



## 1 パラメータ式によるガスの溶解度の推算

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-11-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 宮本, 皓生, 三島, 明, 末高, 透 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24729/00008049">https://doi.org/10.24729/00008049</a>

# 1 パラメータ式によるガスの溶解度の推算

## Prediction of Gaseous Solubility by One Parameter Equation

宮本 皓生\* 三島 明 末 高 透\*\*

Teruo MIYAMOTO\*, Akira MISHIMA and Toru SUETAKA\*\*

(昭和56年4月15日受理)

### ABSTRACT

The solubility of gas into the solvent could be predicted by Wilson equation with the activity coefficient estimated by using hypothetical pressure which is the reciprocal of ideal solubility.

Nevertheless, it is significantly difficult to predict the solubility in the wide range of temperature by a pair of Wilson parameter obtained from only one observed value of the solubility, because these parameters vary fairly unstably with a little deviation by temperature change. Therefore, it was decided to simplify Wilson equation to one parameter form by fixing  $\Lambda_{21}=1$ , so the other parameter  $\lambda_{12}-\lambda_{11}$  changes very monotonously for temperature and this from is much stable and makes easy to determine the parameter  $\lambda_{12}-\lambda_{11}$  from the observed value of the solubility. Even if there was appreciable difference between the observed and desired temperature, the solubility of gas was accurately predicted by establishing  $\lambda_{12}-\lambda_{11}$  to approximate by first order function or second order function of temperature. The fraction of systems which could be predicted the solubility of gas into the solvent within 1 % deviation from observed value is 55 % by first order approximation of temperature and 77 % by second order approximation, although this fraction was only 22 % by two parameters method of original Wilson equation.

### 1. 緒 言

Wilson 式によってガスの溶解度を相関させることができることを明らかにした<sup>10)</sup>が、ガスの溶解度として取扱われる平衡関係は、ガス成分の濃度が小さいところだけに限られることが多く、測定値のわずかな測定誤差のために、また、Wilson パラメータに温度依存性の傾向が存在するために、少数の実測値から広い温度範囲の溶解度を推算することは困難であることが多い。

このため、Prausnitz ら<sup>15)</sup>は Wilson パラメータのうち  $\Lambda_{21}$  を零にすることを試みているが、本研究では  $\Lambda_{21}$  を 1 と固定して、Wilson 式を 1 パラメータ式とした。同一の系において、各実測値毎に求めたパラメータの値は、2 パラメータ式ではばらつきが目立つが、 $\Lambda_{21}$  を 1 に固定した 1 パラメータ法では非常に安定しており、温度に対して一定の傾向の存在するゆるやかな変化が見られた。

---

\* 工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

\*\* 大阪府立大学 工学部 環境化学教室 (Department of Environmental Chemistry, University of Osaka Prefecture)

2. Wilson 式のパラメータの不安定性

Wilson式によれば, 2成分系の活量係数は(1)および(2)式で表わされる.

$$\ln \gamma_1 = -\ln (x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \dots\dots\dots(1)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln (\Lambda_{21} x_1 + x_2) - x_1 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \dots\dots\dots(2)$$

ここで $\Lambda_{12}$ および $\Lambda_{21}$ は, (3)および(4)式で表わされる.

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left[ -\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right] \dots\dots\dots(3)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp \left[ -\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT} \right] \dots\dots\dots(4)$$

推算計算を行うに当たっては, ガスの仮想蒸気圧 $P_i^i$ を(5)式で理想溶解度<sup>4)</sup>の逆数として表わした. ガス成分の活量係数 $\gamma_i$ を(6)式によって計算した.

$$P_i^i = \frac{1}{x_i} \dots\dots\dots(5)$$

$$\phi_i \pi y_i = \gamma_i x_i P_i^i \dots\dots\dots(6)$$

パラメータの決定に際しては, (7)式の目的関数 $\Phi_c$ を最小にする値を Rosenbrock 法で求めた.

$$\Phi_c = \sum_{i=1}^N (\ln \frac{\gamma_i}{\gamma_2} |_{obs} - \ln \frac{\gamma_i}{\gamma_2} |_{cat})^2 \dots\dots\dots(7)$$

なお, 推算精度を示すための指標として(8)式で表わす偏差を用いた.

