酢酸を含む 2 成分系気液平衡関係の Wilson 定数の決定法

(昭和 44 年 4 月 15 日 受理)

鈴木 功・石川 燦・小松 弘昌*

酢酸と水、ベンゼン、デカン系など酢酸を含む 2 成分系定圧気液平衡関係では、酢酸の気相会合を無視して活量係数を計算し、Wilson 定数を決定すると負になり求まらない場合が多い。この場合、活量係数は 1 に近い値となり、あたかも理想系のような挙動を示し、また Herington の熱力学的健全性を満足しない。そこで酢酸は気相で 1, 2, 3 分子体が共存し、液相では単分子体だけが存在すると考えて、Potter らの会合平衡定数を用い、量論的に蒸気組成と蒸気圧を補正して液相活量係数を計算した結果、活量係数は液組成が 50[%] 付近の値を軸とした対称形になり、また熱力学的にも満足した。さらにこれから Q 関数を求めて Wilson 定数を決定し、蒸気組成を計算した結果実測値と一致した。

1 緒 言

Wilson 式は式が簡単で二定数で済み、比較的よく実測値と合うので気液平衡関係を表わすのによく用いられる。気液平衡データから Wilson 定数を決定するには Redlich-Kister により定義された Q 関数が最もよく表わされるように決めればよい。炭化水素などを含む系の Q 関数を液組成に対しプロットすると液組成が 50% 付近の値を軸とする対称形になり、定数は比較的容易に求まる。しかし酢酸-水系では活量係数は液組成に対して極値を持ち、Q 関数は対称から偏奇し、さらに Herington の熱力学的健全性を満足しない。この場合には Wilson 式が適用できなくなり、無理に定数を求めても負の値となってしまう。これは酢酸の気相会合を無視して活量係数を決定したことの原因している。

酢酸の気相会合を考慮した活量係数については Marek ら¹⁾ と Sebastiani²⁾ により、主に酢酸-水系に対して研究が行なわれている。

そこで著者らは酢酸-水、ベンゼン、p-キシレン、酢酸エチルなど酢酸を含む 2 成分系定圧気液平衡に対して、酢酸の気相会合平衡定数として Potter ら³⁾ の実測値を用い、量論的に蒸気組成と蒸気圧を補正して液相活量係数を求めたところ、活量係数は極値のない形になった。さらにこの活量係数を用いて Q 関数を計算した結果、ほぼ対称型になり、これから求めた Wilson 定数を用いて蒸気組成を計算したところ、これらすべての系に対して実測値と一致し満足すべき結果を得た。

2 理論と計算方法

2.1 会合を考慮した液相活量係数

純粋な酢酸の気相会合については、古くから研究が行なわれている。Marek ら¹⁾ は酢酸は気相で 2 分子会合をしているとし会合平衡定数を温度の関数として表わし、また Ritter ら²⁾ は定温で酢

酸の蒸気圧と密度を求め、酢酸は気相で主に 2 分子会合しており、4 分子体もわずかに存在することを明らかにした。さらに Potter ら³⁾ は Ritter らの装置を改良して実験した結果、2 分子体と 3 分子体が共存すると考えるのが適当であるとして次式を提出した。

$$\left. \begin{aligned} \log K_2 &= -10.322 + \frac{3083}{T} \\ \log K_3 &= -18.984 + \frac{5080}{T} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

活量係数について酢酸の気相会合を考慮した研究としては、Marek ら¹⁾ があり、会合平衡定数を求めるとともに、会合を考慮した活量係数と会合を無視した場合のそれとの関係を量論的に計算した真のモル分率で結び付けた。Hansen⁴⁾ も 2 分子会合すると考えて、酢酸のフガシティーが 1 分子体の分圧になることを導びいた。また Sebastiani²⁾ は 2 分子と 4 分子会合すると考えて Ritter らの実験式を用い、酢酸の気相フガシティー係数を単分子体の分圧と酢酸の蒸気圧の比として活量係数を求めた。

