

# ヘッドスペースガスクロマト グラフィーによる気液平衡の測定

住友化学工業(株) 生産技術センター

山本 盛夫  
榎原 英夫

## The Measurement of Vapor-Liquid Equilibrium Data by Headspace Gas Chromatography

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Process & Production Tech. Center

Morio YAMAMOTO

Hideo NARAHARA

A new method for determining vapor-liquid equilibrium data, especially the relative volatility of unknown components, is explained in detail. The relative volatilities were measured by headspace gas chromatography (HSGC). This method has been used to measure physical properties such as vapor-liquid equilibria (VLE) by many researchers. Also, the experimental results for the VLE of binary systems and the activity coefficients at infinite dilution measured by HSGC are presented. Finally, the apparatus developed by Rogalski and Malanowski which have been used to measure VLE data is introduced, and compared with HSGC method.

### はじめに

蒸留操作は、物質の蒸気圧の差を利用して混合物中の各々の成分を分離、精製することが目的であり、石油化学品などのバルクケミカルでは多数のプロセスで蒸留操作が適用されてきた。一方、医薬、農業などのファインケミカルの分野では、対象物質そのものを気化させて蒸留することは比較的少ないが、化学反応や抽出工程で使用する溶媒を蒸留によって除去・回収し、プロセスにリサイクルすることは頻繁に行われる。溶媒のリサイクルを重ねることにより回収溶媒中に不純物が蓄積し、化学反応などに思わぬ影響を及ぼす恐れがある。溶媒回収を重ねることによる最終的な定常組成を予測した上で、反応成績や製品品質に与える影響を検証する必要がある。蒸留プロセスの基本設計においては、系を構成する成分全ての2成分系気液平衡関係が基礎物性となる。以下、溶媒回収プロセスなどで取扱うことが多い低圧気液平衡関係に絞って述べて行きたい。

一般に取扱い物質の種類や成分数は非常に多く、全ての2成分系のデータを取得するには多大な労力が必要であり、近年要求されている新製品開発のスピー

ドアップへの対応は困難である。また開発初期段階では、系を構成する成分の分子構造が不明な場合もあり、これらにはUNIFAC<sup>1)</sup>などの活量係数推算法も適用できない。このため、開発初期段階で不明成分の分離可能性を簡便に判定するための迅速な気液平衡関係の測定法と、基本設計段階で蒸留プロセスを厳密に設計するための精度の高い測定法の両者が望まれている。

簡便に気液平衡関係の概要を把握する方法のひとつに、単蒸留実験の物質収支からRayleighの式<sup>2)</sup>を用いて相対揮発度 $\alpha$ を求める方法がある。しかしながら実際の操作では精留塔内で幅広い組成分布を形成するのにに対し、単蒸留実験では狭い組成範囲のデータしか得られない場合が多い。結果、この $\alpha$ からは精留分離が容易であると判断しても、実際の操作では所期の分離ができなかったという事例も見られる。

低圧気液平衡の測定装置として、循環式の一つであるOthmer型気液平衡測定装置<sup>3)</sup>、その改良型であるRogalski-Malanowski型気液平衡測定装置<sup>4)</sup>(以下、RM型測定装置と記す)などが用いられてきた。これらの測定法では、気液両相の分析を伴うため(準備時間を含む)分析時間が必要となり、試料

量も比較的多いことから、データを得るための試料量が少なく、かつ自動化が容易で、短時間で測定可能な方法が求められてきた。

不純物含量が数ppmといった純度が要求される蒸留操作を考えた場合、無限希釈活量係数が有用な情報となる。また、2成分系の無限希釈活量係数のセット( $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ )を利用することによりWilsonの式<sup>5)</sup>などの2定数の活量係数式の2成分パラメータを求めることができ、全濃度範囲での気液平衡関係を表現することが可能となる。 $\gamma$ は、エブリオメータ法<sup>6)</sup>、ガストリップング法<sup>7)</sup>および後述するヘッドスペースガスクロマトグラフィー<sup>8)</sup>(以下、HSGCと記す)など種々の測定法により、比較的簡単に得られる。

