メタノールと炭化水素を含む4成分系液液平衡の測定と相関[†]

東内秀機・櫻木雄二郎

久留米工業高等専門学校 工業化学科^{††}

長谷昌紀

福岡大学工学部 化学工学科^{†††}

荒井康彦

九州大学工学部 化学機械工学科^{††††}

4成分系液液平衡データの提出を目的として、相図の型（不溶解な2成分系の数）が異なるイソオクタン（2,2,4-Trimethylpentane）（1）-メタノール（2）-ベンゼン（3）-トルエン（4）系（Type 1）とヘプタン（1）-メタノール（2）-トルエン（3）-オクタン（4）系（Type 2）の液液平衡を25°Cで測定した。相互溶解度は白濁法により、またタイラインデータは両相の組成をガスクロマトグラフにより分析することで得られた。さらに、得られた実測値を著者らの改良 Wilson 式を用いて相関したところ、ほぼ良好な結果が得られた。

緒言

液液平衡は、溶液の相分離挙動の把握や抽出操作の基礎のデータとして不可欠となっている。しかしながら、水を含まない系の液液平衡データは、2成分系では40%、3成分系では20%程度であり、非水溶液系のデータは水溶液系より少ないことが指摘されている⁵⁾。さらに、成分数の多い4成分系の実測データはDECHEMAの液液平衡データ集⁴⁾によれば、30系程度でとくに少ない。非水溶液であるメタノール-炭化水素系の液液平衡は、省石油のために用いられているガソリンにアルコール類を混合したガソホルあるいは大気汚染物質発生の低減化を目的としアルコール類を混合した軽油などの相挙動を把握するためには、不可欠となる。そこで、著者らはメタノール、アルカン（ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、イソオクタン、イソノナン）、芳香族化合物（ベンゼン、トルエン、*p*-キシレン）を含む液液平衡を系統的に測定してきた¹⁻³⁾。本研究では、相図の型（不溶解な2

成分系の数）が異なるイソオクタン（2,2,4-Trimethylpentane）（1）-メタノール（2）-ベンゼン（3）-トルエン（4）系（Type 1）とヘプタン（1）-メタノール（2）-トルエン（3）-オクタン（4）系（Type 2）の液液平衡を25°Cで測定した。また、得られた実測データの改良 Wilson 式¹⁻³⁾による相関を試みた。

1. 実験

1.1 試薬

測定試料には、和光純薬製試薬特級のメタノール（>99.6%）、ヘプタン（>99.0%）、オクタン（>98.0%）、ベンゼン（>99.5%）、トルエン（>99.0%）、東京化成製試薬特級のイソオクタン（>99.0%）をそのまま用いた。なお、これらの試薬にはガスクロマトグラフにより、不純物のピークがないことを確認した。

1.2 相互溶解度

Type 1の系ではベンゼン（3）とトルエン（4）の組成比（溶液中のモル分率の比）が一定の混合溶液を、Type 2の系ではトルエン（4）をそれぞれ滴下して白濁点を求めた。その組成は電子天秤（最小表示0.1mg）により決定した。Figs. 1, 2に示すように、Type 1の系ではベンゼン（3）とトルエン（4）の組成比を、Type 2の系ではヘプタン（1）とオクタン（4）の組成比を一定（ R_1, R_2, R_3 面）

