

気液平衡推算における GC-W の 異種分子間相互作用パラメータ

小渕茂寿 (理工学研究科環境共生系専攻)
高倉 啓 (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)

Interaction Parameters between Unlike Molecules of GC-W in Prediction for Vapor-Liquid Equilibria

Shigetoshi KOBUCHI, Kei TAKAKURA

(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)

In a series of our studies, GC-W (Group-Contribution method based Wilson equation) has been successfully proposed. It has been ascertained that GC-W is useful to correlate VLE (Vapor-Liquid Equilibria) with the interaction parameters ε_{12} and ε_{21} between unlike molecules. Further, the empirical equations have been developed to estimate ε_{12} and ε_{21} by using solubility parameters and normal boiling points of pure components. In this study, the characteristics of the interaction parameters ε_{12} and ε_{21} between unlike molecules have been considered and discussed for various specified binary mixtures.

Key Words: *interaction parameter, unlike molecule, prediction, Wilson equation, group-contribution method, vapor-liquid equilibrium*

1. はじめに

蒸留や蒸発操作が、原料や製品の分離・精製・濃縮のため、化学工業では広く用いられている。そのプロセス設計においては、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となる。また、有機化合物 (混合物) のハンドリングにおいては大気に揮散する有機化合物 (Volatile Organic Compounds; VOC) の濃度の把握が、環境保全のために重要となる。これらの知見の基本は、VLE より得ることができる。

このように、気液平衡 (VLE) に関する知見はきわめて重要であり、測定により入手するのが一般的である。しかしながら、測定には費用、装置、経験や多くの時間が必要とされるため、計算によって求めることが試みられている。その計算法には、相関 (correlation) と推算 (prediction) があるが、対象とする混合物の VLE データを必要としない推算が強く望まれている¹⁾。

一連の本研究では、分子構造と純物質物性から Wilson パラメータ²⁾を予測する手法 GC-W (Group-Contribution method based

Wilson equation)を提案し、無極性および極性分子からなる種々の混合物の VLE の推算が可能となることを報告した³⁻¹¹⁾。GC-W の推算精度は、プロセス設計で広く応用されている UNIFAC¹²⁾と比べて、ほぼ同等か良好であった¹⁾。推算手法としての GC-W のポイントは、異種分子対エネルギーの算出に異種分子間相互作用パラメータを導入し、それを予測する有用な経験式を見出したことにある。ここでは、この異種分子間相互作用パラメータについて、いくつかの考察を加える。

2. 気液平衡

圧力が低く（たとえば大気圧付近）、気相が理想気体で近似できる場合の VLE (x - y - p - t) は、次式で計算することができる¹²⁾。

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

ここで、 p は全圧であり、 $P_i^\circ(t)$ は温度 t における純物質の蒸気圧 (Antoine 式¹²⁾ などにより容易に算出できる) である。したがって、活量係数 (液相) γ_i が与えられれば、式(1)より、液相組成 x_i と気相組成 y_i の関係 (VLE) を求めることができる。したがって、VLE の推算は活量係数 γ_i の推算にほかならない。そのため、これまでに数多くの活量係数式が提案されているが、推算法として活用されているのは、UNIFAC や ASOG である¹²⁾。

3. GC-W

本研究でも活量係数の推算式の開発をめざしているが、現状で最良と評価されている Wilson 式²⁾に立脚して、そのパラメータの予測式を提案した。その骨子を以下に略述するが、必要なパラメータの求め方などの詳細は、前報³⁻¹¹⁾を参照されたい。

良好な結果を与える活量係数式として、広く用いられている 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} は、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³⁻¹¹⁾は、分子対エネルギー λ を次式で与えた。

$$\lambda_{ij} = -(1 - \varepsilon_{ij})(v_i v_j)^{0.5} \delta_i \delta_j, \quad \varepsilon_{ii} = 0 \quad (5)$$

ここで、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ることができる。

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

$$\delta_t = (v_{25} / v_t) \delta_{25} \quad (7)$$

上式の 25°C におけるモル体積 v_{25} および溶解度パラメータ δ_{25} は、それぞれグループ寄与法により容易に推算できる。また、標準沸点 t_b におけるモル体積 v_b は加算法より求めることができる。したがって式(5)の異種分子間相互作用パラメータ ε_{ij} 以外のパラメータは、すべて分子構造の知見より推算可能である³⁻¹¹⁾。

この異種分子間相互作用パラメータを推算により求めることは現在のところきわめて困難であり、本研究ではまず VLE 実測データを用いて決定した (データへのフィッティングである)。フィッティングで得られた ε_{12} , ε_{21} を用いて VLE を計算すると (逆算になる)、実測の x - y 関係を良好に再現する。すなわち、VLE の相関法として、満足な結果を与える (最良と評価されている Wilson 式に基づいているので、予想される結果である)。相関法としては満足であっても、プロセス設計で役立つためには推算法として開発する必要があり、本研究では種々検討を加え、たとえばケトン(1)+アルコール(2)のように混合系をある程度限定すれば ε_{12} と ε_{21} が次式で予測できることを見出した³⁻⁵⁾。