筆者らは、簡便に気液平衡関係の概要を把握し、かつ構造不明成分も扱うことができるHSGCによる $\alpha$ の測定法を開発したので代表的な測定結果とともに紹介する。さらに、高い測定精度が要求される2成分系気液平衡関係および $\gamma$ の測定結果について、データの熱力学的健全性のテスト結果とともに述べる。最後に、従来より筆者らが使用しているRM型測定装置による測定法ならびに測定結果を紹介し、HSGCとの比較を行う。

## 測定原理

### 1. 相対揮発度<sup>9,10)</sup>

成分*i* ( $i = 1, \dots, n$ )を含む系の液相ならびに気相を各々ガスクロマトグラフィーにより分析する。成分濃度とピーク面積との間に原点を通る直線関係が成り立つ場合、成分*i*の液相組成 $x_i$ および気相組成 $y_i$ は、液相および気相のピーク面積 $A_{xi}$ 、 $A_{yi}$ および感度比 $f_i$ を用いて式(1)および式(2)で表現することができる。

$$x_i = f_i A_{xi} / \left( \sum_{i=1}^n f_i A_{xi} \right) \quad (1)$$

$$y_i = f_i A_{yi} / \left( \sum_{i=1}^n f_i A_{yi} \right) \quad (2)$$

一方、成分*j*に対する成分*i*の相対揮発度 $\alpha_{ij}$ は、式(3)のように表すことができる。

$$\alpha_{ij} = (y_i/x_i)/(y_j/x_j) \quad (3)$$

定量分析を行うためには、一般に各成分の $A_{xi}$ 、 $A_{yi}$ に対する $f_i$ が必要であり、各成分について高純度の試料が必要となる。ここで、 $f_i$ が濃度に依らず一定であると仮定すると、式(1)~(3)より、式(4)のように簡略化することが可能である。

$$\alpha_{ij} = (A_{yi}/A_{xi})/(A_{yj}/A_{xj}) \quad (4)$$

式(4)が成り立つ場合には、構造、分子量などが全く不明で高純度の試料が入手困難な成分でも、 $\alpha_{ij}$ を得ることができる。以下、この方法を“GC面積法”と呼ぶ。

HSGCとは液体試料を耐圧のあるバイアル瓶に封入し、恒温槽で一定時間保温することで平衡状態に到達させ、気相組成を分析するもの<sup>8)</sup>であり、上水などに含まれる揮発性有機汚染物質の分析や製剤中の残存溶剤の分析など、環境・医薬品などの分野で利用されている。このようにHSGCにより気相組成が容易に分析できるため、GC面積法に利用した。さらに以下に述べるように各成分の高純度の試料が入手可能な場合は、2成分系気液平衡関係が測定できる。

### 2. 2成分系定温気液平衡<sup>11)</sup>

大気圧以下の低圧では、気液平衡の条件から式(5)が成り立つ。

$$p_i/p = y_i = p_i^0 \gamma_i x_i / p \quad (i=1, 2) \quad (5)$$

ここで、 $p_i$ は成分*i*の分圧、 $p$ は系の全圧、 $\gamma_i$ は成分*i*の液相活量係数、 $p_i^0$ は系の温度における純成分*i*の飽和蒸気圧を示す。 $p_i$ をFig. 1のようなガスクロマトグラフィーの検量線より求める。まず各純成分を各々バイアル瓶に封入し、測定温度で平衡到達後に気相をHSGCにて分析する。測定温度は、恒温槽の設定可能な最低温度(35℃)から純成分の標準沸点以下までの温度にとる。得られた $A_{yi}^0$ と別途実測するなど既知であるその測定温度での $p_i^0$ をプロットし各成分の検量線を作成する。

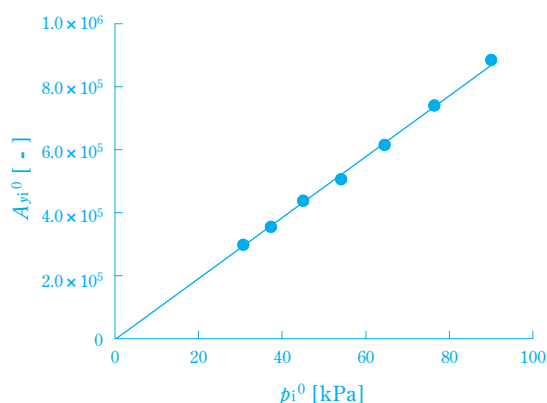


Fig. 1 A typical calibration curve of peak area vs. partial vapor pressure for a component *i*

