-ベンゼン + 水溶媒 系-

1. 緒言

近年、微量の有害揮発性有機化合物による地下 水の汚染が深刻化している。それらを除去するた めの分離装置の設計には気液平衡データが不可欠 となるが、微量成分の分離を目的とした設計を行 うには、水中における有機化合物の無限希釈活量 係数(γ°)が有効な情報となる。従来、 γ° 値は大 気圧下で測定されており、実際の地下水を仮定し た加圧条件における γ° 値の測定例は皆無である。 そこで、本研究では、無限希釈活量係数を直接測 定する方法として Leroi¹⁾らが提案した Gas-stripping 法による無限希釈活量係数測定装置 を使用し、温度範囲 283.15 K から 303.15 K、圧力 範囲大気圧から1 MPa での水中におけるベンゼン の γ° の測定を行ったものである。

2. 測定装置と実験

本研究で使用した測定装置の概略を図1に示す。 装置は主に平衡達成部と組成分析部で構成される。 測定は、はじめに試料が無限希釈濃度(10³~10⁶) となるように調整し平衡セル内に導入する。平衡 セルは恒温水槽内に設置し、測定温度になるまで、 セル内の溶液を攪拌する。気相を系外に押し出す



日大生産工	(院)	\bigcirc	湯	亰	道朗	3	
日大生産工			辻	智	扡、	日秋	俊彦

キャリアガスは、ヘリウムを使用した。ヘリウム は流量調節バルブで一定流量とした上で耐圧平衡 セル中の溶液をストリップする。恒温槽内は循環 ポンプにて冷媒を供給し温度安定性を高め、温度 範囲±0.02 K とした。また、セルの取り外しを円 滑に行うため油圧式ジャッキで高さが調節できる ようにした。

本研究で新たに作製した耐圧セルを図2に示す。 耐圧平衡セルの仕様は、耐圧2MPa、内容積96 cm³ のであり、ガス入口中央管の先端部の焼結金属に て微細な気泡が発生するような構造になっている。 セル内の圧力制御にはバックプレッシャーバルブ にて行い、気液平衡状態にした。圧力の制御は 1%以内である。また、正確な流量を平衡セルの 下流側で、石鹸膜流量計を用いて測定をした。平 衡セルから押し出される気相成分は六方バルブを リモートタイマーにより一定時間ごとに採取し、 組成分析部である水素イオン化型ガスクロマトグ ラフにより気相中の溶質濃度変化を決定した。カ ラムはステンレス充填カラムを使用し、充填剤は 極性物質の分離に適した PorapakQ mesh 80/100 を 用いた。

得られた気液平衡データから Leroi らにより提案された式 (1)を用いて γ° を算出した。

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = \left(\frac{\gamma_1^{\infty}P_1^{\circ}}{P_2^{\circ}} - 1\right) \ln\left(1 - \frac{P_{cell}}{P_{cell} - P_2^{\circ}} \cdot \frac{D_{acd}P_2^{\circ}}{N_2RT} \cdot t\right)$$
(1)

ここで、Sは一定時間ごとの溶質のピーク面積、 S_0 は時間 t=0における溶質のピーク面積、 P_1^o 、 P_2^o は純溶質、純溶媒の蒸気圧、 P_{cell} はセル内の圧力、



Measurements of Infinite Dilution Activity Coefficient at pressure conditions from atmospheric pressure to 1 MPa

- Benzene in Water system -Michiro YUHARA, Tomoya TSUJI and Toshihiko HIAKI D_{act} はセル内の純ヘリウムガス流量、 N_2 は溶媒の モル数、Rは気体定数、Tは測定温度、tは測定時 間を示す。なお、 D_{act} はセル内の正確な圧力を求 めるため、圧力損失、水蒸気圧により補正を行っ たもので式(2)に示す。

$$D_{act} = D_{soap} \cdot \frac{T_{measur}}{T_{room}} \cdot \frac{P_{cell} - P_{H_2O}}{P_{cell}}$$
(2)

3. 結果及び考察

温度範囲 283.15 K から 303.15 K における水溶 媒中のベンゼンの γ^{∞} を圧力範囲 大気圧~1 MPa で測定した。実測値を Cooling²¹ら、Tucker³¹ら、 Zhang⁴¹らとともに図3に示した。一般的に水に対 する溶解度の低い溶質の γ^{∞} は測定方法により大 きく異なる。しかし、測定者間の誤差は最大でも 10%以内であった。また、本研究の測定データよ り低温になるにつれて γ^{∞} 値が上昇する結果が得 られた。また、高圧力になる程 γ^{∞} 値は低下し、 温度依存性がなくなる。1 MPa は温度に関係なく、 γ^{∞} 値はほぼ一定になる。

図4に293.15 Kの各圧力おけるγ[∞]値を示した。 γ[∞]と圧力は反比例関係(式(2))、定数*k*は(3)となる。

$$\gamma^{\infty} = \frac{k}{P[KPa]}$$
(3)
$$k = 230,903$$
(4)

図 5 に各温度の圧力における γ[∞]値を示したと ころ、283.15 K、288.15 K、298.15 K、303.15 K に おいても同様の傾向を示した。定数 k は 283.15 K で最大、 303.15 K で最小になり、式(4)となる。

219680 < k < 241778 (5) (303.15 K) (283.15 K)

定数 k の 温度依存性は ± 20 K で 10 % 程度になる ことがわかった。

4. 参考文献

1) J.C.Leroi et al., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 16 (1977) 139.

2) M.R.Cooling *et al., Fluid Phase Equilib.*, 81(1992) 217.

3) E.E. Tucker et al., J. Soln. Chem., 10(1981)1.

4) S.J. Zhang, *Postdoctoral Research Report, Beijing University of Chemical Technology*, 1995, P.58

