

グループ溶液モデルによる活量係数の推算

小島和夫*, 栃木勝己*

Prediction of Activity Coefficients by Group Contribution Method

Kazuo Kojima and Katsumi Tochigi

Activity coefficient is one of the most important thermodynamic properties with respect to liquid solutions. Recently, group contribution methods named ASOG and UNIFAC have been drawn attention. By using these methods, activity coefficients for multicomponent systems can be predicted on the basis of the chemical formulas of the components. This paper describes the outline of the prediction of activity coefficients by using ASOG and UNIFAC.

1. はじめに

一般に非電解質よりなる多成分系の熱力学量, すなわち過剰容積, 過剰エンタルピー, 過剰熱容量, 過剰エントロピー, さらに過剰自由エネルギーは, 熱力学理論より理想溶液からの偏りをあらわす活量係数 (activity coefficient) がわかれば, 算出できる。活量係数は, また成分分離法である蒸留や液液抽出に不可欠の気液平衡や液液平衡を計算するための必須の量でもある。したがって, 活量係数は溶液についてのもっとも重要な熱力学量の一つと考えられる。しかし活量係数はミクロの立場から考えると, 溶液をつくっている成分分子の大きさや分子間相互作用, とくに複雑な異種分子間相互作用によって特徴づけられる量であり, 純粋な理論的方法による解明は未だ未だ難しく, 研究の目標となっているのが現状である。ところで最近, 多成分系の活量係数を系を構成している成分の化学構造にもとづいて, 熱力学的な関係式を用いて, 推算するグループ溶液モデル^{1,2)}といわれるセミ理論的手法が提案され, 工学的に広く用いられている。このモデルの誕生の背景として, 活量係数式, すなわち活量係数を液組成の関数としてあらわす理論式, についての研究の進歩, 多数の系について活量係数が実測されデータが蓄積されていることを指摘できる。以下

順序として活量係数式について簡単にふれ, グループ溶液モデルによる活量係数の推算について述べてみたい。

2. 活量係数式

理論化学の分野で古くからよく知られている式に, 正則溶液についての Scatchard-Hildebrand の式^{3,4)}がある。基本となる2成分系の成分1と2の活量係数 r_1 と r_2 は, 次のように与えられる。

$$\ln r_1 = v_1 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT$$

$$\ln r_2 = v_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT$$

正則溶液は, 混合の容積変化と過剰エンタルピーが小さく, 過剰エントロピーがゼロとみなしうる溶液であり, 化学的相互作用, 会合, 双極子相互作用などのない特別な非理想溶液である。この式は純成分の物性だけから活量係数が求められる式であり, 非理想溶液の特徴をつかむモデル式としてよく用いられているが, 工学的に実際に用いる場合, 活量係数が小さい系に限定されるのである。

非理想溶液一般にひろく適用でき, 工学的に有用な活量係数式は, 1964年に提案された Wilson の式⁵⁾である。この式は多成分系の活量係数を, 多成分系をつくっている構成2成分系の活量係数だけから推算できる画期的なセミ理論式である。基本となる2成分系の成分1と2の活量係数は, 次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \ln r_1 = & -\ln(x_1 + A_{12}x_2) \\ & + x_2[A_{12}/(x_1 + A_{12}x_2) - A_{21}/(A_{21}x_1 + x_2)] \\ \ln r_2 = & -\ln(A_{21}x_1 + x_2) \\ & - x_1[A_{12}/(x_1 + A_{12}x_2) - A_{21}/(A_{21}x_1 + x_2)] \end{aligned}$$

* 日本大学理工学部工業化学科: 千代田区神田駿河台 1-8 〒101

Department of Industrial Chemistry, Nihon University, Surugadai, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo, 101 Japan

ここに A_{12} , A_{21} は 2 成分系についての 2 ケのパラメータであり、温度の関数であるので定温下で測定された 2 成分系活量係数データを用いて決定する。したがって Wilson の式は、2 成分系については相関式である。

一般に N 成分系の成分 i の活量係数 γ_i は、次式で与えられる。

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_{j=1}^N x_j A_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^N \left(\frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j A_{kj}} \right)$$

この式には $N(N-1)$ ケのパラメータが含まれており、これらのパラメータは、 N 成分系を構成する $N(N-1)/2$ ケの 2 成分系について、それぞれの活量係数データを用いて決定するのである。

