

液液平衡比と気液平衡活量係数との関係

井 口 昭 洋

Relation between Liquid-liquid Equilibrium Ratio and Vapour-liquid Activity Coefficient

Akihiro IGUCHI

Abstract

The relation between liquid-liquid equilibrium and vapour-liquid equilibrium is discussed.

At infinite dilution the liquid-liquid equilibrium ratios of three components are correlated to the activity coefficient of two components. The new defined liquid-liquid equilibrium ratio $\frac{x_{AB}/(x_{AB}+x_{BB})}{x_{AC}/(x_{AC}+x_{CC})}$ gives better result than the usual equilibrium ratio x_{AB}/x_{AC} where x_{AB} is solute mole fraction in solvent layer, x_{AC} is solute mole fraction in diluent layer, x_{BB} is solvent mole fraction in solvent layer, and x_{CC} is diluent mole fraction in diluent layer.

By the proposed equation it is possible to predict roughly liquid-liquid equilibrium ratio from the data of vapour-liquid equilibrium and vice versa.

1. 緒 言

化学工業で広く行なわれている分離操作は蒸留であるが、成分の沸点差の少ない系やその物質が高温で変性するようなときは、抽出を行なう。

蒸留も抽出も、異相間の界面を横切って物質が移動し、その速度は平衡状態での化学ポテンシャルとの差に比例すると考えられる。したがって、これらの操作では平衡関係が必要である。

蒸留の基礎となる二成分系の気液平衡は、定圧または定温の両相内の低沸点成分のモル分率の関数としてあらわされる。混合蒸気が理想気体とみなせる場合は

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{\gamma_A P_{0A}}{P} \quad (1)$$

となる。高沸点成分に対しても同形の式が成り立ち、その比をとると

$$\frac{\frac{y_A}{1-y_A} \cdot \frac{1-x_A}{x_A}}{\frac{y_B}{1-y_B} \cdot \frac{1-x_B}{x_B}} = a = \frac{\gamma_A P_{0A}}{\gamma_B P_{0B}} \quad (2)$$

という関係が得られる。

抽出は、溶質と原溶媒との混合液に溶剤を加えて溶質を溶かし移そうとする操作であり溶質—溶剤—原溶媒の三成分系の液液平衡関係が基礎である。溶質の溶剤相内と原溶媒相内のモル分率の比が液液平衡比で、

$$K = \frac{x_{AB}}{x_{AC}} = \frac{\gamma_{AC}}{\gamma_{AB}} \quad (3)$$

となる。また選択率の定義式は

$$\beta = \frac{x_{AB}}{x_{AC}} \cdot \frac{x_{CC}}{x_{CB}} \quad (4)$$

で、(2) 式に対応する。すなわち、抽出では選択率の大きいほど分離しやすく、蒸留では相対揮発度の大きいほど分離しやすい。

しかし、相対揮発度はほぼ一定とみなせるのに対して、選択率は溶質の濃度によって変わるので、単に選択率の値を比較して溶剤の優劣を論ずることはできない。

この問題については、すでに述べたように無限希釈状態での値を用いると、溶剤選定の条件が得られることがわかった¹⁶⁾¹⁷⁾。本研究はその一環を成すもので、無限希釈状態の液液平衡比と気液平衡の活量係数との関係をしらべたものである。

* 昭和51年10月27日受理

2. 無限希釈値

三成分系液液平衡において溶質濃度0の極限で(3)式は

$$K_{lim} = \lim_{x_{AC} \rightarrow 0} \frac{x_{AB}}{x_{AC}} = \frac{\gamma_{AC}^{\infty}}{\gamma_{AB}^{\infty}} \quad (5)$$

となるが、そのときの原溶媒相は原溶媒中に溶剤がとけていて、溶剤相は溶剤に原溶媒がとけている。すなわち、それぞれの無限希釈活量係数は二成分系(溶質+原溶媒系、または溶質+溶剤系)の無限希釈活量係数と同じではない。

