

状態方程式によるエチレン + ポリエチレン系の 気液平衡計算

小淵茂寿 (地域共同研究開発センター)
福地賢治 (宇部工業高等専門学校物質工学科)
荒井康彦 (九州大学大学院工学研究科化学システム工学専攻)

Calculation of Vapor-Liquid Equilibria for the Ethylene + Polyethylene System Using an Equation of State

Shigetoshi KOBUCHI (Collaborative Research Center)
Kenji FUKUCHI (Dept. of Chemical and Biological Engineering, Ube National College of Technology)
Yasuhiko ARAI (Dept. of Chemical Systems and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University)

An equation of state proposed by Schotte was used to calculate vapor-liquid equilibria for ethylene + polyethylene (PE) system. The logarithmic distribution function was adopted to describe the molecular weight distribution of polyethylene and vapor-liquid calculations were made at 403.15K for three number-average molecular weights \bar{M}_n , 2.16×10^4 , 2.36×10^4 and 2.78×10^4 . The calculated results show fairly good agreement with the experimental data shown in the literature. The difference among \bar{M}_n of feed PE gives no significant change in vapor-liquid equilibria and \bar{M}_n distributed in vapor phase though \bar{M}_n distributed in liquid phase depends on \bar{M}_n of feed PE.

Key Words: Vapor-Liquid Equilibrium, Equation of State, Polymer, Solvent, Ethylene, Polyethylene

1. はじめに

ポリマー製造プロセスにおいて、脱揮装置などの分離装置の合理的な設計には、ポリマーを含む系の気液平衡データが重要となる。しかしながら、ポリマー系の気液平衡データの蓄積は、低分子系のデータに比べて十分ではなく、そのため相平衡データの相関あるいは推算法が必要とされている。

ところで、ポリマーは分子量分布を持つ場合がほとんどであり、相平衡計算においてはこの分子量分布を考慮する必要がある。また、低密度ポリエチレンなどは高圧法で製造されており、かなりの高圧に及ぶ。このような高圧下では、ポリマーの揮発を考慮する必要がある。

Schotte¹⁾は、状態方程式を用いてポリマーの揮発を考慮し、エチレン + ポリエチレン系の高圧気液平衡の計算を試みている。また、岩井ら²⁾は Schotte の提案した状態方程式を用いて、ポリマーを 33 の成分からなる混合物として扱い、エチレン + ポリエチレン系の気液平衡計算を圧力 500 ~ 1600atm の範囲で行い良好な結果を得ている。

そこでさらに、ポリマーの平均分子量の変化が気液平衡関係に与える影響についての検討が必要とされる。

本研究では、低分子 + ポリマー系の気液平衡を良く表現する Schotte の状態方程式を用いて、エチレン + ポリエチレン系の高圧気液平衡計算を行い、平均分子量の変化が気液平衡関係に与える影響について検討した。

2. 状態方程式によるポリマー系の気液平衡計算

2.1 相平衡条件

気液系における相平衡の熱力学的条件は、温度、圧力一定で両相における各成分のフガシチーが等しいことである。

$$f_i^L = f_i^V \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1)$$

ここで、 f はフガシチーを表す。下添字 i は成分を意味し、上添字の L は液相、 V は気相を表す。したがって、多成分混合物中の成分 i のフガシチーを与える適当な式があれば、平衡関係は計算により求めることができる。本研究では、フガシチーを Schotte の状態方程式より求める。

2.2 Schotte¹⁾ の状態方程式

本研究で用いた Schotte の純物質に対する状態

方程式は、次式で与えられる。

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{RT^*}{p^*Mv^*} \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}^{1/3}}\right) + \frac{1}{\tilde{v}^{1/3}-1} - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}} \quad (2)$$