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

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

ここで δ_{25} はグループ寄与法で推算でき、 t_b は

純物質の物性として与えられるので、式(8)および式(9)を適用することで、分子構造の知見と純物質物性から係数値が求められている混合物の VLE の推算が可能となる。

ここでは、GC-W で重要となる ϵ_{12} と ϵ_{21} についていくつかの考察を加えた。考察で対象とした ϵ_{12} と ϵ_{21} の値にはフィッティングで決定された結果を用いた。むろん式(8)と式(9)による ϵ_{12} と ϵ_{21} の値はフィッティングで得られた値に近い。

4. パラメータ・フィッティング

通常、Wilson 式を適用する場合、式(4)で与えられるパラメータ A_{12} と A_{21} を定数(温度によらない)として VLE データにフィッティングすることが多い。式(4)の右辺からは、 A_{12} と A_{21} が温度の関数となることが示されるが、その点は考慮されていないことになる。一方、GC-W では式(5)のように、 ϵ_{12} と ϵ_{21} をフィッティング・パラメータとしている。したがって、それらより求められる A_{12} と A_{21} は温度に依存することになる。

式(2)および式(3)で与えられる Wilson 式は組成に対して非線形であり、解を求める際の多根性の問題や非線形最小 2 乗法(たとえば Marquardt 法¹³⁾など)で目的関数の極小値を求める際の多峰性の問題が指摘されている¹⁴⁾。すなわち、複数の極小値が出現することがあり、同一の混合物であっても、初期値により得られる最適な A_{12} と A_{21} の組合せが異なる可能性がある。したがって、多くの混合物について得られた A_{12} と A_{21} には一貫性がなく、何らかの整理式で表すのは困難であろう。一方、GC-W の ϵ_{12} と ϵ_{21} は式(5)に見られるように、幾何平均則からの偏倚を表すパラメータである。いずれの混合物についても基本的には初期値を(0, 0)とすればよく、多峰性の問題が回避でき得られた ϵ_{12} 、 ϵ_{21} の最適値に一貫性があるため、何らかの整理式でまとめることが可能となることが期待できる。このことから、 ϵ_{12} と ϵ_{21} は式(8)と式(9)で近似できたものと考えられる。なお、式(8)と式(9)における 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 は異性体の識別に有用と考えられている¹⁵⁾。

5. 活量係数と ϵ_{12} 、 ϵ_{21} の値

本研究 GC-W では式(5)に見られるように、異

種分子対エネルギーを幾何平均則で近似し、その偏倚を修正するために異種分子間相互作用パラメータ ϵ_{12} 、 ϵ_{21} を導入している。

幾何平均則が適用できるのは、分散力支配の無極性分子間についてであり(付録参照)、しかもイオン化ポテンシャルと分子サイズがほぼ等しい場合に限られる¹⁶⁾。したがって、極性分子などへ式(5)を適用する場合には、 ϵ_{12} 、 ϵ_{21} の導入が必要とされるが、それらの値を理論的に予測することは、現段階ではきわめて困難である。したがって、 ϵ_{12} と ϵ_{21} の値はデータ・フィッティングによって決定せざるをえないのが現状である。なお、通常 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}$ と考えられるが、GC-W では $\epsilon_{12}\neq\epsilon_{21}$ として取り扱っている。このように $\epsilon_{12}\neq\epsilon_{21}$ とすることで、Wilson パラメータ A_{12} と A_{21} を独立に変化させることができ、相関精度の向上に役立っているものと考えられる^{9, 17)}。

これらの異種分子間相互作用パラメータ ϵ_{12} 、 ϵ_{21} の値が式(2)および式(3)より得られる活量係数にどのように影響を与えているかをいくつかの混合物について調べてみたのが、Figs. 1-8 である。VLE データにフィッティングして求められた ϵ_{12} 、 ϵ_{21} を用いて計算した $\ln\gamma$ を(—)で、幾何平均則に相当する $\epsilon_{12}=0$ 、 $\epsilon_{21}=0$ とした場合の $\ln\gamma$ を(- - -)で図示している。ただし、 $\epsilon_{12}=0$ 、 $\epsilon_{21}=0$ で $\ln\gamma$ を算出する場合の温度は、 ϵ_{12} および ϵ_{21} をフィッティングで決定した際の温度とした。活量係数の大略の傾向を把握するためには、無限希釈活量係数 γ_i^∞ による考察が便利である(無限希釈活量係数とパラメータの関係は、後述の式(10)および式(11)を参照)。参考までに、各分子対エネルギーと Wilson パラメータおよび無限希釈活量係数の値が ϵ_{12} と ϵ_{21} の値でそれぞれどのように変化するかの詳細を、Fig. 1 のヘキサン(1)+ベンゼン(2)と Fig. 6 の水(1)+2-プロパノール(2)を例にとり、Table 1 および Table 2 に示す。異種分子間相互作用パラメータ ϵ_{12} 、 ϵ_{21} の値により分子対エネルギー λ_{12} と λ_{21} も変化するが、その割合はそれほど大きなものではない。しかしながら、この変化により $(\lambda_{12}-\lambda_{11})$ と $(\lambda_{21}-\lambda_{22})$ の符号が変わることもあり、その結果 Wilson パラメータ A_{12}^∞ および A_{21}^∞ の値が大きく変動していることがわかる。このことから、 $\ln\gamma_i^\infty$ の値も大きく変化し(Table 1)、符号が変わる(Table 2)こともある。