酢酸を含む 2 成分系定圧気液平衡において、酢酸は気相で Potter らの式にしたがい 1, 2, 3 分子体が共存し、液相では単分子体だけが存在すると考えて液相活量係数を求める。ここで酢酸を A、他成分を B、酢酸の 1, 2, 3 分子体をおのおの 1, 2, 3、液相 (l) と気相 (g) の量論的モル分率をおのおの x , y , 会合を考慮した気相の真のモル分率を η で表わす。なお酢酸と他成分間には会合体を作らないとする。

気液平衡が成立している系では i 成分の気相と液相のフガシティーは等しいから

$$(f_i)^g = (f_i)^l$$

活量係数を γ_i , 純物質のフガシティーを f_i^0 で表わすと

$$(\gamma_i)^g \cdot (f_i^0)^g \cdot \eta_i = (\gamma_i)^l \cdot (f_i^0)^l \cdot x_i$$

i 成分のフガシティー係数を ϕ_i , 蒸気圧を p_i^0 , 全圧を π とすると低圧では

$$(\phi_i)^g \cdot \pi \cdot \eta_i = (\gamma_i)^l \cdot (p_i^0)^l \cdot x_i$$

添字 g, l を省略して次式を得る。

$$\phi_i \pi \eta_i = \gamma_i p_i^0 x_i \quad (2)$$

気相の量論的組成と真の組成の間には次式が導びかれる。

$$\left. \begin{aligned} y_A &= \frac{\eta_1 + 2\eta_2 + 3\eta_3}{\eta_1 + 2\eta_2 + 3\eta_3 + \eta_B} \\ y_B &= \frac{\eta_B}{\eta_1 + 2\eta_2 + 3\eta_3 + \eta_B} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

酢酸は気相で次の逐次反応が起きているとすると、2 分子体と

*1 Isao SUZUKI, Takeshi ISHIKAWA, Hiromasa KOMATU
東京都立大学工学部工業化学科：東京都世田谷区深沢。

1) J. Marek, G. Standart, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19, 1074 (1954); 20, 1490 (1955); 21, 269 (1956).

2) H. L. Ritter, J. H. Simons, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 757 (1945).

3) A. E. Potter, Jr., P. Bender, H. L. Ritter, *J. Phys. Chem.*, 59, 250 (1955).

4) R. S. Hansen, F. A. Miller, S. D. Christian, *J. Phys. Chem.*, 59, 391 (1955).

5) F. H. Garner, *Chem. Eng. Sci.*, 3, 48 (1954).

6) F. Rivenq, *Bull. Soc. Chim. France*, 8~9, 1505 (1960).

3 分子体の会合平衡定数 K_3 , K_3 は (4), (4') 式になる。

平衡状態では単分子体と2分子体の化学ポテンシャル (μ) は等しい。

$$2\mu_1^s(\pi, T, \eta_1) = \mu_2^s(\pi, T, \eta_2)$$

$$2(\mu_1^0(T) + RT \ln \pi \eta_1 \phi_1) = \mu_2^0(T) + RT \ln \pi \eta_2 \phi_2$$

会合係数を K_T とすると

$$2\mu_1^0(T) - \mu_2^0(T) = RT \ln \frac{\eta_2 \phi_2}{\pi \eta_1^2 \phi_1^2} = RT \ln K_T$$

上式を整理すると

$$\frac{\eta_2}{\pi \eta_1^2} = K_T \frac{\phi_2}{\phi_1^2} \equiv K_2 \quad (4)$$

同様に ($A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$) の場合にも次式を得る。

$$K_3 = \frac{\eta_3}{\pi^2 \eta_1^3} \quad (4')$$

(3) 式に (4), (4') 式を代入して整理すると

$$(3 - 2y_A)K_3\pi^2\eta_1^3 + (2 - y_A)K_2\pi\eta_1^2 + \eta_1 - y_A = 0 \quad (5)$$