2成分系気液平衡関係の測定は、所定の組成(後述する)に調製した液体試料を測定温度に保持して平衡状態とした後、気相をHSGCにて分析し、得られた $A_{yi}$ から検量線により各成分の $p_i$ を求める。 $p_i$ の

合計値である全圧  $p$  も同時に決定することができ、式(5)から  $\gamma_i$  が求まる。一方、平衡状態到達前後での液相組成の変化が無視できるほど小さいため、調製時の仕込組成を  $x_i$  とする。

HSGC で得られるのは、定温気液平衡データである。蒸留操作は一般に定圧で行われるため、定圧気液平衡関係が必要である。しかし、充分低い圧力では  $\gamma_i$  の圧力依存性が非常に小さいため<sup>12)</sup>、定温気液平衡から決定した活量係数式のパラメータを用いて定圧気液平衡関係を計算しても実用上問題とはならない。

### 3. 無限希釈活量係数<sup>8)</sup>

式(5)より、

$$\gamma_i = p_i / x_i p_i^0 \quad (6)$$

無限希釈活量係数  $\gamma_i^\infty$  の定義は式(7)である。

$$\gamma_i^\infty = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i \quad (7)$$

測定上どの程度の組成を無限希釈域と見なすかは、Kojima ら<sup>13)</sup> に依る。  $x_i$  および  $p_i$  を、前項記載の気液平衡測定と同様の方法で決定する。また作成した検量線が Fig. 1 のように原点を通る直線である場合、  $\gamma_i$  は次式のように溶質の  $A_{yi}$  のみから決まる。

$$\gamma_i = A_{yi} / x_i A_{yi}^0 \quad (8)$$

ここで、  $A_{yi}$  は溶媒と溶質の混合系で測定される溶質  $i$  のピーク面積、  $A_{yi}^0$  は溶質だけで測定温度に保持した時の溶質  $i$  のピーク面積である。

## 測定方法

### 1. 装置と測定方法

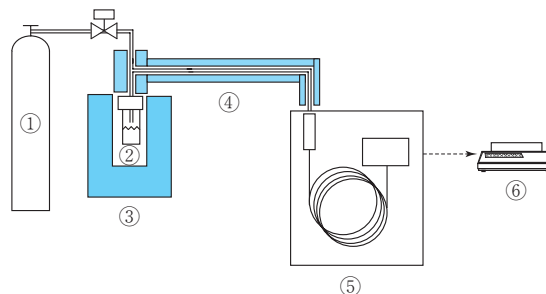
測定装置の概要を Fig. 2 に示す。測定装置は、ヘッドスペースサンプラー部 (Turbo Matrix HS40、Perkin Elmer 社製)、ガスクロマトグラフィー部 (GC-2010、島津製作所製) ⑤、それらを接続するためのトランスファーライン④、およびピーク面積計算用のインテグレータ⑥から構成されている。ヘッドスペースサンプラー部は恒温槽③を有し、PTFE/Silicone 製セパタムを上部に装着した HSGC 用のバイアル瓶 (容積 22cm<sup>3</sup>) ②を 35 ~ 210 の温度に保つことが可能であり、その精度は  $\pm 0.1$  である。トランスファーラインはガラス製キャピラリー内部で凝縮しないように、キャピラリーの外側にヒーターを設置している。

気相測定では、調製済の試料をバイアル瓶に所定量封入する。バイアル瓶を後述する時間だけ測定温

度に保持した後、気相をキャリアガスに同伴させ⑤に導入する。トランスファーラインは恒温槽より 30 以上高い温度に維持した。なお本装置ではキャリアガスをバイアル瓶に加圧注入し気相を採取するが、シリンジで採取する方法と比べて分析する前にガスが凝縮する可能性が低い。