上述したように、幾何平均則(すなわち $\epsilon_{12}=0$ 、 $\epsilon_{21}=0$)を適用できるのは、ごく限られた無極性混合物(両成分のイオン化ポテンシャルおよび分子サイズが等しい)についてである。

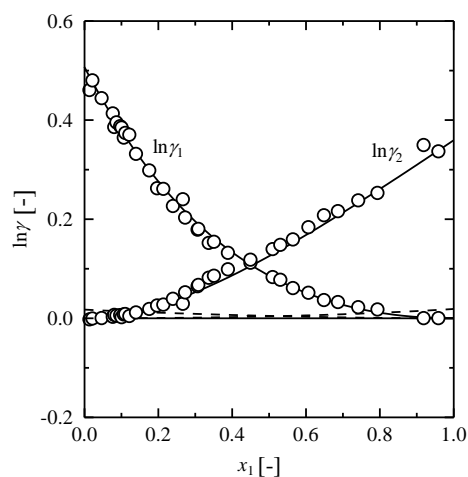


Fig.1 Activity coefficients for hexane(1) + benzene (2) at 101.3kPa.⁴⁾ Experimental: (○); $\epsilon_{12}=0.0800$, $\epsilon_{21}=-0.0302$: (—); $\epsilon_{12}=0$, $\epsilon_{21}=0$: (-----)

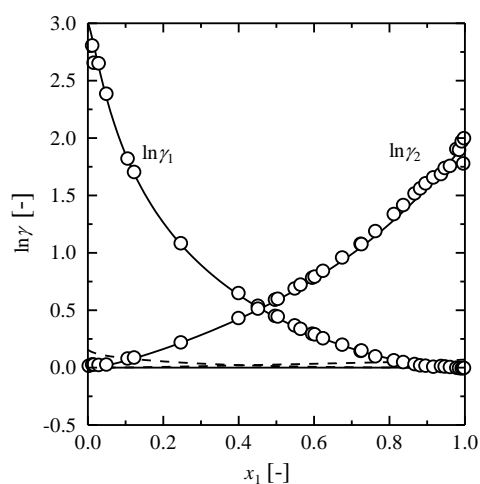


Fig.4 Activity coefficients for methanol(1) + carbon tetrachloride (2) at 101.3kPa.⁷⁾ Experimental: (○); $\epsilon_{12}=0.2039$, $\epsilon_{21}=0.1485$: (—); $\epsilon_{12}=0$, $\epsilon_{21}=0$: (-----)

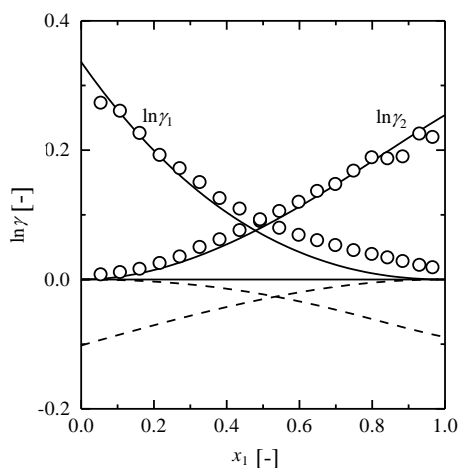


Fig.2 Activity coefficients for methyl *i*-butyl ketone(1) + 2-butanol (2) at 101.3kPa.³⁾ Experimental: (○); $\epsilon_{12}=0.0710$, $\epsilon_{21}=-0.0494$: (—); $\epsilon_{12}=0$, $\epsilon_{21}=0$: (-----)

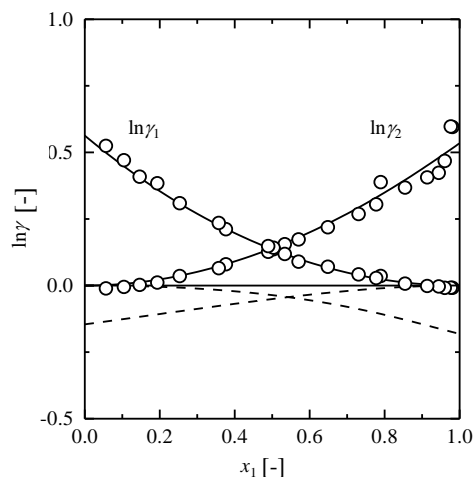


Fig.5 Activity coefficients for *i*-propyl acetate(1) + 2-propanol (2) at 101.3kPa.¹⁰⁾ Experimental: (○); $\epsilon_{12}=0.0854$, $\epsilon_{21}=-0.0467$: (—); $\epsilon_{12}=0$, $\epsilon_{21}=0$: (-----)

