[Session A-1] 気液平衡関係の表現式について*

頼 実 正 弘**・片 山 俊***
吉 村 尚 真**

11月25日(木): A会場

座長 頼実 正弘(広島大学工学部)
片山 俊(大阪大学基礎工学部)
補佐 吉村 尚真(広島大学工学部)

接 摺

(広大・工 頼実 正弘)

過剰自由エネルギーを用いた気液平衡の表現式というテーマでこの Session のシンポジウムを開催しようということ片山先生と相談して決め化工誌で募集致しましたところ、6件の申し込みがあり、前刷でおわりのとおり、Wilson と NRTL 式といったきわめて絞られた問題に集中しました。このようになるということは秘かに我々の期待したところでありまして、この際徹底的に焦点を絞ってこれらの式について論じれば、専門家であるなしに拘らず討論に加わっていただけるであろうし、そうすることによってこれらの式の長所や欠点を洗い出しておけば、これらの式を使用するときどんな注意が必要かということがわかるので、非常に有意義であると思います。

論文の一つ一つの内容は発表をお聞きいただくこととなりますが、前刷をお読みいただいておわりのとおり、理論的にこれらの式を改めていく立場で論じられている場合と、Wilson 式はこのような場合でも一見乱暴に見えるが使用可能であるといった説明など、なかなか多彩な内容になっています。

A-1-1 Wilson 式のパラメータの推算

(苫小牧高専・平沼 充安・本間 清士)

[講演要旨]: 一般に Wilson 式は実測気液平衡データを極めてよく再現する。したがって、Wilson 式のパラ

メータがよく定義された物理量の組み合わせで表現されるならば、溶液の平衡物性の理解や推算に役立つものと考えられる。

混合のエントロピー s^M を混合熱による項と分子配列数の変化による項の和として

$$s^M = h^M/T + k \ln \Omega^M$$

のように表わすと、混合の自由エネルギー g^M は

$$g^M = -kT \ln \Omega^M$$

で表わされる。この Ω^M の値を計算する方法が問題の鍵となる。いま分子 i の隣りに同種分子 i がくる確立を分子数 N_i で、異種分子 j がくる確率を $A_{ji}N_i$ とし、パラメータ A_{ji} の濃度依存を無視すると

$$\Omega^M = \frac{(N_1 + A_{11}N_1)^{N_1}}{N_1^{N_1}} \frac{(N_2 + A_{12}N_1)^{N_1}}{N_2^{N_1}}$$

となり、Stirling の式の精度で表現できる。これにより、Wilson と同形の式が導かれることを示した。またパラメータ A_{ji} を $\exp[-(u-u_i)/RT]$ とし、最近溶解度パラメータの3要素として集積されつつある蒸発エネルギーの3要素を用いて、パラメータ A_{ji} を推算する方法を考えてみた。定温気液平衡について、1) 異種分子間分散力凝集エネルギー密度と分子容のそれぞれの調平均値の積とする。2) 新しく水素結合が形成される系では、水素結合エネルギーを評価する。3) 水を含む系などでは会合パラメータが必要である。などの条件で計算した結果、一応実測値を説明できた。

「質疑討論」:

緒 正明(千代田化工) パラメータの温度依存性について述べられていることが多いがどうか。またあまり効かないか。溶液の濃度の高いところと低いところを同じモデルで表わす限りさらによい式はないか。異なったモデルにする、すなわちパラメータを変えてゆくとうるのか。

平沼 先に述べたように A_{ji} は組成依存を無視しているが、一般には組成依存性をもつものであり、これを考慮すればさらに実在溶液をよく表現できる。もちろん式が複雑になるので、考慮の必要がある系にとどめるのがよい。Wilson 式がよく実測値を再現することは組成平均のパラメータを用いてもかなり表現できるというこ

* 昭和47年1月5日 受理

** Masahiro Yorzane (正会員), Shōshin Yoshimura (正会員)
広島大学工学部

*** Takashi Katayama (正会員) 大阪大学基礎工学部

とであろう。

更科英二 (東北大・工) ϕ_i は会合パラメータと考えられているが、 $\phi_i = \delta_i / \delta_i^d$ と考えた物理的根拠は何か。

平沼 物理的根拠は現在明確でない。しかし $\delta_i V_i$ は溶液について、さらに分子内官能基についてほぼ加成性が成立する重要な量で $\phi_i = \delta_i V_i / \delta_i^d V_i = \delta_i / \delta_i^d$ をもって経験的に会合パラメータを仮定した。

