

反応をともなう系の相平衡



住友化学株式会社
工業化技術研究所
鈴田 哲也

Modeling of Phase Equilibria in Reactive Mixtures

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Industrial Technology & Research Laboratory
Tetsuya SUZUTA

Most chemical processes contain at least two of the three phases of solid, liquid and gas. Therefore it is essential to fully understand phase equilibria for the logical design of processes and apparatus. The basic theory of phase equilibrium has already been established, but there are some exceptions which are not compliant with the theory. Many of those are influenced by chemical reactions within a certain phase or between different phases, so consideration of the reaction is necessary for precise reproduction of such unusual behavior. In this paper, some models for phase equilibria in reactive mixtures and several examples of their application in industrial plants are presented.

はじめに^{1),2)}

物質の三態として固相、液相、気相があるが、相平衡とはこれらのうち2つ以上の相間での物質、熱の往来がバランスし、各相が安定に存在している状態のことで、その温度、圧力、成分組成の相平衡関係は化学プロセスにおいて重要な物性のひとつである。相平衡についてはDECHEMA（独・化学技術バイオテクノロジー協会）のDEETHERM³⁾やNIST（米・国立標準技術研究所）のChemistry WebBook⁴⁾などのデータベースに多くの実測データが集積され公開されている。また、実測データをもとに広い温度、圧力、組成範囲での相平衡関係を表現できるモデルが数多く開発され、これらを使ったコンピュータシミュレーションがプロセスの設計や解析に活用されている。

本稿では相平衡関係の表現に一般的に用いられる状態方程式や活量係数式といった物理モデルでその挙動を表現できない、反応をともなう系に対しそれを考慮してモデリングすることにより、実際の相平衡を精度良く再現できる事例を紹介する。

反応をともなう相平衡のモデリング

1. 相平衡の中の化学反応

化学反応では物質がそれ自身、あるいは他の物質と相互に原子、原子団の組み換えを行い、新たな物

質を生成するが、共有結合の切断/生成をともなうものや、イオン結合や水素結合の状態変化によるものなどがある。前者は反応進行のために活性化エネルギーを要し、反応速度が有限であるのに対し、後者は短時間内に化学平衡（正反応と逆反応が釣り合った状態）に達する。これらの反応はいずれも相平衡に影響するが、前者は反応の起きる相の組成の経時変化に連動して他相の組成も変化する。一方後者では反応が短時間内に平衡に達し、各相の組成が一定となる。次項では相平衡の基本モデル（‘物理モデル’）を簡単に紹介したのち、化学平衡をともなう場合のモデリングについて述べる。

2. 相平衡の基礎式⁵⁾

標準的な物理化学の教科書に述べられているように、気体における理想性とは分子間力が全く存在しないことを意味する（分子は大きさを持たないものとする）。一方溶液における理想性とは、例えばA分子、B分子の2成分系を考えると、AとBの大きさが同じであり、A同士、B同士、AとBとの間の分子間力が全て同一であることである。この場合溶液中のA分子が気相に行く傾向（気相中のAの分圧で示される）は溶液中のAのモル分率 x_A に比例し、特に比例定数とその温度における純物質Aの蒸気圧 p_A° に等しい時、Raoultの法則に従うという。全組成範囲でRaoultの法則が成り立つ溶液を理想溶液と定義する。（ $^\circ$ は純物質を意味する。）

$$p_A = p_A^\circ x_A \quad (1)$$

理想気体では分圧は全圧 p と気相モル分率 y_A との積になるので、気相が理想気体、液相が理想溶液の系の気液平衡関係は次式で表わされる。

$$p y_A = p_A^\circ x_A \quad (2)$$

すなわち、理想気体、理想溶液のいわゆる理想系の気液平衡関係を計算するには、各成分の純物質蒸気圧（温度のみの関数）が必要となる。

実在気体には分子間相互作用が働き（分子も大きさを持っている）、実在溶液では分子の大きさや分子間力は一様ではないため、理想系からの補正が必要になり、気相にフガシティ係数 ϕ 、液相に活量係数 γ を導入し理想系からの偏奇を表現する。一般の多成分系での i 成分について気液平衡関係の基礎式を書き下すと次式のようになる。

$$\phi_i p y_i = \gamma_i p_i^\circ x_i \quad (3)$$

実在系ではフガシティ係数ならびに活量係数を温度、圧力、組成の関数として把握することが気液平衡計算に加わって来る。

ここまで理想系から天下り的に気液平衡関係の基礎式を導いたが、式(3)の左辺は気相のフガシティ、右辺は液相のフガシティを表わしている。相平衡の条件は標準的な物理化学の教科書に述べられている通り、各相の温度 T 、圧力 p が等しく、各成分の化学ポテンシャルが各相間で等しいことで与えられる。フガシティ f と化学ポテンシャル μ との関係は式(4)であり、フガシティが等しいことと化学ポテンシャルが等しいことは等価であることが分かる。

$$[d\mu_i = RT d \ln f_i]_T \quad (4)$$

低圧条件では多くの場合気相フガシティ係数は1とみなすことができる（その例外が本稿の主題であり後述する）。高圧条件では式(3)の代わりに気液両相に適用可能な状態方程式を用いて両相のフガシティを熱力学関係式(5)に従って計算することで気液平衡関係を求めることになるが、ここでは詳細を割愛する。

