

# 加算法による標準沸点における 液体モル体積の推算

米澤節子 (九州大学大学院工学研究院化学工学部門)

小渕茂寿 (理工学研究科環境共生系専攻)

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)

## Prediction of Liquid Molar Volumes at Normal Boiling Points by Additive Method

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

Shigetoshi KOBUCHI

(Department of Environmental Science and Engineering, Graduate School of Science and Engineering,  
Yamaguchi University)

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

Yasuhiko ARAI (Professor Emeritus of Kyushu University)

An additive method by Le Bas has been adopted to predict the liquid molar volumes at normal boiling points  $v_b$  for pure substances. Its calculation procedure is reviewed in detail and results obtained are compared with the experimental  $v_b$  data. It is acknowledged that the additive method can be applied with good performances to predict  $v_b$  of various substances except small molecules such as acetone, methanol, ethanol and water.

**Key Words:** *molar volume, liquid state, normal boiling point, additive method, pure substance, prediction, Le Bas method*

### 1. はじめに

化学工業におけるプロセス設計においては、対象とする物質の基本的な物性値が、きわめて重要である。その物性値が直接役立つ場合と、その物性値を用いて他の有用な物性値を求める場合がある。たとえば、本研究では 25°C における液体モル体積  $v_{25}$  と標準沸点  $t_b$  [°C] における液体モル体積  $v_b$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ] を用いて、与えられた温度  $t$  [°C] でのモル体積  $v$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ] を次式で算出する方法を提案した<sup>1)</sup>。

$$v = v_{25} + \beta(t - 25) \quad (1)$$

ここで、 $\beta$  は液体の膨張係数であるが (温度変化を一次式で近似して)、次式で求めることができる。

$$\beta = (v_b - v_{25}) / (t_b - 25) \quad (2)$$

なお、式(1)による計算結果の一例 (1-プロパノール) を Fig. 1 に示すが、図に見られるように満足な推算結果 (絶対相対誤差の平均値 0.6%) が得られる。ただし、 $v_{25} = 75.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $v_b = 81.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  および  $t_b = 97.153^\circ\text{C}$  を用いた<sup>2)</sup>。また、このようにして求めた  $v$  を用いて、温度  $t$  [°C] での溶解度パラメータ  $\delta$  を次式で予測することを提

案した<sup>3)</sup>。

$$\delta = (v_{25}/v)\delta_{25} \quad (3)$$

以上のようにして予測した  $v$  および  $\delta$  を用いて、拡張正則溶液モデル (RSM- $\alpha$  および RSM-L)<sup>2,4,9)</sup> あるいはグループ寄与法に基づく Wilson 式 (GC-W)<sup>10-21)</sup> による分離プロセス設計で重要となる気液平衡の推算を試み良好な結果を得ている。ここでは、これらの溶液モデルの応用においてきわめて重要となる  $v_b$  の加算法による推算 (Le Bas 法<sup>22)</sup> による) について述べ、研究資料とする。

## 2. 加算法による $v_b$ の推算

Le Bas<sup>22)</sup> によれば、Table 1 に示した(一部のみ示す)分子を構成する各原子の Increment (原子容) を単純に加算することで、種々の化合物の標準沸点における液体モル体積  $v_b$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ] を推算することができる<sup>22-24)</sup>。ただし、環形成の分子については補正値が与えられている。以下に本研究 (気液平衡推算) で対象にしたいくつかの化合物について、その適用例と実測値<sup>24)</sup> との比較を示す。なお、Le Bas の原報<sup>22)</sup> は 300 ページに近い大部な著書であり、原子容が Table 1 のように整理され示されているわけではない (その点で、ややわかりにくい部分もある)。

## 3. 炭化水素類

化学工業でしばしば対象となる炭化水素として、代表的なベンゼンについて示す。Table 1 を適用すると、次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{C} \times 6 &= 14.8 \times 6 = 88.8 \\ \text{H} \times 6 &= 3.7 \times 6 = 22.2 \\ \text{6員環 (補正)} &= -15.0 \\ \hline v_b(\text{ベンゼン}) &= 96.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