Wilson の式は、活量係数式にはじめてボルツマン因子を導入し、局所モル分率という概念を用いて導かれた特徴ある式である。以後あいついで 2 成分系データだけから多成分系の活量係数が推算できる式、例えば NRTL 式⁶⁾、修正 Wilson 式⁷⁾、UNIQUAC 式⁸⁾、SILS 式⁹⁾などの活量係数式が提案されているが、いずれも Wilson の式が基本的にはモデルとなっているのである。また Wilson の式は、これから述べるグループ溶液モデルによる活量係数の推算でも重要な役割をはたすのである。

3. グループ溶液モデル

溶液は各種の成分からなっている。また成分は化学式に着目すると、いろいろな化学的基団(以下グループという)、例えば CH_3 , CH_2 , OH , CO , COO … などから構成されている。そこでグループに割り当てた活量係数を考え、グループの種類と数とから化学式にもとづいて、その寄与によって成分の活量係数を推算しようというのがグループ溶液モデルである。

一般に化学工業で取扱う成分の数は膨大なものであるが、成分の構成要素としてのグループの数は比較的少なく 50~100 程度とされ、このうち基本的で重要なグループの数は約 50 はほどと言われている。したがってグループの寄与によって活量係数が推算できれば、グループについてのパラメータを決めるための必要最低限のデータだけで、ひろく同じ種類のグループを含む溶液の活量係数が推算できるのである。例えば n -アルコールを CH_2 (CH_3 は CH_2 と同等とみなす) と OH のグループからなるものとし、 n -パラフィン を CH_2 のグループからなるものとする、 n -アルコール~ n -パラフィン、 n -アルコール~ n -アルコールの混合物は、成分の種類や数にかかわらず、すべて CH_2 と OH からなるグループの溶液とみなされ、グループ溶液中の CH_2 と OH についてのグループの活量係数、あるいはグループの活量係数をあ

らわすパラメータが分かれば溶液中の各成分の活量係数は求められるのである。このようなグループ溶液モデルのもっとも大きな特徴は汎用性のあることであり、グループのパラメータが分っている溶液については実測値がなくても活量係数は求められるのである。

さてグループ溶液モデルには、グループの活量係数を Wilson の式であらわす ASOG (Analytical Solution of Groups)¹⁰⁾ とグループの活量係数を UNIQUAC 式であらわす UNIFAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficient)^{11, 12)} といわれる二つがある。

4. ASOG の推算式

一般に溶液中の成分 i の活量係数を γ_i とし、過剰化学ポテンシャル $\ln \gamma_i$ を、溶液中の成分分子の大きさの違いによる寄与をあらわす $\ln \gamma_i^{\text{FH}}$ と、グループ間の相互作用による寄与をあらわす $\ln \gamma_i^{\text{G}}$ の和として、次の式(1)であらわす。

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{FH}} + \ln \gamma_i^{\text{G}} \quad (1)$$

ここに分子の大きさの違いによる寄与 $\ln \gamma_i^{\text{FH}}$ は Flory-Huggins の活量係数式にもとづく次の式(2)で計算する。

$$\ln \gamma_i^{\text{FH}} = \ln \frac{\nu_i^{\text{FH}}}{\sum_j \nu_j^{\text{FH}} x_j} + 1 - \frac{\nu_i^{\text{FH}}}{\sum_j \nu_j^{\text{FH}} x_j} \quad (2)$$

ただし、 ν_i^{FH} = 純成分 i 中の水素原子を除いた原子の数、 x_j = 溶液中の成分 j のモル分率、また $\sum$ は溶液中の全成分について行なう。したがって $\ln \gamma_i^{\text{FH}}$ は x_j を既知として、溶液を形成している純成分の化学式のみから求められる。

グループの相互作用による寄与 $\ln \gamma_i^{\text{G}}$ は、溶液中の各グループの寄与の和で与えられ、グループの活量係数 Γ を用いて次の式(3)のようにあらわされる。

$$\ln \gamma_i^{\text{G}} = \sum_k \nu_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (3)$$