$$\sum_{i=1}^N [ | (x_{1,obs} - x_{1,cat}) | / x_{1,obs} ] / N \dots\dots\dots(8)$$

ガスの溶解度に対して決定したパラメータのうち約半数の系では,  $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ は $-100 \sim 1200$ の範囲内に,  $\lambda_{12} - \lambda_{22}$ は $-300 \sim 100$ の範囲内に存在した. 酸素-水系<sup>12),13),19),20)</sup>の16個の全実測値による目的関数 $\Phi_c$ の等値線図を Fig. 1. に示した. 最適な一對のパラメータは左上のクレータ

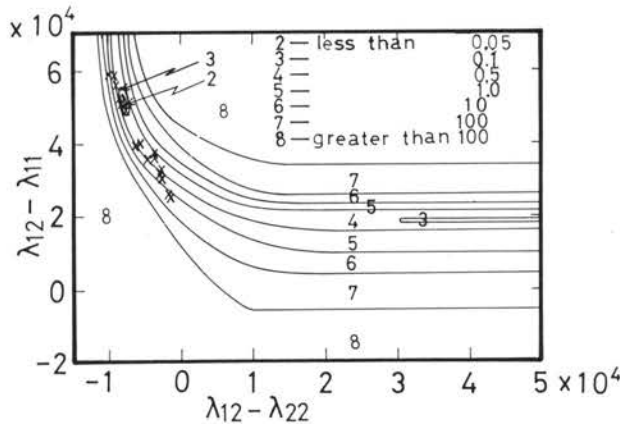


Fig. 1. The contour in the oxygen-water binary system (16data). × is parameter calculated by each datum.

領域2の中に存在する。また、全実測値のうちの各実測値毎に目的関数 $\Phi_G$ を最小にするパラメータを Fig. 1. 中に×印で示した。Fig. 1. から明らかなように、各実測値毎のパラメータは、全実測値によるクレータ領域3の中に存在するとは限らない。そのため、実測値が少ない場合には、その実測値より求められた2パラメータから広い温度範囲のガスの溶解度を推算する精度はかなり悪い場合もあることが十分に予想される。

この原因は測定値者による測定値のばらつきにもよるが、Wilson パラメータが温度依存性であるためと考えられるので、各実測値毎に求めたパラメータを温度に対して点綴すると Fig. 2. となる。図中の実線は、温度に対してパラメータが一次関数的に変化するものとして結んだものであるが、かなりのばらつきが見られる。また、図中の破線は、2パラメータの温度依存性を予め考慮して4パラメータとし、目的関数 $\Phi_G$ を最小にする定数を Rosenbrock 法で決定して得られた値から、2パラメータの温度依存性を示したものであり、この値を使用すると、全実測値を精度よく再現することが可能であった。この4パラメータ法で求めたパラメータの温度依存性は実線で結んだものとはかなり異なっている。図中の◎および△印は、各実測値毎に求めたパラメータのうち、Fig. 1. のクレータ領域3の中に存在したものであり、この3個の実測値だけが、系全体の溶解度を精度よく推算することができることになる。しかし、この3個の実測値を一連の溶解度の実測値の中から特に選抜できる理由は全然見あたらない。このように、ガスの溶解度を推算する場合には、Wilson 式の2パラメータは個々の実測値に対して不安定であり、少数の実測値から広範囲なガスの溶解度を推算するには無理があるものと考えられる。

蒸気・液平衡関係の場合には、1個の実測値が、液相中のモル分率で0.1から0.9の間に存在するものを選ぶならば、この不安定性はほとんど生じなかった。しかし、ガスの溶解度の場合には、ガス成分に対して特に低濃度域と広い温度範囲に対して適用させようとするために、このような不安定な現象が生じるものと思われる。

### 3. $\Lambda_{21} = 1$ の固定化

Wilson 式の2パラメータ法において、目的関数 $\Phi_G$ は一般に多峰性で極小点は2つ以上存在する。Fig. 1. の酸素-水系では、1つの極値は左上(L型)の急激に深く落ち込んだクレータであり、もう一方は、目的関数の値はL型より少し大きい、 $\lambda_{12} - \lambda_{22}$ が3000以上のところに横

