

# 改良 Wilson 式による無限希釈活量係の推算

小渕茂寿 (創成科学研究科工学系学域循環環境工学専攻)

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)

福地賢治 (宇部工業高等専門学校物質工学科)

## Prediction of Infinite Dilution Activity Coefficients by Modified Wilson Equation

Shigetoshi KOBUCHI (Sustainable Environmental Engineering Section, Department of Engineering,  
Graduate School of Sciences and Technology for Innovation)

Setsuko YONEZAWA (Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University)

Yasuhiko ARAI (Professor Emeritus of Kyushu University)

Kenji FUKUCHI (Professor Emeritus of Ube National College of Technology)

**Abstract:** Prediction of activity coefficients at infinite dilution  $\gamma_1^\infty$  has been attempted based on a modified Wilson equation (GC-MW) proposed in this study from knowledges of molecular structures and pure-component physical properties. Alkane (1) in alkanol or alkanediol (2) solvent and alkanol (1) in alkane (2) solvent have been studied and it is noted that prediction performances of GC-MW for these solutes are fairly good and better than those of UNIFAC (Dortmund).

**Key Words:** Infinite Dilution Activity Coefficient, Modified Wilson Equation, Alkane, Alkanol, Alkanediol

### 1. はじめに

活量係数は、溶液の非理想性を定量的に表現する重要な熱力学的物性値である。とりわけ無限希釈活量係数（濃度 0 における活量係数）は、希薄領域における溶質・溶媒の揮発性を知るために、直接役立つ。また活量係数式のパラメータを決定し、バルク組成域の活量係数を算出することにも活用できる。さらに、共沸蒸留、抽出蒸留や溶媒抽出における溶媒選定の指針を得るための有用な知見となる。そのため、エブリオメータ法、ガス・ストリッピング法やクロマト法などの無限希釈活量係数測定法が開発され<sup>1)</sup>、データの蓄積がなされている。一方、無限希釈活量係数の相関法としては古くは Pierotti ら<sup>2)</sup>や Weiner ら<sup>3)</sup>の手法があり、近年では UNIFAC<sup>4,5)</sup>や ASOG<sup>6)</sup>などのグループ寄与法を用いた推算が試みられている。本研究では前報<sup>7)</sup>にて改良 Wilson 式のパラメータを分子構造の知見と純物質物性のみから予測する手法（GC-MW: Group-

Contribution method based Modified Wilson equation) を提案し、液液平衡の推算へ応用したところ、UNIFAC と同等あるいはやや良好な推算結果が得られることを報告した。ここでは GC-MW をアルカンとアルカノールからなる 2 成分系混合物の無限希釈活量係数の推算へ適用することを試み、推算結果を UNIFAC と比べることで評価した。

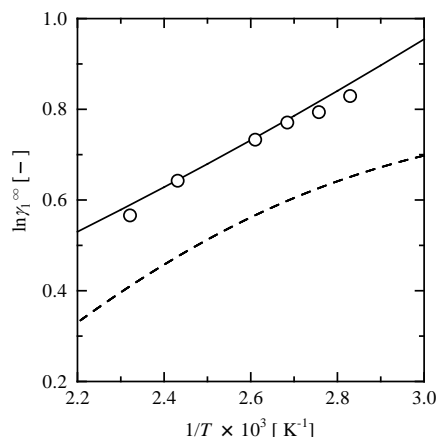
### 2. 無限希釈活量係数

#### 2.1 温度依存性

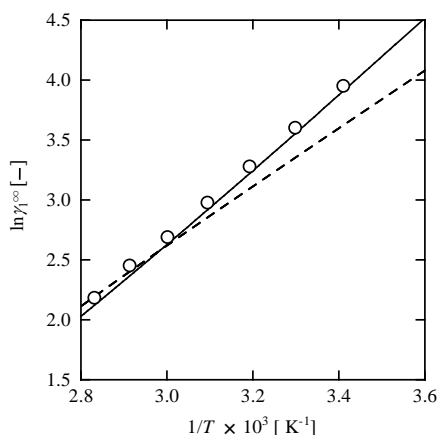
成分 1 の無限希釈活量係数  $\gamma_1^\infty$  の温度依存性は、次式で与えられる<sup>8)</sup>。