ここで、 R は気体定数、 M は分子量である。また、還元圧力 \tilde{p} 、体積 \tilde{v} ならびに温度 \tilde{T} は、次式で与えられる。

$$\tilde{p} = p/p^*, \quad \tilde{v} = v/v^*, \quad \tilde{T} = T/T^* \quad (3)$$

p 、 v 、 T は、それぞれ圧力、モル体積、温度を表し、 p^* 、 v^* ならびに T^* は圧力、モル体積、温度に対する特性パラメータである。溶媒とポリマーからなる混合物に対しては、状態方程式は次のように与えられる。

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{RT^*}{p^*} \left(\frac{y_1}{M_1 v_1^*} + \frac{y_2}{M_2 v_2^*} \right) \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}^{1/3}}\right) + \frac{1}{\tilde{v}^{1/3}-1} - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}} \quad (4)$$

ここで、 M_1 は溶媒の分子量、 M_2 はポリマーの数平均分子量であり、添字 1 と 2 はそれぞれ溶媒とポリマーを表す。また、 y_1 と y_2 は溶媒とポリマーのセグメント分率であり、次式で与えられる。

$$y_1 = \frac{w_1 v_1^*}{w_1 v_1^* + w_2 v_2^*}, \quad y_2 = 1 - y_1 \quad (5)$$

ここで、 w_i は成分 i の質量分率である。混合物に対する各パラメータの混合則は、次式で与えられる。

$$p^* = y_1^2 p_1^* + y_2^2 p_2^* + 2y_1 y_2 p_{12}^* \quad (6)$$

$$v^* = w_1 v_1^* + w_2 v_2^* \quad (7)$$

$$T^* = \frac{p^*}{\frac{y_1 p_1^*}{T_1^*} + \frac{y_2 p_2^*}{T_2^*}} \quad (8)$$

$$p_{12}^* = (1-d)(p_1^* p_2^*)^{1/2} \quad (9)$$

式(9)の d は相互作用パラメータを表す。溶媒に対する気相および液相のフガシチーは、混合物に対する状態方程式と熱力学関係式から次式で与えられる。

$$\ln \frac{f_1}{p} = -\frac{3}{\tilde{v}^{1/3}} + \frac{3C_1 p_1^*}{T_1^*} \ln \left(\frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3}-1} \right) + \frac{C_1}{T} \left(p\tilde{v} - \frac{p^*}{\tilde{v}} \right) - 1 + \ln y_1$$

$$+ \ln \frac{T}{C_1 p \tilde{v}} - \frac{2C_1 y_2}{T \tilde{v}} \left[y_1 p_1^* - y_2 p_2^* + (y_2 - y_1) p_{12}^* \right] + y_2 \left(1 - \frac{M_1 v_1^*}{M_2 v_2^*} \right) \quad (10)$$

$$C_1 = M_1 v_1^* / R \quad (11)$$

2.3 分子量分布

高温・高圧では、ポリマーの蒸発を考慮する必要がある。今、対数分子量分布³⁾を仮定すると、分子量が M_i であるポリマーに対して

$$W_i = A M_i \exp(-y^2) (\Delta M_i) \quad (12)$$

ここで W_i は、分子量が $(M_i - 0.5\Delta M_i)$ と $(M_i + 0.5\Delta M_i)$ の間にあるポリマーの質量である。また、 A と y はそれぞれ次式で与えられる。

$$A = \frac{b W_2}{B \bar{M}_n^2 (p)^{1/2}} \quad (13)$$

$$y = \frac{1}{B} \ln \frac{M_i}{M_0} \quad (14)$$

$$b = \bar{M}_w / \bar{M}_n \quad (15)$$

$$B = (2 \ln b)^{1/2} \quad (16)$$

$$M_0 = \bar{M}_n / (b)^{3/2} \quad (17)$$

ここで、 \bar{M}_n と \bar{M}_w は、それぞれポリマーの数平均分子量と質量平均分子量であり、 W_2 はポリマーの全質量である。

分子量分布がある場合、 M_i の分子量を有するポリマーのおのおのに対して気液平衡を考える必要がある。分子量 M_i のポリマーに対する平衡式は、次式で与えられる。

