

# 拡張正則溶液モデルと Wilson 式による 気液平衡の相関

小渕茂寿 (理工学研究科環境共生系専攻)  
石毛健二 (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)  
福地賢治 (宇部高専物質工学科)  
荒井康彦 (九州大学名誉教授)

## Prediction of Vapor-Liquid Equilibria Using Extended Regular Solution Models and Wilson Equation

Shigetoshi KOBUCHI, Kenji ISHIGE

(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)

Kenji FUKUCHI (Department of Chemical and Biological Engineering, Ube National College of Technology)

Yasuhiko ARAI (Professor Emeritus of Kyushu University)

Applicabilities for vapor-liquid equilibrium correlation of three kinds of solution models (RSM- $\alpha$ , RSM-L and GC-W) have been examined by using VLE data of several binary mixtures containing non-polar and polar molecules. It is found that GC-W can give the best result. To use GC-W as a prediction method, the interaction parameters should be estimated from the physical properties of pure components. Based on the various attempts,  $t_b$  and  $\delta_{25}^2$  are found to be successful to estimate the interaction parameters though applicable binary mixtures are somewhat limited.

**Key Words:** *regular solution model, Wilson parameter, vapor-liquid equilibrium, polar mixture, non-polar mixture, correlation, prediction*

### 1. はじめに

溶液の活量係数は、分離装置の設計において重要な気液平衡の計算に不可欠な熱力学物性値である。そのため、今日まで種々の活量係数式が報告されているが<sup>1)</sup>、計算に必要なパラメータは実測データから決定されることが多い。一方、プロセス設計の立場からは、目的とする混合物の実測データを用いず、純物質の物性値のみから気液平衡を推算 (prediction) できる活量係数式が望まれている。

そこでこれまでに、溶液の物理的イメージが明確な正則溶液モデル (Regular Solution Model: RSM) を取り上げ、溶液のノンランダムネスを表すため指数型混合則<sup>2)</sup>を導入した

RSM- $\alpha$ <sup>3-6)</sup> および局所体積分率を用いた RSM-L<sup>6-8)</sup> の両モデルを提案した。これら RSM- $\alpha$  および RSM-L はアルコールや水などの極性の強い分子を含む混合系まで適用可能であることが示されている。また、有力な活量係数式の一つである Wilson 式のパラメータをグループ寄与法 (Group Contribution Method) を活用して純物質の物性値より予測することを試み (GC-W<sup>9-11)</sup>)、RSM- $\alpha$  や RSM-L と同様に、極性混合物の気液平衡計算に適用できることを報告した。

これまでに提案した RSM- $\alpha$ 、RSM-L および GC-W の各モデルは、気液平衡計算に有用であることが確認されているが、必要となる異

種分子間相互作用パラメータは目的とする混合系の気液平衡データより決定しているため、手法としては相関 (correlation) となる。前述したように、推算法に近づけるためには、この異種分子間相互作用パラメータを入手しやすい純物質の物性値より予測することが強く望まれる。ここでは、まず RSM- $\alpha$ 、RSM-L および GC-W のいずれが気液平衡計算式として優れているかを明らかにし、次にそのモデルの相互作用パラメータを純物質の物性値から予測する手法について考察した。

## 2. 活量係数

### 2.1 RSM- $\alpha$ <sup>3-6)</sup>

溶液のノンランダムネスを表現するため、指数型混合則を導入した正則溶液モデル (RSM- $\alpha$ ) より、活量係数は次式のように得られる。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \ln \gamma_1(A_{12}) + \ln \gamma_1(n_{12}) + \ln \gamma_1(\text{FH}) \\ &= \frac{A_{12}}{RT} \left\{ (1 - \alpha_{21})v_1 + \alpha_{12} \frac{x_2}{x_1} v_2 \right\} \phi_1^{\alpha_{12}} \phi_2^{\alpha_{21}} \\ &\quad + 4n_{12} \{ (x_1 v_1 + x_2 v_2) \delta_1 \delta_2 / RT \} x_2 \phi_1^{\alpha_{12}} \phi_2^{\alpha_{21}} \\ &\quad + \ln \frac{\phi_1}{x_1} + 1 - \frac{\phi_1}{x_1} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= \ln \gamma_2(A_{12}) + \ln \gamma_2(n_{12}) + \ln \gamma_2(\text{FH}) \\ &= \frac{A_{12}}{RT} \left\{ \alpha_{21} \frac{x_1}{x_2} v_1 + (1 - \alpha_{12})v_2 \right\} \phi_1^{\alpha_{12}} \phi_2^{\alpha_{21}} \\ &\quad - 4n_{12} \{ (x_1 v_1 + x_2 v_2) \delta_1 \delta_2 / RT \} x_1 \phi_1^{\alpha_{12}} \phi_2^{\alpha_{21}} \\ &\quad + \ln \frac{\phi_2}{x_2} + 1 - \frac{\phi_2}{x_2} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、相互作用項および体積分率は次式で求められる。

$$A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2, \quad l_{12} = m_{12} + n_{12}(x_1 - x_2) \quad (3)$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2}, \quad \phi_2 = \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (4)$$

なお、計算には  $\alpha_{12}$ 、 $\alpha_{21}$ 、 $m_{12}$  および  $n_{12}$  の 4 個のパラメータが必要とされるが、パラメータ数を減ずるため、より効果的な  $\alpha_{12}$  のみを使用している ( $\alpha_{21}=1$ )。したがって、RSM- $\alpha$ でのパラメータは、 $\alpha_{12}$ 、 $m_{12}$  および  $n_{12}$  となる。

### 2.2 RSM-L<sup>6-8)</sup>

正則溶液モデルの体積分率を Wilson の導いた局所体積分率で置き換え、活量係数を求めると次式となる。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \ln \gamma_1(A_{12}) + \ln \gamma_1(n_{12}) + \ln \gamma_1(W) \\ &= \frac{A_{12}}{RT} \left\{ v_1 \left( 1 + \frac{x_2}{x_1} \frac{\phi_1^L}{\phi_1} A_{12} \right) - v_2 \frac{\phi_2^L}{\phi_2} A_{21} \right\} \phi_1^L \phi_2^L \\ &\quad + 4n_{12} \{ (x_1 v_1 + x_2 v_2) \delta_1 \delta_2 / RT \} x_2 \phi_1^L \phi_2^L \\ &\quad - \ln(x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= \ln \gamma_2(A_{12}) + \ln \gamma_2(n_{12}) + \ln \gamma_2(W) \\ &= \frac{A_{12}}{RT} \left\{ v_2 \left( 1 + \frac{x_1}{x_2} \frac{\phi_2^L}{\phi_2} A_{21} \right) - v_1 \frac{\phi_1^L}{\phi_1} A_{12} \right\} \phi_1^L \phi_2^L \\ &\quad - 4n_{12} \{ (x_1 v_1 + x_2 v_2) \delta_1 \delta_2 / RT \} x_1 \phi_1^L \phi_2^L \\ &\quad - \ln(A_{21} x_1 + x_2) - x_1 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、局所体積分率は、次式で与えられる。

$$\phi_1^L = \frac{x_1}{x_1 + x_2 A_{12}}, \quad \phi_2^L = \frac{x_2}{x_2 + x_1 A_{21}} \quad (7)$$

$$A_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left[ - \frac{(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{RT} \right] \quad (8)$$

$$A_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp \left[ - \frac{(\lambda_{21} - \lambda_{22})}{RT} \right] \quad (9)$$

