

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

Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems Containing Polar Substances by
Regular Solution Model

小 淵 茂 寿^{*1, a}・本 田 克 美^{*2}・渡 辺 徹^{*3}
米 澤 節 子^{*2}・福 地 賢 治^{*1}・荒 井 康 彦^{*2, †}

Shigetoshi Kobuchi · Katsumi Honda · Tohru Watanabe · Setsuko Yonezawa · Kenji Fukuchi · Yasuhiko Arai

*1 山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻(〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1)

*2 九州大学大学院工学研究院化学工学部門(〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

*3 有明工業高等専門学校物質工学科(〒836-8585 福岡県大牟田市東萩尾町 150)

*4 宇部工業高等専門学校物質工学科(〒755-8555 山口県宇部市常盤台2-14-1)

† 九州大学名誉教授

^a E-mail : kobuchi@yamaguchi-u.ac.jp

相互作用項に指数型混合則を導入し、組成依存性のある異種分子間相互作用パラメータを用いた拡張正則溶液モデルを用いて、極性物質としてエーテル、ケトン、アルコールや水を含む2成分系の気液平衡の相関を試みたところほぼ満足な結果が得られた。これまでに報告した他の2成分系の結果も加えて、相関に必要とされる相互作用パラメータを両純成分の25℃における溶解度パラメータの2乗として求められる凝集エネルギー密度の差の観点から考察した。

Key words ; Regular Solution Model, Exponent-Type Mixing Rule, Interaction Parameter,
Vapor-Liquid Equilibrium, Polar Substance

Received 21 December 2009 ; Accepted 6 July 2010

1. 緒 言

気液平衡などの相平衡を求めるためには、溶液の非理想性を示す活量係数が重要となる。そのため著名な Wilson 式 (Wilson, 1964) をはじめ有用な活量係数式が提案され、気液平衡の相関に広く用いられている。ただし、これらの式で必要とされるパラメータ値を純物質の物性値から予測するまでには至っておらず、多くの場合データを用いて決定されるので測定値の報告されていない混合物に適用するのは困難になる。これに対し、正則溶液モデル (Hildebrand *et al.*, 1970) は物理的イ

メージが明確で、純物質の溶解度パラメータとモル体積を用いて活量係数を求めることができるが、その適用は炭化水素など相互作用の弱い系に限られていた (Arai *et al.*, 1969)。そこで、本研究では正則溶液モデルを極性物質を含む混合物まで拡張することを目的としている。さらに、計算に必要とされる異種分子間相互作用パラメータを純物質の物性値と関係付けることをめざしている。すなわち、本研究の目的は Wilson 式より優れた活量係数式を提出することではなく、純物質の物性値より活量係数を求めることをめざし、正則溶液モデルを活用しようとするものである。その第一段

階として、前報(Kobuchi *et al.*, 2009)において相互作用項に指数型混合則を適用し、組成依存性のある異種分子間相互作用パラメータを導入した拡張正則溶液モデルを提案し、エタノールと炭化水素の2成分系気液平衡の相関を試み、ほぼ満足の結果を得た。そこで、ここでは他の極性物質としてエーテル、ケトンおよび水を含む2成分系を取り上げ、本モデルの応用を試みた。また、これまでに報告した他の2成分系の結果も加えて、相関に必要とされるパラメータに、両成分の凝集エネルギー密度の差の観点から若干の考察を加えた。

2. 拡張正則溶液モデル

2.1 モル過剰Gibbsエネルギー

本研究で提案した拡張正則溶液モデルによるモル過剰Gibbsエネルギー g^E は、次式で与えられる(Kobuchi *et al.*, 2009)。

$$g^E = \left(\sum_i x_i v_i \right) \left(\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \phi_i^{\alpha_{ij}} \phi_j^{\alpha_{ji}} A_{ij} \right) + RT \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} \quad (1)$$

ここで、 x はモル分率、 v はモル体積であり、 ϕ は体積分率である。なお、分子サイズの差による過剰エントロピー項がFlory-Huggins式(右辺第2項)で与えられ、 A_{ij} が相互作用項であり $A_{ij}=A_{ji}$ 、 $A_{ii}=A_{jj}=\dots=0$ である。また、 α_{ij} および $\alpha_{ji}(\alpha_{ij} \neq \alpha_{ji})$ が本研究で導入された指数パラメータであり、従来の正則溶液モデル(Hildebrand *et al.*, 1970)では $\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=1$ である。この指数パラメータ α_{ij} 、 $\alpha_{ji}(\neq 1)$ を導入することで、分子混合におけるノンランダムネスを表現することができる(Kobuchi *et al.*, 2008)。

2.2 相互作用項

異種分子間相互作用に基づく相互作用項を表す場合、幾何平均則からの偏倚を表すパラメータ l_{ij} を用い、次式のように与える(Hildebrand *et al.*, 1970)。

$$A_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2l_{ij} \delta_i \delta_j \quad (2)$$

ここで、 δ_i は成分 i の溶解度パラメータである。多くの場合、 l_{ij} は定数として取り扱われている。極性分子を含む混合系では、着目した分子対($i-j$)の周囲の分子間力場が組成(極性分子の多少)に

よって大きく変化することが考えられる。そこで、この影響(誘起効果)を考慮に入れるため、次式のように足達ら(Adachi and Sugie, 1986)の混合則を適用する(Fukuchi *et al.*, 2003; Kobuchi *et al.*, 2009)。

$$l_{ij} = m_{ij} + n_{ij}(x_i - x_j) \quad (3)$$

ここで $n_{ij}=0$ とすれば $l_{ij}=m_{ij}$ となり、 l_{ij} を定数として取り扱うことになる。

3. 2成分系気液平衡の相関

3.1 気液平衡関係

十分低圧で、気相が理想気体で近似できる場合には、2成分系の気液平衡関係($x \sim y$)は次式で求められる。

$$y_1 = \gamma_1 x_1 p_1^\circ / p, \quad y_2 = \gamma_2 x_2 p_2^\circ / p \quad (4)$$