[†] 1992年8月21日受理；化学工学会佐賀大会（佐賀，1992年6月）にて発表

^{††} 〒830 久留米市小森野町1232

^{†††} 〒814 福岡市城南区七隈8-19-1

^{††††} 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

Fig. 1 LLE of type 1 quaternary system

Fig. 2 LLE of type 2 quaternary system

として測定した。

1.3 タイライン

測定用の混合溶液は、Type 1 の系ではベンゼン (3) とトルエン (4)、Type 2 の系ではヘプタン (1) とオクタン (4) の組成比を一定 (R_1, R_2, R_3 面) として調整した。測定試料はガラス製のジャケット式平衡セルで一定温度 ($25.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$) に保ち 2 時間以上攪拌したのち、2 時間以上静置して両相よりマイクロシリンジで直接採取した。平衡組成の分析にはガスクロマトグラフ (島津 GC-7AG, FID) を用いた。カラム充填剤にはシリコン SE-30 (5%, 60~80 mesh) を用い、ガラスカラムのサイズは $ID=2.6$ mm, $L=3$ m であり、カラム温度 60°C にて分析した。測定精度は相対誤差で 1 モル % 以内であった。ただし、低濃度域ではこれより精度が劣る。

2. 実験結果と考察

相互溶解度とタイラインの測定結果を Tables 1~4 に

Table 1 Solubility data for isooctane(1)+methanol (2)+benzene(3)+toluene(4) at 25°C

x_1	x_2	x_3	x_4
R_1 (0.75 Benzene+0.25 Toluene)			
0.657 ₅	0.279 ₄	0.047 ₅	0.015 ₆
0.457 ₀	0.455 ₉	0.065 ₃	0.021 ₈
0.278 ₄	0.659 ₅	0.046 ₆	0.015 ₅
R_2 (0.50 Benzene+0.50 Toluene)			
0.664 ₅	0.271 ₅	0.032 ₁	0.031 ₉
0.448 ₂	0.463 ₃	0.044 ₃	0.044 ₂
0.283 ₈	0.649 ₈	0.033 ₃	0.033 ₁
R_3 (0.25 Benzene+0.75 Toluene)			
0.653 ₄	0.278 ₇	0.016 ₉	0.051 ₀
0.450 ₇	0.460 ₂	0.022 ₁	0.067 ₀
0.282 ₉	0.654 ₅	0.015 ₅	0.047 ₁

Table 2 Solubility data for heptane(1)+methanol(2)+toluene(3)+octane (4) at 25°C

x_1	x_2	x_3	x_4
R_1 (0.75 Heptane+0.25 Octane)			
0.199 ₃	0.623 ₉	0.109 ₃	0.067 ₅
0.317 ₃	0.433 ₅	0.141 ₁	0.108 ₁
0.443 ₉	0.269 ₉	0.137 ₃	0.148 ₉
R_2 (0.50 Heptane+0.50 Octane)			
0.130 ₁	0.609 ₉	0.129 ₂	0.130 ₈
0.207 ₆	0.425 ₅	0.174 ₄	0.192 ₅
0.287 ₃	0.258 ₀	0.162 ₂	0.292 ₅
R_3 (0.25 Heptane+0.75 Octane)			
0.064 ₅	0.594 ₆	0.145 ₁	0.195 ₈
0.100 ₇	0.404 ₇	0.186 ₂	0.308 ₄
0.139 ₃	0.256 ₃	0.175 ₇	0.428 ₇

示す。得られたデータの相関には、先に報告した改良 Wilson 式¹⁻³⁾を用いた。この式は局所モル分率の導出に異種分子対数の制限条件を考慮して、多成分系パラメータ D を導入した活量係数式で、以下の Eqs. (1)~(7) で表現される。

$$\ln \tau_i = C[1 - \ln A_i - \sum_j \{(x_j/A_j)(A_{ji} - B_{ij} + C_j)\}] \quad (1)$$

$$A_j = \sum_q A_{jq} x_q \quad (2)$$

$$B_{ij} = \sum_q \tau_{jq} A_{jq} x_q D \quad (q=i; D=1) \quad (3)$$

$$B_{ij} = 0 \quad (i=j)$$

$$C_j = \sum_q \tau_{jq} A_{jq} x_q \alpha_{jq} \quad (4)$$

$$A_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (5)$$

$$A_{ij} = 1 \quad (i=j)$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{ii})/RT = R_{ij}/RT \quad (6)$$

$$\tau_{ij} = 0 \quad (i=j)$$

Table 3 Tie - line data for isooctane(1)+methanol(2)+benzene(3)+toluene(4) at 25°C