GC 面積法では、  $A_{xi}$  を求める必要があるが、使用する試料をあらかじめ別のバイアル瓶に分取しておき、室温にてマイクロシリンジを用いて⑤に注入した。各成分の  $f_i$  が同一になるように、液相と気相の分析は同一条件の機器を使用した。

使用した試料は全て和光純薬工業(株)製であり、n-ヘキサンは95%以上、2-プロパノールは98%以上、トルエンは99%以上、アセトンは99%以上の純度を有する。水は蒸留水を使用し、キャリアガスにはヘリウムを使用した(エアウオーター(株)製で純度99.997%以上)。



- ① : helium gas cylinder
- ② : vial cell
- ③ : thermostat
- ④ : glass capillary tube with thermostated heater
- ⑤ : gas chromatograph
- ⑥ : integrator

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus of HSGC

### 2. 仕込量の決定

測定系は、50 における n-ヘキサン(1)+ 2-プロパノール(2) ( $x_1 = 0.48$ ) である。なお保温時間の決定も同系で検討した。バイアル瓶への仕込量を、5、10、15cm<sup>3</sup> とした時の気相分析を各々行い、これらの仕込量で得られたピーク面積に有意差が無いことを確認した。仕込量としては10cm<sup>3</sup> とした。大江<sup>11)</sup> はバイアル瓶 (容積 26cm<sup>3</sup>) への仕込量を、1 ~ 20 cm<sup>3</sup> まで変化させて同様の検討を行い、有意差が無いことを確認した上で仕込量を 10cm<sup>3</sup> としている。

### 3. 保温時間の決定

バイアル瓶の保温時間 10、30、60 分での気相分析を各々行い、これらの保温時間ではピーク面積に有

意差が無いことを確認している。大江<sup>11)</sup>は保温時間を、10～120分まで変化させて同様の検討を行い、有意差が無いことを確認し余裕を見て保温時間を60分としている。本報では測定効率を高めるために、保温時間としては30分とした。

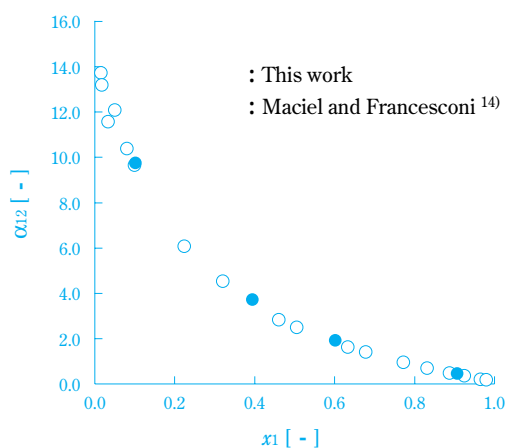
### 実験結果と考察

#### 1. 相対揮発度

50 における n-ヘキサン(1)+2-プロパノール(2)系について、Table 1 に  $x_1$ 、 $A$  および得られた  $\alpha_{12}$  を示す。また、これらを文献値<sup>14)</sup>とともにプロットすると Fig. 3 のようになり、HSGC を用いて良好に相対揮発度を測定することが可能であった。

**Table 1** Relative volatilities of the binary system of n-hexane (1) + 2-propanol (2) at 50 measured by HSGC

$x_1$ [-]	$A_{x1}$ [-]	$A_{y1}$ [-]	$A_{x2}$ [-]	$A_{y2}$ [-]	$\alpha_{12}$ [-]
0.10	8191	228295	27895	79487	9.78
0.39	27653	378740	15780	57750	3.74
0.60	37678	457694	9162	57614	1.93
0.91	48857	417703	1766	31642	0.48



**Fig. 3** Relative volatilities of the binary system, n-hexane (1) + 2-propanol (2) at 50°C measured by HSGC

#### 2. 2成分系定温気液平衡

50 における n-ヘキサン(1)+2-プロパノール(2)系および70 における n-ヘキサン(1)+トルエン(2)系の測定結果を Figs. 4～5 に示す。このように両系ともに文献値<sup>14, 15)</sup>と良好に一致する。さらに、Herington の手法 (A 法とする)<sup>6)</sup> および Van Ness らの手法 (B 法とする)<sup>7)</sup> によりデータの熱力学的健全性を確認した。

