

# 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

小渕茂寿 (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)

## Multi-Component Parameter of Modified Wilson Equation for Correlating Liquid-Liquid Equilibria of Alkane + Methanol + Aromatic Hydrocarbon Ternary Mixtures

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)

The multi-component parameter contained in a modified Wilson equation has been acknowledged to be useful for correlating liquid-liquid equilibria of alkane + methanol + aromatic hydrocarbon ternary mixtures, such as heptane + methanol + benzene. The characteristics of the multi-component parameter have been studied and discussed. An estimation procedure for the parameter from pure-component properties is proposed.

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

### 1. はじめに

液液平衡 (LLE=Liquid-Liquid Equilibria) は、分離技術として重要な溶媒抽出プロセスの合理的設計に不可欠な基礎的知見である。LLE は実測によるデータの蓄積とならんで適切な溶液モデルによる算出も試みられている。プロセス設計の立場からは、溶液モデルの活用により、LLE が計算により求められることが望まれている。前報<sup>1)</sup>では、非水溶液 3 成分系 LLE (Type 1) が、東内モデル<sup>2-5)</sup>により良好に相関可能であることを報告した。東内モデルは、長谷ら<sup>6)</sup>の改良 Wilson 式に多成分系パラメータ  $D$  を追加したものであり、多成分系 LLE の良好な相関にはこのパラメータ  $D$  が有効である。なお、東内モデルの利点は、非水溶液系 LLE については広く活用されている NRTL 式より良好な相関結果を与えることである<sup>4)</sup>。通常、この  $D$  値は 3 成分系 LLE データを用いて、データ・フィッティングにより求められている。東内モデルによる 3 成分系 LLE の推算を可能とするためには、パラメータ  $D$  の純物質物性よりの予測法を見出す必要がある。そこで、アルカン+メタノール+芳香族炭化水素 3 成分系を例として、必要とされるパラメータ  $D$  の特徴について考察し、さらに  $D$  値の予測法を提案することを試みた。

### 2. 東内モデル

東内モデル<sup>2-5)</sup>によると、成分  $i$  の活量係数 (液相)

は、次式で与えられる。

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

ここで、各パラメータは次のようである。

$$A_j = \sum_q A_{jq} x_q \quad (2)$$

$$B_{ij} = \sum_q \tau_{jq} A_{jq} x_q D \quad (q = i; D = 1), \quad B_{ii} = 0 \quad (3)$$

$$C_j = \sum_q \tau_{jq} A_{jq} x_q \alpha_{jq} \quad (4)$$

さらに、相互作用パラメータは、それぞれ次式で与えられる。

$$A_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \quad A_{ii} = 1 \quad (5)$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{ii}) / RT = R_{ij} / RT, \quad \tau_{ii} = 0 \quad (6)$$

$$\alpha_{ij} = x_j + D \sum_k x_k \quad (k \neq i, j) \quad (7)$$

### 3. 液液平衡の計算

液相 I (上相) と液相 II (下相) の間の平衡条件は、熱力学的に次式で表される (両相の活量が等しい)。

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad (8)$$

両相のモル分率については、次の制約条件が成立する。

$$\sum_i x_i^I = 1, \quad \sum_i x_i^{II} = 1 \quad (9)$$

したがって、式 (1) より活量係数  $\gamma_i$  を求め、式 (8) の平衡条件に代入することで、LLE ( $x_i^I \sim x_i^{II}$ ) が算出される。