$$\ln \frac{y_i^L}{y_i^V} = \frac{3}{\tilde{v}^L^{1/3}} - \frac{3}{\tilde{v}^V^{1/3}} + \frac{3C_i p_2^*}{T_2^*} \ln \left[\frac{\tilde{v}^V^{1/3} (\tilde{v}^L^{1/3} - 1)}{\tilde{v}^L^{1/3} (\tilde{v}^V^{1/3} - 1)} \right] + \frac{C_i}{T} \left[p (\tilde{v}^V - \tilde{v}^L) + \frac{p^L}{\tilde{v}^L} - \frac{p^V}{\tilde{v}^V} \right] + \ln \frac{\tilde{v}^L}{\tilde{v}^V} + \frac{2C_i}{T} \left[\frac{y_1^L}{\tilde{v}^L} \{ y_2^L p_2^* - y_1^L p_1^* \} + (y_1^L - y_2^L) p_{12}^* \right] - \frac{y_1^V}{\tilde{v}^V} \{ y_2^V p_2^* - y_1^V p_1^* \} + (y_1^V - y_2^V) p_{12}^* \left. \right\} + M_i v_2^* \left(\frac{y_1^L}{M_1 v_1^*} + \frac{y_2^L}{M_2 v_2^*} \right)$$

$$\left. - \frac{y_1^V}{M_1 v_1^*} - \frac{y_2^V}{M_2 v_2^*} \right) \quad (18)$$

$$C_i = M_i v_2^* / R \quad (19)$$

$$y_i^L = \frac{W_i^L v_2^*}{W_1^L v_1^* + W_2^L v_2^*} \quad (20)$$

$$y_i^V = \frac{W_i^V v_2^*}{W_1^V v_1^* + W_2^V v_2^*} \quad (21)$$

$$p^{L*} = (y_1^L)^2 p_1^* + (y_2^L)^2 p_2^* + 2 y_1^L y_2^L p_{12}^* \quad (22)$$

$$p^{V*} = (y_1^V)^2 p_1^* + (y_2^V)^2 p_2^* + 2 y_1^V y_2^V p_{12}^* \quad (23)$$

ここで、 W_i^V と W_i^L はそれぞれ気相と液相におけるポリマー成分*i*の質量を表す。また、気相ならびに液相におけるポリマー成分*i*の質量 w_i^V と w_i^L は、それぞれ次式で与えられる。

$$W_i^V = \frac{W_i}{1 + \left(\frac{y_i^L}{y_i^V} \right) \left(\frac{y_2^V}{y_2^L} \right) \left(\frac{W_2^L}{W_2^V} \right)} \quad (24)$$

$$W_i^L = W_i - W_i^V \quad (25)$$

さらに、ポリマーの気相と液相の全質量はそれぞれ次式より求められる。

$$W_2^V = \sum W_i^V \quad (26)$$

$$W_2^L = W_2 - W_2^V \quad (27)$$

気液両相のポリマーの平均分子量ならびに溶媒の質量分率は、それぞれ次式より求められる。

$$M_2^L = \frac{W_2^L}{\sum (W_i^L / M_i)} \quad (28)$$

$$M_2^V = \frac{W_2^V}{\sum (W_i^V / M_i)} \quad (29)$$

$$w_1^L = \frac{W_1^L}{W_1^L + W_2^L} \quad (30)$$

$$w_1^V = \frac{W_1^V}{W_1^V + W_2^V} \quad (31)$$

したがって、式(10)を気相と液相に適用し、式(1)の条件から得られる式と式(18)を連立して解けば気液平衡が計算できる。

2.4 パラメータの決定方法

2.4.1 溶媒の特性パラメータ p_1^* 、 v_1^*

および T_1^*

溶媒の特性パラメータ p_1^* 、 v_1^* および T_1^* は、 $p-v-T$ データを用いて、実測値を精度良く再現

するように式(2)の回帰解析により決定される。その際、同じ温度において気相ならびに液相の飽和密度の両方を良好に再現するように決定されなければならない。また、同じ温度での蒸気圧データが、次式から計算される蒸気圧 p^0 と一致するようにパラメータは決定されなければならない。