中圧程度までであれば気相フガシティ係数は式(5)の熱力学関係式と、第2ビリアル係数までで打ち切ったビリアル状態方程式(6)から計算できる。

$$RT \ln \phi_i = \int_V^\infty \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right\} dV - RT \ln Z_{\text{mix}} \quad (5)$$

$$Z_{\text{mix}} = 1 + \frac{B_{\text{mix}}}{RT} p \quad (6)$$

ここで Z_{mix} 、 B_{mix} はそれぞれ混合物の圧縮因子、第2ビリアル係数である。

活量係数のモデリングは低圧相平衡における主要課題となる。分子間相互作用を考慮する‘物理モデル’では、2成分系の定数（2成分系気液平衡関係を相関して求める活量係数式中のパラメータ）を使用して多成分系への拡張、すなわち2成分系データから多成分系気液平衡関係の推算が可能なモデルが使用される。2液相に分離する系の液々平衡にも適用可能な活量係数モデルにNRTL式⁶⁾があり、プロセスシミュレータに内蔵されよく利用されている。

3. 反応をともなう系の相平衡^{7),8)}

(1) 基礎式

含まれる成分が液相で強く会合あるいは解離する系や、気相会合がある系は物理モデルのみで気液平衡関係を精度良く表現することが難しい。このような系では‘化学反応’による新たな‘化学種’を考慮して取り扱うことにより、実際の相平衡関係を合理的に説明できることが多い。物理モデルに対し、このような新たな化学種の生成を考慮するモデルを‘化学モデル’と呼ぶ。

ここでもA分子、B分子の2成分系で考える。系内には i 個のA、 j 個のBからなる会合分子 $A_i B_j$ ($i, j = 0, 1, 2, \dots$)が存在するとする。溶液中のA及びBの全モル数を n_A 、 n_B 、会合している分子のモル数を $n_{A_i B_j}$ とすれば、物質収支式は

$$n_A = \sum_i \sum_j i n_{A_i B_j} \quad (7)$$

$$n_B = \sum_i \sum_j j n_{A_i B_j} \quad (8)$$

である。会合分子の化学ポテンシャルを $\mu_{A_i B_j}$ とし、系中で会合が起こらないとしてA、B分子が単分子のみで存在する場合の化学ポテンシャルを μ_{A1} 、 μ_{B1} とする。単分子と会合分子の間に次の平衡が成り立っているとすると、化学ポテンシャルの釣り合いは式(9)のように表わされる。

$$i A_1 + j B_1 \rightleftharpoons A_i B_j$$

$$i \mu_{A1} + j \mu_{B1} = \mu_{A_i B_j} \quad (9)$$

このときの溶液全体のGibbsエネルギー変化 δG を式(7)、(8)、(9)を用いて求めると

$$\delta G = \sum_i \sum_j \mu_{A_i B_j} \delta n_{A_i B_j} \quad (10)$$

$$= \mu_{A1} \sum_i \sum_j i \delta n_{A_i B_j} + \mu_{B1} \sum_i \sum_j j \delta n_{A_i B_j}$$

$$= \mu_{A1} \delta n_A + \mu_{B1} \delta n_B \quad (11)$$

が得られ、一方、巨視的に見た溶液の化学ポテンシャルを用いるとGibbsエネルギー変化は

$$\delta G = \mu_A \delta n_A + \mu_B \delta n_B \quad (12)$$

となる。式(11)および(12)から

$$\mu_A = \mu_{A1} \quad (13)$$

$$\mu_B = \mu_{B1} \quad (14)$$

という会合様式に関係しない極めて重要な定理が得られる。なお、この関係は解離に関しても成立する。また、自己会合するA分子のみからなる系についても成立する。

式(13)、(14)の意味するところは、会合分子種{A_i}、{B_j}、{A_kB_l}からなる多成分混合物のGibbsエネルギーを計算し、その中のモノマーA₁の化学ポテンシャルを取り出せば、巨視的な成分Aの化学ポテンシャルが求められることである。これは液相活量係数や気相フガシティ係数を求めることができるということに帰着する。活量係数を用いると、

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \gamma_A x_A \quad (15)$$

であるから、式(13)~(15)より

$$\ln \gamma_A = \frac{\mu_{A1} - \mu_A^\circ}{RT} - \ln x_A \quad (16)$$

となる (成分Bについても同様にして得られる)。

(2) 理想会合溶液^{9),10)}

化学モデルで最も簡便なものは、液相の非理想性は化学平衡によってのみ現れ、会合分子種は理想溶液として振る舞うという‘理想会合溶液理論’である。同じ会合分子種が多数発生する系では、強引すぎる仮定でもないと考えられる。