なお、分子対エネルギーは次式で求められる。

$$\lambda_{11} = -\frac{2}{z} v_1 \delta_1^2, \quad \lambda_{22} = -\frac{2}{z} v_2 \delta_2^2 \quad (10)$$

$$\lambda_{12} = \lambda_{21} = -(1 - \epsilon_{12}) \frac{2}{z} (v_1 v_2)^{0.5} \delta_1 \delta_2 \quad (11)$$

なお、計算に必要なパラメータは、 $z$ 、 $m_{12}$ 、 $n_{12}$  および  $\epsilon_{12}$  の 4 個となる。ただし、 $z$  は配位数である。

### 2.3 GC-W<sup>9-11)</sup>

著名な Wilson 式は次式で与えられる。

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

$$\ln \gamma_2 = -\ln(A_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (13)$$

Wilson パラメータ  $A_{12}$ 、 $A_{21}$  を求めるための純物質についての分子対エネルギーは、式(10)で求められるが、異種分子間の分子対エネルギーは次式で与えられる。

$$\lambda_{12} = -(1 - \varepsilon_{12})(2/z)(v_1v_2)^{0.5} \delta_1\delta_2 \quad (14)$$

$$\lambda_{21} = -(1 - \varepsilon_{21})(2/z)(v_2v_1)^{0.5} \delta_2\delta_1 \quad (15)$$

ここで、RSM-L では  $\lambda_{12} = \lambda_{21}$  ( $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$ ) と仮定しているが、GC-W では  $\lambda_{12} \neq \lambda_{21}$  ( $\varepsilon_{12} \neq \varepsilon_{21}$ ) としていることに留意する。

### 3. モル体積と溶解度パラメータ

上述の RSM- $\alpha$ 、RSM-L および GC-W では、パラメータの算出にモル体積と溶解度パラメータの値が必要とされる。これらについては、次のように求められる<sup>12)</sup>。

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

ここで、 $v_{25}$  は 25°C でのモル体積であり、Fedors の方法<sup>13)</sup>で推算できる。また  $v_b$  や沸点  $t_b$  におけるモル体積であるが、メタノールやエタノールなどの小さな分子を除いて、Le Bas の方法<sup>14)</sup>で求められる。一方、温度  $t$  の溶解度パラメータ  $\delta_i$  は、次式で推算できる<sup>15)</sup>。

$$\delta_i = \frac{v_{25}}{v_i} \delta_{25} \quad (17)$$

ここで、25°C での溶解度パラメータ  $\delta_{25}$  は、Fedors の方法<sup>13)</sup>で求められる。これらの式(16)および式(17)により、分子構造の知見からモル体積と溶解度パラメータを推算することができる。

## 4. 気液平衡の相関

### 4.1 基礎式

十分低圧で、気相が理想気体で近似できる

場合、気液平衡関係は次式で求められる。

$$y_1 = \gamma_1 x_1 p_1^\circ / p, \quad y_2 = \gamma_2 x_2 p_2^\circ / p \quad (18)$$

$$p = \gamma_1 x_1 p_1^\circ + \gamma_2 x_2 p_2^\circ \quad (19)$$

ここで、 $x$  は液相モル分率、 $y$  は気相モル分率であり、 $p$  は全圧である。なお、 $p^\circ$  は純物質の蒸気圧で、Antoine 式などで算出できる。したがって、上述の RSM- $\alpha$ 、RSM-L および GC-W より活量係数  $\gamma_1$  と  $\gamma_2$  を求めると、気液平衡関係を計算することができる。

### 4.2 相関結果

前述の RSM- $\alpha$ 、RSM-L および GC-W の各モデルによる種々の混合系の気液平衡の相関結果を Table 1–Table 5 にまとめて示す。対象となった混合系は、無極性の炭化水素混合物から極性の強い水+極性分子系までの 5 種の 2 成分系であり、気液平衡データは主として 101.3 kPa における定圧気液平衡である。気液平衡データおよび計算に必要なとされる純物質の物性値については、各モデルの原報を参照されたい。各モデルで必要とされた異種分子間相互作用パラメータを Table 6 に示し、各モデルの気液平衡相関における平均誤差を Table 7 にまとめて示す。

Table 7 の平均誤差からは、RSM-L は RSM- $\alpha$  および GC-W より若干精度が劣ることが示され、RSM- $\alpha$  と GC-W ではほぼ同等である。無極性あるいは極性の弱い混合系に対しては、RSM- $\alpha$  がやや良好であり、極性の強い水+極性分子系では GC-W が若干優れているようである。また、気相組成の相関精度については RSM- $\alpha$  が、沸点については GC-W がより良い結果を与えている。

### 4.3 モデルの選択

Table 7 の平均誤差からは、RSM- $\alpha$  と GC-W のいずれが優れているかを判断するのは困難である。そこで Table 6 の必要とされるパラメータについて考察してみると、RSM- $\alpha$  では対象となる系毎に  $m_{12}$  のみ、 $m_{12}$  および  $n_{12}$ 、さらには  $m_{12}$ 、 $n_{12}$  と  $\alpha_{12}$  の 3 個のパラメータが必要とされるなどやや複雑である。また与えられた系に対して、いずれのパラメータが必要になるかを、あらかじめ予測することが困難である。一方、GC-W では系によらず、パラメータ  $\varepsilon_{12}$  および  $\varepsilon_{21}$  で相関することができる。このように、応用に際しての便利さから考えると、GC-W が使用しやすいと思われる。そこで、ここでは GC-W のパラメータ  $\varepsilon_{12}$ 、 $\varepsilon_{21}$

Table 1 Comparison of VLE correlation performances for hydrocarbon binary systems

Binary system (1) + (2)	RSM- $\alpha$		RSM-L		GC-W	
	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]
Hexane + Heptane	0.5	0.2	0.8	0.4	0.7	0.4
Heptane + Octane	1.5	0.2	1.7	0.2	1.7	0.2
Cyclohexane + Hexane	1.0	0.3	1.0	0.3	3.2	0.3
Cyclohexane + Heptane	2.6	0.1	2.8	0.1	2.1	0.3
Cyclohexane + Octane	0.4	0.5	1.9	0.3	1.7	0.2
Cyclohexane + Benzene	0.5	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1
Cyclohexane + Toluene	0.8	0.3	1.1	0.1	1.2	0.1
Cyclohexane + Ethylbenzene	0.3	0.6	1.6	0.3	2.1	0.4
Cyclohexane + <i>p</i> -Xylene	0.6	0.4	1.3	0.3	1.0	0.7
Hexane + Benzene	0.7	0.1	0.9	0.1	0.7	0.1
Hexane + Toluene	0.8	0.8	2.1	0.3	2.0	0.4
Heptane + Benzene	1.9	0.2	2.0	0.1	1.9	0.1
Heptane + Toluene	0.7	0.4	1.3	0.2	1.3	0.2
Heptane + Ethylbenzene	0.5	0.2	1.5	0.2	1.5	0.2
Heptane + <i>p</i> -Xylene	0.9	0.2	1.9	0.5	2.2	0.5
Octane + Benzene	4.1	0.2	3.9	0.3	3.7	0.3
Benzene + Toluene	0.7	0.2	1.7	0.5	1.5	0.4
Ethylbenzene + <i>p</i> -Xylene	0.9	0.1	1.0	0.1	1.1	0.1

$$^* \Delta y_1 [\%] = \frac{100}{N} \sum \frac{|y_{1, \text{calc}} - y_{1, \text{exp}}|}{y_{1, \text{exp}}}, \quad ^{**} \Delta t [^\circ\text{C}] = \frac{1}{N} \sum |t_{\text{calc}} - t_{\text{exp}}|, \quad N = \text{number of data points}$$

Table 2 Comparison of VLE correlation performances for binary systems containing ethers

