

## 三成分系液液平衡の NRTL 式による相関

Correlation of ternary liquid liquid equilibrium using NRTL equation

○松谷好晃<sup>1</sup>, 松田弘幸<sup>2</sup>, 栗原清文<sup>3</sup>, 栃木勝己<sup>2</sup>, 横山克己<sup>4</sup>Yoshiaki Matsuya<sup>1</sup>, Hiroyuki Matuda<sup>2</sup>, Kiyohumi Kurihara<sup>3</sup>, Katumi Tochigi<sup>2</sup>, Katsumi Yokoyama<sup>4</sup>

## 1. 緒言

液液平衡は、液液抽出および共沸蒸留プロセスの開発・設計において必須の物性値である。しかし、活量係数のわずかな変化が液液平衡の相関に大きく影響をおよぼすため、気液平衡、固液平衡などの相関に比べてはるかにむずかしく、気液平衡および固液平衡に十分に適用できうる活量係数を使用した相関法であっても液液平衡に適応できない場合がある。そのため、いまだ液液平衡に対して十分な精度をもち、さらに汎用性のある相関法は確立されていない。本研究室では以前に、活量係数式 SILS 式と修正 Wilson 式を用いて三成分系液液平衡の相関を行っているが、その手法でも相関法が確立されたとはいえない<sup>1)</sup>。

そこで本研究は活量係数式の一つである NRTL 式を用いて 2 液相を形成する 3 成分系について、あらゆる系の液液平衡を再現できるような相関法の確立を目的としたものである。今回は、以前に本研究室で測定した *n*-propanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3)系, methanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3)系の 2 種の実測データから方程式解法ソフト”EQUATRAN-G”を用いて NRTL パラメータを決定した<sup>2)3)</sup>。また、SILS 式ならびに修正 Wilson 式を用いて相関した場合との比較・検討を行った。

## 2. EQUATRAN-G

EQUATRAN-G は技術計算をプログラミングせずに簡便に行えるソフトで、「数値計算の簡易言語」と言えるものである。基本となる機能は方程式の解法で、方程式をそのまま入力すると直接数値解を得ることができる。これを用いることにより、化学平衡計算、管路網の計算やプロセスの物質収支計算なども解くことができ、最小 2 乗法を用いて観測データや文献などのデータから近似式を求め、データと近似式をグラフにプロットして評価することもできる。

手順としては、ソーステキストと呼ばれるファイルに使用する方程式・データを入力して数値計算を行い、数値解を出力する。本研究の場合、まず NRTL パラメータ  $\alpha$ ,  $\tau$  を求めるために相関に用いる方程式を入力した。次に NRTL パラメータ  $\alpha$ ,  $\tau$  の値の範囲を決定する。このとき、パラメータ  $\alpha$  を 0.2~0.47 の範囲とした後、実測データを入力して NRTL パラメータ  $\alpha$ ,  $\tau$  を出力する。出力した NRTL パラメータから液液平衡データを再現できるかを検証し、また実測値と計算値の絶対算術平均偏差を求める。液液平衡データの再現性と精度が得られない場合、再度 NRTL パラメータ  $\alpha$ ,  $\tau$  を決めなおす。これを繰り返して NRTL パラメータ  $\alpha$ ,  $\tau$  を決定した。

## 3. 相関結果

本研究では、以前に本研究室で測定された 2 種の 3 成分系 *n*-propanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3)系、methanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3)系の実測データに基づき、活量係数式の一つである NRTL 式のパラメータ決定を行った<sup>2)3)</sup>。NRTL 式を式(1)~(4)に示す<sup>4)</sup>。式中の  $\gamma_i$  は活量係数、 $\alpha_{ij}$  はノンランダムパラメーターであり、 $g_{ij}$ - $g_{ji}$ ,  $g_{ji}$ - $g_{ii}$  は三成分系相互パラメータを示している。なお、パラメータ  $\alpha_{ij}$  に関しては 0.2~0.47 の範囲でパラメータ  $\tau$  とともに決定した。また NRTL 式のパラメータ決定には、非線形最小二乗法である Marquardt 法を用い、式(5)<sup>4)</sup>に示す目的関数が最小となるように決定した。