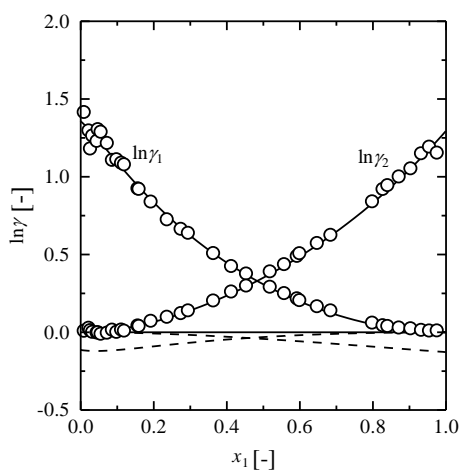


Fig.3 Activity coefficients for 2-propanol(1) + toluene (2) at 101.3kPa.⁸⁾ Experimental: (○); $\epsilon_{12}=0.0235$, $\epsilon_{21}=0.1047$: (—); $\epsilon_{12}=0$, $\epsilon_{21}=0$: (-----)

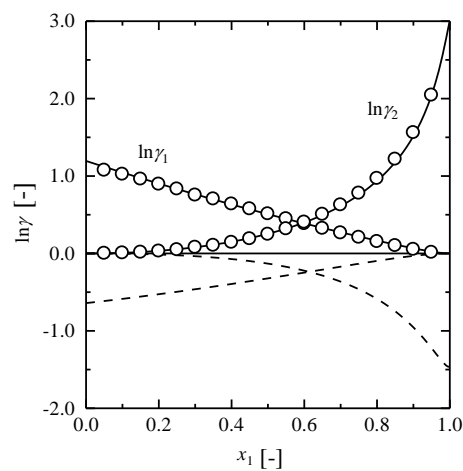


Fig.6 Activity coefficients for water(1) + 2-propanol (2) at 101.3kPa.³⁾ Experimental: (○); $\epsilon_{12}=0.1207$, $\epsilon_{21}=0.1169$: (—); $\epsilon_{12}=0$, $\epsilon_{21}=0$: (-----)

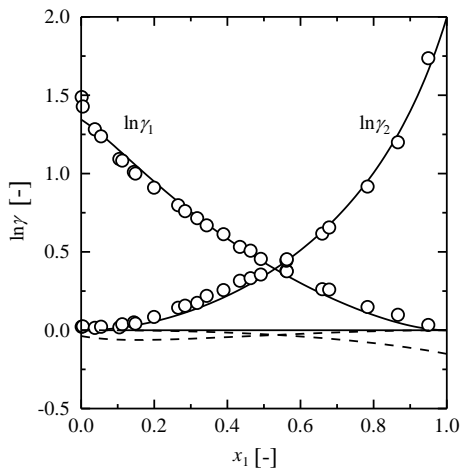


Fig.7 Activity coefficients for cyclohexane(1) + propionic acid(2) at 101.3kPa.¹¹⁾ Experimental: (○); $\epsilon_{12}= 0.1258$, $\epsilon_{21}= 0.0675$: (—); $\epsilon_{12}= 0$, $\epsilon_{21}= 0$: (-·-·-·)

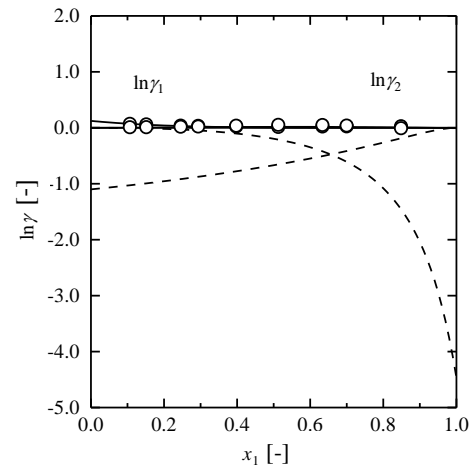


Fig.8 Activity coefficients for formic acid(1) + acetic acid (2) at 101.3kPa.¹¹⁾ Experimental: (○); $\epsilon_{12}= 0.3497$, $\epsilon_{21}= -0.3763$: (—); $\epsilon_{12}= 0$, $\epsilon_{21}= 0$: (-·-·-·)

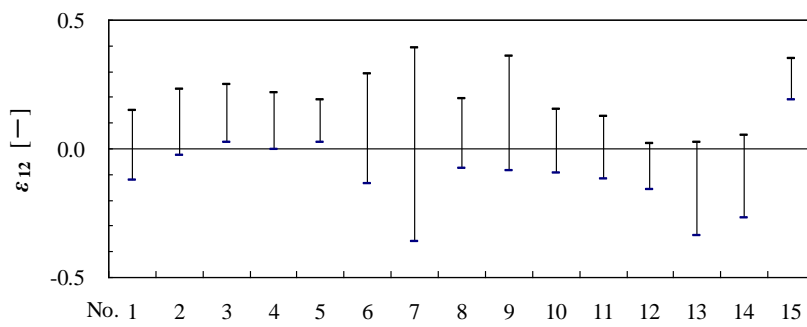


Fig. 9 Distributions of ϵ_{12} for various specified binary mixtures (see Table 3)