Binary system (1)+(2)	RSM- $\alpha$		RSM-L		GC-W	
	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]
Diethyl ether + 2-Methylbutane	0.4	0.1	0.7	0.1	0.1	0.1
Diethyl ether + Pentane	3.3	0.1	3.4	0.1	3.2	0.1
Methyl <i>t</i> -butyl ether + 2-Methylpentane	0.3	0.1	0.5	0.1	0.4	0.1
Methyl <i>t</i> -butyl ether + 3-Methylpentane	0.4	0.2	0.4	0.1	0.4	0.1
Methyl <i>t</i> -butyl ether + 2,3-Dimethylpentane	1.0	0.5	1.0	0.2	0.4	0.2
Methyl <i>t</i> -butyl ether + Octane	0.7	2.2	3.1	1.2	2.2	0.8
Methyl <i>t</i> -butyl ether + 2,2,4-Trimethylpentane	1.0	0.8	1.4	0.4	1.3	0.4
Methyl <i>t</i> -butyl ether + Methanol	3.3	0.4	3.3	0.4	3.1	0.3
Ethyl <i>t</i> -butyl ether + 2-Methylpentane	0.2	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1
Ethyl <i>t</i> -butyl ether + Ethanol	1.2	0.8	2.1	0.3	1.2	0.1
<i>t</i> -Amyl methyl ether + 2-Methylpentane	1.3	0.2	1.3	0.0	1.3	0.1
<i>t</i> -Amyl methyl ether + 3-Methylpentane	0.5	0.1	0.5	0.1	0.3	0.1
<i>t</i> -Amyl methyl ether + 2,3-Dimethylpentane	0.2	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1
Diisopropyl ether + 2,3-Dimethylpentane	0.9	0.2	0.7	0.1	0.6	0.1

$$^* \Delta y_1 [\%] = \frac{100}{N} \sum \frac{|y_{1, \text{calc}} - y_{1, \text{exp}}|}{y_{1, \text{exp}}}, \quad ^{**} \Delta t [^\circ\text{C}] = \frac{1}{N} \sum |t_{\text{calc}} - t_{\text{exp}}|, \quad N = \text{number of data points}$$

Table 3 Comparison of VLE correlation performances for binary systems containing ketones

Binary system (1)+(2)	RSM- $\alpha$		RSM-L		GC-W	
	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]
Acetone + Hexane	1.0	0.4	2.9	0.4	1.3	0.2
Acetone + Benzene	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1
Acetone + Dibutyl ether	0.8	1.4	0.8	0.4	0.6	1.0
Acetone + Methanol	0.5	0.2	0.8	0.1	0.8	0.1
Acetone + Ethanol	1.3	0.6	3.0	0.3	2.4	0.3
Methyl ethyl ketone + Heptane	1.5	0.4	2.8	0.3	0.9	0.3
Methyl ethyl ketone + Cyclohexane	2.1	0.3	2.4	0.3	2.6	0.3
Methyl ethyl ketone + Benzene	0.5	0.1	0.8	0.1	0.4	0.1
Methyl ethyl ketone + Toluene	1.4	0.3	2.0	0.4	2.0	0.3
Methyl ethyl ketone + Ethanol	0.5	0.1	0.7	0.1	1.0	0.1
Methyl ethyl ketone + 1-Propanol	0.7	0.1	1.0	0.1	0.8	0.1
Methyl ethyl ketone + 2-Propanol	0.3	0.1	0.4	0.1	0.5	0.1
Diethyl ketone + 2-Propanol	0.8	0.6	1.4	0.4	1.2	0.4
Diethyl ketone + 1-Butanol	1.2	1.0	2.1	0.5	2.2	0.6
Methyl propyl ketone + 2-Propanol	2.3	0.2	2.1	0.0	2.1	0.1
Methyl isopropyl ketone + Octane	0.5	0.7	1.3	0.3	0.9	0.2
Methyl isopropyl ketone + Cyclohexane	0.5	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1
Methyl isobutyl ketone + Cyclohexane	2.6	0.7	4.3	0.7	5.0	0.8
Methyl isobutyl ketone + 2-Propanol	2.3	0.5	3.3	0.2	2.8	0.2
Methyl isobutyl ketone + 1-Butanol	0.5	0.4	0.6	0.3	0.6	0.3
Methyl isobutyl ketone + 2-Butanol	0.5	0.5	0.7	0.4	0.8	0.4

$$^* \Delta y_1 [\%] = \frac{100}{N} \sum \frac{|y_{1,\text{calc}} - y_{1,\text{exp}}|}{y_{1,\text{exp}}}, \quad ^{**} \Delta t [^\circ\text{C}] = \frac{1}{N} \sum |t_{\text{calc}} - t_{\text{exp}}|, \quad N = \text{number of data points}$$

Table 4 Comparison of VLE correlation performances for ethanol + hydrocarbon systems

Binary system (1) + (2)	RSM- $\alpha$		RSM-L		GC-W	
	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]
Ethanol + Hexane	1.5	0.2	1.4	0.4	1.5	0.1
Ethanol + Heptane	1.0	0.8	2.9	0.7	2.0	0.8
Ethanol + Octane	0.2	0.3	2.2	0.8	0.6	0.1
Ethanol + Cyclohexane	1.3	0.7	1.0	1.0	1.0	0.3
Ethanol + Benzene	1.9	0.7	1.5	0.5	1.8	0.4
Ethanol + Toluene	0.9	0.7	1.4	0.8	1.6	0.2

$$^* \Delta y_1 [\%] = \frac{100}{N} \sum \frac{|y_{1,\text{calc}} - y_{1,\text{exp}}|}{y_{1,\text{exp}}}, \quad ^{**} \Delta t [^\circ\text{C}] = \frac{1}{N} \sum |t_{\text{calc}} - t_{\text{exp}}|, \quad N = \text{number of data points}$$

Table 5 Comparison of VLE correlation performances for water + polar molecule systems

Binary system (1) + (2)	RSM- $\alpha$		RSM-L		GC-W	
	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]
Water(1)+Acetone(2)	2.5	0.3	6.3	0.8	1.3	0.1
Water(1)+Methanol(2)	2.0	0.3	3.2	0.2	1.3	0.1
Water(1)+Ethanol(2)	2.0	0.2	2.3	0.2	1.1	0.1
Water(1)+1-Propanol(2)	1.7	0.2	2.9	0.2	1.3	0.1
Water(1)+2-Propanol(2)	2.4	0.2	2.6	0.3	1.3	0.1

$$^* \Delta y_1 [\%] = \frac{100}{N} \sum \frac{|y_{1,\text{calc}} - y_{1,\text{exp}}|}{y_{1,\text{exp}}}, \quad ^{**} \Delta t [^\circ\text{C}] = \frac{1}{N} \sum |t_{\text{calc}} - t_{\text{exp}}|, \quad N = \text{number of data points}$$

Table 6 Parameters required<sup>a</sup> in VLE correlation for RSM- $\alpha$ , RSM-L and GC-W

