

## N308

## 高沸点成分を含む混合物の高圧相平衡測定法の試み

(日大工)○(正)加藤昌弘・(正)児玉大輔・(学)細谷哲也・(学)八木橋拓也

## 【緒言】

私たちは密度計を備えた静置循環型装置を開発し、8種2成分系の気液液の3相平衡を測定している。今回は、揮発性の低い成分を含む2成分系に対し密度計を備えた装置で高圧相平衡組成を求めるひとつの測定方法を試みる。液相に対し、ガスクロで、軽質成分は完全に気化させ、重質成分は完全には気化しなくてよい。気相は、基準圧における容積挙動の実験値、平衡時での気相密度、純粋な軽質成分の蒸気密度から求める。

## 【液相】

ガスクロで、純軽質成分の基準実験と2成分混合物での実験で、軽質成分が完全に気化していると、次式となる。

$$x^w = \frac{G}{G^0} \quad (1)$$

ここで、

$$G = \frac{S}{\rho}, \quad G^0 = \frac{S^0}{\rho^0} \quad (2)$$

ここで、 $x^w$ ,  $G$ ,  $S$ ,  $\rho$  はそれぞれ、軽質成分の質量分率、パラメータ、軽質成分のガスクロピーク面積、密度を示す。上添え字 0 は純軽質成分の基準値を示す。式(1)を用いて、軽質成分の質量分率を求める。

## 【気相】

平衡蒸気が純軽質成分に近いとき、式(1)は気相組成の決定には適していない。そこで、気相は、基準圧における容積挙動の実験値、平衡時での気相密度、純軽質成分の蒸気密度から求めた。

$$y_2 = \frac{(\rho - \rho_1^0)V_1^0}{(\rho - \rho_1^0)V_1^0 + (M_2 - \rho\bar{V}_2^\infty)} \quad (3)$$

ここで、

$$\bar{V}_2^\infty = \left(\frac{T}{T^*}\right) \left(\frac{P^*}{P}\right) \bar{V}_2^{\infty*} \quad (4)$$

なお、 $y$ ,  $\rho$ ,  $V$ ,  $\bar{V}$ ,  $M$ ,  $P$ ,  $T$  はそれぞれ、モル分率、密度、モル容積、分子配モル容積、分子量、圧力、温度を示す。下添え字 1 と 2 は軽質成分と重質成分を表す。上添え字 0, \*,  $\infty$  はそれぞれ、純成分、基準状態、無限希釈を示す。

基準状態の無限希釈におけるテトラヒドロフランの分子配モル容積  $\bar{V}_2^\infty$  は溶媒の希釈領域における容積挙動の実験値から求めた。1-ヘプタノールの  $\bar{V}_2^\infty$  は、二酸化炭素とメタノールから 1-ブタノールまでの各種アルコールからなる容積データを基礎として求めた。

## 【実験】

先に、二酸化炭素+テトラヒドロフラン系で 313.15 K および 298.15 K において通常の分析法で気液平衡を測定している[1]。その実験データ[1]を用いて、本研究での手法で液相と気相の平衡組成を求めた。

さらに、298.15 K における二酸化炭素+1-ヘプタノ

ル混合物の気液液の3相平衡を今回の手法で測定した。なお、基準温度と圧力は 313.15 K と 10 MPa とした。

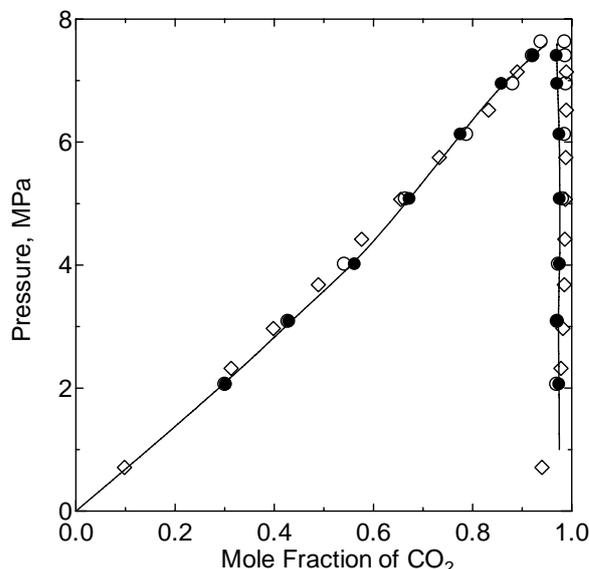


Fig. 1 Phase Equilibria for Carbon Dioxide + Tetrahydrofuran at 313.15 K ( $\bar{V}_2^\infty = -0.34 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ )

●: this work

○: ours[1], analytic

◇: Lazzaroni et al. [2]

Table 1. Experimental VLLE for CO<sub>2</sub>+1-Heptanol at 298.15 K

	P, MPa	$\rho$ , kg·m <sup>-3</sup>			x, mole fraction of CO <sub>2</sub>		
		V	UL	LL	V	UL	LL
Ours	6.208	216.0	793.8	862.2	0.998	0.94	0.69
[3]	6.16	—	—	—	0.9923	0.9879	0.6655
[4]	6.24*	—	—	—	0.9910*	0.9693*	0.6645*
[5]	6.243**	—	—	—	—	—	—

V: vapor, UL: upper liquid, LL: lower liquid

\* interpolated value

\*\* at 298.30 K

## 【結果】

図 1 に、313.15 K における二酸化炭素+テトラヒドロフラン系の測定結果を示す。本研究での測定結果を●で示す。○は、先に報告した分析法による測定結果である。相互の比較により、今回の実験法の確かな信頼性を二酸化炭素+テトラヒドロフラン系で確認した。

表 1 に、本研究の測定方法で得られた、298.15 K における二酸化炭素+1-ヘプタノール系の気液液の3相平衡の実験値を示す。

## 【文献】

[1] D. Kodama et al., Proceeding of 5th International Symposium of MTMS, Kanazawa, 2009.

[2] M. J. Lazzaroni et al., *J. Chem. Eng. Data*, 50, 60 (2005).

[3] C. Secuianu et al., *Fluid Phase Equilib.*, 261, 337 (2007).

[4] C. Secuianu et al., *Fluid Phase Equilib.*, 270, 109 (2008).

[5] O. Elizalde-Solis et al., *Fluid Phase Equilib.*, 210, 215 (2003).

E-mail: [mkatoh@chem.ce.nihon-u.ac.jp](mailto:mkatoh@chem.ce.nihon-u.ac.jp)