### 4. 相互作用パラメータ

式 (1) より  $\gamma_i$  を得るためには、各構成 2 成分系 (1+2, 1+3 および 2+3) の相互作用パラメータ  $R_{ij} = g_{ij} - g_{ii}$  の値が必要とされる。なお、式 (7) に示される多成分系パラメータ  $D$  は 2 成分系では必要とされない (たとえば (1+2) 2 成分系では  $\alpha_{12} = x_2$  となり、(1+2+3) 3 成分系で  $\alpha_{12} = x_2 + D x_3$  となる) ことに留意する。本研究で対象とした Type 1 のアルカン (1) + メタノール (2) + 芳香族炭化水素 (3) 系については、( $R_{12}, R_{21}$ ) を LLE (相互溶解度) データより決定し、( $R_{13}, R_{31}$ ) および ( $R_{23}, R_{32}$ ) については VLE (気液平衡) データを用いて決定する。このようにして得られた各 2 成分系パラメータ ( $R_{ij}, R_{ji}$ ) を用いて 3 成分系 LLE (1+2+3) を算出するためには、多成分 (3 成分) 系パラメータ  $D$  の値が必要とされる。通常、この  $D$  値は、3 成分系 LLE データにフィッティングすることで決定されている。

Table 1 に種々のアルカン (1) + メタノール (2) + 芳香族炭化水素 (3) 系について報告されているパラメータ値をまとめて示す<sup>23)</sup>。これより、 $D$  値は定数にはならず、3 成分系の種類 (各成分 1+2+3 の組み合わせ) に依存することがわかる。その値は 0.18–0.35 に分布していて、平均値は 0.29 である。

LLE の推算モデルとして開発するためには、各 2 成分系の ( $R_{ij}, R_{ji}$ ) および 3 成分系パラメータ  $D$  の予測法を考察する必要がある。2 成分系パラメータの予測法については現在研究中であり、別途報告する予定である。本研究では、パラメータ  $D$  の予測について考察する。

### 5. パラメータ $D$ の考察

3 成分系 LLE を良好に相関するためには、式 (7) に示される多成分系パラメータ  $D$  の役割が重要である。そこで、 $D$  値の特徴について検討し、純物質物性からの予測の可能性について考察する。

#### 5.1 $D$ 値の特徴

Table 1 に示されている  $D$  値は、3 成分系 LLE データ (25°C) にフィッティングして求められた最適値である。そこで、ヘプタン+メタノール+ベンゼン系を例にとり、 $D$  の変化に伴う誤差 Dev. の関係を調べた。その結果を Fig. 1 に示す。図にみられるように Dev. 値の変化は単調であり、極小が存在することがわかる。この極小値に相当するのが、Table 1 の  $D$  値である。また最適値の前後の  $D$  による LLE 曲線の変化を示すと、Fig. 2 のようになる。このことから、 $D$  値が最適値より小さくなると 2 相領域 (不溶解領域) は狭くなり、一方  $D$  値が大きくなると 2 相領域が広がる傾向があることがわかる。

#### 5.2 $D$ 値の予測

多成分系パラメータ  $D$  の値は、通常データ・フィッティングで求められている。LLE の相関が目的であればそれでよいが、推算しようとする場合には  $D$  値の予測が必要となる。そこで、Table 2 に示される純物質物性から  $D$  の予測がどれだけ可能か検討した。

**5.2.1 蒸発熱による予測：純物質の相互作用 (引力) の強さは、一般に蒸発熱 (エンタルピー)  $\Delta H$  で評価できる。各構成 2 成分系の異種分子間相互作用の総和で 3 成分系相互作用の程度を近似し、 $D$  値との関係を調べ、東内ら<sup>9)</sup>は次の直線関係を得ている。**

$$D = a(\Delta H_1 - \Delta H_3) + b \quad (10)$$

ここで、右辺の  $(\Delta H_1 - \Delta H_3)$  は  $(1/2) \{(\Delta H_1 - \Delta H_2) + (\Delta H_1 - \Delta H_3) + (\Delta H_2 - \Delta H_3)\}$  より得られる。Table 2 の純物質物性を用いて、Table 1 の 8 種の 3 成分系 LLE について式 (10) を適用した結果を Fig. 3 に示す。直線近似することで、式 (10) の係数は  $a = 0.01149$ 、 $b = 0.2900$  と決定される。

