

# 指数型混合則を用いた正則溶液モデルによる 極性分子を含む混合物の気液平衡の相関

小渕茂寿 (循環環境工学科)

米澤節子 (九州大学大学院工学研究院化学工学部門)

福地賢治 (宇部高専物質工学科)

荒井康彦 (九州大学名誉教授)

## Correlation of Vapor–Liquid Equilibria of Mixtures Containing Polar Molecules by Regular Solution Model with Exponent–Type Mixing Rule

Shigetoshi KOBUCHI (Department of Sustainable Environmental Engineering)

Setsuko YONEZAWA (Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University)

Kenji FUKUCHI (Department of Chemical and Biological Engineering, Ube National College of Technology)

Yasuhiko ARAI (Professor Emeritus of Kyushu University)

An extended regular solution model, in which an exponent–type mixing rule is introduced to the interaction term and a composition–dependent interaction parameter between unlike molecules is adopted, has successfully been applied to correlate vapor–liquid equilibria (VLE) of mixtures containing polar molecules. It is found that the exponent parameter is effective to represent VLE of polar systems such as ethanol + hydrocarbon binary systems. However, it is noted that the activity coefficient equations derived from the regular solution model become inadequate in the infinite dilution condition according to the exponent parameter. The behavior of activity coefficients in the extremely dilute region is discussed.

**Key Words :** regular solution model, exponent–type mixing rule, vapor–liquid equilibrium, activity coefficient, infinite dilution condition

### 1. はじめに

気液平衡関係は、蒸留塔設計の基礎的知見として重要であり、種々の混合物について測定値が報告されている。プロセス設計においては、これらの測定値の相関や、測定値のない系の推算が重要となる。その際、液相の活量係数をいかに表現するかが課題となり、これまでも Wilson 式<sup>1)</sup>をはじめとして有用な活量係数式が報告されている。著者ら<sup>2)</sup>は、物理的イメージが明確で純物質の溶解度パラメータと液体モル体積より活量係数を求めることができる正則溶液モデルの拡張を試みてきた。すなわち、正則溶液モデルに指数型混合則<sup>3,4)</sup>を新たに導入し、極性の強い分子を含む系の気液平衡の相関を可能にした。経験的に導入された指数パラメータは、極性の強い

分子を含む混合物の特徴である分子混合のノンランダムネスを表現することに有用であるが、得られた活量係数式を無限希釈状態に適用することは困難であることが示された。そこで、濃度が極端に小さい領域での活量係数式の挙動について、具体例を用いて考察した。

### 2. 活量係数式

正則溶液モデル<sup>5)</sup>の相互作用項に指数型混合則<sup>3,4)</sup>を導入し、組成依存性を持たせた異種分子間相互作用パラメータ<sup>6)</sup>を用いて、2成分系混合物の液相活量係数を求めると次式となる<sup>2)</sup>。

$$RT \ln \gamma_1 = \phi_1^{\alpha_{12}} \phi_2^{\alpha_{21}} A_{12} \left\{ \frac{(1-\alpha_{21})x_1v_1 + \alpha_{12}x_2v_2}{x_1} \right\} + \quad (1)$$

$$4(x_1v_1 + x_2v_2)n_{12}x_2\delta_1\delta_2\phi_1^{\alpha_{12}}\phi_2^{\alpha_{21}} + RT \left( \ln \frac{\phi_1}{x_1} + 1 - \frac{\phi_1}{x_1} \right)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \phi_1^{\alpha_{12}} \phi_2^{\alpha_{21}} A_{12} \left\{ \frac{\alpha_{21} x_1 v_1 + (1 - \alpha_{12}) x_2 v_2}{x_2} \right\} - 4(x_1 v_1 + x_2 v_2) n_{12} x_1 \delta_1 \delta_2 \phi_1^{\alpha_{12}} \phi_2^{\alpha_{21}} + RT \left( \ln \frac{\phi_2}{x_2} + 1 - \frac{\phi_2}{x_2} \right) \quad (2)$$

ここで、相互作用項  $A_{12}$  は次式で与えられる。

$$A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2 \quad (3)$$

$$l_{12} = m_{12} + n_{12}(x_1 - x_2) \quad (4)$$

上述の式(1)および(2)より、活量係数  $\gamma_1$  および  $\gamma_2$  を求めるためには、指数パラメータ  $\alpha_{12}$ 、 $\alpha_{21}$  と相互作用パラメータ  $m_{12}$ 、 $n_{12}$  が必要となる。ただし、未知パラメータを減ずるため、極性のより強い成分を1とすると相対的に  $\alpha_{12}$  が効果的となることから<sup>3)</sup>、 $\alpha_{21}=1$  とする。さらに、溶解度パラメータ  $\delta$  および体積分率  $\phi$  を算出するためのモル体積  $v$  が必要となるが、それぞれ次式で求めることができる<sup>7,8)</sup>。

$$\delta_i = \frac{v_{25}}{v_i} \delta_{25} \quad (5)$$

$$v_i = v_{25} + \beta(t - 25), \quad \beta = \frac{v_b - v_{25}}{t_b - 25} \quad (6)$$

