

気液平衡の相関と推算

小渕茂寿 (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)

Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria

Shigetoshi KOBUCHI

(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)

The definition of technical words “correlation” and “prediction” in the vapor-liquid equilibrium (VLE) calculation have been considered. “Correlation” should be used when VLE is calculated by using the experimental VLE data of a mixture concerned. Namely, this means the evaluation of the model parameters of an activity coefficient equation from experimental VLE data. On the other hand, “prediction” is acceptable when VLE can be obtained by calculation, with no VLE data of a mixture concerned, based on the knowledge of molecular structures and the pure component properties of constituent pure components. As a useful prediction method, UNIFAC has been widely adopted. The performances of UNIFAC and GC-W proposed by the present study are compared and discussed in the prediction of VLE for various binary mixtures consisting of non-polar and polar components.

Key Words: *vapor-liquid equilibrium, correlation, prediction, Wilson equation, group-contribution method, pure-component property, UNIFAC*

1. はじめに

化学工業においては、原料や製品の分離・精製のため、蒸留塔が広く用いられている。その蒸留プロセスの設計においては（主に段数の決定）、対象となる混合物の気液平衡 (Vapor-Liquid Equilibria; VLE) が基礎的知見として不可欠である。そのため、たとえば大気圧下の VLE は、オスマー型の装置を用いて測定されることが多い。また、設計では実測された測定点（組成）以外の VLE も必要とされるため、対象とする混合物の VLE を計算式で表現することも必要とされる。一般には活量係数式（たとえば Wilson 式など）が用いられ、必要とされるモデル・パラメータを VLE データから決定している。その場合の VLE 計算の

手法を通常相関 (correlation) と呼んでいる。一方、正確な VLE 測定には経験と日時を要するため、対象となる混合物の VLE を実測によらず、計算のみから入手できれば望ましい。この手法を一般に推算 (prediction) ということが多い。

ここでは、VLE の相関と推算について解説する。さらに、一連の本研究で提案してきた VLE 推算法 (GC-W) と推算法として広く活用されている UNIFAC の比較についても述べ、若干の考察を加える。

2. 相関と推算

2.1 相関

圧力が十分低く、気相が理想気体で近似でき

の場合 VLE (x - y - p - t) は、次式で計算できる。

$$py_i = x_i \gamma_i p_i^\circ(t) \quad (1)$$

ここで、 x と y はそれぞれ液相と気相のモル分率であり、 p は全圧および $p^\circ(t)$ は温度 t (平衡温度) における純物質の蒸気圧である。したがって、VLE データを用いると式(1)より成分 i の活量係数 (液相) γ_i が求められる。この活量係数を適切な数式を用いて表現する (モデル・パラメータを決定する)。活量係数式が得られれば、任意の液相組成に対する気相組成を式(1)より容易に算出することができる。すなわち、逆算に相当し、この VLE 計算を一般に相関 (correlation) と呼んでいる。ここで、理想溶液 (分子間相互作用が無視できる混合物) では $\gamma_i=1$ となるが、ほとんどの混合物については $\gamma_i \neq 1$ であり適切な活量係数式が必要とされる。そのため、これまでの数多くの活量係数式が報告されているが¹⁾、その中でも Wilson 式²⁾が最良と評価されている³⁾。

2.2 推算

VLE を相関で得ようとする、信頼性の高い VLE データ (測定値) が必要とされる。VLE 測定には機器、費用、経験、日時を要し、正確なデータを入手するのは、容易なことではない。そこで、VLE データを用いずに計算のみにより VLE データを求めることが、強く望まれている。この場合の「計算のみによる」をどのように考えるかである。何らデータを使用せず、計算のみによって VLE が求められれば最も望ましいが、多種多様な混合物の VLE を対象にした場合、現在のところでは困難と思われる (今後の量子化学計算などの進歩により、少しずつ可能になると思われる)。そこで、混合物を構成する各成分の純物質物性を用いて VLE を算出することを推算 (prediction) と位置づけることが多い。化学工業で対象となる物質 (純物質) の数はある程度限られており、それらの基本となる物性値 (蒸気圧など) は求められていることが多い。一方、各純物質の組合せからなる 2 成分系や 3 成分系以上の多成分系混合物の数は膨大となり、それらの VLE を実測により求めることは、きわめて困難と言わざるを得ない。このことから、純物質の物性値 (入手しやすいもの) を用いて、混合物の VLE が計算のみで求められれば、工学的にきわめて有力な手法となる。