仮想的な基準状態を用いて成分A_iの化学ポテンシャルを記すと次式のようになる。

$$\mu_{A_i} = \mu_{A_i}^* + RT \ln x_{A_i} \quad (17)$$

$$x_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{\sum_j n_{A_i B_j}} \quad (18)$$

モノマーA₁に式(17)を適用すると

$$\mu_{A1} = \mu_{A1}^* + RT \ln x_{A1} \quad (19)$$

となり、式(16)~(19)から

$$\ln \gamma_A = \frac{\mu_{A1}^* - \mu_A^\circ}{RT} + \ln \frac{x_{A1}}{x_A} \quad (20)$$

が得られる。純成分Aのみが存在する時のモノマーA₁のモル分率をx_{A1}[○]とすると、x_A→1の時、γ_A→1であるから、式(20)より

$$\ln x_{A1}^\circ = \frac{-(\mu_{A1}^* - \mu_A^\circ)}{RT} \quad (21)$$

となる。式(20)、(21)より

$$\gamma_A = \frac{x_{A1}}{x_{A1}^\circ x_A} \quad (22)$$

が得られる。式(22)が理想会合溶液論の基礎式である(成分Bについても同様にして得られる)。したがって実際の会合様式と化学平衡からx_{A1}[○]、x_{A1}、x_{B1}[○]、x_{B1}を求める問題に帰着する。

一例としてAとBに以下の平衡関係があるものとする。



x_{A1}[○] = x_{B1}[○] = 0であり、モル分率基準の化学平衡定数をKと与えて整理すると次の関係式が得られる¹¹⁾。

$$\gamma_A = \frac{kx_A - 2 + 2\sqrt{1 - kx_A x_B}}{kx_A^2} \quad \gamma_B = \frac{kx_B - 2 + 2\sqrt{1 - kx_A x_B}}{kx_B^2} \quad (23)$$

$$k = \frac{4K}{K+1} \quad (24)$$

このように化学平衡定数から気液平衡関係が表現できることになる。

反応をともなう相平衡の実例

本章では実際のプロセスにおける化学平衡を考慮した相平衡モデリングの例を紹介する。

1. 気相での多量体形成¹²⁾

気相において無触媒で起きる平衡反応が相平衡に影響する例として、Fig. 1のような低級カルボン酸やフッ化水素の水素結合による多量化があげられる。

Table 1¹³⁾に示すように炭素数3くらいまでの低級カルボン酸は気相で二量体を形成しやすく、この化学平衡を考慮しないと気液平衡関係や気相エンタルピーを正しく計算することが難しい。この系を取り扱う手法としては、理想会合理論による‘Chemical Approach’¹⁴⁾、および液相側を物理モデルで取り扱い、気相会合を式(6)の第2ピリアル係数に反映させて扱う

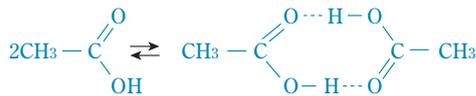


Fig. 1 Example of dimerization due to hydrogen bond (acetic acid)

Table 1 Dimerization ratio of various substances in vapor phase (100°C)

Substance	Ratio of dimer
formic acid	0.63
acetic acid	0.88
propionic acid	0.64
buthylic acid	0.51
acrylic acid	0.60
acetone	0.15 – 0.22
methanol	0.11 – 0.19
ethanol	0.09 – 0.13
acetaldehyde	0.09 – 0.14
water	0.01 – 0.04

Table 2 Approach to vapor-liquid equilibrium with association in vapor phase

phase	“Chemical” Approach	“Physical” Approach
Vapor	Ideal Mixture of Associated Molecules	Using 2nd Virial Coeff. Correction in Equation of State
Liquid		Local Composition

[Models in Physical Approach]

Vapor Phase: Equation of State^{15),16)}

Liquid Phase: Activity Coefficient Model⁶⁾

‘Physical Approach’^{15),16)}が提唱されている。両者の概要をTable 2¹⁷⁾に示す。なお複数の低級カルボン酸を含む系では、同種分子間ならびに異種分子間の会合の両方を考慮する必要がある。

Fig. 2、Fig. 3はそれぞれギ酸+酢酸系、酢酸+プロピオン酸系の1気圧下での気液平衡実測データに対し、会合を考慮して相関した場合と考慮せずに相関した場合の結果を比較したものである。この相関では気相会合をPhysical Approachにより考慮しているが、Chemical Approachによってもほぼ同じ結果が得られる。一方、気相会合を考慮せず液相の物理項の非理想性のみを考慮した場合は実測値との乖離がみられ、気相会合を表現するモデルの導入が実際の現象を再現する上で重要であることがわかる。

