

N307

高圧相平衡気相飽和点測定の新分析法の試み

(日大工)○(正)加藤昌弘*・(学)大橋健介・(学)橋本 諭・(正)児玉大輔

【緒言】

高圧相平衡は一般にガスクロなどの分析機器を備えた装置で測定される。分析機器を用いない高圧相平衡の測定方法として、既知組成の混合物の沸点圧を求める非分析法がある。今回は、液相ではなく気相の飽和点を測定する非分析法を試みた。

【理論】

高圧相平衡における重質成分の気相組成は、重質成分の希釈領域で、次式で与えられる。

$$y_2 = \frac{(\rho - \rho_1^0)V_1^0}{(\rho - \rho_1^0)V_1^0 + (M_2 - \rho\bar{V}_2^\infty)} \quad (1)$$

ここで、 M , y , V , \bar{V} はそれぞれ、分子量、気相モル分率、モル容積、分子配モル容積を示す。上添え字、0、*、 ∞ はそれぞれ、純成分、基準圧、無限希釈を示す。下添え字、1と2、は軽質成分と重質成分を示す。また、無限希釈における重質成分の分子配モル容積は次式(2)で求めた。

$$\bar{V}_2^\infty = \left(\frac{P^*}{P} \right) \bar{V}_2^{*\infty} \quad (2)$$

ここで、基準圧における重質成分の無限希釈分子配モル容積は、重質成分の希釈領域における3点のモル容積実験値($x_2 = 0.00, 0.05, 0.10$)から式(3)の係数 A, B, C を求め、

$$V^* = A + \frac{B}{x_2 + C} \quad (3)$$

式(4)で実験値に基づいて、基準圧における重質成分の無限希釈分子配モル容積を求めた。

$$\bar{V}_2^{*\infty} = V_1^{0*} - \frac{B}{C^2} \quad (4)$$

【結果】

二酸化炭素とアルコール、あるいはエステルからなる6種2成分系[1-6]について、気相飽和点を求めた。その代表例を Figs.1 および 2 に示す。ここで、●が本研究で求めた非分析法による気相の飽和点である。◆は一般的な非分析法で求めた液相の飽和点である。○は既往の分析法による文献値を示す。

【結論】

得られた気相の飽和点は、重質成分のモル分率が0.03以下の場合には、信頼できる。しかし、0.03より大きい場合、得られた気相の飽和点は疑わしい。

【文献】

- [1] D. Kodama *et al.*, *Netsu Bussei*, 10, 16 (1996).
 [2] R. Yaginuma *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, 144, 20 (1998).
 [3] R. Yaginuma *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, 42, 814 (1997).
 [4] M. Kato *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, 257, 207 (2007).
 [5] D. Kodama *et al.*, *J. Supercritical Fluids*, 47, 128 (2008).

- [6] M. Kato *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, 51, 1031 (2006).
 [7] A. Chrisochoou *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, 108, 1 (1995).
 [8] V. Vandana *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, 40, 459 (1995).

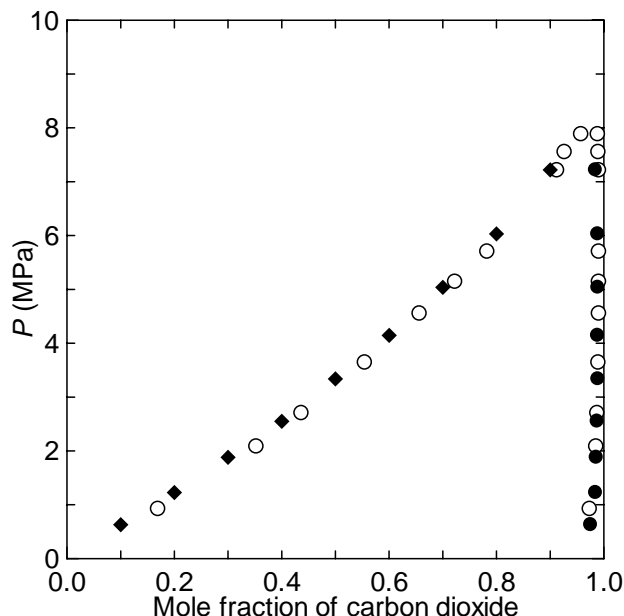


Fig. 1 Vapor-Liquid Equilibrium for Carbon Dioxide + Ethyl Acetate at 313.15 K

- ◆: Ours (conventional synthetic)
 ●: Ours (present synthetic)
 ○: Chrisochoou *et al.*[7]

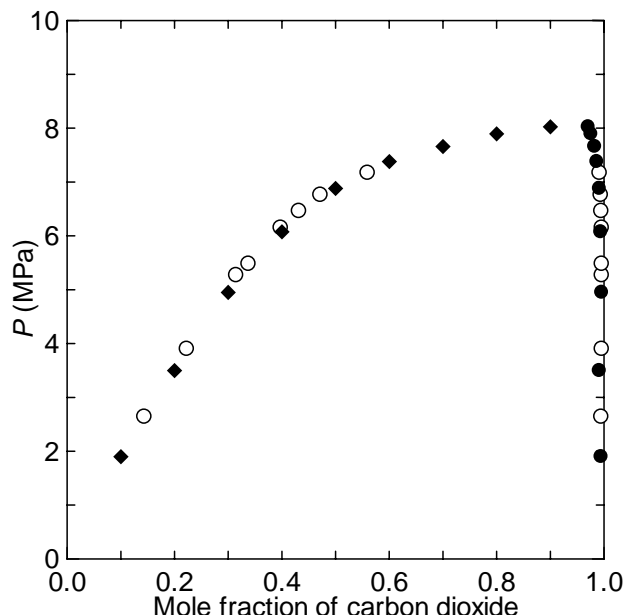


Fig. 2 Vapor-Liquid Equilibrium for Carbon Dioxide + 1-Propanol at 313.15 K

- ◆: Ours (conventional synthetic)
 ●: Ours (present synthetic)
 ○: Vandana *et al.*[8] at 315.0 K

*E-mail: mkatoh@chem.ce.nihon-u.ac.jp