

テクニカルノート

正則溶液モデルによる炭化水素 2 成分系の気液平衡の推算

下山 裕介,* 米澤 節子,* 小淵 茂寿,**
福地 賢治,*** 荒井 康彦*

Prediction of vapor-liquid equilibria for hydrocarbon binary systems by regular solution model

Yusuke SHIMOYAMA†, Setsuko YONEZAWA†, Shigetoshi KOBUCHI††,
Kenji FUKUCHI††† and Yasuhiko ARAI†

Vapor-liquid equilibria (VLE) of hydrocarbon binary systems : hexane + benzene (25°C), toluene + octane (60°C) and cyclohexane + toluene (50°C) were predicted by using a regular solution model. In the present model, the mixing entropy term (Flory-Huggins equation) is included and an interaction parameter between unlike molecules is introduced. Solubility parameters and molar volumes at each temperature required in calculation are estimated by previously proposed methods. VLE of hexane + benzene and toluene + octane were well predicted by introducing no interaction parameter. On the other hand, to correlate VLE of cyclohexane + toluene, the interaction parameter was needed. VLE of hydrocarbon systems may be predicted or correlated by the regular solution model. Previously proposed methods are useful to estimate solubility parameter and molar volume at given temperature.

Key Words : vapor-liquid equilibrium, regular solution, solubility parameter, molar volume, hydrocarbon

1. 緒言

化学工業における蒸留操作の基礎的知見として、気液平衡関係が不可欠となる。そのためデータの蓄積が行われると同時に、モデル式による推算や相関が試みられている。常圧付近の低圧力領域の気液平衡計算には、溶液モデルを適用することが多い。すなわち、気相を理想気体と近似し、溶液側の非理想性を活量係数で表現する手法である。この場合、活量係数をどのようにして与えるかが問題になる。今日まで数多くのモデル式が提案されているが、本研究では工学的に有用な溶液モデルの一つである正則溶液モデル¹⁾による推算を試みた。また、Hildebrandらは正則溶液論より求められる活量係数の混合熱寄与項に、Flory-Huggins式による過剰エントロピー項を追加したモデル^{1,4)}

を提案している。本研究では、正則溶液論に Flory-Huggins 式を加えたモデルを適用した。本計算モデルでは、物理的意味が明確であり、比較的簡便な式で気液平衡推算が可能となる。また、異種分子間相互作用パラメータの導入を試みた。計算に必要な溶解度パラメータおよびモル体積は前報の方法^{2,3)}で求めた。

2. 気液平衡関係の推算

液相の活量係数 γ が与えられると、気相を理想気体で近似すれば、2 成分系の気液平衡 ($p \sim x \sim y$) 関係は次式で推算することができる⁴⁾。

$$y_1 = \gamma_1 x_1 p_1^\circ / p, \quad y_2 = \gamma_2 x_2 p_2^\circ / p \quad (1)$$

ここで、 x は液相モル分率、 y は気相モル分率、 p° は純成分の蒸気圧であり、下添字 1 および 2 は成分 1 および 2 を表す。また、 p は全圧であり次式で求められる。

$$p = \gamma_1 x_1 p_1^\circ + \gamma_2 x_2 p_2^\circ \quad (2)$$

3. 正則溶液モデル

モル過剰 Gibbs エネルギー G^E は、一般に次式で与えられる¹⁾。

$$G^E = \left(\sum_i x_i v_i \right) \left(\frac{1}{2} \sum_i \sum_j A_{ij} \phi_i \phi_j \right) \quad (3)$$

ここで、 v はモル体積、 ϕ は体積分率、 x は液相モル分率であり、下添字 i は成分 i を表す。相互作用を表すパラメータ A_{ij} は、溶解度パラメータ δ を用いると、次式のように表すことができる¹⁾。

平成18年10月5日受付；平成19年1月16日受理

*九州大学大学院工学研究院化学工学部門

〒819-0395 福岡市西区元岡744

**山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻

〒755-8611 宇部市常盤台 2-16-1

***宇部工業高等専門学校物質工学科

〒755-8555 宇部市常盤台 2-14-1

†Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395, JAPAN

E-mail : arai@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

††Department of Environmental Science and Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi, 755-8611, Japan

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

†††Department of Chemical and Biological Engineering, Ube National College of Technology, 2-14-1 Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755-8555, Japan

E-mail : fukuchi@ube-k.ac.jp

$$A_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2l_{ij}\delta_i\delta_j \quad (4)$$