$$p^0 = \frac{T}{\tilde{v}^V - \tilde{v}^L} \left[\frac{3}{C_1} \left(\frac{1}{\tilde{v}^V^{1/3}} - \frac{1}{\tilde{v}^L^{1/3}} \right) + \frac{3 p_1^*}{T_1^*} \ln \left(\frac{\tilde{v}^V^{1/3} - 1}{v^{L/3} - 1} \right) - \left(\frac{p_1^*}{T_1^*} - \frac{1}{C_1} \right) \ln \frac{\tilde{v}^V}{\tilde{v}^L} - \frac{p_1^*}{T} \left(\frac{1}{\tilde{v}^L} - \frac{1}{\tilde{v}^V} \right) \right] \quad (32)$$

なお、特性パラメータの温度依存性を考慮する必要がある。

2.4.2 ポリマーの特性パラメータ p_2^* 、 v_2^* および T_2^*

ポリマーの特性パラメータ p_2^* 、 v_2^* および T_2^* も溶媒と同様に、 $p-v-T$ データを用いて、実測値を精度良く再現するように式(2)の回帰解析により決定される。しかしながら、ポリマーに対する $p-v-T$ データは一般に入手困難である。そこで、Schotte¹⁾ はポリマーの特性パラメータを決定するために次のような方法を提案している。式(2)を \tilde{v} について微分すると次式が得られる。

$$\frac{2p}{T} - \frac{R}{3Mv} \left(1 + \frac{1}{\tilde{v}^{1/3}} \right) - \frac{2g}{3} + \frac{g}{3(\tilde{v}^{1/3} - 1)} = \frac{g}{aT} \quad (33)$$

ここで、 $a = (1/v)(\partial v / \partial T)_p$ は熱膨張係数、 $g = (\partial p / \partial T)_v$ は熱圧力係数である。 g は、圧縮係数 $b = -(1/v)(\partial v / \partial p)_T$ と次の関係がある。

$$g = a/b \quad (34)$$

Schotte は、この圧縮係数 b を見積もる種々の方法について検討した結果、McGowan の原子寄与方法⁴⁾ が有用であると報告している。この方法によると圧縮係数 b は次式で与えられる。

$$b = \left(\frac{M'}{21P'r} \right)^6 \quad (35)$$

ここで、 M' はポリマーの繰返し単位の分子量、

r はポリマーの低圧での液体密度である。また、 p^* は繰り返し単位のパラコルであり、McGowanにより与えられた値を用いて計算される。

a と g の値を与え、式(33)を満たす \tilde{v} を試行錯誤法により求める。求めた \tilde{v} の値から、 v^* は式(3)を用いて決定される。また、 p^* および T^* は次式より決定される。

$$p^* = \tilde{v}^2 (gT - p) \quad (36)$$

$$T^* = \frac{\frac{\tilde{v} T}{\tilde{v}^{1/3} - 1}}{\tilde{p} \tilde{v}^2 - \frac{R \tilde{v} T}{M p^* v^*} \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}^{1/3}} \right) + 1} \quad (37)$$

2.4.3 相互作用パラメータ d

相互作用パラメータ d は、ポリマー中の溶媒の無限希釈濃度におけるヘンリー定数 H_1 と次の関係がある¹⁾。

$$d = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{p_2^*}{p_1^*} \right)^{1/2} + \frac{\tilde{v}_2 T}{2 C_1 (p_1^* p_2^*)^{1/2}} \left[\ln H_1 + \frac{3}{\tilde{v}_2^{1/3}} - \frac{3 C_1 p_1^*}{T_1^*} \ln \left(\frac{\tilde{v}_2^{1/3}}{\tilde{v}_2^{1/3} - 1} \right) - \ln \frac{RT}{M_1 v_2^* \tilde{v}_2} + \frac{M_1 v_1^*}{M_2 v_2^*} \right] \quad (38)$$

