

純物質の物性値を用いた改良 Wilson 式による アルカン+メタノール+芳香族炭化水素系 液液平衡の推算

小淵茂寿 (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)

Prediction of Liquid-Liquid Equilibria of Alkane + Methanol + Aromatic Hydrocarbon Mixtures by Using Modified Wilson Equation with Parameters Estimated from Pure-Component Properties

Shigetoshi KOBUCHI

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

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

Yasuhiko ARAI (Professor Emeritus of Kyushu University)

The predictive model GC-MW (Group-Contribution method based Modified Wilson equation) proposed for LLE (Liquid-Liquid Equilibria) estimation has been described with phase-equilibrium thermodynamic fundamentals. Further, computation procedures are discussed in details for LLE of alkane + methanol + aromatic hydrocarbon ternary mixtures and LLE predicted are presented for heptane + methanol + benzene as an example.

Key Words: liquid-liquid equilibrium, prediction, modified Wilson equation,
ternary mixture, alkane, methanol, aromatic hydrocarbon

1. はじめに

液液平衡 (LLE=Liquid-Liquid Equilibria) は、混合物の相状態の正しい把握や溶媒抽出の合理的プロセス設計において不可欠な基礎的知見である。そのため、LLE の測定データの蓄積や溶液モデルを用いたデータの相関が試みられている。一方、プロセス設計においては混合物のデータを用いず、たとえば純物質の物性値のみからの LLE の予測すなわち推算が可能となることが望まれている。前報^{1,2)}では、LLE の相関法として東内らのモデルが有用であることを報告し、さらに純物質物性を用いたモデルパラメータの予測法についても提案した^{3,4)}。ここでは本研究で提案する LLE 推算法(GC-

MW=Group-Contribution method based Modified Wilson equation) について、熱力学的基礎事項も含めて解説する。さらに、アルカン+メタノール+芳香族炭化水素 3 成分系の LLE を例にとり、計算手法についても詳述する。

2. 液液平衡の熱力学的条件

液液平衡の概念図を Fig. 1 に示す。下相(I)と上相(II)が平衡状態にある場合の熱力学的条件は、次式のように両相における各成分の活量が等しいことで示される⁵⁾。

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad (1)$$

ここで、 γ_i は成分*i*の活量係数(液相)であり、 x_i は成分*i*のモル分率である。なお、モル分率については、次の制約条件がある。

$$\sum_i x_i^I = 1, \quad \sum_i x_i^{II} = 1 \quad (2)$$

したがって、 γ_i を与える適切な活量係数式を用い、式(1)および式(2)を解くことで、液液平衡関係(x_i^I - x_i^{II})を算出することができる。

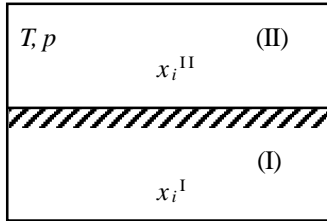


Fig.1 Liquid-liquid equilibria (LLE)

いま本研究で対象としたアルカン(1)+メタノール(2)+芳香族炭化水素(3)の一例として、ヘプタン(1)+メタノール(2)+ベンゼン(3)の3成分系LLEを考えてみる。この3成分系はType Iに分類され⁹⁾、構成2成分系については(1)+(2)が不均一系で、他の(1)+(3)および(2)+(3)が均一系となる。なお、Fig. 1については下相(I)がメタノールリッチ相で、上相(II)がヘプタン(アルカン)リッチ相となる。

3. 活量係数式 (GC-MW)

前報^{1,2)}で多成分系(Type I)のLLE計算には、東内らの活量係数式が有用であることを報告した。さらに、そのモデルパラメータを純物質の物性値(t_b と δ_{25})より予測することを提案した^{3,4)}。本研究で提案する活量係数式GC-MWは、次式で与えられる。

$$\ln \gamma_i = 1.5 \left[1 - \ln A_i - \sum_j \left\{ \left(\frac{x_j}{A_j} \right) (A_{ji} - B_{ij} + C_j) \right\} \right] \quad (3)$$

$$A_j = \sum_q A_{jq} x_q \quad (4)$$

$$B_{ij} = \sum_q \tau_{jq} A_{jq} x_q D \quad (q=i; D=1), \quad B_{ii} = 0 \quad (5)$$

$$C_j = \sum_q \tau_{jq} A_{jq} x_q \alpha_{jq} \quad (6)$$

$$A_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \quad A_{ii} = 1 \quad (7)$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{ii})/RT = R_{ij}/RT, \quad \tau_{ii} = 0 \quad (8)$$

$$\alpha_{ij} = x_j + D \sum_k x_k \quad (k \neq i, j), \quad \alpha_{ii} = 1 \quad (9)$$

