

正則溶液論による 25 における定温気液平衡の相関

福地賢治*・米澤節子**・小淵茂寿***・荒井康彦**

Correlation of Isothermal Vapor-Liquid Equilibria at 25 by Regular Solution Model

Kenji Fukuchi*・Setsuko Yonezawa**・Sigetoshi Kobuchi***・Yasuhiko Arai**

Abstract : A modified regular solution theory has been proposed by introducing the interaction parameter between unlike molecules. The interaction parameter depends on the composition (mole fraction) of a solution and includes two constants. The solubility parameters and the molar volumes of components at 25 were estimated by a group-contribution method. The applicability of the present modified regular solution theory was examined to correlate the isothermal vapor-liquid equilibria (VLE) of hexane + 1-propanol at 25 .

Key words : Regular solution theory, Solubility parameter, Binary interaction parameter, Hexane, 1-Propanol

1 . 緒言

化学工業における蒸留操作の基礎的知見として、気液平衡関係が不可欠となる。そのためデータの蓄積が行われると同時に、モデル式による推算や相関が試みられている。常圧付近の低圧力領域の気液平衡計算には、溶液モデルを適用することが多い。すなわち、気相を理想気体と近似し、溶液側の非理想性を活量係数で表現する手法である。この場合、活量係数をどのようにして与えるかが問題になるが、今日まで数多くのモデル式が提案されている。いずれの式でもデータを用いて決定されるフィッティングパラメータが含まれることが多い。そのため、それらのパラメータを対象物質の化学構造より推定するグループ寄与法（たとえば UNIFAC や ASOG）が有力な手段として活用されている。一方、著名な溶液モデルの一つである正則溶液モデルに含まれる溶解度パラメータやモル体積をグループ寄与法で推算する手法も考えられる。本研究では、この手法により 25 での定温気液平衡がどの程度相関可能かを検討することを目的とした。その際、非対称型の混合則を導入した。なお、正則溶液論より求められる活量係数は混合熱の寄与によるもので

あり、しばしば混合エントロピー項が追加されることがあるが、本研究ではこのエントロピーを含めていない。また、比較のため van Laar 式の適用も試みた。

2 . van Laar 式

van Laar は van der Waals の状態方程式より出発して、2 成分系溶液の活量係数式を次式のように導いた⁶⁾。

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A}{B} \cdot \frac{x_1}{x_2}\right)^2} \quad (1)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{B}{A} \cdot \frac{x_2}{x_1}\right)^2} \quad (2)$$

この両式を無限希釈状態 ($x_1=0$ あるいは $x_2=0$) に適用すると、次の関係が得られる。

$$\ln \gamma_1^\infty (x_1 = 0) = A \quad (3)$$

$$\ln \gamma_2^\infty (x_2 = 0) = B \quad (4)$$

(2002 年 10 月 21 日受理)

* 宇部工業高等専門学校 物質工学科

** 九州大学大学院工学研究院 化学工学部門

*** 山口大学工学部 応用化学工学科

3. 正則溶液論⁵⁾

3.1 基本式

正則溶液論によれば、2成分系溶液の活量係数は次式で与えられる。

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \phi_2^2 (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \quad (5)$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \phi_1^2 (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \quad (6)$$

ここで、 c は凝集エネルギー密度 (cohesive energy density) であり、また ϕ は体積分率で、それぞれ次式で与えられる。

$$c_{ii} = \delta_i^2 = \frac{\Delta u_i}{v_i} \quad (7)$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2}, \quad \phi_2 = \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (8)$$

3.2 異種分子間相互作用パラメータの導入

上述の式(5)、(6)において、異種分子間の凝集エネルギー密度の求め方が問題となる。一般には幾何平均則が用いられるが、異種分子間の相互作用パラメータが導入されることが多い。すなわち、次式で近似される。

$$c_{12} = (1 - l_{12})(c_{11} c_{22})^{1/2} \quad (9)$$

式(9)を用いると、式(5)、(6)から次の活量係数式が導出される。

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \phi_2^2 \left\{ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2 \right\} \quad (10)$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \phi_1^2 \left\{ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2 \right\} \quad (11)$$

