

2 成分系混合物の液液平衡に関する熱力学

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)

荒井康彦 (九州大学名誉教授)

Thermodynamics of Liquid-Liquid Equilibria for Binary Mixtures

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)

Yasuhiko ARAI (Professor Emeritus of Kyushu University)

Thermodynamic fundamentals of liquid-liquid phase equilibria for binary mixtures have been described in detail. The relationship between free energy of mixing and composition is presented. Further, the relationship between activity and composition is also discussed. In this study, the heptane + methanol and the octane + methanol binary systems have been examined for example to understand the relationships between compositions at liquid-liquid equilibria and free energy of mixing or activity of the binary mixtures.

Key Words: liquid-liquid equilibrium, thermodynamic fundamental, binary system, free energy of mixing, activity, heptane, octane, methanol

1. はじめに

前報¹⁾では、本研究で開発・提案した GC-MW (Group-Contribution method based Modified Wilson equation)を用いて 3 成分系液液平衡(LLE=Liquid-Liquid Equilibria)を推算する際に適用された計算手法 (アルゴリズム) について解説した。すなわち、ヘプタン+メタノール+ベンゼン 3 成分系を例にとり、 K 値法およびフラッシュ計算法による計算手順の詳細と計算結果を示し、考察を加えた。ここでは、LLE の熱力学的基礎事項についてヘプタン+メタノールおよびオクタン+メタノール 2 成分系 LLE を例として、混合 Gibbs エネルギーと組成の関係および活量と組成の関係について解説する。このことより、LLE の熱力学的条件について理解を深め、GC-MW による LLE 推算における課題について把握する。

2. 熱力学的考察

2 成分系混合物の LLE (相互溶解度) について、混合 Gibbs エネルギーおよび活量の観点から考察する。

2.1 混合 Gibbs エネルギーと組成

大気圧下、常温 (25°C) でのエタノール+水混合物 (溶液) は均一系であり、どの組成においても 2 液相に分離することはない。一方、本研究で対象にしているアルカン+メタノール系では、ヘプタン+メタノールを例にしてみると大気圧下、25°Cでは 2 液相に分離し、アルカンリッチの上相 (II) とメタノールリッチの下相 (I) となる。また、温度を上昇させると相溶性が増加し、いずれ均一相となる。UCST(Upper Critical Solution Temperature)が存在する。ヘプタン+メタノール系の UCST は、55°C付近である。この液相分離について、熱力学的に考察すると次のようになる。

理想溶液あるいは相互作用の弱い溶液のモル混合 Gibbs エネルギー ΔG_m^M と組成の関係は、下に凸のカーブで表される。一方、相分離を生ずるような相互作用の強い無極性分子+極性分子の混合物の ΔG_m^M と組成のカーブは複雑な形を示し、少なくとも 2 点の変曲点を有し、次式で表される²⁾。

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m^M}{\partial x^2} \right)_{T,p} = 0 \quad (1)$$

ここで ΔG_m^M は次式で与えられる³⁾。

$$\Delta G_m^M = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (2)$$

なお γ は液相活量係数であり、組成 (x : モル分率) の関数となる。また、2液相分離点は、この ΔG_m^M カーブ上で共通接線が引ける2点の組成として求められる(後出の付録およびFig.2参照)²⁾。

上述した UCST や LCST(Lower Critical Solution Temperature)が存在するが、これらの臨界溶解温度は、次式で表現される^{2,4)}。

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m^M}{\partial x^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^3 \Delta G_m^M}{\partial x^3}\right)_{T,p} = 0 \quad (3)$$

ただし、式(1)および式(3)の分子の微分量 dx における x については、2成分系では $dx_1 = -dx_2$ の関係があるので、 dx_1 および dx_2 いずれにも適用される。

2.2 活量と組成

式(2)を臨界溶解温度の条件式(3)に代入し、Gibbs-Duhem の関係式を適用すると次式が得られる²⁾。

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 \ln a_1}{\partial x^2}\right)_{T,p} = 0 \quad (4)$$

ここで、 a_i は成分 i の活量で $a_i = \gamma_i x_i$ として定義される^{2,3)}。式(4)より臨界溶解温度と組成を求めることができる²⁾。