そこで(3)式のかわりに溶剤ぬきまたは原溶媒ぬきの平衡比を用い、濃度を0にすると

$$K'_{lim} = \lim_{x_{AC} \rightarrow 0} \frac{x_{AB}/(x_{AB}+x_{BB})}{x_{AC}/(x_{AC}+x_{CC})} = \frac{\gamma_{AC}'^{\infty}}{\gamma_{AB}'^{\infty}} \quad (6)$$

となる。この場合、原溶媒ぬきまたは溶剤ぬきのモル分率の比を活量係数の比に等置することに問題は残るが、(6)式の活量係数は二成分系の気液平衡関係から得られる値である。

3. 活量係数の計算

気液平衡データ¹⁴⁾は定温または定圧下の両相内の低沸点成分モル分率の値を与えているが(1)式から活量係数を計算した。その場合、各研究者によってデータに多少のばらきが見られるので、ビリアル係数による気相の理想気体との差の補正は行なわなかった。蒸気圧は便覧などに記載されている式か数値を用いて求めた。

(A) 溶質+原溶媒に相当する系

酢酸+水系 定圧(760 mm Hg)のデータは、Fig. 1のようにItoらの値¹⁸⁾をのぞいて

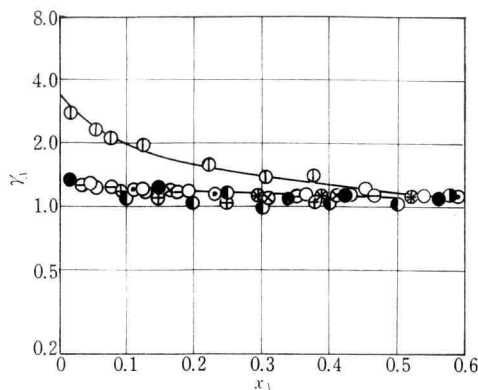
$$\log \gamma_A : x_A$$

のプロットがほぼ1本の直線であらわされる。その濃度0への外挿値は1.3である。

定温(80, 60, 42, 40, 25°C)データについては、ばらつきがあって一定の傾向は見られない。活量係数の温度による影響は、この系では明らかでない。

Koganらは気相の酢酸分子の会合を考慮して定温の活量係数を計算し、25°Cの無限希釈値を3.4としている²¹⁾。定圧のItoらの値もほぼ同じである。

プロピオン酸+水系 定圧データは相関性がわるく、低濃度範囲で活量係数が大きくかわるので外挿値は不正確である。



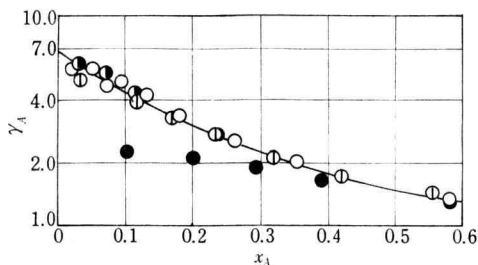
- ⊖ Brown, Ewald
- Conti, Othmer
- ⊗ Garner, Ellis, Pearce
- ⊙ Garwin, Haddad
- ⊕ Gilmont, Othmer
- ⊕ Ito, Yoshida
- Jork, Holmes
- Ocon, Lemela, Espantoso
- ⊗ Othmer, Silvis, Spiel
- Povarnin, Markov

Fig. 1 Activity coefficient of acetic acid at constant pressure for acetic acid + water system

定温データは、Koganらの会合を考慮した値が報告されている。25°Cの無限希釈の計算値は10.72である²¹⁾。

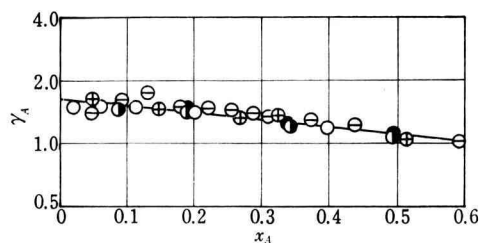
アセトン+水系 定圧データは測定者による差が大きく、特に低濃度のところで著しい。モル分率0.3以上は比較的良好に1本の線にのるので、その曲線を外挿すると約9が無限希釈値になる。