Phase 1				Phase 2			
x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
R_1 (0.75 Benzene+0.25 Toluene)							
0.801 ₄	0.198 ₆	0.0000	0.0000	0.129 ₇	0.870 ₃	0.0000	0.0000
0.792 ₀	0.199 ₅	0.0067	0.0018	0.136 ₉	0.857 ₇	0.0043	0.0011
0.782 ₉	0.201 ₁	0.0119	0.0041	0.140 ₄	0.851 ₂	0.0064	0.0020
0.772 ₀	0.202 ₈	0.0198	0.0054	0.144 ₀	0.845 ₁	0.0085	0.0024
0.760 ₂	0.203 ₉	0.0277	0.0082	0.153 ₈	0.830 ₈	0.0116	0.0038
0.712 ₈	0.239 ₃	0.0382	0.0097	0.169 ₈	0.809 ₃	0.0158	0.0051
0.666 ₅	0.270 ₁	0.0500	0.0134	0.190 ₀	0.779 ₅	0.0242	0.0063
R_2 (0.50 Benzene+0.50 Toluene)							
0.801 ₄	0.198 ₆	0.0000	0.0000	0.129 ₇	0.870 ₃	0.0000	0.0000
0.787 ₄	0.198 ₉	0.0073	0.0064	0.130 ₁	0.864 ₆	0.0029	0.0024
0.771 ₇	0.199 ₁	0.0156	0.0136	0.130 ₅	0.858 ₉	0.0055	0.0051
0.761 ₂	0.199 ₅	0.0211	0.0182	0.131 ₄	0.855 ₆	0.0073	0.0057
0.751 ₉	0.199 ₇	0.0260	0.0224	0.132 ₁	0.850 ₄	0.0095	0.0080
0.708 ₄	0.223 ₅	0.0318	0.0363	0.158 ₆	0.819 ₆	0.0119	0.0099
0.678 ₄	0.248 ₇	0.0399	0.0330	0.179 ₃	0.794 ₁	0.0141	0.0125
R_3 (0.25 Benzene+0.75 Toluene)							
0.801 ₄	0.198 ₆	0.0000	0.0000	0.129 ₇	0.870 ₃	0.0000	0.0000
0.782 ₉	0.199 ₇	0.0048	0.0126	0.129 ₉	0.865 ₅	0.0014	0.0032
0.771 ₈	0.201 ₂	0.0061	0.0209	0.130 ₄	0.859 ₀	0.0019	0.0087
0.764 ₁	0.205 ₅	0.0076	0.0228	0.141 ₈	0.842 ₇	0.0024	0.0131
0.738 ₆	0.223 ₀	0.0097	0.0287	0.168 ₆	0.809 ₇	0.0033	0.0184
0.724 ₀	0.228 ₁	0.0129	0.0350	0.182 ₁	0.789 ₈	0.0044	0.0237
0.675 ₂	0.260 ₄	0.0168	0.0476	0.202 ₅	0.759 ₁	0.0057	0.0327