Binary system	RSM- $\alpha$	RSM-L ( $n_{12}=0$ )	GC-W
Hydrocarbon (H.C.) mixtures H.C. (1) + H.C. (2)	$m_{12}^b$	$m_{12}, \varepsilon_{12} (z=10)$	$\varepsilon_{12}, \varepsilon_{21}$
Containing Ethers Ether (1) + Component (2)	H.C. (2): $m_{12}$ Alcohol (2): $m_{12}, n_{12}$	$m_{12}, \varepsilon_{12} (z=10)$	$\varepsilon_{12}, \varepsilon_{21}$
Containing Ketones Ketone (1) + Component (2)	$m_{12}, n_{12}$	$m_{12}, \varepsilon_{12} (z=10)$	$\varepsilon_{12}, \varepsilon_{21}$
Ethanol + Hydrocarbon (H.C.) Ethanol (1) + H.C. (2)	$\alpha_{12}, m_{12}, n_{12}$	Paraffin (2): $m_{12}, \varepsilon_{12} (z=4)$ Others(2): $m_{12}, \varepsilon_{12} (z=10)$	$\varepsilon_{12}, \varepsilon_{21}$
Water + Polar molecules Water (1) + Polar molecule (2)	$m_{12}, n_{12}$	$m_{12}, \varepsilon_{12} (z=10)$	$\varepsilon_{12}, \varepsilon_{21}$

<sup>a</sup> See Appendix

<sup>b</sup> RSM ( $\alpha_{12}=1$ ) was adopted. See Table 2 of S. Kobuchi, S. Yonezawa, K. Fukuchi, and Y. Arai, "Prediction of Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Hydrocarbon Binary Systems by Regular Solution Model," J. Soc. Mater. Eng. Resour. Japan, Vol.20, pp.47-51, 2007

Table 7 Averaged deviations in VLE correlation for RSM- $\alpha$ , RSM-L and GC-W

Binary system	No. of systems	RSM- $\alpha$		RSM-L		GC-W	
		$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]	$\Delta y_1^*$ [%]	$\Delta t^{**}$ [°C]
Hydrocarbon mixtures	18	1.1	0.3	1.6	0.2	1.7	0.3
Containing Ethers	14	1.1	0.4	1.4	0.2	1.1	0.2
Containing Ketones	21	1.0	0.4	1.6	0.3	1.4	0.3
Ethanol + Hydrocarbon	6	1.1	0.6	1.7	0.7	1.4	0.3
Water + Polar molecules	5	2.1	0.2	3.5	0.3	1.3	0.1
Total	64	1.1	0.4	1.7	0.3	1.4	0.3

$$^* \Delta y_1 [\%] = \frac{100}{N} \sum \frac{|y_{1,\text{calc}} - y_{1,\text{exp}}|}{y_{1,\text{exp}}}, \quad ^{**} \Delta t [^\circ\text{C}] = \frac{1}{N} \sum |t_{\text{calc}} - t_{\text{exp}}|, \quad N = \text{number of data points}$$

を純物質の物性値から予測することが、どこまで可能かを検討することにする。ただし、GC-Wは活量係数式(関数形)としてはWilson式そのものであるため、気液平衡計算には有力であっても、液液平衡計算には適用できないことに留意すべきである。

### 5. GC-Wパラメータの予測

GC-Wでは、配位数を $z=2$ として<sup>16,17)</sup>、式(14)および式(15)の異種分子間相互作用パラメータ $\epsilon_{12}$ 、 $\epsilon_{21}$  ( $\epsilon_{12} \neq \epsilon_{21}$ )を用いて気液平衡の相関を行う。パラメータ $\epsilon_{12}$ および $\epsilon_{21}$ の値を調整することで、気液平衡関係を良好に相関できるが、推算するためにはそれらの値を純物質の物性値と結びつける必要がある。

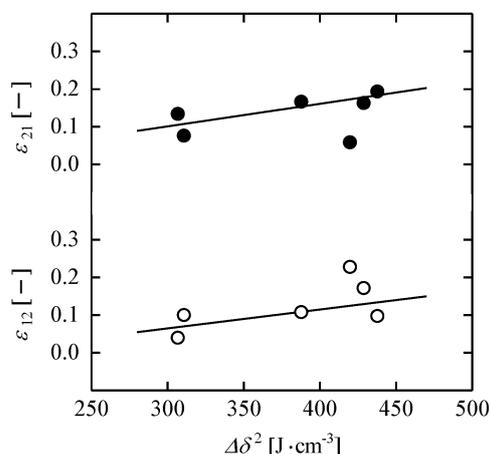


Fig. 1 Relationships between  $\epsilon_{12}$ ,  $\epsilon_{21}$  and  $\Delta\delta^2$  for ethanol (1) + hydrocarbon (2) systems

### 5.1 エタノール+炭化水素系

前報<sup>9)</sup>ではエタノール+炭化水素(ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン)系を対象にし、 $\epsilon_{12}$ 、 $\epsilon_{21}$ それぞれを $\Delta\delta^2(=|\delta_1^2-\delta_2^2|25^\circ\text{C})$ に対してプロットするとFig. 1に見られるように、ほぼ直線関係が得られることを示した。

$$\epsilon_{12}=a_{12}+b_{12}\Delta\delta^2 \quad (20)$$

$$\epsilon_{21}=a_{21}+b_{21}\Delta\delta^2 \quad (21)$$

Fig. 1に示されるように、オクタンを除いて、ほぼ良好な直線関係が得られる。Table 8に見られるように、オクタンについては式(20)および式(21)で求めた $\epsilon_{12}$ 、 $\epsilon_{21}$ を用いて気液平衡を推算すると、やはり誤差は大きくなる。

パラメータ $\epsilon_{12}$ 、 $\epsilon_{21}$ は入手容易な純物質の物性値で相関できればよく、必ずしも1種の物性値に限らず2個以上となってもよい。また、両成分の差(たとえば $\Delta\delta^2$ )を用いる必要もない。そこで、標準沸点 $t_b$ と $25^\circ\text{C}$ の溶解度パラメータ $\delta_{25}$ の2個の物性値を用いて、次式による $\epsilon_{12}$ 、 $\epsilon_{21}$ の相関を試みた<sup>11)</sup>。

$$\epsilon_{12}=a_{12}+b_{12}t_{b,1}+c_{12}t_{b,2}+d_{12}\delta_{25,1}^2+e_{12}\delta_{25,2}^2 \quad (22)$$

$$\epsilon_{21}=a_{21}+b_{21}t_{b,1}+c_{21}t_{b,2}+d_{21}\delta_{25,1}^2+e_{21}\delta_{25,2}^2 \quad (23)$$

なお、エタノール(1)+炭化水素(2)系のように、成分(1)がエタノールと固定されると、

Table 8 Correlation performances for VLE of ethanol (1) + hydrocarbon (2) binary systems

Hydrocarbon (2)	$\epsilon_{12}$	$\epsilon_{21}$	$\Delta y_1$ [%]	$\Delta t$ [°C]
Hexane	0.0965	0.1923	1.5 (2.4) <sup>a</sup> (2.4) <sup>b</sup>	0.1 (0.2) <sup>a</sup> (0.5) <sup>b</sup>
Heptane	0.1707	0.1618	2.0 (4.8) <sup>a</sup> (2.3) <sup>b</sup>	0.8 (0.7) <sup>a</sup> (0.5) <sup>b</sup>
Octane	0.2268	0.0575	0.6 (4.1) <sup>a</sup> (1.0) <sup>b</sup>	0.1 (2.1) <sup>a</sup> (0.4) <sup>b</sup>
Cyclohexane	0.1068	0.1652	1.0 (1.3) <sup>a</sup> (0.9) <sup>b</sup>	0.3 (0.7) <sup>a</sup> (0.5) <sup>b</sup>
Benzene	0.0388	0.1329	1.8 (4.5) <sup>a</sup> (1.6) <sup>b</sup>	0.4 (0.9) <sup>a</sup> (0.4) <sup>b</sup>
Toluene	0.0991	0.0752	1.6 (1.8) <sup>a</sup> (1.9) <sup>b</sup>	0.2 (0.9) <sup>a</sup> (0.2) <sup>b</sup>

$$^* \Delta y_1 [\%] = \frac{100}{N} \sum \frac{|y_{1, \text{calc}} - y_{1, \text{exp}}|}{y_{1, \text{exp}}}, \quad ^{**} \Delta t [^\circ\text{C}] = \frac{1}{N} \sum |t_{\text{calc}} - t_{\text{exp}}|, \quad N = \text{number of data points}$$