定温データは20~45°CにわたっているがFig. 2の



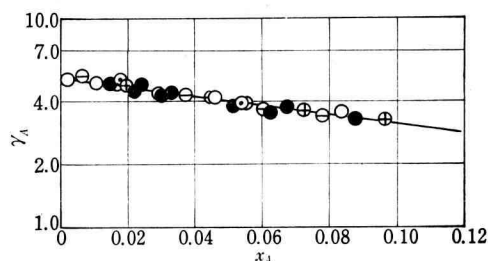
- Beare, et al 25°C
- Morton 20°C
- ⊕ Taylor 45°C

Fig. 2 Activity coefficient of acetone at constant temperature for acetone + water system



- ⊖ Bredig, Bayer 39.8°C ● Butler, etal. 25°C
 ⊕ Bredig, Bayer 49.8°C ● Butler, etal. 50°C
 ○ Dulitskaya 25°C

Fig. 3 Activity coefficient of methanol at constant temperature for methanol + Water system



- Altscheler, Unger ⊖ Otsuki, Williams
 ⊕ Carey, Lewis ● Rieder, Thompson
 ⊙ Jones, Schoenborn, Colburn

Fig. 4 Activity coefficient of ethanol at constant pressure for ethanol + water system

ように Morten のデータ²³⁾を除くとほぼ温度に無関係に相関される。無限希釈値は6.6で、定圧の外挿値よりも小さい。

エチルメチルケトン+水系 この系のデータも測定者によるばらつきがある。無限希釈値は約40である。定温データは得られていない。

メタノール+水系 活量係数の濃度による変化は比較的小さく、データ間のばらつきもすくない。定圧の場合の外挿値は約2.2である。定温データは25~50°Cの間であるが、Fig. 3のように温度に無関係に1本の線に相関され、外挿して1.6という値が得られる。

エタノール+水系 定圧データは外挿値が5.0、定温データは4.4である。Fig. 4に定圧の活量係数の相関性を示す。

n-プロパノール+水系 定圧データと定温データとの差がなく、ともに共通の線に乗る。外挿値は17である。

イソプロパノール+水系 定圧データしかなく、測定点の数もすくない。低濃度域での活量係数の変化は大きく、外挿値は20となる。

(B) 溶質+溶剤に相当する系

酢酸+酢酸エチル系 定圧データがひと組、42°Cと60°Cの定温データがある。1atm下のデータによる外挿値は約1である。

酢酸+ケトン類系 アセトンとの系はふた組のデータがあるが、水を原溶媒とすると三成分均一溶液となるので、活量係数の計算を行なわれなかった。

エチルメチルケトンとメチルイソブチルケトンの系は、どちらもひと組の定圧データが与えられている。

酢酸+nブタノール系 定圧データがひと組のみで、その活量係数は濃度減少によって小さくなる。

メタノール+nブタノール系 定圧データひと組でモル分率0.1以下の値がないので外挿困難。約1.7である。

エタノール+nブタノール系 3組の定圧データがあるが低濃度域ではたがいに不一致である。外挿値は約0.9。

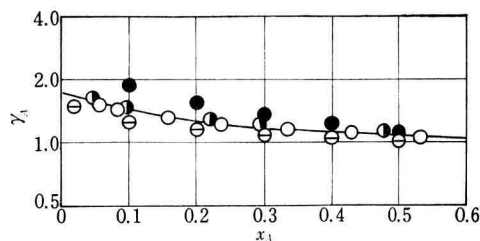
エタノール+酢酸エチル系 4組の定圧のデータはよく1本の線に相関される。外挿値は2.1。

アセトン+ベンゼン系 定圧データと定温データとの間に少しの差があり、定圧データのほうが小さいが、Fig. 5のようにデータ間のばらつきがあるので違いを判別しにくい。約1.7が外挿値である。