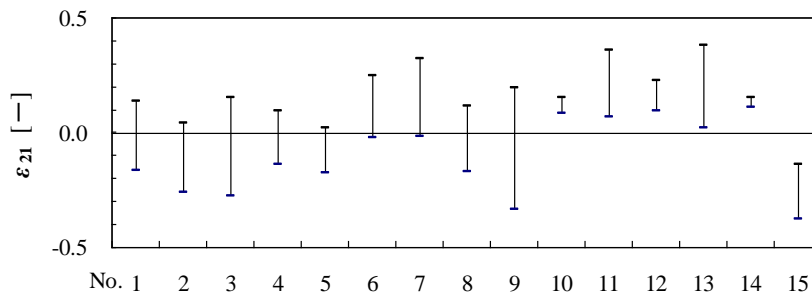


Fig. 10 Distributions of ϵ_{21} for various specified binary mixtures (see Table 3)

Table 1 Infinite dilution activity coefficients of hexane (1) + benzene (2) calculated for case (a) : $\varepsilon_{12}=0$, $\varepsilon_{21}=0$ and case (b): $\varepsilon_{12}=0.0800$, $\varepsilon_{21}=-0.0302$

γ_i^∞	case	λ_{11} [kJ·mol ⁻¹]	λ_{22} [kJ·mol ⁻¹]	λ_{12} [kJ·mol ⁻¹]	λ_{21} [kJ·mol ⁻¹]	$\lambda_{12}-\lambda_{11}$ [kJ·mol ⁻¹]	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$ [kJ·mol ⁻¹]	A_{12}^∞ [-]	A_{12}^∞ [-]	$\ln\gamma_i^\infty$
γ_1^∞ 80.090°C	(a)	-26.81	-30.09	-28.40	-28.40	-1.59	1.69	1.155	0.839	0.018
	(b)	-26.81	-30.09	-26.13	-29.26	0.68	0.83	0.533	1.123	0.507
γ_2^∞ 68.740°C	(a)	-27.26	-30.45	-28.81	-28.81	-1.55	1.64	1.164	0.833	0.019
	(b)	-27.26	-30.45	-26.51	-29.68	0.75	0.77	0.517	1.131	0.360

Table 2 Infinite dilution activity coefficients of water (1) + 2-propanol (2) calculated for case (a) : $\varepsilon_{12}=0$, $\varepsilon_{21}=0$ and case (b): $\varepsilon_{12}=0.1207$, $\varepsilon_{21}=0.1169$

γ_i^∞	case	λ_{11} [kJ·mol ⁻¹]	λ_{22} [kJ·mol ⁻¹]	λ_{12} [kJ·mol ⁻¹]	λ_{21} [kJ·mol ⁻¹]	$\lambda_{12}-\lambda_{11}$ [kJ·mol ⁻¹]	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$ [kJ·mol ⁻¹]	A_{12}^∞ [-]	A_{12}^∞ [-]	$\ln\gamma_i^\infty$
γ_1^∞ 82.244°C	(a)	-40.34	-39.86	-40.10	-40.10	0.24	-0.24	4.025	0.248	-0.641
	(b)	-40.34	-39.86	-35.26	-35.41	5.08	4.45	0.782	0.051	1.195
γ_2^∞ 100.001°C	(a)	-39.98	-39.05	-39.52	-39.52	0.46	-0.47	3.801	0.263	-1.464
	(b)	-39.98	-39.05	-34.75	-34.90	5.23	4.15	0.817	0.059	3.009

Table 3 Various specified binary mixtures and distributions of ε_{12} and ε_{21}

No.	Binary system (1) + (2)	No. of systems	ε_{12} [-]		ε_{21} [-]		Ref.
			max.	min.	max.	min.	
1	Hydrocarbon + Hydrocarbon	18	0.1486	-0.1223	0.1329	-0.1669	4
2	Ether + Paraffinic hydrocarbon	12	0.2302	-0.0254	0.0388	-0.2619	3
3	Ether + Alcohol	14	0.2494	0.0210	0.1509	-0.2801	6
4	Ketone + Hydrocarbon	9	0.2149	-0.0026	0.0907	-0.1399	3
5	Ketone + Alcohol	11	0.1901	0.0220	0.0178	-0.1757	3
6	Alcohol + Hydrocarbon	36	0.2880	-0.1378	0.2442	-0.0247	3,8
7	Alcohol + Aliphatic chloride	39	0.3912	-0.3640	0.3227	-0.0173	7
8	Ester + Hydrocarbon	8	0.1934	-0.0761	0.1122	-0.1735	10
9	Ester + Alcohol	31	0.3568	-0.0865	0.1944	-0.3362	10
10	Water + Alcohol	4	0.1492	-0.0959	0.1512	0.0841	3
11	Hydrocarbon + Carboxylic acid	14	0.1258	-0.1213	0.3596	0.0675	11
12	Ketone + Carboxylic acid	6	0.0194	-0.1625	0.2242	0.0936	11
13	Ester + Carboxylic acid	5	0.0246	-0.3402	0.3797	0.0183	11
14	Water + Carboxylic acid	3	0.0488	-0.2723	0.1530	0.1092	11
15	Carboxylic acid+ Carboxylic acid	3	0.3497	0.1892	-0.1393	-0.3763	11