2. 液相での水素結合に起因する反応

液相は気相と比べて密度が大きく、特に水素結合による分子間相互作用が現れる場合がある。物理モ

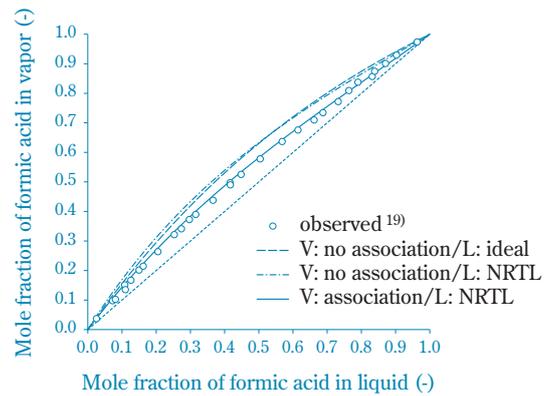


Fig. 2 VLE of formic acid + acetic acid (1atm)
VLE: Vapor-Liquid Equilibrium
Created using data from cited reference 19).

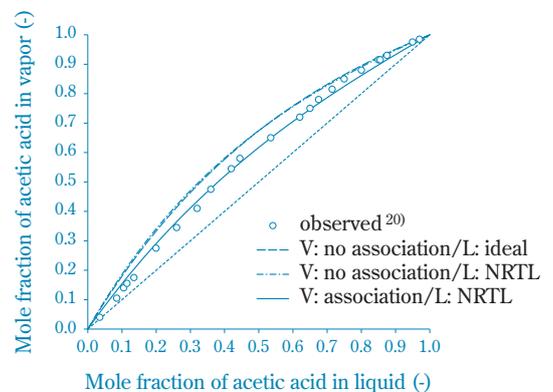


Fig. 3 VLE of acetic acid + propionic acid (1atm)
Created using data from cited reference 20).

デルでは相関できない系では、1で述べた気相での反応以外に液相で、より強い結合の生成や高次の反応が起きていることがある。そのような例として、ここではトリエチルアミン+酢酸系、ホルムアルデヒド+メタノール+水系の気液平衡とその表現モデルを取り上げる。

(1) トリエチルアミン+酢酸系

この系の1気圧下での定圧気液平衡はFig. 4に示すようにトリエチルアミンの液相モル分率0.25付近で沸点が極大(162°C)となり、さらにトリエチルアミンを増すと、純物質の標準沸点である89°Cに向かって急激に低下する^{21),22)}。この挙動からは液相内でトリエチルアミン1分子に対し酢酸3分子が配位していることが想像される。そこで理想会合溶液理論に基づき、以下の仮定をおく。

- ① 液相ではトリエチルアミン分子と酢酸分子が1:3の割合で結びついた付加体が存在し、各モノマーとの間に以下のような化学平衡が存在し、平衡定数は式(25)で定義される。



$$K = \frac{\eta_3}{\eta_1 \eta_2^3} \quad (25)$$

K : 化学平衡定数 (モル分率基準)

η_i : 成分*i*の液相中での真のモル分率

1: トリエチルアミン 2: 酢酸 3: 付加体

② 液相は各モノマーおよび付加体の3成分系理想溶液である。

③ 付加体の蒸気圧は小さく無視できる。

気液平衡関係を計算した結果をFig. 4に併せて示す。平衡定数を 10^5 程度まで大きくすると組成を実測値に近づけることができた。一方、この系については分光分析により液相で局所的に1:1の付加物に更に酢酸の二量体が配位した複雑な構造が認められること²³⁾や、気液平衡測定においてトリエチルアミンのみかけモル分率が0.6を超えると高濃度のトリエチルアミン相が付加体リッチ層から遊離し液々相分離が起きること²⁴⁾がわかっている。このように液相内で実際に起きる現象は最初においた仮定より複雑であるが、簡単な化学平衡を考慮することにより実測データの傾向をかなり良く表現できる点は興味深い。

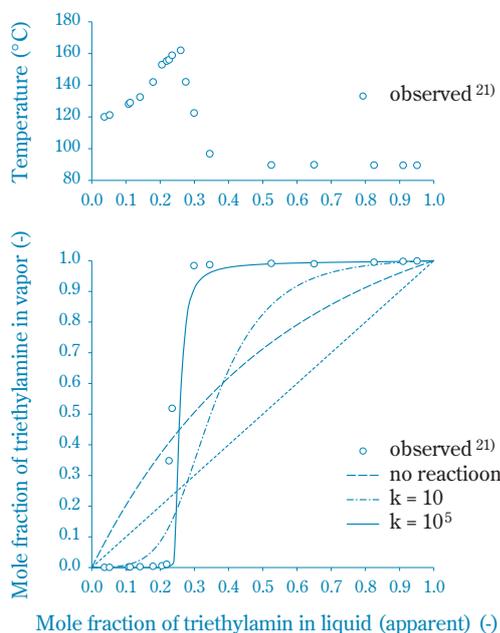


Fig. 4 VLE of triethylamine + acetic acid (1atm)
Created using data from cited reference 21).