ここで、 g_{ij} は分子対*i-j*間の相互作用エネルギーであり、パラメータ*D*は多成分系パラメータであり2成分系では不要となる。

3.1 異種分子間相互作用エネルギー

式(8)中の g_{ij} は次式で求めることができる。

$$g_{ij} = -(1 - \theta_{ij})(v_i v_j)^{0.5} \delta_i \delta_j; \quad \theta_{ii} = 0 \quad (10)$$

さらに異種分子間相互作用パラメータ θ_{ij} は、次式で予測できる(VLE用)。

$$\theta_{ij} = a_{ij} + b_{ij} t_{b,i} + c_{ij} t_{b,j} + d_{ij} \delta_{25,i}^2 + e_{ij} \delta_{25,j}^2 \quad (11)$$

ここで、 t_b は標準沸点[°C]であり、 δ_{25} は25°Cにおける溶解度パラメータである。

なお、 θ_{ij} に温度依存性がある場合は、次式を用いる(LLE用)。

$$\theta_{ij} = \phi_{ij}(t-25) + \theta_{ij}(25^\circ\text{C}) \quad (12)$$

ここで、たとえばアルカン(1)+メタノール(2)系であれば、次式で与える。

$$\theta_{ij}(25^\circ\text{C}) = a_{ij} + b_{ij} t_{b,1} + c_{ij} \delta_{25,1}^2 \quad (13)$$

$$\phi_{ij} = d_{ij} + e_{ij} t_{b,1} + f_{ij} \delta_{25,1}^2 \quad (14)$$

ただし、成分(2)のメタノールが固定されるので、 $t_{b,2}$ および $\delta_{25,2}$ の寄与項は定数項に含まれる。

3.2 多成分系パラメータ*D*

式(9)に含まれる*D*は、次式で与えられる。

$$D = a_0 + \sum_i b_i t_{b,i} + \sum_i c_i \delta_{25,i}^2 \quad (15)$$

3.3 純物質の物性値

本モデルGC-MWを適用するには、純物質の物性値としてモル体積*v*および溶解度パラメータ δ が必要とされるが、それぞれ次式で算出することができる。

$$v = v_{25} + \beta(t - 25), \quad \beta = (v_b - v_{25}) (t_b - 25) \quad (16)$$

$$\delta = (v_{25}/v) \delta_{25} \quad (17)$$

ここで、25°Cの値である v_{25} および δ_{25} はFedorsのグループ寄与法⁷⁾で推算できる。また、標準沸点におけるモル体積 v_b はLe Basの原子容加算法⁸⁾で容易に求められる。

3.4 活量係数の推算手順

上述したGC-MWによる活量係数の推算手順をFig. 2に示す。

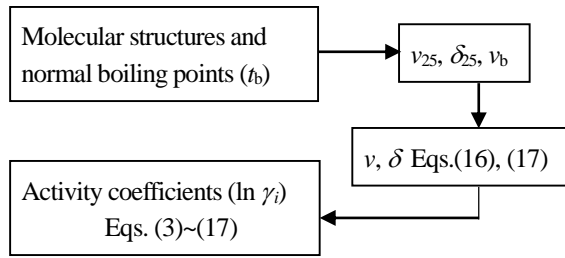


Fig. 2 Prediction procedure for activity coefficients from GC-MW

4. LLE 推算への適用例

上述の GC-MW による LLE の推算例を示す。ここでは、アルカン(1)+メタノール(2)+芳香族炭化水素(3)系へ適用した結果を解説する。この 3 成分系の各構成 2 成分系の大気圧下での相状態は、次のようである。

アルカン(1)+メタノール(2)：常温付近 (25-60°C) では不均一系となり、LLE (相互溶解度) を示す。アルカン(1)+芳香族炭化水素(3)：VLE (気液平衡)、メタノール(1)+芳香族炭化水素(3)：VLE (気液平衡) となる。このような 3 成分系は Type I と分類され⁹⁾、相平衡を 3 角図に描くと、Fig. 3 に模式図を示すように底辺が (1)+(2)の相互溶解度を示す。なお、推算に必要なとされる式(11)~式(15)の係数値をまとめて Tables 1-4 に示す。