したがって、図に見られるように $\epsilon_{12}=0$, $\epsilon_{21}=0$ として算出された活量係数は多くの系で $\ln\gamma_i < 0$ となり、実測値($\ln\gamma_i > 0$)より大きく偏倚している。一方 ϵ_{12} と ϵ_{21} を導入した場合の活量係数の計算値は、実測値を良好に表していることがわかる。これらの Figs. 1-8 には、無極性混合物 (Fig. 1) から極性の強いアルコールと水からなる混合物 (Fig. 6)、さらには気相で 2 分子会合するカルボン酸を含む系 (Figs. 7, 8) までの多種多様な混合物が示されているが、いずれの混合物に対しても、 ϵ_{12} , ϵ_{21} の導入が有用であることが認められる。このことから、本研究で提案する GC-W が種々の混合物の VLE 計算 (相関・推算) の有力な一手法となることが示される。

6. 相互作用パラメータ ϵ_{12} , ϵ_{21} の分布

本モデル GC-W での重要なパラメータ ϵ_{12} , ϵ_{21} は、これまでの一連の研究³⁻¹¹⁾により Table 3 に示すように無極性分子である炭化水素から極性の強い水や気相会合するカルボン酸を含む系まで多種多様な混合物について報告されている。それらの値が各混合系群毎にどのように分布しているかを分子間相互作用の観点から考察してみることは興味深い。ここでは、VLE にベスト・フィットされた ϵ_{12} , ϵ_{21} の値について検討してみた。すなわち、Table 3 の 15 の各種混合系について、 ϵ_{12} と ϵ_{21} の分布 (最大値 max. と最小値 min.) を図示したのが、Fig. 9 および Fig. 10 である。これらの図より、異種分子間相互作用パラメータは、15 系すべてについて $-0.4 < \epsilon_{12}, \epsilon_{21} < 0.4$ であること、多くの系について $-0.3 < \epsilon_{12}, \epsilon_{21} < 0.3$ の範囲にあることが示される。なお、無極性分子からなる炭化水素系 (No.1) について ϵ_{12} , $\epsilon_{21} < 0$ となる系があり、また、極性の強い水 + アルコール系 (No.10) でも ϵ_{12} , ϵ_{21} の値は炭化水素系とそれほどの差異は見られないなど、分散力理論 (付録参照) による考察は困難である。

7. 相互作用パラメータ ϵ_{12} , ϵ_{21} の符号

上述したように ϵ_{12} と ϵ_{21} は、異種分子間に作用する分子間力 (引力) の幾何平均則からの偏倚を修正するパラメータと考えられる。分散力支配の無極性分子 (付録参照) で、イオン化ポテンシャルと分子サイズがほぼ同じであれば、 $\epsilon_{12}=0$, $\epsilon_{21}=0$ となることが予想されるが、それ以外の場合は $\epsilon_{12} > 0$, $\epsilon_{21} > 0$ と

なることが示される¹⁶⁾。もし、このことが極性分子についても適用できるとすると、一般的には $\epsilon_{12} > 0$, $\epsilon_{21} > 0$ となる。ところで、異種分子間相互作用パラメータは、状態方程式の応用の際にも導入されている。また、他の溶液モデル (たとえば正則溶液モデル) でも異種分子間相互作用パラメータが必要とされるが、同一混合物であっても、状態方程式で用いられる (気相に適用) 相互作用パラメータとの値とは、必ずしも一致しないことが多い¹⁸⁾。このように分散力理論 (主に無極性分子対象) によれば、 $\epsilon_{12} > 0$, $\epsilon_{21} > 0$ となることが予想されるが、極性分子など複雑な分子を対象とした場合には異種分子間相互作用パラメータが負の値となることもめずらしくない¹⁸⁾。さらに上述したように、本研究の GC-W では $\epsilon_{12} \neq \epsilon_{21}$ として取り扱っているため (通常は $\epsilon_{12} = \epsilon_{21}$ と考える)、考察を困難としている。現時点では VLE データにフィッティングされた ϵ_{12} と ϵ_{21} の値からその符号を含めて考察するのが限度であろう。

一例として、Figs. 1-8 の 8 種の混合系についてみると、いずれの系も $\epsilon_{12} > 0$ であり、 $\epsilon_{21} < 0$ となるのは 4 系である。また、 $\epsilon_{12} < 0$ となる系の特徴を見出すことは困難のようである。これまでに検討してきた混合系すべてについての ϵ_{12} と ϵ_{21} は、それぞれ Fig. 9 および Fig. 10 に示すとおりである。