(2) ホルムアルデヒド+メタノール+水系

これら3成分の混合物はメタノールの空気酸化によるホルムアルデヒド製造プロセスの反応生成物などに現れ、蒸留すると塔頂からメタノール、塔底から

Table 3 Chemical equilibrium in liquid phase of formaldehyde + methanol + water system
Created using data from cited reference 28)–30).

Condensation of methylene glycol in water	
①	$CH_2O + H_2O \rightleftharpoons CH_2(OH)_2$ $\ln K = -308.51 + 20774.24/T + 43.1 \ln T$
②	$2CH_2(OH)_2 \rightleftharpoons HO(CH_2O)_2H + H_2O$ $\ln K = 151.92 - 8666.6/T - 21.5 \ln T$
③	$HO(CH_2O)_2H + CH_2(OH)_2 \rightleftharpoons HO(CH_2O)_3H + H_2O$ $\ln K = 152.41 - 8523.3/T - 21.7 \ln T$
④	$HO(CH_2O)_3H + CH_2(OH)_2 \rightleftharpoons HO(CH_2O)_4H + H_2O$ $\ln K = 152.37 - 8502.6/T - 21.7 \ln T$
⑤	$HO(CH_2O)_4H + CH_2(OH)_2 \rightleftharpoons HO(CH_2O)_5H + H_2O$ $\ln K = 152.37 - 8491.2/T - 21.7 \ln T$
Condensation of hemi-formal in water	
①	$CH_4O + CH_2O \rightleftharpoons CH_3OCH_2OH$ $\ln K = 95.63 - 892.7/T - 14.89 \ln T$
②	$2CH_3OCH_2OH \rightleftharpoons CH_3O(CH_2O)_2H + CH_3OH$ $\ln K = -2.097 - 49.2/T$
③	$CH_3O(CH_2O)_2H + CH_3OCH_2OH \rightleftharpoons CH_3O(CH_2O)_3H + CH_3OH$ $\ln K = -1.635 - 53.0/T$
④	$CH_3O(CH_2O)_3H + CH_3OCH_2OH \rightleftharpoons CH_3O(CH_2O)_4H + CH_3OH$ $\ln K = -1.682 - 53.0/T$
⑤	$CH_3O(CH_2O)_4H + CH_3OCH_2OH \rightleftharpoons CH_3O(CH_2O)_5H + CH_3OH$ $\ln K = -1.709 - 53.0/T$

ホルムアルデヒド+水が得られる²⁵⁾。ホルムアルデヒドは標準沸点 -19°C の揮発性物質であることから、この蒸留ではホルムアルデヒドとメタノールあるいは水との間で反応が起きていることが推察される。既往の研究により、この系では液相でTable 3に示したホルムアルデヒド水和物の脱水縮合、およびホルムアルデヒド+メタノール付加体の脱メタノール縮合が可逆的に起きていることが知られている²⁶⁾。

Maurerは液相内でTable 3に示した化学平衡を考慮して、ホルムアルデヒド+水系、ホルムアルデヒド+メタノール系の気液平衡データの相関を試みた²⁷⁾。Maurerの文献を参考にしたFig. 5のモデルにより、そ

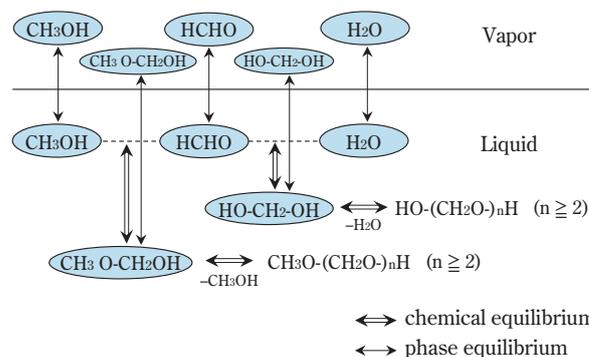


Fig. 5 Scheme of VLE for HCHO + CH₃OH + H₂O system

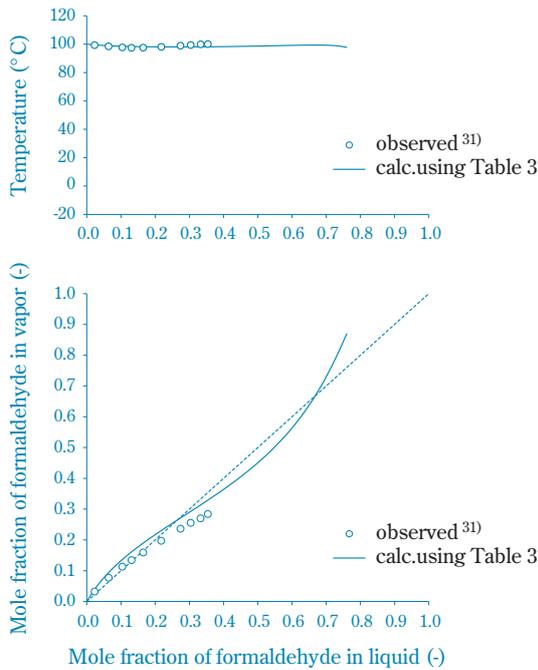


Fig. 6 VLE of formaldehyde + water (1atm)
Created using data from cited reference 31).