3. GC-W

本研究では、これまでに VLE 推算法として、

GC-W (Group-Contribution method based Wilson equation) を提案してきた^{4,12)}。活量係数式としては、最良と評価されている Wilson 式を採用し、そのモデル・パラメータを純物質の分子構造と物性より推算する手法である。その概要は次のようである。

良好な結果を与える活量係数式として広く知られた Wilson 式²⁾は、次式で与えられる。

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(A_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (3)$$

ここで、 A_{12} および A_{21} が Wilson パラメータであるが、分子対エネルギー λ とモル体積 v を用いて、次式で定義される。

$$A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \quad (4)$$

著者ら^{4,12)}は、式(4)の分子対エネルギー λ を次式で予測することを提案した。

$$\lambda_{ij} = -(1 - \varepsilon_{ij}) (v_i v_j)^{0.5} \delta_i \delta_j \quad (5)$$

ここで、任意の温度 t [°C] におけるモル体積 v および溶解度パラメータ δ は、それぞれ次式で求められる。

$$v_i = v_{25} + \beta(t - 25), \quad \beta = (v_b - v_{25}) / (t_b - 25) \quad (6)$$

$$\delta_i = (v_{25} / v_i) \delta_{25} \quad (7)$$

上式における 25°C のモル体積 v_{25} および溶解度パラメータ δ_{25} は Fedors¹³⁾ のグループ寄与法により、標準沸点 t_b におけるモル体積 v_b は Le Bas¹⁴⁾ の加算法より容易に算出できる。すなわち、各成分の分子構造の知見から求めることができる。

一方、異種分子間相互作用パラメータ ε_{ij} ($\neq \varepsilon_{ji}$) を理論的に求めることは困難であり、VLE データのフィッティングにより決定する。得られた結果について種々検討し、溶解度パラメータと標準沸点を用い、次式で整理できることを見出した^{4,6)}。

$$\varepsilon_{12} = a_{12} + b_{12}t_{b,1} + c_{12}t_{b,2} + d_{12}\delta_{25,1}^2 + e_{12}\delta_{25,2}^2 \quad (8)$$

$$\varepsilon_{21} = a_{21} + b_{21}t_{b,1} + c_{21}t_{b,2} + d_{21}\delta_{25,1}^2 + e_{21}\delta_{25,2}^2 \quad (9)$$

上式の係数 ($a \sim e$) について、無極性分子である炭化水素混合物から極性の強い水および気相で会合する (ダイマー形成) カルボン酸を含む系まで、種々の混合系について報告されている⁴⁻¹²⁾。それらを Table 1 にまとめて示すがこれらの混合系に属する 2 成分系の VLE は、推算することが可能である。たとえば、Hydrocarbon + Acetic acid 系の係数値は、5 種の炭化水素 (ベンゼン、*p*-キシレン、シクロヘキサン、オクタンおよびデカン) を含む混合物の VLE データを用いて決定されている。得られた係数値は、炭化水素一般に適用できるので、係数決定に用いられていないトルエンやヘプタンあるいは異性体の *i*-オクタンなどの炭化水素との 2 成分系 VLE も分子構造の知見と純物質の物性より計算で求めることが可能である。その意味で、本研究の GC-W を推算法と位置づけることができる。異種分子間相互作用パラメータ ε_{12} および ε_{21} は、はじめ $4\delta_{25}^2$ ($= |\delta_{25,1}^2 - \delta_{25,2}^2|$) で整理することを試みたが¹⁵⁾、やや不十分な結果であった。そこで、純物質物性としては δ_{25}^2 に t_b (標準沸点) を加えた場合に良好な結果が得られることを見出した⁴⁻⁶⁾。ここで δ_{25}^2 (凝集エネルギー密度) は各成分の極性の強さを表し、 t_b は分子構造を反映するため異性体の識別に有用と考えられている。そこで、分子構造と t_b の関係については前報¹⁶⁾で考察した。

