

E215

高温域における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：化学工場において分離操作は極めて重要であり、相平衡関係の基礎データとして、液相の活量係数が必須となる。この活量係数を用いて液相を含む各種相平衡関係(VLE, LLE, SLE等)を正確に表現することができる。特に無限希釈活量係数のデータは、活量係数式のパラメータ決定や高純度分離の比揮発度に必要である。前報¹⁾では、著者らが開発した装置を用いてアルコールおよびグリコール中アルカンの無限希釈活量係数の測定(40~160℃)を行い、修正ASOG法の適用性を確かめた。本研究では、アルコールおよびエチレングリコール中アルカンの測定データを蓄積し、精査するとともに、修正ASOG法の適用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。測定装置の詳細については、前報²⁾にあるので省略する。

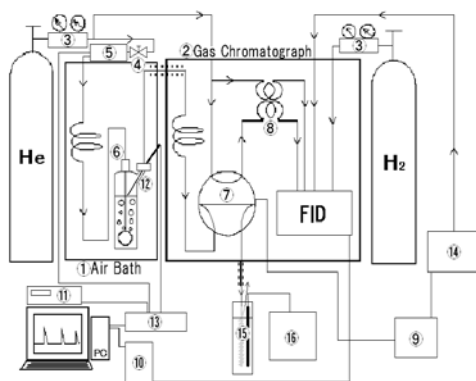


Fig.1 Experimental apparatus

測定値より、次式で無限希釈活量係数を求めた。

$$\ln(S_1/S_0) = (\gamma_1^\infty p_1^0/p_2^0 - 1) \times \ln [1 - (P/(P-p_2^0))(Dp_2^0/(N_2)_0 RT) t] \quad (1)$$

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)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に示した。

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。

$$\ln \gamma_i^{\text{FH}\infty} = \ln(C_1^*/C_2^*) + 1 - (C_1^*/C_2^*) \quad (2)$$

$$C_i^* = 1 + \alpha(C_i - 1) + (1 - \alpha)(C_i - 1)^\beta \quad (3)$$

種々検討した結果、 $\alpha=0.1, \beta=0.5$ が最適であった。FH項の計算には、アルカン以外にも(2),(3)式を適用するため、Georgetonらの有効炭素数(ECN)を導入した。

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

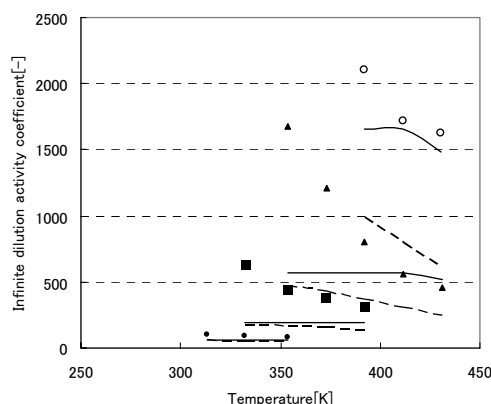
ここで T_b は標準沸点である。G項の改良では、分子 i 中のグループ k の数 ν_{ki} に、次の接触確率 P_k を考慮した修正グループ数 ν_{ki}^* を導入した。

$$P_k = 1 - (M + \phi N)/z \quad (5), \quad \nu_{ki}^* = P_k \nu_{ki} \quad (6)$$

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、 ϕ 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 $\phi=0.3$ が良好であった¹⁾。しかし、グループ相互作用パラメータはこれまでの値¹⁾では良好な推算結果が得られなかったため、新たなパラメータを決定した。用いたパラメータを次式に示す。

$$a_{\text{CH}_2/\text{OH}} = 0.01, \ln a_{\text{OH}/\text{CH}_2} = 104 - 14800/T \quad (7)$$

ASOG、修正ASOGの計算結果の一部をFig.2に示した。

Fig.2 γ^∞ for alkane in ethanediol systems

(●: Hexane, ■: Octane, ▲: Decane, ○: Dodecane, solid line: ASOG, broken line: Modified ASOG)

4. 結言：ガストリップピング法に基づく測定装置を用い、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を測定した。得られたデータに対して修正ASOG法を適用し、従来のパラメータを修正、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モデルの検討が必要である。

文献 1) 室富ら, 化学工学会第73年会, G306(2008)

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

*Tel&Fax:0836-31-0961, E-mail:30499u@ube-ind.co.jp