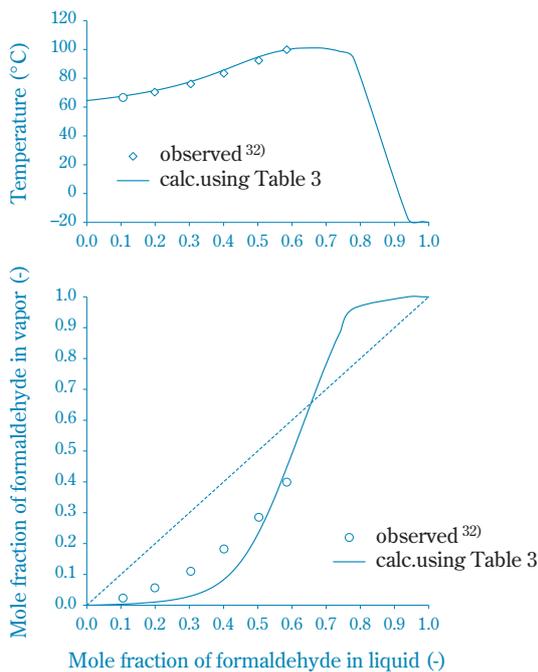


Fig. 7 VLE of formaldehyde + methanol (1atm)
Created using data from cited reference 32).

それぞれの系の1気圧下での定圧気液平衡データを相関した結果をFig. 6、Fig. 7に示す。いずれの系でも実測値を良好に再現できている。また、このモデルをプロセスシミュレータに組み込み、これら3成分の分離を実際におこなっている蒸留塔に対応する計算を行った結果、プラント挙動を良好に再現できた。

3. 液相での解離反応^{33),34)}

液相で速やかに起こる反応の代表例として、強電解質の水中のイオンへの解離が挙げられる。HClは純物質としては標準沸点 -85°C の揮発性成分だが、 25°C の水 $1,000\text{cm}^3$ に溶解熱で温度が上昇しないよう冷却しながら分散させると、大気圧下で約 20mol 溶解する³⁵⁾。これはFig. 8のようにHClが水中で H_3O^+ と Cl^- に解離し、液中でHCl分子として存在する割合が小さいためである。 H_2O についても約35%の分子が H^+ と結合して H_3O^+ となるのに加え、Fig. 8では表せていないが、分子内で正に帯電している水素を介して Cl^- にも引き寄せられるため、気相と自由に往来できる分子の割合が減少する。

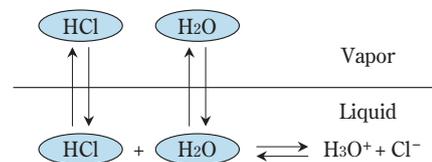


Fig. 8 Regime of VLE for HCl + H₂O system

Aspen Plus^{® 36)}などの代表的なプロセスシミュレータは分子間に加え、分子-イオン対間、異種イオン対間の相互作用を表現するパラメータが含まれたモデル^{37),38)}を備えており、注意深く使用すれば、主要な電解質の解離が相平衡に与える影響を精度よく再現できる。HCl + H₂O系の定圧気液平衡をFig. 9 (a)、(b)に示す³⁹⁾。この系にはHCl濃度が液相（イオンに解離した分を含む）と気相で等しくなる共沸点が存在し、一定圧力下ではその組成で温度が最大となる。

HCl濃度が更に大きくなると液中で未解離のHCl分子が増加し、沸点は急激に低下する。また共沸点でのHCl濃度は圧力により変化し、低圧ほど大きくなる。これを利用してHClとH₂Oを高度に分離することができる⁴⁰⁾。たとえばHCl 10mol%とH₂O 90mol%からなる塩酸をFig. 10のように10kPaに減圧された塔で蒸留すると、塔頂からH₂Oが留出し塔底からはこの圧力での共沸組成（HCl 12mol%）に近い組成の液が得られる。次に塔底液を300kPaに加圧した塔に供給すると、塔頂からHClが濃縮されたガスが放散し塔底はこの圧力での共沸組成（HCl 9mol%）になる。塔頂のガスを常温付近まで冷却するとほぼ100%のHClガスとなり、その際凝縮した液は塔にリサイクルできる。更に塔底液を前の減圧塔に原料と併せて供給すると、全体として供給液中のHCl全量がH₂Oと分離され加圧塔から得られる。このように1本の塔では完全に分離できないHClとH₂Oを、圧力に差をつけた2本の塔を用いてほぼ完全に分離することができる⁴¹⁾⁻⁴³⁾。