ただし ν_{ki} = 成分 i 中に含まれるグループ k 中の水素原子を除いた原子の総数、 Γ_k = グループ k のグループ活量係数、 $\Gamma_k^{(i)}$ = 標準状態におけるグループ k のグループ活量係数である。標準状態には、溶液と同じ温度における純成分 i の状態をとる。したがってグループで考えると、純成分の種類によって区別が必要となるので注意されたい。たとえば n -アルコールを CH_2 と OH のグループよりなるものとする、メタノール (CH_3OH) についての標準状態は 50 グループ% CH_2 、50 グループ% OH の状態であり、 n -プロパノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) についての標準状態は 75 グループ% CH_2 、25 グループ% OH である。

次にグループ 1, 2, ..., k , ..., n を含む溶液中のタイプ

k のグループ活量係数 Γ_k は一般に溶液中の各グループのグループ分率 X の関数として、次の Wilson の式であらわす。

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_{l=1}^n X_l a_{kl} + 1 - \sum_{l=1}^n \frac{X_l a_{lk}}{\sum_{m=1}^n X_m a_{lm}} \quad (4)$$

ここに a_{kl} はグループ k と l によって定められるグループ Wilson パラメータである ($a_{kl} \neq a_{lk}$)。 X はグループのモル分率であり、一般に溶液中のグループ k に対して次の式 (5) で与えられる。

$$X_k = \frac{\sum_i x_i \nu_{ki}}{\sum_j x_j \sum_l \nu_{lj}} \quad (5)$$

これよりグループ Wilson パラメータ a を決定すればグループ活量係数が求められるのであるが、 a は温度の関数となるので、 a の温度依存性を考慮する必要がある、狭い温度範囲では次の式 (6) であらわすことができる^{2, 10)}。

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + n_{kl}/T \quad (6)$$

ここに m_{kl} 、 n_{kl} はグループ k と l によってのみ定められるグループ対パラメータである ($m_{kl} \neq m_{lk}$ 、 $n_{kl} \neq n_{lk}$)。したがって着目するグループの溶液についての最低限のデータを用い、グループ対パラメータ m 、 n を決定すれば、任意の温度におけるグループパラメータ a が求まり、同じグループからなる溶液中の成分の活量係数がひろく推算できるのである。なお式 (4) は Γ_k だけでなく、標準状態におけるグループ活量係数 $\Gamma_k^{(i)}$ の計算にも用いる。

5. UNIFAC の推算式

一般に溶液中の成分 i の過剰化学ポテンシャル $\ln r_i$ を (ASOG の式 (1) と同様に) 次のようにあらわす。

$$\ln r_i = \ln r_i^C + \ln r_i^R \quad (7)$$

ここに $\ln r_i^C$ 、 $\ln r_i^R$ は、(ASOG の $\ln r_i^{FH}$ 、 $\ln r_i^G$ に対応する寄与をあらわし) それぞれ combinatorial および residual part と言う。

式 (7) 中の $\ln r_i^C$ は UNQUAC 活量係数式の combinatorial 部の式を適用した次の式 (8) で計算する。

$$\ln r_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (8)$$

ただし、

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad z = 10 \quad (9)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (10)$$

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k, \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (11)$$

$$R_k = V_{wk}/15.17, \quad Q_k = A_{wk}/2.5 \times 10^9 \quad (12)$$

ここに x_i = 溶液中の成分 i のモル分率、 $\nu_k^{(i)}$ = 分子 i 中のグループ k の数、 R_k 、 Q_k = グループのパラメータ、 r_i 、 q_i = 純成分 i のパラメータ、 V_{wk} 、 A_{wk} = van der Waals グループ容積および表面積、 θ_i = 面積分率、 ϕ_i = セグメント分率 (容積分率と同等) である。したがって $\ln r_i^C$ は、溶液中の成分のモル分率を既知として、純成分の性質のみから求められる。計算順序はまずグループのパラメータ R_k 、 Q_k を求める (V_{wk} 、 A_{wk} は一般的には Bondi が与えている表を用いて求める)。Gmehling ら¹³⁾ により与えられた 76 種のグループの R_k 、 Q_k の値を Table 1 に示してある。つぎに純成分 i のパラメータ r_i 、 q_i を式 (11) で求め、 θ_i 、 ϕ_i を式 (10) で、 l_i を式 (9) で求めると $\ln r_i^C$ が算出できる。