ここで、 x は液相モル分率、 y は気相モル分率であり、 γ は活量係数である。また、 p は全圧であり、次式で与えられる。

$$p = \gamma_1 x_1 p_1^\circ + \gamma_2 x_2 p_2^\circ \quad (5)$$

ここで p° は純物質の蒸気圧であり、Antoine式などで求めることができる。したがって、活量係数が与えられれば、式(4)と(5)により、全圧 p での気液平衡関係が計算できる。

3.2 活量係数式

前述の式(1)~(3)を2成分系に適用し、熱力学的手順により活量係数を求めると次式となる(Kobuchi *et al.*, 2009)。

$$RT \ln \gamma_1 = \phi_1^{\alpha_{12}} \phi_2^{\alpha_{21}} A_{12} \left\{ \frac{(1 - \alpha_{21})x_1 v_1 + \alpha_{12} x_2 v_2}{x_1} \right\} + 4(x_1 v_1 + x_2 v_2) n_{12} x_2 \delta_1 \delta_2 \phi_1^{\alpha_{12}} \phi_2^{\alpha_{21}} + RT \left\{ \ln \frac{\phi_1}{x_1} + 1 - \frac{\phi_1}{x_1} \right\} \quad (6)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \phi_1^{\alpha_{12}} \phi_2^{\alpha_{21}} A_{12} \left\{ \frac{\alpha_{21} x_1 v_1 + (1 - \alpha_{12}) x_2 v_2}{x_2} \right\} - 4(x_1 v_1 + x_2 v_2) n_{12} x_1 \delta_1 \delta_2 \phi_1^{\alpha_{12}} \phi_2^{\alpha_{21}} + RT \left\{ \ln \frac{\phi_2}{x_2} + 1 - \frac{\phi_2}{x_2} \right\} \quad (7)$$

ここで、計算に必要とされるパラメータは、 α_{12} ,

α_{21} , m_{12} および n_{12} となる.

3. 3 溶解度パラメータおよびモル体積

活量係数 γ_1 および γ_2 を算出するためには、溶解度パラメータ δ およびモル体積 v が必要とされる. 通常 25°C での溶解度パラメータ値が与えられているが、問題とされる温度での値を入手するのは容易ではない. すなわち定義に従って、蒸発熱とモル体積データより溶解度パラメータが求められるが、ある温度でのこれらの値を得るのは簡単ではないためである. そこで、本研究では次式で求めた (Yonezawa *et al.*, 2005; Yonezawa *et al.*, 2006).

$$\delta_i = \frac{v_{25}}{v_i} \delta_{25} \quad (8)$$

$$v_i = v_{25} + \beta (t - 25), \quad \beta = \frac{v_b - v_{25}}{t_b - 25} \quad (9)$$

ここで、25°C での溶解度パラメータ δ_{25} およびモル体積 v_{25} は、それぞれ Fedors の方法 (Fedors, 1974) で求めることができる. また、沸点 t_b におけるモル体積 v_b は、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 (Poling *et al.*, 2001) で推算できる.

4. 相関結果と考察

4. 1 基本物性値とパラメータの決定

エーテル、ケトンおよび水を含む 2 成分系気液平衡 (VLE) の相関を試みた. 計算に必要とされる基本物性値をまとめて **Table 1** に示す. なお、小さな分子では推算で求めると誤差が大きくなるためアセトンおよびメタノールの v_{25} は実測値で与

Table 1 Physical properties of pure substances

Substance	v_{25} [cm ³ ·mol ⁻¹]	v_b [cm ³ ·mol ⁻¹]	δ_{25} [(J·cm ⁻³) ^{0.5}]	t_b [°C]	Constants of Antoine's equation [*]		
					A	B	C
2-Methylbutane	115.6	118.4	14.0	27.852 ^b	5.93330	1029.602	38.856 ^b
Pentane	115.3	118.4	14.5	36.068 ^b	5.99028	1071.187	40.384 ^b
2-Methylpentane	131.7	140.6	14.4	60.271 ^b	5.99479	1152.210	44.579 ^b
3-Methylpentane	131.7	140.6	14.4	63.282 ^b	5.99139	1162.069	44.870 ^b
Hexane	131.4	140.6	14.9	68.740 ^b	6.01098	1176.102	48.251 ^b
Heptane	147.5	162.8	15.2	98.423 ^b	6.02701	1267.592	56.354 ^b
2,3-Dimethylpentane	148.1	162.8	14.4	89.783 ^b	5.98293	1240.404	51.056 ^b
Octane	163.6	185.0	15.5	125.665 ^b	6.04394	1351.938	64.030 ^b
2,2,4-Trimethylpentane	163.4	185.0	14.3	99.238 ^b	5.92751	1252.340	53.060 ^b
Cyclohexane	112.6	118.2	16.5	80.731 ^b	6.00569	1223.273	48.061 ^b
Benzene	90.4	96.0	18.8	80.090 ^b	6.01905	1204.637	53.081 ^b
Toluene	104.9	118.2	18.7	110.622 ^b	6.08436	1347.620	53.363 ^b
Diethyl ether	103.0	106.1	14.8	34.434 ^b	6.04920	1061.391	45.090 ^b
Methyl <i>t</i> -butyl ether	118.6	129.4	14.1	55.17 ^a	6.070343	1158.912	43.200 ^a
Ethyl <i>t</i> -butyl ether	134.7	151.6	14.6	72.71 ^a	6.073724	1206.874	49.190 ^a
<i>t</i> -Amyl methyl ether	134.7	151.6	14.6	86.24 ^a	6.067822	1256.258	50.100 ^a
Diisopropyl ether	135.8	151.6	14.6	68.339 ^b	5.97081	1137.408	54.634 ^b
Dibutyl ether	167.4	196.0	15.9	140.295 ^b	5.92274	1298.256	82.006 ^b
Acetone	74.0 ^{**}	77.6 ^{**}	18.6	56.067 ^b	6.25017	1214.208	43.148 ^b
Methyl ethyl ketone	93.9	96.2	18.4	79.583 ^b	6.18397	1258.940	51.425 ^b
Diethyl ketone	110.0	118.4	18.3	101.960 ^b	6.14570	1307.941	59.182 ^b
Methyl propyl ketone	110.0	118.4	18.3	102.261 ^b	6.13931	1309.629	58.585 ^b
Methyl isopropyl ketone	110.3	118.4	17.8	94.333 ^b	6.09024	1265.595	57.631 ^b
Methyl isobutyl ketone	126.4	140.6	17.8	116.183 ^b	5.81291	1176.833	80.225 ^b
Methanol	40.7 ^{**}	42.8 ^{**}	28.2	64.511 ^b	7.24693	1605.615	31.317 ^b
Ethanol	59.6	62.5 ^{**}	25.7	78.229 ^b	7.24222	1595.811	46.702 ^b
1-Propanol	75.7	81.4	24.2	97.153 ^b	6.87065	1438.587	74.598 ^b
2-Propanol	76.0	81.4	23.7	82.244 ^b	6.86634	1360.183	75.557 ^b
1-Butanol	91.8	103.6	23.2	117.731 ^b	6.54068	1335.028	96.496 ^b
2-Butanol	92.1	103.6	22.7	99.515 ^b	6.35079	1169.924	103.413 ^b
Water	18.1 ^c	18.8 ^c	47.9 ^c	100.001 ^b	7.06252	1650.270	46.804 ^b