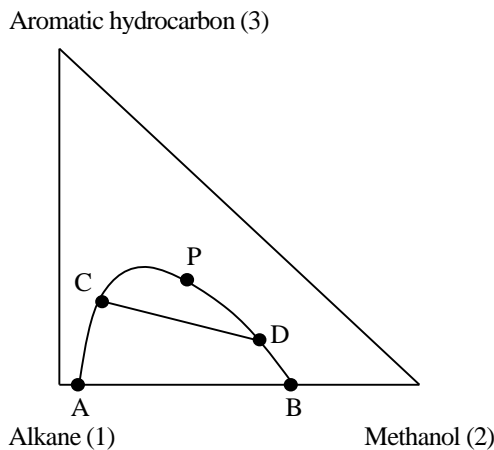


Fig. 3 Schematic diagram of LLE for alkane (1) + methanol (2) + aromatic hydrocarbon (3): AB = mutual solubility of (1) + (2); CD = tie-line of (1) + (2) + (3); P = plait point

4.1 K 値法による LLE 計算^{9,10)}

相律 (自由度=成分数-相の数+2) によれば、3 成分系 LLE の自由度は 3 となる。したがって、圧力 (大気圧)、温度 (平衡温度、たとえば 25°C) を規定し、さらにもう一つの独立変数を指定することで相平衡状態

が定まることになる。他の独立変数として、 x_i^I および x_i^{II} ($i=1, 2, 3$) から一つを選ぶことになるが、本研究では x_3^I (下相すなわちメタノールリッチ相の成分 3) を選んだ (3 角図の頂点となる成分を選ぶことが一般的である)。

ここで、 K 値 (平衡比) を次式で定義する。

$$K_i = \frac{x_i^{II}}{x_i^I} \quad (18)$$

これに式(1)の関係を用いると、 K 値は次式で表される。

$$K_i = \frac{\gamma_i^I}{\gamma_i^{II}} \quad (19)$$

式(18)で与えられる K 値を用いると、規定された (たとえば測定値で与える) x_3^I に対して、残りの組成は次式のように求めることができる。

$$x_1^I = \frac{(K_3 - K_2)x_3^I + (K_2 - 1)}{K_2 - K_1} \quad (20)$$

$$x_2^I = 1 - x_1^I - x_3^I \quad (21)$$

さらに、平衡にある相 II の組成は、次式で容易に算出される。

$$x_1^{II} = K_1 x_1^I, \quad x_2^{II} = K_2 x_2^I, \quad x_3^{II} = K_3 x_3^I \quad (22)$$

以上より、 x_3^I をデータで与え(固定)し、式(18)~式(22)の連立方程式を逐次代入法で解けば、3 成分系 LLE が計算できる。ただし、活量係数 γ_i は式(3)~式(17)より求める。計算のアルゴリズムを Fig. 4 に示す。

上述の K 値法によりヘプタン(1)+メタノール(2)+ベンゼン(3)の 25°C における LLE を推算し、実測値¹¹⁾と比較したのが、Fig. 5 である。またその中の一つのタイラインについて示すと、Table 5 となる。これらの Fig. 5 と Table 5 に示されるように、推算結果と実測値の一致は良好である。

4.2 フラッシュ計算法^{12,13)}

フラッシュ計算に基づく LLE 計算法の概念図を Fig. 6 に示す。組成 x_i^F (モル分率)の原料 1 モルを与えられた条件下 (T, p) でフラッシュさせ、 ϕ モルの下相 (I) と上相 (II) に液液相分離させる。

原料と液相分離した(I)相、(II)相の組成については、物質収支より次の関係式が成り立つ。

$$x_i^F = \phi x_i^I + (1 - \phi) x_i^{II} \quad (23)$$

ここで、式(18)で与えられる K 値を用いると、 $x_i^{II} = K_i x_i^I$ となるので、式(23)より次式を得る。

$$x_i^I = \frac{x_i^F}{K_i + (1 - K_i)\phi} \quad (24)$$

Table 1 Coefficients of Eqs. (13) and (14) for LLE of alkane (1) + methanol(2)