ここで、25°Cでの溶解度パラメータ  $\delta_{25}$  および 25°Cでのモル体積  $v_{25}$  は、それぞれ Fedors の方法<sup>9)</sup>で求めることができる。また、標準沸点  $t_b$  におけるモル体積  $v_b$  は、Le Bas の方法<sup>10)</sup>で推算できる。

### 3. 気液平衡の相関

全圧が十分低く、気相が理想気体で近似できる場合には、2成分系の気液平衡関係( $x$ - $y$ )は次式で求められる。

$$y_1 = \frac{\gamma_1 x_1 p_1^\circ}{p}, \quad y_2 = \frac{\gamma_2 x_2 p_2^\circ}{p} \quad (7)$$

ここで、 $x$  は液相モル分率、 $y$  は気相モル分率であり、 $\gamma$  は活量係数である。また  $p$  は全圧であり、次式で求められる。

$$p = \gamma_1 x_1 p_1^\circ + \gamma_2 x_2 p_2^\circ \quad (8)$$

ここで、 $p^\circ$  は純物質の蒸気圧で、Antoine 式などで算出することができる。したがって、式(1)および(2)より活量係数  $\gamma_1$  および  $\gamma_2$  が求められるので、式(7)および(8)を用いて気液平衡関係を計算することができる。

### 4. 適用例

前報<sup>2)</sup>で極性の強い分子としてエタノールを取り上げ、炭化水素(ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン)との2成分系定圧気液平衡の相関を試みた。その結果、指数パラメータ  $\alpha_{12}$  の導入は有効であることが示された。その一例として、エタノール(1)+ヘキサン(2)系気液平衡の相関結果を Fig.1 に示す。計算に必要な基本物性値を Table 1 にまとめて示す。これより、式(4)のように組成依存性のある相互作用パラメータ ( $m_{12}$  および  $n_{12}$ ) を用いることで、ある程度気液平衡関係を表現できるが、十分ではない。これに対して、指数パラメータ  $\alpha_{12}$  を導入することで、ほぼ満足に相関できることが示される。すなわち、極性の強いエタノール分子と無極性のヘキサン分子の混合物では、分子混合におけるノンランダムネスが重要であることが理解される。また、実測値の  $x$ - $y$  データを用いて、式(7)より両成分の活量係数  $\gamma_1$  および  $\gamma_2$  を求め、式(1)および(2)の計算結果と併せて Fig.2 に示す。これより  $\alpha_{12}$  の導入で、活量係数と組成の関係がよりよく表現され、その結果  $x$ - $y$  関係の相関も満足になるものと考えられる。

### 5. 無限希釈活量係数

活量係数式が無限希釈状態(たとえば  $x_1=0$ )でどのような値をとるかは、重要な知見となる。すなわち、極端に濃度が小さい領域での着目成分の非理想性を知ることができるからである。そこで、本研究で提案した指数パラメータ  $\alpha_{12}$  を含む活量係数式が、どのような挙動をとるか考察してみた。ここでは成分1に着目して式(1)につき検討を加えると、 $\alpha_{12}$  の値が正として次の結果が得られる。

Table 1 Physical properties of hexane and ethanol<sup>2)</sup>

Substance	$v_{25}$ [cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	$v_b$ [cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	$\delta_{25}$ [(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]	$t_b$ [°C]	Constants of Antoine's equation*		
					$A$	$B$	$C$
Hexane	131.4	140.6	14.9	68.75	13.80433	2691.08	48.94
Ethanol	59.6	62.5	25.7	78.35	16.89694	3803.98	41.68

\*  $\ln p^\circ [\text{kPa}] = A - \{B / (T[\text{K}] - C)\}$

$$\alpha_{12} < 1 : \ln \gamma_1^\infty(x_1 = 0) = +\infty \quad (9)$$

$$\alpha_{12} = 1 : \ln \gamma_1^\infty(x_1 = 0) = \frac{v_1 A_{12}}{RT} + \ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right) + 1 - \frac{v_1}{v_2} \quad (10)$$

$$\alpha_{12} > 1 : \ln \gamma_1^\infty(x_1 = 0) = \ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right) + 1 - \frac{v_1}{v_2} \quad (11)$$