^{*} $\log p^*$ [kPa] = A - B/(T[K] - C)

^{**} Experimental or extrapolated values of molar volumes (Acetone: Estrada-Baltazar *et al.* (2003);

Methanol: Fukuchi *et al.* (1983); Ethanol: Fukuchi *et al.* (1980))

[†] Krähenbühl and Gmehling (1994); ^b Boublik *et al.* (1984); ^c Jyoki Hyo (1981)

え、アセトン、メタノールおよびエタノールの v_b については、実測のモル体積データを t_b まで外挿することで求めた。また、水の v_{25} 、 v_b および δ_{25} は推算で求めることができないので、実測値で与えた。物質名の表記は、主に Poling らの著書 (Poling *et al.*, 2001) を参考にした。VLE データには、熱力学的検討すなわち面積テスト (Herington, 1951) およびポイントテスト (Van Ness *et al.*, 1973) で健全と判定された文献値 (101.3 kPa) を採用した。ただし、いくつかの理想系に近い系 (活量係数が 1 に近い系) では、面積テストによる

判定が困難な場合もあった。

本モデルには m_{12} 、 n_{12} および α_{12} の 3 個のパラメータが含まれる。相関に際しては、種々のパラメータの組み合わせでパラメータの感度などについて検討したうえで、最終的には Marquardt 法 (Marquardt, 1963) で VLE データにフィッティングして決定した。

4. 2 エーテルを含む 2 成分系

エーテルを含む 2 成分系 VLE の相関結果をまとめて Table 2 に示す。その一例を Fig.1 に図示

Table 2 Interaction parameters and correlation performances for vapor-liquid equilibria of binary systems containing ethers (101.3 kPa)

Binary system (1)+(2)	Interaction parameters		Dev.	
	m_{12}	n_{12}	$\Delta y_1^* \times 10^2$	Δt^{**}
Diethyl ether + 2-Methylbutane ^a	0.0098	0	0.19	0.11
Diethyl ether + Pentane ^a	0.0154	0	0.52	0.13
Methyl <i>t</i> -butyl ether + 2-Methylpentane ^b	0.0097	0	0.08	0.12
Methyl <i>t</i> -butyl ether + 3-Methylpentane ^c	0.0083	0	0.14	0.18
Methyl <i>t</i> -butyl ether + 2,3-Dimethylpentane ^d	0.0021	0	0.51	0.47
Methyl <i>t</i> -butyl ether + Octane ^c	-0.0208	0	0.57	2.19
Methyl <i>t</i> -butyl ether + 2,2,4-Trimethylpentane ^f	0.0071	0	0.58	0.77
Methyl <i>t</i> -butyl ether + Methanol ^f	-0.1832	0.0443	0.97	0.42
Ethyl <i>t</i> -butyl ether + 2-Methylpentane ^b	0.0061	0	0.06	0.09
Ethyl <i>t</i> -butyl ether + Ethanol ^g	-0.1286	0.0306	0.73	0.76
<i>t</i> -Amyl methyl ether + 2-Methylpentane ^b	0.0059	0	0.42	0.15
<i>t</i> -Amyl methyl ether + 3-Methylpentane ^c	0.0067	0	0.15	0.08
<i>t</i> -Amyl methyl ether + 2,3-Dimethylpentane ^d	0.0072	0	0.08	0.07
Diisopropyl ether + 2,3-Dimethylpentane ^d	0.0067	0	0.32	0.23

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

^a Gmehling *et al.* (1999); ^b Aucejo *et al.* (1998); ^c Loras *et al.* (1999); ^d Monton *et al.* (1999); ^e Hiaki *et al.* (1999); ^f Watanabe *et al.* (2003);

^g Watanabe *et al.* (2010)