4. UNIFAC

広く用いられているグループ寄与法に基づく活量係数式には、UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) と ASOG (Analytical Solution Of Groups) がある¹⁾。ここでは、UNIFAC を取り上げる。UNIFAC による活量係数は次式で与えられる¹⁾。

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (10)$$

ここで、右辺第 1 項 (combinatorial 項) は、次式で求めることができる。

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (11)$$

ただし、各パラメータは、それぞれ次のように算出される。

$$l_i = (z/2)(r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad z = 10 \quad (12)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}, \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (13)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k, \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (14)$$

ここで、 ϕ_i は成分 i のセグメント分率 (segment fraction) であり、 θ_i は成分 i の表面積分率である。また $v_k^{(i)}$ は分子 i 中のグループ k の数であり、 R_k はグループ体積パラメータ、 Q_k はグループ表面積パラメータである。なお、 z は配位数であるが一般に $z = 10$ と与えられる。さらに、第 2 項の residual 項は、次式で与えられる。

$$\ln \gamma_i^R = \sum v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (15)$$

ただし、グループ k のグループ活量係数 Γ_k は次式で求められる。

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (16)$$

さらに、各パラメータは、次のようにして求めることができる。

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}, \quad X_m = \frac{\sum_i x_i v_m^{(i)}}{\sum_i x_i \sum_n v_n^{(i)}} \quad (17)$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (18)$$

