



Single Parameter 式の定圧系気液平衡への拡張

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-11-06 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 宮本, 皓生 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00008125

Single Parameter 式の定圧系気液平衡への拡張*

An Extension of Single Parameter Equation by Tassios to the Isobaric Vapor-Liquid Equilibria

宮 本 皓 生**

Teruo MIYAMOTO***

(昭和51年9月6日 受理)

1. 緒 言

Wilson 式におけるパラメータ ($\lambda_{ij}-\lambda_{ii}$) 中の λ_{ii} , λ_{jj} , λ_{ij} は $i-i$, $j-j$, $i-j$ 間の分子間相互作用エネルギーである. Tassios らはこの λ_{ii} , λ_{jj} を i 成分, j 成分の蒸発エネルギーに等しいと仮定することによって, λ_{ij} のみをパラメータとする Single Parameter 式を提案し, 定温系気液平衡関係をうまく相関した.

本研究では ij を $i-j$ 成分混合物の蒸発エネルギーとおき, 2成分系においては組成によって変化せず, 一定の値をとるものと仮定し, その温度変化を Watson 式であらわすことによって, Single Parameter 式を定圧系気液平衡の相関に拡張したので, ここに報告する.

2. Single Parameter 式

Wilson¹⁾ は 2成分系における活量係数を (1), (2) 式で表わした.

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

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

ここに A_{12} , A_{21} は (3), (4) 式で表わされる.

$$A_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left[-\frac{(\lambda_{21} - \lambda_{11})}{RT} \right] \quad \dots\dots\dots (3)$$

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

また, λ_{11} , λ_{22} は同種分子間相互作用エネルギーであり, λ_{12} は異種分子間相互作用エネルギーである. Prausnitz²⁾ らは, $\lambda_{12}-\lambda_{11}$, $\lambda_{12}-\lambda_{22}$ は通常の温度範囲内では, 温度によって変化しない値と考えている. しかし, 長田ら^{3,4)} はこのパラメータの温度依存性について研究し, 実際には条件が異なれば, パラメータの値は変化する場合が多いと指摘している.

熱力学的な関係により, 蒸発エネルギー E^v は (5) 式で表わされる.

$$E^v = \Delta H^v - RT \quad \dots\dots\dots (5)$$

*化学工学協会 第40年会講演会発表 (昭和50年4月4日)

**工業化学科

***Department of Industrial Chemistry

蒸発潜熱を求めるために、Clausius-Clapeyron の式 (6) を用いると、蒸発エネルギーは (7) 式で表わされる。

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H^V}{RT^2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$E^V = RT^2 \left[\frac{d \ln P}{dT} \right] - RT \quad \dots\dots\dots (7)$$

蒸気圧を (8) 式で表わし、(7) 式に入れると、蒸発エネルギーは (9) 式で表わされる。

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$E^V = RT^2 \left[\frac{-C_2}{(C_3 + T)^2} + C_4 + \frac{C_6 - 1}{T} + 2C_5 T \right] \quad \dots\dots\dots (9)$$

この (9) 式による蒸発エネルギーを各成分について求め、同種分子間相互作用エネルギー λ_{11} , λ_{22} と等しいと考えることによって、(1)~(4) 式が λ_{12} だけの関数として表わされる。Tassios⁵⁾ はこれを Single Parameter 式 (以下略して SP 式と言う) と名付け、定温系気液平衡に適用し、2成分系では Wilson 式に多少劣るものの、3成分系では同程度の結果を得た。

3成分系では、Wilson は活量係数を (10), (11), (12) 式で表わした。

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^3 x_j \cdot A_{ij} \right] - \sum_{k=1}^3 \left[\frac{x_k \cdot A_{ki}}{\sum_{j=1}^3 x_j \cdot A_{kj}} \right] \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[- \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right] \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$A_{11} = A_{22} = A_{33} = 1.0 \quad \dots\dots\dots (12)$$

Wilson 式の場合、各2成分系に2つずつの6定数を必要とするのに対し、SP 式は各2成分系に1つずつの3定数 λ_{12} , λ_{13} , λ_{23} だけでよい。