以上より、ベンゼンの  $v_b$  は  $96.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  と推算される。Table 2 に見られるように、実測値は  $96.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  であり、推算結果は良好 (-0.5%) である。

## 4. エーテル類

ガソリンなどの添加剤として用いられる MTBE (Methyl *t*-butyl ether) と ETBE (Ethyl *t*-butyl ether) を示す。Table 1 に与えられるように、酸素については、細かく規定されて

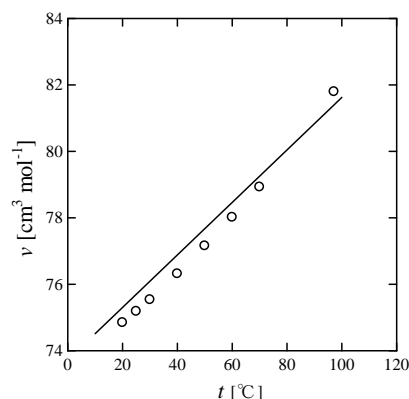


Fig.1 Liquid molar volumes of 1-propanol. Experimental<sup>1,24)</sup>: (O); Eq. (1): (—)

Table 1 Additive-volume increments for  $v_b$

Atom	Increment [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
Carbon	14.8
Hydrogen	3.7
Oxygen (except as noted below)	7.4
In methyl esters and ethers	9.1
In ethyl esters and ethers	9.9
In higher esters and ethers	11.0
In acid	12.0
Chlorine	24.6
Ring	
Five-membered	-11.5
Six-membered	-15.0

Table 2 Calculated and experimental  $v_b$

Substance	$v_{b, \text{calc.}}$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	$v_{b, \text{exp.}}$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ] <sup>24)</sup>
Benzene	96.0	96.5
Methyl <i>t</i> -butyl ether	129.4 <sup>a)</sup> 127.5 <sup>b)</sup>	
Ethyl <i>t</i> -butyl ether	151.6 <sup>a)</sup> 150.5 <sup>c)</sup>	
Ethyl propyl ether	128.3 <sup>c)</sup>	129
Methyl ethyl ketone	96.2	
1-Propanol	81.4	81.8
Ethyl acetate	106.1	106
Acetic acid	63.8	64.1
Carbon tetra chloride	113.2	102

a) treated as higher ethers, b) treated as methyl ether, c) treated as ethyl ether

いる。エーテル、エステルおよび酸類の酸素とそれ以外の酸素すなわちカルボニル (2 重結合) やアルコール (OH) である。したがって、MTBE や ETBE の  $\nu_b$  をどの形態の酸素の値を用いて推算するかであるが、本研究では *t*-ブチル基が大きな基であることから、高級エーテルとして取り扱った<sup>10,13)</sup>。その結果、ETBE については次のようになる。

$$\begin{array}{r} C \times 6 = 14.8 \times 6 = 88.8 \\ H \times 14 = 3.7 \times 14 = 51.8 \\ O \times 1 = 11.0 \times 1 = 11.0 \text{ (高級)} \\ \hline \nu_b \text{ (ETBE)} = 151.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

しかしながら、Le Bas 原報<sup>22)</sup>を精査すると、エーテルの酸素については次のようであることがわかった。エーテル  $R-O-R'$  について、 $R$  と  $R'$  のいずれかが  $CH_3$  の場合に、メチルエーテルとして取り扱う。したがって、 $R=CH_3$ 、 $R'=C_2H_5$  ではメチルエーテルの取り扱いとなる。また、 $R$  と  $R'$  のいずれかが  $C_2H_5$  の場合には、エチルエーテルとする。つまり ETBE はエチルエーテルとして取り扱う必要がある。さらに、 $R$  と  $R'$  が  $C_3H_7$  以上では高級エーテルの取り扱いとなる。Le Bas の原報<sup>22)</sup>での記述によれば、 $CH_3-O$  のように酸素の結合位置が分子鎖中で端になると (対称性がずれると)、エーテルの体積が減少することが指摘されている。Le Bas の原報<sup>22)</sup>では、エチル (エステル、エーテル) の値 9.9 は記載されていないが、その後の研究者<sup>23,24)</sup>によりメチルと高級の間を補間するために導入された値と推定される。ETBE をエチルエーテルとすると、 $\nu_b=150.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  となり、高級エーテルとした場合との差はきわめて小さい。そのわずかな差が、これらの値を用いて計算した結果 (本研究の気液平衡計算) には、ほとんど影響しなかったことを確認している (付録参照)。しかしながら、Le Bas 法<sup>22)</sup>の適用としては誤用であり、ここで訂正しておきたい。MTBE と ETBE についての実測値が見当たらないので、比較することができない。そこで、参考までに、エチルプロピルエーテルについての適用例を示すと次のようである。