アセトン+トリクロロエタン、アセトン+エチルメチルケトン系 それぞれひと組の定圧データが与えられている。外挿値は約0.7と約1.0である。

4. 液液平衡比の算出

気液平衡データに基づく無限希釈の活量係数は、定圧



- Free, Hutchison 1atm ● Litvinov 25°C
 ⊖ Othmer 1atm ● Brown, Smith 45°C

Fig. 5 Activity coefficient of acetone for acetone + benzene system

Table 1 Activity coefficient of solute A at infinite dilution

	system			γ^{∞}_{AB}	γ^{∞}_{AC}
	A	B	C		
1	acetic acid	ethyl acetate	water	1.0	3.4
2	"	n-butanol	"	0.37	3.4
3	"	ethyl methyl ketone	"	0.32	3.4
4	"	methyl isobutyl ketone	"	0.80	3.4
5	acetone	benzene	water	1.7	9
6	"	trichloroethane	"	0.7	9
7	"	ethyl methyl ketone	"	1.0	9
8	methanol	n-butanol	"	1.7	2.2
9	ethanol	n-butanol	"	0.9	5.0
10	"	ethyl acetate	"	2.1	5.0

と定温とではほとんど一致する系もあるが一般に差がみとめられる。また、活量係数と温度との関係も系によって異なり、たとえば 25°C の値を外挿または内挿することができない。データとしては定圧のものが多いため各系の定圧データによる無限希釈値を用いた (Table 1)。ただし酢酸+水系に対しては気相の酢酸の会合を考慮した 3.4 をとった。

液液平衡比は低濃度域で

$$\log K : x_{AC}$$

のプロットが直線であらわされる¹⁵⁾ことを利用して、その濃度 0 の値を外挿した。溶剤ぬきまたは原溶媒ぬきの平衡比も同形のプロットを行なって無限希釈値を求めた。また、活量係数の比は (5) 式でも (6) 式でも Table 1 の値から計算した。

その結果、(6) 式のほうが相関性良く、Fig. 6 のようになる。この図の横軸は気液平衡データのみから得られる値であり、それが三成分系液液平衡比とある程度の相

関関係のあることをあらわしている。このことは気液平衡関係から液液平衡関係の推定あるいは液液平衡から気液平衡の推定が可能であることを示すものである。

5. 溶剤選択の基準

抽出での溶剤選択については、これまで平衡比や選択率を比較することが行なわれていたが、どちらも濃度によってかわるので、正しい結論が導けなかった。

選択率は (4) 式で定義されるが、変形して

$$\beta = \frac{x_{AB}/(x_{AB}+x_{BB})}{x_{AC}/(x_{AC}+x_{CC})} \frac{x_{CC}/(x_{AC}+x_{CC})}{x_{CB}/(x_{AB}+x_{BB})} \quad (4')$$

として、濃度を 0 にすると

$$\beta_{\lim} = K'_{\lim} \frac{x_{BB}}{x_{CB}} \quad (7)$$

となる。

すなわち、(6) 式の活量係数の比が 1 よりも大きくなる溶剤で、原溶媒に対する溶解度の小さいものが良いということになる。この結論は先に得られた溶剤選定の条件¹⁷⁾と同一内容であるが、無限希釈の平衡比を気液平衡データから推定できる点に、特色がある。しかし、現状では気液平衡データが各系に対しすべて得られていないのでデータに基づく比較は行えない。

6. 結 論

気液平衡データによる活量係数の無限希釈値と液液平衡比の無限希釈値との間に相関関係があることをたしかめた。その場合、溶剤ぬきまたは原溶媒ぬきの平衡比を用いたほうが良い結果の得られることがわかった。

溶剤選定の条件も二成分系データのみから推定できる

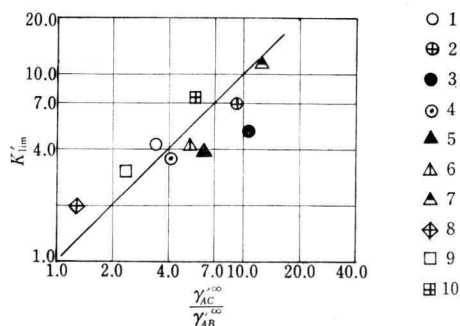


Fig. 6 Liquid-liquid equilibrium ratio defined by Eq. (6) vs. activity coefficient ratio at infinite dilution