ここで、 l_{ij} は異種分子間相互作用パラメータである。式 (4) を式 (3) に代入して得られる過剰 Gibbs エネルギーと活量係数の熱力学関係式^{1,4)}を適用すると、成分 1 および 2 の活量係数が導出される⁵⁾。これは、混合熱項に相当するもので、分子サイズの差異が大きい場合は過剰混合エントロピー項も必要とされる。本研究では Flory-Huggins 式⁴⁾により混合エントロピーを与えた。このようにして得られた 2 成分系混合物の活量係数は、次式ようになる。

$$\ln \gamma_1 = \frac{\phi_2^2 v_1}{RT} \left\{ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12}\delta_1\delta_2 \right\} + \ln \frac{\phi_1}{x_1} + 1 - \frac{\phi_1}{x_1} \quad (5)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\phi_1^2 v_2}{RT} \left\{ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12}\delta_1\delta_2 \right\} + \ln \frac{\phi_2}{x_2} + 1 - \frac{\phi_2}{x_2} \quad (6)$$

4. 溶解度パラメータおよびモル体積

上述の式 (5) および (6) より、両成分の活量係数を求めるためには、溶解度パラメータとモル体積が必要となる。標準温度である 25°C の溶解度パラメータ δ_{25} は、Fedors⁶⁾ の方法で推算できる。他の温度 t での溶解度パラメータ δ_t は、前報²⁾ で示したように、次式で求めることができる。

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

ここで必要とされる温度 t [°C] でのモル体積 v_t [cm³/mol] は、次に示す著者らの方法³⁾で推算できる。

$$v_t = v_{25} + \beta(t - 25) \quad (8)$$

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

ここで v_{25} は 25°C でのモル体積である。また t_b は標準沸点 [°C] であり、 v_b は t_b におけるモル体積で、Le Bas の加算法⁷⁾で容易に求められる。

5. 結果と考察

式 (7) による δ_t の推算法について、前報²⁾では無極性のヘプタンおよびトルエンにて検討し、ほぼ妥当であることを確認した。そこで、本研究では無極性である炭化水素 2 成分の気液平衡推算に応用した。鎖状と環状の炭化水素を取り上げ、ヘキサン+ベンゼン (25°C)、トルエン+オクタン (60°C)、およびシクロヘキサン+トルエン (50°C) の 2 成分系気液平衡の推算を試みた。すなわち式 (5) および (6) を用いて、式 (1) により気液平衡 ($p \sim x \sim y$) 関係を計算した。その結果を測定値と比較して、Figure 1~Figure 3 に示す。なお、計算に用いたパラメータを Table 1 および Table 2 にまとめて示す。これらの図からわかるように、ヘキサン+ベンゼンおよびトルエン+オクタンでは $l_{12}=0$ 、すなわち相互作用パラメータの導入を必要とせず、満足な推算結果が得られた。一方、シクロヘキサン+トルエンでは $l_{12}=0.0088$ となり相互作用パラメータが必要とされるが、計算結果は測定値を良好に表現している。また、気液平衡計算の基本となる活量係数については、一例としてト

ルエン+オクタンの結果を Figure 4 に示すが、式 (5) および式 (6) は測定値より得られた活量係数を良好に表している。以上の結果より、正則溶液モデルにより炭化水素 2 成分系の気液平衡の推算が可能であることが示された。60°C におけるトルエン+オクタン系において、トルエンの液相組成 $x_1=0.5$ のとき、トルエンの活量係数について、式 (5) 右辺の混合熱項は 0.132、過剰エントロピー項は -0.027、オクタンの活量係数