8. 無限希釈活量係数と ϵ_{12} , ϵ_{21} の関係

無限希釈活量係数 $\ln\gamma_1^\infty(x_1=0, x_2=1, t=t_{b2})$ および $\ln\gamma_2^\infty(x_1=1, x_2=0, t=t_{b1})$ と異種分子間相互作用パラメータ ϵ_{12} , ϵ_{21} との関係を考察する。式(2)および式(3)を無限希釈状態に適用して整理すると、次式が得られる。

$$A_{21}^\infty + \ln A_{12}^\infty = 1 - \ln \gamma_1^\infty; \quad x_1=0, x_2=1, t=t_{b2} \quad (10)$$

$$A_{12}^\infty + \ln A_{21}^\infty = 1 - \ln \gamma_2^\infty; \quad x_1=1, x_2=0, t=t_{b1} \quad (11)$$

無限希釈活量係数の実測値は、VLE データから得られる活量係数を $x_1=0$ あるいは $x_2=0$ に外挿して求めることができる。あるいは無限希釈活量係数を対象としたガス・ストリッピング法などにより、直接測定される^{19,20)}。

実測値として得られる $\gamma_1^\infty(t_{b2})$ および $\gamma_2^\infty(t_{b1})$ を式(10)と式(11)に代入することで、式(4)および式(5)より求まる GC-W の異種分子

間相互作用パラメータ ε_{12} と ε_{21} を算出することができる。ただし、GC-W では ν と δ を温度の関数として与えているので A_{ij} も温度の関数となる。したがって、 A_{12}^∞ および A_{21}^∞ はそれぞれ式(10)と式(11)で等しくないことに注意する。たとえば、 $A_{12}^\infty(t_{b2}) \neq A_{12}^\infty(t_{b1})$ となるからである。しかしながら、未知数は式(5)に含まれる ε_{12} および ε_{21} の 2 個であり、非線形となり解析解は得られないが、式(10)と式(11)を連立させることで、 γ_1^∞ と γ_2^∞ の実測値を用いて、 ε_{12} と ε_{21} を求めることができる。

実測より求められた無限希釈活量係数 γ_1^∞ および γ_2^∞ は、むろん混合物の種類には依存するが、それぞれの値は互いに独立である。したがって、それらの実測値を用いて式(10)および(11)から算出される ε_{12} と ε_{21} も互いに独立と考えられる。このことから、一般に $\varepsilon_{12} \neq \varepsilon_{21}$ であることが示されよう。分子対の相互作用パラメータとしては $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$ と考えるのが自然であるが、GC-W の ε_{12} および ε_{21} は分子間相互作用を反映したパラメータではあるものの、VLE フィッティングのためのモデル・パラメータと位置付けるのがよさそうである。

9. おわりに

本研究で提案する VLE 計算 (相関・推算) 法である GC-W の異種分子間相互作用パラメータ ε_{12} , ε_{21} について種々検討し、考察を加えた結果は、次のようになる。

- (1) 異種分子間相互作用パラメータ ε_{12} , ε_{21} の導入はきわめて有用であり、無極性から極性混合物まで、多種多様な混合物の VLE 計算 (相関・推算) を可能とする。
- (2) 無極性分子に対する分散力理論からは、一般に $0 \leq \varepsilon_{12}$, $\varepsilon_{21} < 1$ となることが示唆される (式 (A2) 参照)。しかしながら、種々の混合物に適用した結果、 ε_{12} , ε_{21} の値はこの範囲内であることが多いが、負の値となる場合もある。他のモデルでも、極性混合物については、幾何平均からの偏倚を修正する異種分子間相互作用パラメータの値が負となる場合があることが報告されている¹⁸⁾。
- (3) ここで検討した種々の混合系すべてについて、 $-0.4 < \varepsilon_{12}$, $\varepsilon_{21} < 0.4$ であり、多くの混合系で $-0.3 < \varepsilon_{12}$, $\varepsilon_{21} < 0.3$ であることが示される。また分散力理論 (付録参照) による ε_{12} , ε_{21} の定量的考察は、困難のようである。

(4) 分子対相互作用に関するパラメータであるので、一般に $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$ と考えられる (式 (A2) 参照)。一方、本モデル GC-W は Wilson 式に立脚しているので、Wilson 式同等の VLE 計算精度を保持するためには、 ε_{12} と ε_{21} の値は互いに独立であること ($\varepsilon_{12} \neq \varepsilon_{21}$) が必要条件となる。したがって、 ε_{12} と ε_{21} は分子間相互作用を反映したパラメータではあるが、VLE データ・フィッティングのためのモデル・パラメータとして位置付けられるものと考ええる。

(5) VLE 推算には ε_{12} と ε_{21} の予測が不可欠であり、式(8)および式(9)の係数値 ($a_{ij} \sim e_{ij}$) をプロセス設計で必要とされる種々の混合物について蓄積する必要がある。