Coefficient	a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}	d_{ij}	e_{ij}	f_{ij}
12	0.5291	-2.647×10^{-3}	-3.741×10^{-4}	0.006475	-5.167×10^{-6}	-2.119×10^{-5}
21	-0.2054	1.850×10^{-3}	9.555×10^{-4}	-0.008868	6.039×10^{-6}	2.750×10^{-5}

Table 2 Coefficients of Eq. (11) for VLE of alkane (1) + aromatic hydrocarbon (3)

Binary system (1) + (3)	a_{13}	b_{13}	c_{13}	d_{13}	e_{13}
	a_{31}	b_{31}	c_{31}	d_{31}	e_{31}
Alkane + aromatic hydrocarbon	1.7800	-2.488×10^{-3}	1.167×10^{-3}	-1.058×10^{-3}	-3.911×10^{-3}
	-0.9053	2.496×10^{-3}	-1.857×10^{-3}	7.907×10^{-4}	1.887×10^{-3}

Table 3 Coefficients of Eq. (11) for VLE of alcohol (2) + aromatic hydrocarbon (3)

Binary system (2) + (3)	a_{23}	b_{23}	c_{23}	d_{23}	e_{23}
	a_{32}	b_{32}	c_{32}	d_{32}	e_{32}
Alcohol + aromatic hydrocarbon	0.0397	-1.871×10^{-3}	1.693×10^{-3}	7.089×10^{-4}	-1.360×10^{-3}
	-0.2517	1.169×10^{-3}	-1.348×10^{-3}	-1.912×10^{-4}	1.602×10^{-3}

Table 4 Coefficients of Eq. (15) for LLE of alkane (1) + methanol (2) + aromatic hydrocarbon (3)

Ternary system ^a (1) + (2) + (3)	a_0	b_1	b_3	c_1	c_3
Alkane + methanol + aromatic hydrocarbon	-155.9963	3.737×10^{-3}	5.557×10^{-2}	1.334×10^{-5}	4.284×10^{-1}

^a The component (2): methanol is fixed and therefore the contributions from methanol (b_2, c_2) are included in the constant term.

Table 5 Predicted and experimental LLE of heptane(1)+methanol(2)+benzene(3) at $x_3^I=0.0439$ (25°C, 1atm)

	Phase (I)			Phase (II)		
	x_1	x_2	x_3			
Exptl.	0.1575	0.7986	0.0439	0.6569	0.2568	0.0863
Pred.	0.1737	0.7824	0.0439	0.6546	0.2516	0.0938

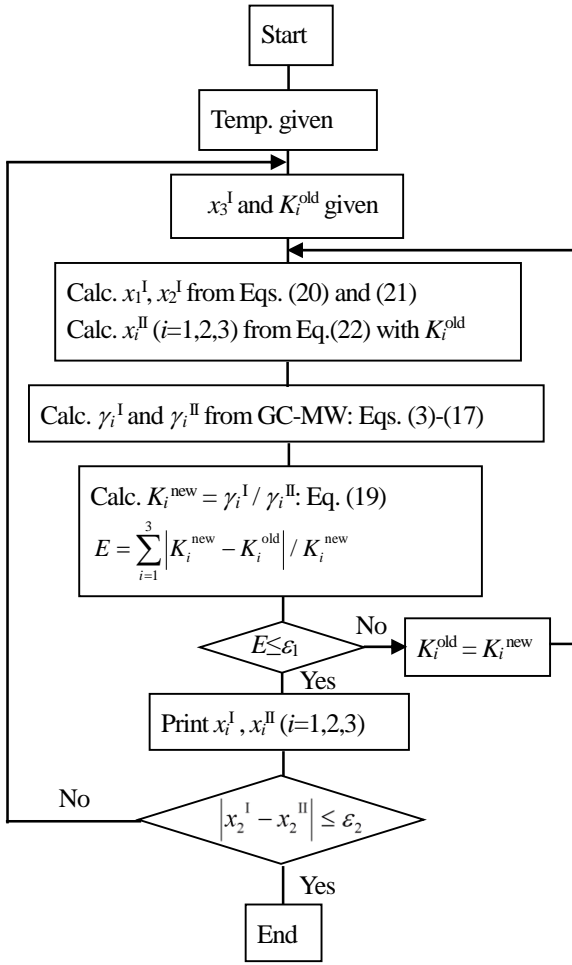


Fig. 4 Algorithm for LLE computation of alkane (1) + methanol (2) + aromatic hydrocarbon (3) ternary systems ($\epsilon_1 = 10^{-4}$, $\epsilon_2 = 5 \times 10^{-2}$)