3. 定圧系への拡張と計算方法

Tassios らの方法による λ_{12} の値は、同じ2成分系においても、定温系の温度によって異なった値となる。定圧系の場合には、各液相組成によって沸点が異なるから、Tassios らの方法は定圧系には使かえない。そこで筆者らは、異種分子間相互作用エネルギー λ_{12} を異種分子混合物の蒸発エネルギーと考えることにし、組成によって変化せず、温度変化は Watson⁶⁾ 式 (13) によって表わされるものと仮定した。

$$\frac{\Delta H_2^V}{\Delta H_1^V} = \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^{0.38} \quad \dots\dots\dots (13)$$

ただし、混合物の臨界温度は (14) 式で表わされるものとした。

$$T_{c12} = \sqrt{T_{c1} \cdot T_{c2}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

定温定圧気液平衡関係を検討する時、基準状態を 25°C とした。ある温度における異種分子混合物の蒸発エネルギー λ_{12} の値は 25°C の値 λ_{12}^{25} を基準とし、(15) 式で計算した。

$$\lambda_{12} = (\lambda_{12}^{25} + RT) \left(\frac{1 - T/T_{c12}}{1 - 298.16/T_{c12}} \right)^{0.38} - RT \quad \dots\dots\dots (15)$$

各純粋成分の沸点における蒸発潜熱の測定値から (5), (13) 式を使って 25°C の蒸発エネルギーを求め、 λ_{11}^{25} , λ_{22}^{25} の値とした。定圧2成分系の各沸点における λ_{11} , λ_{22} の値は、(16), (17) 式で計算した。

$$\lambda_{11} = (\lambda_{11}^{25} + RT) \left(\frac{1 - T/T_{c1}}{1 - 298.16/T_{c1}} \right)^{0.38} - RT \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$\lambda_{22} = (\lambda_{22}^{25} + RT) \left(\frac{1 - T/T_{c2}}{1 - 298.16/T_{c2}} \right)^{0.38} - RT \quad \dots\dots\dots (17)$$

2成分系気液平衡の相関においては、これらの値を(1)~(4)式に入れることによって、 λ_{12}^{25} だけの関数として表わした。 λ_{12}^{25} の初期値として(18)式の $\xi=1$ の時の値を用いて、目的関数(19)式を最小とする λ_{12}^{25} の値を Newton-Raphson 法で収束させ、最適なパラメータ λ_{12}^{25} を各系について求めた。

$$\lambda_{12}^{25} = \xi \cdot \sqrt{\lambda_{11}^{25} \cdot \lambda_{22}^{25}} \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\phi_G = \sum_{i=1}^N \left[\ln \frac{\tilde{\gamma}_i}{\tilde{\gamma}_2} \Big|_{\text{exp}} - \ln \frac{\tilde{\gamma}_i}{\tilde{\gamma}_2} \Big|_{\text{calc.}} \right]^2 / N \quad \dots\dots\dots (19)$$

4. 計算結果と考察

4-1. 多峰性と極小点

3パラメータを含む NRTL 式⁷⁾では、1定数 α を固定した残りの2パラメータと目的関数 ϕ_G は多峰性⁸⁾の関係にある。その例として、四塩化炭素-トルエン系の場合を Fig. 1 に示した。両軸には2つのパラメータの値を取り、目的関数 ϕ_G の値を Table 1 に示したレベル単位で表わしている。この系においては、 ϕ_G の値が0.01よりも小さい0レベルが3カ所にあり、その各々に極小点がある。物理的な意味を持つ値を選ぶことにすると、この系では、中央部の値 $g_{12} - g_{11} = -5$ 、 $g_{12} - g_{22} = 26$ が最適なパラメータと判断される。一般に NRTL 式の場合には、常に3~5ヶという複数個の極小点が存在する。そのため、初期値の与え方に