上式を解くと η_1 が求まり、これから η_2 , η_3 , η_B も求めることができる。

次に純酢酸中での会合を考えると気液平衡と会合平衡から次式を得る。ただし、温度 T における単分子体の仮定の蒸気圧を p_1^0 とする。

$$P_A^0 \eta_{1A} \phi_{1A} = P_1^0 x_{1A} \tau_{1A}$$

$$K_{2A} = \frac{\eta_{2A}}{P_A^0 \eta_{1A}^2}$$

$$K_{3A} = \frac{\eta_{3A}}{(P_A^0)^2 \eta_{1A}^3}$$

一方, $\eta_{1A} + \eta_{2A} + \eta_{3A} = 1$ であるから上式を代入して

$$K_{3A}(P_A^0)^2 \eta_{1A}^3 + K_{2A}P_A^0 \eta_{1A}^2 + \eta_{1A} - 1 = 0 \quad (6)$$

(6) 式から η_{1A} が求まる。また単分子体の蒸気圧は

$$P_1^0 = \frac{P_A^0 \eta_{1A} \phi_{1A}}{x_{1A} \tau_{1A}}$$

ここで $x_{1A} = 1$, $\phi_{1A} = 1$ を上式に代入すると次式を得る。

$$P_1^0 = \frac{P_A^0 \eta_{1A}}{\tau_{1A}} \quad (7)$$

(7) 式を混合物中での (2) 式に代入して整理すると

$$\pi \eta_1 \phi_1 = \frac{\tau_1}{\tau_{1A}} \cdot P_A^0 \eta_{1A} x_1$$

ここで $\tau_A = \tau_1 / \tau_{1A}$ とすると, $x_1 = x_A$ であるから酢酸の活量係数は次式で表わされる。

$$\tau_A = \frac{\pi \eta_1 \phi_1}{P_A^0 \eta_{1A} x_A} \quad (8)$$

B 成分も同様にして次式を得る。

$$\tau_B = \frac{\pi \eta_B \phi_B}{P_B^0 x_B} \quad (8')$$

上式の気相フガシティー係数 ϕ_1 , ϕ_B は Redlich-Kwong 式¹²⁾から求めることができる。同式は臨界圧 P_0 と臨界温度 T_0 に基づいた推算式であり、臨界点では酢酸は会合していないと考えられるので適用できる。

2.2 Wilson 定数の決定法

前述の方法で酢酸の気相会合を考慮して Wilson 定数を決定するには、2 成分系定圧気液平衡データならびに純液体の蒸気圧、臨界圧力、臨界温度、純酢酸中での会合平衡定数が必要である。

これらの物性値を用いて成分 A, B の会合を考慮した活量係数を計算し、次式から Q 関数を計算する。この際 (5), (6) 式と Redlich-Kwong 式の圧縮係数 z を求める 3 次方程式は Newton 法により解いた。

$$Q = \sum_{i=A}^B x_i \ln \tau_i \quad (9)$$

一方, Wilson による Q 関数は次式で表わされる。

$$Q = - \sum_{i=A}^B x_i \ln \left[\sum_{j=A}^B A_{ij} x_j \right] \quad (10)$$

全実験データに対して (9) と (10) 式から求めた Q の値の差の 2 乗が最小になるように定数 A_{AB} , A_{BA} を求めた。これには非線型の場合のガウスの最小二乗法を用い、初期値として液組成 0.5 付近のデータから求めた値を使用すると 5~7 回程度で収束した。

次にこの方法によって求めた Wilson 定数を用いて蒸気組成を計算するには、活量係数を求めたと逆の手順で計算する。つまり温度と蒸気組成を仮定し、まず任意の温度で η_i の和が一定の値になるまで繰り返し計算し、この場合 η_1 の和が 1 でなかったら、 i を変えて再び η_1 が一定値になるまで繰り返し、 η_1 の和が 1 に近づくまで行なった。なお温度の変更は Regula-falsi 法により収束性を速めた。計算に当っては IBM-360 デジタル計算機を使用した。

3 計算結果と検討

Marek らと Sebastiani は酢酸-水系に対して酢酸の気相会合を考慮した活量係数の計算方法を示している。本方法を比較するためにまずこの系を選んだ。酢酸-水系は古くから多くの実験データが発表されており、Kogan のデータブック¹¹⁾には 12 のデータが記載されている。図 1 にこれらのデータから酢酸の気相会合を無視して活量係数 ($\tau_1 = \pi y_1 / P_1^0 x_1$) を計算し、液組成に対

図 1 酢酸(A)-水(B)系の活量係数 (760 mmHg)

Liquid Equilibrium", Nauka (USSR) (1966).