更科 例外とされている系について更に満足な結果を得るためにはどのようなパラメータが考えられるか。

平沼 A_{ji} の推算仮定は、1) $A_{ji} = \exp[-(u - u_i)/RT]$ 、2) 異種分子間エネルギー u の仮定 (この仮定の中には蒸発エネルギーの3要素への分割、混合則が含まれる)、3) 溶液中の会合の変化、などであるが、2) から生ずる誤差が一番大きかろう。

鈴木 功 (千代田化工) 酢酸+水系がうまく表現できない解決法としては「 E^h 」を別に評価することか、酢酸の気相会合を考慮に入れた方がよいのではないか。

平沼 蟻酸、酢酸などのように気相・液相で会合するものについては、別な取り扱いがよいと思う。上記の物質は相平衡、拡散などすべての物性について2分子会合が重要な役割を演じている。

A-1-2 Wilson, NRTL, および Heil 式による2成分と多成分系気液平衡の表現

(金沢大・工 長田 勇)

【講演要旨】: Wilson, NRTL および Heil の式のパラメータ g_{ij}, g_{ji} を約600の2成分系について決定した。計算は気相の非理想性を考慮した Prausnitz らの方法によって行ない、目的関数として相対全圧と蒸気組成のおおの2乗平均誤差の和をとり、これが最小になるように決定した。

アルコール+炭化水素系に対しては Wilson 式が実測値を一番よく表現し NRTL, Heil の式の順に劣る。例えば2,3 ジメチルブタン+メタノール系(1気圧)で、Wilson の式ではデータの表現は満足すべきものであったが NRTL 式では Wilson 式の誤差の2倍、Heil の式ではその5倍の誤差を示した。しかし一般には三つの式とも似た適合性を示した。

各式のパラメータが温度に対して直線的に変わる例をいくつか示し、かつ混合熱を推算して実測値と比較すると、温度依存性を考慮しない場合より考慮した場合の方が一般に実測値との一致はよくなるが、常に満足すべき結果が得られるとは限らない。

3, 4, 5成分を含む70以上の多成分系に対する推算結果はそれを構成する2成分系について各式の表現性が同程度であると似た結果を得る。気相の理想性を仮定して

Wilson 式を用いた Hudson ら(1970)の推算結果と比較してみると沸点と蒸気組成とも、本研究の方が実測値との一致がよくなる事が多く、気相の非理想性を考慮した効果がうかがえる。

「質疑討論」

平沼 Wilson 式ではパラメータが温度に依存しないとする、 h^M として最大値が室温程度では 170 cal/mol となり、それ以上は表現できない。ところが会合性分子を含む系などでは 170 cal/mol を越えることもしばしばあり、パラメータの温度係数を含む項がこの差をうめるものと思われるので、今後この方面のデータを集める必要があると思うが、どうか。

長田 混合熱データは気液平衡データに比べてはるかに少ない。溶液論のモデルの検討には両方のデータを使用しなければ十分とはいえないので、今後混合熱データの測定は大いに必要であり同感だ。

更科 気液平衡値から決定されたパラメータを用い混合熱とか液液平衡といった他の混合物物性を表現する場合誤差が大きくなるが、このような場合どのように考えればよいか。

長田 簡単にいえばモデルが完全でないといえる。例えば Lennard-Jones ポテンシャルのごとき分子間ポテンシャルのパラメータを第2ビリアル係数より求めた場合と、粘度のような輸送現象より求めたときは異なった値が得られるのは「使用するポテンシャルが真の分子間ポテンシャルを表わしていない」と同様である。しかしここでは使用する式の有効性の限界を知る意味で、パラメータの温度依存性についてさらに検討している。

松林正博 (広大・工) 温度依存性を考慮しないパラメータによる混合熱が実測値より小さいとのことだが、パラメータを固定したとき混合熱の計算値と実測値との誤差が温度により一定の変化を示したのか。また混合熱に対する誤差も目的関数に入れてパラメータを求めたら推算結果が悪くなるか。データの質の判定規準は具体的にはどのように考えたらよいか。

長田 温度依存性を考慮しないパラメータによる混合熱の計算は、同じ温度で定温気液平衡と混合熱データがあるときのみ実測値と比較したが、このような例は極めて少なく従って計算値と実測値との誤差が温度により一定かどうか検討していない。気液平衡データと混合熱の両方をパラメータ決定のための目的関数にとったときは、いずれか一方だけに適合させた場合より結果はよくない。よいデータとは系により式の適合性が一定していないので断定的にはいえないが、2乗平均誤差として、相対全圧および蒸気組成が0.01以下を一応の目安としたが、これより大きい場合もあり得る。