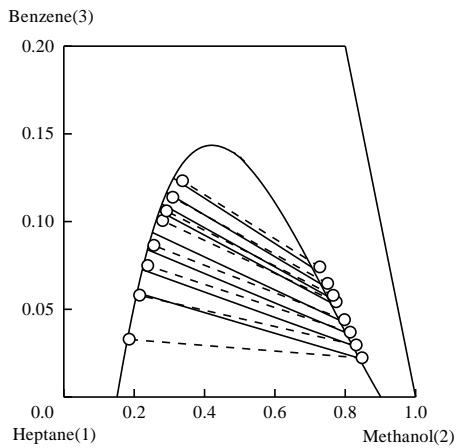


Fig. 5 LLE of heptane(1) + methanol(2) + benzene(3) at 25°C under atmospheric pressure: (○----○) Exp.⁽¹⁾; (—) GC-MW with x_3^I given

下相(I)の組成の和は 1 であるので、次の制約条件がある。

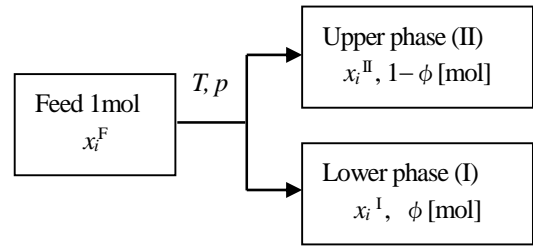


Fig. 6 Material balance in flash calculation for LLE

$$\sum_i x_i^I = \sum_i \frac{x_i^F}{K_i + (1 - K_i)\phi} = 1 \quad (25)$$

なお、 K_i は式(19)のように、両相の活量係数式の比として求めることができる。

上述の基本式により、液液平衡関係を試行計算により得る手順は、次のようになる。まず原料組成 x_i^F を与える。さらに、上相(II)の組成 x_i^II を仮定し、 $\phi = 0.5$ とする。これらより、式(23)を適用することで、 x_i^I が算出できる。得られた x_i^I , x_i^II を用いると、GC-MW により両相の活量係数が求まり、式(19)で K_i が得られる。この K_i が式(25)を満足するか判定し、平衡組成を得る。なお、試行計算においては ϕ 値の調整が必要となるが、その際次式を用いる (ただし、 K_i を一定とみなす)。

$$F_{obj} = \sum_i x_i^F / \{K_i + (1 - K_i)\phi\} - 1 \quad (26)$$

$$\phi_{new} = \phi_{old} - \frac{F_{obj}}{dF_{obj} / d\phi} \quad (27)$$

$$dF_{obj} / d\phi = - \sum_i \frac{x_i^F (1 - K_i)}{\{K_i + (1 - K_i)\phi\}^2} \quad (28)$$

上述の試行計算の手順を Fig. 7 に示す。

上記のフラッシュ計算法にて算出した結果と実測値の比較を Fig. 8 に示す。計算に際して、実測値の x_i^I と x_i^II を用い $\phi = 0.5$ として、式(23)より x_i^F を求めた。また実測値を初期値 $x_{i,old}^II$ とし、 $\phi_{old} = 0.5$ を仮定した。また、その中の一つのタイラインについて示したのが Table 6 である。推算結果と実測値の一致は良好である。なお、フラッシュ計算法で得られた $x_3^I(\text{Pred.}) = 0.0415$ を与えて (固定して)、 K 値法で LLE 計算すると、 $x_1^I = 0.1698$, $x_2^I = 0.7887$, $x_3^I = 0.0415$; $x_1^II = 0.6626$, $x_2^II = 0.2469$, $x_3^II = 0.0905$ となり、Table 6 のフラッシュ法による計算結果と一致する。

5. おわりに

多成分系 LLE 推算法として本研究で提案する GC-MW モデルを熱力学的基礎事項も含めて詳述した。

Table 6 Predicted and experimental LLE of heptane(1)+methanol(2)+benzene(3) at 25°C under atmospheric pressure ($x_1^F=0.4072$, $x_2^F=0.5277$, $x_3^F=0.0651$)