3. ヘプタン(1)+メタノール(2)系 LLE

前報¹⁾で本研究の提案する GC-MW を解説したが、純物質の物性値を用いて、前報¹⁾の式(3)より活量係数 γ_i を求めることができる。前報¹⁾の Table 1 の係数値を適用すれば、アルカン(1)+メタノール(2)系の γ_i を推算できるので、ヘプタン(1)+メタノール(2)系を例にとり、熱力学的考察を加える。まず GC-MW により推算した LLE (相互溶解度) を Fig. 1 に示すが⁵⁾、実測データ⁶⁾との一致は良好である。なお、用いた計算手法は、前報¹⁾で述べた K 値法 ($K_i = x_i^{\text{II}}/x_i^{\text{I}}$; I=メタノールリッチ相、II=アルカンリッチ相)である。

図(Fig. 1)にみられるように、25°Cでは2液相に分離し、上相(II)のヘプタンと下相(I)のヘプタンの組成には大きな差異がある。実測データで最も高い温度は50°Cであり、この温度でも2液相に分離している。ただし、両相のヘプタン組成は、しだいに近づいていることがわかる。UCSTは55°C付近であり、60°Cでは均一相になることが予想される。そこで、ヘプタン(1)+メタノール(2)系の ΔG_m^M を本研究の GC-MW より算出し、25°C、50°Cおよび60°Cについて図示したのが、Fig. 2である。

図(Fig. 2)において、2液相に分離している25°Cの

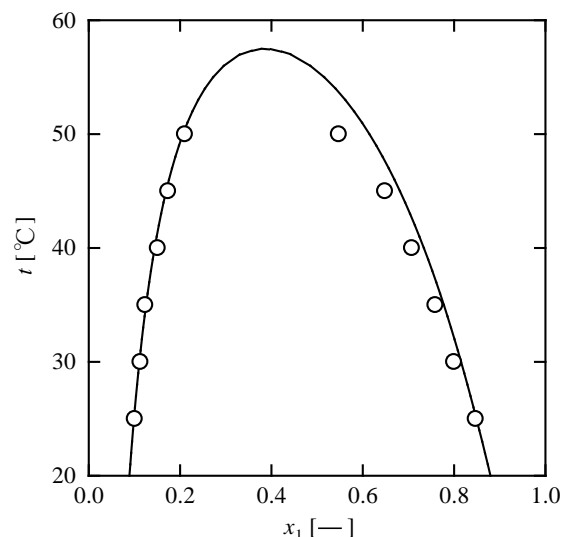


Fig. 1 LLE(mutual solubilities) of heptane (1) + methanol (2): Experimental (O); Calculation (—)

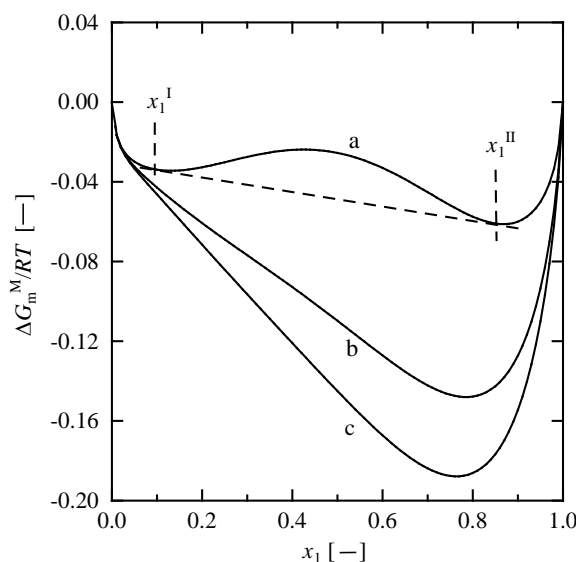


Fig. 2 Gibbs energies of mixing for heptane (1) + methanol (2) from GC-MW: (a) two liquid phase (25°C); (b) two liquid phase (50°C); (c) single liquid phase (60°C); $x_1^{\text{I}} = 0.0990$ and $x_1^{\text{II}} = 0.8489$