鈴木 定圧 2成分系気液平衡データで、沸点差が大きい場合に、あまりよく式化された経験が私にはないが、

この場合 Wilson パラメータとして A_{ij} を用いた方がよいのかまたは $q_{ij}-q_{ji}$ を用いた方がよいのか、適当な例があったら示してほしい。

長田 沸点差の大きい定圧系では $\int_0^1 \ln \gamma_1/\gamma_2 dx_1 \approx 0$ であり A_{ij} を使用することは定温系にのみ正しいので、 $q_{ij}-q_{ji}$ を用いるのが当然である。ただ定圧系でも近似に $\int_0^1 \ln \gamma_1/\gamma_2 dx_1 \approx 0$ とみなし得る場合には A_{ij} を使えらるはずである。 $q_{ij}-q_{ji}$ を使用すべき例としてはアセトン+クロロベンゼン系等多数ある。

鈴木 多くの実験データから Wilson パラメータを求める際に、多峰性の例があったら教えてほしい。

長田 Scatchard らのエタノール+シクロヘキサン定温系で、5, 20, 35, 50, 60°C において Wilson パラメータに適合性がほぼ同じの2組のパラメータを決定したことがある。この場合混合熱の計算まではやってみていないが50°Cまではリニヤな関係を両方とも満足しているときとみなせたが最後の場合片方がくずれた。

A-1-3 2, 3 の Wilson 定数決定法の比較

(広島大・工 頼実 正弘・次石 茂美)

【講演要旨】: Wilson 定数を効果的に決定する研究の一環として種々の目的関数と数学的手法を選び、九つの2成分系について定数決定を試み、それぞれの場合について、実測値とのずれ、試行回数、計算時間などについて比較し、さらにこの式の多成分系気液平衡の推算への適用性を検討した。

使用した目的関数は、1) 活量係数の相対誤差の2乗和、2) Holmes の誤差関数、3) Q 関数の誤差の2乗和であり、数学的手法としては、a) Newton-Raphson 法、b) 修正最大傾斜法、c) 円を用いた最小2乗法、d) 非線形最小2乗法を用いた。

結果は一般に目的関数としては、前記1) の場合がよく、数学的手法としては、d) の場合が早く収束した。しかし無限希釈活量係数の正しい値が計算可能な場合には a) の方法が最も早く収束した。

多成分系の推算は、目的関数に、1) を用い、数学的手法は b) により、約300の2成分系に対しパラメータを決定したのち、77の3成分系と四つの4成分系について行なった。

結果は特殊な場合(2液相生成系とか沸点差の大きい系)を除いてほとんどの系で誤差の絶対値の算術平均値が気相組成で5モル%未満であり、そのうちの約半分の40の系では気相組成で2モル%未満、沸点で1°C未満であり Wilson 式が多くの多成分系の気液平衡の推算に有効であることを確認した。なお本研究では気相のフガシチ係数は考慮していない。

「質疑討論」:

椿 パラメータフィッティングの目的関数は使用目的に応じて決めるべきと思うが、どのような目的のときどのような目的関数をとるべきか。また得られたパラメータや推算値の特徴との関係はどうか。

次石 ご指適のとおり気相組成の推算が目的であれば気相組成を、また沸点が目的であれば沸点を目的関数として選べばよいが、留意事項として、ある目的に対して求めたパラメータが他の目的の特性値の推算に不適当であることが多い。また目的関数と推算結果については、目的関数として活量係数の相対誤差の2乗和を採用した場合、一般に気相組成と沸点の両者がうまく表現できた。 Q 関数の誤差の2乗和を採用した場合は、一般に沸点はうまく表現できたが、気相組成については他の目的関数を用いた場合に比べてやや結果はよくなかった。

長田 定圧系に対して Wilson 式を使用するとき A_{ij} を用いた理由は何か。 A_{ij} を使用することは定温系にのみ正しく $\int_0^1 \ln \gamma_1/\gamma_2 dx_1$ が0でない定圧系に対して A_{ij} を用いてもなんらこの式の正確さを示すことにはならないが(例: アセトン+ベンゼン+クロロベンゼン)。