使用記号

I	= ionization potential	[J·mol ⁻¹]
p	= total pressure	[Pa]
p°	= vapor pressure of pure component	[Pa]
R	= gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
t	= temperature	[°C]
T	= absolute temperature	[K]
ν	= liquid molar volume	[cm ³ ·mol ⁻¹]
x	= mole fraction of liquid phase	[-]
y	= mole fraction of vapor phase	[-]
γ	= liquid phase activity coefficient	[-]
δ	= solubility parameter	[(J·cm ⁻³) ^{0.5}]
ε	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
λ	= interaction energy due to attractive force	[J·mol ⁻¹]
A	= Wilson parameter	[-]
σ	= collision diameter	[m]

Subscript

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

参考文献

- 1) 小渕茂寿, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “気液平衡の相関と推算,” 山口大学工学部研究報告, Vol. 63, pp. 7-15, 2012
- 2) 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
- 3) 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

- 4) 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
- 5) 小渕茂寿, 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
- 6) 小渕茂寿, 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
- 7) 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
- 8) 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
- 9) 小渕茂寿, 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
- 10) 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
- 11) 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
- 12) 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
- 13) D. W. Marquardt, "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters," J. Soc. Indust. Appl. Math., 11, 431-441(1963)
- 14) 化学工学会編, 化学工学便覧(改訂六版), pp. 68-71, 丸善, 東京, 1999
- 15) 米澤節子, 小渕茂寿, 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
- 16) 斎藤正三郎, 統計熱力学による平衡物性推算の基礎(4章), 培風館, 東京, 1976
- 17) 小渕茂寿, 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
- 18) J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz and R. L. Scott, Regular and Related Solutions, Chapters 4 and 7, Van Nostrand Reinhold Co., New York, U. S. A., 1970
- 19) 野田和宏, 岩井芳夫, 田中伸秋, 田嶋裕子, 荒井康彦, "ガス・ストリップング法による無限希釈活量係数の測定," 九大工学集報, Vol. 56, pp. 847-853, 1983
- 20) 福地賢治, 三吉克己, 荒井康彦, "ヘキサンおよびテトラデカン中のアルコール類の無限希釈活量係数の測定ならびに相関," 化学工学論文集, Vol. 22, pp. 372-377, 1996

付録 分散力理論

無極性分子(分散力支配)に London の分散力理論を適用すると、異種分子間の Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルの引力パラメータを求めることができる¹⁶⁾。この引力パラメータが、本研究の分子対エネルギー(引力)に相当するとすれば、次式(A1)が導かれる。ただし、LJ ポテンシャルの引力パラメータは通常正の値で与えるのに対し、本研究の分子対エネルギーは引力であるため、負の値で与えていることに留意する(参考文献¹⁶⁾の式(4.92)の右辺に負号-を付ける)。

$$\lambda_{12} = -\frac{2(I_1 I_2)^{0.5}}{I_1 + I_2} \left[\frac{2^6 \sigma_1^3 \sigma_2^3}{(\sigma_1 + \sigma_2)^6} (\lambda_{11} \lambda_{22})^{0.5} \right] \quad (\text{A1})$$

ここで、 I はイオン化ポテンシャルであり、 σ は LJ ポテンシャルの衝突直径である。式(5)と式(A1)を比較すると、次の関係が得られる。

$$\varepsilon_{12} = 1 - \frac{2(I_1 I_2)^{0.5}}{I_1 + I_2} \left[\frac{2^6 \sigma_1^3 \sigma_2^3}{(\sigma_1 + \sigma_2)^6} \right] \quad (\text{A2})$$

なお、イオン化ポテンシャル I は分子種であり、あまり差異はない $I_1 \cong I_2$ が、衝突直径 σ は分子サイズに比例する ($\sigma \propto$ 分子サイズ)。また式 (A2) からは、 $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$ が示唆される。

式 (A2) より、 ε_{ij} について考察する。数学的に幾何平均 \leq 算術平均なので、式 (A2) の右辺の I の項および σ の項いずれも 1 以下の正の数値 ($I_1 = I_2$ および $\sigma_1 = \sigma_2$ の場合、 I の項および σ の項いずれも 1 である) となる。したがって、このことから GC-W の ε_{ij} については、次の関係が得られる。

$$0 \leq \varepsilon_{12}, \varepsilon_{21} < 1 \quad (\text{A3})$$

すなわち、式 (5) の異種分子間相互作用パラメ

ータ ε_{ij} は、1 より小さな正の数値となることが示される。なお、 $I_1 = I_2$ として、分子サイズ比が大きくなるにつれて、 ε_{ij} の値は大きくなる。ただし、このことは分散力支配の無極性分子について成り立つが、極性分子へそのまま適用することには無理がある。たとえば、極性分子を含む系では、異種分子間相互作用パラメータが負の値となる場合もある¹⁸⁾。実際に、本研究の GC-W の ε_{12} , ε_{21} についてみると、多くの混合物で式 (A3) に示されるように $0 < \varepsilon_{12}$, $\varepsilon_{21} < 1$ であるが、負の値となる場合もある。

(平成24年11月 7日受理)