7) E. Sebastiani, L. Lacquaniti, *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1155 (1967).

7) V. B. Kogan, V. M. Fridman, V. V. Kafarov, "Vapor-

表 1 酢酸-水系の計算例

酢 酸														
x_A	y_A	t	η_1	η_2	η_3	η_{1A}	η_{2A}	η_{3A}	z	ϕ_1	P_A^0	T_A	$T_{A,cal}$	$y_{A,cal}$
0.10	0.065	100.5	0.04225	0.01149	0.00018	0.39120	0.56284	0.04595	1.00078	1.00242	434.16	1.895	2.025	0.072
0.20	0.129	101.2	0.06998	0.03043	0.00076	0.39290	0.56106	0.04604	1.00086	1.00241	444.57	1.526	1.638	0.144
0.30	0.195	102.1	0.09458	0.05311	0.00174	0.39508	0.55878	0.04614	1.00094	1.00241	458.26	1.327	1.404	0.212
0.40	0.272	103.1	0.12098	0.08263	0.00335	0.39750	0.55624	0.04626	1.00104	1.00240	473.87	1.223	1.254	0.281
0.50	0.360	104.3	0.15015	0.11988	0.00581	0.40040	0.55321	0.04639	1.00115	1.00239	493.19	1.158	1.155	0.357
0.60	0.465	105.9	0.18554	0.16909	0.00962	0.40427	0.54917	0.04657	1.00130	1.00238	519.94	1.121	1.089	0.442
0.70	0.570	107.7	0.22311	0.22378	0.01445	0.40861	0.54464	0.04675	1.00146	1.00237	551.44	1.078	1.046	0.543
0.80	0.680	109.9	0.26672	0.28737	0.02070	0.41391	0.53913	0.04696	1.00164	1.00236	592.06	1.036	1.019	0.664
0.90	0.825	113.2	0.33320	0.38282	0.03110	0.42185	0.53091	0.04724	1.00191	1.00234	657.55	1.017	1.004	0.813
0.95	0.905	115.4	0.37680	0.44120	0.03789	0.42712	0.52546	0.04741	1.00208	1.00233	704.41	1.004	1.001	0.901
水														
x_B	y_B	η_B	ϕ_B	P_B^0	T_B	$\log T_A/T_B$	Q	$T_{B,cal}$	Q_{cal}	$y_{B,cal}$	t_{cal}			
0.90	0.935	0.94608	1.00069	773.65	1.033	-0.2634	0.0935	1.015	0.0841	0.928	100.8			
0.80	0.871	0.89883	1.00069	793.13	1.077	-0.1512	0.1442	1.053	0.1402	0.856	101.5			
0.70	0.805	0.85056	1.00069	818.76	1.128	-0.0702	0.1695	1.108	0.1708	0.788	102.2			
0.60	0.728	0.79304	1.00068	848.05	1.185	-0.0137	0.1825	1.177	0.1885	0.719	103.0			
0.50	0.640	0.72415	1.00068	884.33	1.246	0.0315	0.1834	1.259	0.1872	0.643	104.1			
0.40	0.535	0.63575	1.00068	934.70	1.293	0.0622	0.1713	1.353	0.1719	0.558	105.5			
0.30	0.430	0.53866	1.00068	994.17	1.373	0.1054	0.1475	1.458	0.1443	0.457	107.3			
0.20	0.320	0.42521	1.00067	1071.06	1.510	0.1633	0.1110	1.576	0.1058	0.336	109.8			
0.10	0.175	0.25288	1.00067	1195.54	1.608	0.1993	0.0625	1.707	0.0574	0.187	113.2			
0.05	0.095	0.14411	1.00066	1284.95	1.706	0.2301	0.0307	1.777	0.0298	0.099	115.4			

$A_{AB}: 0.35607, A_{BA}: 1.02845, \text{RMSQ } Q: 0.00486, \text{RMSQ } y_A: 0.01548, \text{RMSQ } y_B: 0.01548$