次に $\ln r_i^R$ はグループの活量係数 Γ より式 (13) で与えられる。グループ活量係数の計算は、UNQUAC 活量係数式の残余部の式を適用し、グループ面積 θ を含む、次の式 (14) で行なう。

$$\ln r_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (13)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \phi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \phi_{km}}{\sum_n \theta_n \phi_{nm}} \right] \quad (14)$$

ただし、

$$\phi_{mn} = \exp(-a_{mn}/T) \quad (15)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}, \quad X_m = \frac{\sum_j x_j \nu_m^{(j)}}{\sum_j x_j \sum_n \nu_n^{(j)}} \quad (16)$$

ここに $\Gamma_k = k$ のグループ活量係数、 $\Gamma_k^{(i)}$ = 純成分 i についてのグループ k の活量係数 (ASOG の $\Gamma_k^{(i)}$ と同じ)、 θ_m = グループ m の面積分率 (θ_i と同じ方法で求める)、 X_m = 溶液中のグループ m のモル分率、 a_{mn} = グループ m と n によって定められるグループ対パラメータである ($a_{mn} \neq a_{nm}$)。以上よりグループ対パラメータ a が分かれば、 Γ_k と $\Gamma_k^{(i)}$ が計算でき $\ln r_i^R$ が求められる。

6. グループ対パラメータ

ASOG および UNIFAC のグループ対パラメータが、どのようなグループについて決定されているかを述べてみよう。

ASOG ASOG のグループ対パラメータ m 、 n は、小島・栃木¹⁰⁾ により Table 2 に示す 31 のグループについて決定されている。ここに 31 のグループをめぐるグループ対パラメータの数は計算上は $31 \times 30 = 930$ ケであるが、グループ対パラメータを決定するのに必要な活量係数実測値が不足しているために実際に決定されている

Table 1 UNIFAC group volume and surface-area parameters

main group	sub group	no.	R_k	Q_k	main group	sub group	no.	R_k	Q_k
1 CH ₂	CH ₃	1	0.9011	0.848	19 CCN	CH ₃ CN	41	1.8701	1.724
	CH ₂	2	0.6744	0.540		CH ₂ CN	42	1.6434	1.416
	CH	3	0.4469	0.228	20 COOH	COOH	43	1.3013	1.224
	C	4	0.2195	0.000		HCOOH	44	1.5280	1.532
2 C=C	CH ₂ =CH	5	1.3454	1.176	21 CCl	CH ₂ Cl	45	1.4654	1.264
	CH=CH	6	1.1167	0.867		CHCl	46	1.2380	0.952
	CH ₂ =C	7	1.1173	0.988		CCl	47	1.0060	0.724
	CH=C	8	0.8886	0.676	22 CCl ₂	CH ₂ Cl ₂	48	2.2564	1.988
	C=C	9	0.6605	0.485		CHCl ₂	49	2.0606	1.684
3 ACH	ACH	10	0.5313	0.400		CCl ₂	50	1.8016	1.448
	AC	11	0.3652	0.120	23 CCl ₃	CHCl ₃	51	2.8700	2.410
4 ACCH ₂	ACCH ₃	12	1.2663	0.968		CCl ₃	52	2.6401	2.184
	ACCH ₂	13	1.0396	0.660	24 CCl ₄	CCl ₄	53	3.3900	2.910
	ACCH	14	0.8121	0.348	25 ACCl	ACCl	54	1.1562	0.844
5 OH	OH	15	1.000	1.200	26 CNO ₂	CH ₃ NO ₂	55	2.0086	1.868
6 CH ₃ OH	CH ₃ OH	16	1.4311	1.432		CH ₂ NO ₂	56	1.7818	1.560
7 H ₂ O	H ₂ O	17	0.92	1.40		CHNO ₂	57	1.5544	1.248
8 ACOH	ACOH	18	0.8952	0.680	27 ACNO ₂	ACNO ₂	58	1.4199	1.104
9 CH ₂ CO	CH ₃ CO	19	1.6724	1.488	28 CS ₂	CS ₂	59	2.057	1.65
	CH ₂ CO	20	1.4457	1.180	29 CH ₃ SH	CH ₃ SH	60	1.8770	1.676
10 CHO	CHO	21	0.9980	0.948		CH ₂ SH	61	1.6510	1.368
11 CCOO	CH ₃ COO	22	1.9031	1.728	30 furfural	furfural	62	3.1680	2.481
	CH ₂ COO	23	1.6764	1.420	31 DOH	(CH ₂ OH) ₂	63	2.4088	2.248
12 HCOO	HCOO	24	1.2420	1.188	32 I	I	64	1.2640	0.992
13 CH ₂ O	CH ₃ O	25	1.1450	1.088	33 Br	Br	65	0.9492	0.832
	CH ₂ O	26	0.9183	0.780					
	CH-O	27	0.6908	0.468	34 C≡C	CH≡C	66	1.2920	1.088
	FCH ₂ O	28	0.9183	1.1		C≡C	67	1.0613	0.784
14 CNH ₂	CH ₃ NH ₂	29	1.5959	1.544	35 Me ₂ SO	Me ₂ SO	68	2.8266	2.472
	CH ₂ NH ₂	30	1.3692	1.236					
	CHNH ₂	31	1.1417	0.924	36 ACRY	ACRY	69	2.3144	2.052
15 CNH	CH ₃ NH	32	1.4337	1.244		Cl(C=C)	70	0.7910	0.724
	CH ₂ NH	33	1.2070	0.936	37 ClCC	Cl(C=C)	70	0.7910	0.724
	CHNH	34	0.9795	0.624					
16 (C) ₃ N	CH ₃ N	35	1.1865	0.940	38 ACF	ACF	71	0.6948	0.524
	CH ₂ N	36	0.9597	0.632					
17 ACNH ₂	ACNH ₂	37	1.0600	0.816	39 DMF	DMF-1	72	3.0856	2.736
18 pyridine	C ₅ H ₅ N	38	2.9993	2.113		DMF-2	73	2.6322	2.120
	C ₅ H ₄ N	39	2.8332	1.833	40 CF ₂	CF ₃	74	1.4060	1.380
	C ₅ H ₃ N	40	2.667	1.553		CF ₂	75	1.0105	0.920
						CF	76	0.6150	0.460