次石 理論的にはご指摘のとおりであり、また例にあげられた系については他の系と比較すると推算結果はよくない。しかしこの積分項が0に近い場合には定圧系でも使用可能であるとみなした。 A_{ij} を使用して多成分系の推算を行ない、一方 $q_{ij}-q_{ji}$ を使用した推算結果と比較してみたが、 A_{ij} を使用したため結果がよくないと断定する結論は得られなかったし、一般に A_{ij} の方が使いやすいということもある。

長田 アセトン+酢酸+水系で気相において酢酸の割合による非理想性を考慮したか。

次石 推算した系は1気圧以下であるので気相はすべて理想気体とみなして行なったので考慮していない。なおアセトン+メタノール+水系に対して気相のフガシチ係数を考慮した場合と、しない場合について比較してみたが、この系では大差ない結果を得た。しかし一般には気相のフガシチ係数を考慮した方がよい。

平沼 x - y データを多く用いて最小2乗法などで求めるとき初期値の推定がむづかしい。このように求めたパラメータが単なる最小2乗法についての数式上のパラメータでなく、 H^m など他の物性の考察にも用いることができるという意味で、物理的意義あるパラメータの組に収束するならば好都合である。例えば A-1-3 の表2中でこの条件に合うパラメータの組を想像するとある程度熱力学的根拠を持っている。1) $A_{12} \cdot A_{21} > 1$ の条件より d の F_1 は条件に合わない。2) アセトン、クロロホルムの蒸発エネルギーには大差のないことから、 $A_{12} \approx A_{21}$ であろうと推定すると、 b の F_3 、 c の F_3 、 d の F_3 が選出されるが、不思議に d_y 、 d_t が小さくなっている。この点に

A-1-3 表2 種々の手法で決定したアセトン (1)+クロロホルム (2) 系 (1 気圧) の Wilson 定数

M	F	A_{12}	A_{21}	Δy [mole %]	Δt [°C]
a	f	0.7296	2.1140	0.47	0.28
b	F_1	0.7915	2.1557	0.44	0.28
"	F_2	0.9036	1.9398	0.39	0.19
"	F_3	1.3433	1.3691	0.33	0.19
c	F_1	0.5848	2.5574	0.53	0.33
"	F_2	0.8270	2.0620	0.42	0.20
"	F_3	1.0278	1.7242	0.33	0.10
d	F_1	0.0056	4.4735	0.31	0.19
"	F_2	0.8270	2.0621	0.42	0.20
"	F_3	1.0275	1.7245	0.33	0.10

[注] M: 数学的手法, F: 目的関数, a: Newton-Raphson 法, b: 修正最大傾斜法, c: 円を用いた最小 2 乗法, d: 非線形最小 2 乗法, f: $f(A_{12})=1-A_{12}-\ln[A_{12}/(A_{12}+1)]-\ln A_{12}=0$, F_1 : 活量係数の相対誤差の 2 乗和, F_2 : Holmes の誤差関数, F_3 : Q 関数の誤差の 2 乗和, Δy , Δt : 誤差の絶対値の算術平均

ついて見解を聞きたい。

次石 $A_{12}/A_{21}>1$ の条件に d の F_1 が合わないとのことだが, d の F_1 と b の F_3 のパラメータを使用して 35°C のアセトン+クロロホルム系の混合熱を計算してみると, d の F_1 のパラメータを用いた計算結果は Onken (Zeitschrift für Physikalische Chemie, 33, (1/4), 62 (1962)) の実測値に近いが b の F_3 の場合は大きくはずれている。これは 1 気圧 すなわち 57.5~62.8°C の条件下で求めたパラメータを用いて 35°C の混合熱を計算したので, はっきり断定はできないが, b の F_3 の場合は実測値とのずれがあまりにも大きいように思う。またこの系では F_3 を目的関数として求めたパラメータの場合がよいが, A-1-3, 表 2 の他の場合と比較して大差はなく, この系だけでは断定できないように思う。

なお初期値については試行計算の際にパラメータに対する補正値を緩和する方法を用いると, よほどかけ離れた初期値でない限り収束してパラメータが求まる。

平沼 最近の IEC (Holmes ら, 62, 21 (1970)) にてこの系について, 実際にエンタルピから混合の自由エネルギーを求めると, パラメータを定数として表現する式があり, それで混合熱がほとんど表現できない。混合熱がうまく表現できるものは必ず g^E を計算するとうまく合うので, 混合熱から気液平衡などを計算する場合, パラメータを適合させて fit すれば安心であるが, h^E の値が 170 cal/mol 以下であればまず安心できよう。fit しないものは温度依存性が大きいと考えられる。

