

# Wilson 式による 3 成分系液液平衡の相関

小淵茂寿 (理工学研究科環境共生系専攻) 上良剛史 (理工学研究科環境共生系専攻)  
米澤節子 (九州大学大学院工学研究院化学工学部門) 荒井康彦 (九州大学名誉教授)

## Correlation of Liquid-Liquid Equilibria of Ternary Systems by Using Wilson Equation

Shigetoshi KOBUCHI (Department of Environmental Science and Engineering, Graduate School of Science and Engineering)  
Tsuyoshi KAMIRYO (Department of Environmental Science and Engineering, Graduate School of Science and Engineering)  
Setsuko YONEZAWA (Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University)  
Yasuhiko ARAI (Professor Emeritus of Kyushu University)

Correlation of LLE (Liquid-Liquid Equilibria) of ternary systems by using Wilson equation has been studied and discussed. To extend Wilson equation for representing LLE, effective parameters should be added to the original Wilson equation to give larger molar excess Gibbs energy and more suitable function form. In this study, some ternary mixtures containing methanol such as heptane + methanol + benzene (Type 1 in LLE) have been examined. The role of additional parameters in calculating LLE has been quantitatively discussed.

**Key Words:** liquid-liquid equilibria, Wilson equation, modified Wilson equation, ternary mixture, correlation

### 1. はじめに

液液平衡 (LLE=Liquid-Liquid Equilibria) は、溶媒抽出のプロセス設計において不可欠な基礎データである。また、化学プロセスにおいて対象とする混合溶液が均一相なのか、あるいは液相分離系なのかを知ることも基本事項として重要である。そのため、LLE データの蓄積とならんで、溶液モデルによる相関が試みられている。通常、活量係数式として NRTL、UNIQUAC、ASOG あるいは UNIFAC を用いた相関がなされている<sup>1,2)</sup>。

一方、本研究では活量係数式の中でも評価の高い Wilson 式<sup>3)</sup>を用いて、気液平衡 (VLE = Vapor-Liquid Equilibria) の推算法の開発<sup>4,5)</sup>をめざしてきた。一連の研究により、GC-W(Group-Contribution method based Wilson equation)が得られ、限られた混合系群については 2 成分系 VLE が実測データを用いずに推算可能であり、推算結果は広く用いられている UNIFAC に比べてほぼ同等かやや良好であることが示されている<sup>6)</sup>。そこで、VLE と同様に LLE についても、Wilson 式による推算を可能にすることを研究課題にしている。ただし、後述の理由により、LLE 計算には本研究で開発した GC-W (関数形はオリジナルの Wilson 式) を直接適用することができない。そのため、LLE 計算に対応可能な改良 Wilson 式が必要とされる。この Wilson 式の改良にあたっての研究例を調査し、問題点を考察することにより、今後の研究方針を得ることを本研究の目的とする。すなわち、LLE 計算に適した改良 Wilson 式を選択し、GC-W の考え方と融合させることの第一

段階と位置付ける。対象としては、メタノールを一分とすヘプタン+メタノール+ベンゼン系 (1 気圧、25°C) をはじめとして、いくつかの 3 成分系液液平衡 (非水溶液系; Type 1) を取り上げた。なお、たとえばヘプタン+メタノール+ベンゼン系では、同一条件下でヘプタン+ベンゼンとメタノール+ベンゼンが VLE を示し、ヘプタン+メタノールが LLE を示す混合系(Type 1)である。

### 2. 相平衡計算の熱力学

相平衡の熱力学基本式は、両相における各成分のフガシティ (あるいは化学ポテンシャル) が等しいことで表現できる。

#### 2.1 気液平衡

気相の全圧 ( $p$ ) が十分低く、気相のフガシティが分圧で近似できる条件下では、気液平衡は次式で表すことができる<sup>1,2)</sup>。

$$p y_i = \gamma_i x_i p_i^{\circ} \quad (1)$$

$$p = \sum_i \gamma_i x_i p_i^{\circ} \quad (2)$$

$$\sum_i x_i = 1, \quad \sum_i y_i = 1 \quad (3)$$

ここで、 $y_i$  および  $x_i$  はそれぞれ気相および液相の成分  $i$  のモル分率であり、 $p_i^\circ$  は混合物の温度  $t$  における純成分  $i$  の飽和蒸気圧である。したがって、液相の活量係数  $\gamma_i$  が与えられれば、気液平衡関係 ( $x_i - y_i - t$ ) は計算によって求めることができる。

## 2.2 液液平衡

液相 I (上相) と液相 II (下相) の間の平衡については、次式が成り立つ。

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad (4)$$

$$\sum_i x_i^I = 1, \quad \sum_i x_i^{II} = 1 \quad (5)$$

したがって、液相の活量係数  $\gamma_i$  が与えられれば、液液両相の平衡組成  $x_i^I$  および  $x_i^{II}$  を算出することができる<sup>1,2)</sup>。

## 3. Wilson 式

Wilson 式より得られるモル過剰 Gibbs エネルギー  $g^E$  を、一般的に示すと次式となる<sup>7,9)</sup>。

$$g^E / RT = -C \sum_i x_i \ln \left( \sum_j A_{ij} x_j \right) \quad (6)$$

ここで、パラメータ  $A_{ij}$  は次式で与えられる。

$$A_{ij} = \rho_{ij} \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (7)$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{ii}) / RT \quad (8)$$

式 (6) で与えられる  $g^E$  を用いて、熱力学的手続き<sup>1)</sup>により、活量係数式が導出できる。

### 3.1 オリジナル Wilson 式

オリジナルの Wilson 式<sup>3)</sup>では、式 (6) および式 (7) のパラメータは次のようになる。

$$C = 1 \quad (9)$$

$$\rho_{ij} = v_j / v_i \quad (10)$$

$$\alpha_{ij} = 1 \quad (11)$$

すなわち、式 (1) のパラメータ  $C$  が 1 であるため  $g^E$  の値が小さく、液液相分離系を表現することができないことが知られている (液液相分離を示すためには、ある程度以上の大きさの  $g^E$  が必要とされる)。そのため、