相互作用パラメータ l_{12} の導入は効果的であるが、極性の違いが著しい混合物については、その組成依存性も考慮する必要がある。そこで、本研究では足達ら¹⁾の提案を取り入れて、次式の適用を試みた。

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

ただし、 $m_{12}=m_{21}$ であり $n_{12}=-n_{21}$ である。式(12)を式(9)に代入して、1モルあたりの過剰 Gibbs 自由エネルギーと活量係数の熱力学関係式より、次式が得られる。

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \phi_2^2 \left\{ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2m_{12} \delta_1 \delta_2 \right\} + 2n_{12} \delta_1 \delta_2 v_1 \phi_2 \left\{ (x_1 - x_2) \phi_2 + 2x_1 x_2 \right\} \quad (13)$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \phi_1^2 \left\{ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2m_{12} \delta_1 \delta_2 \right\} + 2n_{12} \delta_1 \delta_2 v_2 \phi_1 \left\{ (x_1 - x_2) \phi_1 - 2x_1 x_2 \right\} \quad (14)$$

ここで、無限希釈状態に適用すると、次式となる。

$$\ln \gamma_1^\infty = (v_1 / RT) \left\{ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2\delta_1 \delta_2 (m_{12} - n_{12}) \right\} \quad (15)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = (v_2 / RT) \left\{ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2\delta_1 \delta_2 (m_{12} + n_{12}) \right\} \quad (16)$$

式(3)、(4)と式(15)、(16)を比較することにより、次の関係を導くことができる。

$$m_{12} = \frac{1}{2}(\alpha + \beta) \quad (17)$$

$$n_{12} = \frac{1}{2}(\beta - \alpha) \quad (18)$$

ここで、 α と β は次式で与えられる。

$$\alpha = \frac{(ART / v_1) - (\delta_1 - \delta_2)^2}{2\delta_1 \delta_2} \quad (19)$$

$$\beta = \frac{(BRT / v_2) - (\delta_1 - \delta_2)^2}{2\delta_1 \delta_2} \quad (20)$$

すなわち、van Laar 定数 A, B (すなわち無限希釈活量係数データ) より m_{12} および n_{12} の値を決定することができる。

4. 気液平衡関係の推算

液相活量係数が与えられると、気相を理想気体で近似すれば、気液平衡関係は次式で推算することができる。

$$y_1 = \gamma_1 x_1 p_1^\circ / p, \quad y_2 = \gamma_2 x_2 p_2^\circ / p \quad (21)$$

ここで、全圧 p は次式で求められる。

$$p = \gamma_1 x_1 p_1^\circ + \gamma_2 x_2 p_2^\circ \quad (22)$$

5 .ヘキサン(1)+1-プロパノール(2)系の 25 における気液平衡への適用

5.1 純成分の物性値

アルカン+アルカノール(アルコール)系の一例として、ヘキサン(1)+1-プロパノール(2)系の気液平衡データの相関を試みた。計算に必要なパラメータを Table1 に示す。25 の溶解度パラメータ およびモル体積は前報⁷⁾と同様に Fedros²⁾のグループ寄与法で推算した値である。

Table 1 Physical properties of pure components at 25

Component	$[(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}]$	$v[\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	$p^\circ[\text{kPa}]^{(4)}$
Hexane(1)	7.28	131.4	20.19
1-Propanol(2)	11.8	75.7	2.84

5.2 異種分子間相互作用パラメータ

前述したように式(17)~(20)によれば、van Laar 定数が求まっていれば、式(13)、(14)で必要とされる異種分子間相互作用パラメータ m_{12} および n_{12} の値を決定することができる。ここでは、DECHEMA のデータブック³⁾より van Laar 定数を引用した。それより、Table 2 の結果を得た。

Table 2 Interaction parameters between unlike molecules

Binary System	van Laar Constants ³⁾		Interaction Parameters	
	A	B	m_{12}	n_{12}
Hexane(1)+1-Propanol(2)	1.9297	2.3101	-0.0410	0.0273