A 法では、次のように定温気液平衡データの熱力学的健全性を確認する ( $0.95 < \gamma < 1.10$  の範囲では適用できない<sup>16)</sup>)、

①  $\ln(\gamma_1 / \gamma_2)$  を  $x_1$  に対してプロットする。

② 式(9)で定義される  $I$ 、Fig.6 に示す面積 | A | および | B | を求める。

$$I = \int_0^1 \ln(\gamma_1 / \gamma_2) dx_1 \quad (9)$$

③ 式(10)で定義される  $D$  の値を求める。

$$D = 100I / (|A| + |B|) \quad (10)$$

④ 定温気液平衡データの評価は  $D < 10$  の時は良好、 $D > 10$  の時は不良と判定する。

B 法では、

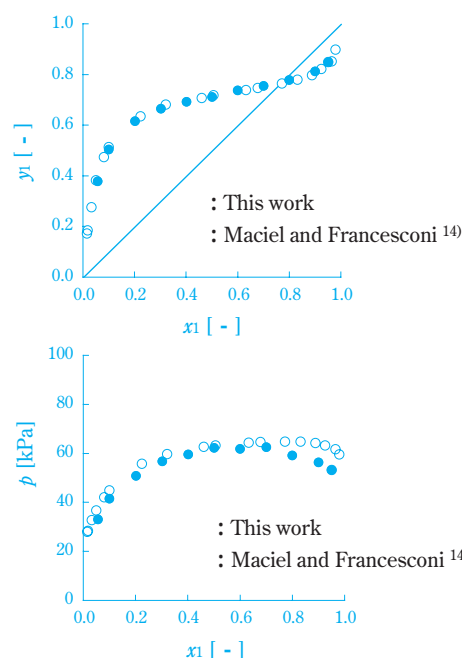
① 気液平衡データのうち圧力  $p$  vs.  $x_1$  データのみを用いて活量係数式の2成分パラメータを決定する。ここでは Wilson の式を採用した。

② 決定したパラメータを用いて気液平衡計算により気相組成  $y$  を求める。

③ 各データ点について気相組成の計算値と実測値の差を求め、全データ点についての絶対算術平均偏差  $\bar{y}$  を求める。

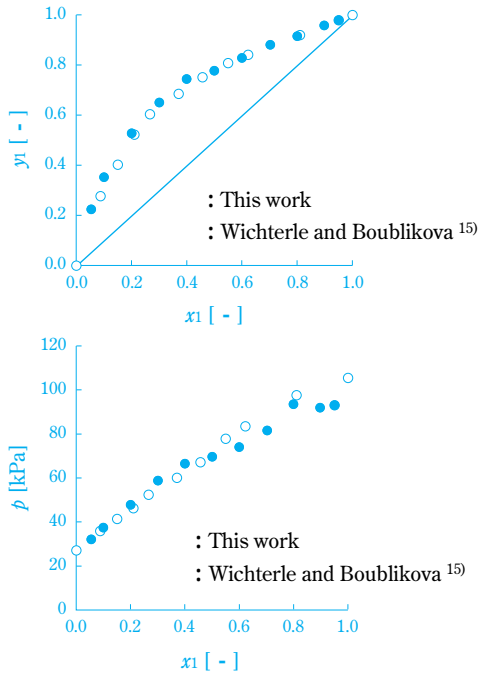
④ 定温気液平衡データの評価は  $\bar{y} < 0.01$  の時は良好、 $\bar{y} > 0.01$  の時は不良と判定する。

結果を Table 2 に示す。n-ヘキサン(1)+2-プロパノール(2)系については、両手法ともに健全であると

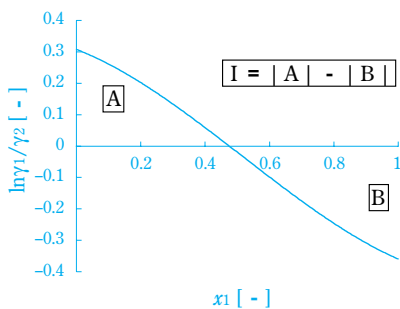


**Fig. 4** Vapor-liquid equilibrium data of the binary system, n-hexane (1) + 2-propanol (2) at 50 °C measured by HSGC

の判定結果である。一方、n-ヘキサン(1)+トルエン(2)系では、理想溶液に近い系となるので、A法では評価できなかった ( $\gamma_1 = 0.9 \sim 1.3$ ) が、B法では健全であるとの判定なので、HSGCにより精度よく測定できていると考えられる。



