

## 非理想溶液における熱力学平衡物性の推算

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/14678">http://hdl.handle.net/2297/14678</a>

氏名	多田 薫
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博乙第301号
学位授与の日付	平成18年3月22日
学位授与の要件	論文博士(学位規則第4条第2項)
学位授与の題目	非理想溶液における熱力学平衡物性の推算
論文審査委員(主査)	山田 敏郎(自然科学研究科・教授)
論文審査委員(副査)	太田 建彦(環境保全センター・教授), 田村 和弘(自然科学研究科・教授), 宮岸 重好(自然科学研究科・教授), 加納 重義(自然科学研究科・教授)

#### Abstract

A new local composition model with two energy parameters is used to correlate mutual solubility data over a wide temperature range for many mixtures. The energy parameters can be expressed by a quadratic function of temperature. Three types of coexistence curves are studied: I, systems with an upper critical solution temperature (UCST); II, systems with a UCST and a lower critical solution temperature (LCST); III, systems with a LCST. Prediction of the activity coefficients and excess enthalpies in miscible region is discussed.

The UNIQUAC associated-solution model has been applied for representing the spectroscopic and thermodynamic properties of solutions of one of propanols or butanols (A) with non-associating components (B,C) over the entire composition range. The association constants used for dimerization, trimerization and higher polymerization of open chain hydrogen-bonded groups and one for cyclic hydrogen-bonded groups. The solvation constants for complex formation between the terminal hydroxylic group of open chains and one unassociated component molecule are also taken into account. Physical interactions between unlike molecules are represented by UNIQUAC residual contribution. The model reproduces well the IR spectroscopic data, vapour-liquid equilibria, activity coefficients and excess enthalpies of binary alcohol-unassociated component mixtures and predicts the vapour-liquid equilibria and excess enthalpies of ternary mixtures of an alcohol and two unassociated components.

The UNIQUAC associated-solution model has been modified to include additional parameters in order to obtain a better correlation of vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures involving at least one alkanol. The calculated results agree well with the experimental values for many studied.

混合溶液を分離、精製することは、化学プロセス上重要な課題であり、定量的に扱うためには、混合溶液の熱力学平衡物性値が必要となってくる。平衡物性の中でも相平衡関係が分離装置設計の基礎データとしてきわめて重要である。工業的には、種々の物質が対象であり、多成分系を考慮入れなければならない。実際には、必要なデータを入手できないことが多い。新たにデータを得るためには、測定に多大な時間と労力がかかる。そこで、本研究では、熱力学的条件のもと、局所組成モデルを用いて相平衡関係を計算によって求めることを目的とする。また、溶液の系は、一般的に使用頻度の高いアルコール、酸などを含む非理想溶液を対象とした。

本論文は、2章構成となっており、第1章では、推算が難しいといわれている相分離する系を対象に、新しい局所組成モデルを提案し、相互溶解度データから相関を行い、2成分系の混合熱、活量係数を推算した。また、相関結果を使って3成分系液液平衡の推算を行った。第2章では、自己会合を有するアルコール、酸など、非理想性の強い溶液を対象として、UNIQUAC Associated -Solution Model<sup>1)</sup>に会合定数や新たに相互作用パラメータを組み込んだモデルを提案し、それぞれ気液平衡、液液平衡ならびに混合熱の相関、推算を試みた。

### 相分離系の熱力学平衡物性の相関と推算

2成分系液液平衡を広い温度範囲で正確に表現することは、論理的かつ実質的観点において重要である。数人の研究者によって、下部臨界温度を持つ混合溶液の溶液現象の論理的な議論が報告されている。しかし、多くの論理は、定性的な結果のみで複雑であり、実際には、利用できないのが現実である。そこで本研究では、多くの2成分系において3つの異なるタイプの相分離溶液を精度良く表現するためのもっとも実質的なアプローチを試みる。3つのタイプとは、I：上部臨界温度を持つ溶液(UCST)、II：上部臨界温度と下部臨界温度(LCST)を両方持つ溶液、III：LCSTを持つ溶液である。相平衡データを用いて、新しい局所組成式の有効性と広い温度範囲における相互溶解度データの計算結果を示す。

#### 溶液モデル

Nagata<sup>2)</sup>は、1977年に過剰モル Gibbs 自由エネルギー表現式として次のモデルを提案した。

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} - x_1 \ln(\phi_1 + \phi_2 \tau_{21}) - x_2 \ln(\phi_2 + \phi_1 \tau_{12}) \quad (1)$$