具体的な計算例としてエタノール(1)+ヘキサン(2)系について、極端に濃度の小さな領域での活量係数 $\gamma_1$ の挙動を Fig.3 に示す。この場合、 $\alpha_{12}=0.827$ なので式(9)から、無限希釈活量係数は $+\infty$ となり、現実的ではない。しかしながら、Fig.3に見られるように、きわめて低濃度の領域でも、活量係数が急激に大きくなるといった不自然な形ではないことが示される。これより、有限濃度域での $x$ - $y$ 関係の相関に有効であったと推察される。しかしながら、無限希釈状態そのものに適用すれば $+\infty$ となるので不都合になることに留意しなければならない。一方、 $\alpha_{12}>1$ の場合の無限希釈活量係数は式(11)となり、相互作用項が含まれない。したがって、相互作用項が無視でき、分子サイズの差異のみが非理想性に寄与するとすれば妥当であるが、一般的には適用できない。すなわち、 $\alpha_{12}\neq 1$ の場合、無限希釈状態に適用することは不適當である。ところで、気液平衡関係( $x$ - $y$ )は、式(7)に示されるように、 $x_1=0$ では $y_1=0$ となるため、 $x_1$ が著しく小さい領域での $\gamma_1$ が不十分であっても、計算によって描かれる $x$ - $y$ 曲線に及ぼす影響は少ないものと考えられる。

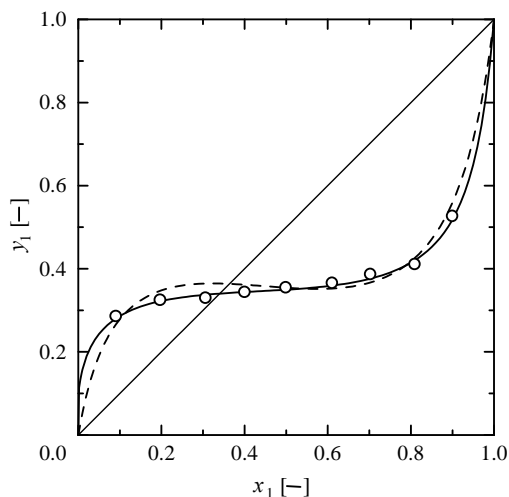


Fig.1 Correlation of vapor-liquid equilibria of ethanol(1) + hexane(2) binary system at 101.3kPa. Experimental<sup>11)</sup>: (O);Correlations (—) with  $\alpha_{12}=0.827$ ,  $m_{12} = -0.0722$  and  $n_{12} = -0.0189$ ; (---) with  $\alpha_{12}= 1$ ,  $m_{12} = -0.0556$  and  $n_{12} = -0.0478$

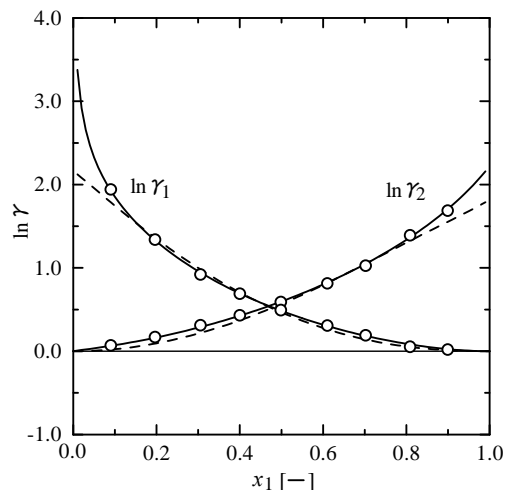


Fig.2 Activity coefficients of ethanol(1) + hexane(2) binary system at 101.3kPa. Experimental<sup>11)</sup>: (O); Correlations: (—) with  $\alpha_{12} = 0.827$ ,  $m_{12} = -0.0722$  and  $n_{12} = -0.0189$ ; (---) with  $\alpha_{12}=1$ ,  $m_{12} = -0.0556$  and  $n_{12} = -0.0478$