ここで、 Θ_m はグループ m の表面積分率であり、

Table 1 Coefficients of Eqs. (8) and (9) for various classified binary systems

Binary system (1) + (2)	Ref.	a_{12}	b_{12}	c_{12}	d_{12}	e_{12}
		a_{21}	b_{21}	c_{21}	d_{21}	e_{21}
Paraffinic + Aromatic hydrocarbon	[5]	15.2407 -6.1894	1.65×10^{-2} -9.94×10^{-4}	-2.07×10^{-5} -8.26×10^{-5}	-6.36×10^{-2} 1.28×10^{-2}	-6.40×10^{-3} 9.51×10^{-3}
Cyclohexane + Paraffinic or Aromatic hydrocarbon	[5]	0.1807 -0.1174	0 0	1.08×10^{-3} -1.82×10^{-3}	0 0	-6.53×10^{-4} 7.86×10^{-4}
Ether + Paraffinic hydrocarbon	[4]	0.3419 -0.1808	-2.64×10^{-3} 2.73×10^{-3}	2.18×10^{-3} -2.42×10^{-3}	-1.46×10^{-3} 1.58×10^{-3}	2.17×10^{-4} -9.98×10^{-4}
Ether + Alcohol	[7]	0.5183 -0.9481	-2.64×10^{-3} 2.92×10^{-3}	3.83×10^{-4} -1.63×10^{-3}	5.37×10^{-4} 1.25×10^{-3}	-4.90×10^{-4} 8.27×10^{-4}
Ketone + Cyclohexane or Aromatic hydrocarbon	[4]	1.1806 -1.0989	-3.60×10^{-3} 3.38×10^{-3}	-8.74×10^{-4} 1.29×10^{-3}	-2.55×10^{-3} 3.62×10^{-3}	3.14×10^{-4} -1.55×10^{-3}
Ketone + Alcohol	[4]	1.1034 -1.3730	-4.32×10^{-3} 5.17×10^{-3}	1.88×10^{-3} -2.29×10^{-3}	-1.51×10^{-3} 1.96×10^{-3}	-4.66×10^{-4} 6.50×10^{-4}
Ethanol + Hydrocarbon	[4]	0.1137 0.4269	0 0	2.31×10^{-3} -2.20×10^{-3}	0 0	-7.48×10^{-4} -3.21×10^{-4}
C ₃ , C ₄ alcohol + Hydrocarbon	[9]	-0.3488 0.2225	-2.13×10^{-3} 1.45×10^{-3}	2.02×10^{-3} -2.04×10^{-3}	8.82×10^{-4} 4.42×10^{-7}	-4.85×10^{-4} -4.31×10^{-5}
Alcohol + Carbon tetrachloride	[8]	-0.4423 0.2227	-3.51×10^{-3} 1.90×10^{-3}	0 0	1.06×10^{-3} -2.32×10^{-4}	0 0
+ Chloroform	[8]	0.1026 0.2440	-6.25×10^{-3} 2.23×10^{-3}	0 0	4.90×10^{-4} -3.82×10^{-4}	0 0
+ Tetrachloroethylene	[8]	-0.3874 0.2504	-2.16×10^{-3} 1.07×10^{-3}	0 0	1.12×10^{-3} -4.19×10^{-4}	0 0
+ Trichloroethylene	[8]	-0.3882 0.2048	-2.42×10^{-3} 1.63×10^{-3}	0 0	9.90×10^{-4} -3.38×10^{-4}	0 0
+ 1, 2-Dichloroethane	[8]	-0.6188 0.4475	-1.44×10^{-3} 6.28×10^{-4}	0 0	1.16×10^{-3} -5.71×10^{-4}	0 0
Ester + Hydrocarbon	[11]	-0.2302 0.0518	-3.40×10^{-3} 3.02×10^{-3}	2.32×10^{-3} -1.97×10^{-3}	1.25×10^{-3} 8.22×10^{-5}	-1.80×10^{-4} -5.06×10^{-4}
Formate + Alcohol	[11]	-5.2125 5.1923	4.43×10^{-4} 2.45×10^{-4}	1.54×10^{-4} -9.24×10^{-4}	1.71×10^{-2} -1.74×10^{-2}	-5.84×10^{-4} 9.13×10^{-4}
Acetate + Alcohol	[11]	-0.1734 0.0602	-2.24×10^{-3} 2.42×10^{-3}	1.43×10^{-3} -1.75×10^{-3}	1.88×10^{-3} -1.84×10^{-3}	-4.31×10^{-4} 6.93×10^{-4}
Propanoate or Butanoate + Alcohol	[11]	0.6111 0.0904	-3.30×10^{-3} 3.21×10^{-3}	2.55×10^{-3} -2.85×10^{-3}	-5.19×10^{-4} -1.83×10^{-3}	-4.56×10^{-4} 6.83×10^{-4}
Water + Alcohol	[4]	0.2944 -0.2090	0 0	2.83×10^{-3} 1.84×10^{-3}	0 0	-7.12×10^{-4} 2.84×10^{-4}

Table 1 continued

Binary system (1) + (2)	Ref.	a_{12}	b_{12}	c_{12}	d_{12}	e_{12}
		a_{21}	b_{21}	c_{21}	d_{21}	e_{21}
Hydrocarbon + Acetic acid	[12]	0.4502	-1.74×10^{-3}	0	-7.72×10^{-4}	0
		0.2259	1.39×10^{-3}	0	-4.64×10^{-4}	0
Hydrocarbon + Propionic acid	[12]	0.5217	-2.34×10^{-3}	0	-7.85×10^{-4}	0
		-0.1836	2.05×10^{-3}	0	3.40×10^{-4}	0
Hydrocarbon + Butyric acid	[12]	0.3737	-2.90×10^{-3}	0	7.50×10^{-5}	0
		0.2139	-5.22×10^{-5}	0	-1.32×10^{-4}	0
Ketone + Carboxylic acid	[12]	-2.4445	-5.59×10^{-3}	1.51×10^{-2}	-5.32×10^{-3}	5.44×10^{-3}
		1.7977	5.80×10^{-3}	-1.58×10^{-2}	7.45×10^{-3}	-5.27×10^{-3}
Ester + Carboxylic acid	[12]	-2.9147	-5.78×10^{-4}	0.0	2.10×10^{-2}	-7.36×10^{-3}
		3.3831	9.28×10^{-4}	0.0	-2.19×10^{-2}	7.07×10^{-3}