$$\begin{array}{r} C \times 5 = 14.8 \times 5 = 74.0 \\ H \times 12 = 3.7 \times 12 = 44.4 \\ O \times 1 = 9.9 \times 1 = 9.9 \text{ (エチル)} \\ \hline \nu_b \text{ (エチルプロピルエーテル)} = 128.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

一方、Table 2 に示されるように実測値は  $129 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  であり、満足な推算結果 (-0.5%) である。

## 5. ケトン類

ケトン類の一例としては、MEK (メチルエチルケトン) について示すと次のようになる。

$$\begin{array}{r} C \times 4 = 14.8 \times 4 = 59.2 \\ H \times 8 = 3.7 \times 8 = 29.6 \\ O \times 1 = 7.4 \times 1 = 7.4 \text{ (カルボニル)} \\ \hline \nu_b \text{ (MEK)} = 96.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

## 6. アルコール類

1-プロパノールを一例として取り上げ、 $\nu_b$  を求めると以下のようになる。

$$\begin{array}{r} C \times 3 = 14.8 \times 3 = 44.4 \\ H \times 8 = 3.7 \times 8 = 29.6 \\ O \times 1 = 7.4 \times 1 = 7.4 \text{ (アルコール)} \\ \hline \nu_b \text{ (1-プロパノール)} = 81.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

推算値に対して、実測値は  $81.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  であり、両者はよく一致 (-0.5%) している。

## 7. エステル類

エステル  $R-COO-R'$  については、 $R=CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$ 、 $\dots$  に対して、 $R'=CH_3$  の場合がメチルエステル、 $R'=C_2H_5$  の場合がエチルエステルであり、 $R'$  が  $C_3H_7$  以上では高級エステルとして取り扱う。ここで  $C$  に結合している酸素分子 (2 重結合) の値は 7.4 (カルボニル) であり  $-O-R'$  の酸素が各種エステルの取り扱いを受けることになる。エチルアセテート (酢酸エチル:  $CH_3COOC_2H_5$ ) を例にとり、適用結果を次に示す。

$$\begin{array}{r} C \times 4 = 14.8 \times 4 = 59.2 \\ H \times 8 = 3.7 \times 8 = 29.6 \\ O \times 1 = 7.4 \times 1 = 7.4 \text{ (2重結合)} \\ O \times 1 = 9.9 \times 1 = 9.9 \text{ (エチル)} \\ \hline \nu_b \text{ (酢酸エチル)} = 106.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

得られた推算値は、Table 2 に見られるように、実測値とよく一致 (+0.1%) している。

## 8. カルボン酸類

カルボン酸の代表例としては酢酸 ( $CH_3COOH$ ) を取り上げ、 $\nu_b$  を推算すると次のようになる。

$$\begin{array}{r}
 C \times 2 = 14.8 \times 2 = 29.6 \\
 H \times 4 = 3.7 \times 4 = 14.8 \\
 O \times 1 = 7.4 \times 1 = 7.4 \text{ (2重結合)} \\
 \hline
 O \times 1 = 12.0 \times 1 = 12.0 \text{ (酸)} \\
 \hline
 v_b \text{ (酢酸)} = 63.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{array}$$

得られた  $v_b$  値は、Table 2 に示されるように、実測値とほぼよく一致 (-0.5%) している。

## 9. ハロゲン類

ハロゲンを含む化合物の一例として、塩素を含んだ四塩化炭素について適用すると、次の結果が得られる。

$$\begin{array}{r}
 C \times 1 = 14.8 \times 1 = 14.8 \\
 Cl \times 4 = 24.6 \times 4 = 98.4 \\
 \hline
 v_b \text{ (四塩化炭素)} = 113.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{array}$$