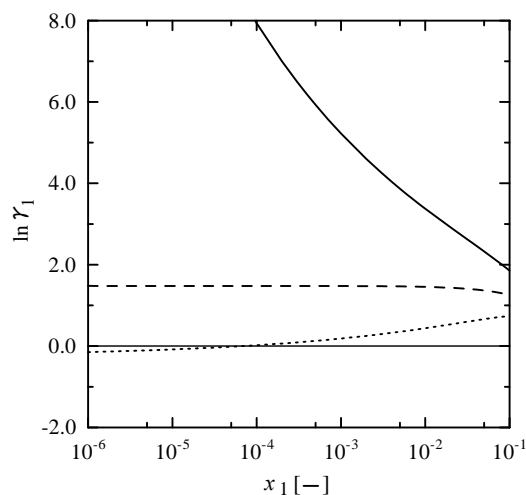


Fig.3 Activity coefficients of ethanol(1) in the extremely dilute region for ethanol(1) + hexane(2) binary system at 101.3kPa. Correlations: (—) with  $\alpha_{12}=0.827$ ,  $m_{12} = -0.0722$  and  $n_{12} = -0.0189$ ; (---) with  $\alpha_{12} = 1$ ,  $m_{12} = -0.0722$  and  $n_{12} = -0.0189$ ; (.....) with  $\alpha_{12}=1.2$ ,  $m_{12} = -0.0722$  and  $n_{12} = -0.0189$

## 6. まとめ

前報<sup>2)</sup>で提案した指数型混合則と組成依存相互作用パラメータを導入した正則溶液モデルが、極性の強いエタノールを含む2成分系気液平衡の相関に有用であることを述べた。この指数パラメータは分子混合のノンランダムネスを表すため、極性の強い分子を含む系

へも正則溶液モデルを応用可能としている。ただし、この拡張正則溶液モデルは、有限濃度での気液平衡関係( $x$ - $y$ )を表現するには効果的であるが、指数パラメータを含むため、 $\alpha_{12} \neq 1$  の場合には無限希釈状態への適用は不十分となることが指摘された。そこで、極端に濃度の小さな領域での活量係数式の挙動について考察した。その結果、通常の濃度範囲であれば、 $x$ - $y$  関係の相関でとくに問題となることはないが、無限希釈状態への適用は不適當であることが示された。

### 使用記号

$A$	= interaction term	[J·cm <sup>-3</sup> ]
$l$	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
$m$	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
$n$	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
$p$	= total pressure	[Pa]
$p^{\circ}$	= vapor pressure of pure component	[Pa]
$R$	= gas constant	[J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$T$	= absolute temperature	[K]
$t$	= temperature	[°C]
$v$	= liquid molar volume	[cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]
$x$	= mole fraction of liquid phase	[-]
$y$	= mole fraction of vapor phase	[-]
$\alpha$	= exponent parameter	[-]
$\beta$	= expansion coefficient	[cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> ]
$\gamma$	= liquid phase activity coefficient	[-]
$\delta$	= solubility parameter	[(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]
$\phi$	= volume fraction	[-]

### <Subscript>

$b$	= normal boiling point
1	= component 1 (ethanol)
2	= component 2 (hydrocarbon)
25	= standard temperature (25°C)

### 参考文献

- 1) G. M. Wilson, "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing," *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 86, pp.127-130, 1964
- 2) S. Kobuchi, K. Ishizu, K. Honda, Y. Shimoyama, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, "Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for Ethanol + Hydrocarbon Binary Systems Using Regular Solution Model with Exponent-Type Mixing Rule," *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 42, pp. 636-639, 2009
- 3) H. Higashi, T. Furuya, T. Ishidao, Y. Iwai, Y. Arai and K. Takeuchi, "An Exponent-Type Mixing Rule for Energy Parameters," *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 27, pp. 677-679, 1994
- 4) 小淵茂寿, 下山裕介, 荒井康彦, "相互作用項の指数型混合則," *分離技術*, Vol. 38, pp. 387-393, 2008
- 5) J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz and R. L. Scott, *Regular and Related Solutions*, Chap. 7, Van Nostrand Reinhold Co., New York, U. S. A., 1970
- 6) Y. Adachi and H. Sugie, "A New Mixing Rule -Modified Conventional Mixing Rule," *Fluid Phase Equil.*, Vol. 28, pp. 103-118, 1986
- 7) S. Yonezawa, S. Kobuchi, K. Fukuchi and Y. Arai, "Prediction of Liquid Molar Volumes by Additive Methods," *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 38, pp. 870-872, 2005
- 8) 米澤節子, 小淵茂寿, 福地賢治, 下山裕介, 荒井康彦, "分子構造に基づく溶解度パラメータの推算法," *素材物性学雑誌*, Vol. 19, pp. 25-27, 2006
- 9) R. F. Fedors, "A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids," *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 14, pp. 147-154, 1974
- 10) R. C. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, U. S. A., 1987
- 11) J. Gmehling and U. Onken, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection 2a, Organic Hydroxy Compounds: Alcohols*, DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. 1, Part 2a, Frankfurt / Main, Germany, 1977

(平成21年9月30日受理)