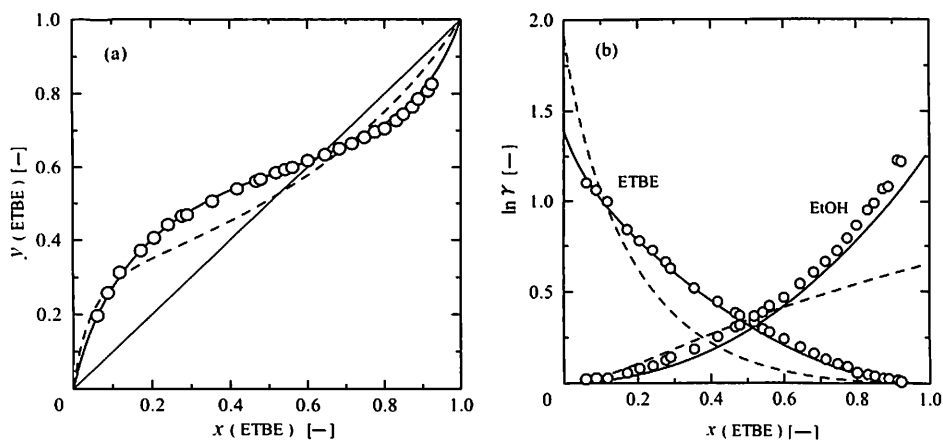


Fig.1 Correlation of (a) vapor-liquid equilibria and (b) activity coefficients for ethyl *t*-butyl ether (ETBE)+ethanol (EtOH) binary system at 101.3 kPa. Experimental : (○) Watanabe *et al.* (2010) ; Correlations : (—)with m_{12} and n_{12} (Table 2) ; (-----) with $m_{12} = -0.1434$ and $n_{12} = 0$

する。アルコールとの2成分系を除いたエーテル+炭化水素系では、 m_{12} のみで相関可能であることがわかる。一方、アルコールとの2成分系では、 l_{12} に組成依存性を持たせる(n_{12} の導入)必要がある。

4. 3 ケトンを含む2成分系

ケトンを含む2成分系VLEを相関した結果をTable 3に示し、その一例をFig.2に図示する。ケトン系では炭化水素、エーテルおよびアルコールとの系いずれでも、良好な相関結果を得るためには n_{12} が必要とされる。

Table 3 Interaction parameters and correlation performances for vapor-liquid equilibria of binary systems containing ketones (101.3 kPa)

Binary system (1)+(2)	Interaction parameters		Dev.	
	m_{12}	n_{12}	$\Delta y_1^* \times 10^2$	Δr^{**}
Acetone + Hexane ^a	0.0654	-0.0220	0.59	0.36
Acetone + Benzene ^b	0.0217	-0.0037	0.15	0.11
Acetone + Dibutyl ether ^c	0.0549	-0.0292	0.67	1.35
Acetone + Methanol ^d	-0.0526	0.0093	0.32	0.20
Acetone + Ethanol ^e	-0.0370	0.0030	0.87	0.57
Methyl ethyl ketone + Heptane ^a	0.0338	-0.0197	0.80	0.43
Methyl ethyl ketone + Cyclohexane ^a	0.0438	-0.0050	0.69	0.30
Methyl ethyl ketone + Benzene ^a	0.0091	-0.0024	0.20	0.14
Methyl ethyl ketone + Toluene ^a	0.0124	-0.0041	0.40	0.29
Methyl ethyl ketone + Ethanol ^f	-0.0164	0.0051	0.28	0.06
Methyl ethyl ketone + 1-Propanol ^f	-0.0074	0.0012	0.34	0.12
Methyl ethyl ketone + 2-Propanol ^f	-0.0026	0.0018	0.12	0.14
Diethyl ketone + 2-Propanol ^g	-0.0106	0.0035	0.53	0.63
Diethyl ketone + 1-Butanol ^h	-0.0081	-0.0008	0.46	1.00
Methyl propyl ketone + 2-Propanol ⁱ	-0.0099	0.0037	0.81	0.15
Methyl isopropyl ketone + Octane ^j	0.0311	-0.0110	0.35	0.66
Methyl isopropyl ketone + Cyclohexane ^j	0.0380	-0.0086	0.17	0.14
Methyl isobutyl ketone + Cyclohexane ^a	0.0255	-0.0145	0.60	0.70
Methyl isobutyl ketone + 2-Propanol ⁱ	-0.0142	0.0071	0.86	0.49
Methyl isobutyl ketone + 1-Butanol ^k	-0.0144	0.0023	0.21	0.39
Methyl isobutyl ketone + 2-Butanol ^k	-0.0091	0.0017	0.24	0.48

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

^a Gmehling *et al.* (1979); ^b Kojima *et al.* (1991); ^c Resa *et al.* (1999); ^d Gmehling *et al.* (1982a); ^e Ku *et al.* (2005); ^f Martínez *et al.* (2008); ^g Wen *et al.* (1999); ^h Gmehling *et al.* (1982b); ⁱ Gmehling *et al.* (1978); ^j Chen *et al.* (1996); ^k Martínez *et al.* (2009)

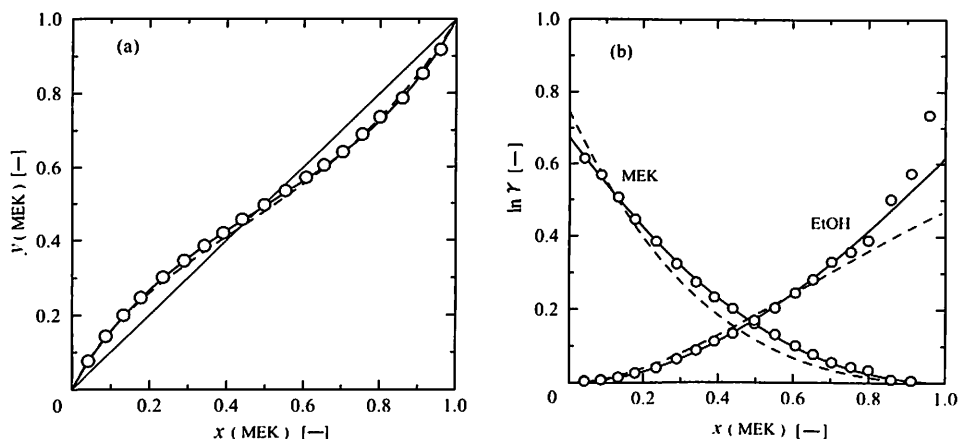


Fig.2 Correlation of (a) vapor-liquid equilibria and (b) activity coefficients for methyl ethyl ketone (MEK) + ethanol(EtOH) binary system at 101.3 kPa. Experimental : (○) Martínez *et al.* (2008) ; Correlations: (—)with m_{12} and n_{12} (Table 3) ; (----) with $m_{12} = -0.0190$ and $n_{12} = 0$