**5.2.2 標準沸点と溶解度パラメータによる予測：これまでの気液平衡 (VLE) の推算に関する研究において、異種分子間相互作用パラメータは各成分の標準沸点 ( $t_b$ ) と 25°C の溶解度パラメータ ( $\delta_{25}$ ) から予測できることを報告した<sup>8)</sup>。その考えを多成分系に拡張し、一般に  $D$  を次式で表すことを試みた。**

$$D = a_0 + \sum_i b_i t_{b,i} + \sum_i c_i \delta_{25,i}^2 \quad (11)$$

ここで、対象にした 3 成分系 (Table 1 参照) では、成分 (2) のメタノールが共通で固定されるので ( $t_{b,2}$  と  $\delta_{25,2}$  が一定となるので)、式 (11) は次式となる (ただし、 $a = a_0 + b_2 t_{b,2} + c_2 \delta_{25,2}^2$ )。

$$D = a + b_1 t_{b,1} + b_3 t_{b,3} + c_1 \delta_{25,1}^2 + c_3 \delta_{25,3}^2 \quad (12)$$

Table 2 の  $t_b$  および  $\delta_{25}$  の値を用いて、Table 1 の 3 成分系 (8 系) の  $D$  を式 (12) でフィッティングすると、Fig. 4

が得られる。各係数の値は、 $a = -177.9317$ 、 $b_1 = 3.186 \times 10^{-3}$ 、 $b_3 = 6.182 \times 10^{-2}$ 、 $c_1 = -1.571 \times 10^{-3}$ 、 $c_3 = 4.903 \times 10^{-1}$ である。

**5.2.3 考察・評価：**式 (10) および式 (12) による  $D$  の予測値を用いて 3 成分系 LLE を計算し、両者の誤差 (Dev.) を比較した。式 (10)、式 (12) いずれも、決定された係数を用いることで対象とする 3 成分系の  $D$  値を予測することができる。式 (10) では  $(\Delta H_1 - \Delta H_3)$ 、式 (12) では  $t_{b,1}$ 、 $t_{b,3}$ 、 $\delta_{25,1}$ 、 $\delta_{25,3}$  を適用することで、純物質物性より容易に  $D$  値が求められる。予測された  $D$  値を用いた場合の 3 成分系 LLE 計算誤差 (Dev.) を Table 3 に示す。ただし、各 2 成分系の相互作用パラメータ ( $R_{ij}$ ,  $R_{ji}$ ) の値には、Table 1 の値をそのまま用いた。

式 (10) による相関は、Fig. 3 に見られるように、良好とは言えずバラツキが大きい。一方、式 (12) による相関は、Fig. 4 のようにほぼ直線上にプロット点があり良好といえる。その違いは Table 3 に示すが、式 (10) と式 (12) によるそれぞれの予測値  $D$  を最適化された  $D$  値と比較することで明らかである。しかしながら、予測された  $D$  を用いての 3 成分系 LLE の相関結果における誤差は、両者で大きな差は見られない。このことは、LLE 計算が  $D$  の値にそれ程影響されないことを意味している。Table 3 に示すように、式 (10) による平均誤差は 2.77% であり、式 (12) による平均誤差は 2.67% である。なお、最適値の  $D$  を用いた場合の平均誤差は 2.61% であり、バラツキが大きい式 (10) の適用も可能のように思える。しかしながら、Fig. 3 と Fig. 4 に示される相関性および平均誤差の比較からは、本研究で提案する式 (12) がよいと判断される。

## 6. おわりに

前報<sup>1)</sup>で東内モデル<sup>2,5)</sup>が非水溶液 3 成分系 LLE の相関に有用であることを示した。東内モデルでは、多

成分系パラメータ  $D$  が有用であるが、その値は通常データ・フィッティングで決定されている。しかしながら、今後東内モデルを推算法として活用するためには、 $D$  値の予測が必要となる。この  $D$  値の予測について本研究で検討したところ、純物質の標準沸点と溶解度パラメータを用いた予測式すなわち式 (12) が有用であった。

なお、多成分系 LLE の推算には、各構成 2 成分系のパラメータ ( $R_{ij}$ ,  $R_{ji}$ ) の予測式も不可欠となるが、現在検討中であり、別途報告する予定である。