なお、ポリマー中の溶媒のヘンリー定数は、質量分率基準で次のように定義される。

$$H_1 = \lim_{w_1 \rightarrow 0} (p/w_1) \quad (39)$$

したがって、ヘンリー定数が実測値より与えられると、式(38)より相互作用パラメータ d が求められる。

3. 計算方法

前述した方法により決定された各パラメータを用いて、気液平衡の計算を行う手順は次のようになる。

- 1) はじめに、ポリマーの分子量分布を考慮するためポリマーを適切に分割し、分子量と質量を設定する。次に、温度、圧力ならびに特性パラメータを与える。
- 2) 気相の溶媒質量 w_1^V と液相のポリマー質量 w_2^L を与える。
- 3) 気相のポリマー質量 w_2^V を仮定し、両相にあるポリマーの質量の合計を求める。
- 4) 液相の溶媒質量 w_1^L を仮定し、式(5)~(9)を用いて $y_1^L, y_2^L, y_1^V, y_2^V, p^*, v^*, T^*$ の値を計

算し、式(4)を満たす \tilde{v} の値を各相について求める。

- 5) 式(10)を用いて、溶媒の気相ならびに液相のフガシチーを計算する。
- 6) 両相に対するフガシチーが等しくない場合は、 w_1^L の値を変更しステップ4にもどる。この操作をフガシチーが等しくなるまで繰り返す。
- 7) フガシチーが等しくなれば、このときの w_1^L の値を用いて、式(18)~(26)より w_2^V と式(28)、(29)より各相のポリマーの平均分子量を求める。
- 8) 式(26)より求めた w_2^V の値とステップ3で仮定した w_2^V の値が一致すれば、各相の質量分率を式(30)、(31)より計算し、必要項目を出力した後、次の圧力での計算に移行する。値が一致しない場合は、 w_2^V の値を変更しステップ3からの操作を一致するまで繰り返す。

以上のようにして、気液平衡関係を求めることができる。Fig.1 に計算のアルゴリズムを示す。

4. 計算結果

エチレン + ポリエチレン系の高圧気液平衡の計算を、温度 403.15K、圧力 50 ~ 160MPa の範囲で行った。計算に必要なパラメータは、前述した方法により決定された Schotte¹⁾ や岩井ら²⁾ の値を採用した。使用した特性パラメータの値を Table 1 に示した。なお、相互作用パラメータの値は、 $d = -0.00722$ を用いた。また、気相中のエチレンの質量を 1.0×10^{-2} kg、液相中のポリエチレンの質量を 1.0×10^{-3} kg に固定した。ポリエチレンについて代表的な値 $\bar{M}_n = 3.0 \times 10^4$ 、

$\bar{M}_n = 2.8 \times 10^5$ を仮定し、分子量が、 $1.00 \times 10^2 \sim 3.95 \times 10^5$ になるようにポリマーを分割し、エチレンと分割した各ポリエチレンの気液平衡計算を行った。分割数を変えることで平均分子量を変化させ、平均分子量の違いによる気液平衡関係について検討した。計算は、仕込みのポリエチレンの数平均分子量、 2.13×10^4 (18 分割に相当)、 2.36×10^4 (23 分割)、 2.78×10^4 (40 分割) の 3 通りに

Table 1 Parameters used to calculate vapor-liquid equilibria for ethylene-polyethylene system

Substance	p^* [MPa]	$v^* \times 10^3$ [m ³ · kg ⁻¹]	T^* [K]
ethylene	410.87	1.2475	2034
polyethylene	381.79	1.0022	6285