宮原 是中 (三井東圧化学) 最適化の手法としてたとえば Powell 法を用いるとどうか。

次石 まだ用いたことはないが, この方法は微分を用いない利点があり複雑な関数形に対しては有利であると考えているが, 微分を用いない代りに, 例えば非線形最小 2 乗法と比較しても試行回数, 計算時間が長くなるの

ではないか。

長浜邦雄 (都立大・工化) 無限希釈の活量係数からパラメータを求める場合 $\gamma_1 \geq \gamma_2$ の場合, A_{12} を先に求めないとパラメータが負になることがわからない。

次石 $\gamma_1 \geq \gamma_2$ で γ_1 が 10 以上であると, 本計算法の場合, 正の範囲に解があっても A_{12} を先に求めなければ負のパラメータが得られた。

A-1-4 図解法による気液平衡

——表現式のパラメータの決定——

(三井東圧化学 (株))

・宮原 是中・佐渡友秀夫・北村 和彦)

[講演要旨]: 少数のデータから気液平衡式のパラメータを決定する方法として, 選点決定法を提案, 検討した。多数のデータを使う検討法による場合と異なり, 選点決定法によると, 図解法を利用できる点便利であるし, パラメータの性質など図を利用するケーススタディから容易に判定できる。さらにこの方法で得られたパラメータの値は(非線形)最小 2 乗法の初期値としても十分使えるものであり, 選点法の解析により次の点を明らかにした。

すなわち活量係数 γ_i , 濃度 x_i が与えられたとき, その解が単一でないことが多く, その数と存在範囲 (γ_1, γ_2), およびパラメータの存在範囲 (A_{12}, A_{21}), 特に (どのような方法で決定されたものであっても) 得られたパラメータがどのような γ - x 関係にあるかなどを図示し (前刷図 6 参照), 不十分とはいえ多数のパラメータが存在するとき, どの値が有意であるかを併せて示した。これらの方法は, Wilson 式に限らず, あらゆる式に適用できるものでその検討結果についても示した。

選点法の解の多様性と非線形最小 2 乗法の多峰性とは対応していると考えられるが, 最小 2 乗法により得られるパラメータが誤ったものであるかどうかの判断に選点法で得られた結果 (図など) は有用である。

「質疑討論」:

長浜 パラメータが多数組存在する場合どの組を選ぶべきか。

宮原

i) 負に偏倚しているとき

(1) 選点法によると, 必ず $A_{12}/A_{21}>1$ なる組が一組存在する (無限希釈溶液の活量係数からパラメータを決定する場合など)。

(2) $A_{12}/A_{21}>1$ なる組が 3 組あることもある (特定 2 組成の活量係数による方法)。この場合は平沼先生によると A_{12}/A_{21} が 1 に近いものがよさそうであるが, 理論的根拠ははっきりしない。結論としてこの決定には x - γ , Q - x のプロットからの方法によるほかはないと思うが目下検討中である。

ii) 正に偏倚しているとき

特定2組成の活量係数による方法ではパラメータが3組存在することもあり得る。前の項の(2)と同様なお検討が必要である。

iii) (非線形) 最小2乗法による場合

多峰性またはこれに近い(富士山の宝永山のような)ものがある。多数のデータについての多峰性の存在を報告したものはないが、私共の発表した(*J. Chem. Eng. Japan*, 3, 157 (1970))値はA-1-3の表2の値と近い。多峰性に近いのではないかと予想される(表2の d, F_1 に対応する値として $A_{12}=0.00564$, $A_{21}=6.5$, d, F_2 の対応値は $A_{12}=0.845$, $A_{21}=2.084$, d, F_3 のそれは $A_{12}=0.673$, $A_{21}=4.6$ であった)。

A-1-5 不均一系に対する Wilson 式の実用性

(都立大・工 平田 光徳・長浜 邦雄・小西 斉)

[講演要旨]: 熱力学的に不均一系には適用できない Wilson 式について、実用性といった面からの試みとして、あえて不均一系に対するこの式の適用を試みた。不均一系に関する気液平衡関係の実測値は乏しい故、比較の数多くの報告のある2成分系共沸点からパラメータを決定し、不均一2成分系気液平衡関係の推算および不均一2成分系を含む3成分系共沸点の推算を行ない実測値との比較検討を行ない van Laar, Margules, NRTL ($\alpha=0.3$) 式との比較を行なった。