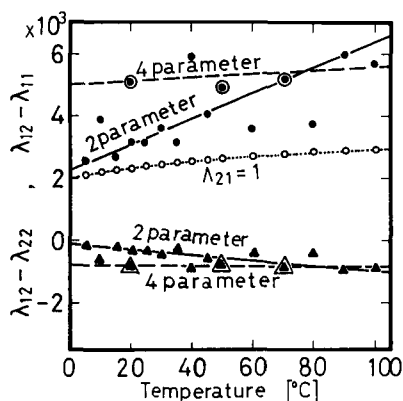


Fig. 2. Temperature dependence of Wilson parameter determined by each datum in the oxygen-water binary system. ○ is value of  $\lambda_{12} - \lambda_{11}$  one parameter fixed by  $\Lambda_{21} = 0$ .

軸と平行な帯状の谷 (R型) として存在している。このR型を最適なパラメータとして選ぶならば、(4)式により $\Lambda_{21}$ の値は零に近くなる。Prausnitzら<sup>15)</sup>は、この点に着目して、R型の極小点を最適値とし、 $\Lambda_{21}$ を0とおいて1パラメータ化した。しかし、一般に最小値はL型に存在している。そこで1パラメータ化するために $\Lambda_{12}$ を0,  $v_2/v_1$ , 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10に固定した場合と、 $\Lambda_{21}$ を0,  $v_1/v_2$ , 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10に固定した場合について、多くの系について検討したところ、 $\Lambda_{21}$ を1と固定する場合が最も精度よくガスの溶解度の値を再現させることができた。この結果と、最適パラメータ域がL型にあることを考えて、本研究では $\Lambda_{21}$ を1に固定することにした。

$\Lambda_{21}$ を1とおくと、(1)および(2)式は(8)および(9)式となる。

$$\ln \gamma_1 = -\ln (x_1 + \Lambda_{12} x_2) + \frac{x_1 x_2 (\Lambda_{12} - 1)}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \dots\dots\dots(9)$$

$$\ln \gamma_2 = -\frac{x_1^2 (\Lambda_{12} - 1)}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \dots\dots\dots(10)$$

一方、ガス成分の濃度  $x_1$  が非常に小さい場合、すなわち無限稀釈状態においては、(1)式は(11)と簡略化することができる。

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^0 = -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \dots\dots\dots(11)$$

ここで、 $\Lambda_{21} = 1$  とすれば、 $\Lambda_{12}$ は(12)式となる。これは、 $\Lambda_{12}$ が無限稀釈時の活量係数の逆数として表わされるということの意味している。

$$\Lambda_{12} = 1 / \gamma_1^0 \dots\dots\dots(12)$$

**Table 1.** Comparison of  $\Lambda_{12}$  by Eq(9) and Eq(13)

system	temp.	solubility	Eq(9)	Eq(13)	
gas liquid	[°C]	$x_{1,obs}$	$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{12}$	literature
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	0	0.1816	1.014	1.010	1
	10	0.1307	0.957	0.969	
	20	0.0977	0.932	0.945	
	25	0.0859	0.932	0.943	
	40	0.0601	0.934	0.942	
Ar-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	15	0.00107	0.5615	0.5625	16,18
	19.9	0.00109	0.5998	0.6007	
	25	0.00109	0.6269	0.6278	
	40	0.00111	0.7245	0.7251	
	55	0.00113	0.8273	0.8277	
NO-H <sub>2</sub> O	0	0.0000595	0.1168	0.1169	12,13
	15	0.0000416	0.1120	0.1120	
	25	0.0000346	0.1136	0.1137	
	50	0.0000257	0.1291	0.1292	
	80	0.0000224	0.1740	0.1740	
	100	0.0000222	0.2211	0.2211	

実際に溶解度が小さい場合には、 $\Lambda_{12}$ を(13)式で近似的に表わしても差しつかえないものと考えられる。

$$\Lambda_{12} = 1 / \gamma_1 \dots\dots\dots(13)$$

**Table. 1.** には、各実測値毎に(9)式で求めた $\Lambda_{12}$ と(13)式で求めた $\Lambda_{12}$ の値を比較して示した。溶解度の小さい一酸化窒素-水系で、両者の値はよく一致している。また溶解度の大きいプロピレン-酪酸系<sup>1)</sup>の場合でも両者の値はかなり近いものとなっている。しかし、この系より大きな溶解度を与える系ではかなりの差が生じてくるものと思われる。ガスの溶解度が液相のモル分率で表わして0.1以下の系では $\Lambda_{21}$ を1とおく場合、残りのパラメータ $\Lambda_{12}$ を(13)式で計算することができることになる。このため、1個の実測値からパラメータを決定するに要する時間は、この1パラメータ法では大幅に短縮されることになる。