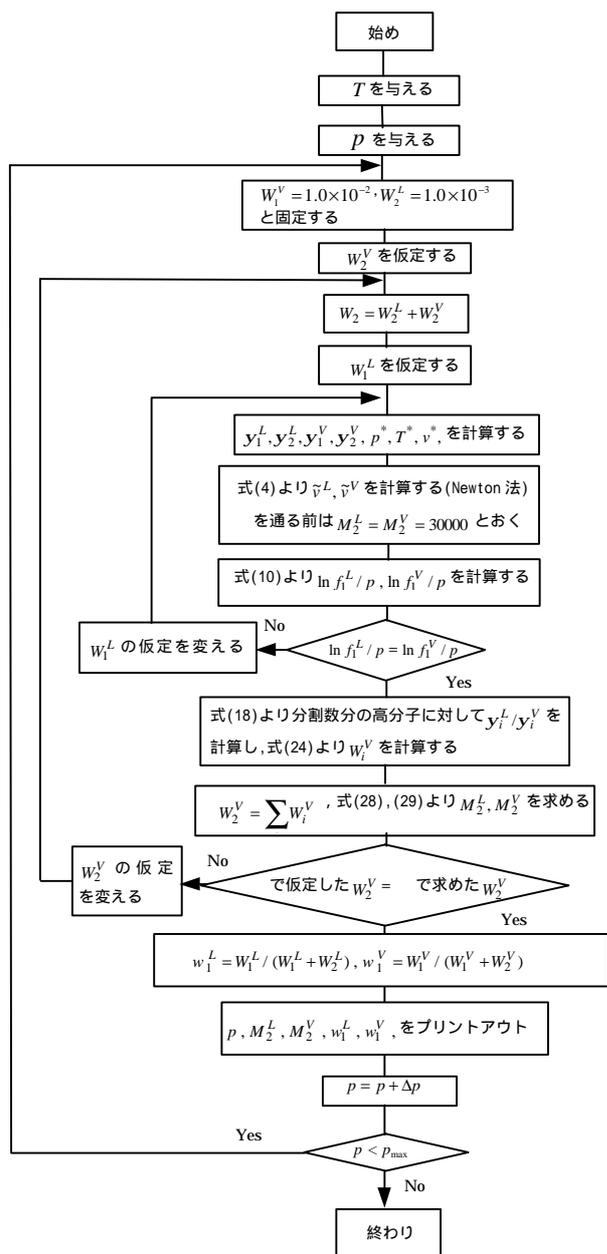


Fig.1 Calculation Algorithm

ついて行った。

Fig.2 に、ポリエチレンの数平均分子量を変化させた場合の気液平衡の計算結果を実測値¹⁾とともに示した。Fig.2 の は岩井ら²⁾の数平均分子量 2.61×10^4 (33 分割) における計算結果を表す。計算結果は、実測値を良好に相関していることがわかる。また、平均分子量の変化による計算結果の違いはほとんど見られず、岩井らの計算結果と同様な結果が得られた。

Fig.3 には、気液両相におけるポリエチレンの数平均分子量の計算結果を示した。印は、岩井らの結果²⁾を示す。仕込みの数平均分子量の違いにより、液相の平均分子量は変化するが、気相の平均分子量については、違いはほとんど見られないことがわかる。