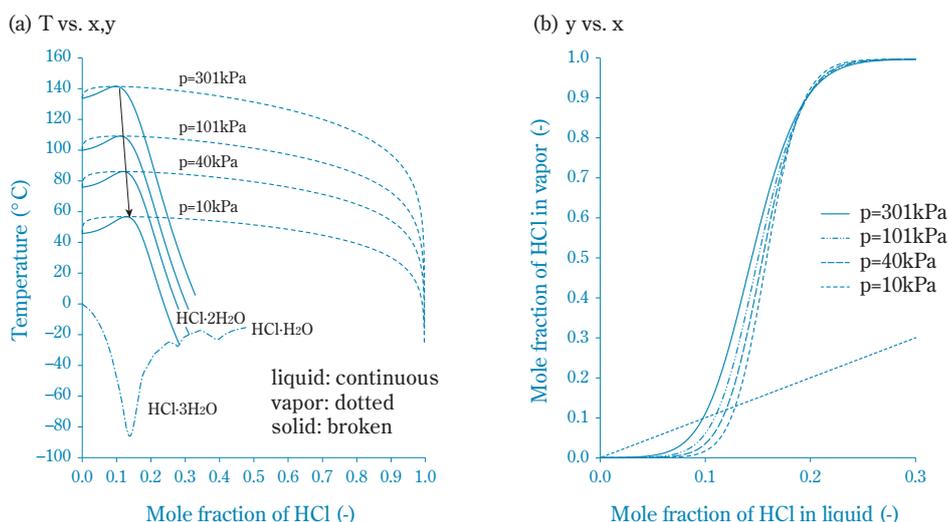


Fig. 9 Isobaric VLE of HCl + H₂O system
Created using data from cited reference 39).

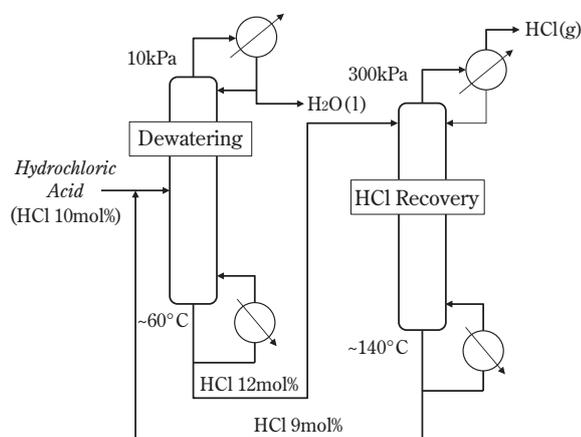


Fig. 10 HCl-H₂O separation with two columns under different pressure

4. 異相間での反応

ここまで気相、液相のいずれかの相内において起こる反応が相平衡に与える影響について述べたが、異相間で起きる反応が相平衡を支配するケースもあり、以下はその例である。

大気圧下で水中に塩素ガスを通気しながら液を10°C以下に冷却すると、ある時点で淡黄色の結晶が析出する⁴⁴⁾。これは塩素の6水和物で気相中の塩素および水と化学平衡関係にあり、それらの分圧の積である次式の右辺が平衡定数 K_p を上回ると析出が生じる。

$$K_p = p_{\text{Cl}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}^6 \quad (26)$$

K_p は温度のみの関数であり文献データ⁴⁰⁾およびわれわれの実験によれば、分圧の単位に[atm]を用いた場合、温度依存性(単位[K])は次式で表わされる⁴⁵⁾。

$$\ln K_p = 118.56 - 41065/T \quad (27)$$

Fig. 11に温度と水和物の解離圧(= $p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$)の関係を示す。食塩電解槽の陽極のように液中にイオンが存在するとH₂Oがこれらに引き寄せられて気相中の分圧が低下する。解離平衡は水の分圧に強く依存するため、このような液中では水和物が生成しにくい。一方、ガス配管内などで温度が低下すると気相から直接結晶が析出し、閉塞等のトラブルにつながる可能性があるので注意が必要である。

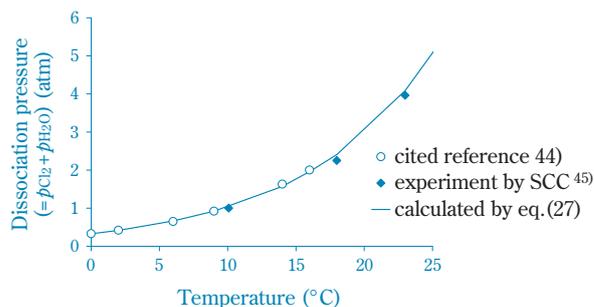


Fig. 11 Dissociation of pressure of $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Created using data from cited reference 44), 45).