<sup>a</sup> values in parentheses are obtained by  $\epsilon_{12} = (5.0 \times 10^{-4})\Delta\delta^2 - 0.086$ ,  $\epsilon_{21} = (6.0 \times 10^{-4})\Delta\delta^2 - 0.079$

<sup>b</sup> values in parentheses are obtained by  $\epsilon_{12} = 0.1137 + 2.31 \times 10^{-3}t_{b,2} - 7.48 \times 10^{-4}\delta_{25,2}^2$  and  $\epsilon_{21} = 0.4269 - 2.20 \times 10^{-3}t_{b,2} - 3.21 \times 10^{-4}\delta_{25,2}^2$

$t_{b,1}$  と  $\delta_{25,1}^2$  は定数となるので、次式となる。

$$\varepsilon_{12} = a_{12}^{\circ} + b_{12}^{\circ} t_{b,2} + c_{12}^{\circ} \delta_{25,2}^2 \quad (24)$$

$$\varepsilon_{21} = a_{21}^{\circ} + b_{21}^{\circ} t_{b,2} + c_{21}^{\circ} \delta_{25,2}^2 \quad (25)$$

式(24)および式(25)で  $\varepsilon_{12}$ 、 $\varepsilon_{21}$  を相関した結果を Fig. 2 に、それにより気液平衡を推算した結果を Table 8 に示す。これより  $\Delta\delta^2$  を用いた式(22) および式(23)に比べて、式(24)および式(25)がより良好な推算結果を与えることがわかる。とくに、前者で誤差の大きかったオクタン系についても、良好な結果が得られている。

## 5.2 適切な純物質の物性値と組合せ

前述したように、パラメータ  $\varepsilon_{12}$  および  $\varepsilon_{21}$

は、 $t_b$  や  $\delta^2$  などの純物質の物性値で相関できることが示され、 $\Delta\delta^2$  より  $t_b$  と  $\delta_{25}^2$  を組み合わせの方がより良好な結果を与えることがわかった。使用する純物質の物性値は3個以上であってもよいが煩雑になるので、ここでは2個とし、より適切な組み合わせについて検討した。入手が容易ということで、 $t_b$ 、 $\delta_{25}^2$  に  $M$  (分子量)、 $v_{25}$  を加えた4個を取り上げ、(1)  $t_b$  と  $\delta_{25}^2$ 、(2)  $t_b$  と  $M$ 、(3)  $t_b$  と  $v_{25}$ 、(4)  $M$  と  $\delta_{25}^2$ 、(5)  $v_{25}$  と  $\delta_{25}^2$ 、(6)  $M$  と  $v_{25}$  の6組の組み合わせについて検討した。式(22)～式(25)の  $t_b$  と  $\delta_{25}^2$  をたとえば  $t_b$  と  $M$  で置き換え  $\varepsilon_{12}$  および  $\varepsilon_{21}$  を相関し、気液平衡を推算した結果を Table 9 にまとめて示す。この結果(7種の混合系についての平均誤差)より、 $t_b$  および  $\delta_{25}^2$  の組合せがベストであることが示される。この  $t_b$  および

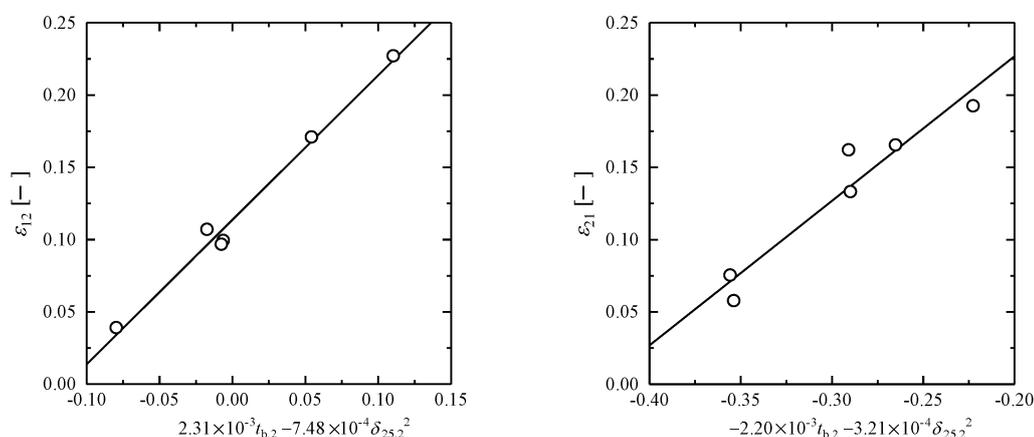


Fig. 2 Relationships between  $\varepsilon_{12}$ ,  $\varepsilon_{21}$  and  $t_{b,2}$ ,  $\delta_{25,2}^2$  for ethanol (1) + hydrocarbon (2) systems

Table 9 Prediction performances for VLE using two kinds of pure component properties

Binary System (1) + (2)	No. of systems	$t_b, \delta_{25}^2$		$t_b, M$		$t_b, v_{25}$		$M, \delta_{25}^2$		$v_{25}, \delta_{25}^2$		$M, v_{25}$	
		$\Delta y_1^*$	$\Delta t^{**}$	$\Delta y_1^*$	$\Delta t^{**}$	$\Delta y_1^*$	$\Delta t^{**}$	$\Delta y_1^*$	$\Delta t^{**}$	$\Delta y_1^*$	$\Delta t^{**}$	$\Delta y_1^*$	$\Delta t^{**}$
Cyclohexane + Paraffinic or Aromatic Hydrocarbon	7	3.4	1.0	3.1	0.9	3.1	0.9	3.3	1.0	2.7	0.8	3.1	0.9
Paraffinic + Aromatic Hydrocarbon	7	3.3	0.6	2.5	0.5	2.7	0.4	15.5	5.0	32.1	11.9	3.3	0.8
Ether + Hydrocarbon	12	1.6	0.3	1.8	0.4	1.7	0.4	1.7	0.4	1.7	0.3	4.0	1.0
Ketone + Hydrocarbon	6	4.0	0.8	3.5	0.5	4.0	0.8	4.1	0.8	4.1	0.8	2.6	0.5
Ketone + Alcohol	11	2.0	0.4	1.8	0.4	1.7	0.4	2.0	0.3	1.8	0.4	1.5	0.4
Ethanol + Hydrocarbon	6	1.7	0.4	2.7	0.5	2.5	0.5	1.8	0.4	2.0	0.4	2.3	0.5
Water + Alcohol	4	2.8	0.4	4.4	0.8	4.2	0.7	6.7	1.3	6.5	1.3	3.2	0.6
Avg. ( $\Sigma\Delta y_1 / 7, \Sigma\Delta t / 7$ )		2.7	0.6	2.8	0.6	2.8	0.6	5.0	1.3	7.3	2.3	2.9	0.7

$$^* \Delta y_1 [\%] = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{y_{1, \text{calc}} - y_{1, \text{exp}}}{y_{1, \text{exp}}} \right|, \quad ^{**} \Delta t [^{\circ}\text{C}] = \frac{1}{N} \sum |t_{\text{calc}} - t_{\text{exp}}|, \quad N = \text{number of data points}$$