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} = - \frac{\Delta \bar{H}_1^{E, \infty}}{RT^2} \quad (1)$$

したがって、成分1の無限希釈部分モル過剰エンタルピー  $\Delta\bar{H}_1^{E,\infty}$  が室温によらず一定となる範囲では、 $\ln\gamma_1^\infty$  対  $(1/T)$  のグラフは直線となり、その勾配は  $\Delta\bar{H}_1^{E,\infty}/R$  となることが示される。実測値を用いてプロットした例を **Figure 1** および **Figure 2** に示すが、これらの図に見られるように  $\ln\gamma_1^\infty$  対  $(1/T)$  はほぼ直線関係を示している。



**Figure 1** Infinite dilution activity coefficients for octane (1) + dodecanol (2) (○) Exp., (—) GC-MW, (---) UNIFAC



**Figure 2** Infinite dilution activity coefficients for ethanol (1) + tetradecane (2) (○) Exp., (—) GC-MW, (---) UNIFAC

## 2.2 GC-MWによる推算式

成分1 (溶質: 低沸点成分) の  $\ln\gamma_1^\infty(x_1=0, x_2=1)$  を GC-MW<sup>7)</sup>より算出すると次のようになる。

$$\ln\gamma_1^\infty = 1.5\tau_{12} \quad (2)$$

ここで、右辺の相互作用パラメータは、次式で求めることができる。

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{11}) / RT \quad (3)$$

したがって、 $1.5(g_{12} - g_{11})/R$  が  $\Delta\bar{H}_1^{E,\infty}$  に相当する。さらに、分子対エネルギーは次式で与えられる。

$$g_{12} = -(1 - \theta_{12})(v_1 v_2)^{0.5} \delta_1 \delta_2, \quad g_{11} = -v_1 \delta_1^2 \quad (4)$$

ここで、モル体積と溶解度パラメータは次式で算出することができる。

$$v_i = v_{25} + \frac{v_b - v_{25}}{t_b - 25} (t - 25) \quad (5)$$

$$\delta_i = \frac{v_{25}}{v_i} \delta_{25} \quad (6)$$

式(5)の  $t_b$  は標準沸点であり、 $v_b$  は沸点分子容で Le Bas の加算法<sup>9)</sup>で容易に求めることができる。また、式(6)の  $\delta_{25}$  は 25°Cにおける溶解度パラメータであり、Fedros<sup>10)</sup>のグループ寄与法で算出できる。

なお、式(4)中の異種分子間相互作用パラメータ  $\theta_{12}$  は無限希釈活量係数データを用いて決定し、その値を純物質の物性値のみから求めることが可能な予測式を開発する必要がある。前報<sup>7)</sup>と同様に次の予測式 (温度の1次式) を適用する。

$$\theta_{12} = (a + b t_{b,1} + c t_{b,2} + d \delta_{25,1}^2 + e \delta_{25,2}^2) (t - 25) + f + g t_{b,1} + h t_{b,2} + i \delta_{25,1}^2 + j \delta_{25,2}^2 \quad (7)$$

ここで、 $t_{b,1}$  および  $t_{b,2}$  は溶質と溶媒の標準沸点であり、 $\delta_{25,1}$  および  $\delta_{25,2}$  は溶質と溶媒の 25°Cにおける溶解度パラメータである。

## 3. 推算結果

### 3.1 純物質の物性値

本研究で対象とした溶質 (アルカンおよびアルカノール) の  $v_{25}$ ,  $\delta_{25}$  および  $t_b$ ,  $v_b$  の値は、すでに報告してある<sup>11)</sup>。まだ報告していない溶質と溶媒についての値を **Table 1** に示す。

### 3.2 アルカン(1)+アルカノール(2)

アルカノール溶媒中の溶質アルカンの  $\gamma_1^\infty$  データ<sup>12)</sup> の推算を試みた。実測値より式(4)の  $\theta_{12}$  を求め、その結果から式(7)の係数値を決定すると、**Table 2** のようになった。この係数値を用いれば、標準沸点  $t_b$  と 25°C の溶解度パラメータ  $\delta_{25}$  の純物質物性のみから、無限希釈活量係が式(2)より推算できる。種々のアルカン(1)+アルカノール(2)系の  $\gamma_1^\infty$  を GC-MW で推算した結果を UNIFAC と比較して **Table 3** に示す。また、一例を **Figure 1** に図示する。これらのことから、GC-MW の推算結果は平均誤差 5%以内と良好であり、UNIFAC より優れていることが示される。