4. 4 水を含む2成分系

極性の著しく強い分子として、水がある。極性が強く分子サイズの小さな水分子については、 δ_{25} および v_{25} を Fedors の方法 (Fedors, 1974) で推算することができない。また、 v_b についても Le Bas の方法で求めることができない。したがって、必要な純物質のパラメータは加算法 (グループ寄与法) で推算できるといった本モデルの利点を生かせないことになる。ただし、それらのパラメータを実測値で与えれば、式(6)および(7)で与えられる活量係数式が水を含む系まで適用可能かどうかを検討することはできる。そこで、水の v_{25} および ΔH_{25} を蒸気表 (Jyoki Hyo, 1981) で与え、 $\delta_{25} = \{(\Delta H_{25} - RT)/v_{25}\}^{0.5}$ として求めた。ここで、 ΔH_{25} は 25°C でのモル蒸発熱である。また、 v_b にも実測値を用いた。これらの結果と Antoine 定数および t_b を Table 1 に示す。いくつかの水を含む 2 成分系の VLE 相関を試みた結果を Table 4 に示す。

また、相関結果の一例を Fig.3 に示す。これより、パラメータ m_{12} および n_{12} の導入で、ほぼ良好に相関できることが示される。

4. 5 他の2成分系

4. 5. 1 炭化水素 2 成分系

すでに報告したが (Shimoyama *et al.*, 2007 ; Kobuchi *et al.*, 2007), ヘキサン+ベンゼンなどの炭化水素 2 成分系では m_{12} のみで相関可能である。

4. 5. 2 エタノール+炭化水素系

エタノール+ヘキサン, エタノール+ベンゼンなどのエタノール+炭化水素 2 成分系では、指数パラメータ α_{12} の導入が必要であった (Kobuchi *et al.*, 2009)。その際、未知パラメータを減ずるため、東ら (Higashi *et al.*, 1994) にしたがって、 $\alpha_{21} = 1$ としている。なお、溶液のノンランダムネスを表すパラメータ α_{12} と $\Delta \delta^2 = |\delta_1^2 - \delta_2^2| (25^\circ\text{C})$ の

Table 4 Interaction parameters and correlation performances for vapor-liquid equilibria of binary systems containing water (101.3 kPa)

Binary system (1)+(2)	Interaction parameters		Dev.	
	m_{12}	n_{12}	$\Delta y_1^* \times 10^2$	Δt^{**}
Water + Acetone ^a	-0.3702	-0.0624	0.51	0.30
Water + Methanol ^b	-0.1196	-0.0059	0.60	0.33
Water + Ethanol ^b	-0.1284	-0.0192	0.65	0.21
Water + 1-Propanol ^b	-0.1438	-0.0304	0.79	0.15
Water + 2-Propanol ^b	-0.1708	-0.0302	0.88	0.23

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

^a Gmehling *et al.* (1977); ^b Gmehling *et al.* (1981)

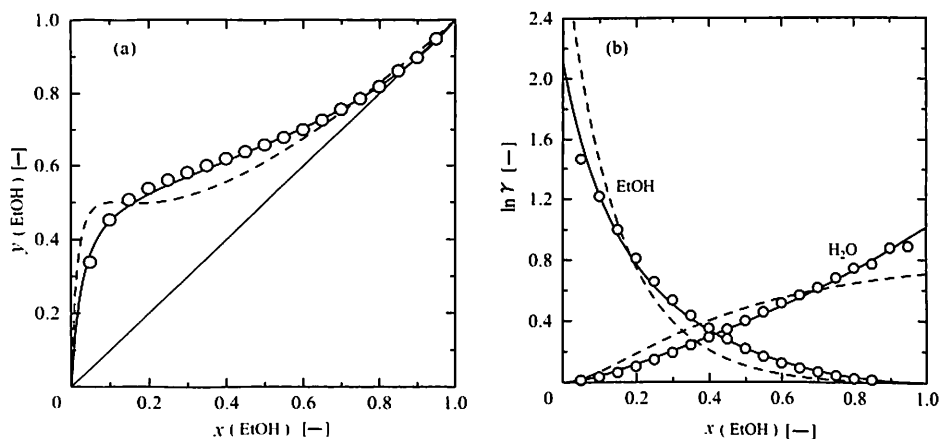


Fig.3 Correlation of (a) vapor-liquid equilibria and (b) activity coefficients for water(H₂O)+ethanol (EtOH) binary system at 101.3 kPa. Experimental : (○) Gmehling *et al.* (1981) ; Correlations : (—) with m_{12} and n_{12} (Table 4); (---) with $m_{12} = -0.1303$ and $n_{12} = 0$

関係が調べられ、 $\Delta\delta^2$ が大きくなるにつれ α_{12} が1より小さくなることが示された。これは $\Delta\delta^2$ が大きい系では両成分の極性や相互作用の強さの差が著しくなり、それによりノンランダムネスも大きくなったことを示唆するものと考えられる。

