

## N314

## 正則溶液モデルによるケトンを含む2成分系気液平衡の相関

(山口大院) ○ (正) 小淵茂寿\*・(有明高専) (正) 渡辺徹・(九大院工) (正) 米澤節子  
(宇部高専) (正) 福地賢治・(九大院工) (正) 本田克美

**1. 緒言** 正則溶液モデルの相互作用項に東らの指数型混合則を導入し、異種分子間相互作用パラメータに足達らの混合則を適用し、極性の強い混合系への拡張を試みている。これまでにエタノール+炭化水素系では指数パラメータが有効であることを示し<sup>1)</sup>、エーテルを含む2成分系では指数パラメータを必要とせず相関が可能であることを報告した<sup>2)</sup>。そこで、さらにケトンを含む2成分系への応用を試みたので、その結果について報告する。

**2. 活量係数式** 上述した方法で活量係数( $\gamma$ )を求めると、次式となる<sup>1)</sup>。

$$RT \ln \gamma_1 = \phi_1^{\alpha_{12}} \phi_2^{\alpha_{21}} A_{12} \left\{ \frac{(1-\alpha_{21})x_1v_1 + \alpha_{12}x_2v_2}{x_1} \right\} + 4(x_1v_1 + x_2v_2)n_{12}x_2\delta_1\delta_2\phi_1^{\alpha_{12}}\phi_2^{\alpha_{21}} + RT \left\{ \ln \frac{\phi_1}{x_1} + 1 - \frac{\phi_1}{x_1} \right\} \quad (1)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \phi_1^{\alpha_{12}} \phi_2^{\alpha_{21}} A_{12} \left\{ \frac{\alpha_{21}x_1v_1 + (1-\alpha_{12})x_2v_2}{x_2} \right\} - 4(x_1v_1 + x_2v_2)n_{12}x_1\delta_1\delta_2\phi_1^{\alpha_{12}}\phi_2^{\alpha_{21}} + RT \left\{ \ln \frac{\phi_2}{x_2} + 1 - \frac{\phi_2}{x_2} \right\} \quad (2)$$

ここで、 $x$ はモル分率、 $\phi$ は体積分率であり、相互作用項 $A_{12}$ は次式で与えられる。

$$A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12}\delta_1\delta_2, \quad l_{12} = m_{12} + n_{12}(x_1 - x_2) \quad (3)$$

ここで、溶解度パラメータ( $\delta$ )とモル体積( $v$ )は、加算法(グループ寄与法)により推算することができる<sup>1,2)</sup>。また、相関には指数パラメータ $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{21}$ および相互作用パラメータ $m_{12}$ ,  $n_{12}$ が必要とされる。

**3. 相関結果** 全圧が101.3 kPaで、熱力学的に健全と判断されたケトンを含む2成分系気液平衡データを収集し(出典略)、相関を試みた。その結果を表1にまとめて示す。また、その一例を図1に示す。図1には比較のため、パラメータ $m_{12}$ のみの導入結果(波線で表示)とパラメータ $m_{12}$ および $n_{12}$ を導入した結果(実線で表示)を示してある。表1および図1に見られるように、ケトンを含む多くの2成分系VLEは、指数パラメータを必要とせず、相互作用パラメータ $m_{12}$ ,  $n_{12}$ の導入で相関可能であった。

**4. 結言** 提案する拡張正則溶液モデルをケトンを含む2成分系のVLE相関に適用したところ、満足な結果が得られた。系の特徴(凝集エネルギー密度の差など)と相互作用パラメータとの関係についての考察が今後の課題である。

## 【引用文献】

- 1) 小淵ら: 化学工学会第74年会(横浜)発表要旨 K106 (2009); *J. Chem. Eng. Japan*, 42 (9), 636-639 (2009)

- 2) 小淵ら: 化学工学会第41回秋季大会(東広島)発表要旨 T208 (2009)

表1 ケトンを含む2成分系気液平衡の相関結果(101.3kPa)

Binary system (1)+(2)	Interaction parameters		Dev.	
	$m_{12}$	$n_{12}$	$\Delta y_1^*$	$\Delta t^{**}$
Acetone + Hexane	0.0654	-0.0220	0.98	0.35
Acetone + Benzene	0.0217	-0.0037	0.22	0.11
Acetone + Dibutyl ether	0.0549	-0.0292	0.78	1.35
Acetone + Methanol	-0.0526	0.0093	0.49	0.20
Acetone + Ethanol	-0.0370	0.0030	1.32	0.56
MEK + Heptane	0.0338	-0.0197	1.47	0.42
MEK + Cyclohexane	0.0438	-0.0050	2.10	0.30
MEK + Benzene	0.0091	-0.0024	0.51	0.14
MEK + Toluene	0.0124	-0.0041	1.36	0.28
MEK + Ethanol	-0.0164	0.0051	0.51	0.05
MEK + 1-Propanol	-0.0074	0.0012	0.73	0.12
MEK + 2-Propanol	-0.0026	0.0018	0.27	0.14
DEK + 2-Propanol	-0.0106	0.0035	0.77	0.65
DEK + 1-Butanol	-0.0081	-0.0008	1.15	0.99
MPK + 2-Propanol	-0.0099	0.0037	2.27	0.15
MIPK + Octane	0.0311	-0.0110	0.50	0.66
MIPK + Cyclohexane	0.0380	-0.0086	0.50	0.14
MIBK + Cyclohexane	0.0255	-0.0145	2.55	0.70
MIBK + 2-Propanol	-0.0142	0.0071	2.25	0.49
MIBK + 1-Butanol	-0.0144	0.0023	0.50	0.39
MIBK + 2-Butanol	-0.0091	0.0017	0.49	0.49

MEK=メチルエチルケトン, MIBK=メチルイソブチルケトン, MIPK=メチルイソプロピルケトン, MPK=メチルプロピルケトン, DEK=ジエチルケトン

$$^* \Delta y_1 [\%] = \frac{100}{N} \sum \frac{|y_{1,calc.} - y_{1,exp.}|}{y_{1,exp.}}, \quad ^{**} \Delta t [^\circ\text{C}] = \frac{1}{N} \sum |t_{calc.} - t_{exp.}|, \quad N = \text{データ数}$$

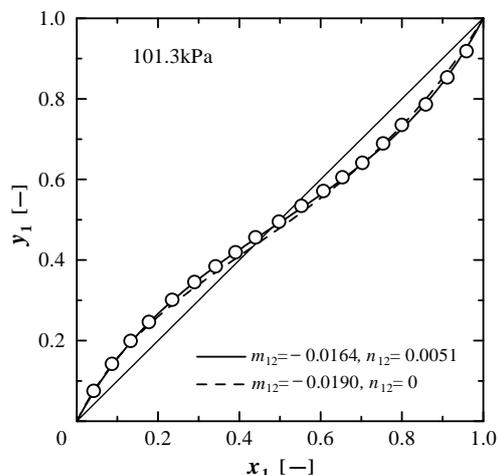


図1 MEK+エタノール2成分系VLEの相関結果

\*E-mail: kobuchi@yamagichi-u.ac.jp