### 3.3 アルカン(1)+アルカンジオール(2)

同様にして  $\gamma_1^\infty$  データ<sup>12)</sup> より決定した **Table 2** の係数値を用いて、アルカンジオール溶媒中のアルカンの  $\gamma_1^\infty$  を推算した結果を **Table 4** に示す。比較のため UNIFAC による推算結果も示してある。GC-MW の推算誤差は

**Table 1 Physical properties of pure substances**

Substance	$v_{25}$ [cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> ] <sup>a)</sup>	$\delta_{25}$ [(J · cm <sup>-3</sup> ) <sup>0.5</sup> ] <sup>a)</sup>	$t_b$ [°C]	$v_b$ [cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup>
Decane	195.8	15.8	174.123 <sup>c)</sup>	229.4
Tetradecane	260.2	16.2	253.516 <sup>c)</sup>	318.2
Hexadecane	292.4	16.4	286.792 <sup>c)</sup>	362.6
Decanol	188.4	20.5	231.046 <sup>c)</sup>	236.8
Dodecanol	220.6	20.1	264.572 <sup>c)</sup>	281.2
Tetradecanol	252.8	19.8	296.236 <sup>c)</sup>	325.6
1,2-Ethanediol	58.2	30.3	197.567 <sup>c)</sup>	66.6
1,3-Propanediol	74.3	28.1	214.45 <sup>d)</sup>	88.8

<sup>a)</sup> estimated from Fedros <sup>10)</sup>, <sup>b)</sup> estimated from Le Bas <sup>9)</sup>, <sup>c)</sup> cited from Boublic *et al.* <sup>15)</sup>, <sup>d)</sup> cited from Reid *et al.* <sup>16)</sup>.

**Table 2 Coefficients of Eq. (7) for solute (1) + solvent (2) binary systems**

Binary system	Coefficients				
	$a$ $f$	$b$ $g$	$c$ $h$	$d$ $i$	$e$ $j$
Alkane + Alkanol	$1.2087742 \times 10^{-2}$	$2.3588093 \times 10^{-6}$	$-4.5751596 \times 10^{-6}$	$-1.5952623 \times 10^{-5}$	$-1.8155535 \times 10^{-5}$
Alkane + Alkanediol	$1.3315126 \times 10^0$	$-1.5857428 \times 10^{-3}$	$-9.3453309 \times 10^{-5}$	$3.2240479 \times 10^{-4}$	$-2.0209427 \times 10^{-3}$
Alkanol + Alkane	$-2.8539595 \times 10^2$	$-4.3429617 \times 10^6$	$8.9687449 \times 10^{-1}$	$9.5166004 \times 10^6$	$1.1785572 \times 10^{-1}$
	$-2.8001253 \times 10^2$	$-2.1502224 \times 10^{-3}$	$8.8024253 \times 10^{-1}$	$2.4148758 \times 10^{-3}$	$1.1565698 \times 10^{-1}$
	$-1.0014411 \times 10^2$	$9.4653254 \times 10^6$	$-9.2219961 \times 10^{-2}$	$1.5956157 \times 10^{-7}$	$4.7066700 \times 10^{-1}$
	$-9.9817404 \times 10^1$	$-3.6832549 \times 10^{-3}$	$-9.1137655 \times 10^{-2}$	$-2.3234125 \times 10^{-4}$	$4.7143618 \times 10^{-1}$

**Table 3 Prediction performances for alkane (1) + alkanol (2) binary systems<sup>a)</sup>**

Solute (1) + Solvent (2)	Temp. [°C]	$N$	Dev. [%] <sup>b)</sup>	
			GC-MW	UNIFAC
Hexane + Decanol	39~80	3	6.1	5.1
Octane + Decanol	80~119	3	5.5	9.0
Decane + Decanol	80~119	3	12.5	16.7
Hexane + Dodecanol	40~80	3	2.7	10.4
Octane + Dodecanol	80~157	6	1.6	15.4
Decane + Dodecanol	80~157	7	5.3	26.1
Hexane + Tetradecanol	59~80	2	6.6	6.3
Octane + Tetradecanol	80~157	5	1.3	9.7
Decane + Tetradecanol	80~157	4	4.0	8.4
		Avg.	4.5	13.7

<sup>a)</sup> Infinite activity coefficient data have been cited from Murotomi *et al.* <sup>12)</sup>.