4. 6 考 察

4. 6. 1 溶解度パラメータ値の分布

一般に分子間力の差異が大きい系で溶液の非理想性が強くなり、異種分子間相互作用パラメータの導入が必要とされるものと考えられる。すでに報告したように(Kobuchi *et al.*, 2009), エタノールと炭化水素の系では、相互作用パラメータ m_{12} , n_{12} および α_{12} が必要とされた。分子間力の強さの尺度を知るためのパラメータにはいくつか考えられるが、ここでは前報(Kobuchi *et al.*, 2009)と同様に溶解度パラメータ δ (δ^2 は凝集エネルギー密度を表す)を指標として考察する。本研究で対象とした種々の物質群についての δ 値の分布はTable 1より、炭化水素では14.0~18.8, エーテルでは14.1~15.9, ケトンでは17.8~18.6, アルコールでは22.7~28.2となることがわかる。さらに水については著しく大きく、47.9となる。いくつかの系について、VLE 相関における相互作用パラメータとの関係を示すと、Table 5のようになる。

4. 6. 2 炭化水素系

炭化水素からなる2成分系では、同族体混合物であり、 $\Delta\delta^2$ もそれ程大きくないため、 m_{12} のみでVLE 相関が可能となることが予想される。すでに報告したように(Shimoyama *et al.*, 2007; Kobuchi *et al.*, 2007), ヘキサン+ベンゼン系など

のVLE は m_{12} を用いることで相関できる。

4. 6. 3 エーテル系

エーテル+炭化水素系では $\Delta\delta^2$ が小さく、Table 2に見られるように、たとえばメチル-*t*-ブチルエーテル+2-メチルペンタン系のように m_{12} を用いることで相関可能である。一方、エチル-*t*-ブチルエーテル+エタノール系のようにアルコールとの混合系では $\Delta\delta^2$ が大きくなり、アルコールの極性の効果が生じ n_{12} の導入が必要となる。

4. 6. 4 ケトン系

ケトン系では炭化水素およびアルコールなどとの2成分系について、 m_{12} と n_{12} のパラメータを用いることで相関できる。パラメータについてはアルコールとの系で $m_{12}<0$, $n_{12}>0$ となり(ブタノールを除く)、他の系では $m_{12}>0$ と $n_{12}<0$ となる傾向を示す。アセトン+ベンゼン系の $\Delta\delta^2$ は小さな値であるが、 n_{12} が必要とされる。パラメータ n_{12} の必要性和 $\Delta\delta^2$ の値について、定量的な判断基準を見出すのは困難のようである。

4. 6. 5 エタノール系

エタノール+炭化水素系では $\Delta\delta^2$ が大きくなり、エタノール+オクタン系のように n_{12} の適用では不十分であり、VLE 相関のために α_{12} の導入が必要であった(Kobuchi *et al.*, 2009)。分子混合におけるノンランダムネスの尺度となる α_{12} は、 $\Delta\delta^2$ と関係付けられている。

4. 6. 6 水系

水とアセトンおよびアルコールなどとの2成分系では m_{12} と n_{12} の導入でほぼ相関できることが

Table 5 Interaction parameters and the difference of cohesive energy densities

Binary system (1) + (2)	$\Delta\delta^2$ [$\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$] ^a	Interaction parameters required
Hexane + Benzene	131	m_{12}
Methyl <i>t</i> -butyl ether + 2-Methylpentane	9	m_{12}
Ethyl <i>t</i> -butyl ether + Ethanol	447	m_{12}, n_{12}
Acetone + Benzene	7	m_{12}, n_{12}
Methyl ethyl ketone + Ethanol	322	m_{12}, n_{12}
Ethanol + Octane	420	$m_{12}, n_{12}, \alpha_{12}$
Water + Ethanol	1634	m_{12}, n_{12}

$$^a \Delta\delta^2 = |\delta_1^2 - \delta_2^2| \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

示される。水+エタノール系の $\Delta\delta^2$ は大きな値であるが、 m_{12} および n_{12} で相関可能であった。一方、エタノール+オクタン系では $\Delta\delta^2$ 値がより小さいにもかかわらず、 α_{12} が必要である。このことについては、水+エタノール系などは両成分とも水素結合を有する極性分子であるが、エタノール+オクタン系などは水素結合を有する極性分子と無極性分子との混合系であること(混合前後の溶液構造の変化が前者に比べて後者でより著しい)に起因するのではないかと考えられる。

以上のように、相互作用パラメータと $\Delta\delta^2$ の関係を考察したが、 $\Delta\delta^2$ 値とパラメータ n_{12} さらには α_{12} の必要性との関係を見出すのは困難であった。これは、 δ^2 値はそれぞれ純物質の特性値であり、混合後に生ずる相互作用をその差のみで表現することができないためと考えられる。

5. 結 言

本研究で提案する拡張正則溶液モデル(Kobuchi *et al.*, 2009)によりエーテル、ケトンや水を含む2成分系気液平衡の相関を試み、相互作用パラメータを用いることでほぼ満足な結果を得た。また、相関に必要とされる相互作用パラメータと $\Delta\delta^2$ の関係を、すでに報告した相関結果も加えて考察したが、 $\Delta\delta^2$ と必要なパラメータとの関係を見出すことはできなかった。また、データ・フィッティングによらず相互作用パラメータを予測することが実用上望まれる。このことは、以前からの重要課題であるがかなり困難である。たとえば、最近のコンピュータシミュレーションの手法(Haruki *et al.*, 2009)に期待が寄せられる。

Nomenclature

A = interaction term	[J·cm ⁻³]
g = molar Gibbs energy	[J·mol ⁻¹]
l = interaction parameter between unlike molecules	[-]
m = interaction parameter between unlike molecules	[-]
n = interaction parameter between unlike molecules	[-]
p = total pressure	[Pa]
p^0 = vapor pressure of pure component	[Pa]
R = gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
T = absolute temperature	[K]
t = temperature	[°C]
v = liquid molar volume	[cm ³ ·mol ⁻¹]

x = mole fraction of liquid phase	[-]
y = mole fraction of vapor phase	[-]

Greek

α = exponent parameter	[-]
β = expansion coefficient	[cm ³ ·mol ⁻¹ ·°C ⁻¹]
γ = liquid phase activity coefficient	[-]
δ = solubility parameter	[(J·cm ⁻³) ^{0.5}]
ϕ = volume fraction	[-]