Table 2 に見られるように、推算値は若干の誤差 (+11%) を示している。これは同種の原子 Cl が同一原子 C に 4 個置換しているためと考えられる。すなわち、4 つの Cl いずれも同じ値ではなく、置換ごとに Cl の値が若干変化すると仮定する必要があるかもしれない (すなわち、置換ごとに Cl の値をわずかに小さくする)。

## 10. おわりに

標準沸点における液体のモル体積の推算法として、Le Bas<sup>22)</sup>の提案による加算法を解説した。代表的な種々の化合物について適用例を示し、実測値との比較により評価した。原子容 (Increment) を単純に加算する推算法であるが、実測値との一致はほぼ良好であることが確認できた。本研究では、気液平衡の推算 (活量係数を用いて) に応用しているが、満足な結果が得られている。Le Bas 法<sup>22)</sup>では、分子中の酸素原子の取り扱いが細かに指定されている (エーテル、エステル、酸類およびその他の化合物について)。本研究では、エーテル類への適用において誤用があったので、本稿で訂正しておきたい。ただし、その影響はごくわずかであって、気液平衡計算におよぼす影響もほとんどない (付録参照)。エーテル類の酸素の取り扱いについては前述のように解釈したが、分子の対称性の観点からは (対称性からのずれがポイントと考えると)  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$  や  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$  をそれぞれメチルエーテルとエチルエーテルとしてよいのか、しかしながらこれらのエーテルを高級エーテルとして取り扱うとす

ると、それは妥当かといった疑問も残る。ここでは、前述の解釈 (4. エーテル類) をとることにした。Le Bas 法<sup>22)</sup>は多くの化合物について、予想以上に良好な推算結果を与えるが、たとえば四塩化炭素に見られるように、若干誤差が大きくなる場合がある。これは、同一 C 原子に同種の Cl 原子が多数 (4 個) 置換しているためと考えられ、より精度を向上させるためにはこのような分子に対して何らかの工夫が必要であろう。また、加算法やグループ寄与法の弱点として、小さな分子に対して適用すると誤差が著しくなり、不適当なことがあげられる。たとえば、アセトン、メタノール、エタノールあるいは水などの小さな分子の  $v_b$  の推算には適さないことに留意する必要がある。

## 使用記号

$t$	= temperature	[°C]
$v$	= liquid molar volume	[cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]
$\delta$	= solubility parameter	[(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]

## Subscript

$b$	= normal boiling point
25	= standard temperature (25°C)

## 参考文献

- 1) 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
- 2) 小淵茂寿, 本田克美, 渡辺徹, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, "正則溶液モデルによる極性物質を含む 2 成分系気液平衡の相関," 分離技術, Vol. 40, pp. 250-259, 2010
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 小淵茂寿, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, "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," 山口大学工学部研究報告, Vol. 60, pp.35-38, 2009
- 6) 小淵茂寿, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康