<sup>b)</sup> Dev [%] =  $\frac{100}{N} \sum \frac{|\gamma_{1,calc}^{\infty} - \gamma_{1,exp}^{\infty}|}{\gamma_{1,exp}^{\infty}}$  where  $N$  = number of data points.

**Table 4 Prediction performances for alkane (1) + alkanediol (2) binary systems<sup>a)</sup>**

Solute (1) + Solvent (2)	Temp. [°C]	$N$	Dev. [%] <sup>b)</sup>	
			GC-MW	UNIFAC
Hexane + 1,2-Ethanediol	40~80	3	13.8	80.2
Octane + 1,2-Ethanediol	59~119	4	3.6	46.3
Decane + 1,2-Ethanediol	86~158	5	14.8	75.4
Hexane + 1,3-Propanediol	39~79	3	12.6	14.9
Octane + 1,3-Propanediol	39~119	5	4.5	58.5
Decane + 1,3-Propanediol	39~138	6	11.5	65.4
		Avg.	10.0	58.9

<sup>a)</sup> Infinite activity coefficient data have been cited from Murotomi *et al.* <sup>12)</sup>.

<sup>b)</sup> Dev [%] =  $\frac{100}{N} \sum \frac{|\gamma_{1,calc}^{\infty} - \gamma_{1,exp}^{\infty}|}{\gamma_{1,exp}^{\infty}}$  where  $N$  = number of data points.

**Table 5 Prediction performances for alkanol (1) + alkane (2) binary systems<sup>a)</sup>**

Solute (1) + Solvent (2)	Temp. [°C]	$N$	Dev. [%] <sup>b)</sup>	
			GC-MW	UNIFAC
Ethanol + Tetradecane	20~80	7	5.5	12.8
Propanol + Tetradecane	20~80	4	22.1	10.4
2-Propanol + Tetradecane	20~80	4	9.5	17.3
Butanol + Tetradecane	20~80	4	5.7	11.4
2-Butanol + Tetradecane	20~80	4	7.4	5.9
Ethanol + Hexadecane	20~80	7	2.9	9.7
Propanol + Hexadecane	20~80	7	13.8	8.8
2-Propanol + Hexadecane	20~80	7	2.9	11.2
Butanol + Hexadecane	20~80	7	13.2	21.9
2-Butanol + Hexadecane	20~80	7	4.2	13.5
		Avg.	8.2	12.5

<sup>a)</sup> Infinite activity coefficient data have been cited from Fukuchi *et al.* <sup>13)</sup>.

<sup>b)</sup> Dev [%] =  $\frac{100}{N} \sum \frac{|\gamma_{1,calc}^{\infty} - \gamma_{1,exp}^{\infty}|}{\gamma_{1,exp}^{\infty}}$  where  $N$  = number of data points.

10%とやや大きいのが、UNIFAC と比べると良好であることがわかる。

### 3.4 アルカノール(1)+アルカン(2)

さらに、アルカノール(1)+アルカン(2)系の $\gamma_1^\infty$ データ<sup>13)</sup>より式(7)の係数値を決定し、Table 2 に示す。これらの係数値を用いて $\gamma_1^\infty$ を推算し、その誤差を Table 5 に示す。また、Figure 2 にその一例を図示する。GC-MW は推算誤差が10%以内ではほぼ良好な結果を与えている。また UNIFAC より若干良好である。

## 4. 結 言

本研究で提案する修正 Wilson 式(GC-MW)<sup>7)</sup>による無限希釈活量係数の推算を試みたところ、ほぼ満足な結果が得られ、UNIFAC<sup>4,5)</sup>より良好な結果を与えることが示された。アルカン(1) 溶質+アルカノール(2) あるいはアルカンジオール(2) 溶媒系の $\gamma_1^\infty$ が良好に推算できたが、その際アルカン(1)+アルカノール(2)およびアルカン(1)+アルカンジオール(2)と混合群を分ける必要があった。またアルカノール (1)+アルカン (2)の $\gamma_1^\infty$ もほぼ満足に推算できたが、アルカノールにメタノール (分子サイズが小さい) を含めると推算誤差が大きくなるため、ここでは対象から除いている。このように、分子サイズの小さなアルカノールをアルカノール群に加えると推算誤差が大きくなる傾向にあることは気液平衡の推算の場合にも認められた<sup>14)</sup>。本研究より GC-MW による $\gamma_1^\infty$ の推算の可能性の一例が示されたが、今後はさらに他の混合系へ適用することが望まれる。