4. 1パラメータ $\lambda_{12}-\lambda_{11}$ の温度依存性

$\Lambda_{21}$ を1と固定して得られるパラメータ $\lambda_{12}-\lambda_{11}$ の値を温度に対して点綴して**Fig. 2.**の中に示したが、傾斜のゆるい単調なかつ安定な変化をしている。それ故に、50°Cくらいの狭い温度範囲では、 $\lambda_{12}-\lambda_{11}$ を温度の1次関数として(14)式で表わされる。

$$\lambda_{12}-\lambda_{11} = a + b (T-298.16) \dots\dots\dots(14)$$

しかし、もっと広い温度範囲であれば、パラメータを温度の2次関数として(15)式で表わすことが望ましかろうと思われる。この場合には、少なくとも3個以上の実測値が必要となってくる。

$$\lambda_{12}-\lambda_{11} = a + b' (T-298.16) + C' (T-298.16)^2 \dots\dots\dots(15)$$

なお、定数aは、 $\lambda_{12}-\lambda_{11}$ の25°Cにおける値となる。各実測値毎に求めたパラメータ $\lambda_{12}-\lambda_{11}$ を(14)式で表わして求めた定数aおよびbの値を**Table. 2.**に示した。この計算をした291個の系において、温度勾配bが±1以内の系の数は全体の7.6%であった。また、bが±2以内の径が21.

**Table. 2.** Predicted results for gas - liquid system at 1 atm. partial pressure of gas.

system		number	temp.	1st order		deviation (%)				literature
gas	liquid	of data	[°C]	b	a	2-para.	fix	1st order	2nd order	
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	16	0~100	11.98	3576.2	—	—	3.45	1.03	9,12,20
NO	H <sub>2</sub> O	17	0~100	-1.15	1123.1	7.32	—	7.36	0.55	12,13
H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O	16	0~100	0.93	1643.9	3.35	5.50	4.49	0.87	12
Ar	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	11	13~40	-4.30	856.7	6.05	5.72	0.47	0.47	2,7,8,11,12,14
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7	15~45	-4.42	60.2	6.37	6.08	0.24	0.12	5,19
O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	14	-78~40	-3.45	825.7	24	—	2.63	0.21	5,12
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	10	0~40	-3.68	681.2	5.20	6.99	0.36	0.36	5,19
N <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	10	-78~41	-2.99	971.7	20	—	2.70	0.22	5,6
Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	9	-20~30	-0.16	125.7	11.35	1.71	1.92	1.52	21
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	6	35~150	-1.36	568.3	6.63	4.62	2.59	0.42	17

6%, ±5以内の系が68.5%であった。しかし、bが±10を越える系は、全体の13.3%にすぎなかった。この結果から、21.6%の系では、温度勾配bの値が小さいため、パラメータ $\lambda_{12}-\lambda_{11}$ が温度に対して独立となる。それは1個の実測値から任意の他の温度における溶解度を21.6%の系においては充分推算できることを意味している。

Table 3. Predicted results for propane-octadecane system at 1 atm.

temp. [°C]	$P_i$ [atm.]			2-parameter	1st-order	2nd-order
		$\gamma_{1,obs}$	$x_{1,obs}$	$x_{1,cat}$	$x_{1,cat}$	$x_{1,cat}$
35	11.51	0.695	0.1250	0.1320	0.1207	0.1252
50	16.18	0.661	0.0935	0.0989	0.0926	0.0932
70	24.31	0.621	0.0662	0.0686	0.0673	0.0660
100	41.26	0.560	0.0433	0.0415	0.0443	0.0430
150	84.35	0.465	0.0255	0.0204	0.0247	0.0255

Table 4. Predicted results for ethane-ethanol system at 1 atm.