少なくとも定数  $C$  ( $C > 1$ ) の導入が必要とされる。

### 3.2 GC-W

本研究で開発された GC-W<sup>4,6)</sup>によれば、VLE を示す 2 成分系についての必要なパラメータは純物質物性 (モル体積、溶解度パラメータ、標準沸点) より推算が可能であるが、活量係数式がオリジナル Wilson 式と同一 ( $C = 1, \rho_{ij} = v_j / v_i, \alpha_{ij} = 1$ ) であるため、LLE 計算へは適用できない。そこで、 $C$  を導入した Wilson 式を使用することになるが、その際  $C = 1$  でのパラメータ・セットを  $C$  を導入した場合のパラメータ・セットに変換できれば便利である。そこで無限希釈活量係数  $\gamma_i^\infty$  を用いると、次の関係が得られる。

$$\ln \gamma_1^\infty (\text{GC-W}; C=1) = C \{-\ln A_{12} + (1 - A_{21})\} \quad (12)$$

$$\ln \gamma_2^\infty (\text{GC-W}; C=1) = C \{-\ln A_{21} + (1 - A_{12})\} \quad (13)$$

ここで、左辺の  $\gamma_1^\infty$  および  $\gamma_2^\infty$  の値は GC-W より得られる  $\gamma$  式をそれぞれ  $x_1 \rightarrow 0$  および  $x_2 \rightarrow 0$  とすることで容易に得られる。式 (12) と式 (13) は非線形のため解析解は得られないが、連立させ数値解を求めることで、与えられた  $C$  に対して  $A_{12}$  と  $A_{21}$  が決定できる。そして、このパラメータ・セット ( $C, A_{12}, A_{21}$ ) で計算した  $\ln \gamma$  曲線が、元の GC-W による  $\ln \gamma$  曲線とほぼ一致してい

Table 1 Wilson parameters for VLE of heptane(1)+ benzene (2) at 25°C

$C$	$A_{12}[-]$	$A_{21}[-]$
1	0.2942*	1.7913*
1.5	0.3471	1.7700

\* predicted from GC-W<sup>6)</sup>

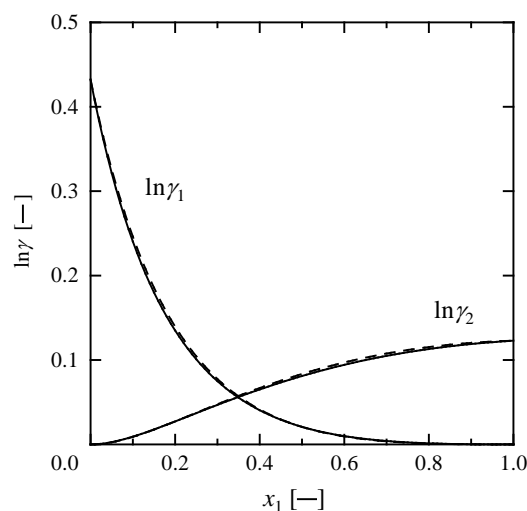


Fig. 1 Activity coefficients of heptane (1) + benzene (2) at 25°C. (—)  $C=1$ ; (-----)  $C=1.5$

ば(再現していれば)よいことになる。そこで、この考え方を本研究で対象とした3成分系の一つであるヘプタン+メタノール+ベンゼン系の構成2成分系でVLEを示すヘプタン+ベンゼンおよびメタノール+ベンゼンの両2成分系へ適用し、検討を加えた。Table 1にヘプタン+ベンゼン系の計算結果を、Fig. 1に $\ln\gamma$ 曲線の比較を示す。Fig. 1に見られるように、式(12)および式(13)による変換が満足であることがわかる。同様に、Table 2およびFig. 2にメタノール+ベンゼン系の結果を示す。

Table 2 Wilson parameters for VLE of methanol (1) + benzene (2) at 25°C

C	$A_{12}$	$A_{21}$
1	0.1168*	0.3360*
1.5	0.2343	0.5768

\* fitted to VLE data<sup>5)</sup>

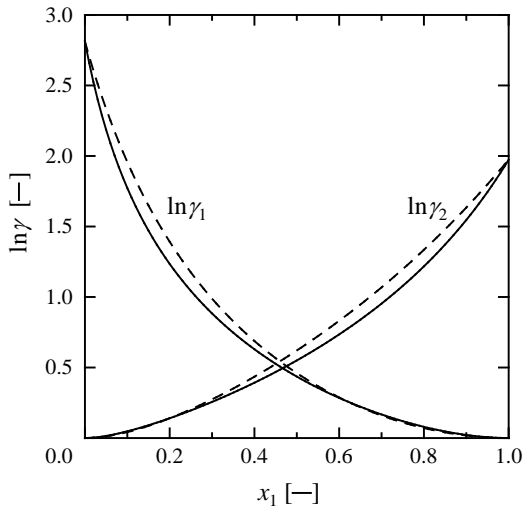


Fig. 2 Activity coefficients of methanol (1) + benzene (2) at 25°C. (—) C=1; (-----) C=1.5

この2成分系については、異種分子間相互作用パラメータの予測式の係数値が求められていないので、VLEデータにフィッティングしたケースになる。Fig. 2より式(12)および式(13)による変換は十分とはいえないことが示される。以上の結果より、式(12)および式(13)によるパラメータ値の変換では、満足な系と不十分な系があることがわかった。変換が可能であればパラメータ・セット(C,  $A_{12}$ ,  $A_{21}$ )が推算でき便利であるが、必ずしも満足でないケースもあるため、一般的な手法とはなり得ない。

#### 4. Wilson式(C=1.5)によるLLE計算

オリジナルのWilson式に定数Cを乗じたWilson式(C=1.5)で、ヘプタン+メタノール+ベンゼン系を例にとり、3成分系LLEが相関できるかを検討した。ヘプタン+ベンゼンおよびメタノール+ベンゼンは