して示した。研究者によりかなりばらついた値を示している。これは測定装置、分析方法が異なるためであるが、どのデータも活量係数は極値を持っている。

次に Sebastiani⁸⁾ のデータを選び、本方法により活量係数を計算して Q 関数を求め、この Q 関数により Wilson 定数を決定し、さらにこの定数を用いて蒸気組成を求めた。計算過程を表 1 に示す。これによると、酢酸の 1, 2, 3 分子体の割合は温度の上昇に伴い 2 分子体は減少するが、3 分子体はわずかに増大しており、また単分子と 2 分子体は同程度存在しているが、3 分子体は少ない。圧縮係数とフガシティ係数は常圧なのでほとんど 1 に近い値である。この計算結果と実測値を比較したのが図 2~5 である。図 2 は液組成に対する活量係数の変化を示した。酢酸の会合を無視して計算した活量係数は酢酸、水ともにほぼ液組成に関係なく、1.1 付近の値を示しているのに対し、本方法で計算した各成分の活量係数は炭化水素等比較的理想系に近い系に見られるような対

称型となり、液組成 0.5 付近で 2 曲線は交わっている。また実線は求めた Wilson 定数から逆算した計算値で実測値とよく一致している。図 3 は液組成に対する Q 関数の変化を表わしている。普通の方法の場合は酢酸濃度の高い方に偏奇した形をしているが、本方法により修正するとはほぼ対称型になった。また実線は Wilson 定数による計算値で実測値をよく表わしている。図 4 は Herington の熱力学的健全性である。本方法により求めた活量係数が熱力学的にも健全であることがわかる。図 5 は $x-y$ プロットで、Wilson 定数から求めた計算値は実線で示してあり、実験値とよく一致している。

なお、図 2~5 には Marek らと Sebastiani の方法により求めた活量係数、 Q 関数、Herington の相関図もあわせて示した。この系では、傾向はどの方法によっても同じであるが、熱力学的健全性では本方法による場合が一番よい結果となり、また表 2 に Wilson 式との誤差を示したが、これも一番小さな値であった。

図 2 酢酸(A)-水(B)系の活量係数 (760 mmHg)
(Sebastiani のデータによる)

▲, △: 普通の方法, ●, ○: 本方法, ▲, △: Marek, ▲, △: Sebastiani
—: 本方法による計算値

図 3 酢酸(A)-水(B)系の Q 関数 (760 mmHg)
(Sebastiani のデータ⁸⁾による)

▲: 普通の方法, ●: 本方法, ▲: Marek, ▲: Sebastiani
—: 本方法による計算値

図 4 酢酸(A)-水(B)系の Herington の熱力学的健全性 (Sebastiani のデータ⁸⁾による)

▲: 普通の方法, ●: 本方法, ▲: Marek, ▲: Sebastiani
—: 本方法による計算値

図 5 酢酸(A)-水(B)系の x - y プロット

●: 実測値 (Sebastiani のデータ⁸⁾), —: 本方法による計算値

Sebastiani 以外の他の酢酸-水系データに対して同様の計算をした結果を表 2 に示す。ほとんど同じ傾向で、 Q 関数と蒸気組成の実測値と Wilson 式による計算値の差は、本方法によるのが誤差は一番小さかった。

酢酸-水系以外の酢酸を含む 2 成分系定圧気液平衡に対しても同様の計算を行ない、本方法がこれらの系に対しても適用できることがわかった。表 3 に計算結果を示す。Marek の方法により活量係数を求めると、酢酸-酢酸エチル、デカン、エタノールなどの系では Wilson 定数が負の値となり求まらなかったが、本方法と Sebastiani 法では、すべての系に対し定数が求まった。これらの系のうちで、酢酸-ベンゼン、酢酸エチル、 p -キシレン系について実測値と本方法による計算値を比較したのが図 6~8 である。図 6 は酢酸-ベンゼン系⁵⁾で酢酸の気相会合を無視して求