### 使用記号

$D$	= multi-component parameter	[-]
$\Delta H$	= heat of vaporization	[J·mol <sup>-1</sup> ]
$N$	= number of components or tie-lines	[-]
$R$	= gas constant	[J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$T$	= absolute temperature	[K]
$t_b$	= normal boiling point	[°C]
$x$	= liquid-phase mole fraction	[-]
$\gamma$	= liquid-phase activity coefficient	[-]
$\delta$	= solubility parameter	[(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]
$A$	= Wilson parameter in Eq. (5)	[-]
$\tau$	= binary parameter in Eq. (6)	[-]

### Subscripts

$i, j, k, q$  = components  $i, j, k, q$

$p$  = phase

$t$  = tie-line

25 = 25°C

### Superscripts

calc = calculated value

exp = experimental data

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

Table 1 Interaction parameters  $R_{ij}$ ,  $R_{ji}$  and multi-component parameter  $D$  for alkane(1) + methanol(2) + aromatic hydrocarbon (3) ternary mixtures<sup>2,3)</sup>

No.	(1)	(2)	(3)	$R_{12}$	$R_{21}$	$R_{13}$	$R_{31}$	$R_{23}$	$R_{32}$	$D^*$	Dev.**
1	C <sub>7</sub>	MeOH	Benzene	6903.0	5691.0	1033.7	549.29	4917.2	3542.7	0.2357	2.24
2	C <sub>8</sub>	MeOH	Benzene	7349.3	6012.4	807.32	537.50	4917.2	3542.7	0.3325	4.53
3	C <sub>7</sub>	MeOH	Toluene	6903.0	5691.0	902.53	658.58	4830.0	3342.0	0.3075	1.86
4	C <sub>8</sub>	MeOH	Toluene	7349.3	6012.4	3732.5	1537.5	4830.0	3342.0	0.3499	2.98
5	<i>i</i> -C <sub>8</sub>	MeOH	Benzene	6759.8	5207.5	990.44	624.62	4917.2	3542.7	0.2858	1.05
6	<i>i</i> -C <sub>8</sub>	MeOH	Toluene	6759.8	5207.5	857.73	604.03	4830.0	4342.0	0.3433	1.41
7	C <sub>7</sub>	MeOH	<i>p</i> -Xylene	6903.0	5691.0	435.04	399.50	4193.7	4677.0	0.1772	3.01
8	C <sub>8</sub>	MeOH	<i>p</i> -Xylene	7349.3	6012.4	444.02	305.21	4193.7	4677.0	0.2550	3.79

Binary parameters  $R_{ij}$  and  $R_{ji}$  were determined from each binary VLE or LLE data and are given in [J·mol<sup>-1</sup>].

\*The optimum values of  $D$  were obtained by fitting to ternary LLE data at atmospheric pressure and 25°C with  $x_3^{\text{II}}$  given from experimental data with ( $R_{ij}$ ,  $R_{ji}$ ) presented in this table.

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

Table 2 Physical properties of pure components<sup>5,7)</sup>

Substance	$t_b$ [°C]	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\delta_{25}$ [(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]
Heptane	98.423	31.69	15.2
Octane	125.665	35.0	15.5
<i>i</i> -Octane	99.238	31.0	14.3
Methanol	64.511	35.27	28.2
Benzene	80.090	30.76	18.8
Toluene	110.622	33.5	18.7
<i>p</i> -Xylene	138.348	36.1	18.6

Table 3 Correlation performances from Eq. (10) and Eq. (12) for LLE of ternary mixtures\*

No.	Optimum		Eq. (10)**		Eq. (12)***	
	$D$	Dev.	$D$	Dev.	$D$	Dev.
1	0.2357	2.24	0.3007	2.70	0.2617	2.32
2	0.3325	4.53	0.3387	4.59	0.3340	4.54
3	0.3075	1.86	0.2692	1.87	0.3106	1.87
4	0.3499	2.98	0.3072	3.04	0.3829	3.14
5	0.2858	1.05	0.3337	1.10	0.3060	1.20
6	0.3433	1.41	0.2928	1.94	0.3549	1.48
7	0.1772	3.01	0.2393	3.14	0.1958	3.01
8	0.2550	3.79	0.2774	3.80	0.2681	3.79
	Avg.	2.61	Avg.	2.77	Avg.	2.67

\* Dev. [mol%] is defined in Table 1 and No. of the system is also shown in the table.