VLEを示す。上述したように、GC-Wより推算で得られるパラメータ・セット(C=1)を変換したパラメータ・セット(C=1.5)では、メタノール+ベンゼン系の $\ln\gamma$ の再現が思わしくない。そこで、ここでは直接各2成分系のVLEおよびLLEデータにパラメータ・フィッティングして得られたパラメータ・セットを用いて、3成分系LLEを算出し実測値と比較した。Table 3に各2成分系のVLE<sup>10,11)</sup>およびLLEデータ<sup>12)</sup>にフィッティングしたパラメータ・セットを示す。これらのパラメータを用いて、ヘプタン(1)+メタノール(2)+ベンゼン(3)系の1 atm、25°CのLLEを計算し、実測データ<sup>12)</sup>と比較したのが、Fig. 3である。なお、3成分系LLEの計算には東内らのアルゴリズム<sup>12,13)</sup>を用いた(K値法;  $x_3^I$ (I相)を実測データで与える)。Table 3に示されるパラメータを用いて算出したLLEは、Fig. 3に見られるようにType 1を示すが、定量的には誤差が大きいことが示される。なお、参考までにCの値を変えてLLE

Table 3 Wilson parameters (C=1.5) determined from binary VLE and LLE data

Binary System	Data used	$A_{ij}$ [-]	$A_{ji}$ [-]
Heptane(1)+Benzene(3)	VLE(1atm) <sup>10)</sup>	0.4476	1.4787
Methanol(2)+Benzene(3)	VLE(1atm) <sup>11)</sup>	0.3631	0.5701
Heptane(1)+Methanol(2)	LLE(25°C) <sup>12)</sup>	0.2520	0.3578

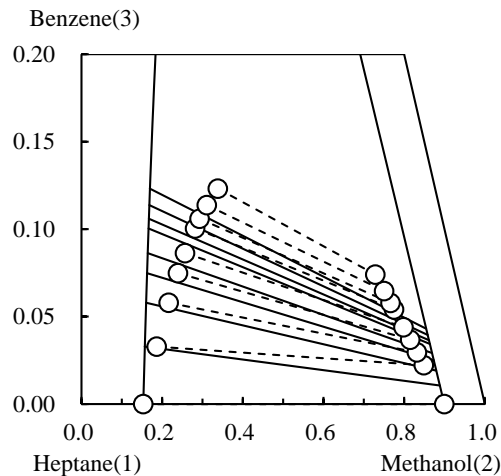


Fig. 3 Correlation of LLE for heptane (1) + methanol (2) + benzene (3) at 1atm and 25°C. (○---○) Exp.; (—) Calc.

Table 4 Effect of C on LLE calculations for heptane(1)+ methanol(2) + benzene(3) at 25°C

C	Dev. [%]*
1.3	6.3
1.5	6.5
1.7	6.6

$$* \text{Dev. [\%]} = 100 \left\{ \sum_{i=1}^3 \sum_{p=1}^2 \sum_{t=1}^N (x_{i,p,t}^{\text{calc}} - x_{i,p,t}^{\text{exp}})^2 / 6N \right\}^{0.5}$$

計算をした結果 (誤差) を Table 4 に示すが  $C$  の値の影響はほとんど見られない。このことから  $C$  の値を変えることでの改良は見られず  $C$  の値は 1.5 とすることによりよいことが示される。以上のことから、パラメータ  $C$  の導入のみでは LLE の定量的相関は困難であり、Wilson 式の関数形に改良を加える必要があることが示される。

## 5. 改良 Wilson 式

### 5.1 長谷モデル

Wilson 式の適用性向上のため、長谷ら<sup>7,9)</sup>により次のようなパラメータの使用が提案されている。

$$C = 1.3 \text{ あるいは } 1.5 \quad (14)$$

$$\rho_{ij} = 1 \quad (15)$$

$$\alpha_{ij} = x_j \quad (16)$$

モル体積比  $v_j/v_i$  を温度ごとに入手するのが煩雑になるので、近似的に 1 としている。また、定数  $C$  の値は当初 1.3 とされていたが<sup>7)</sup>、その後の検討で 1.5 とされている<sup>9)</sup>。なお、 $\alpha_{ij}$  として組成  $x_j$  を導入した点が大きな特徴である。その物理的意味については、異種分子間対数の制約の観点から考察されている<sup>7)</sup>。

### 5.2 西村モデル

西村ら<sup>8)</sup>は、長谷モデルを次のように修正している ( $C = 1.5$ 、 $\rho_{ij} = 1$ )。

$$\alpha_{ij} = (1-\beta)x_j + \beta \quad (17)$$

ここで、 $\beta = 0$  とすると長谷モデルとなり、 $\beta = 1$  とするとオリジナル Wilson 式 (ただし、 $C = 1.5$ 、 $\rho_{ij} = 1$  とした場合) となる。西村モデルより活量係数式を導出すると次式となる。

$$\ln \gamma_i = C \left[ 1 - \ln \left( \sum_j A_{ij} x_j \right) - \sum_k \frac{A_{ki} x_k}{\sum_j A_{kj} x_j} + \sum_k \left\{ \frac{(1-\beta)x_k}{\sum_j A_{kj} x_j} \left( x_i \tau_{ki} A_{ki} - \sum_l x_l^2 \tau_{kl} A_{kl} \right) \right\} \right] \quad (18)$$