$\delta_{25}^2$ による推算結果の詳細は、前報<sup>11)</sup>を参照されたい。

## 6. まとめ

これまでに報告した3種の気液平衡関連モデル(RSM- $\alpha$ <sup>3-6)</sup>、RSM-L<sup>6-8)</sup>、およびGC-W<sup>9-11)</sup>の適用性について、無極性および極性分子を含む種々の2成分系VLEデータを用いて検討した結果、具体的に応用する場合GC-Wが最良であることが示された。さらにGC-Wを推算法として使用するためには、パラメータ $\varepsilon_{12}$ および $\varepsilon_{21}$ の予測が要求されるが、ある程度混合系を限定すれば、 $t_b$ および $\delta_{25}^2$ を用いて予測が可能になることが明らかになった。今後は、他の混合系(とくに極性の強い分子を含む混合系)への展開が望まれる。

## 使用記号

$A$	= interaction term	[J·cm <sup>-3</sup> ]
$l$	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
$M$	= molar mass	[g·mol <sup>-1</sup> ]
$m$	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
$n$	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
$p$	= total pressure	[Pa]
$p^\circ$	= vapor pressure of pure component	[Pa]
$R$	= gas constant	[J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$T$	= absolute temperature	[K]
$t$	= temperature	[°C]
$v$	= liquid molar volume	[cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]
$x$	= mole fraction of liquid phase	[-]
$y$	= mole fraction of vapor phase	[-]
$z$	= co-ordination number	[-]
$\alpha$	= exponent parameter	[-]
$\gamma$	= liquid phase activity coefficient	[-]
$\delta$	= solubility parameter	[(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]
$\varepsilon$	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
$A$	= Wilson parameter	[-]
$\lambda$	= interaction energy due to attractive force	[J·mol <sup>-1</sup> ]
$\phi$	= volume fraction	[-]

## <Subscript>

$b$	= normal boiling point
calc	= calculated value
exp	= experimental data
1	= component 1
2	= component 2
25	= standard temperature (25°C)

## <Superscript>

L	= local quantity
---	------------------

## 参考文献

- 1) 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
- 2) 小淵茂寿, 下山裕介, 荒井康彦, “相互作用項の指数型混合則,” 分離技術, Vol. 38, pp. 387-393, 2008
- 3) S. Kobuchi, K. Ishizu, K. Honda, Y. Shimoyama, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for Ethanol + Hydrocarbon Binary Systems Using Regular Solution Model with Exponent-Type Mixing Rule,” J. Chem. Eng. Japan, Vol. 42, pp. 636-639, 2009
- 4) 小淵茂寿, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “指数型混合則を用いた正則溶液モデルによる極性分子を含む混合物の気液平衡の相関,” 山口大学工学部研究報告, Vol.60, pp.35-38, 2009
- 5) 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
- 6) 小淵茂寿, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “拡張正則溶液モデルによる気液平衡の相関,” 分離技術, Vol.40, pp. 491-500, 2010
- 7) S. Kobuchi, K. Ishige, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “An Extended Regular Solution Model with Local Volume Fraction,” Mem. Fac. Eng., Yamaguchi Univ., Vol.61, pp.1-6, 2010
- 8) 小淵茂寿, 石毛健二, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “局所体積分率を用いた正則溶液モデルによる極性分子を含む混合物の気液平衡の相関,” 山口大学工学部研究報告, Vol.61, pp.7-13, 2010
- 9) 小淵茂寿, 石毛健二, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “溶解度パラメータとモル体積によるWilsonパラメータの予測,” 化学工学論文集, Vol. 37, pp. 1-3, 2011
- 10) S. Kobuchi, K. Ishige, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “Correlation of Vapor-Liquid Equilibria of Polar Mixtures by Using Wilson Equation with Parameters Estimated from Solubility Parameters and Molar Volumes,” J. Chem. Eng. Japan, Vol. 44, pp.449-454, 2011
- 11) S. Kobuchi, K. Ishige, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “Correlation of Vapor-Liquid Equilibria Using Wilson

- Equation with Parameters Estimated from Solubility Parameters and Molar Volumes,” Mem. Fac. Eng., Yamaguchi Univ., Vol.62, pp.1-11, 2011
- 12) S. Yonezawa, S. Kobuchi, K. Fukuchi and Y. Arai, “Prediction of Liquid Molar Volumes by Additive Methods,” J. Chem. Eng. Japan, Vol. 38, pp. 870-872, 2005
  - 13) R. F. Fedors, “A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids,” Polym. Eng. Sci., Vol. 14, pp. 147-154, 1974
  - 14) B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O’Connell, The Properties of Gases and Liquids, 5th ed., p. 4.33, McGraw-Hill, New York, U. S. A., 2001
  - 15) 米澤節子, 小淵茂寿, 福地賢治, 下山裕介, 荒井康彦, “分子構造に基づく溶解度パラメータの推算法,” 素材物性学雑誌, Vol. 19, pp. 25-27, 2006
  - 16) 平沼充安, “液相活量係数を考える,” 化学工学, Vol.39, pp.654-660, 1975
  - 17) M. Hiranuma, “A New Expression Similar to the Three-Parameter Wilson Equation,” Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 13, pp.219-222, 1974

#### 付録

3種の溶液モデル RSM- $\alpha$ <sup>3-6)</sup>、RSM-L<sup>6-8)</sup>および

GC-W<sup>9-11)</sup>を気液平衡相関に適用し、相関誤差の比較を試みた。ここでは適用性について比べることを目的としたもので、誤差 ( $\Delta y_1$  および  $\Delta t$ ) の表示にとどめ、計算に必要なとされる異種分子間相互作用パラメータおよび GC-W の相互作用パラメータ  $\epsilon_{12}$ 、 $\epsilon_{21}$  の純物質物性値による相関式の係数などは示していない。そこで、それらについて以下に述べる。

#### 付録1 相互作用パラメータ

各溶液モデルで必要とされるパラメータについては、Table 6 にまとめて示してある。これらのパラメータの数値については、引用したそれぞれの原報より入手できる。ただし、RSM-L と GC-W による炭化水素混合物の相関は本研究で行ったので、得られたパラメータ値を Table A1 に示す。

#### 付録2 相関式の係数

GC-W の相互作用パラメータ  $\epsilon_{12}$ 、 $\epsilon_{21}$  を  $t_b$ 、 $\delta_{25}^2$  など 2 個の純物質の物性値を組み合わせて相関し、得られた結果を Table 9 にまとめて示す。その際、各混合系毎に、式(22)と式(23)あるいは式(24) と式(25) の係数値が必要とされる。すでに  $t_b$  と  $\delta_{25}^2$  の組合せについての係数値は報告してあるが<sup>11)</sup>、その他の組合せについては本研究での結果であるので、以下の Table A2~Table A6 にまとめて示す。

Table A1 Interaction parameters of RSM-L and GC-W for hydrocarbon mixtures

Binary system (1) + (2)	RSM-L ( $z = 10, n_{12} = 0$ )		GC-W	
	$m_{12}$	$\epsilon_{12}$	$\epsilon_{12}$	$\epsilon_{21}$
Hexane + Heptane	-0.0202	0.1293	0.0552	-0.0589
Heptane + Octane	0.0012	0.0091	0.0618	-0.0595
Cyclohexane + Hexane	-0.0251	0.1401	0.1200	-0.0551
Cyclohexane + Heptane	-0.0158	0.0800	0.1350	-0.1200
Cyclohexane + Octane	0.0091	-0.0326	0.1486	-0.1669
Cyclohexane + Benzene	0.0091	0.0271	0.0272	0.0091
Cyclohexane + Toluene	-0.0027	0.0577	0.0729	-0.0515
Cyclohexane + Ethylbenzene	0.0067	0.0386	0.1095	-0.0806
Cyclohexane + <i>p</i> -Xylene	-0.0039	0.1074	0.1100	-0.0950
Hexane + Benzene	-0.0368	0.1556	0.0800	-0.0302
Hexane + Toluene	-0.0226	0.0555	0.1147	-0.0915
Heptane + Benzene	-0.0114	0.0399	0.0093	0.0418
Heptane + Toluene	-0.0087	0.0148	0.0352	-0.0063
Heptane + Ethylbenzene	-0.0096	-0.0093	0.0696	-0.0611
Heptane + <i>p</i> -Xylene	0.0008	-0.0393	0.0350	-0.0079
Octane + Benzene	-0.0339	0.2181	-0.1223	0.1329
Benzene + Toluene	0.0207	-0.0776	0.0851	-0.0884
Ethylbenzene + <i>p</i> -Xylene	-0.0265	0.2299	0.0044	-0.0044