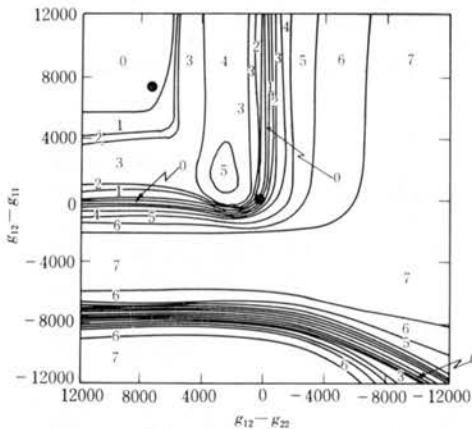


Fig. 1 目的関数 ϕ_G のレベル (NRTL 式)
四塩化炭素-トルエン系 (40°C) ($\alpha=0.47$)

Table 1 目的関数 ϕ_G のレベル単位
(NRTL, 式 Wilson 式)

●	解 (極小点)
0	0.01 未満
1	0.05 "
2	0.20 "
3	1.0 "
4	5.0 "
5	20.0 "
6	100 "
7	100 以上

よって収束していく値が異なるので、適当な初期値を探さなければならない。

2パラメータを持つ Wilson 式の場合には、ほとんどの系で、1つの極小点を持つ。例として、四塩化炭素-トルエン系の目的関数 ϕ_G を Fig. 2 に示した。この場合には、0レベルが1ヶ所の分水線型となり、その中央部に極小点を持つ。しかし、アセトン-クロロホルム系などでは複数個の極小点が存在する。従って、Wilson 式の場合にも、一定の方法で適当な初期値を探さなければならない。

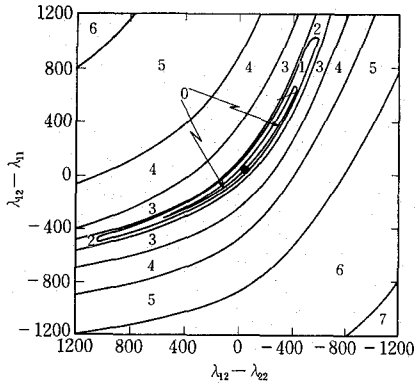


Fig. 2 目的関数 ϕ_G のレベル (Wilson 式) 四塩化炭素—トルエン系 (40°C)

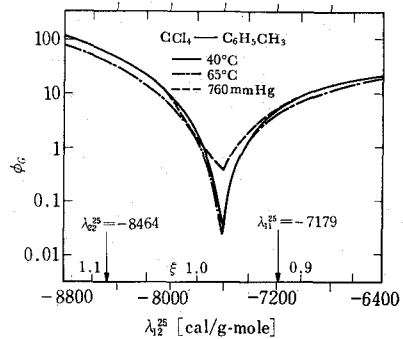


Fig. 3 Single Parameter 式の目的関数 ϕ_G 四塩化炭素—トルエン系

Single Parameter 式の目的関数 ϕ_G の値と λ_{12}^{SP} を四塩化炭素—トルエン系について示したのが、Fig. 3 である。純粋成分の λ_{11}^{SP} , λ_{22}^{SP} の値は、四塩化炭素では -7179 cal/g-mole であり、トルエンでは、 -8464 cal/g-mole である。40°C, 65°C の定温系と、全圧 760 mmHg の定圧系について示したが、いずれの場合にも、 ϕ_G は同一の $\lambda_{12}^{SP} = -7600$ cal/g-mole 付近で極小点を持っている。

四塩化炭素—トルエン系の5つの定温系⁹⁾と1つの定圧系¹⁰⁾について、Wilson 式, NRTL 式, SP 式によって計算したパラメータの値を Table 2 に示した。各欄の右端には、偏差を (20) 式による値として附記した。

Table 2 四塩化炭素—トルエン系極小点の位置の比較

		WILSON			NRTL ($\alpha=0.47$)			SINGLE	
		$\lambda_{12}-\lambda_{11}$	$\lambda_{12}-\lambda_{22}$	Dev. (%)	$g_{12}-g_{11}$	$g_{12}-g_{22}$	Dev. (%)	λ_{12}^{SP}	Dev. (%)
定温系	35°C	35.3	-14.2	0.047	45.9	-24.7	0.047	-7598	1.02
	40°C	84.1	-62.3	0.062	-4.6	26.4	0.062	-7600	0.78
	45°C	53.8	-30.0	0.149	30.6	-6.8	0.140	-7599	1.12
	55°C	-0.1	28.0	0.225	-219	279	0.093	-7598	1.00
	65°C	93.6	-81.2	0.615	138	-119	0.331	-7604	1.32
定圧系	760 mmHg	404	-301	2.50	-227	179	2.65	-7603	2.49

$$\text{偏差} : \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{|y_{i, \text{exp}} - y_{i, \text{cal}}|}{y_{i, \text{exp}}} \right\} \times \frac{100}{N} (\%) \quad \dots\dots\dots (20)$$