### 5.3 東内モデル

東内ら<sup>12,14,16)</sup>は、2 成分系では長谷モデルに基づき、3 成分以上の多成分系ではパラメータ  $D$  を導入した次式を提案している。

$$\alpha_{ij} = x_j + D \sum_k x_k \quad (k \neq i, j) \quad (19)$$

式 (19) のパラメータ  $D$  は多成分系パラメータとなるので、2 成分系では長谷モデル ( $\alpha_{ij} = x_j$ ) となる。東内モデルによる活量係数式は、次のようになる。

$$\ln \gamma_i = C \left[ 1 - \ln A_i - \sum_j \left\{ \left( x_j / A_j \right) \left( A_{ji} - B_{ij} + C_j \right) \right\} \right] \quad (20)$$

$$A_j = \sum_q A_{jq} x_q \quad (21)$$

$$B_{ij} = \sum_q \tau_{jq} A_{jq} x_q D \quad (q = i, D = 1) \quad (22)$$

$$B_{ii} = 0 \quad (23)$$

$$C_j = \sum_q \tau_{jq} A_{jq} x_q \alpha_{jq} \quad (24)$$

$$\tau_{ii} = 0, \quad A_{ii} = 1 \quad (25)$$

以上の改良 Wilson 式をまとめると、Table 5 のようになる。

Table 5 Modified Wilson equations

Parameter	Original <sup>3)</sup>	Nagatani <sup>7,9)</sup>	Nishimura <sup>8)</sup>	Higashiuchi <sup>12,14,16)</sup>
$C$	1	1.5	1.5	1.5
$\rho_{ij}$	$v_j/v_i$	1	1	1
$\alpha_{ij}$	1	$x_j$	$(1-\beta)x_j + \beta$	$x_j + D \sum_k x_k \quad (k \neq i, j)$

## 6. モデルの評価

西村ら<sup>8)</sup>は、13 系の 3 成分系 (非水溶液 6 系および水溶液 7 系) の LLE 計算を行っている。パラメータ  $\beta$  および 2 成分系パラメータ ( $g_{ij} - g_{ii}$ ) を決定し、それらを用いて 3 成分系 LLE を相関し誤差を求めている。なお誤差の評価には、 $K$  値 ( $= x^I/x^II$ ) を用いている。

一方、東内ら<sup>16)</sup>は 20 系の 3 成分系 (非水溶液 14 系および水溶液 6 系) の LLE 相関を試みている。パラメータ  $D$  および 2 成分系パラメータ ( $g_{ij} - g_{ii}$ ) を求め、それらによる 3 成分系 LLE 計算を行い、誤差を示している。その際平衡組成 (モル分率) についての誤差で評価している。

以上のように、西村モデル ( $\beta$ ) および東内モデル ( $D$ ) の有用性は既に報告されているが、それぞれの評価で定義した誤差が異なるため直接両モデルを比較できない。また、両モデルの特徴や、それに基づく適用性についての考察が十分ではない。そこで本研究では、これらのモデルに考察を加え、いくつかの非水溶液 3 成

分系についての相関結果を同じ定義の誤差で比較することを試み、いずれのモデルがより有用かを評価することにした。

### 6.1 モデルの特徴

いずれのモデルでも、長谷モデル<sup>7)</sup>に基礎を置いているが、良好な LLE 相関結果を得るためには、パラメータ  $\beta$  あるいは  $D$  を必要としている。西村モデルの  $\beta$  値は、式 (18) にみられるように、2 成分系および 3 成分系にも含まれる。その値の決定には実測データを必要とするが、西村<sup>17)</sup>によれば次の手順による。パラメータ  $C$  の値は 1.5 と固定する。次に  $\beta$  の値をある値に仮定し、構成 2 成分系の VLE および LLE データを用いて ( $g_{ij}-g_{ii}$ ) をマルカート法およびニュートン-ラプソン法により決定する。それらのパラメータ・セットで 3 成分系 LLE を計算し、誤差を求める。さらに、他の  $\beta$  値を与え同様な手順で、3 成分系 LLE 計算の誤差を求める。このような繰り返し計算を行い誤差を最小にする最適の  $\beta$  値を 3 成分系ごとに見出す。このようにして得られる  $\beta$  値は、3 成分系ごとに定まるので、次の問題点が指摘される。たとえば、ヘプタン(1)+メタノール(2)+ベンゼン(3)の 3 成分系とオクタン(1)+メタノール(2)+ベンゼン(3)を考える。3 成分系の種類が違っているので、 $\beta$  値も異なる。それぞれの 3 成分系に含まれるメタノール(2)+ベンゼン(3)は同一の 2 成分系であるにもかかわらず、 $\beta$  値が違っているので、2 成分系パラメータ ( $g_{ij}-g_{ii}$ ) も異なる。このように同一の 2 成分系の ( $g_{ij}-g_{ii}$ ) が一致しないといた不合理が生ずる。この点が西村モデル<sup>8)</sup>の問題点である。個々の 3 成分系 LLE 計算のみを目的とするならばこのアプローチでもよいが、同一の 2 成分系パラメータ ( $g_{ij}-g_{ii}$ ) は共通で、いずれの 3 成分系にも適用できることが、一般性(汎用性)からみて望ましい。

一方、東内モデル<sup>12,14-16)</sup>による多成分系活量係数式  $\ln \gamma_i$  は、式 (20) で与えられる。この式を 2 成分系に適用してみると、 $D$  を含む項は現れない。すなわち、パラメータ  $D$  は多成分系パラメータであり、2 成分系では必要とされないことが示される。つまり東内モデルは 2 成分系については長谷モデルに還元される。したがって、上述した西村モデル<sup>8)</sup>での問題点は見られず、各構成 2 成分系のパラメータ ( $g_{ij}-g_{ii}$ ) は共通に求めることができ、パラメータ  $D$  が 3 成分系固有の値として決定される。したがって、モデルの適用性からは東内モデル<sup>12,14-16)</sup>が有用と判断される。しかしながら、さらに 3 成分系 LLE 相関誤差の観点からの比較も必要となる。

### 6.2 相関誤差の比較

上述したように、モデルの一般性からは、東内モデル<sup>16)</sup>がより有用と思われる。両モデルとも長谷モデルの改良式(基本は Wilson 式)であるので、3 成分系 LLE の相関結果に大差はないと予想されるが、実際にデー

タを用いての誤差の比較が必要である。そこで、西村モデル<sup>8)</sup>と東内モデル<sup>16)</sup>の原報よりパラメータ値を引用し、3 成分系 LLE の相関を試みた。その際、両論文で共通する非水溶液 6 系を選び、3 成分系 LLE データには西村ら<sup>8)</sup>が使用した出典より入手した。また、平衡組成(モル分率)の誤差について比較した。