\*\*  $a=0.01149$ ,  $b=0.2900$

\*\*\*  $a=-177.9317$ ,  $b_1=3.186 \times 10^{-3}$ ,  $b_3=6.182 \times 10^{-2}$ ,  $c_1=-1.571 \times 10^{-3}$ ,  $c_3=4.903 \times 10^{-1}$

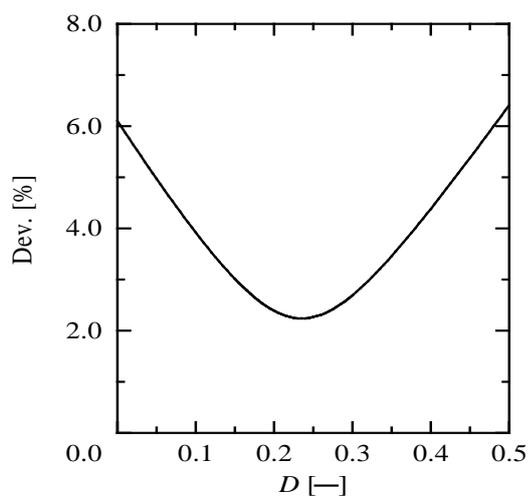


Fig. 1 Relationship between  $D$  and Dev. for heptane (1) + methanol (2) + benzene (3) ternary mixture at 25°C

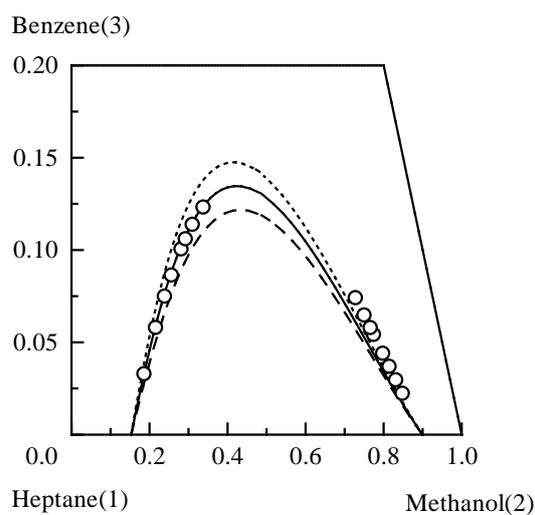


Fig. 2 LLE for heptane (1) + methanol (2) + benzene (3) at 25°C: (O) Exp.; (---)  $D=0.18$ , (—)  $D=0.2357$ , (·····)  $D=0.28$

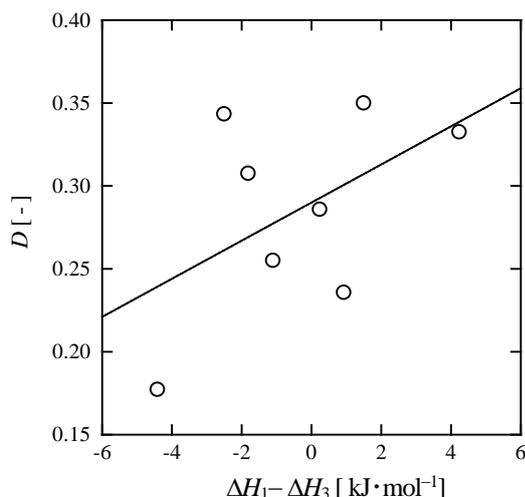


Fig. 3 Relationship between  $(\Delta H_1 - \Delta H_3)$  and  $D$  for 8 ternary mixtures given in Table 1