$\Delta G_m^M - x_1$ 曲線は図中(a)にみられるように2つの極小を示す。

両相の平衡組成は(a)の曲線上で共通接線の引ける2点として求めることができ、それぞれ x_1^{I} および x_1^{II} となる。これらの組成が GC-MW により算出される相互溶解度である。また図中(b)50°Cでも読み取りにくいだが、同様に共通接線を引ける2点(平衡組成)が存在するが、(c)60°Cでは共通接線を引くことができない(均一相であることを意味している)。

次に GC-MW で求めたヘプタン(1)+メタノール(2)系の活量 $a_i (= \gamma_i x_i)$ と組成 x_1 の関係を図示すると、Fig. 3 のようになる。

図(Fig. 3)中の(a)25°Cでの、 a_1-x_1 曲線は2つの極値(極大と極小)を示す。Fig. 2 で求められた平衡組成 x_1^I および x_1^{II} における活量を調べると、 $a_1^I = a_1^{II}$ となることが確かめられる。すなわち、前報¹⁾の式(1)すなわち両相における各成分の活量が等しいとする液液平衡条件を満たしている。なお、図は略すが、成分2(メタノール)の活量 a_2-x_2 のグラフも同様に描くことができ、平衡条件 $a_2^I = a_2^{II}$ とを満たしている。グラフからは読み取りにくい、(b)50°Cについても同様なことが示されるが、(c)60°Cでは等しい活量を与える x_1^I と x_1^{II} は存在しない(均一相)。

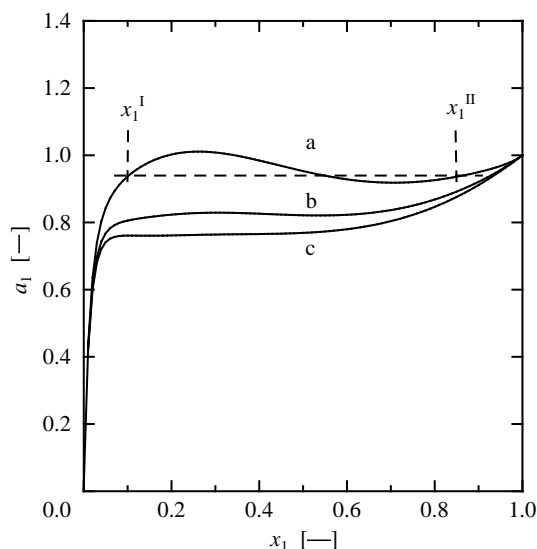


Fig. 3 Activity of component 1 for heptane (1) + methanol(2) from GC-MW: (a) two liquid phase (25°C); (b) two liquid phase (50°C); (c) single liquid phase (60°C); $x_1^I = 0.0990$ and $x_1^{II} = 0.8489$

4. オクタン(1)+メタノール(2)系 LLE

オクタン(1)+メタノール(2)系 LLE (相互溶解度) を GC-MW で推算した結果を Fig. 4 に示す。ヘプタン(1)+メタノール(2)系と同様に、前報¹⁾の Table 1 の係数値を用いて計算した。

図 (Fig. 4) にみられるように、相互溶解度データがほぼ良好に表現されているが、高温域 (60°C 付近以上) での LLE 共存曲線の形が不自然である。この系も UCST を示すので、一般には Fig. 1 のような形を示すべきであるが、カーブが閉じた形をしていない。これは、GC-MW では異種分子間相互作用パラメータを温度の 1 次式で近似しているが (前報¹⁾の式(12)~式(14)参照)、この 1 次式で求められるパラメータ値が高温域 (60°C 付近以上) では不十分となるためと考えられる。異種分子間相互作用パラメータを温度の 1 次式で与えることの理論的根拠はなく経験式であるため、データの存在する範囲外へ適用するには無理が生ずることがあるので、外挿しての適用には注意が必要である。