Subscript

b = normal boiling point
calc = calculated value
exp = experimental data
i, j = components i and j
t = arbitrary temperature
1, 2 = components 1 and 2
25 = standard temperature(25°C)

Superscript

E = excess property

Literature Cited

- Adachi, Y. and H. Sugie, "A New Mixing Rule-Modified Conventional Mixing Rule", *Fluid Phase Equilibria*, **28**, 103-118 (1986)
- Arai, Y., S. Saito and S. Maeda, "Prediction of Solvent Selectivity in Extractive Distillation and of Vapor-Liquid Equilibria of Hydrocarbons", *J. Chem. Eng. Japan*, **2**, 8-13 (1969)
- Aucejo, A., S. Loras, R. Muñoz, R. Reich and H. Segura, "Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium in the Systems 2-Methylpentane + Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether, + Ethyl 1,1-Dimethylethyl Ether, and + Methyl 1,1-Dimethylpropyl Ether", *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 973-977 (1998)
- Boublik, T., V. Fried and E. Hála, "The Vapour Pressures of Pure Substances", 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1984)
- Chen, C.-C., M. Tang and Y.-P. Chen, "Vapor-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures of Cyclohexane, 3-Methyl-2-Butanone, and Octane at 101.3 kPa", *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 557-561 (1996)
- Estrada-Baltazar A., A. De León-Rodríguez, K.R. Hall, M. Ramos-Estrada and G.A. Iglesias-Silva, "Experimental Densities and Excess Volumes for Binary Mixtures Containing Propionic Acid, Acetone, and Water from 283.15 K to 323.15 K at Atmospheric Pressure", *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 1425-1431 (2003)
- Fedors, R.F., "A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids", *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147-154 (1974)
- Fukuchi, K., K. Ogiwara, Y. Tashima, S. Yonezawa and Y. Arai, "Measurement and Correlation of Densities for Liquids and Their Mixtures"(in Japanese), *Res. Rep. Ube Tech. College*, **29**, 93-111 (1983)

- Fukuchi, K., K. Ogiwara, S. Yonezawa and Y. Arai, "Densities of Some Alcohols and Their Mixtures"(in Japanese), *Tech. Rep. Kyushu Univ.*, **53**, 187-191 (1980)
- Fukuchi, K., S. Yonezawa, S. Kobuchi and Y. Arai, "Correlation of Isothermal Vapor-Liquid Equilibria at 25°C by Regular Solution Model"(in Japanese), *Res. Rep. Ube Tech. College*, **49**, 21-24(2003)
- Gmehling J. and U. Onken, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Aqueous-Organic Systems", DECHEMA Chemistry Data Series, Vol.1, Part 1, DECHEMA, Frankfurt/Main, Germany (1977)
- Gmehling J. and U. Onken, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Ethers (Supplement 2)", DECHEMA Chemistry Data Series, Vol.1, Part 4b, DECHEMA, Frankfurt/Main, Germany (1999)
- Gmehling J., U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Organic Hydroxy Compounds : Alcohols and Phenols", DECHEMA Chemistry Data Series, Vol.1, Part 2b, DECHEMA, Frankfurt/Main, Germany (1978)
- Gmehling J., U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Aldehydes and Ketones, Ethers", DECHEMA Chemistry Data Series, Vol.1, Parts 3+4, DECHEMA, Frankfurt/Main, Germany (1979)
- Gmehling J., U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Aqueous-Organic Systems (Supplement 1)", DECHEMA Chemistry Data Series, Vol.1, Part 1a, DECHEMA, Frankfurt/Main, Germany (1981)
- Gmehling J., U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Organic Hydroxy Compounds : Alcohols (Supplement 1)", DECHEMA Chemistry Data Series, Vol.1, Part 2c, DECHEMA, Frankfurt/Main, Germany (1982a)
- Gmehling J., U. Onken and U. Weidlich, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Organic Hydroxy Compounds : Alcohols and Phenols (Supplement 2)", DECHEMA Chemistry Data Series, Vol.1, Part 2d, DECHEMA, Frankfurt/Main, Germany (1982b)
- Haruki, M., K. Kishimoto, F. Kobayashi, S. Kihara and S. Takishima, "A New Correlation and Prediction Method for the Solubility of Metal Complexes in Supercritical Carbon Dioxide Using Regular Solution Theory with the COSMO-RS Method", *J. Chem. Eng. Japan*, **42**, 309-318 (2009)
- Herington, E.F.G., "Tests for Consistency of Experimental Isobaric Vapour-Liquid Equilibrium Data", *J. Inst. Petrol.*, **37**, 457-470 (1951)
- Hiaki, T., K. Tatsuhana, T. Tsuji and M. Hongo, "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for 2-Methoxy-2-methylpropane + Ethanol + Octane and Constituent Binary Systems at 101.3 kPa", *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 323-327 (1999)
- Higashi, H., T. Furuya, T. Ishidao, Y. Iwai, Y. Arai and K. Takeuchi, "An Exponent-Type Mixing Rule for Energy Parameters", *J. Chem. Eng. Japan*, **27**, 677-679 (1994)
- Hildebrand, J.H., J.M. Prausnitz and R.L. Scott, "Regular and Related Solutions", Chap.7, Van Nostrand Reinhold Co., New York, U.S.A. (1970)
- Jyoki Hyo, The Japan Society of Mechanical Engineers ed., "Steam Tables", 4th ed. (in Japanese), Nihon Kikai Gakkai, Tokyo, Japan (1981)
- Kobuchi, S., 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*, **42**, 636-639 (2009)
- Kobuchi, S., Y. Shimoyama and Y. Arai, "An Exponent-Type Mixing Rule for the Interaction Term" (in Japanese), *Bunrigijutsu*, **38**, 387-393 (2008)
- Kobuchi, S., S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, "Prediction of Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Hydrocarbon Binary Systems by Regular Solution Model"(in Japanese), *J. Soc. Mater. Eng. Resour. Japan*, **20**, 47-51 (2007)
- Kojima, K., K. Tochigi, K. Kurihara and M. Nakamichi, "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Acetone + Chloroform + Benzene and the Three Constituent Binary Systems", *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 343-345 (1991)
- Krähenbühl, M.A. and J. Gmehling, "Vapor Pressures of Methyl *tert*-Butyl Ether, Ethyl *tert*-Butyl Ether, Isopropyl *tert*-Butyl Ether, *tert*-Amyl Methyl Ether, and *tert*-Amyl Ethyl Ether", *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 759-762 (1994)
- Ku, H.-C. and C.-H. Tu, "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Acetone, Ethanol, and 2,2,4-Trimethylpentane at 101.3 kPa", *Fluid Phase Equilibria*, **231**, 99-108 (2005)
- Loras, S., A. Aucejo and R. Muñoz, "Vapor-Liquid Equilibria in the Systems 3-Methylpentane + Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether and 3-Methylpentane + Methyl 1,1-Dimethylpropyl Ether at 101.3 kPa", *Fluid Phase Equilibria*, **156**, 185-195 (1999)
- Marquardt, D.W., "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters", *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11**, 431-441 (1963)
- Martínez, N.F., E. Lladosa, M.C. Burguet and J.B. Montón, "Isobaric Vapour-Liquid Equilibria for Binary Systems of 2-Butanone with Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol at 20 and 101.3 kPa", *Fluid Phase Equilibria*, **270**, 62-68 (2008)
- Martínez, N.F., E. Lladosa, M.C. Burguet, J.B. Montón and M. Yazimon, "Isobaric Vapour-Liquid Equilibria for the Binary Systems 4-Methyl-2-Pentanone + 1-Butanol and + 2-Butanol at 20 and 101.3 kPa", *Fluid Phase Equilibria*, **277**, 49-54 (2009)
- Montón, J.B., J. de la Torre, M.C. Burguet, R. Muñoz and S. Loras, "Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium in the Systems 2,3-Dimethylpentane + Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether, + Diisopropyl Ether and + Methyl 1,1-Dimethylpropyl Ether", *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 1158-1162 (1999)
- Poling, B.E., J.M. Prausnitz and J.P. O'Connell, "The Properties of Gases and Liquids", 5th ed., McGraw-Hill, New York, U.S.A. (2001)
- Resa, J.M., C. González, M.A. Betolaza and A. Ruiz, "Behaviour of Butyl Ether as Entrainer for the Extractive Distillation of the Azeotropic Mixture Propanone + Diisopropyl Ether. Isobaric VLE Data of the Azeotropic Components with the Entrainer", *Fluid Phase Equilibria*, **156**, 89-99 (1999)
- Shimoyama, Y., S. Yonezawa, S. Kobuchi, K. Fukuchi and Y. Arai, "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria for Hydrocarbon Binary