おわりに

特異な相平衡関係には反応が関与していることが多い。特に気液平衡において組成に対し定圧下で沸点の極大値、あるいは定温下で蒸気圧の極小値があらわれる系では液相での反応の関与が疑われ、液相に存在する真の化学種を拾い出し、これらの存在比率を

決める化学平衡を妥当に与えると実際の挙動を再現できる可能性がある。一方、化学平衡の存在は、分析による把握もサンプリングの際に状態が変化しやすいため、確認は必ずしも容易ではない。そこで自由エネルギーを用いて化学平衡を推定する方法も有効と考えられる⁴⁶⁾。DECHEMAやNISTの熱力学データベース^{2),3)}には固体を含む多くの物質の標準生成自由エネルギー ΔG_f° の情報も蓄積されており、これらを利用して平衡計算や状態図作成を行うシミュレータも開発されている。また、学術分野では量子化学計算を利用した平衡推算や人工知能を利用した反応パスや生成物の推定などの試みが行われている⁴⁷⁾。これらの情報や新しい手法も活用して重要な相平衡に影響する反応の存在を確実に把握し、的確に対処することにより、より信頼性の高いプロセスを確立することが望まれる。

引用文献

- 岩井 芳夫, 化学工学, **77**(7), 460 (2013).
- 吉岡 甲子郎, “相律と状態図”, 共立出版 (1984).
- Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Deutsch, “DETHERM –numerical database”, <http://dechema.de/en/detherm.html> (参照2018/4/10).
- National Institute of Standards and Technology, “NIST Chemistry WebBook”, <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (参照2018/4/10).
- R. C. Reid *et al.*, “The Properties of Gases and Liquids” 3rd Edition, McGraw-Hill (1977).
- H. Renon and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **14**(1), 135 (1968).
- A. E. Mother, *Fluid Phase Equilibria*, **30**, 83 (1986).
- I. Prigogine and R. Defay, 妹尾学 訳, “化学熱力学”, みすず書房 (1966).
- J. M. Prausnitz, “Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria”, Prentice-Hall (1969).
- 片山 俊, 化学工学, **40**(3), 154 (1976).
- H. G. Harris and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **8**, 180 (1969).
- U. Westhaus *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, **158–160**, 429 (1999).
- K. A. Baev, “Specific Intermolecular Interactions of Organic Compounds”, Springer (2012).
- C. Vawdrey *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, **222–223**(15), 239 (2004).
- K. H. Nothnagel, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **12**(1), 25 (1973).
- J. G. Hayden and J. P. O’Connell, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**(3), 209 (1975).
- 熊谷 善夫, “平成5年度 化学工学会関西支部セミナー「シミュレーション技術の現状と将来」予稿集” (1993), p.30.
- S. Kobuchi *et al.*, *J. Chem. Eng. Japan*, **46**(2), 100 (2013).
- H. Fu *et al.*, *Chem. Eng. (China)*, **1**(58), 62 (1987).
- A. Tamir *et al.*, *J. Chem. Eng. Sci.*, **30**, 335 (1975).
- J. Hollo *et al.*, *Periodica Polytech. Chem. Eng.*, **4**, 173 (1960).
- H. S. van Klooster *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **49**(2), 67 (1945).
- N. S. Nhlapo *et al.*, *Thermochimica Acta*, **546**(20), 113 (2012).
- F. Kohler *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **76**(19), 2764 (1972).
- J. F. Walker, “Formaldehyde”, 3rd Edition, Robert Krieger Publishing Co., New York (1975).
- 井本 稔 ほか, “ホルムアルデヒド—その化学と応用—”, 朝倉書店 (1965).
- G. Maurer, *AIChE J.*, **32**(6), 932 (1986).
- M. W. Hall *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1277 (1949).
- L. V. Kogan *et al.*, *Zhur. Prikl. Khim.*, **52**, 2149 (1979).
- L. V. Kogan and S. K. Ogorodnikov, *J. App. Chem. USSR.*, **53**, 98 (1980).
- V. M. Olevskii *et al.*, *Tr. Gos. NIPI Azot. Prom.*, **4**, 36 (1954).
- Y. M. Blazhin *et al.*, *J. Appl. Chem. USSR*, **49**(1), 167 (1976).
- G. Charlot and B. Tremillon, “Chemical reactions in solvents and melts”, Elsevier Science (1969).
- 玉虫 伶太, “活量とは何か”, 共立出版 (1983).
- 日本化学会編, “化学便覧 基礎編” 改訂5版, 丸善 (2004).
- Aspen Technology Inc., “Aspen Physical Property System”, (2010).
- K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **77**, 268 (1973).
- C. C. Chen *et al.*, *AIChE J.*, **25**(5), 820 (1979).
- 日本ソーダ工業会編, “ソーダハンドブック1998”, 日本ソーダ工業会 (1998).
- 岩永 清司 ほか, 住友化学, **2004-I**, 4 (2004).
- 信越化学(株), JP S50-31218 B2 (1975).
- 住友化学(株), JP 3606051 B2 (2004).
- 住友化学(株), JP 4182608 B2 (2008).
- 柴田 雄二, “無機化学全書Ⅲ ハロゲン”, 丸善 (1958).
- 住友化学(株), JP 4119138 B2 (2008).
- 村上 幸夫, 熱測定, **32**(3), 118 (2005).
- R. Turton *et al.*, “Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Process” 3rd edition, Prentice Hall (2009).



鈴木 哲也
Tetsuya SUZUTA

住友化学株式会社
工業化技術研究所
統括研究員