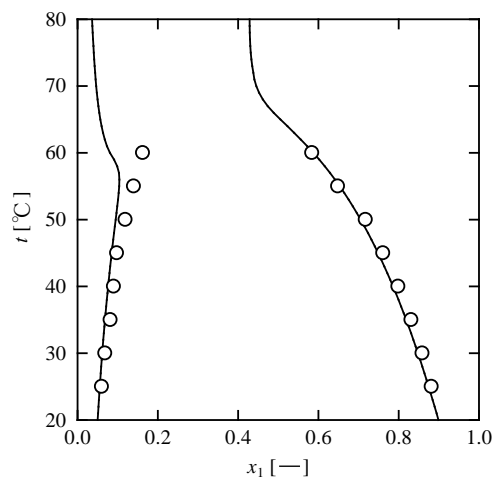


Fig. 4 LLE(mutual solubilities) of octane (1) + methanol (2): Experimental (O); Calculation (—)

オクタン(1)+メタノール(2)系混合物の $\Delta G_m^M - x_1$ および $a_1 - x_1$ の関係を、それぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示す。これらの Fig. 5 および Fig. 6 の解釈はヘプタン(1)+メタノール(2)系で述べた Fig. 2 および Fig. 3 と同様である。ただし、オクタン(1)+メタノール(2)系では高温域(c)70°Cでも $\Delta G_m^M / RT - x_1$ のカーブ上に共通接線を引くことができる (Fig. 5 ではカーブが平坦でわかりにくい)。つまり計算上は液液平衡となっている (実際は均一相である)。

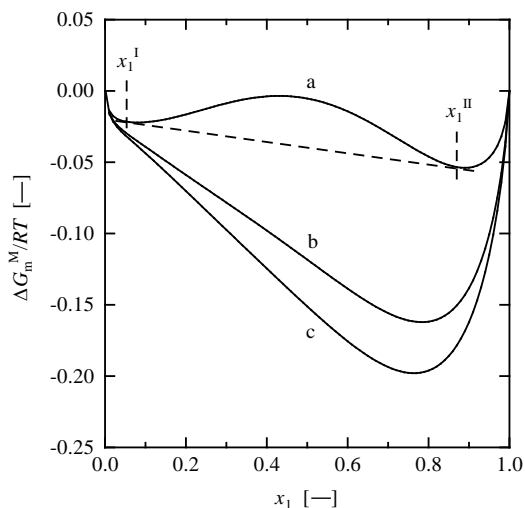


Fig. 5 Gibbs energies of mixing for octane (1) + methanol (2) from GC-MW: (a) two liquid phase (25°C); (b) two liquid phase (60°C); (c) two liquid phase (70°C); $x_1^I = 0.0554$ and $x_1^{II} = 0.8746$

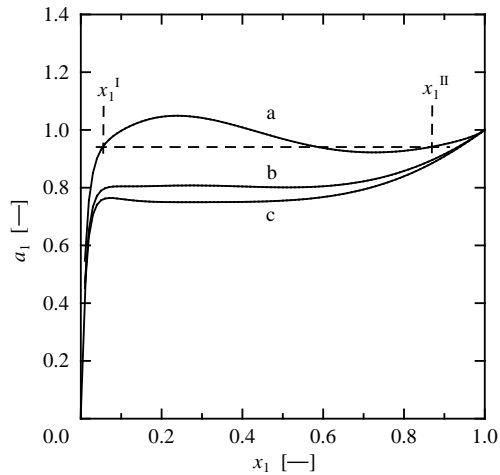


Fig. 6 Activity of component 1 for octane (1) + methanol (2) from GC-MW: (a) two liquid phase (25°C); (b) two liquid phase (60°C); (c) two liquid phase (70°C); $x_1^I = 0.0554$ and $x_1^{II} = 0.8746$

5. おわりに

2 成分系混合物の液液相分離に関する熱力学的条件について、混合 Gibbs エネルギーおよび活量の観点から解説した。ヘプタン(1)+メタノール(2)系およびオクタン(1)+メタノール(2)系を例にとり、その適用を試みた。本研究で提案する GC-MW によれば、これら両系の LLE (相互溶解度) は良好に相関でき、2 液相分離についての熱力学的解釈も示された。ただし、GC-MW により推算されたオクタン(1)+メタノール(2)系の LLE は、実測データの存在する温度域ではほぼ良好な結果であるが、UCST が示されない。これは、GC-MW で用いる異種分子間相互作用パラメータの予測式が温度の 1 次式近似であることによる。1 次式近似で十分であることの理論的根拠はなく、経験式であるためであり、GC-MW を温度を外挿して適用すると不都合な結果となることがあることに留意する。