1. 日大理工・学部・応化 2. 日大理工・教員・応化 3. 日大短大・教員・応化 4. 株式会社オメガシミュレーション

**NRTL 式**

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{l=1}^m \frac{x_j G_{lj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (1) \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (2)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT} \quad (3) \quad \tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (4)$$

**目的関数**

$$F = \sum_i (x_{1i}^{cal} - x_{1i}^{exp})^2 + \sum_i (x_{2i}^{cal} - x_{2i}^{exp})^2 \quad (5)$$

*n*-propanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3)系, methanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3)系の NRTL 式による相関結果を Fig. 1, Fig. 2 にそれぞれ示す. 図の●はタイライン法で測定した実測値、実線は NRTL 式による相関結果を示している. *n*-propanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3)系では三成分系液液平衡を良好に相関することができたが, methanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3)系ではプレイトポイント付近において実測値と相関値の間で差異が見られた.

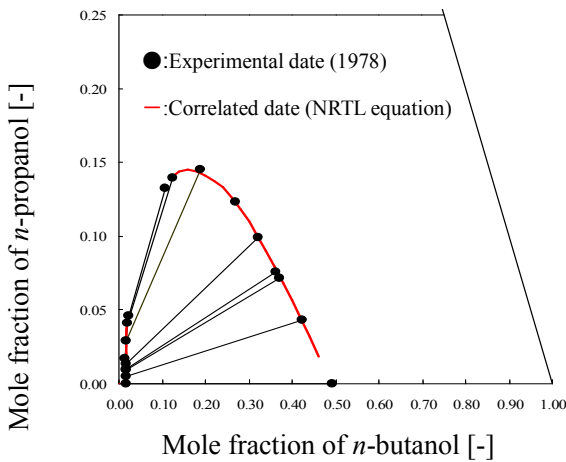


Fig. 1 Correlated results of LLE for *n*-propanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3) at 298.15K

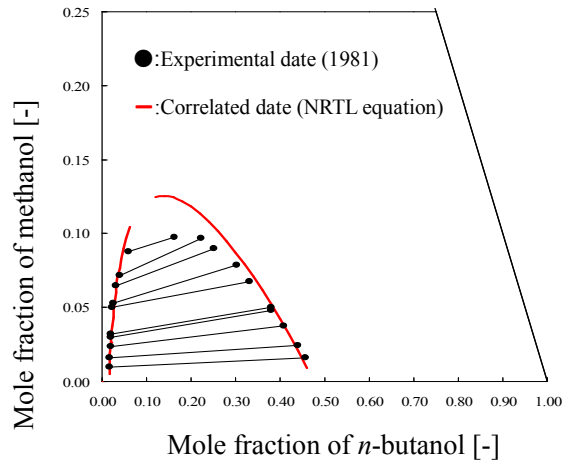


Fig. 2 Correlated results of LLE for methanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3) at 303.15K

*n*-propanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3)系において, NRTL 式, SISL 式, M-Wilson 式の絶対算術平均偏差を求めたところ, それぞれ 0.10 mol%, 0.66 mol%, 0.40 mol% となった. また, methanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3)系においても同様に求めたところそれぞれ 0.25 mol%, 0.64 mol%, 1.10 mol% になった. 両系ともに NRTL 式が最も良好な結果が得られた.

**4. 結言**

本研究では, 2 種の 3 成分 *n*-propanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3)系, methanol(1)+water(2)+*n*-butanol(3)系の実測データから方程式解法ソフト”EQUATRAN-G”を用いて NRTL パラメータを決定した. NRTL 式で相関した場合と, SILS 式ならびに修正 Wilson 式を用いて相関した場合との絶対算術平均偏差を比較した. NRTL 式で相関することでより良好な結果が得ることができた.

**5. 参考文献**

- 1) 香西康代 : 昭和 57 年度卒業研究
- 2) 平賀まゆみ : 昭和 53 年度卒業研究
- 3) 奥田直史 : 昭和 55 年度卒業研究
- 4) 小島和夫 : “化学技術者のための熱力学改訂版”培風館 (1996)