Table A2 Coefficients of Eqs. (22) and (23) or Eqs. (24) and (25) for GC-W used in VLE correlation with  $t_b$  and  $M$

Binary system (1) + (2)	$a_{12}$ or $a_{12}^\circ$	$b_{12}$ or $b_{12}^\circ$	$c_{12}$ or $c_{12}^\circ$	$d_{12}$	$e_{12}$
	$a_{21}$ or $a_{21}^\circ$	$b_{21}$ or $b_{21}^\circ$	$c_{21}$ or $c_{21}^\circ$	$d_{21}$	$e_{21}$
Cyclohexane + Paraffinic or Aromatic Hydrocarbon	-0.2466	$-1.60 \times 10^{-3}$	$5.36 \times 10^{-3}$		
	0.4095	$1.50 \times 10^{-3}$	$-6.68 \times 10^{-3}$		
Paraffinic + Aromatic Hydrocarbon	2.6623	$2.14 \times 10^{-2}$	$-2.27 \times 10^{-3}$	$-5.10 \times 10^{-2}$	$7.22 \times 10^{-3}$
	-0.3654	$-2.45 \times 10^{-3}$	$3.13 \times 10^{-3}$	$1.12 \times 10^{-2}$	$-9.33 \times 10^{-3}$
Ether + Hydrocarbon	-0.0819	$-3.02 \times 10^{-3}$	$1.38 \times 10^{-3}$	$3.59 \times 10^{-4}$	$2.34 \times 10^{-3}$
	0.1336	$2.89 \times 10^{-3}$	$-1.46 \times 10^{-3}$	$2.05 \times 10^{-4}$	$-3.16 \times 10^{-3}$
Ketone+ Hydrocarbon	0.1796	$-1.42 \times 10^{-2}$	$1.56 \times 10^{-3}$	$1.67 \times 10^{-2}$	$-4.11 \times 10^{-3}$
	-0.7644	$1.67 \times 10^{-2}$	$-8.93 \times 10^{-3}$	$-2.12 \times 10^{-2}$	$2.11 \times 10^{-2}$
Ketone + Alcohol	0.0793	$-5.87 \times 10^{-3}$	$6.42 \times 10^{-4}$	$3.01 \times 10^{-3}$	$4.27 \times 10^{-3}$
	0.0018	$7.67 \times 10^{-3}$	$-4.07 \times 10^{-4}$	$-4.46 \times 10^{-3}$	$-6.31 \times 10^{-3}$
Ethanol + Hydrocarbon	-0.3643	$-9.97 \times 10^{-4}$	$6.28 \times 10^{-3}$		
	0.2277	$-3.55 \times 10^{-3}$	$2.56 \times 10^{-3}$		
Water + Alcohol	-0.4149	$2.22 \times 10^{-3}$	$5.97 \times 10^{-3}$		
	0.0914	$1.40 \times 10^{-3}$	$-1.61 \times 10^{-3}$		

Table A3 Coefficients of Eqs. (22) and (23) or Eqs. (24) and (25) for GC-W used in VLE correlation with  $t_b$  and  $v_{25}$

Binary system (1) + (2)	$a_{12}$ or $a_{12}^\circ$	$b_{12}$ or $b_{12}^\circ$	$c_{12}$ or $c_{12}^\circ$	$d_{12}$	$e_{12}$
	$a_{21}$ or $a_{21}^\circ$	$b_{21}$ or $b_{21}^\circ$	$c_{21}$ or $c_{21}^\circ$	$d_{21}$	$e_{21}$
Cyclohexane + Paraffinic or Aromatic Hydrocarbon	-0.1102	$2.22 \times 10^{-4}$	$1.51 \times 10^{-3}$		
	0.2419	$-7.66 \times 10^{-4}$	$-1.90 \times 10^{-3}$		
Paraffinic + Aromatic Hydrocarbon	4.0376	$2.12 \times 10^{-2}$	$-2.47 \times 10^{-3}$	$-4.40 \times 10^{-2}$	$6.34 \times 10^{-3}$
	-0.5351	$-1.98 \times 10^{-3}$	$3.26 \times 10^{-3}$	$9.02 \times 10^{-3}$	$-9.07 \times 10^{-3}$
Ether + Hydrocarbon	-0.1275	$-2.99 \times 10^{-3}$	$1.51 \times 10^{-3}$	$2.49 \times 10^{-4}$	$1.82 \times 10^{-3}$
	0.1744	$2.85 \times 10^{-3}$	$-1.69 \times 10^{-3}$	$2.74 \times 10^{-4}$	$-2.37 \times 10^{-3}$
Ketone+ Hydrocarbon	0.2221	$-8.56 \times 10^{-3}$	$-5.19 \times 10^{-4}$	$7.13 \times 10^{-3}$	$-1.05 \times 10^{-3}$
	-0.3360	$1.12 \times 10^{-2}$	$-1.05 \times 10^{-3}$	$-1.10 \times 10^{-2}$	$5.62 \times 10^{-3}$
Ketone + Alcohol	0.0455	$-6.07 \times 10^{-3}$	$7.91 \times 10^{-4}$	$2.76 \times 10^{-3}$	$3.36 \times 10^{-3}$
	0.0275	$7.11 \times 10^{-3}$	$-6.97 \times 10^{-4}$	$-3.12 \times 10^{-3}$	$-4.83 \times 10^{-3}$
Ethanol + Hydrocarbon	-0.2060	$1.07 \times 10^{-3}$	$1.83 \times 10^{-3}$		
	0.2914	$-2.72 \times 10^{-3}$	$7.59 \times 10^{-4}$		
Water + Alcohol	-0.4081	$2.14 \times 10^{-3}$	$4.41 \times 10^{-3}$		
	0.0876	$1.50 \times 10^{-3}$	$-1.26 \times 10^{-3}$		

Table A4 Coefficients of Eqs. (22) and (23) or Eqs. (24) and (25) for GC-W used in VLE correlation with  $M$  and  $\delta_{25}^2$