使用記号

a	= activity	[-]
ΔG_m^M	= molar Gibbs energy of mixing	[J·mol ⁻¹]
t	= temperature	[°C]
x	= liquid-phase mole fraction	[-]
γ	= liquid-phase activity coefficient	[-]

Subscripts

i	= component i
1, 2	= components 1, 2

Superscripts

I	= methanol-rich lower phase
II	= alkane-rich upper phase

参考文献

- 1) 小淵茂寿, 米澤節子, 荒井康彦, “純物質の物性値を用いた改良 Wilson 式によるアルカン+メタノール+芳香族炭化水素系液液平衡の推算,” 山口大学工学部研究報告, Vol. 66, pp. 1-7, 2015

- 2) Hildebrand, J. H., J. M. Prausnitz and R. L. Scott; *Regular and Related Solutions*, Capt. 2, Van Nostrand Reinhold Co., New York, U. S. A., 1970
- 3) 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(3 章), 朝倉書店, 東京, 1991
- 4) 岩井芳夫, 荒井康彦, “高分子溶液の相平衡と相転移,” 化学工学, 60, 102-105, 1996
- 5) S. Kobuchi, T. Kamiryo, S. Yonezawa, Y. Arai, Prediction of Liquid - Liquid Equilibria for Alkane + Methanol + Aromatic Hydrocarbon Ternary Systems by Using Modified Wilson Equation with Parameters Estimated from Pure-Component Properties, Proc. of 7th MTMS, PPI, Aug. 4-7, Fukuoka, 2015
- 6) 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
- 7) 小島和夫, “化学技術者のための熱力学(改訂版),” pp.147-148, 培風館, 東京, 1996

付録 共通接線

2 成分系混合物について考え、1 モルあたりの熱力学量 M_m (モル体積やモル内部エネルギーあるいはモル Gibbs エネルギーなど) と組成 x_1 の関係を図示すると、Fig. A1 のようになる⁷⁾。

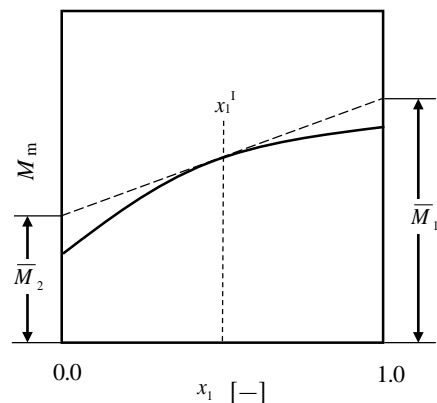


Fig. A1 Partial molar quantities from $M_m - x_1$ relation

ここで、 $M_m - x_1$ カurve 上の x_1^I の点で接線を引くと、その接線と $x_1 = 0$ および $x_1 = 1$ の軸との交点が Fig. A1 にみられるように、部分モル量 \bar{M}_1 および \bar{M}_2 (partial molar quantity) を与える⁷⁾。いま熱力学量 M として Gibbs エネルギー G を考えると、それぞれ部分モル Gibbs エネルギー \bar{G}_1 および \bar{G}_2 となる。

一方、本文 Fig. 2 および Fig. 5 では、縦軸に $\Delta G_m^M / RT$ がとられている。ここで ΔG_m^M はモル混合 Gibbs エネルギーであり、次式で定義される³⁾。

$$\Delta G_m^M = G_m - (x_1 G_{m,1}^\circ + x_2 G_{m,2}^\circ) \quad (\text{A1})$$

ここで、 G_m° は純成分のモル Gibbs エネルギーである。したがって、縦軸に ΔG_m^M を取ると、組成 $x_1=1$ にて接線より得られるのは $\bar{G}_1 - G_{m,1}^\circ$ となる。同様に、 $x_1=0$ では $\bar{G}_2 - G_{m,2}^\circ$ が得られる。このことは Hildebrand らの著書²⁾の p.14 の Figure 2.1 において、モル体積 v をモル Gibbs エネルギー G_m で置き換えると容易に得られる。