$\phi$  は、セグメント分率、 $\tau$  は、2成分パラメータである。Equation (1)は、アルコール溶液の熱力学物性値を良好に表現できることが知られている。この式は、Wilson 式に相当し、完全混和系には有用な式である。しかし、部分混和系に適用するためには、改良が必要であり、Eq.(1)の combinatorial 項に修正を加えた Eq.(2)を提案した。

$$\frac{g_{comb}^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi'_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi'_2}{x_2} \quad (2)$$

修正セグメント分率  $\phi'_1$  と  $\phi'_2$  は、次式で与えられる。

$$\phi'_1 = \frac{x_1 r_1^n}{x_1 r_1^n + x_2 r_2^n} \quad \phi'_2 = \frac{x_2 r_2^n}{x_1 r_1^n + x_2 r_2^n} \quad (3)$$

指数  $n$  は、純成分の構造パラメータ  $r_i$  の 2/3 または 3/4 とする。 $n=1$  のとき、 $\phi' = \phi$  となる。

2成分パラメータ $\tau_{ij}$ は、エネルギーパラメータ $a_{ij}$ とEq.(4)の関係にある。

$$\tau_{21} = \exp(-a_{21}/T), \quad \tau_{12} = \exp(-a_{12}/T) \quad (4)$$

エネルギーパラメータは、温度の2次関数と仮定する。

$$a_{21} = A_{21} + B_{21}T + C_{21}T^2, \quad a_{12} = A_{12} + B_{12}T + C_{12}T^2 \quad (5)$$

液液平衡は、平衡液相中の各組成に対して活量が等しいという熱力学関係を解くことによって計算される。

$$(x_1\gamma_1)^\alpha = (x_1\gamma_1)^\beta, \quad (x_2\gamma_2)^\alpha = (x_2\gamma_2)^\beta \quad (6)$$

### 結果

23の2成分系について計算を行ったが、指数の値 $n=2/3$ と $n=3/4$ 両方とも同じような結果が得られた。Figures 1,2,3に各タイプ代表的な系を示した。いずれのタイプも良好な相関結果が得られた。得られたパラメータを用いて、混和範囲における活量係数と混合熱を計算した結果良好な結果が得ることができた。

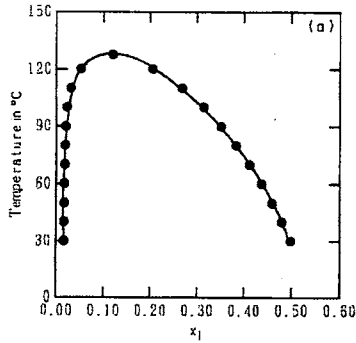


Fig. 1. Calculated liquid-liquid equilibria for system with an upper critical solution temperature: ●, experimental; —, calculated using the exponent  $n=3/4$ . (a) 1-Butanol + water, Ochi et al. (1990)

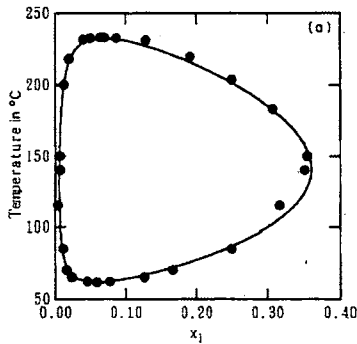


Fig. 2. Calculated liquid-liquid equilibria for system with both upper and lower critical solution temperatures: ●, experimental; —, calculated by the present model with the exponent  $n=3/4$ ; (a) Nicotine + water; Capabell (1958)

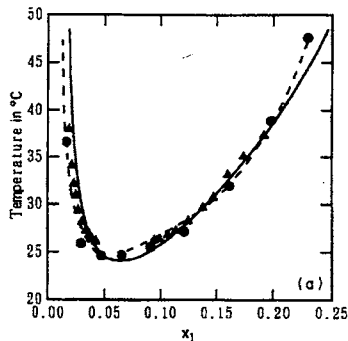


Fig. 3. Calculated liquid-liquid equilibria for system with upper critical solution temperature: ●, ▲, experimental; —, calculated by the present model with the exponent  $n=3/4$ ; - - -, calculated by the model of Yu and Nishiumi. (a) 2-Isobutoxyethanol + water: ●, Cox (1927); ▲, Rudd (1960).