- 彦, “拡張正則溶液モデルによる気液平衡の相関,” 分離技術, Vol. 40, pp. 491-500, 2010
- 7) S. Kobuchi, K. Ishige, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “An Extended Regular Solution Model with Local Volume Fraction,” Mem. Fac. Eng., Yamaguchi Univ., Vol.61, pp.1-6, 2010
  - 8) 小淵茂寿, 石毛健二, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “局所体積分率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,” 山口大学工学部研究報告, Vol. 61, pp. 7-13, 2010
  - 9) 小淵茂寿, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “拡張正則溶液モデルによるアセトン+クロロホルム2成分系気液平衡の相関,” 分離技術, Vol. 42, pp. 108-112, 2012
  - 10) S. Kobuchi, K. Ishige, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “Correlation of Vapor-Liquid Equilibria of Polar Mixtures by Using Wilson Equation with Parameters Estimated from Solubility Parameters and Molar Volumes,” J. Chem. Eng. Japan, Vol. 44, pp. 449-454, 2011
  - 11) S. Kobuchi, K. Ishige, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “Correlation of Vapor-Liquid Equilibria Using Wilson Equation with Parameters Estimated from Solubility Parameters and Molar Volumes,” Mem. Fac. Eng., Yamaguchi Univ., Vol.62, pp. 1-11, 2011
  - 12) 小淵茂寿, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “拡張正則溶液モデルと Wilson 式による気液平衡の相関,” 山口大学工学部研究報告, Vol. 62, pp. 13-25, 2011
  - 13) 小淵茂寿, 石毛健二, 高倉啓, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “Wilson 式による ETBE+エタノール, ETBE+オクタン, エタノール+オクタンおよび ETBE+エタノール+オクタン系の気液平衡の推算,” 化学工学論文集, Vol. 38, pp. 76-79, 2012
  - 14) S. Kobuchi, K. Ishige, K. Takakura, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “Correlation of Vapor-Liquid Equilibria of Alcohol + Aliphatic Chloride Binary Systems by Using Wilson Equation with Parameters Estimated Solubility Parameters and Molar Volumes,” J. Chem. Eng. Japan, Vol. 45, pp. 311-314, 2012
  - 15) S. Kobuchi, K. Ishige, K. Takakura, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Alcohol + Hydrocarbon Binary Systems by Using Wilson Equation with Parameters Estimated from Pure-Component Properties,” J. Chem. Eng. Japan, Vol. 45, pp. 893-895, 2012
  - 16) 小淵茂寿, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “純物質の物性値による Wilson パラメータの予測,” 分離技術, Vol. 42, pp. 235-241, 2012
  - 17) S. Kobuchi, K. Takakura, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “Estimation of Wilson Parameters from Molecular Structures and Pure-Component Properties,” Proc. 6th Int. Symp. Mol. Thermodyn. Mol. Simul. (MTMS'12), Higashi-Hiroshima, Japan, 2012
  - 18) S. Kobuchi, K. Takakura, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “Correlation of Vapor-Liquid Equilibria of Binary Systems Containing Carboxylic Acid by Using Wilson Equation with Parameters Estimated from Pure-Component Properties,” J. Chem. Eng. Japan, Vol.46, pp.100-106, 2013
  - 19) 米澤節子, 小淵茂寿, 福地賢治, 荒井康彦, “分子構造と標準沸点の関係,” 山口大学工学部研究報告, Vol. 63, pp. 1-6, 2012
  - 20) 小淵茂寿, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “気液平衡の相関と推算,” 山口大学工学部研究報告, Vol. 63, pp. 7-15, 2012
  - 21) 小淵茂寿, 高倉啓, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “気液平衡推算における GC-W の異種分子間相互作用パラメータ,” 山口大学工学部研究報告, Vol. 63, pp.17-26, 2012
  - 22) G. Le Bas, “The Molar Volumes of Liquid Chemical Compounds,” Longmans, Green, New York, U. S. A., 1915
  - 23) 佐藤一雄, “物性定数推算法,” 7章, 丸善, 東京, 1965
  - 24) R. C. Reid, J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood, “The Properties of Gases and Liquids,” 3rd ed., Chap. 3, McGraw-Hill, New York, U. S. A., 1977
  - 25) G. M. Wilson, “Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing,” J. Am. Chem. Soc., Vol. 86, pp. 127-130, 1964

#### 付録 気液平衡の推算例

低圧下(たとえば大気圧付近)の気液平衡関係は、一般に気相が理想気体で近似できるため、溶液の非理想性を表す液相活量係数を適切に与えることで計算できる。そのため、これまでに数多くの液相活量係数式が報告

されているが、なかでも Wilson 式<sup>25)</sup>が最良とされている。この Wilson 式は 2 個のモデル・パラメータを含むが、通常それらの値は気液平衡データ(実測値)を用いて決定され、気液平衡計算に活用されている。すなわち、気液平衡の逆算であり、相関(Correlation)と呼ばれている。この場合、気液平衡データが十分に入手できれば問題ないが、実測値が不十分か全くない場合には適用できない。そのため、実用上は対象とする混合系のデータを必要とせず、混合系を構成する各純物質の分子構造の知見や純物質物性のみから Wilson パラメータを予測できる手法が強く望まれていた。つまり対象とする混合物の物性を必要としない純物質物性のみによる気液平衡推算法の開発である。この要求に応えるべく提案されたのが、本研究による Group-Contribution method based Wilson Equation (GC-W)である<sup>10-21)</sup>。