X_m はグループ m のグループ分率である。また a_{mn} はグループ相互作用パラメータであり、 $a_{mm} \neq a_{nn}$ 、 $a_{nn}=0$ の条件がある。UNIFAC 式では計算に必要とするパラメータは、 R_k 、 Q_k および a_{mm} であるが、グループ体積パラメータ R_k とグループ表面積パラメータ Q_k は、van der Waals 体積と van der Waals 表面積により計算することができる。また、式(18)中のグループ相互作用パラメータ a_{mn} は、入手しうる数多くの気液平衡データ（実測値）を用いて決定されている^{17,18)}。この相互作用パラメータ a_{mn} が適用できる混合物の VLE は、推算によって求めることができる。

5. GC-W と UNIFAC の比較

参考のため、いくつかの混合物の VLE について GC-W と UNIFAC による推算結果を比較して Figs. 1 – 8 に示す。図中のデータ点は、主に DECHEMA データブックより引用したもので、詳細は前報⁴⁻¹²⁾を参照されたい。なお、GC-W と UNIFAC の計算結果がほぼ同等で、計算線が重なっている混合系もある。

GC-W と UNIFAC の計算結果を比較してみると、GC-W が UNIFAC とほぼ同等かあるいはいくぶん良好であることが Figs. 1 – 8 から示される。なお、両者の推算誤差を Table 2 に示す。この理由としては、次のようなことが考えられる。UNIFAC のグループ相互作用パ

ラメータ a_{mn} は、パラメータ決定に用いられた全混合系共通に用いられる。これに対して GC-W では相互作用パラメータ ϵ_{12} 、 ϵ_{21} はいくつかの限られた混合系群毎に決定されている。このように対象系の広さから考えると、GC-W が優位な結果となることは自然なことのよう考えられる。他の理由としては、UNIFAC が UNIQAC に基づいているのに対して、GC-W は現状で最良とされる Wilson 式に基づいていることも（活量係数の関数形の違い）考えられよう。さらに、GC-W では分子構造を適切に反映する標準沸点(t_b)を ϵ_{12} 、 ϵ_{21} の予測式のパラメータに用いているため¹⁶⁾、異性体を含む混合物については、良好な結果を与えている可能性がある。

6. おわりに

気液平衡 (VLE) 計算における“相関 (correlation)”と“推算 (prediction)”の用語について考察した。プロセス設計においては、対象とする混合物の VLE データを用いずに、計算のみにより VLE を入手する推算法がより有用である。これまでに、グループ寄与法に基づく推算法として、UNIFAC や ASOG が広く用いられてきた。ここでは UNIFAC を取り上げ、種々の混合物の VLE の推算結果につき、本研究で推算法として提案する GC-W と比較した。その結果、GC-W による推算が UNIFAC と比べてほぼ同等か良好であることが示され、全

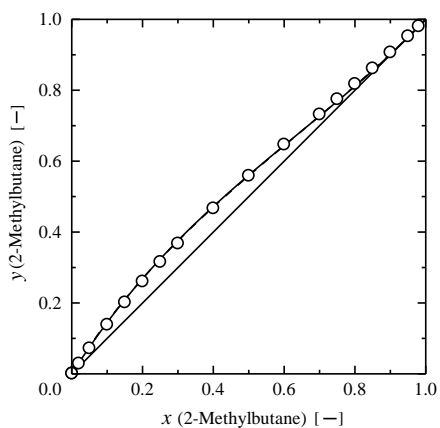


Fig.1 Prediction of VLE for diethyl ether (1) + 2-methylbutane (2) at 101.3kPa. Experimental: (○); GC-W: (—); UNIFAC: (---)