## 非理想溶液の熱力学関数の表現

UNIQUAC associated-solution model は、アルコールのような1つまたは2つの会合性成分を含む多くの溶液混合物において、実験で得られる気液平衡、液液平衡、混合熱データを十分満足に再現している。一般的に UNIQUAC associated-solution model は、アルコール分子が直鎖状に会合し1つの平衡定数を持つモデルである。さらに、アルコール分子に対して、2つの会合定数（ダイマーとポリマーの会合定数）を持つモデル、また4つの会合定数（ダイマー、トリマー、ポリマー、環状ポリマー）を持つ化学会合モデルが提案された。本研究では、新たにプロパノール、ブタノールの4つの会合定数を決定し、さらにそれぞれの会合定数を用いて、UNIQUAC associated-solution model の相関、推算能力を検討する。

### 溶液モデル —化学的寄与項—

アルコールを A、活性成分を B とすると、アルコールは、連続会合により、直鎖状にポリマーを形成する。アルコールと活性成分は化学種を形成する。4 定数モデルを以下に示す。

$$\begin{aligned}
 A_1 + A_1 &= A_2 & K_{A_2} &= \phi_{A_2} / \phi_{A_1}^2 (1/2) \\
 A_2 + A_1 &= A_3 & K_{A_3} &= \phi_{A_3} / (\phi_{A_2} \phi_{A_1}) (2/3) \\
 A_i + A_1 &= A_{i+1} & K_{A_i} &= \phi_{A_{i+1}} / (\phi_{A_i} \phi_{A_1}) (i/i+1) \quad i \geq 3 \\
 A_i (\text{open}) &= A_i (\text{cyclic}) & K_{cy} &= \Theta / i = \phi_{A_i (\text{cyclic})} / \phi_{A_i (\text{open})} \quad i \geq 5 \\
 A_i + B &= A_i B & K_{AB} &= \phi_{A_i B} / (\phi_{A_i} \phi_{B_1}) (i/ir_A + r_B)
 \end{aligned}$$

過剰モル Gibbs 自由エネルギーは、分子間会合による化学項とそれ以外の分子間相互作用による物理項(UNIQUAC model の residual 項)の和で表される。それぞれを Eqs.(7)~(9) に示す。

$$g^E = g_{chem}^E + g_{phys}^E \quad (7)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{g_{chem}^E}{RT} &= x_A \ln \left( \frac{\phi_{A_1}}{\phi_{A_1}^0 x_A} \right) + x_B \ln \left( \frac{\phi_{B_1}}{x_B} \right) - \frac{r_A x_A + r_B x_B}{V} + \frac{r_A x_A}{V_A^0} + x_B \\
 &+ \frac{z}{2} \left[ q_A x_A \ln \left( \frac{\theta_A}{\phi_A} \right) + q_B x_B \ln \left( \frac{\theta_B}{\phi_B} \right) \right]
 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{g_{phys}^E}{RT} = -q_A x_A \ln(\theta_A + \theta_B \tau_{BA}) - q_B x_B \ln(\theta_B + \theta_A \tau_{AB}) \quad (9)$$

$\phi$  はセグメント分率、 $\theta$  は表面積分率、2成分パラメータ  $\tau$  は Eq.(4) で定義される。 $z$  は格子定数であり 10 とする。モノマーのセグメント分率  $\phi_{A_1}, \phi_{B_1}$  は、化学量論関係より求められる。 $V, V^0$  は、混合溶液の真のモル体積、純アルコールのモル体積を示す。

気液平衡は、気液両相における温度、圧力が等しく、両相の各成分フガシティーが等しいことから求められる。

### 結果

プロパノールおよびブタノールの会合定数を4つ決定した。その結果、2成分系データにおいて、気液平衡、混合熱とも良好な結果が得られた。3成分系気液平衡の推算結果を table 1 に示す。気液平衡推算結果から、4定数モデルは、1定数モデルより実験値と計算値との差が若干小さくなった。

Table 1  
Predicted results of ternary vapour-liquid equilibria

System	Temp. (°C)	Number of data points	Absolute arith. mean deviations				Reference
			Vapour mole fraction		Pressure		
			I <sup>a</sup>	II <sup>b</sup> (x10 <sup>3</sup> )	I	II(Torr)	
2-Propanol(1) -cyclohexane(2) -benzene(3)	55	6	6.0 3.8 2.6	7.8 6.5 5.6	3.5	5.0	Gmehling et al.,1978
2-Propanol(1) -cyclohexane(2) -benzene(3)	40	6	6.0 4.7 1.6	7.1 5.9 6.8	0.8	3.0	Gmehling et al.,1978
2-Propanol(1) -cyclohexane(2) -benzene(3)	50	16	3.2 1.5 3.7	3.9 1.9 4.2	2.8	3.7	Nagata,1985

<sup>a</sup>I= Four-constant model (this work), <sup>b</sup>II=one-constant model(Nagata,1985).