Table 4 Tie - line data for heptane(1)+methanol(2)+toluene(3)+octane(4) at 25°C

Phase 1				Phase 2			
x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
R_1 (0.75 Heptane+0.25 Octane)							
0.646 ₁	0.141 ₄	0.0000	0.212 ₅	0.0572	0.924 ₃	0.0000	0.0185
0.565 ₇	0.170 ₉	0.0490	0.214 ₄	0.0820	0.852 ₂	0.0255	0.0403
0.538 ₂	0.193 ₃	0.0669	0.201 ₆	0.0878	0.830 ₈	0.0373	0.0441
0.502 ₅	0.210 ₄	0.0897	0.197 ₄	0.124 ₆	0.756 ₂	0.0570	0.0622
0.459 ₇	0.236 ₄	0.111 ₀	0.192 ₉	0.125 ₈	0.743 ₁	0.0687	0.0624
0.442 ₅	0.243 ₄	0.125 ₁	0.189 ₀	0.129 ₈	0.725 ₇	0.0776	0.0669
0.422 ₇	0.265 ₉	0.131 ₅	0.179 ₉	0.145 ₀	0.695 ₅	0.0873	0.0722
R_2 (0.50 Heptane+0.50 Octane)							
0.430 ₁	0.140 ₅	0.0000	0.429 ₄	0.0347	0.929 ₅	0.0000	0.0358
0.378 ₂	0.167 ₅	0.0492	0.405 ₁	0.0583	0.859 ₈	0.0262	0.0557
0.349 ₇	0.183 ₈	0.0839	0.382 ₆	0.0671	0.820 ₂	0.0471	0.0656
0.332 ₅	0.217 ₁	0.109 ₄	0.341 ₀	0.0818	0.781 ₁	0.0592	0.0779
0.309 ₀	0.230 ₄	0.130 ₉	0.329 ₇	0.0900	0.747 ₀	0.0747	0.0883
0.276 ₉	0.261 ₈	0.151 ₅	0.309 ₈	0.101 ₃	0.700 ₈	0.0969	0.101 ₀
0.272 ₆	0.273 ₄	0.160 ₄	0.293 ₆	0.120 ₅	0.655 ₈	0.1112	0.112 ₅
R_3 (0.25 Heptane+0.75 Octane)							
0.219 ₂	0.132 ₀	0.0000	0.648 ₈	0.0178	0.930 ₂	0.0000	0.0520
0.212 ₀	0.166 ₈	0.0654	0.555 ₈	0.0369	0.857 ₉	0.0316	0.0736
0.199 ₄	0.184 ₃	0.0893	0.527 ₀	0.0505	0.804 ₁	0.0450	0.100 ₄
0.198 ₇	0.196 ₈	0.105 ₁	0.499 ₄	0.0522	0.791 ₇	0.0553	0.100 ₈
0.182 ₃	0.225 ₈	0.138 ₄	0.453 ₅	0.0535	0.770 ₄	0.0695	0.106 ₆
0.170 ₃	0.241 ₄	0.154 ₁	0.434 ₂	0.0598	0.737 ₇	0.0828	0.119 ₇
0.166 ₃	0.250 ₉	0.172 ₆	0.410 ₂	0.0663	0.699 ₁	0.105 ₃	0.129 ₃

Table 5 The parameters determined and correlation performance

System	Type	Binary parameter ($R_{ij}=g_{ij}-g_{ii}$) [J·mol ⁻¹]				Quaternary plane	D [—]	Dev.* [mol %]
Isooctane (1)	1	$R_{12}=6759.8$	$R_{21}=5207.5$	$R_{14}=857.73$	$R_{41}=604.03$	R_1	0.35	0.85
Methanol (2)		$R_{13}=990.44$	$R_{31}=624.62$	$R_{24}=4830.0$	$R_{42}=4342.0$	R_2	0.43	1.17
Benzene (3)		$R_{23}=4917.2$	$R_{32}=3542.7$	$R_{34}=-64.159$	$R_{43}=89.608$	R_3	0.43	0.98
Toluene (4)							Av.= 1.00	
Heptane (1)	2	$R_{12}=6903.0$	$R_{21}=5691.0$	$R_{14}=62.690$	$R_{41}=322.39$	R_1	0.50	2.69
Methanol (2)		$R_{13}=902.53$	$R_{31}=658.58$	$R_{24}=6012.4$	$R_{42}=7349.3$	R_2	0.52	5.75
Toluene (3)		$R_{23}=4830.0$	$R_{32}=4342.0$	$R_{34}=1537.5$	$R_{43}=3732.5$	R_3	0.50	7.61
<i>n</i> -Octane (4)							Av.= 5.35	