Table 6 に非水溶液 6 系の西村モデル<sup>8)</sup>のパラメータ値を示す。また同系の東内モデル<sup>16)</sup>のパラメータ値を Table 7 に示す。これらのパラメータを用いて 3 成分系 LLE を計算し、実測値(平衡組成)との誤差を比較すると Table 8 となる。なお LLE 計算に用いた 3 成分系活量係数式は、付録に示す。また、両モデルによる LLE 図(データと計算線の比較)の一例を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。これらの結果より次のことが示される。ただし、西村モデルと東内モデルのパラメータ値は、それぞれ  $K$  値の誤差とモル分率の誤差で最適化されているため、厳密な意味での比較にはならないかもしれないが、大略の傾向を知るには十分と考える。対象とした 6 系についての平均誤差は、Table 8 に示されるように、西村モデル 2.8 mol% であり東内モデルでは 3.1 mol% である。誤差の数値からは、西村モデルがごくわずかに優れている。しかしながら、誤差の違いはわずかであり、6.1 で述べたようにパラメータの一般性から考えると、東内モデルによる LLE 相関が望ましいと判断できる。

## 7. おわりに

Wilson 式に基礎を置き、有用な LLE 相関モデルとして報告されている西村モデル<sup>8)</sup>と東内モデル<sup>12,14-16)</sup>について、モデルの特徴を考察した。さらに非水溶液 6 系を取り上げ、両モデルによる LLE 計算の誤差について、比較・考察を加えた。その結果、両モデルによる相関結果は良好であり、誤差の観点からは西村モデルがわずかに優れていることが示された。しかしながら、相関に用いる 2 成分系パラメータの一般性(汎用性)から判断すると、多成分系 LLE 相関には東内モデルの適用が推奨される。

使用記号		$\alpha$ = parameter defined in Eq. (7)	[-]
$C$ = constant in Wilson equation	[-]	$\beta$ = parameter defined in Eq. (17)	[-]
$D$ = multi-component parameter	[-]	$\gamma$ = liquid-phase activity coefficient	[-]
$g^E$ = molar excess Gibbs energy	[J·mol <sup>-1</sup> ]	$\Lambda$ = Wilson parameter in Eq. (7)	[-]
$g_{ij}$ = interaction energy between components $i$ and $j$	[J·mol <sup>-1</sup> ]	$\tau$ = binary parameter in Eq. (8)	[-]
$N$ = number of tie-lines	[-]	Subscripts	
$p^\circ$ = vapor pressures of pure component	[Pa]	$i, j, k, l$ = components $i, j, k, l$	
$R$ = gas constant	[J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$p$ = phase	
$T$ = absolute temperature	[K]	$t$ = tie-line	
$t$ = temperature	[°C]	Superscripts	
$v$ = liquid molar volume	[cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	calc = calculated value	
$x$ = liquid-phase mole fraction	[-]	exp = experimental data	
$y$ = vapor-phase mole fraction	[-]	I, II = phase I (upper), phase II (lower)	

Table 6 Wilson parameters of Nishimura model for ternary mixtures <sup>8)</sup>

Ternary system (LLE)			$t$	$\beta$	$R_{12}^*$	$R_{21}^*$	$R_{13}^*$	$R_{31}^*$	$R_{23}^*$	$R_{32}^*$
(1)	(2)	(3)	[°C]	[-]	[J·mol <sup>-1</sup> ]	[J·mol <sup>-1</sup> ]	[J·mol <sup>-1</sup> ]	[J·mol <sup>-1</sup> ]	[J·mol <sup>-1</sup> ]	[J·mol <sup>-1</sup> ]
Heptane	Acetonitrile	Benzene	45	0.74	4480	3570	1556	-332.8	1350	1004
Cyclohexane	Nitromethane	Benzene	25	0.80	4722	4337	780.1	395.2	898.4	1735
Cyclohexane	Methanol	Ethylether	25	0.48	3693	4162	465.6	410.9	2308	1191
Cyclohexane	Methanol	Methylacetate	25	0.60	3343	3865	1858	1818	1177	1392
Heptane	Methanol	Benzene	25	0.60	4158	2926	1016	8.452	3806	1760
Octane	Methanol	Benzene	25	0.64	4278	3098	759.8	72.93	3780	1684

\*  $R_{ij} = g_{ij} - g_{ii}$ Table 7 Wilson parameters of Higashiuchi model for ternary mixtures <sup>16)</sup>

Ternary system (LLE)			$t$	$D$	$R_{12}^*$	$R_{21}^*$	$R_{13}^*$	$R_{31}^*$	$R_{23}^*$	$R_{32}^*$
(1)	(2)	(3)	[°C]	[-]	[J·mol <sup>-1</sup> ]	[J·mol <sup>-1</sup> ]	[J·mol <sup>-1</sup> ]	[J·mol <sup>-1</sup> ]	[J·mol <sup>-1</sup> ]	[J·mol <sup>-1</sup> ]
Heptane	Acetonitrile	Benzene	45	0.3613	7749.5	6760.4	1287.8	591.80	2091.8	1919.8
Cyclohexane	Nitromethane	Benzene	25	0.6397	7583.7	7839.3	1114.3	992.52	2076.3	2555.3
Cyclohexane	Methanol	Ethylether	25	-0.0700	5573.7	6663.4	662.92	632.06	2967.9	2134.8
Cyclohexane	Methanol	Methylacetate	25	0.2808	5573.7	6663.4	2920.3	2965.9	1994.0	2049.3
Heptane	Methanol	Benzene	25	0.2650	6903.0	5691.0	1033.7	549.29	4917.2	3542.7
Octane	Methanol	Benzene	25	0.3599	7349.3	6012.4	807.32	537.50	4917.2	3542.7

\*  $R_{ij} = g_{ij} - g_{ii}$ Table 8 Correlation performances of Nishimura ( $\beta$ ) and Higashiuchi ( $D$ ) models for ternary LLE