Binary system (1) + (2)	$a_{12}$ or $a_{12}^\circ$ $a_{21}$ or $a_{21}^\circ$	$b_{12}$ or $b_{12}^\circ$ $b_{21}$ or $b_{21}^\circ$	$c_{12}$ or $c_{12}^\circ$ $c_{21}$ or $c_{21}^\circ$	$d_{12}$ $d_{21}$	$e_{12}$ $e_{21}$
Cyclohexane + Paraffinic or Aromatic Hydrocarbon	0.0139 0.1723	$2.13 \times 10^{-3}$ $-3.67 \times 10^{-3}$	$-3.99 \times 10^{-4}$ $3.56 \times 10^{-4}$		
Paraffinic + Aromatic Hydrocarbon	51.3299 -9.3051	$1.81 \times 10^{-1}$ $-1.34 \times 10^{-2}$	$-6.43 \times 10^{-4}$ $4.69 \times 10^{-4}$	$-2.90 \times 10^{-1}$ $3.03 \times 10^{-2}$	$-7.01 \times 10^{-3}$ $1.03 \times 10^{-2}$
Ether + Hydrocarbon	0.1171 0.1256	$-4.05 \times 10^{-3}$ $4.28 \times 10^{-3}$	$4.02 \times 10^{-3}$ $-4.70 \times 10^{-3}$	$-1.48 \times 10^{-3}$ $1.37 \times 10^{-3}$	$1.30 \times 10^{-3}$ $-2.09 \times 10^{-3}$
Ketone+ Hydrocarbon	1.6687 -1.5682	$-5.26 \times 10^{-3}$ $4.79 \times 10^{-3}$	$-2.49 \times 10^{-3}$ $3.43 \times 10^{-3}$	$-3.21 \times 10^{-3}$ $4.08 \times 10^{-3}$	$1.99 \times 10^{-4}$ $-1.37 \times 10^{-3}$
Ketone + Alcohol	1.8453 -2.1547	$-8.29 \times 10^{-3}$ $9.84 \times 10^{-3}$	$5.23 \times 10^{-3}$ $-6.62 \times 10^{-3}$	$-4.21 \times 10^{-3}$ $5.04 \times 10^{-3}$	$2.81 \times 10^{-5}$ $7.72 \times 10^{-6}$
Ethanol + Hydrocarbon	-0.2061 0.7400	$4.32 \times 10^{-3}$ $-4.18 \times 10^{-3}$	$-2.54 \times 10^{-4}$ $-7.98 \times 10^{-4}$		
Water + Alcohol	0.3030 -1.7911	$3.17 \times 10^{-3}$ $1.41 \times 10^{-2}$	$-6.16 \times 10^{-4}$ $1.87 \times 10^{-3}$		

Table A5 Coefficients of Eqs. (22) and (23) or Eqs. (24) and (25) for GC-W used in VLE correlation with  $v_{25}$  and  $\delta_{25}^2$

Binary system (1) + (2)	$a_{12}$ or $a_{12}^\circ$ $a_{21}$ or $a_{21}^\circ$	$b_{12}$ or $b_{12}^\circ$ $b_{21}$ or $b_{21}^\circ$	$c_{12}$ or $c_{12}^\circ$ $c_{21}$ or $c_{21}^\circ$	$d_{12}$ $d_{21}$	$e_{12}$ $e_{21}$
Cyclohexane + Paraffinic or Aromatic Hydrocarbon	-0.1422 0.4939	$1.75 \times 10^{-3}$ $-3.24 \times 10^{-3}$	$8.92 \times 10^{-5}$ $-5.61 \times 10^{-4}$		
Paraffinic + Aromatic Hydrocarbon	46.3381 -9.0221	$1.57 \times 10^{-1}$ $-1.17 \times 10^{-2}$	$-7.02 \times 10^{-4}$ $5.13 \times 10^{-4}$	$-2.90 \times 10^{-1}$ $3.03 \times 10^{-2}$	$-7.31 \times 10^{-3}$ $1.06 \times 10^{-2}$
Ether + Hydrocarbon	0.0471 0.2098	$-3.54 \times 10^{-3}$ $3.75 \times 10^{-3}$	$3.50 \times 10^{-3}$ $-4.09 \times 10^{-3}$	$-1.42 \times 10^{-3}$ $1.32 \times 10^{-3}$	$1.32 \times 10^{-3}$ $-2.12 \times 10^{-3}$
Ketone+ Hydrocarbon	2.0778 -2.1145	$-4.91 \times 10^{-3}$ $4.64 \times 10^{-3}$	$-1.86 \times 10^{-3}$ $2.81 \times 10^{-3}$	$-3.87 \times 10^{-3}$ $4.88 \times 10^{-3}$	$-2.01 \times 10^{-4}$ $-7.78 \times 10^{-4}$
Ketone + Alcohol	1.6704 -2.0304	$-6.68 \times 10^{-3}$ $8.07 \times 10^{-3}$	$4.69 \times 10^{-3}$ $-5.92 \times 10^{-3}$	$-3.78 \times 10^{-3}$ $4.72 \times 10^{-3}$	$4.48 \times 10^{-5}$ $-3.72 \times 10^{-6}$
Ethanol + Hydrocarbon	-0.4187 0.9536	$3.18 \times 10^{-3}$ $-3.11 \times 10^{-3}$	$5.18 \times 10^{-4}$ $-1.56 \times 10^{-3}$		
Water + Alcohol	0.2013 -1.8537	$2.89 \times 10^{-3}$ $1.07 \times 10^{-2}$	$-5.15 \times 10^{-4}$ $1.94 \times 10^{-3}$		

Table A6 Coefficients of Eqs. (22) and (23) or Eqs. (24) and (25) for GC-W used in VLE correlation with  $M$  and  $v_{25}$

Binary system (1)+(2)	$a_{12}$ or $a_{12}^{\circ}$	$b_{12}$ or $b_{12}^{\circ}$	$c_{12}$ or $c_{12}^{\circ}$	$d_{12}$	$e_{12}$
	$a_{21}$ or $a_{21}^{\circ}$	$b_{21}$ or $b_{21}^{\circ}$	$c_{21}$ or $c_{21}^{\circ}$	$d_{21}$	$e_{21}$
Cyclohexane + Paraffinic or Aromatic Hydrocarbon	-0.1277	$6.73 \times 10^{-4}$	$1.32 \times 10^{-3}$		
	0.2977	$-2.23 \times 10^{-3}$	$-1.28 \times 10^{-3}$		
Paraffinic + Aromatic Hydrocarbon	0.6029	0.00	$-1.55 \times 10^{-2}$	$-6.21 \times 10^{-3}$	$1.68 \times 10^{-2}$
	-0.3508	0.00	$2.24 \times 10^{-2}$	$5.48 \times 10^{-3}$	$-2.39 \times 10^{-2}$
Ether + Hydrocarbon	1.3714	$-4.78 \times 10^{-2}$	$7.87 \times 10^{-2}$	$3.85 \times 10^{-2}$	$-6.41 \times 10^{-2}$
	-2.8830	$5.04 \times 10^{-2}$	$-1.38 \times 10^{-1}$	$-4.11 \times 10^{-2}$	$1.15 \times 10^{-1}$
Ketone+ Hydrocarbon	0.4261	$3.46 \times 10^{-2}$	$3.52 \times 10^{-4}$	$-3.10 \times 10^{-2}$	$8.16 \times 10^{-6}$
	-0.4724	$-4.04 \times 10^{-2}$	$-5.22 \times 10^{-3}$	$3.49 \times 10^{-2}$	$5.59 \times 10^{-3}$
Ketone + Alcohol	0.2649	$1.14 \times 10^{-2}$	$-5.83 \times 10^{-3}$	$-1.38 \times 10^{-2}$	$9.18 \times 10^{-3}$
	-0.2312	$-1.90 \times 10^{-2}$	$9.58 \times 10^{-3}$	$2.09 \times 10^{-2}$	$-1.38 \times 10^{-2}$
Ethanol + Hydrocarbon	-0.2855	$3.17 \times 10^{-3}$	$9.21 \times 10^{-4}$		
	0.5026	$-8.29 \times 10^{-3}$	$3.16 \times 10^{-3}$		
Water + Alcohol	-0.2165	$-1.448 \times 10^{-1}$	$1.112 \times 10^{-1}$		
	-0.0079	$1.946 \times 10^{-1}$	$-1.419 \times 10^{-1}$		

(平成 23 年 7 月 26 日受理)