Table 2 ASOG group pair parameters

NO	<i>l</i>	<i>k</i>	CH ₂	C=C	ArCH	CyCH	H ₂ O	OH	ArOH	GOH	CO	O	CHO	COO	COOH	HCOOH	CON	CN	NH ₂	NH	N	ArNH ₂	NO ₂	ArNO ₂	Cl	CCl ₂	CCl ₃	CCl ₄	ArCl	ArF	Br	I	CS ₂
1	CH ₂																																
2	C=C																																
3	ArCH																																
4	CyCH																																
5	H ₂ O																																
6	OH																																
7	ArOH																																
8	GOH																																
9	CO																																
10	O																																
11	CHO																																
12	COO																																
13	COOH																																
14	HCOOH																																
15	CON																																
16	CN																																
17	NH ₂																																
18	NH																																
19	N																																
20	ArNH ₂																																
21	NO ₂																																
22	ArNO ₂																																
23	Cl																																
24	CCl ₂																																
25	CCl ₃																																
26	CCl ₄																																
27	ArCl																																
28	ArF																																
29	Br																																
30	I																																
31	CS ₂																																

■ available
□ not available

Table 3 ASOG group pair parameters m_{kl} , n_{kl} (303 K~423 K)

<i>l</i>	<i>k</i>	CH ₂		OH		H ₂ O	
		m_{kl}	n_{kl}	m_{kl}	n_{kl}	m_{kl}	n_{kl}
	CH ₂	0	0	-41.2503	7686.4	-0.2727	-277.3
	OH	4.7125	-3060.0	0	0	-5.8341	1582.5
	H ₂ O	0.5045	-2382.3	1.4318	-280.2	0	0

のは286ケである。グループ対パラメータの使用温度範囲は30℃~150℃である。決定された31のグループについてのグループ対パラメータの値は小島・栃木の成書¹⁰⁾を参照されたいが、決定されたパラメータを用いると次のような成分を含む溶液の活量係数が、30℃~150℃の温度範囲で求められる。