Ternary system (LLE)			$t$	$N$	Ref.	Dev. [mol %] <sup>*</sup>	
(1)	(2)	(3)	[°C]	[-]		$\beta$ model	$D$ model
Heptane	Acetonitrile	Benzene	45	9	18	3.9	5.4
Cyclohexane	Nitromethane	Benzene	25	3	19	2.5	3.3
Cyclohexane	Methanol	Ethyl ether	25	4	20	3.0	2.4
Cyclohexane	Methanol	Methyl acetate	25	7	20	1.6	0.7
Heptane	Methanol	Benzene	25	8	12	3.8	2.0
Octane	Methanol	Benzene	25	6	12	1.9	4.6
					Avg.	2.8	3.1

$$^* \text{Dev. [\%]} = 100 \left\{ \sum_{i=1}^3 \sum_{p=1}^2 \sum_{t=1}^N (x_{i,p,t}^{\text{calc}} - x_{i,p,t}^{\text{exp}})^2 / 6N \right\}^{0.5}$$

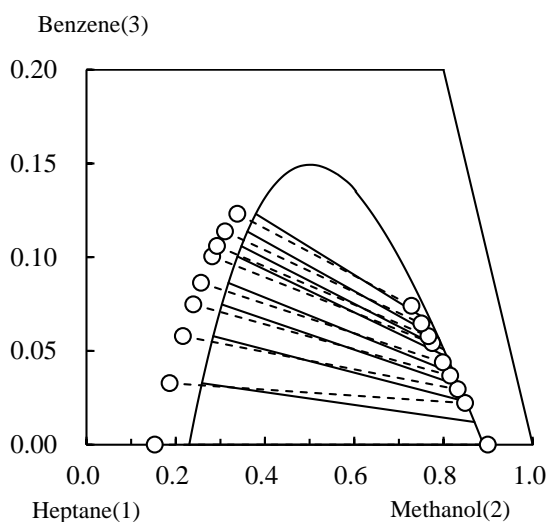


Fig. 4 Correlation of LLE for heptane (1) + methanol (2) + benzene (3) at 1atm and 25°C. (○---○) Exp.; (——)  $\beta$  model

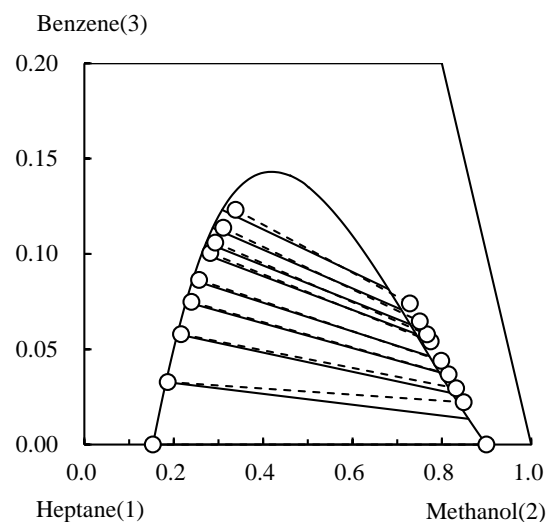


Fig. 5 Correlation of LLE for heptane (1) + methanol (2) + benzene (3) at 1atm and 25°C. (○---○) Exp.; (——)  $D$  model

## 参考文献

- 1) 荒井康彦, 岩井芳夫, 迫口明浩, 長谷昌紀, 東内秀機, 福地賢治, 三島健司, “工学のための物理化学,” 8 章, 朝倉書店, 1991
- 2) 荒井康彦, 宮本明, 亀山秀雄, 山口兆, “新体系化学工学・計算機化学工学,” 2 章, オーム社, 1992
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 小淵茂寿, 米澤節子, 荒井康彦, “GC-Wilson 式による気液平衡の推算,” 分離技術, Vol. 43, pp. 319-324, 2013
- 7) 長谷昌紀, 西村靖彦, 岩井芳夫, 荒井康彦, “改良 Wilson 式に関する一考察,” 九大工学集報, Vol. 57, pp. 47-53, 1984
- 8) Y. Nishimura, Y. Iwai, Y. Arai and M. Nagatani, “A Correlation of Ternary Liquid-Liquid Equilibria by a Modified Wilson Equation,” J. Chem. Eng. Japan, Vol. 18, pp. 377-381, 1985
- 9) 長谷昌紀, 岩井芳夫, 荒井康彦, “改良 Wilson 式による 3 成分系気液平衡の相関,” 九大工学集報, Vol. 59, pp. 237-242, 1986
- 10) L. Sieg, “Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte in binären Systemen von Kohlenwasserstoffen verschiedenen Typs,” Chem. Ing. Tech., Vol. 22, pp. 322-326, 1950
- 11) I. Nagata, “Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Binary Systems Methanol-Benzene and Methyl Acetate-Methanol,” J. Chem. Eng. Data, Vol. 14, pp. 418-420, 1969
- 12) H. Higashiuchi, Y. Sakuragi, Y. Iwai, Y. Arai and M. Nagatani, “Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Systems Containing Methanol and