temp. [°C]	$P_i$ [atm.]			2-parameter	1st-order	2nd-order
		$\gamma_{1,obs}$	$x_{1,obs}$	$x_{1,cat}$	$x_{1,cat}$	$x_{1,cat}$
22	37.05	4.82	0.00560	0.00614	0.00573	0.00562
30	43.41	4.41	0.00522	0.00542	0.00521	0.00521
40	52.30	4.01	0.00477	0.00469	0.00467	0.00473
50	62.30	3.77	0.00426	0.00410	0.00421	0.00429
75	92.32	3.27	0.00331	0.00303	0.00335	0.00331

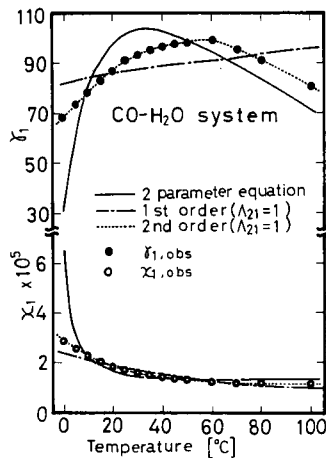


Fig. 3. The comparison of calculated with observed solubility and activity coefficient in the carbon monoxide-water system.

一方、パラメータ $\lambda_{12}-\lambda_{11}$ を温度の2次関数と仮定して定数 $a$ 、 $b'$ および $c'$ を求めたところ温度の2乗の項の係数 $c'$ は62.5%の系で負の値を示し、その絶対値が0.01より小さい系が全体の19.5%を占めた。また $c'$ が0.02より小さい系が全体の40.1%、0.05より小さい系が56.4%、0.1より小さい系が72.1%を占めたが、7.8%の系では、 $c'$ は0.5より大きく、温度によってパラメータの値が大きく変化する系のあることも明らかになった。この結果、特に広い温度範囲にわたる溶解度を推算する場合には2次関数表示が有効となる。

### 5. 推算結果とその考察

1パラメータ法の推算結果と実測値及び2パラメータ法との比較をTable. 3. および4. に示した。パラメータを温度の1次関数で表わして推算した溶解度の値は2パラメータ法による相関値よりもよく実測値に近づいており、2次関数で表わしたものは、さらに実測値とよく一致した。

Fig. 3. に一酸化炭素-水系<sup>12),13)</sup>の溶解度と活量係数に対する推算結果と実測値の比較を示した。2パラメータ式では時折温度範囲が広すぎるために最低温度付近で推算値が実測値から大きく偏倚することがあるが、1パラメータ法で、温度の1次関数表示したものは2パラメータ法のものより実測値に近く、温度の2次関数で表わすと、最もよく実測値と一致している。

Table. 2. に各推算結果の比較を偏差で示した。温度範囲が比較的狭い系では1パラメータのままでも良いが、温度範囲の少し広い系ではパラメータを温度の一次関数で表示した方がよい精度でガスの溶解度を推算することができる。また2パラメータ式では温度範囲が広すぎるために取扱うことが困難な、水素-水系<sup>9),12),20)</sup>、酸素-メチルアセート系<sup>5),12)</sup>および窒素-アセトン系<sup>5),6)</sup>においては、1パラメータ法で温度の1次関数、2次関数により、精度よく推算することができた。

291個の系に対する計算結果を整理してWilson式による推算精度の比較として、各偏差以内で推算することのできる系の累積率を求めFig. 4. に示した。ここには2パラメータ式で各パラメータを予め温度の1次関数とおくことによって求めた4パラメータ法の結果も付記している。偏差1%以内の累積率は、2パラメータ式で20%にしか過ぎないのに対し、1パラメータ法の1次関数表示で55%、2次関数表示で77%となった。また3%以内の偏差に入る系は、2パラメータ法で45%にすぎなかったものが、1次関数表示で82%、2次関数表示で92%にも達した。

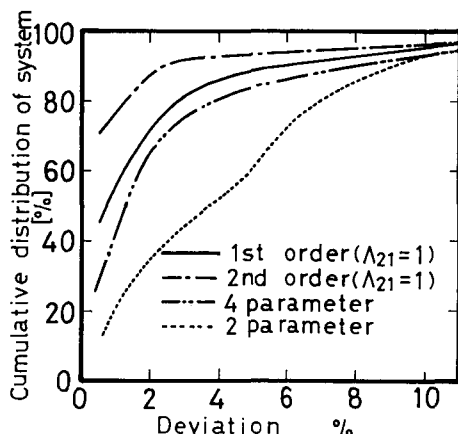


Fig. 4. The accumulated distribution of systems present within the limit of any deviation.