2成分系パラメータ A_{12} , A_{21} の決定は、活量係数式から A_{21} を消去し、共沸データを与えて $-0.1 < A_{12} < 20$ で regula-falsi 法で解いた。その結果いくつかの系(ほとんど不均一系)でパラメータが負の値となったが、その値は0に近く、共沸データの選択とか吟味はせず一応そのまま以下の計算を行なった。なお NRTL 式パラメータは2変数の Newton 法で決定した。

不均一2成分系の気液平衡の推算結果を八つの系について検討したところ、他の式に比較して実測値がうまく表現できた。特に水+ベンゼン系のような系では2液相領域での気相組成はほとんど一定として表現されたことは注目される。不均一系3成分共沸点の38個の系に対する推算値と実測値との偏差は他の式に比較して一般的に Wilson 式の場合が一番少なく、NRTL, Margules の式の順であった。つぎに各系の構成成分を Ewell らの分類の観点に立ち実測値の表現性を判定すると、[I-II-II]の組み合わせの場合は例外なく Margules, NRTL 式が優り、[I-II-V]の場合は Wilson 式が他の式に比較して大体に優れていた。

「質疑討論」

平沼 コメントとして、一般に Wilson 式の第3パラ

図1 相分離系の活量-組成図

メータ C は極めて1に近いと思われるので(説明省略) $C=1$ とした Wilson 式による液相分離系に対する活量の計算値は、極限値的に実際の値に近い値をとると推定される。また van Laar 式のように相分離系では活量-組成図が図1のようにS字形を示し、平衡時には実際現象としては、S字形の部分の活量としては直線部分ADとなり、したがって一般に相分離を示す式では、活量が等しいとする相分離の条件よりA, Dを求めて、その間では活量が等しいとして気液平衡を計算しなければならない、という2重の煩雑があり、気液平衡関係に限れば、むしろ Wilson 式は便利な式となり、かなりの精度が上記の理由から期待される。

汽車に乗る直前に、また車中で得たインスピレーションとして、

第3のパラメータ C の検討について9月のとき1を入れたら発散して根が求まらないと述べたが、こんなとき $1+\epsilon$ を入れ ϵ をうんと小さくすると根が求まることに汽車の中で気付いた。これは $z=2$ においている理由とかいろいろあるが、 ϵ をうんと小さくすると都立大の人がいわれたよく合うということがうなずける。片山先生のところで NRTL 式は合わないということを知れたが、私が、 $C=1.05\sim 1.15$ で試みたところメタノール+シクロヘキサン系の $\log \gamma_1/\gamma_2-x$ 線図(A-1-6, Fig. 2 参照)でメタノール濃度の低い方の極値が図では1.35位のところが1.6位まで上がり、実測値に非常に近づいてきた。 ϵ を0.05よりもう少し小さくしてみたかったが、ここまでで汽車に乗った。その他の計算した例としてはイソブタノール+水、プロピレンオキシド+水系があるが、どちらも $C=1.1$ と $C=1.05$ で非常によく合っている(実験データの精度を云々する必要がある位)。一般論として実測値を表わすのに ϵ が小さいことはわかるが、 C がいくらになると断言はできないが1.0~1.1の間と考えて十分間に合うだろう。以上のようなことから液々と気液が合わないとは断言できないと思うし、NRTL 式も実はモデルを pair で解いており、pair の関数は本質的に $z=2$ であるから、 z を2に近づけな

いと合わないということになる。したがって d はなるべく大きくならなければならないが、片山先生の方でやると 0.35 しか近づけないことになっているが、Wilson 式の方は 0 まで収斂しており、この点 Wilson 式の方が NRTL 式よりしっかりした基盤にたっているといえるのではなからうか。

次石 具体的にどのような 2 成分系でどんな負の値が得られたのか。

小西 60 の 2 成分系のうち 13 の系について負のパラメータが求まった。しかしながらその値は $-0.05 \sim 0$ 程度で、共沸データ、蒸気圧式の吟味などにより正のパラメータになり得るかどうかが今回は検討していない。負のパラメータは不均一系に多く表われた。例えば水 (1) + 四塩化炭素 (2) 系で $A_{12} = -0.0164$, $A_{21} = -0.0361$, 水 (1) + 二硫化炭素 (2) 系で, $A_{12} = -0.0047$, $A_{21} = -0.2560$, 水 (1) + エタノール (2) 系で $A_{12} = 1.1478$, $A_{21} = -0.0446$ などの値となった。