- Hydrocarbons,” Fluid Phase Equilibria, Vol. 36, pp. 35-47, 1987
- 13) H. Higashiuchi, Y. Iwai, S. Takahama, Y. Tashima and Y. Arai, “Correlation and Prediction for Liquid-Liquid Equilibria,” Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., Vol. 43, pp. 141-164, 1983
- 14) H. Higashiuchi, Y. Sakuragi, M. Nagatani and Y. Arai, “Liquid-Liquid Equilibria for Quaternary Systems Containing Methanol, Alkane, and Aromatic Compounds,” J. Chem. Eng. Data, Vol. 37, pp. 277-281, 1992
- 15) 東内秀樹, 櫻木雄二郎, 長谷昌紀, 荒井康彦, “改良 Wilson 式による多成分系パラメータに関する考察,” 九大工学集報, Vol. 63, pp. 337-342, 1990
- 16) 東内秀樹, 櫻木雄二郎, 長谷昌紀, 荒井康彦, “改良 Wilson 式によるメタノールを一成分とする三成分系液液平衡の相関,” 石油学会誌, Vol. 33, pp. 62-66, 1990
- 17) 西村靖彦, “三成分系液液平衡の測定ならびに推算に関する研究,” p. 117, 九州大学工学研究科修士論文, 1985
- 18) D. A. Palmer and B. D. Smith, “Thermodynamic Excess Property Measurements for Acetonitrile-Benzene-*n*-Heptane System at 45 °C,” J. Chem. Eng. Data, Vol. 17, pp. 71-76, 1972
- 19) H. I. Weck and H. Hunt, “Vapor-Liquid Equilibria in the Ternary System Benzene-Cyclohexane-Nitromethane and the Three Binaries,” Ind. Eng. Chem., Vol. 46, pp. 2521-2523, 1954
- 20) H. Sugi, T. Nitta and T. Katayama, “Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Systems of Methanol - Polar Solvents - Cyclohexane,” J. Chem. Eng. Japan, Vol. 9, pp. 12-16, 1976

## 付録 1 3 成分系活量係数式

西村モデル<sup>8)</sup>と東内モデル<sup>16)</sup>による 3 成分系活量係数式を以下に示す。

### (1.1) 西村モデル<sup>8)</sup>

西村モデルの  $\ln \gamma$  式の一般形は、式 (18) で与えられる。これより 3 成分系の活量係数を導出すると次式のようなになる。

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_1 = & C[1 - \ln(x_1 + A_{12}x_2 + A_{13}x_3) \\
& - \left( \frac{x_1}{x_1 + A_{12}x_2 + A_{13}x_3} + \frac{A_{21}x_2}{A_{21}x_1 + x_2 + A_{23}x_3} \right. \\
& \quad \left. + \frac{A_{31}x_3}{A_{31}x_1 + A_{32}x_2 + x_3} \right) \\
& - \frac{(1-\beta)x_1}{x_1 + A_{12}x_2 + A_{13}x_3} (\tau_{12}A_{12}x_2^2 + \tau_{13}A_{13}x_3^2) \\
& + \frac{(1-\beta)x_2}{A_{21}x_1 + x_2 + A_{23}x_3} \{ \tau_{21}A_{21}(1-x_1)x_1 - \tau_{23}A_{23}x_3^2 \} \\
& + \frac{(1-\beta)x_3}{A_{31}x_1 + A_{32}x_2 + x_3} \{ \tau_{31}A_{31}(1-x_1)x_1 - \tau_{32}A_{32}x_2^2 \} ] \quad (A1)
\end{aligned}$$

なお、 $\ln \gamma_2$  および  $\ln \gamma_3$  については、添字を  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$  と順に入れ換えることで得られる。

### (1.2) 東内モデル<sup>16)</sup>

式(20)~式(25)で与えられる東内モデルを用いて、3成分系の  $\ln \gamma_1$  を求めると、次式が導出される。

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_1 = & C[1 - \ln(x_1 + A_{12}x_2 + A_{13}x_3) \\
& - \frac{x_1}{x_1 + A_{12}x_2 + A_{13}x_3} \{ 1 + \tau_{12}A_{12}x_2(x_2 + x_3D) \\
& \quad + \tau_{13}A_{13}x_3(x_3 + x_2D) \} \\
& - \frac{x_2}{A_{21}x_1 + x_2 + A_{23}x_3} \{ A_{21} - \tau_{21}A_{21}x_1(1-x_1-x_3D) \\
& \quad + \tau_{23}A_{23}x_3(x_3 + x_1D - D) \} \\
& - \frac{x_3}{A_{31}x_1 + A_{32}x_2 + x_3} \{ A_{31} - \tau_{31}A_{31}x_1(1-x_1-x_2D) \\
& \quad + \tau_{32}A_{32}x_2(x_2 + x_1D - D) \} ] \quad (A2)
\end{aligned}$$

なお、成分2および成分3についての  $\ln \gamma_2$  および  $\ln \gamma_3$  は、添字を  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$  のように入れ換えることで容易に求めることができる。

ただし、西村モデル式(A1)で  $\beta = 0$  とした場合および東内モデル式(A2)で  $D = 0$  とした場合は、いずれも長谷モデルに還元される。したがって、これらの条件下では、式(A1)と(A2)は一致する。

### 付録2 改良Wilson式

Wilson<sup>3)</sup>は、溶液構造を Fig. A1 で示されるセルモデルで表した。分子  $i$  を中心にしたセルで、中心分子  $i$  周囲の分子  $j, k$  の配置を示している。

中心分子  $i$  を取りまく分子  $j$  や  $k$  の数は、それぞれの分子の数(溶液の平均のモル分率)に比例するが、分子対の引力  $g_{ij}$  や  $g_{ik}$  にも左右される(引力が強ければ、それに比例して集まりやすい)。Wilson は、この引力の効果を Boltzmann 因子  $\exp(-g_{ij}/RT)$  で与えた。引力なので  $g_{ij} < 0$  となるので、 $\exp(-g_{ij}/RT) > 1$  となる。この考えに立脚し、中心分子  $i$  周囲のモル分率(局所モル分率: local mole fraction)の比を次式で表した。

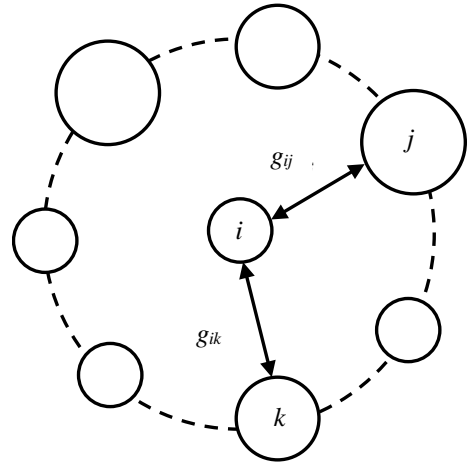


Fig. A1 Cell model of Wilson (central molecule  $i$ )

$$\frac{x_{ij}}{x_{ik}} = \frac{x_j \exp(-g_{ij}/RT)}{x_k \exp(-g_{ik}/RT)} \quad (A3)$$

