a と b は2成分系に固有な定数である。)

[請求項4] 成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法において、

既存の2成分系相平衡データを記録するステップと、

請求項 1 記載の 2 成分系相平衡データの相関、推算方法を行うステップと、

算出された新たな 2 成分系相平衡データを用いて成分の分離、精製装置の設計又は制御手段に入力し、成分の分離、精製装置の設計又は制御を行うステップを含むことを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法。

[請求項 5] 請求項 4 に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法において、臨界点到達率 X が式 (22) :

[数 6]

$$X = \frac{p_{1s} + p_{2s}}{P_{c1} + p_{2s}} \quad (22)$$

(式中、 P_{c1} は、2 成分系における軽質成分の臨界圧を表し、 p_{1s} 、 p_{2s} は、それぞれ、温度 T における成分 1 と成分 2 の蒸気圧を表す。)

により算出され、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 が式 (24) ;

[数 7]

$$Y_1 = \frac{\gamma_1^\infty p_{1s} - p_{2s}}{P_{c1} - p_{2s}} \quad (24)$$

及び式 (25) :

[数 8]

$$Y_2 = \frac{p_{1s} - \gamma_2^\infty p_{2s}}{P_{c1} - p_{2s}} \quad (25)$$

(式中、 γ_i^∞ は、液相における成分 i に対する無限希釈活量係数を表す。 P_{c1} 、 p_{1s} 、 p_{2s} は上記式 (22) で定義したものと同義である。)

により算出されることを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は

制御を行う方法。

[請求項6] 請求項4に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法において、

下記式(29)により X と Y_1 及び Y_2 の相関データの熱力学健全性を評価し、熱力学的に健全なデータのみを用いて X と Y_1 及び Y_2 の相関を行うことを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法。

[数9]

$$H = \left| \frac{\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{cal}}}{\beta_{\text{cal}}} \right| \quad (29)$$

(式中、 β_{exp} は、実測値から F と A 及び B を決定し、 $F / |B - A|$ により計算される β の値であり、 β_{cal} は、実測値を相関して得た a と b の値を用いて下記式(14)の右辺から計算される β の値である。)

[数10]

$$\beta = \frac{F}{|B - A|} = aP^b \quad (14)$$

(式中、 A 、 B は2成分パラメータであり、 F は $A = B$ が成り立つ1パラメータMargules式からの隔たりを表わし、 P は圧力あるいは平均蒸気圧であり、 a と b は2成分系に固有な定数である。)

[請求項7] 請求項4に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法において、上記無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は上記2成分系パラメータ A 、 B が同族列の複数の系のデータであり、この同族列の複数の系のデータから、同族列の他の系の無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータ A 、 B を推算することを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法。

[請求項8] 請求項4に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法において、算出された無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータA、Bから原子団の無限希釈活量係数又は2成分系パラメータを算出し、算出された原子団の無限希釈活量係数又は2成分系パラメータから新たな2成分系相平衡データを推算することを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法。

[請求項9] 演算処理装置及びデータ記憶部を具備するコンピュータあるいはネットワークに接続された該コンピュータを、請求項4に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御を行う方法を実行するよう機能させるプログラムであって、

 既存の2成分系相平衡データをデータ記憶部に記憶させ、

 データ記憶部から演算処理装置に上記2成分系相平衡データを出力すると共にあらかじめデータ記憶部に記憶させておいた所定の演算式を出力して、該演算処理装置により該2成分系相平衡データを該演算式に代入することにより臨界点到達率X、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を算出し、得られた臨界点到達率X、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を相関して、X- Y_1 相関とX- Y_2 相関から各々無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータA、Bを算出し、

 さらに上記無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は上記2成分系パラメータA、Bを処理して新たな2成分相平衡データを推算し、

 上記の新たな2成分相平衡データから装置設計情報又は装置制御情報を算出する、

 各ステップを行うように上記コンピュータを機能させることを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御プログラム。

[請求項10] 成分の分離、精製装置の設計又は制御装置において、

 コンピュータへの情報入力手段により入力された、既存の2成分系相平衡データを受け付ける相平衡情報記録手段、

 相平衡情報記録手段から出力された2成分系相平衡データに基づい

て臨界点到達率 X 、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を算出し、得られた臨界点到達率 X 、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 を相関して、 $X-Y_1$ 相関と $X-Y_2$ 相関から各々無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータ A 、 B を算出する相平衡相関手段、

相平衡相関手段から出力された無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータ A 、 B の入力により新たな2成分相平衡データを推算する相平衡推算手段、

相平衡推算手段から出力された新たな2成分相平衡データが入力され、装置設計情報又は装置制御情報が算出される装置設計、制御情報算出手段、及び

装置設計、制御情報算出手段により算出された情報により、装置の設計又は制御を行う装置の設計又は制御手段を含むことを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御装置。

[請求項11] 請求項10に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御装置において、臨界点到達率 X が式(22)：

[数11]

$$X = \frac{p_{1s} + p_{2s}}{P_{c1} + p_{2s}} \quad (22)$$

(式中、 P_{c1} は、2成分系における軽質成分の臨界圧力を表し、 p_{1s} 、 p_{2s} は、それぞれ、温度 T における成分1と成分2の蒸気圧を表す。)

により算出され、無限希釈圧力勾配 Y_1 及び Y_2 が式(24)；

[数12]

$$Y_1 = \frac{\gamma_1^\infty p_{1s} - p_{2s}}{P_{c1} - p_{2s}} \quad (24)$$

及び式(25)：

[数13]

$$Y_2 = \frac{p_{1s} - \gamma_2^\infty p_{2s}}{P_{c1} - p_{2s}} \quad (25)$$

(式中、 γ_i^∞ は、液相における成分 i に対する無限希釈活量係数を表す。 P_{c1} 、 p_{1s} 、 p_{2s} は上記式(22)で定義したものと同義である。)

により算出されることを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御装置。

[請求項12]

請求項10に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御装置において、下記式(29)により X と Y_1 及び Y_2 の相関データの熱力学健全性を評価し、熱力学的に健全なデータのみを用いて X と Y_1 及び Y_2 の相関を行うことを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御装置。

[数14]

$$H = \left| \frac{\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{cal}}}{\beta_{\text{cal}}} \right| \quad (29)$$

(式中、 β_{exp} は、実測値から F と A 及び B を決定し、 $F / |B - A|$ により計算される β の値であり、 β_{cal} は、実測値を相関して得た a と b の値を用いて下記式(14)の右辺から計算される β の値である。)

[数15]

$$\beta = \frac{F}{|B - A|} = aP^b \quad (14)$$

(式中、 A 、 B は2成分パラメータであり、 F は $A = B$ が成り立つ1パラメータMargules式からの隔たりを表わし、 P は圧力ある

いは平均蒸気圧であり、 a と b は2成分系に固有な定数である。)

[請求項13] 請求項10に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御装置において、前記相平衡関連手段により算出される無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータ A 、 B が同族列の複数の系のデータであり、この同族列の複数の系のデータから、同族列の他の系の無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータ A 、 B を推算することを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御装置。

[請求項14] 請求項10に記載の成分の分離、精製装置の設計又は制御装置において、前記相平衡関連手段において、算出された無限希釈活量係数 γ_1^∞ 、 γ_2^∞ 又は2成分系パラメータ A 、 B から原子団の無限希釈活量係数又は2成分系パラメータを算出し、算出された原子団の無限希釈活量係数又は2成分系パラメータが相平衡推算手段に入力されることを特徴とする成分の分離、精製装置の設計又は制御装置。