- Systems by Regular Solution Model”(in Japanese), *J. Soc. Mater. Eng. Resour. Japan*, **20**, 19-22 (2007)
- Van Ness, H.C., S.M. Byer and R.E. Gibbs, “Vapor-Liquid Equilibrium : Part I . An Appraisal of Data Reduction Methods”, *AIChE J.*, **19**, 238-244 (1973)
- Watanabe, T., K. Honda and Y. Arai, “Measurement and Correlation of Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems Containing Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE), Methanol and Alkanes”, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 906-910 (2003)
- Watanabe, T., S. Yonezawa, S. Kobuchi, K. Honda and Y. Arai, “Measurement and Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for ETBE + Ethanol, ETBE + Octane, Ethanol + Octane and ETBE + Ethanol + Octane Systems at Atmospheric Pressure”(in Japanese), *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **36**, 75-79 (2010)
- Wen, T.-Y., M. Tang and Y.-P. Chen, “Vapor-Liquid Equilibria of the Binary Mixtures 2-Butanone + *t*-Pentanol, *t*-Pentanol + Butyl Acetate and 2-Propanol + Diethyl Ketone at 101.3 kPa”, *Fluid Phase Equilibria*, **163**, 99-108 (1999)
- Wilson, G.M., “Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing”, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127-130 (1964)
- Yonezawa, S., S. Kobuchi, K. Fukuchi and Y. Arai, “Prediction of Liquid Molar Volumes by Additive Methods”, *J. Chem. Eng. Japan*, **38**, 870-872 (2005)
- Yonezawa, S., S. Kobuchi, K. Fukuchi, Y. Shimoyama and Y. Arai, “Prediction Method of Solubility Parameter Based on Molecular Structure”(in Japanese), *J. Soc. Mater. Eng. Resour. Japan*, **19**, 25-27 (2006)

Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems Containing Polar Substances by Regular Solution Model

Shigetoshi Kobuchi^{*1} · Katsumi Honda^{*2} · Tohru Watanabe^{*1} · Setsuko Yonezawa^{*2} · Kenji Fukuchi^{*4} and Yasuhiko Arai^{*2,*}

^{*1} Department of Environmental Science and Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube, 755-8611

^{*2} Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka, 819-0395

^{*3} Department of Chemical Science and Engineering, Ariake National College of Technology, Omuta, 836-8585

^{*4} Department of Chemical and Biological Engineering, Ube National College of Technology, Ube, 755-8555

* Professor Emeritus of Kyushu University

An extended regular solution model, in which an exponent-type mixing rule is introduced to the interaction term and a composition-dependent interaction parameter between unlike molecules is used, has been successfully adopted to correlate vapor-liquid equilibria of binary systems containing polar substances such as ethers, ketones, alcohols and water. The interaction parameters required in the present correlation and the previous studies are discussed based on the concept of difference between the cohesive energy densities (δ^2) where δ is the solubility parameters at 25°C of constituent pure components.