	ϕ [-]	Phase (I)			Phase (II)		
		x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
Exptl.	0.5	0.1575	0.7986	0.0439	0.6569	0.2568	0.0863
Pred.	0.5183	0.1698	0.7887	0.0415	0.6626	0.2469	0.0905

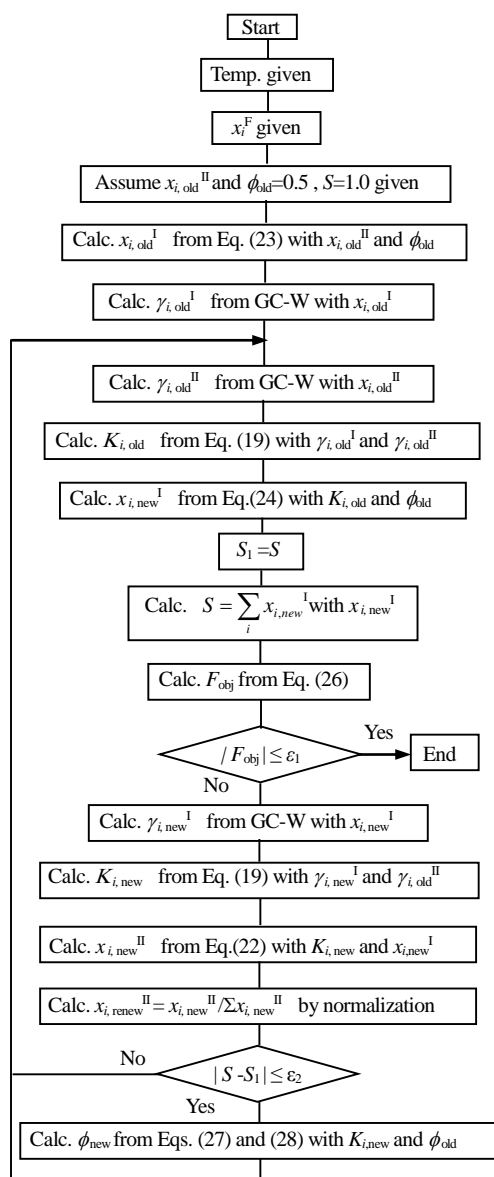


Fig. 7 Algorithm for LLE flash calculation of alkane (1) + methanol (2) + aromatic hydrocarbon (3) ternary systems ($\epsilon_1=10^{-7}$, $\epsilon_2=10^{-7}$)

さらに LLE 計算法として、 K 値法およびフラッシュ計算法を解説した。それぞれ一例としてヘプタン+メタノール+ベンゼン系 LLE の推算へ応用し、推算結果と実測デ

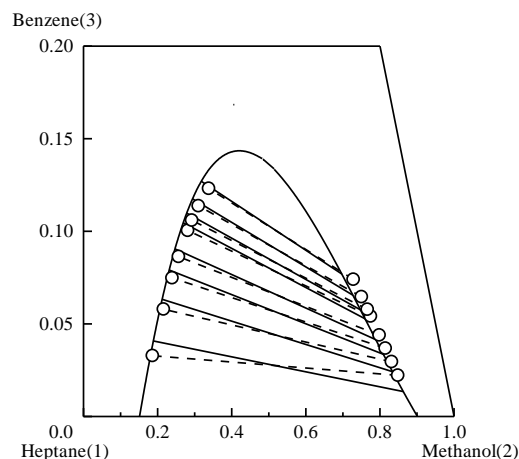


Fig. 8 LLE of heptane(1) + methanol(2) + benzene(3) at 25°C under atmospheric pressure: (○----○) Exp.¹¹⁾; (—)GC-MW with x_i^F given

ータの一致は良好であることを示した。熱力学的平衡条件に基づいて LLE を算出するので、用いる活量係数式が同じであれば、得られる LLE 共存曲線は両計算法で一致する。ただし、実測のタイラインデータと直接比較し、誤差を評価する場合には、 x_i^I あるいは x_i^{II} いずれかの平衡組成一つを実測値で与える(固定する) K 値が有用となる(本研究では x_3^I を与えた)。

本研究で検討した 3 成分系 LLE は 25°C に限定されている。他の温度域での LLE についても適用し、多成分系パラメータの温度依存性についての考察が求められている。

今後の展開としては、Tables 1-4 の係数値を用いて、アルカン、メタノール、芳香族炭化水素からなる 4 成分系 LLE(25°C)^{14,15)}を推算し、その適合性を検討する。