Wilson 式, NRTL 式のパラメータは、この6つの系で、同じ値となっていないし、相互の関連も見られない。SP 式の場合、偏差は少し大きい、パラメータの値は、定温系、定圧系のいずれの場合にも、同一の値が得られた。

四塩化炭素—トルエン系以外の系でも同じ傾向となった。これは SP 式のパラメータを 25°C の基準状態に整理した大きな特長である。従って SP 式は 1 つの条件で求めたパラメータを使って、他の条件の気液平衡関係を推算するのに有利である。SP 式は常に Fig. 3 のような極小点を持つので、多峰性の不安もなく、初期値の適当な探索も必要としない。また計算時間も Wilson 式の 10 分の 1 以下であった。

4-2. 2成分系の推算結果

異種分子混合物の最適なパラメータ λ_{12}^* と純粋成分の λ_{11}^* , λ_{22}^* との関係を明らかにするために, (18) 式における ξ の値を計算した. ξ は2つの純粋成分の蒸発エネルギーの幾何平均の値から λ_{12}^* の偏倚を示している. Fig. 3 の四塩化炭素—トルエン系では, ξ は1より小さく, 0.975 となった.

ξ の値は単純分子同志では, 本来 1.0 に等しくなると考えられる¹¹⁾から, ξ というものは, 言いかえれば, 活量係数とは異なった意味での, 「混合溶液における相互作用エネルギー間の理想性からの偏倚」と考えることができる. 多くの2成分系について計算したパラメータの値を, Table 3 に, 各純粋成分の値及び ξ の値と共に示した.

Table 3 2成分系の Single Parameter の値 (cal/g-mole)

System		Single Parameter (25°C)			
(1)	(2)	$-\lambda_{11}^*$	$-\lambda_{22}^*$	$-\lambda_{12}^*$	ξ
CCl ₄	c-C ₆ H ₁₂	7178	7315	7209	0.995
C ₆ H ₆	n-C ₇ H ₁₆	7488	8184	7530	0.962
CCl ₄	C ₆ H ₆	7178	7488	7271	0.992
CH ₃ COCH ₃	C ₆ H ₆	7140	7488	7048	0.964
C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₆	9459	7488	7435	0.883
CH ₃ COCH ₃	CHCl ₃	7140	6976	7302	1.035
CHCl ₃	C ₂ H ₅ OH	6976	9459	7410	0.912
CH ₃ COCH ₃	CH ₃ OH	7140	8206	7443	0.972
CH ₃ OH	H ₂ O	8206	9944	8807	0.975
CH ₃ COCH ₃	H ₂ O	7140	9944	7421	0.881

アセトン—クロロホルム系の場合だけ, ξ は1より大きくなり, しかも, λ_{12}^* の値は両純粋成分の値 λ_{11}^* , λ_{22}^* よりも大きくなっている. ξ が1より大きいということは, 1—2結合力が, 1—1結合力, 2—2結合力より安定になっていることを示し, この系が, 活量係数が両方とも負となり, 揮発度異常小となって, 最高沸点共沸混合物を持つことを裏付けている. また, この系は Wilson 式においても複数個の極小点を持っている¹²⁾.

このアセトン—クロロホルム系以外の計算したすべての系で, ξ は1より小さかった. λ_{12}^* の値は, 約60%が λ_{11}^* と λ_{22}^* の間の値となったが, 残り40%が双方の値よりも小さい値となった. この点からも ξ という値で比較することが好ましいと思われる. 四塩化炭素—シクロヘキサン系や四塩化炭素—ベンゼン系のような非極性分子同志の混合物には, ξ は1にごく近く, 0.992~0.995となった. ベンゼン—パラフィン系やベンゼン—アセトン系では, 少し小さく0.96となった. ベンゼン—エタノール系やアセトン—水系のようにお互いに相似ていない分子同志では, ξ の1からの偏倚は大きく, 0.88にもなり, エタノール—ヘキサン系では0.82まで小さくなってしまった. 一方, 両成分が極性であっても, お互いに相似ている分子同志のアセトン—メタノール系, メタノール—水系の場合には, ξ は1に近く, 0.97ぐらいとなって, 理想状態に近いと考えられる.