炭化水素、水、アルコール、フェノール、多価アルコール、ケトン、エーテル、アルデヒド、エステル、脂肪酸、ギ酸、アミド、ニトリル、アミン、芳香族アミン、ニトロ化合物、芳香族ニトロ化合物、塩化物、フッ化物、ヨウ化物、二硫化炭素などを含む溶液

グループ対パラメータの一例として、CH₂、OH、H₂O

についての値をTable 3に示す。これよりパラフィン、アルコール、および水を含む溶液の活量係数が推算できる。

UNIFAC UNIFACのグループ対パラメータ a は、1975年にFredenslund¹¹⁾により、18の主グループ(32の副グループ)について決定されている。しかし、その後グループの分け方の検討と、これにともなうグループ対パラメータの決定が3回も行なわれたのである。最新版は1982年にGmehling¹³⁾が与えたもので、Table 4に示す40の主グループ(76の副グループ)についてグループ対パラメータが決定されている。ここに主グループに対する副グループとは、グループ対パラメータ a は同じ値を用いるが、 R_k と Q_k だけはそれぞれ違っ

Table 4 UNIFAC group pair parameters

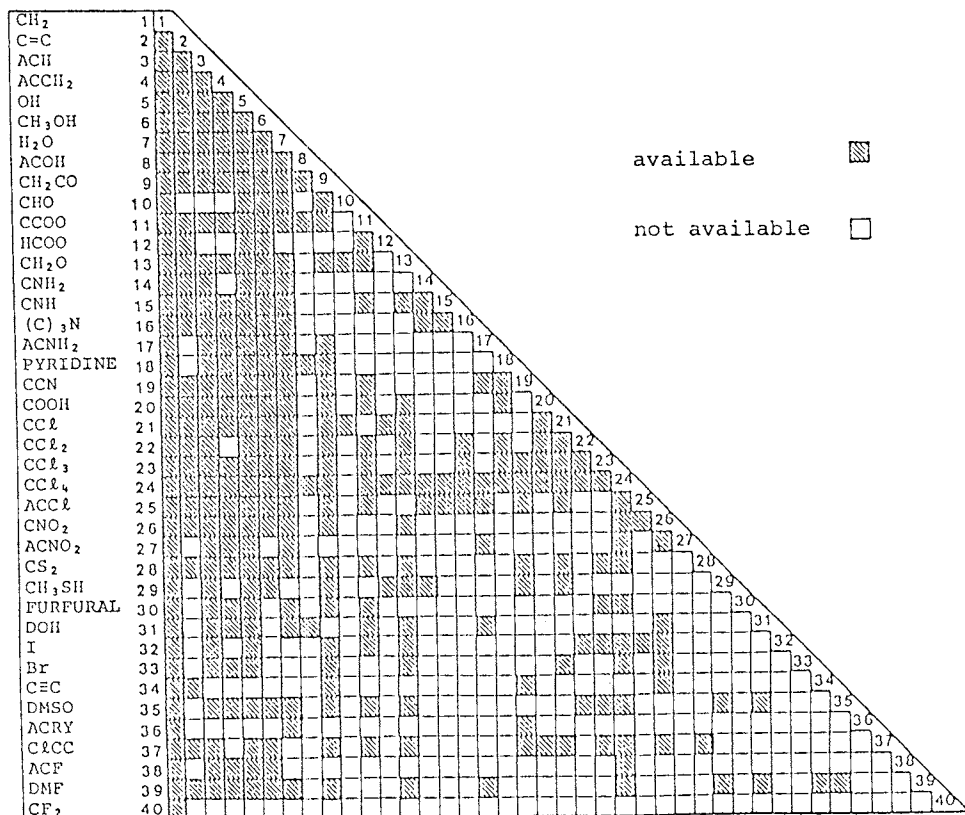


Table 5 UNIFAC group pair parameters a_{kl}
(300 K~425 K)

$k \backslash l$	CH ₂	OH	H ₂ O
CH ₂	0.0	986.5	1318.0
OH	156.4	0.0	353.5
H ₂ O	300.0	-229.1	0.0

た値を用いるので副と分類されているのである。パラメータの使用温度範囲は 27℃～152℃である。グループ対パラメータの値は Gmehling らの論文¹⁸⁾を参照されたいが、決定されたパラメータを用いると次のような成分を含む溶液の活量係数が求められる。

