

N304

アルカンジオール中アルカンの無限希釈活量係数の測定と相関

(宇部興産) (正)室富昭広・(正)横田守久・(宇部高専)(正)福地賢治・(九大院工)(正)岩井芳夫

1. 緒言: 化学工業では分離・精製技術が重要であり、相平衡関係の基礎データとして液相の非理想性を表現する活量(活量係数)が必須となる。しかし、実測データの蓄積は不十分であり、また工学的に有用な推算法も少ないのが現状である。著者らは、先に広い温度範囲の無限希釈活量係数測定装置を開発した。前報¹⁾では、この装置を用いて行ったアルコールおよびエチレングリコール中アルカンの無限希釈活量係数の測定(40~160℃)および修正 ASOG 法の適用性を確かめた。本研究では、アルカンジオール(エチレングリコール, 1,2-プロパンジオール, 1,3-プロパンジオール)中アルカンの測定データの蓄積・精査とともに、修正 ASOG 法の適用性とグループ相互作用パラメータの推算性を確かめた。

2. 実験: 本研究で使用した実験装置の概略を Fig.1 に示す。装置の詳細は、前報²⁾にあるので省略する。

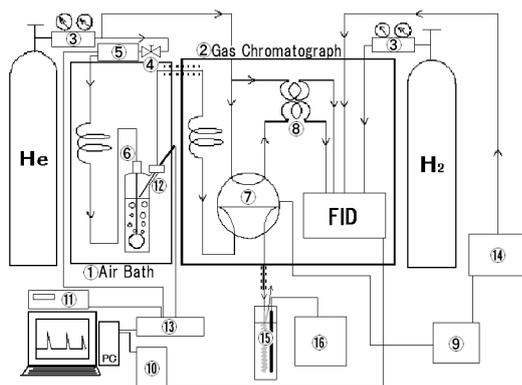


Fig.1 Experimental apparatus

測定値より、次式で無限希釈活量係数を求めた。

$$\ln(S_1/S_0) = -(D p_1^0 / (N_2 RT)) \int_0^t dt \quad (1)$$

$$\ln(S_1/S_0) = \left(\int_0^t p_1^0 / p_2^0 - 1 \right) \times \ln [1 - (p / (p - p_2^0)) (D p_2^0 / (N_2)_0 RT) \int_0^t dt] \quad (2)$$

ここで S_1 はガスクロマトグラフの溶質ピーク面積、 S_0 は時間 $t=0$ の溶質ピーク面積、 D はキャリアガス流量、 p^0 は純液体飽和蒸気圧、 p は全圧、 N_2 は溶媒の物質質量、 R は気体定数、 T は測定温度である。添字 1 は溶質、添字 2 は溶媒を意味する。測定開始から時間 t 毎に、式(1)または式(2)の左辺の値をプロットすると、傾きから無限希釈活量係数 γ_1^∞ を決定できる。実験より得られた無限希釈活量係数の一部を Fig.2 に示す。

3. 相関: ASOG 法は、成分の大きさの違いによる寄与(FH 項)とグループ間の相互作用による寄与(G 項)の積で与えられる。修正 ASOG 法³⁾は、異性体や枝分かれ構造を持つ分子への適用を目的とし、FH 項の改良として、修正炭素数 C_i^* を導入している。

$$\ln \gamma_1^{FH} = \ln(C_1^* / C_2^*) + 1 - (C_1^* / C_2^*) \quad (3)$$

$$C_i^* = 1 + (C_i - 1) + (1 - \alpha) (C_i - 1) \quad (4)$$

種々検討した結果、 $\alpha = 0.1$, $\alpha = 0.5$ が最適であった。FH 項の計算には、アルカン以外にも式(3),(4)を適用するため、Georgeton らの有効炭素数(ECN)を導入した。

$$ECN = -0.11630 - 0.019376T_b + 1.1596 \times 10^{-4} T_b^2 - 1.5491 \times 10^{-7} T_b^3 + 1.3513 \times 10^{-10} T_b^4 + 0.19102 T_b^{1/2} \quad (5)$$

ここで T_b は標準沸点である。G 項の改良では、分子 i 中のグループ k の数 n_{ki} に、次の接触確率 P_k を考慮した修正グループ数 n_{ki}^* を導入した。

$$P_k = 1 - (M + N) / z \quad (6), \quad n_{ki}^* = P_k n_{ki} \quad (7)$$

ここで、 M は水素原子以外の原子との結合の数、 N は隣接するグループに結合している水素原子以外の原子の数は立体障害効果、 z は配位数を表す。種々検討した結果、 $z = 10$ と $\alpha = 0.3$ が良好であった³⁾。グループ相互作用パラメータは、アルコール溶媒で決定したパラメータを用いた。用いたパラメータを次式に示す。

$$a_{CH_2OH} = 0.01, \ln a_{OHCH_2} = 67.7 - 31200/T \quad (7)$$

ASOG および修正 ASOG の計算結果を Fig.2 に示す。

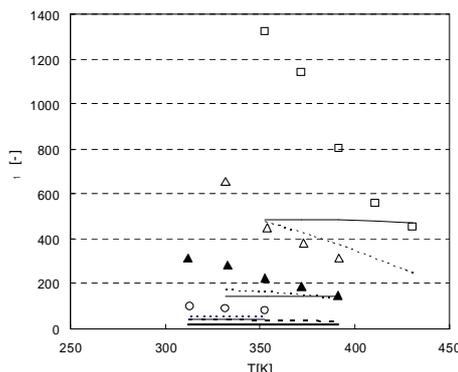


Fig.2 γ_1^∞ for alkane in alkandiol systems

(□:Hexane in ethandiol, △:Octane in ethandiol, ○:Decane in ethandiol, ×:Octane in propanediol broken line:ASOG⁴⁾, solid line : modified ASOG)

4. 結言: ガスストリッピング法に基づく測定装置を用い、アルカンジオール中アルカンの無限希釈活量係数を測定した。得られたデータに対して修正 ASOG 法を適用し、検討を試みた。今後の課題として、より精度良く推算を行うことのできるパラメータの決定およびモデルの検討が必要である。

謝辞: 本実験にあたり、宇部工業高等専門学校大島翔平君に協力いただきました。感謝します。

文献 1) 室富ら, 第 2 回化学工学 3 支部合同北九州大会, E215(2009)

2) 室富ら, 化学工学会第 39 回秋季大会, N105(2007)

3) Fukuchi, K. et al., J. Chem. Eng. Japan, 31(1998)667-669

4) Tochigi, K. et al., J. Chem. Eng. Japan, 23(1990)453-463

*Tel:0836-31-0961, E-mail: akihiro.murotomi@ube-ind.co.jp