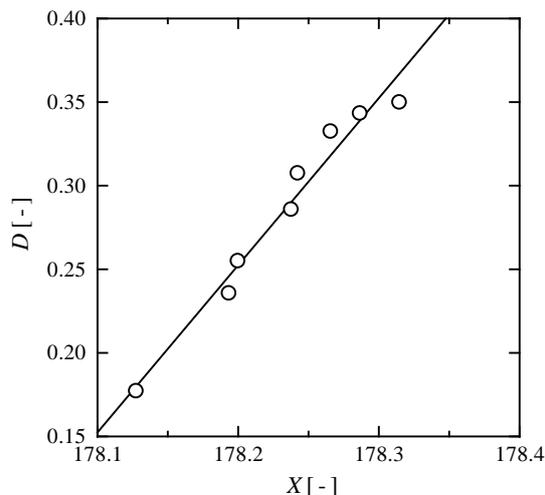


Fig. 4 Relationship between  $D$  and  $X$  for alkane (1) + methanol (2) + aromatic hydrocarbon (3) ternary systems:  $X = 3.186 \times 10^{-3} t_{b,1} + 6.182 \times 10^{-2} t_{b,3} - 1.571 \times 10^{-3} \delta_{25,1}^2 + 4.903 \times 10^{-1} \delta_{25,3}^2$

#### 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) 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
- 3) H. Higashiuchi, Y. Sakuragi, Y. Arai and M. Nagatani, “Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria of Methanol-Alkane-Aromatic Compound Ternary Systems,” Fluid Phase Equilibria, Vol. 58, pp.147-157, 1990
- 4) 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
- 5) 東内秀樹, 櫻木雄二郎, 長谷昌紀, 荒井康彦, “改良 Wilson 式の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
- 6) 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
- 7) 小淵茂寿, 本田克美, 渡辺徹, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “正則溶液モデルによる極性物質を含む 2 成分系気液平衡の相関,” 分離技術, Vol. 40, pp. 250-259, 2010
- 8) 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

#### 付録 自由度

液液平衡 (LLE) の計算に関する基本式は、式 (8) および式 (9) に示すとおりである。3 成分系 LLE 計算においては、相律により自由度が 3 となる。したがって、

本研究で対象とした 3 成分系 (アルカン(1)+メタノール(2)+芳香族炭化水素(3)系) LLE については、圧力 (大気圧) および温度 (25°C) 以外に、いずれかの相 (I あるいは II) の  $x_i$  を実測値で与え、固定する必要がある。いかなる  $x_i$  を固定したかを明記した論文は少ないようであるが、 $x_i$  の固定の仕方で誤差 Dev. が変わり、そのことより  $D$  の最適値も変わるので詳細な評価においては、 $x_i$  についての記述が必要である。前報<sup>1)</sup>では、 $x_i$  について明記していないが、 $x_3^I$  (成分 1 に富んだ相における成分 3 の組成) をデータで与え (固定して)、LLE 計算を行っている。したがって、前報 Table 8 に示した  $D$  model の Dev.[mol%] の値は、引用した原報 (前報<sup>1)</sup> の参考文献 No.16 では  $x_3^I$  すなわち第 2 成分に富む相の  $x_3$  を固定している) の値と若干異なっている系があることに留意する。なお、基本的には  $x_i^I, x_i^{II}$  ( $i=1, 2, 3$ ) のいずれを固定してもよいが、相図を描くうえでは相溶性促進剤となる  $x_3^I$  あるいは  $x_3^{II}$  を固定するのが便利と思われる。さらに、プレートポイント付近まで含めて LLE カーブが描ける工夫も必要となろう。 $x_3^I$  あるいは  $x_3^{II}$  を固定したことを明記して、それによる計算誤差 Dev.[mol%] であることを述べておくことが求められる。本研究では Table 1 の脚注に示したように、 $x_3^{II}$  を実測値で与え固定している。なお、I 相は上相 (低密度つまり成分 1 リッチ相) であり、II 相は下相 (高密度つまり成分 2 リッチ相) を意味する。

(平成 26 年 11 月 5 日受理)