パラフィン、オレフィン、芳香族炭化水素、シクロパラフィン、アルコール、水、フェノール、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、芳香族アミン、ピリジン、ニトリル、有機酸、塩化物、芳香族塩化物、ニトロ化合物、芳香族ニトロ化合物、二硫化炭素、チオール、フルフラール、ヨウ化物、臭化物、トリエン、スルホミド、トリクロロエチレン、フッ化物、

ジメチルホルムアミドを含む溶液

一例として CH_2 , OH , H_2O についてのグループ対パラメータの値をTable 5に示す。

7. 気液平衡の推算

グループ溶液モデルによる活量係数の推算がどの程度の偏差であるかは重要なポイントである。まずASOGについてであるが、常圧領域、30℃～150℃の温度範囲で2成分系と多成分系を含む1100系について気液平衡を推算した。偏差として、気相組成について推算値と測定値の差の絶対値を加え、これを測定データ数(M)で割った値、すなわち絶対算術平均偏差 ($\Delta y = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N |y_{推算,i} - y_{測定,i}|$ / NM)を用いると、1100系についての平均偏差は約1.2モル%となっている¹⁰⁾。またとくに共沸組成だけについて推算を行ない、2成分系90系187データ点と3成分系7系7データ点について共沸組成を推算した結果は、絶対算術平均偏差で2成分系では1.4モル%、3成分系では2.4モル%であった¹⁴⁾。推算結果の一例として、四つの2成分系のASOGによる活量係数と気液平衡の推算