### 使用記号

$g$	= interaction energy due to attractive force	[J·mol <sup>-1</sup> ]
$\overline{H}^{E,\infty}$	= partial molar excess enthalpy at infinite dilution	[J·mol <sup>-1</sup> ]
$R$	= 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	[-]
$\gamma_1^\infty$	= liquid-phase activity coefficient at infinite dilution	[-]
$\delta$	= solubility parameter	[(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]
$\theta$	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
$\tau$	= interaction energy between unlike molecules given by Eq.(3)	[-]

### Subscripts

b	= normal boiling point
calc	= calculated value
exp	= experimental value

1	= solute in solvent
25	= standard temperature (25°C)

### 参考文献

- 1) 岩井芳夫, 滝島繁樹, 辻智也, 柄木勝己 編著. 化学工学的物性測定マニュアル. 川崎, 分離技術会, 2015, p. 104-119.
- 2) Pierotti, G. J.; Deal, C. H.; Derr, E. L. Activity coefficients and molecular structure. *Ind. Eng. Chem.* 1959, 51, p.95-102.
- 3) Weimer, R. F.; Prausnitz, J. M. Screen extraction solvents this way. *Hydrocarbon Processing.* 1965, 44, p.237-242.
- 4) Gmehling, Jürgen; Li, Jiding; Schiller, Martin. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, p. 178-193.
- 5) Lohmann, Jürgen; Joh, Ralph; Gmehling, Jürgen. From UNIFAC to modified UNIFAC (Dortmund). *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, p. 957-964.
- 6) Katsumi, Tochigi; Tiegs, Detlef; Gmehling, Jürgen.; Kojima, Kazuo. Determination of new ASOG parameters. *J. Chem. Eng. Japan.* 1990, 23, p. 453-463.
- 7) Kobuchi, Shigetoshi; Yonezawa, Setsuko; Arai, Yasuhiko. Correlation of liquid-liquid equilibria for alkane + methanol + aromatics ternary systems by using modified Wilson equation with parameters estimated from pure-component properties. *J. Chem. Eng. Japan.* 2016, 49, p. 885-893.
- 8) 小島和夫. 化学技術者のための熱力学. 改訂版, 東京, 培風館, 1996, p. 176.
- 9) Le Bas, Gervaise. The molar volumes of liquid chemical compounds : from the point of view of Kopp. London, U. K., Longmans, Green, 1915.
- 10) Fedors, Robert F. A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. *Polym. Eng. Sci.* 1974, 14, p. 147-154, 472.
- 11) 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.* 2010, 40, p. 250-259.
- 12) Murotomi, Akihiro; Yokota, Morihisa; Fukuchi, Kenji; Iwai, Yoshio. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for alkane + alkanol and alkane + alkanediol systems with group contribution COSMOSPACE model. *Fluid Phase Equilibria.* 2013, 357, p. 24-29.
- 13) Fukuchi, Kenji; Miyoshi, Katsumi; Arai, Yasuhiko. Measurement and correlation of infinite dilution activity coefficients of alcohols in hexadecane and tetradecane. *Kagaku Kogaku Ronbunshu.* 1996, 22, p. 372-377.
- 14) Kobuchi, Shigetoshi; Ishige, Kenji; Takakura, Kei; Yonezawa, Setsuko; Fukuchi, Kenji; Arai, Yasuhiko. 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.* 2012, 45, p. 893-895.
- 15) Boublik, Thomas; Fried, Vojtech; Hála, Eduard. The vapour pressures of pure substances. 2nd ed., Amsterdam, The Netherlands, Elsevier, 1984.
- 16) Reid, Robert C.; Prausnitz, John M.; Poling, Bruce E. The properties of gases and liquids, 4th ed., New York, U.S.A., McGraw-Hill Book Company, 1987.

(平成29年 1月 13日受理)