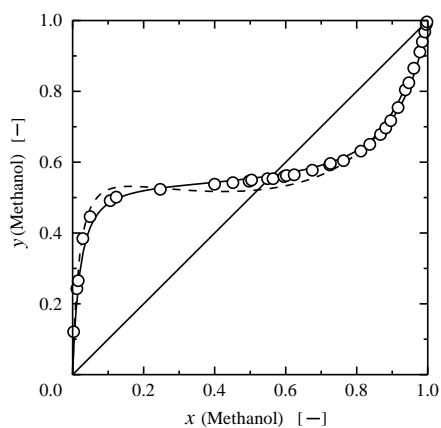


Fig.4 Prediction of VLE for methanol (1) + carbon tetrachloride (2) at 101.3kPa. Experimental: (○); GC-W: (—); UNIFAC: (---)

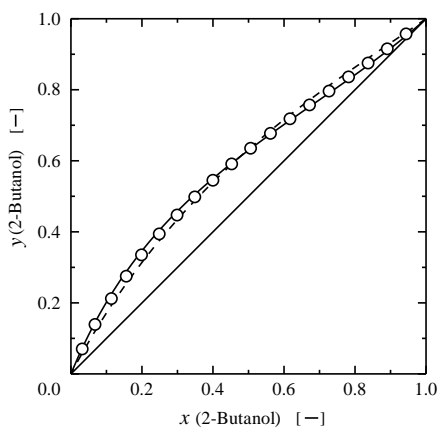


Fig.2 Prediction of VLE for methyl *i*-butyl ketone (1) + 2-butanol (2) at 101.3kPa. Experimental: (○); GC-W: (—); UNIFAC: (---)

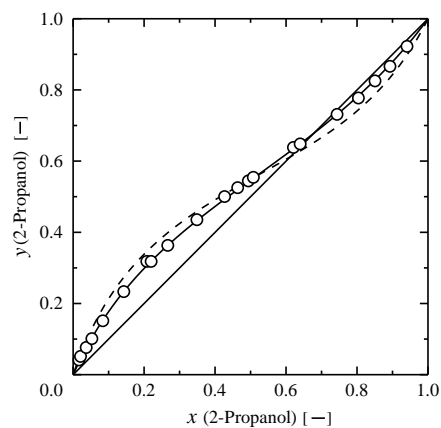


Fig.5 Prediction of VLE for *i*-propyl acetate (1) + 2-propanol (2) at 101.3kPa. Experimental: (○); GC-W: (—); UNIFAC: (---)

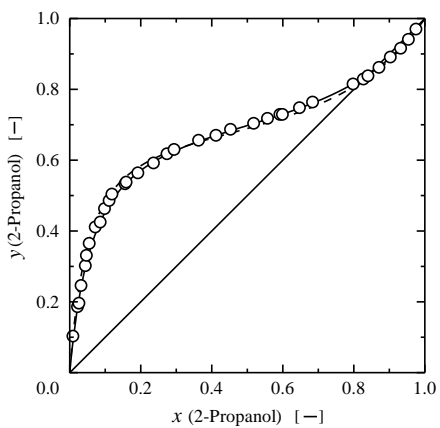


Fig.3 Prediction of VLE for 2-propanol (1) + toluene (2) at 101.3kPa. Experimental: (○); GC-W: (—); UNIFAC: (---)

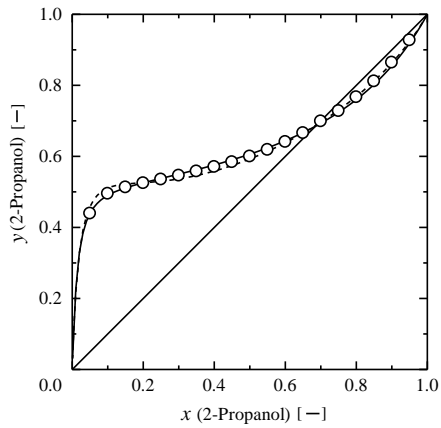


Fig.6 Prediction of VLE for water (1) + 2-propanol (2) at 101.3kPa. Experimental: (○); GC-W: (—); UNIFAC: (---)