* Dev. = $100 \left\{ \sum_{i=1}^4 \sum_{p=1}^2 \sum_{t=1}^N (x_{ipt}^{\text{exp}} - x_{ipt}^{\text{cal}})^2 / 8N \right\}^{1/2}$, where x_{ipt}^{exp} and x_{ipt}^{cal} are respectively the experimental and calculated mole fractions of component i in phase p at tie-line t and N denotes the number of experimental tie-line data.

$$\alpha_{ij} = x_j + D \sum_k x_k \quad (k \neq i, j) \quad (7)$$

4成分系では、12個の2成分系パラメータ R_{ij} と D を必要とする。Eq.(1)で、 C の値にはこれまでのように1.5を用いた。2成分系では多成分系パラメータ D を必要としないので、まず構成している6組の2成分系データにより R_{ij} (12個) を決定したのち、それらの値を固定して D の値をタイラインデータにより決定すればよいので計算手順は比較的容易である。Type 1系の R_{12} , R_{21} は成分(1-2)の相互溶解度データを用いて、また残りの10個の R_{ij} は成分(1-3), (2-3), (1-4), (2-4), (3-4)の気液平衡データを用いて決定した。Type 2系の R_{12} , R_{21} と R_{24} , R_{42} は成分(1-2), (2-4)の相互溶解度データを用いて、また残りの8個の R_{ij} は成分(1-3), (2-3), (1-4), (3-4)の気液平衡データにより決定した。 D の値はタイラインデータを用いて最適化法により決定した。パラメータ値と実測値との偏差をTable 5に示すが、ほぼ良好な結果が得られている。

Nomenclature

D = characteristic multicomponent parameter [—]

g_{ij} = interaction energy between components

i and j [J·mol⁻¹]

$R_{ij} = g_{ij} - g_{ii}$ [J·mol⁻¹]

x = mole fraction [—]

γ = activity coefficient [—]

<Subscripts>

i, j = components i and j

Literature cited

- 1) Higashiuchi, H., Y. Sakuragi, Y. Arai and M. Nagatani: *Fluid Phase Equilibria*, **58**, 147~157 (1990)
- 2) Higashiuchi, H., Y. Sakuragi, Y. Iwai, Y. Arai and M. Nagatani: *ibid.*, **36**, 35~47 (1987)
- 3) Higashiuchi, H., Y. Sakuragi, M. Nagatani and Y. Arai: *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 277~281 (1992)
- 4) Sorensen, J.M. and W. Arlt: "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA, Frankfurt/Main, Vol. V, Parts 1~3 (1980)
- 5) Sorensen, J.M., T. Magnussen, P. Rasmussen and A. Fredenslund: *Fluid Phase Equilibria*, **2**, 297~309 (1979)

Measurements and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for Quaternary Systems Containing Methanol and Hydrocarbons

Hideki Higashiuchi and Yujiro Sakuragi

Department of Industrial Chemistry, Kurume College of Technology, Kurume 830

Masanori Nagatani

Department of Chemical Engineering, Fukuoka University, Fukuoka 814-01

Yasuhiko Arai

Department of Chemical Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812

Key Words : Phase Equilibrium, Physical Property, Thermodynamics, Extraction, Liquid-Liquid Equilibrium

To collect liquid-liquid equilibrium data for various types of quaternary systems having different numbers of immiscible binaries, this work reports experimental liquid-liquid equilibrium data for type 1 quaternary system isooctane (2,2,4-trimethylpentane) (1)-methanol (2)-benzene (3)-toluene (4) and type 2 quaternary system heptane (1)-methanol (2)-toluene (3)-octane (4) at 25°C. Solubility data for the quaternary systems were obtained by using the cloud point method and experimental tie-line data were measured by gas chromatographic analysis of both phases. Further, the present tie-line data were correlated with good agreement using an improved Wilson equation previously proposed by the authors.