

N305

3成分系液液平衡の測定と相関—アルコール+水+アルコール系

(日大理工) ○ (正) 栃木勝己* (オメガシミュレーション) (正) 横山克己

(日大理工) (正) 松田弘幸 (正) 栗原清文

液液平衡は共沸蒸留や液液抽出の設計に重要な物性である^{1,2)}。液液平衡計算には通常 Newton 法が使われるが、フィード組成によって収束しなかったり、また初期値により収束する値が異なる場合がある。

本研究は4種のアルコール+水+アルコール系の3成分系液液平衡を298.15Kで測定した。次に測定データを用いてNRTLパラメータを決定し、液液平衡計算を行ったが、その計算に最小2乗法による最適化計算を用いた。

1. 液液測定装置

1.1 装置

本研究で使用した液液平衡の測定装置の概略図を図1に示す。外部ジャケットが一体化した平衡セル及び二重管式ビュレットから構成されている。

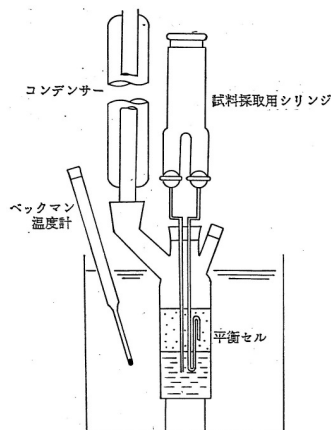


図1 液液平衡測定装置の概略図

1.2 測定方法

二液相組成に調整した試料を平衡セルに仕込む。セル内の試料をスターラーで1時間攪拌し、しばらく静置してから、採取シリンジのコックを閉じてセットする。その後一晩静置させ、採取シリンジを用いて分離した二液相の各々から試料を同時にサンプリングし、ガスクロマトグラフにかけ組成分析を行った。組成決定には内部標準法を用いた。

2. 3成分系液液平衡の測定結果

4種の3成分系メタノール+水+n-ブタノール、メタノール+水+n-アミルアルコール、n-プロパノール+水+n-アミルアルコール、i-プロパノール+水+n-アミルアルコール系の液液平衡(298K)で測定した。

3. 3成分系液液平衡のNRTL式による相関

測定した液液平衡の計算には、次のNRTL式を用いた。

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

NRTLパラメータの決定は、実験値と推算値との残差平方和が最小となるように、次の評価関数を定義し、最小2乗法で求めた。

$$F = \sum_i \left\{ (\gamma_{2,i} / \gamma_{1,i}) x_{2,i} - x_{1,i} \right\}^2 + \left\{ (\gamma_{1,i} / \gamma_{2,i}) x_{1,i} - x_{2,i} \right\}^2$$

次に決定したパラメータによる液液平衡の計算は、フィード組成 x_{fi} を0から0.01間隔程度に順次変えて、液液平衡が成り立つ各相の成分を計算した。 x_1, x_2 の計算は、パラメータ決定に用いた式で、Fが限りなく0に近くなれば同等と考えられるため、 x_{11}, x_{12}, x_{23} についてFを最小化するような最適化計算(最小2乗法)により行った。

計算結果のうち、n-プロパノール+水+n-アミルアルコールの結果を図2中、点線で示す。

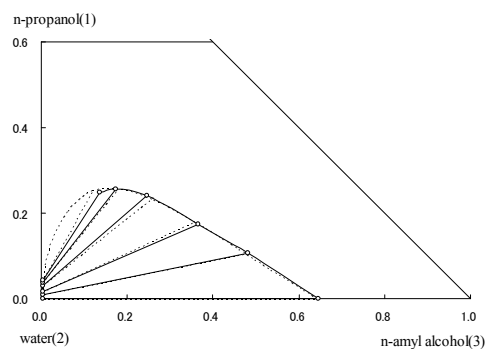


図2 n-プロパノール+水+n-アミルアルコールの液液平衡(298K)

謝辞

実験に協力された内藤礼子嬢、奥田直史氏に感謝します。

引用文献

- 1) 栃木ら：化学工学論文集, 25, 338 (1999)
- 2) 分離技術会編：実用製造プロセス物性集覧，分離技術会 (2007)

tochigi@chem.cst.nihon-u.ac.jp