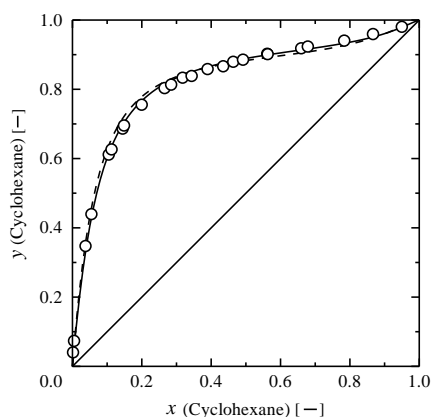


Fig.7 Prediction of VLE for cyclohexane (1) + propionic acid (2) at 101.3kPa. Experimental: (○); GC-W: (—); UNIFAC: (---)

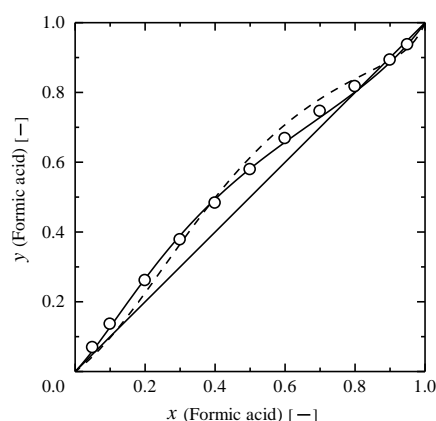


Fig.8 Prediction of VLE for butyl formate (1) + formic acid (2) at 101.3kPa. Experimental: (○); GC-W: (—); UNIFAC: (---)

Table 2 Deviations in prediction by GC-W and UNIFAC

Binary system (1) + (2)	GC-W		UNIFAC	
	$\Delta y_1[\%]^*$	$\Delta t[^\circ\text{C}]^{**}$	$\Delta y_1[\%]^*$	$\Delta t[^\circ\text{C}]^{**}$
Diethyl ether + 2-Methylbutane	2.2	0.3	1.9	0.3
Methyl <i>i</i> -butyl ketone + 2-Butanol	2.0	0.1	4.9	1.6
2-Propanol + Toluene	1.4	0.3	4.0	0.8
Methanol + Carbon tetrachloride	2.4	0.4	3.8	0.4
<i>i</i> -Propyl acetate + 2-Propanol	1.5	0.2	7.0	1.8
Water + 2-Propanol	2.1	0.3	1.7	0.2
Cyclohexane + Propionic acid	2.0	0.6	2.4	1.2
Butyl formate + Formic acid	3.1	0.7	7.4	0.6
Avg.	2.1	0.4	4.1	0.9

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

体的に見て GC-W がより有用と評価された。このことは、UNIFAC グループ相互作用パラメータが混合物の種類によらず共通である（適用範囲が広い）のに対して、GC-W の相互作用パラメータの予測式の係数値は、対象となる混合系群毎に決定されている（適用範囲が狭い）ことによるものと考えられる。また、GC-W は Wilson 式（現状で最良の活量係数式）に基づいているため、UNIQUAC に立脚している UNIFAC より良好な結果を与えている可能性もある。さらに、GC-W では分子構造を適切に反映する標準沸点をパラメータ

に含んでいるため、異性体系についてはとくに有効と考えられる。GC-W の利点を強調したが、その反面 ε_{12} 、 ε_{21} の予測式の係数値が決定されている混合系群が限られており、UNIFAC に比べて適用できる混合物の範囲が狭いといった弱点がある。適用可能な混合系群の拡充のため、今後同族体混合物への適用など、広範囲な混合系群の係数決定が強く望まれている。