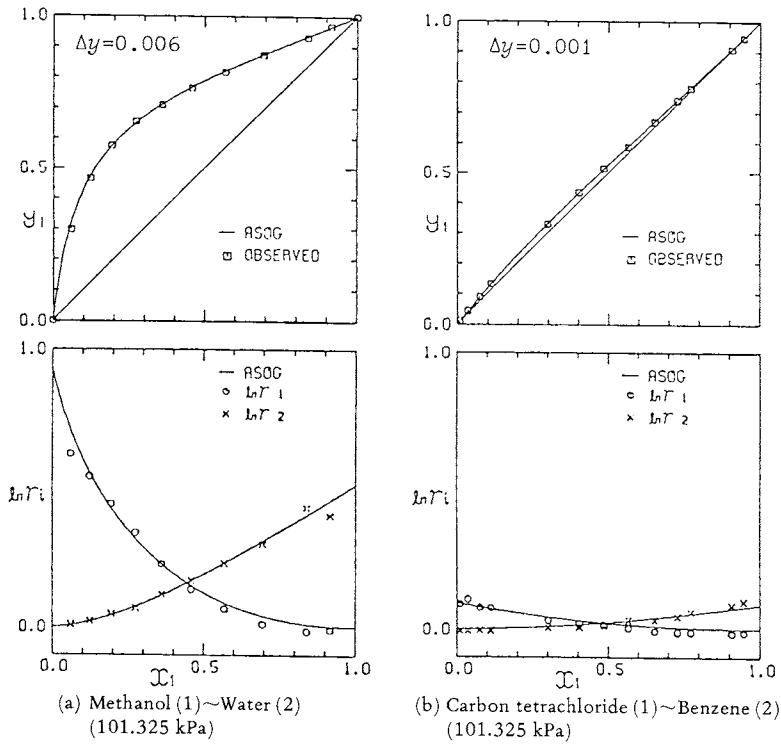


Fig. 1 Vapor-liquid equilibria and activity coefficients

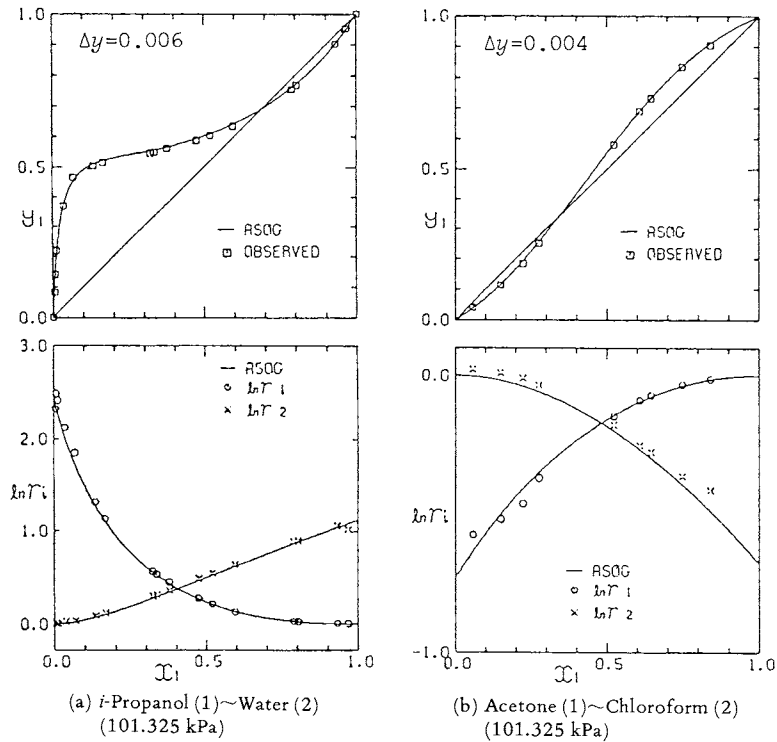


Fig. 2 Vapor-liquid equilibria and activity coefficients

結果をFig. 1 および2に示す。

次にUNIFACについてであるが、約2000系について推算が行なわれているが、残念ながら全体の平均偏差は示されていない。Prausnitz¹⁵⁾は、UNIFACはASOGと同程度の偏差で推算できることを指摘している。

8. む す び

グループ溶液モデルによる活量係数の推算のあらましを解説した。一般に溶液の問題の難しさ、とくに分子間相互作用の理論的取扱の難しさにもかかわらず、ここで述べたモデル、すなわち溶液を構成している成分の化学式にもとづいて、グループの寄与によって活量係数を求める手法は、簡単な計算により比較的良好な精度で広く各種の溶液の活量係数が計算できる。グループ溶液モデルASOGの特徴は、何と言っても計算が簡単なことであるが、UNIFACはASOGより多くのグループを取扱っているので適用範囲は広い、多成分系の各種の熱力学量のグループ溶液モデルによる推算は、今後このこされている課題であり、研究の進展を期待したい。

文 献

- 1) G. M. Wilson, C. M. Deal, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1**, 20 (1962).
- 2) K. Tochigi, K. Kojima, *J. Chem. Eng. Japan*

- 9**, 267 (1976).
- 3) J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **41**, 1067 (1919).
- 4) G. Scatchard, *Chem. Rev.* **8**, 321 (1931).
- 5) G. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 127 (1964).
- 6) H. Renon, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **14**, 135 (1968).
- 7) T. Tsuboka, T. Katayama, *J. Chem. Eng. Japan* **8**, 181 (1975).
- 8) D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **21**, 116 (1975).
- 9) K. Tochigi, K. Kojima, *J. Japan Petrol. Inst.* **26**, 325 (1983).
- 10) K. Kojima, K. Tochigi, "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method", Kodansha-Elsevier (1979); 小島和夫, 栃山勝己, "ASOGによる気液平衡推算法", 講談社(1979).
- 11) A. Fredenslund, R. L. Jones, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **21**, 1086 (1975).
- 12) A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC", Elsevier (1977).
- 13) J. Gmehling, P. Rasmussen, A. Fredenslund, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **21**, 118 (1982).
- 14) T. Hiaki, M. Hirashima, K. Tochigi, K. Kojima, *J. Japan Petrol. Inst.* **26**, 156 (1983).
- 15) J. M. Prausnitz, *Trans IChemE.* **59**, 3 (1981).

〈新刊紹介〉

"Heats of Phase Change of Pure Components and Mixtures. A Literature Guide", A. Tamir, E. Tamir, and K. Stephan, Elsevier, Amsterdam (1983).

2部から成り、第1部(79頁)は混合物と純物質の蒸発エンタルピーの理論と推算法に関する総説、第2部(674頁)はChemical Abstracts その他から集めた融解、

蒸発、昇華の各エンタルピーに関する1900～1981年の期間の文献リストで、有機、非有機化合物、電解質、金属の純物質(8600個)、二成分以上の系(約700個)に関する上記の情報が収められている。約4万円。

(阪大理 崎山 稔)