以上のことから、たとえば、一例として本文 Fig. 2 の $a(25^\circ\text{C})$ のカーブを取り上げると (Fig. A1 と合わせるため RT は除いた)、Fig. A2 となる (グラフは模式的に描いた)。この図 (Fig. A2) に示されるように、 x_1^I における接線と $x_1=1$ の軸との交点からは $\bar{G}_1 - G_{m,1}^\circ$ が得られる。なお、Fig. A2 の場合は $\Delta G_m^M - x_1$ カーブが 2 つの極小を示し、 x_1^I と x_1^{II} の両組成で共通接線を引くことができる。接線は共通 (同じ) であるため、 x_1^I と x_1^{II} について得られる部分モル量は等しい (同一) ことになる。すなわち、次式を得る。

$$\left(\bar{G}_1 - G_{m,1}^\circ\right)_{x_1^I} = \left(\bar{G}_1 - G_{m,1}^\circ\right)_{x_1^{II}} \quad (\text{A2})$$

さらに部分モル Gibbs エネルギーは化学ポテンシャルと定義されるので³⁾、次の関係がある。

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} = \bar{G}_1 \quad (\text{A3})$$

$$\mu_1^\circ = \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} = \left\{ \frac{\partial (n_1 G_{m,1}^\circ + n_2 G_{m,2}^\circ)}{\partial n_1} \right\} = G_{m,1}^\circ \quad (\text{A4})$$

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a_1 = \mu_1^\circ + RT \ln(\gamma_1 x_1) \quad (\text{A5})$$

ここで、液相活量係数 γ は純物質基準系 (対称基準系) である。以上の式(A2)–式(A5)より、次の関係式が得られる。

$$\left(\mu_1 - \mu_1^\circ\right)_{x_1^I} = \left(\mu_1 - \mu_1^\circ\right)_{x_1^{II}} \quad (\text{A6})$$

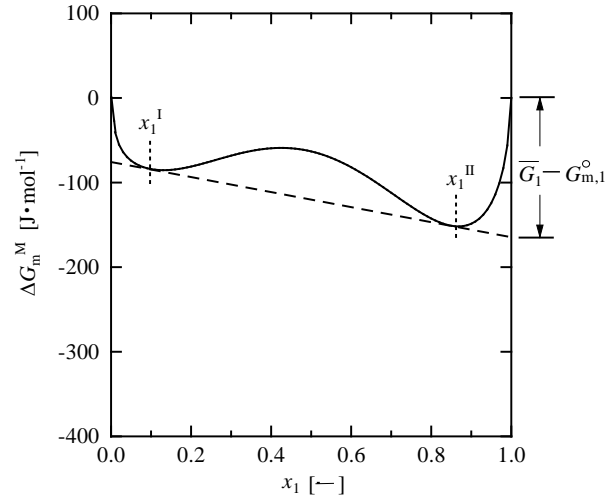


Fig. A2 Partial molar quantities from $\Delta G_m^M - x_1$ relation

相平衡の熱力学的条件は化学ポテンシャルが等しい ($\mu_1^I = \mu_1^{II}$) ことなので³⁾、式(A6)より、等しい化学ポテンシャルを与える x_1^I と x_1^{II} で両相 (I と II) は平衡 (LLE) 状態にあることが証明される。さらに、式(A5)を式(A6)に代入することで、次式となる。

$$(RT \ln a_1)_{x_1^I} = (RT \ln a_1)_{x_1^{II}} \quad (\text{A7})$$

すなわち、組成 x_1^I と x_1^{II} における成分 1 の活量は等しいことが示される (前報¹⁾ の式(1)つまり LLE の熱力学的条件である)。Fig. A2 では省略しているが、成分 2 についても同様の結果が導出される。

$$\left(\mu_2 - \mu_2^\circ\right)_{x_1^I} = \left(\mu_2 - \mu_2^\circ\right)_{x_1^{II}} \quad (\text{A8})$$

$$(RT \ln a_2)_{x_1^I} = (RT \ln a_2)_{x_1^{II}} \quad (\text{A9})$$

(平成27年10月5日受理)