5.3 気液平衡の相関

ヘキサン+1-プロパノールの 25 の定温気液平衡データは、DECHEMA のデータブック³⁾および Thermodynamics Data Center のデータブック⁴⁾より入手できる。それらを Table 3 に示す。Tables 1, 2 の値を用いて、式(13)、(14)より活量係数を算出し、式(21)、(22)の熱力学関係式より気液平衡関係($x \sim y, x \sim p$)を計算した。Fig.1 に活量係数より求めた G^E/RT と x の関係、Fig.2 に $x \sim y$ 関係、Fig.3 に $x \sim p$ 関係をそれぞれ示すが、本研究の正則溶液モデルは良好であることが示される。

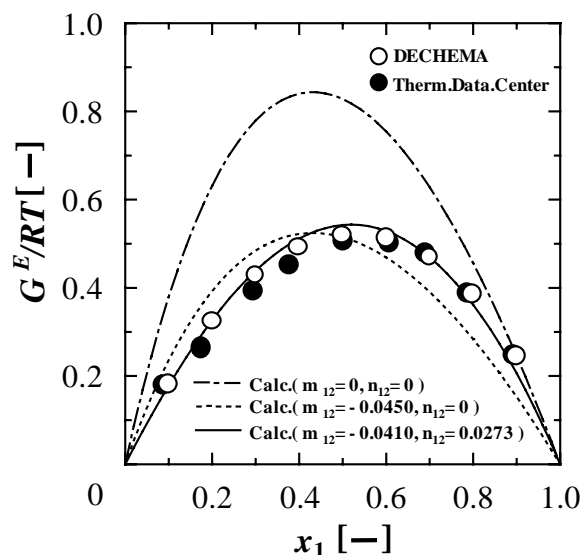


Fig.1 G^E/RT vs. x_1 for hexane(1)+1-propanol(2)

Table 3 VLE at 25 for hexane(1) + 1-propanol(2)

DECHEMA Chem. Data Series ³⁾						Thermodynamics Data Center ⁴⁾					
$p[\text{kPa}]$	x_1	y_1	1	2	G^E/RT	$p[\text{kPa}]$	x_1	y_1	1	2	G^E/RT
13.45	0.1000	0.8070	5.3760	1.0156	0.1821	11.27	0.0898	0.761	4.7304	1.0420	0.1770
17.06	0.2000	0.8550	3.6123	1.0888	0.3249	15.24	0.1746	0.839	3.6272	1.0467	0.2626
18.72	0.3000	0.8720	2.6950	1.2053	0.4281	18.59	0.2951	0.877	2.7364	1.1422	0.3908
19.58	0.4000	0.8810	2.1360	1.3674	0.4913	19.41	0.3780	0.885	2.2508	1.2636	0.4522
20.10	0.5000	0.8870	1.7661	1.5995	0.5192	20.40	0.5005	0.894	1.8048	1.5243	0.5061
20.52	0.6000	0.8930	1.5127	1.9328	0.5119	20.82	0.6088	0.900	1.5244	1.8740	0.5024
20.80	0.7000	0.8980	1.3216	2.4901	0.4689	21.05	0.6909	0.902	1.3612	2.3500	0.4771
21.04	0.8000	0.9040	1.1776	3.5561	0.3845	21.04	0.7881	0.911	1.2046	3.1116	0.3872
21.24	0.9000	0.9160	1.0707	6.2823	0.2453	21.13	0.8948	0.921	1.0772	5.5872	0.2475

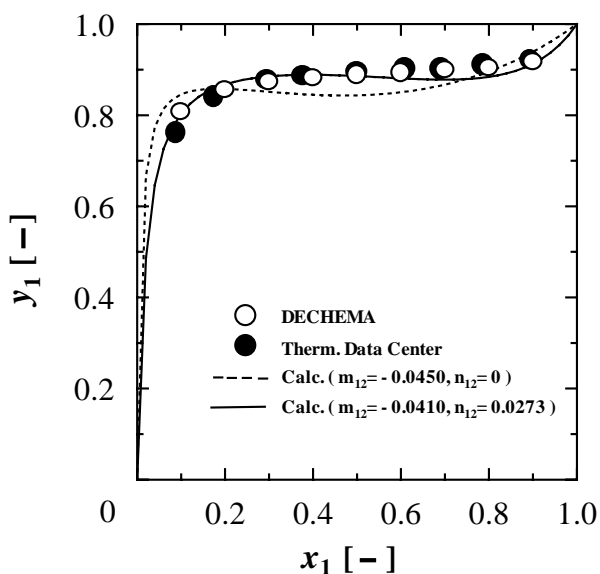


Fig.2 Vapor-liquid equilibria for hexane(1) + 1-propanol(2)