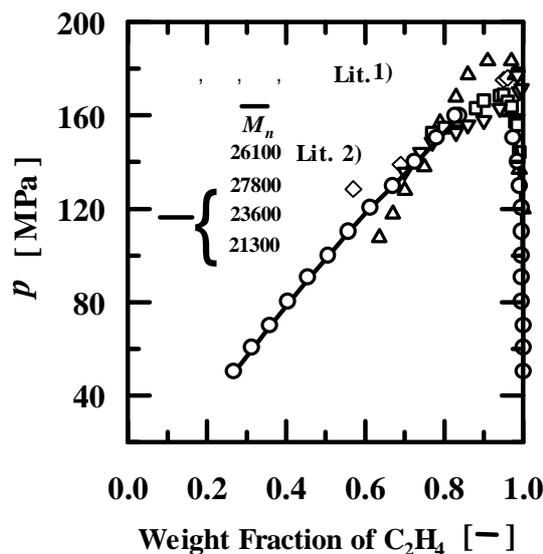


Fig. 2 Vapor-Liquid Equilibria of Ethylene + Polyethylene System at 403.15K

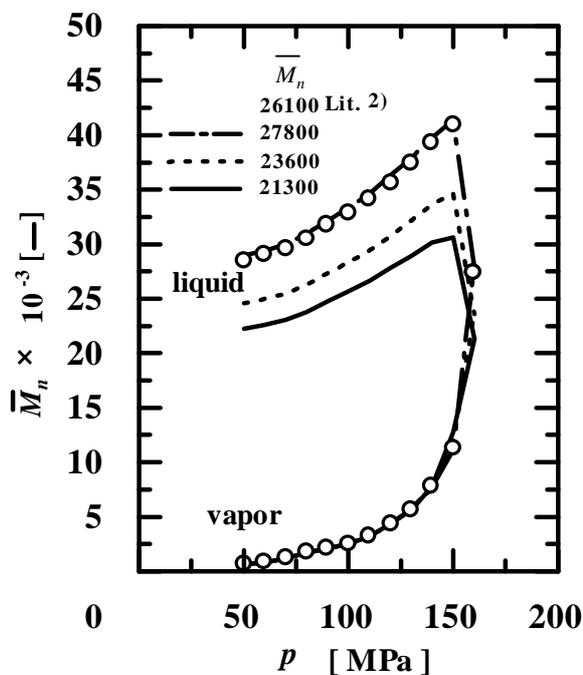


Fig. 3 Number-Average Molecular Weight of Polyethylene in Liquid and Vapor Phase at 403.15K

5 . まとめ

対数分子量分布を仮定して、エチレン+ポリエチレン系の高圧気液平衡計算を行った。ポリエチレンの平均分子量を変化させた場合の計算を行い、実測値と比較した。気液平衡の計算結果は、本計算の範囲内では平均分子量の違いによる影響をほとんど受けないことがわかった。また、仕込みの数平均分子量の違いにより、液相の平均分子量は変化するが、気相の数平均分子量はほとんど変わらないことがわかった。Schotte が提案した状態方

程式は、中・低圧でのポリマー、溶媒の気液平衡のみでなく、ポリマー蒸気を含む高圧気液相平衡計算に適用でき、極めて有用であると思われる。

なお、対数分子量分布を与える場合、分割した分子量 M_i に対して ΔM_i を実測の分子量分布をよく表すように与える必要があり、この ΔM_i の適切な設定方法が今後の課題である。

使用記号

C_1	: $M_1 v_1^* / R$	[K · Pa ⁻¹]
C_i	: $M_i v_2^* / R$	[K · Pa ⁻¹]
f_i	: fugacity of component i	[Pa]
M_1, M_2	: molecular weight of components 1 and 2	[-]
\bar{M}_n	: number-average molecular weight of polymer	[-]
\bar{M}_w	: weight-average molecular weight of polymer	[-]
p	: pressure	[Pa]
p^*	: characteristic pressure	[Pa]
\tilde{p}	: reduced pressure	[K]
p_{12}^*	: characteristic interaction pressure	[Pa]
R	: gas constant	[m ³ · Pa · mol ⁻¹ · K ⁻¹]
T	: absolute temperature	[K]
T^*	: characteristic temperature	[K]

\tilde{T}	: reduced temperature	[-]
v	: specific volume	[m ³ · kg ⁻¹]
v^*	: characteristic volume	[m ³ · kg ⁻¹]
\tilde{v}	: reduced volume	[-]
W_1, W_2	: mass of components 1 and 2	[kg]
W_i	: mass of polymer fraction i	[kg]
w_1, w_2	: mass fraction of components 1 and 2	[-]
d	: interaction parameter	
1	: ethylene(solvent)	
2	: polyethylene(polymer)	
L	: liquid	
V	: vapor	
~	: reduced property	
*	: characteristic parameter	

参考文献

- 1) W. Schotte, *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.*, **21**,289(1982).
- 2) Y. Iwai and Y. Arai, *Bunri Gijutsu*,**15**,123(1985).
- 3) R. Koningsveld, A.J.Staverman, *J.Polym.Sci.* Part A-2, **6**, 305(1968).
- 4) J.C. McGowan, *Polymer*,**8**, 57(1967).

(平成11年11月30日受理)