使用記号

a = interaction parameter between groups [K]
 p = total pressure [Pa]

p° = vapor pressure of pure component	[Pa]
Q_k = surface area parameter of group k	[-]
R = gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
R_k = volume parameter of group k	[-]
t = temperature	[°C]
T = absolute temperature	[K]
v = liquid molar volume	[cm ³ ·mol ⁻¹]
x = mole fraction of liquid phase	[-]
X_k = group fraction of group k	[-]
y = mole fraction of vapor phase	[-]
z = co-ordination number ($z = 10$)	[-]

γ = activity coefficient of component	[-]
Γ = activity coefficient of group	[-]
δ = solubility parameter	[(J·cm ⁻³) ^{0.5}]
ε = interaction parameter between unlike molecules	[-]
θ = surface area fraction	[-]
λ = interaction energy due to attractive force	[J·mol ⁻¹]
Λ = Wilson parameter	[-]
ν = number of group	[-]
ϕ = segment fraction	[-]

Subscript

b = normal boiling point
k = group k
1 = component 1
2 = component 2
25 = standard temperature (25°C)

Superscript

C = combinatorial part
R = residual part
(i) = molecule i

参考文献

- 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
- G. M., Wilson, "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing," J. Am. Chem. Soc., 86, pp. 127-130, 1964
- 化学工学会編, 化学工学便覧 (改訂六版), p. 68, 丸善, 東京, 1999
- S. Kobuchi, K. Ishige, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, "Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for 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
- 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
- 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と Wilson 式による気液平衡の相関," 山口大学工学部研究報告, Vol. 62, pp. 13-25, 2011
- 小淵茂寿, 石毛健二, 高倉啓, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, "Wilson 式による ETBE+エタノール, ETBE+オクタン, エタノール+オクタンおよび ETBE+エタノール+オクタン系の気液平衡の推算," 化学工学論文集, Vol. 38, pp. 76-79, 2012
- S. Kobuchi, K. Ishige, K. Takakura, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, "Correlation of Vapor-Liquid Equilibria of Alcohol + Aliphatic Chloride Binary Systems by Using Wilson Equation with Parameters Estimated Solubility Parameters and Molar Volumes," J. Chem. Eng. Japan, Vol. 45, pp. 311-314, 2012
- S. Kobuchi, K. Ishige, K. Takakura, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Alcohol + Hydrocarbon Binary Systems by Using Wilson Equation with Parameters Estimated from Pure-Component Properties," J. Chem. Eng. Japan, Vol. 45, pp. 893-895, 2012
- 小淵茂寿, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, "純物質の物性値による Wilson パラメータの予測," 分離技術, Vol. 42, pp. 235-241, 2012
- S. Kobuchi, K. Takakura, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, "Estimation of Wilson Parameters from Molecular Structures and Pure-Component Properties," Proc. 6th Int. Symp. Mol. Thermodyn. Mol. Simul. (MTMS'12), Higashi-Hiroshima, Japan, 2012
- S. Kobuchi, K. Takakura, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, "Correlation of Vapor-Liquid Equilibria of Binary Systems Containing Carboxylic Acid by Using Wilson Equation with Parameters Estimated from Pure-Component Properties," J. Chem. Eng. Japan, in press
- R. F. Fedors, "A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids," Polym. Eng. Sci., Vol. 14, pp. 147-154, p.472, 1974
- 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
- 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

- 16) 米澤節子, 小淵茂寿, 福地賢治, 荒井康彦,
“分子構造と標準沸点の関係,” 山口大学工
学部研究報告, Vol. 63, pp. 1-6, 2012
- 17) A. Fredenslund, R. L. Jones and J. M.
Prausnitz, “Group-Contribution Estimation of
Activity Coefficients in Nonideal Liquid
Mixtures,” AIChE J., Vol.21, pp. 1086-1099,
1975
- 18) J. Gmehling, P. Rasmussen and A.
Fredenslund, “Vapor-Liquid Equilibria by
UNIFAC Group Contribution. Revision and
Extension. 2,” IEC Process Des. Dev., Vol. 21,
pp. 118-127, 1982

(平成24年 9月14日受理)