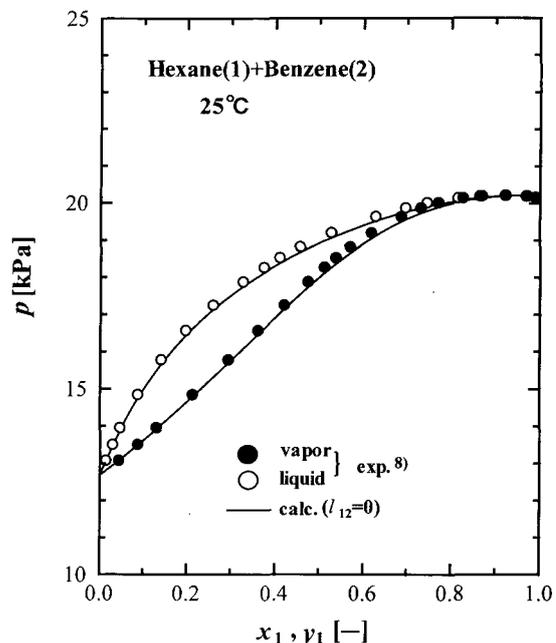


Figure 1 Vapor-liquid equilibria of hexane(1) + benzene(2) at 25°C

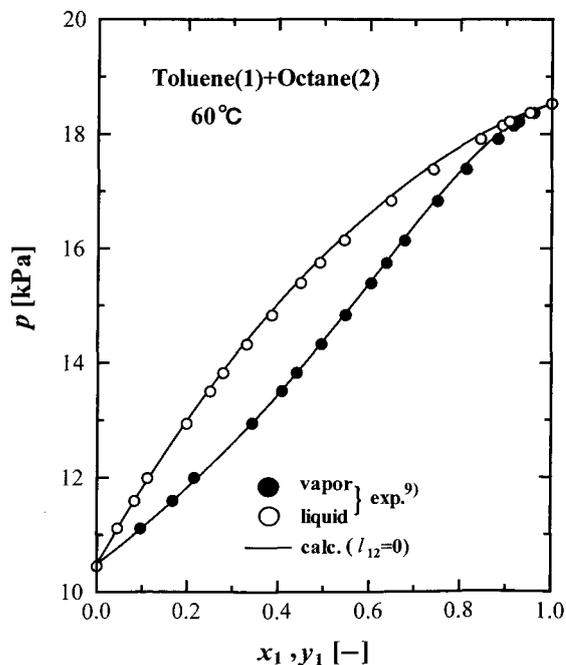


Figure 2 Vapor-liquid equilibria of toluene(1) + octane(2) at 60°C

Table 1 Physical properties used to calculate vapor liquid equilibria for hydrocarbon systems

Substance	v_{25}	v_b	δ_{25}	$t_b^{3,11)}$	Antoine's constant ⁸⁻¹¹⁾		
	[cm ³ ·mol ⁻¹]	[cm ³ ·mol ⁻¹]	[(J·cm ³) ^{0.5}]	[°C]	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Hexane	131.4	140.6	14.90	68.75	13.80430	-2691.08	-48.94
Octane	163.6	185.0	15.45	125.65	13.92764	-3120.29	-63.63
Benzene	90.4	96.0	18.80	80.05	13.88586	-2788.51	-52.36
Toluene	104.9	118.2	18.69	110.65	13.99870	-3096.52	-53.67
Cyclohexane	112.6	118.2	16.51	80.65	13.73774	-2766.63	-50.50