## 6. 結 言

$\Lambda_{21}$  を 1 に固定して得られる 1 パラメータ  $\lambda_{12} - \lambda_{11}$  を温度の 1 次関数あるいは 2 次関数で表わすことによって, 2 パラメータ法よりもすぐれた推算精度でガスの溶解度を表現することができた。しかもパラメータ決定に要する時間は百分の 1 に短縮された。また, 溶解度の小さい系では  $\Lambda_{12}$  は活量係数の逆数として簡単に計算される。

### Nomenclature

a, b, b', c',	=constant of temperature dependency	{-}
N	=number of data	{-}
P	=pressure	{atm.}
R	=gas constant	{cal/g-mole °K}
T	=temperature	{°K}
v	=molar volume	{cc/g-mole}
x	=mole fraction of liquid phase	{-}
y	=mole fraction of gaseous phase	{-}
$\gamma$	=activity coefficient	{-}
$\Lambda_{12}$	=Wilson parameter	{-}
$\Lambda_{21}$	=Wilson parameter	{-}
$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$	=Wilson parameter	{-}
$\pi$	=total pressure	{atm.}
$\phi_i$	=fugacity coefficient	{-}
$\Phi_G$	=objective function	{-}

### Subscript

1, 2	=component
cal	=calculated
obs	=observed
i, j	=component

### Superscript

i	=ideal state
o	=infinitive dilution state

### References

- 1) Barton J. R. and C. C. Hsu: Chem. Eng. Sci. **27**, 1315 (1972)
- 2) Clever H. L., R. Battino, J. H. Saylor and P. M. Gross: J. Phys. Chem. **61**, 1078 (1957)
- 3) Gjaldbaek J. C. and H. Niemann: Acta. Chemie Scandinavica **12**, 1015 (1958)
- 4) Hildebrand J. H. and R. L. Scott: "The Solubility of Nonelectrolytes", 3ed, Reinhold, New York (1950)

- 5) Horiuthi J. : Sci. Paper Inst. Phys. Chem. Rev. Tokyo **17**, 125 (1931)
- 6) Kretschmer C. B., J. Nowakowska and R. Wiebe : Ind. Eng. Chem. **38**, 506 (1946)
- 7) Lachowicz S. K. and K. E. Weale : J. Chem. Eng. Data Series **3**, 162 (1958)
- 8) Lannung A. : J. Am. Chem. Soc. **52**, 68 (1930)
- 9) Miller K. W. and J. H. Hildebrand : *ibid* **90**, 3001 (1968)
- 10) Miyamoto T., A. Mishima and T. Suetaka : to be published.
- 11) Ng W. Y. and J. Walkley : J. Phys. Chem. **73**, 2274 (1969)
- 12) Nippon Kagakukai, ed : "Kagaku benran", 3ed Maruzen Tokyo (1964)
- 13) Pierrotti R. A. : J. Phys. Chem. **69**, 281 (1965)
- 14) Prausnitz J. M. and F. H. Shair : A. I. Ch. E. Journal **7**, 682 (1961)
- 15) Prausnitz J. M., C. A. Eckert, R. V. Orye and J. P. O'Connell : "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, N. J. (1967)
- 16) Reeves L. W. and J. H. Hildebrand : J. Am. Chem. Soc. **79**, 1313 (1957)
- 17) Sai Ng, H. G. Harris and J. M. Prausnitz : J. Chem. Eng. Data **14**, 482 (1969)
- 18) Saylor J. H. and R. Battino : J. Phys. Chem. **62**, 1334 (1958)
- 19) Seidell A. and W. F. Linke : "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", 4ed Van Nostrand, New York (1958)
- 20) Shoor S. K., R. D. Walker and K. E. Gubbins, Jr : J. Phys. Chem. **73**, 312 (1969)
- 21) Vdovichenko V. T. and V. I. Kondratenko : Khim. Prom. 290 (1967)