GC-W によれば、25°Cにおける溶解度パラメータおよびモル体積(いずれもグループ寄与法により分子構造の知見から推算可能)と標準沸点におけるモル体積(原子容の加算により推算可能)および標準沸点データ(実測値)より 2 個の Wilson パラメータの予測が可能となり、混合系(2成分系、3成分系など)の気液平衡が推算(Prediction)できる。化学工業で対象とされる純物質は種々多様であるが、その数はある程度限定される。一方、それらの純物質の組み合わせで構成される混合物の数はきわめて膨大なものとなる。この点で、純物質物性のみから、混合物の気液平衡を推算することの意義が十分に認められる。

GC-W<sup>10-21)</sup>では、標準沸点  $t_b$  におけるモル体積  $v_b$  の推算法として、本論文で解説した Le Bas の原子容加算法を採用している。したがって、Le Bas 法の適用上、誤用があれば得られる  $v_b$  の値に差異が生じ、その結果気液平衡の推算値も異なったものとなる。本文で述べたように、エーテル類に含まれる酸素原子 O の原子容の値にいずれの値を適用するかで  $v_b$  の値が異なってくるからである。その差異 ( $v_b$  の値の差異) が気液平衡の推算結果に、どの程度影響するかを ETBE (Ethyl *t*-butyl ether) + EtOH (Ethanol) 2 成分系を例にとり、以下の数値<sup>2)</sup>を用いて検証する。

成分	$v_{25}[\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\delta_{25}[(\text{J} \cdot \text{cm}^3)^{0.5}]$	$t_b [^\circ\text{C}]$
ETBE	134.7	14.6	72.71

EtOH	59.6	25.7	78.229
------	------	------	--------

(a) ETBE を高級エーテル類として取り扱った場合

Le Bas 法:  $v_b=151.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

(b) ETBE をエチルエーテル類として取り扱った場合

Le Bas 法:  $v_b=150.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

上記の(a)、(b)のケースについて、液相モル分率  $x$  (ETBE) = 0.3 における気相モル分率  $y$  (ETBE) と沸点  $t [^\circ\text{C}]$  を GC-W により推算し、その結果(全圧 101.3 kPa) を以下に示す。推算に必要な基礎式、パラメータ値、使用記号および引用文献などの詳細は原報<sup>10-21)</sup>を参照されたい。

ケース	Wilson パラメータ		$y[\text{ETBE}]$	$t$
	$A_{12}$	$A_{21}$	[ - ]	[ $^\circ\text{C}$ ]
(a)	0.5620	0.4098	0.475	68.8
(b)	0.5492	0.4232	0.474	68.8

ETBE(1)+EtOH(2)の相互作用パラメータ  
 $\varepsilon_{12} = 0.1471$ ,  $\varepsilon_{12} = -0.0506$

上述のように、ETBE を高級エーテル類とするかエチルエーテル類とするかで加算法で求まる  $v_b$  の値は異なるが、その差はごくわずかであり、GC-W による ETBE(1) + EtOH(2)系の気液平衡の推算結果にはほとんど影響しないことが示される。本研究で報告したエーテルを含む混合系の相互作用パラメータの予測式で必要とされる係数値は、ケース(a)つまり MTBE や ETBE を高級エーテル類として求めた  $v_b$  に基づくものである。本文中にも述べたように、Le Bas 法の適用を厳密に考えると、この取り扱いには誤用と考えられる。ただし、その差異(ケース(a)と(b)の  $v_b$  の差)が気液平衡の推算結果に及ぼす影響はほとんど見られず、実用上は問題がないものと思われる。しかしながら、Le Bas の原子容加算法の適用としては、エーテル中の酸素原子の解釈に誤りがあったことには留意しておく必要がある。

(平成 25 年 7 月 10 日受理)