$$* \ln p^0 [\text{kPa}] = A + B/(T[\text{K}] + C)$$

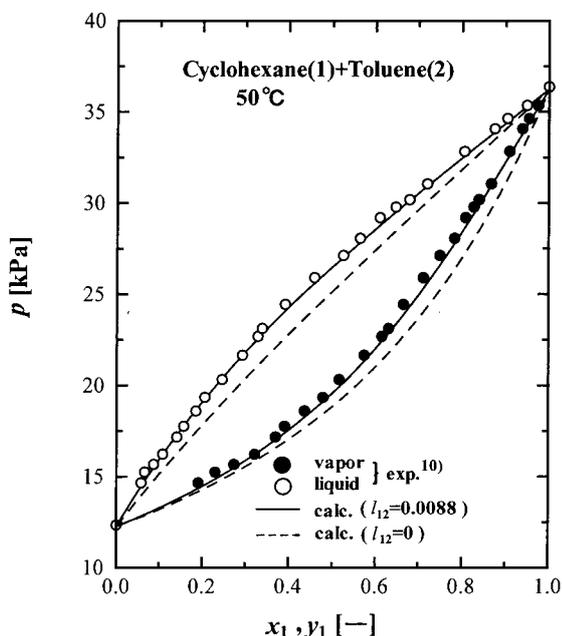


Figure 3 Vapor-liquid equilibria of cyclohexane(1) + toluene(2) at 50°C

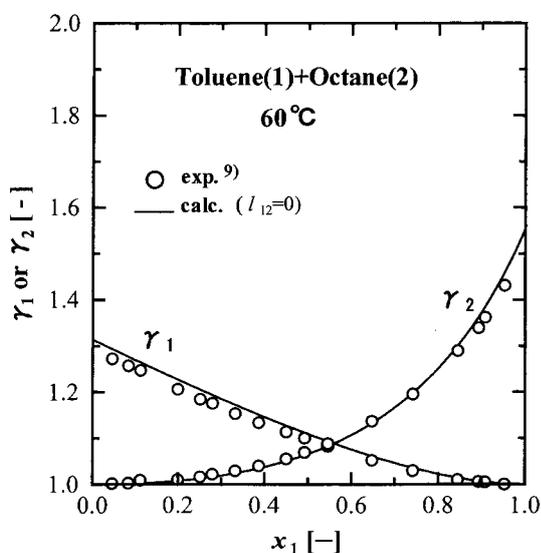


Figure 4 Activity coefficients of toluene(1) + octane(2) at 60°C

Table 2 Interaction parameters of hydrocarbon + hydrocarbon systems

System	l_{12}
	[-]
Hexane(1)+Benzene(2)	0
Toluene(1)+Octane(2)	0
Cyclohexane(1)+Toluene(2)	0.0088

については、0.085, -0.020であり、活量係数に及ぼす過剰エントロピー項は無視できないものと考えられる。また、前報^{2,3)}で提案した25°C以外での溶解度パラメータおよびモル体積の推算法の有用性も確認された。なお、シクロヘキサン+トルエンの例に見られるように、相互作用パラメータが必要とされる場合がある。この場合 l_{12} の値の予測は現在のところ困難であり、数点の実測値を用いて決定しなければならない。

6. 結言

混合エントロピー項を含めた正則溶液モデルを用いて、いくつかの炭化水素2成分系すなわちヘキサン+ベンゼン (25°C)、トルエン+オクタン (60°C)、およびシクロヘキサン+トルエン (50°C) の気液平衡を推算した。その際、異種分子間相互作用パラメータを導入した。ヘキサン+ベンゼン、トルエン+オクタンでは相互作用パラメータを必要とせず、十分な推算結果が得られた。一方、シクロヘキサン+トルエンでは相互作用パラメータの導入により、気液平衡関係を良好に表現することができた。ただし、相互作用パラメータの値を推算することは現在のところ困難で、いくつかの実測値を用いて決定しなければならない。またこれらの結果より、すでに報告した25°C以外での溶解度パラメータやモル体積の推算法^{2,3)}の有用性が示された。なお、これらの推算法を極性分子へ応用し、その適用性を検討することは、今後の課題となる。

参考文献

- 1) J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott: "Regular and Related Solutions", van Nostrand Reinhold Co. (1970).
- 2) 米澤節子, 小渕茂寿, 福地賢治, 下山裕介, 荒井康彦: "分子構造に基づく溶解度パラメータの推算法", 素材物性学雑誌, Vol.19, No.1/2, 25-27. (2006)
- 3) S. Yonezawa, S. Kobuchi, K. Fukuchi, Y. Arai: "Predic-

- tion of Liquid Molar Volumes by Additive Methods", *J. Chem. Eng. Japan*, Vol.38, No.11, 870-872. (2005)
- 4) 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", 朝倉書店 (1991).
 - 5) 福地賢治, 米澤節子, 小淵茂寿, 荒井康彦: "正則溶液論による25°Cにおける定温気液平衡の相関", 宇部工業高等専門学校研究報告, No.49, 21-24. (2003)
 - 6) R. F. Fedors: "A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids", *Polym. Eng. Sci.*, Vol.14, No.2, 147-154. (1974)
 - 7) R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling: "The Properties of Gases and Liquids (4th ed)", McGraw-Hill (1987), 52-55.
 - 8) R. S. Murray, M. L. Martin: "A continuous-dilution device for the measurement of static vapour pressures of binary liquid mixtures", *J. Chem. Thermodyn.*, 7, 839. (1975)
 - 9) C. Berro, F. Laichoubi, E. Rauzy: "Isothermal (vapour + liquid) equilibria and excess volumes of (3-methylpentane + heptane), of (3-methylpentane + octane), and of (toluene + octane)", *J. Chem. Thermodyn.*, 26, 863. (1994)
 - 10) R. J. Zemp, A. Z. Francesconi: "Salt effect on phase equilibria by a recirculating still", *J. Chem. Eng. Data*, 37, 313. (1992)
 - 11) 化学工学会編: "化学工学便覧 (改定6版)", 丸善 (1999).