鈴木 2 成分系共沸点からのパラメータ決定法で, A_{12} を -0.1 と 20 ではさみ込んで regular-falsi 法で求めると根が二つ以上のとき 1 根しか求まらないのではないか。つぎに水 + ベンゼン系の場合よく実測値が表現できているがデータ点をどのようにとったか聞きたい。

小西 パラメータを求めた 2 成分系はすべて最低共沸系であり、また実際の根が 1 個であることを A_{12} , $A_{21} < 20$ で確認した。水 + ベンゼン系で用いた共沸データは 8.83 wt % 水, 69.25°C, また蒸気圧式の定数は水 $A = 7.96681$, $B = 1668.21$, $C = 228.0$ であり, ベンゼンのそれは, $A = 7.22348$, $B = 1306.26$, $C = 223.668$ を用いた。

A-1-6 メタノールを含む系の気液平衡と NRTL 式の適応性

(阪大・基礎工 〃安田 稔 (現 住友化学)・
中谷 正 (現田辺製薬)・片山 俊)

【講演要旨】: 気液平衡と液々平衡を同一の式で精度よく表わそうとする試みの一つとして NRTL 式を用い、メタノールを含む系の気液および液々平衡を 2, 3 成分系で実測し適応性を検討した。

メタノール (1) + シクロヘキサン (2) 系では、気液平衡データより求めた NRTL 定数 (以下 VL と略す) を用いて相分離濃度を計算すると $x_1' = 0.05$, $x_1'' = 0.52$ となり、実測値は $x_1' = 0.125$, $x_1'' = 0.828$ で大差が生じた。液々平衡データから求めた定数 (以下 LL) を用いて気液平衡を計算すると、メタノール濃度の低い部分でのずれが大きいことがわかった。メタノール濃度の低い部分では活量係数の比の立ち上がりが大きく、これはメ

タノールの会合の影響であると考えられる。

メタノール + イソオクタン系, メタノール + n -ヘプタン系では VL を用いて $4G^M$ 対 x_1 曲線を求めると変曲点が 2 箇所あらわれた。LL を求める際に α_{12} をある値より大きい値にとると適当な解の組 (τ_{12} , τ_{21}) が得られないことがわかった。3 成分系としてメタノール + シクロヘキサン + 四塩化炭素系の気液平衡および液々平衡を測定し、構成 2 成分系の NRTL 定数を用い 3 成分系の気液平衡、液々平衡を計算し実測値と比較したところ、気液平衡はかなりよく実測値を表現できたが、液々平衡の場合は実測値と大きな差が生じた。

「質疑討論」:

松林 液々平衡では α_{12} を与えて (τ_{12} , τ_{21}) を計算されているが、気液平衡データと同様に同時に求めることはできないか。また α_{12} が 0.435 以上で液々平衡データからの τ_{12} , τ_{21} が求められなかったとのことであるが、これは Renon ら (*A. I. Ch. E. J.*, 14, 135 (1968)) がのべているように、液々平衡 (相分離) を示さなくなることによるものなのか。

安田 液々平衡データを用いて (α_{12} , τ_{12} , τ_{21}) の組を求めることは可能である。ただしこの場合 α , τ の温度の関数として、種々の温度のデータを用いて求めることが必要である。ここでは 25°C の一点のデータを用いて計算したため、 α を与えることになった。また α_{12} の値が大きくなると相分離を示さなくなるのは事実のようである。この点については解析 (たとえば τ_{12} , τ_{21} の積と比を決めると α_{12} の上限が決まるかどうか) は興味あるが、まだ行なってみたことはない。

松林 2 成分系で相分離を示す系で VL, LL を同時に精度よく表現できないとのべられているが、3 成分系で VL, LL から求めた定数のどちらも気液平衡関係をよく表現した結果がでたことはどう解釈したらよいのか。

安田 2 成分系の気液平衡によく合うように求めた NRTL 定数は、相分離濃度をうまく表わすことができず、また逆に液々平衡によく合うように求めた NRTL 定数は、両端の気液平衡をうまく表わすことができなかった。このいずれの場合も気相の組成を計算してみると、相分離を起こしている範囲での計算値がほぼ一定の値を示しており、この値はちょうどその範囲での気相組成の付近になる。3 成分系の相分離領域が、われわれの測定したような狭い系の場合には、2 成分系の両端の気液平衡が精度よく表わされているかどうかということより、相分離領域で気相組成の計算値が実測の気相組成と一致しているかどうかということのほうが、3 成分系の気液平衡に大きく寄与するからであると考えられる。