図 6 酢酸(A)-ベンゼン(B)系の計算結果

▲: 普通の方法, ●: 本方法

表 2 酢酸-水系の計算結果

Run No.	Ref	A_{AB}			A_{BA}			RMSQ Q			RMSQ y		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
10	8	0.35607	0.39382	0.37655	1.02845	0.97286	0.95603	0.00486	0.01387	0.00591	0.01548	0.01755	0.01839
8	7-1	0.26838	0.26034	0.28442	1.22642	1.24735	1.15208	0.00288	0.00736	0.00382	0.00931	0.01652	0.00948
8	7-2	0.42510	0.42942	0.43838	0.95371	0.94689	0.89566	0.01055	0.01358	0.01066	0.01359	0.01069	0.01573
10	7-3	0.30533	0.27438	0.31395	1.14316	1.20240	1.08444	0.00802	0.01181	0.00800	0.01045	0.01273	0.01192
14	7-4	0.32283	0.28719	0.33281	1.03825	1.11178	0.98165	0.00692	0.01281	0.00767	0.01498	0.01250	0.01736
16	7-5	0.32423	0.40531	0.34759	1.10213	0.96029	1.01971	0.00450	0.01517	0.00565	0.01352	0.01141	0.01492

表 3 酢酸を含む二成分系定圧気液平衡の計算結果

System	Run No.	A_{AB}			A_{BA}			RMSQ Q			RMSQ y			Ref
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
Acetic Acid														
-Benzene	8	0.22367	0.09075	0.24547	0.59456	1.17617	0.56485	0.00341	0.00954	0.00421	0.02071	0.03661	0.02024	5
-AcOEt	6	0.22036	—	0.29361	1.88326	—	1.68187	0.00470	—	0.00453	0.01774	—	0.01361	6
- p -Xylene	11	0.45459	0.42597	0.43907	0.29179	0.23393	0.27937	0.01622	0.01571	0.01589	0.02443	0.02455	0.02268	11
-Decane	10	0.33610	—	0.31958	0.05710	—	0.04994	0.00344	—	0.00419	0.00297	—	0.00426	10
-EtOH	16	0.27558	—	2.06150	2.28180	—	0.34689	0.00458	—	0.00482	0.01934	—	0.02119	9
-Water	8	0.26838	0.26034	0.28442	1.22642	1.24735	1.15208	0.00288	0.00736	0.00382	0.00931	0.01652	0.00948	8

図 7 酢酸(A)-酢酸エチル(B)系の計算結果

▲: 普通の方法, ●: 本方法

めた Q 関数は偏奇しているが、本方法によると対称型になり、また蒸気組成も実測値と一致している。酢酸-酢酸エチル系⁹⁾は図7に示した。 x - y プロットでは滑らかな曲線をしているが、 Q 関数に直すとひどくばらついている。しかし本方法で求めた Q 関数は少し偏奇はしているが正常な形であり、蒸気組成の計算値も実測値とよく一致している。図8は共沸点を持つ酢酸-パラキシレン系¹¹⁾であるが、この場合にも満足すべき結果を得た。

9) A. Rius, J. L. Otero, A. Macarron, *Chem. Eng. Sci.*, 10, 105 (1959).

10) H. Schmidt, *Z. Phys. Chem. (N.F.)*, 24, 265 (1960).

11) D. F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, 35, 614 (1943).

12) O. Redlich, J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.*, 44, 233 (1949).

図 8 酢酸(A)-パラキシレン(B)系の計算結果

▲: 普通の方法, ●: 本方法

4 結 論

酢酸を含む酢酸-水、ベンゼン、酢酸エチル、*p*-キシレンなど2成分系定圧気液平衡では、酢酸の気相会合によりあたかも理想系のような挙動を示し、従来の方法では気液平衡を Wilson 式で表わすことができなかった。そこで、酢酸の2分子と3分子会合平衡定数として Potter ら⁴⁾の式を用いて、量論的に蒸気組成と蒸気圧を補正した活量係数の計算方法を示し、Marek ら¹⁾と Sebastiani⁸⁾の方法と比較した結果、本方法が優れていることがわかった。またこの活量係数を用いて Q 関数により Wilson 定数を決定し、蒸気組成を計算した結果、実用上十分な精度で実測値を表わすことができた。