東内は、分子  $i$  を中心とした  $x_{ij}/x_{ii}$  を式(A3)より求め、次式で与えた。

$$\frac{x_{ij}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp\left[-\frac{\alpha_{ij}(g_{ji} - g_{ii})}{RT}\right] \quad (A4)$$

さらに、分子  $j$  を中心とした場合についても、同様にして次式を得る。

$$\frac{x_{ji}}{x_{jj}} = \frac{x_i}{x_j} \exp\left[-\frac{\alpha_{ji}(g_{ji} - g_{jj})}{RT}\right] \quad (A5)$$

ただし、 $\alpha_{ij}$  および  $\alpha_{ji}$  は、Wilson のモデル式(A3)には含まれていない。これらは、後述する異種分子対数の制約条件を満たすべく、新たに導入されたパラメータであり、non-randomness factor(分子混合の秩序性を表すパラメータ)の一種と考えられる。ここで、局所モル分率についての条件(モル分率の和は1となる)より、次式が成り立つ。

$$\sum_j x_{ij} = 1 \quad (\text{中心分子 } i) \quad (A6)$$

$$\sum_i x_{ji} = 1 \quad (\text{中心分子 } j) \quad (A7)$$

したがって、式(A4)と式(A6)、式(A5)と式(A7)より、それぞれ次式が導出される。

$$x_{ij} = x_j \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) / \sum_k x_k \exp(-\alpha_{ik} \tau_{ik}) \quad (A8)$$



$$x_{ji} = x_i \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) / \sum_k x_k \exp(-\alpha_{jk} \tau_{jk}) \quad (\text{A9})$$

ただし、 $\tau_{ij}$ および $\tau_{ji}$ は、次式で定義される。

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{ii})/RT, \quad \tau_{ji} = (g_{ji} - g_{jj})/RT \quad (\text{A10})$$

次に溶液中の異種分子対の数の観点から考察する。分子  $i$  からカウントした( $i \rightarrow j$ )の分子対の総数を  $N_{ij}$  とし、分子  $j$  からカウントした( $j \rightarrow i$ )のそれを  $N_{ji}$  とすると、同一溶液中なので  $N_{ij} = N_{ji}$  が成り立つ。平均のモル分率を  $x_i$  とすると、分子  $i$  の数は  $N_A x_i$  となる ( $N_A$  はアボガドロ定数)。分子  $i$  を中心とするセルの配位数 (分子  $i$  を取りかこむ席点の数) を  $z_i$  とすると、分子  $j$  の局所モル分率は  $x_{ij}$  なので、分子  $i$  を取りかこむ分子  $j$  の数すなわち分子対数は  $z_i x_{ij}$  となる。したがって、分子  $i$  からカウントした( $i \rightarrow j$ )分子対の総数  $N_{ij}$  は、次式となる。

$$N_{ij} = N_A x_i (z_i x_{ij}) \quad (\text{A11})$$

同様にして、分子  $j$  よりカウントした( $j \rightarrow i$ )分子対の総数  $N_{ji}$  は、次式となる。

$$N_{ji} = N_A x_j (z_j x_{ji}) \quad (\text{A12})$$

分子対数に関する制約条件  $N_{ij} = N_{ji}$  を適用し、 $z_i = z_j$  を仮定すると、式 (A11) と式 (A12) より次式が求められる。

$$x_i x_{ij} = x_j x_{ji} \quad (\text{A13})$$

式 (A13) に式 (A8) および式 (A9) を代入することで、次の関係が導かれる。

$$x_i \exp(\alpha_{ij} \tau_{ij}) + x_j + \sum_{k \neq i, j} x_k \exp(\alpha_{ij} \tau_{ij} - \alpha_{ik} \tau_{ik}) \quad (\text{A14})$$

$$= x_i + x_j \exp(\alpha_{ji} \tau_{ji}) + \sum_{k \neq i, j} x_k \exp(\alpha_{ji} \tau_{ji} - \alpha_{jk} \tau_{jk})$$

ここで、 $|\tau_{ij}| \ll 1$  と考え、指数項は展開し ( $e^x = 1 + x + x^2/2! + \dots$ )、低次で近似 ( $1+x$ ) すると、次式となる。

$$\alpha_{ij} \left[ x_i \tau_{ij} + \sum_{k \neq i, j} x_k \{ \tau_{ij} - (\alpha_{ik} \tau_{ik} / \alpha_{ij}) \} \right] \quad (\text{A15})$$

$$= \alpha_{ji} \left[ x_j \tau_{ji} + \sum_{k \neq i, j} x_k \{ \tau_{ji} - (\alpha_{jk} \tau_{jk} / \alpha_{ji}) \} \right]$$

さらに、 $\tau_{ij} = \tau_{ji}$  と仮定すると、次式が得られる。

$$\frac{\alpha_{ij}}{\alpha_{ji}} = \frac{x_j + \sum_{k \neq i, j} x_k \{ 1 - (\alpha_{jk} \tau_{jk} / \alpha_{ji} \tau_{ji}) \}}{x_i + \sum_{k \neq i, j} x_k \{ 1 - (\alpha_{ik} \tau_{ik} / \alpha_{ij} \tau_{ij}) \}} \quad (\text{A16})$$

式 (A16) の分子および分母の  $\{ \}$  の項を定数  $D$  ( $D_{ji} = D_{ij}$  とみなして) と置くと、最終的に次の関係が得られる。

$$\alpha_{ij} = x_j + D \sum_k x_k \quad (k \neq i, j) \quad (\text{A17})$$

これが式 (19) である。なお、2 成分系に式 (A17) を適用すると、 $\alpha_{ij} = x_j$  すなわち式 (16) となる。

[付記] 上述の考察は、東内秀機; 「メタノール-炭化水素系液液平衡に関する研究」, pp.98-101, 九州大学学位論文(1991)に基づいている。

(平成 26 年 9 月 12 日受理)