更科 VL より求めたパラメータを用いて液々平衡を表現すると誤差が大きくなるがこれについてはどう考えるか。

安田 相分離を生ずるような非理想性の高い系では NRTL 定数を濃度の関数と考えるとよいかも知れない。これはその溶液の会合のようすや分子の配位のようすが濃度により変化するだろうと考えられるからである。

あ と が き

しぼられたテーマの中で講演内容が程よく分散したた

め Wilson 式をとりまくほぼ全範囲にわたって、日頃いだいていた諸問題が浮彫りにされ、参加者の熱心な質問と解答者の熱意により、多くの問題点がかなりの部分において明確になったことは喜ばしい。紙数の制限、記録の不備などで意あるも十分に再現できなかったことをご容赦願うとともに、編集に際し講演者各位のご協力に厚く謝意を表したい。

[Session A-2] 細 孔 透 過 の 諸 問 題*

吉 田 文 武**・宮 内 照 勝***

11月25日(木): A会場

座長 吉田 文武(京都大学工学部)
宮内 照勝(東京大学工学部)
補佐 竹内 寛(名古屋大学工学部)

このセッションでとり上げた細孔透過の諸問題というテーマは、総合シンポジウム初の試みであるが、この方面は現在、急速に進歩しつつある。このセッションでは膜の透過、分子ふるい、細孔内拡散といった問題で準備を進めてみたが、たまたま集まった研究は膜透過に関する問題として、I と II の逆浸透、III と IV の限外濾過に関するものとなった。わが国においても膜分離操作が工業的にも将来性のある分離法として多方面から注目されている現在、本セッションの開催は極めて有意義なものであった。以下に序論と各講演並びに討論を要約して紹介することにする。講演の詳細については前刷を参照されたい。

序 論

(京大・工 吉田 文武)

単位操作の多くは分離操作であるが、同じ分離の目的にも幾つかの違った操作を用いることができる。液体混合物の分離には蒸留、蒸発、抽出、透析、冷凍、電解透析、逆浸透などが用いられるが、蒸留、蒸発、冷凍は操作自体に、抽出は溶剤の回収に、相の変化のための潜熱

を必要とするため、宿命的にエネルギー費が高く、また温度を上げると品質の劣化を来すこともある。これに対し膜透過による分離は、潜熱を必要とせず、常温で行なえる利点がある。たとえば牛乳の濃縮は、蒸発によるよりも限外濾過による方がコストも安く、蛋白の変性も少ない。膜あるいは細孔透過による分離には、透析、電解透析、逆浸透、限外濾過、マイクロフィルター、ガス拡散、分子ふるいなどが用いられる。

工業的な膜透過操作の原理を考えると、溶質の移動が膜を通しての拡散によるものと、分子をその大きさによって濾し分ける濾過とに大別できる。拡散による場合でも、膜はその孔より大きな分子は通さないが、膜を通る分子の拡散速度は、それらの分子の大小により差があるのを利用する。これに対し濾過では、膜の孔より小さい分子は、大小にかかわらず同じ速度で濾液側に出る。拡散では膜を通して圧力差は不要であるが、濾過では少なくとも膜の抵抗に打勝つだけの圧力差が必要である。

透析は液中の溶質の分離に古くから用いられた操作で拡散速度の差を利用する(例: 人工腎臓)。電解透析は電流によりイオンの移動を促進する透析で、イオン交換膜を用いる電解透析は海水からの製塩に用いられている。逆浸透は比較的小さな分子の濾過とも考えられる。たとえば塩水と水との間に塩の分子を通さない膜をおくと、塩水側に浸透圧が生じるが、それ以上の圧力を塩水側にかけると、水だけ膜を通り、結局食塩の分子を濾過するようなことになる。かなり高圧を要するのが欠点であるが、海水の脱塩などに用いられる可能性がある。限外濾過は分子量 500 以上位の大きな分子を適当な大きさの孔を有する膜で濾過する操作で、それより小さい分子は濾

* 昭和47年1月5日受理

** Fumitake Yoshida (正会員) 京都大学工学部化学工学科

*** Terukatsu Miyauchi (正会員) 東京大学工学部化学工学科