$$2\text{-Propanol} \quad K_{A_2} = 25, K_{A_3} = 80, K_A = 60, \Theta = 9 \quad (\text{Four-constant model})$$

$$K_A = 49.1 \quad (\text{one-constant model})$$

### 溶液モデル —物理的寄与項—

非理想性の強い2成分系気液平衡データ、例えば、methanol + n-pentane のような液液平衡（部分混和系境界）に近い系を含む3成分系気液平衡の相関において、UNIQUAC associated-solution model の推算能力を維持しつつ、性能を向上するためにモデルの拡張を試みる。

オリジナルの UNIQUAC model の residual 項に、新たに3つの3成分パラメータ（3分子間相互作用を考慮） $\tau_{LK}$  を導入した。

$$\frac{g_{residual}^E}{RT} = -q_A x_A \ln(\theta_A \tau_{AA} + \theta_B \tau_{BA} + \theta_C \tau_{CA} + \theta_B \theta_C \tau_{BCA}) \\ - q_B x_B \ln(\theta_A \tau_{AB} + \theta_B \tau_{BB} + \theta_C \tau_{CB} + \theta_A \theta_C \tau_{ACB}) \\ - q_C x_C \ln(\theta_A \tau_{AC} + \theta_B \tau_{BC} + \theta_C \tau_{CC} + \theta_A \theta_B \tau_{ABC})$$

### 結果

3成分系の推算、相関結果を table 2 示す。2成分パラメータのみの結果より、新たな3成分パラメータの導入により、より精度の高い計算結果を得ることができた。

### 結論

簡単な新しい局所組成式を導出し、推算が難しいとされている2成分系液液平衡を表現することができた。さらに、この新しい式から得られたエネルギーパラメータの物理的意義を確認するために、活量係数ならびに部分混和領域の混合熱を推算した。いずれも良好

な結果が得られた。

UNIQUAC associated-solution model において、非理想性の強い溶液の熱力学的挙動を表すには、化学的寄与と物理的寄与が考えられる。化学的寄与項として、自己会合定数の数を考慮に入れてモデルの相関、推算を行い、物理的寄与項として、新たに相互作用パラメータの導入を試みた。結果、いずれも精度の良い結果が得られた。

以上より、これらの局所組成モデルを用いて熱力学平衡物性の推算が可能となった。熱力学平衡物性の推算を行う際に、これらの局所組成モデルが少しでも役立つことができれば幸いである。

Table 2

Calculated results for ternary VLE data at 30°C

System(A+B+C)	No. of data points	Abs.arith.mean dev			
		Prediction <sup>b</sup>		Correlation <sup>c</sup>	
		$\delta P$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\delta P$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)
Methanol+2-butanol+n-pentane	67	1.56	2.2	0.80	1.1
Ethanol+iso-butanol+n-heptane	78 <sup>d</sup>	0.37	3.7	0.14	1.3

<sup>b</sup>Only binary parameters used.

<sup>c</sup>Binary parameters and ternary parameters used.

<sup>d</sup>Two experimental points were rejected because the computer could not solve the mass balance equations for these points.

## References

- 1) I. Nagata and Y. Kawamura, Chem. Eng. Sci., 34 (1979) 601-611.
- 2) I. Nagata, Fluid Phase Equilibria, 1 (1977) 93-111.

## 学位論文審査結果の要旨

提出された学位論文に関して、各審査委員によって個別に審査を行うと共に、平成 18 年 1 月 31 日に開催された口頭発表の結果をふまえて、同日に論文審査委員会を開催して協議を行った。その結果、以下のよう

に判定した。  
化学プロセスでは、蒸留、吸収、拡散、抽出、晶析などの単位操作による分離法が重要な役割を果たしており、基礎データとして熱力学平衡物性値は必要不可欠である。一方、工業的には多成分系を取り扱うことが多いにも拘らず、実験の困難さから多成分系の測定データは極めて少ないため、これらの熱力学平衡物性値の高精度の予測モデルの開発が望まれていた。そこで本研究では、特に推算が難しいといわれている相分離する系を対象に、新しい局所組成モデルを提案し、測定しやすい二成分系相互溶解度データから混合熱や多成分系の液液平衡関係の予測に初めて成功している。一方、自己会合を有するアルコール、酸などの非理想性の強い溶液を対象とし、分子間の会合を考慮した新しいモデルを用いて、二成分系相互溶解度データのみから、多成分系の液液平衡の推算等にも成功している。本論文で提案している局所組成モデルや会合モデルは、実験困難な多成分系の熱力学的物性値の高精度の予測が要求される分離工業プロセスにおいて、学術的な面のみならず実用的な面からも高く評価されている。

以上のように、分離技術に必要な不可欠な基礎データである熱力学平衡物性値の推算に役立つ新しい予測モデルに関する本論文は、博士（工学）の学位に値するものと判断した。