互いに完全には溶解し合わない系については, Wilson 式は適用できないと言われていて, この SP 式でも, 同一の系でありながら条件の異なる場合には, 極小点の変動する場合が多い. うまく一致したものについても, ξ の1からの偏倚は特に大きく, フェノール—水系で, 0.82,

メタノール-ヘキサン系で0.72となり、 λ_{22} の値は λ_{21} , λ_{23} の両者よりかなり小さな値となった。

Table 4 には、2成分系の推算結果を、Wilson 式、NRTL 式と比較して示した。また最後の欄には、計算した全系の平均値を示した。いずれの系においても、定温系の方が定圧系よりも推算精度が良いのは当然である。また SP 式による推算精度は、Wilson 式、NRTL 式よりも少し劣っているが、この値ならば充分設計条件には耐え得る。

SP 式の欠点は、Watson 式を利用する際の臨界温度にある。従って臨界点にごく近いところ、あるいは、臨界点以上の条件にはあてはめることができない。また HNO₃ 等臨界温度の未知な物質にもあてはめることができない。

Table 4 2成分系の推算結果の比較

System		条件 °C	Isothermal System Deviation (%)			条件 Hgmm	Isobaric System Deviation (%)		
(1)	(2)		WIL- SON	NRTL	SIN- GLE		WIL- SON	NRTL	SIN- GLE
CCl ₄	c-C ₆ H ₁₂	70.0	0.17	0.20	0.18	760	1.32	2.39	2.01
C ₆ H ₆	n-C ₇ H ₁₆	55.0	0.75	0.60	1.24	760	0.57	0.65	1.34
CCl ₄	C ₆ H ₆	50.0	0.86	1.23	1.06	760	1.33	1.53	1.31
CH ₃ COCH ₃	C ₆ H ₆	45.0	0.38	0.63	2.44	760	2.83	2.95	4.03
C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₆	50.0	0.67	0.79	3.66	760	1.96	1.93	3.10
CH ₃ COCH ₃	CHCl ₃	55.0	0.97	0.91	1.19	760	1.69	1.63	1.96
CHCl ₃	C ₂ H ₅ OH	55.0	1.85	1.34	2.12	760	1.87	1.39	2.03
CH ₃ COCH ₃	CH ₃ OH	20.0	1.34	1.43	1.55	760	2.41	2.40	3.51
CH ₃ OH	H ₂ O	25.0	1.38	1.31	1.03	760	0.58	0.48	2.97
CH ₃ COCH ₃	H ₂ O	25.0	1.30	1.18	1.30	760	0.39	0.45	2.70
Average		(56 S)	1.19	1.23	1.94	(50 S)	1.62	1.81	2.78

4-3. 3成分系の推算結果

Table 5 には、3成分系の推算結果を Wilson 式、NRTL 式と比較して示した。いずれの系にも、3成分系の条件と同一の条件の2成分から得られたパラメータだけを用いて推算し