使用記号

D	= multi-component parameter	[-]
g	= interaction energy due to attractive force	[J·mol ⁻¹]
K	= K -value ($K_i = x_i^{II}/x_i^I$)	[-]
p	= total pressure	[Pa]
R	= gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
T	= absolute temperature	[K]
t	= temperature	[°C]
v	= liquid molar volume	[cm ³ ·mol ⁻¹]
x	= mole fraction of liquid phase	[-]
y	= mole fraction of vapor phase	[-]

Greek letters

γ	= liquid-phase activity coefficient	[-]
δ	= solubility parameter	[(J·cm ⁻³) ^{0.5}]
θ	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
A	= Wilson parameter in Eq. (7)	[-]
τ	= binary parameter in Eq. (8)	[-]

Subscripts

b	= normal boiling point
i	= components i
1, 2, 3	= component 1, 2, 3
25	= standard temperature (25°C)

Superscripts

I	= phase I (lower phase)
II	= phase II (upper phase)

参考文献

- 1) 小淵茂寿, 上良剛史, 米澤節子, 荒井康彦, “Wilson 式による 3 成分系液液平衡の相関,” 山口大学工学部研究報告, Vol. 65, pp. 1-9, 2014
- 2) 小淵茂寿, 上良剛史, 米澤節子, 荒井康彦, “アルカン + メタノール + 芳香族炭化水素 3 成分系液液平衡相関のための改良 Wilson 式の多成分系パラメータ,” 山口大学工学部研究報告, Vol. 65, pp. 11-15, 2014
- 3) S. Kobuchi, T. Kamiryo, S. Yonezawa and Y. Arai, “Prediction of Liquid - Liquid Equilibria for Alkane + Methanol + Aromatic Hydrocarbon Ternary Systems by Using Modified Wilson equation with Parameters Estimated from Pure-Component Properties,” Proc. of 7th MTMS, PPI, Aug. 4-7, Fukuoka, 2015
- 4) 小淵茂寿, 上良剛史, 米澤節子, “改良 Wilson 式によるアルカン + メタノール + 芳香族炭化水素 3 成分系液液平衡の推算,” 化学工学会 47 回秋季大会, H221, 2015
- 5) 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, 東京, 1991
- 6) R. E. Treybal, Liquid Extraction, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 1963
- 7) R. F. Fedors, “A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids,” Polymer Eng. Sci. Vol. 14, pp.147-154, 1974
- 8) G. Le Bas, The Molar Volumes of Liquid Chemical Compounds, Longmans, Green, New York, U. S. A., 1915
- 9) 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

- 10) 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, 東京, 1992
- 11) 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
- 12) 小島和夫, 栃木勝己, ASOG および UNIFAC, 7 章, 化学工業社, 東京, 1986
- 13) 化学工学会編, 化学工学便覧 (改訂七版), pp.51-55, 丸善, 東京, 2011
- 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 秀機, 櫻木 雄二郎, 長谷 昌紀, 荒井 康彦, “メタノールと炭化水素を含む 4 成分系液液平衡の測定と相関,” 化学工学論文集, Vol. 19, pp.333-337, 1993

付録 制約条件

LLE 計算における両相の組成 (モル分率) に関する制約条件は、式(2)に示されるように、組成の和が 1 となることである。したがって、LLE 計算のアルゴリズムには、この制約条件を満足しているかを判定条件とする必要がある。

K 値法では、式(18)で定義される K_i 値を用いた組成と K 値との関係式(20)を用いている。この式(20)の導出には、式(2)の制約条件が用いられている。したがって、 K 値法で得られた LLE 平衡組成は自動的に式(2)の制約条件 (組成の和は 1 となる) を満たすことになるので、アルゴリズムにおいて式(2)の制約条件を特に設定する必要はない。

一方、フラッシュ計算法では K_i 値を用いた式(24)を適用するが、ここでは K_i は定義どおり単に組成比 x_i^II/x_i^I として与えているだけである。したがって、式(24)から導出される x_i^I が $\sum x_i^I=1$ となる保証はない。そのため、式(25)のように組成の和が 1 となるかを判定する条件が必要とされる。むろん、この判定条件 (組成の和は 1) は、両相 (I および II) について適用する。

(平成 27 年 10 月 5 日 受理)