

## H07

## 水中ケトン類の無限希釈活量係数の測定と相関

(宇部高専) 安松成己・(学)片岡政人・(正)三吉克己・(正)福地賢治\*

## 1. 緒言

化学工業やバイオインダストリーの中で、分離操作が重要となるが、その基礎データとして相平衡における液相の非理想性が問題となる。その尺度として、活量係数の値が必要である。特に、有害微量成分では無限希釈状態の非理想性が大きく関係している。本研究では、水中のケトン類の無限希釈活量係数をガス・ストリッピング法により測定し、修正ASOG式による適用を試みた。

## 2. 実験方法

前報の測定装置<sup>1)</sup>を用いて水中のケトン類(アセトン、MEK、2-ペンタノン、3-ペンタノン)の無限希釈活量係数を 10 ~ 50 で測定した。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き、swagelok 社のテフロンフェーラールでガラス製平衡セルを接合している。キャリアガスには、ヘリウムを使用した。装置はセルを一定温度に保つ恒温水槽(トーマス株TRL-N11)、サンプリング用のリモートタイマ(GLサイエンス株RT-730C)で制御された自動六方コック(GLサイエンス株AR-TSF-6)を組み込んだガスクロマトグラフ(GLサイエンス株GC390B-DDT(F))から構成されている。

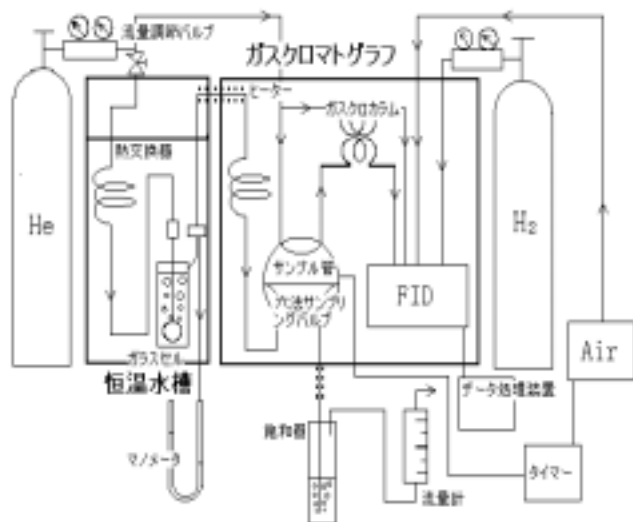


図1 実験装置の概略

水は揮発性溶媒であり、次式により無限希釈活量係数を求めた。

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

得られた結果を図2に示す。

文献値<sup>2)</sup>30のアセトン、MEKとの一致は良好であった。炭素数が大きいケトンは溶解度が小さく、逆数であるは大きくなる傾向にある。

## 3. 相関

ASOG式は以下の式で表される。

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

$$\ln \gamma_i^{FH} = \ln \left( \frac{\gamma_i^{FH}}{\sum_j \gamma_j^{FH} x_j} \right) + 1 - \left( \frac{\gamma_i^{FH}}{\sum_j \gamma_j^{FH} x_j} \right) \quad (3)$$

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k V_k (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (4)$$

本研究ではASOG式のFH項およびG項に改良を加えた修正ASOG式<sup>3)</sup>を提案しており、異性体や枝分かれ構造を持つアルカン、エーテル、アルコール、フルオロエーテル、水を含む系の無限希釈活量係数を良好に相関している。FH項の改良では、修正された炭素数を導入した。Georgetonらの有効炭素数(ECN)を導入した。

$$\ln \gamma_1^{FH} = \ln(C_1^*/C_2^*) + 1 - (C_1^*/C_2^*) \quad (5)$$

$$C^* = 1 + 0.1(C-1) + 0.9(C-1)^{0.5} \quad (6)$$

一方G項の修正は、修正グループ数を採用した。グループ相互作用パラメータは既往の研究により式(7)、(8)のパラメータを用い、本研究ではアセトン、MEK、2-ペンタノン、3-ペンタノンのデータより、その他のパラメータを求めた。

$$a_{CH_2/CO} = 0.01 \quad (7) \quad \ln a_{CO/CH_2} = 1.39 - 1310/T \quad (8)$$

$$a_{CH_2/H_2O} = 0.01 \quad (9) \quad \ln a_{H_2O/CH_2} = 1.63 - 98.6/T \quad (10)$$

$$a_{CO/H_2O} = 0.01 \quad (11) \quad \ln a_{H_2O/CO} = 0.0407 + 502/T \quad (12)$$

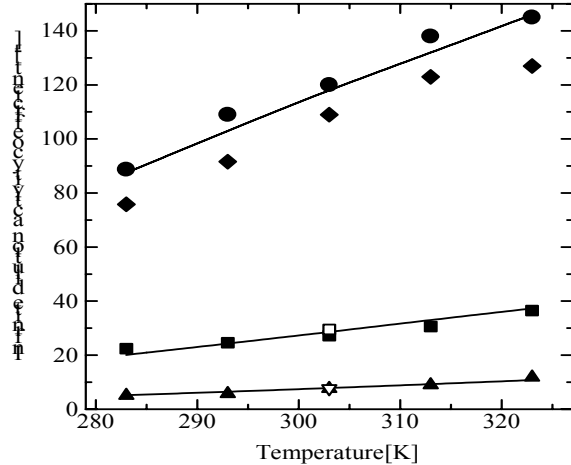


図2: 測定結果

(○: アセトン □: MEK △: 2-ペンタノン ◇: 3-ペンタノン  
○: アセトン文献値<sup>2)</sup> □: MEK文献値<sup>2)</sup> 実線: 修正ASOG式  
相関結果は図2のように良好であった。

## 4. 結言

ガス・ストリッピング法により水中のケトン類の無限希釈活量係数を測定し、良好な相関結果が得られた。また、修正ASOG式による相関は良好であった。

## 参考文献

1) 福地ら: 化学工学論文集, 22, 372 (1996)

2) Kojima et al, Fluid Phase Equilibria., 131, 145-179 (1997)

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

Tel: 0836-35-5739 E-mail: fukuchi@ube-k.ac.jp