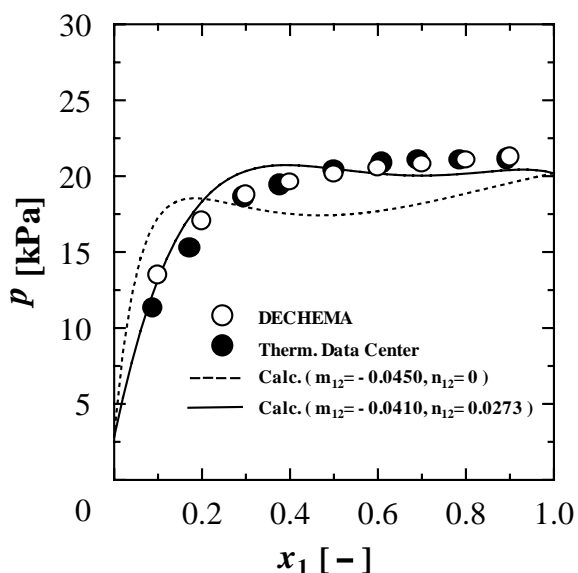


Fig. 3 Total pressure for hexane(1) + 1-propanol(2)

6 . 結言

正則溶液論に足達ら¹⁾の混合則を導入して、ヘキサン + 1-プロパノール系を例として、定温気液平衡の相関を試みたところ、ほぼ満足すべき結果が得られた。図中には省略したが、Figs. 2, 3の m_{12} および n_{12} を導入した

結果と van Laar 式による結果は、ほぼ重なっている。今後は 25 以外の定温気液平衡データへ適用すること、相互作用パラメータ m_{12} , n_{12} の相関を行い、正則溶液モデルの一般化を行うことが課題となる。

Nomenclature

- A, B : van Laar constants
- c : cohesive energy density[cal \cdot cm $^{-3}$]
- l : interaction parameter
- m, n : interaction parameters
- p° : vapor pressure[kPa]
- p : total pressure[kPa]
- R : gas constant
- T : temperature[K]
- v : molar volume [cm 3 \cdot mol $^{-1}$]
- x : mole fraction of liquid phase
- y : mole fraction of vapor phase
- γ : activity coefficient
- δ : solubility parameter[(cal \cdot cm $^{-3}$) $^{0.5}$]
- ϕ : volume fraction
- subscripts
- i : component ($i = 1, 2$)
- 1 : hexane
- 2 : 1-propanol

Literature cited

- [1] Adachi, Y., H. Sugie : Fluid Phase Equilibria, 28, 103(1986).
- [2] Fedros, R. F. : Polym.Eng.Sci., 14, 147(1974).
- [3] Gmehling, J., U.Onken, W. Arlt : "Vapor-Liquid Equilibria Data Collection - Organic Hydroxy Compounds : Alcohols (Supplement 1)", DECHEMA Chem. Data Ser. Vol.1, Part 2C, p.547(1982).
- [4] Goral, M., A.Maczynski, A.Bok, P.Oracz, A.Skrzecz : "Vapor-Liquid Equilibria", Vol.3, p.40, Thermodynamic Data Center, Poland(1998).
- [5] Hildebrand, J.H., J.M.Prausnitz, R.L.Scott : "Regular and Related Solutions", van Nostrand Reinhold Co.(1970).
- [6] van Laar, J.J. : Z. physik. Chem., 72, 723(1910);83, 599 (1913).
- [7] Yonezawa, S., S. Kobuchi, K. Fukuchi, Y. Arai : Tech. Rep. Kyushu Univ., 75, 85(2002)