

## 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<sup>1)</sup>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°C)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<sup>2)</sup>にあるので省略する。

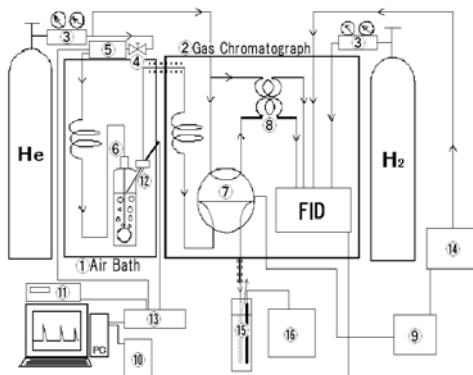


Fig.1 Experimental apparatus

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/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  $\gamma_1^\infty$  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<sup>3)</sup>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  $C_{\cdot i}^*$  を導入している。

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

$$C_{\cdot i}^* = 1 + \alpha(C_i - 1) + (1 - \alpha)(C_i - 1)^{\beta} \quad (3)$$

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。

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

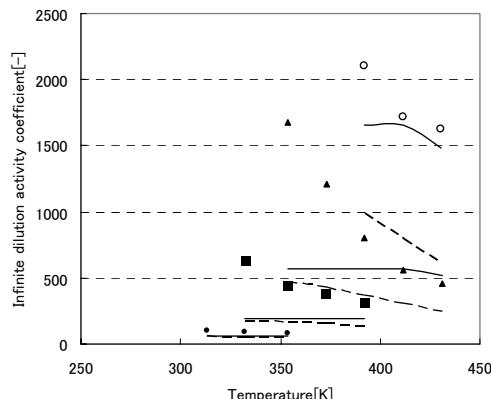
ここで  $T_b$  は標準沸点である。G項の改良では、分子  $i$  中のグループ  $k$  の数  $\nu_{k,i}$  に、次の接触確率  $P_k$  を考慮した修正グループ数  $\nu_{k,i}^*$  を導入した。

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

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、 $\phi$  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<sup>1)</sup>。しかし、グループ相互作用パラメータはこれまでの値<sup>1)</sup>では良好な推算結果が得られなかつたため、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。

$$a_{CH_2OH} = 0.01, \quad \ln a_{OH/CH_2} = 104 - 14800/T \quad (7)$$

ASOG、修正ASOGの計算結果の一部を Fig.2 に示した。

Fig.2  $\gamma^\infty$  for alkane in ethanediol systems

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

**4. 結言:** ガストリッ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。得られたデータに對して修正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