

H06

水中アルカンの無限希釈活量係数の同時測定と相関

(宇部高専) 大島 翔平・(学)片岡 政人・(宇部興産)(正)室富昭広
・(宇部高専)・(正)福地賢治*

1. 緒言: 分離プロセスの装置設計には相平衡データが必要とされ、基本物性として正確な活量係数データが不可欠である。無限希釈活量係数の測定方法は、エブリオメータ法、露点法、クロマト法、ガストリッピング法に大別される。著者らは先に、本研究室で採用しているガストリッピング法を応用して、新たに広い温度域に対応する無限希釈活量係数測定装置を開発した。本研究では、水中のアルカンの無限希釈活量係数を40~80°での温度域の測定を試みた。

2. 実験: 本研究で使用した実験装置の概略を図1に示す。この装置は、Leroiらが提案した測定原理に基づいている。詳細は、前報¹⁾にあるので省略する。水中に3種の溶質をそれぞれ0.5μl仕込み、ガスクローピークが分離できる条件を種々検討した。ガストリッピング法を用いて、水中のヘキサン、オクタン、デカンの無限希釈活量係数を40~80°で測定した。水溶媒では、次式より γ_1 を算出する。

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

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。実験結果を図2に示す。

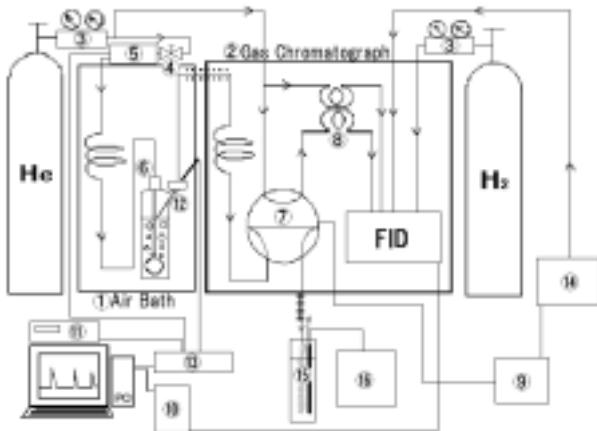


図1 実験装置の概略図

3. 相関および推算: ASOG式²⁾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)の和で与えられる。

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^{FH} + \ln\gamma_i^G \quad (2)$$

$$\ln\gamma_i^{FH} = \ln(\frac{x_i^{FH}}{\sum x_j^{FH}}) + 1 - (\frac{x_i^{FH}}{\sum x_j^{FH}}) \quad (3)$$

$$\ln\gamma_i^G = \sum v_{ki} (\ln x_k - \ln x_k^0) \quad (4)$$

さらにグループ活量係数は次式で与えられる。

$$\ln x_k = -\ln x_{ik} + 1 - (\frac{x_{ik}}{\sum x_{im}}) \quad (5)$$

ここでグループ分率 x_k は次式となる。

$$x_k = x_i \frac{v_{ki}}{(x_i \sum v_{ii})} \quad (6)$$

修正ASOG式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され、FH項の改良として修正炭素数が導入されている。

$$\ln x_i^{FH} = \ln(C_1^*/C_2^*) + 1 - (C_1^*/C_2^*) \quad (7)$$

$$C_1^* = 1 + (C_1 - 1) + (1 -) (C_1 - 1) \quad (8)$$

G項では接触確率 P_k および修正グループ数 v_{ki}^* を適用した。

$$P_k = 1 - (M + N)/z \quad (9)$$

$$v_{ki}^* = P_k v_{ki} \quad (10)$$

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。

グループ相互作用パラメータは $a_{CH_2/PEO}$ は0.01とし、

$a_{H_2OCH_2}$ はマルカート法により求めた。

$$\text{ヘキサン: } \ln a_{H_2OCH_2} = 1.83 - 137/T \quad (11)$$

$$\text{オクタン: } \ln a_{H_2OCH_2} = 1.82 - 139/T \quad (12)$$

$$\text{デカン: } \ln a_{H_2OCH_2} = 1.82 - 126/T \quad (13)$$

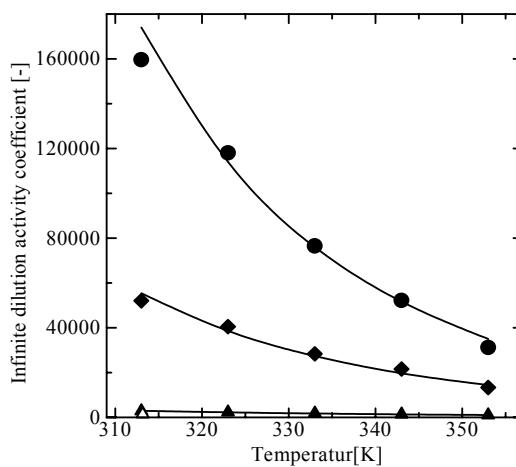


図2 実験結果

(:ヘキサン :オクタン :デカン
(:ヘキサン文献値⁴⁾ 実線:修正ASOG)

4. 結論: 水中のヘキサン、オクタン、デカンの無限希釈活量係数を測定し、その結果を修正ASOG式に適用して推算を行った。新しいパラメータを決定し、より良い相関を得ることができた。今後、一般的なパラメータを決定するため、より多くのデータを蓄積する必要がある。

文献 1) Murotomi et al, J. Therm Analysis & Cal, 95, 393(2009)

2) K.Tochigi et al, Chem Eng Japan, 23, 453(1990)

3) Fukuchi et al, J. Chem Eng Jap, 31, 667(1998)

4) REPecar and JJ Martin, Anal Chem, 38, 1661(1966)