可能性を示した。

使用記号

K	: 液液平衡比
K_{lim}	: 無限希釈平衡比
K'_{lim}	: (6) 式で定義される無限希釈平衡比
P	: 平衡全圧
P_{0A}	: 成分 A の蒸気圧
P_{0B}	: 成分 B の蒸気圧
x_A	: 成分 A の液相モル分率
y_A	: 成分 A の気相モル分率
x_{AB}	: 溶剤相中の溶質モル分率
x_{AC}	: 原溶媒相中溶質モル分率
x_{BB}	: 溶剤相中の溶剤モル分率
x_{BB}	: 溶剤相中原溶媒モル分率
x_{CC}	: 原溶媒相中原溶媒モル分率
α	: 相対揮発度
β	: 選択率
β_{lim}	: 無限希釈の選択率
γ_A	: 成分 A の活量係数
γ_B	: 成分 B の活量係数
γ_{AB}	: 溶剤相中の溶質の活量係数
γ_{AC}	: 原溶媒相中の溶質の活量係数
γ_{AB}^{∞}	: 溶剤相中の溶質の無限希釈活量係数
γ_{AC}^{∞}	: 原溶媒相中の溶質の無限希釈活量係数
$\gamma_{AB}'^{\infty}$: (6) 式の無限希釈値
$\gamma_{AC}'^{\infty}$: (6) 式の無限希釈値

引用文献

- 1) Altschler, W.B., Unger, E.D., Kolachov, P.: *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2559 (1951)
- 2) Beare, W.G., MacVicer, G.A., Ferguson, J.B.: *J. Phys. Chem.*, **34**, 1310 (1930)
- 3) Bredig, G., Bayer, R.: *Z. Phys. Chem.*, **130**, 1 (1927)
- 4) Brown, I., Ewald, A.H.: *Austr. J. Sci. Res.*, **3**, 306 (1950)
- 5) Brown, I., Smith, F.: *ibid.*, **10**, 423 (1957)
- 6) Butler, A.V., Thomson, D.W., MacLennan, W.W.: *J. Chem. Soc.*, **1933**, 674
- 7) Carey, J.S., Lewis, W.K.: *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 882 (1932)
- 8) Conti, J.J., Othmer, D.F., Gilmont, R.: *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 301 (1960)
- 9) Dultiskaya, K.A.: *Zh. Obsch. Khim.*, **15**, 9 (1945)
- 10) Free, K.W., Hutchinson, H.P.: *J. Chem. Eng. Data*, **4**, 193 (1959)
- 11) Garner, F.H., Ellis, S.R.M., Pearce, C.J.: *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 48 (1954)
- 12) Garwin, L., Hutchinson, K.E.: *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1558 (1953)
- 13) Gilmont, R., Othmer, D.F.: *ibid.*, **36**, 1061 (1944)
- 14) 平田 (光) (訳) コーガン (編): 気液平衡データブック, 講談社 (昭49年)
- 15) 井口 (昭): 化学工学, **37**, 47 (1973)
- 16) 井口 (昭): 同, **37**, 691 (1973)
- 17) 井口 (昭): 学位論文, 東京工大 (昭51年)
- 18) Ito, T., Yoshida, F.: *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 315 (1963)
- 19) Jones, C.A., Schoenborn, E.M., Colburn, A.P.: *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 666 (1943)
- 20) Jork, R., Holmes, R.C.: *ibid.*, **34**, 345 (1942)
- 21) Kogan, V.B., Brazuskene, D.I., Tsiparis, U.N., Komarova, E.G.: *Zh. Prikl. Khim.*, **41**, 1055 (1968)
- 22) Litrinov, N.D.: *Zh. Fiz. Khim.*, **14**, 782 (1940)
- 23) Morton, D.S.: *J. Phys. Chem.*, **33**, 384 (1929)
- 24) Ocon, J., Lamela, M., Espantoso, J.: *An. Real. Soc. Espan.*, **52B**, 657 (1956)
- 25) Othmer, D.F.: *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 614 (1943)
- 26) Othmer, D.F., Silvis, S.J., Spiel, A.: *ibid.*, **44**, 1864 (1952)
- 27) Otsuki, H., Williams, F.C.: *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **49** (6), 55 (1953)
- 28) Povarnin, G., Markov, A.: *Zh. R.F. Kh. O.*, **55**, 381 (1924)
- 29) Rieder, R.M., Thompson, A.R.: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2905 (1949)
- 30) Taylor, E.: *J. Phys. Chem.*, **4**, 290 (1900)