Table 5 3成分系の推算結果の比較

System			条 件	Deviation (%)								
(1)	(2)	(3)		WILSON			NRTL			SINGLE		
				y ₁	y ₂	y ₃	y ₁	y ₂	y ₃	y ₁	y ₂	y ₃
C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₄	c-C ₆ H ₁₂	70°C	1.95	3.74	3.39	2.03	3.56	3.48	2.32	4.19	2.60
			760mmHg	3.97	3.29	6.13	4.79	2.78	7.17	4.60	3.61	7.00
C ₆ H ₆	c-C ₆ H ₁₂	C ₂ H ₅ OH	50°C	2.88	2.13	3.17	3.63	2.74	3.55	3.11	1.96	3.36
			300mmHg	3.15	3.02	5.79	3.09	3.71	6.55	2.63	2.90	5.19
			760mmHg	2.47	2.62	3.21	2.69	2.98	3.65	1.80	3.96	3.15
n-C ₇ H ₁₆	c-C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₅ CH ₃	760mmHg	3.34	1.98	1.14	2.69	1.77	0.99	5.63	3.25	4.61
C ₆ H ₆	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₁₄	760mmHg	8.28	5.31	2.34	10.03	8.48	2.94	3.41	2.91	3.49
CH ₃ COCH ₃	CCl ₄	C ₆ H ₆	760mmHg	3.71	4.46	2.17	3.83	5.10	2.05	8.44	5.87	4.02
CH ₃ COCH ₃	CHCl ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	760mmHg	7.79	4.95	2.14	7.53	4.33	2.21	6.78	6.35	1.61
CH ₃ COCH ₃	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	760mmHg	17.80	8.57	11.21	5.76	5.33	7.30	6.05	6.28	7.03

たものである。SP 式による結果は、2 成分系では Wilson 式に多少劣るものの、3 成分系では、定温系、定圧系でも同程度の結果が得られた。3 成分系の条件と異なった条件の 2 成分系から得られたパラメータを用いた場合、Wilson 式、NRTL 式よりも、SP 式の方が良い結果が得られることが多かった。SP 式は、1 つの条件で求めたパラメータで、多成分系の他の条件の気液平衡関係を推算するのに有利である。

5. 結 論

異種分子間相互作用エネルギーを異種分子混合物の蒸発エネルギーと等しいとおき、その値が 2 成分系溶液の組成によらず、一定の値を持ち、その温度変化を Watson 式であらわすことによって、Single Parameter 式を定圧系にも適用できるように拡張した。1 つの系では、いずれの条件においても同じ値のパラメータを得た。従って 1 つの条件で得たパラメータで他の条件の気液平衡関係を推算するのに有利である。また Single Parameter 式は、Wilson 式、NRTL 式のような多峰性もなく、容易に極小点が求まるという利点をもっている。推算精度は、2 成分系では Wilson 式に多少劣るものの、3 成分系では同程度あるいは、それ以上の結果が得られた。

6. 記 号

$C_1 \sim C_6$:	蒸気圧定数	x	: 液相組成
E^V	: 蒸発エネルギー	y	: 気相組成
ΔH^V	: 蒸発潜熱	A_{ij}	: (11) 式による値
N	: データ数	λ_{ij}	: $i-j$ 分子間相互作用エネルギー
P	: 圧 力	λ_{ij}^{25}	: 25°C における λ_{ij}
R	: 気体定数	ξ	: (18) 式による値
T	: 絶対温度	ϕ_G	: 目的関数
T_c	: 臨界温度		(下添字)
T_r	: 対臨界温度	1	: 第 1 成分
g	: 残留 Gibbs エネルギー	2	: 第 2 成分
v	: 分子容	i, j, k	: 第 i, j, k 成分

引 用 文 献

- 1) G.M. Wilson; J. Am. Chem. Soc. **86** 127 (1964).
- 2) J.M. Prausnitz, et al.; "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria," Prentice-Hall (1967).
- 3) 長田; 化学工学 **33** (3) 263 (1969).
- 4) F.P. Stein; J. Chem. Eng. Data. **16** (2), 146 (1971), **16** (4) 389 (1971).
- 5) D. Tassios; A. I. Ch. E.J. **17** (6) 1367 (1971).
- 6) K.M. Watson; I.E.C. **23** 360 (1931), **35** 398 (1943).
- 7) H. Renon; A. I. Ch. E.J. **15** 785 (1969).
- 8) 宮原, 北村; 化学工学 **37** 1015, 1049 (1973).
- 9) Wang, J.L. H., L. Boublikova, B.C.-Y. Lu; J. Appl. Chem. **20** 172 (1970).
- 10) Ocon, J. Espantoso J.; An. Real soc. Espan. de fis.y quim **54B** 421 (1958).
- 11) C. Reid, T.K. Sherwood; "The Properties of Gases and Liquids", Mcgraw Hill (1966).
- 12) 宮本皓生; 大阪府立工業高等専門学校. 研究紀要 **8** 33 (1974).