**Fig. 5** Vapor-liquid equilibrium data of the binary system, n-hexane (1) + toluene (2) at 70 °C measured by HSGC



**Fig. 6** Schematic description of equation (10)

**Table 2** The results of thermodynamic consistency test for the VLE data measured by HSGC

	Method A <sup>16)</sup>	Method B <sup>17)</sup>
n-hexane (1) + 2-propanol (2)	5.05	0.011
n-hexane (1) + toluene (2)	-	0.010

### 3. 無限希釈活量係数

50 におけるアセトン(1)中の水(2)の  $\gamma_2$  および

50 における水(2)中のアセトン(1)の  $\gamma_1$  の測定結果を Table 3 に示す。

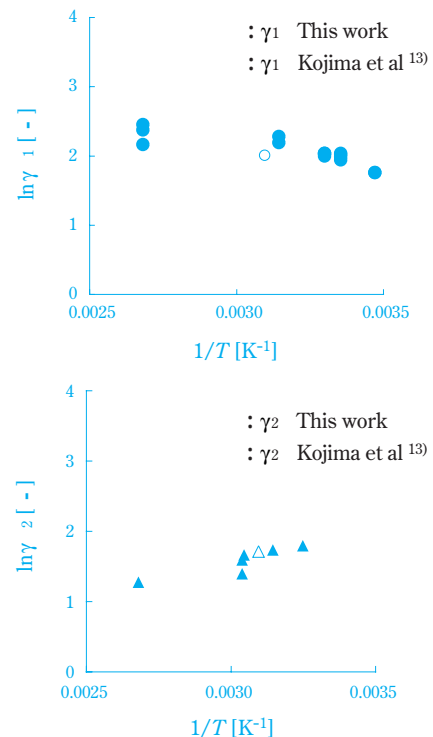
**Table 3** Infinite dilution activity coefficients of the binary system, acetone (1) + water (2) at 50 °C measured by HSGC

	$\gamma^\infty$ [-]
1 in 2	5.60
2 in 1	8.71

また、温度と  $\gamma$  との関係は式(11)で表現することができる。

$$h^{E\infty} = \left( \frac{\partial (\ln \gamma^\infty)}{\partial (1/T)} \right)_P \quad (11)$$

ここで、 $h^E$  は無限希釈のモル過剰エンタルピーである。Fig. 7 にアセトン(1)+水(2)系の  $\gamma$  の測定値と文献値<sup>13)</sup>を式(12)に基づき整理した結果を示す。 $\gamma_1$  および  $\gamma_2$  とともに比較的良好な一致を示している。



**Fig. 7** Relationship between  $\ln \gamma$  and  $1/T$

### 4. を用いた活量係数式のパラメータ決定方法

$\gamma$  を用いることにより、Wilson の式などの活量係数式のパラメータを決定することができる<sup>2)</sup>。一例として Wilson の式に適用した場合を示す。2成分系の

Wilson の式は式(12)、(13)で表される。

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (12)$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (13)$$

ここで、式(12)、式(13)を各々式(7)に代入すると、式(14)および式(15)を得る。

$$\ln\gamma_1^\infty = 1 - \ln\Lambda_{12} - \Lambda_{21} \quad (14)$$

$$\ln\gamma_2^\infty = 1 - \ln\Lambda_{21} - \Lambda_{12} \quad (15)$$

(14)、(15)式を用いて  $\Lambda_{12}$ 、 $\Lambda_{21}$  を決定することができる。Table 3 のアセトン(1)+水(2)系での  $\gamma$  から得られたパラメータを用いて全域の2成分系気液平衡を算出した。得られたパラメータをTable 4、計算結果をFig. 8に各々示す。このように  $\gamma$  から決定したパラメータを用いることで、短時間で全濃度範囲において比較的良好な気液平衡関係を得ることができる。

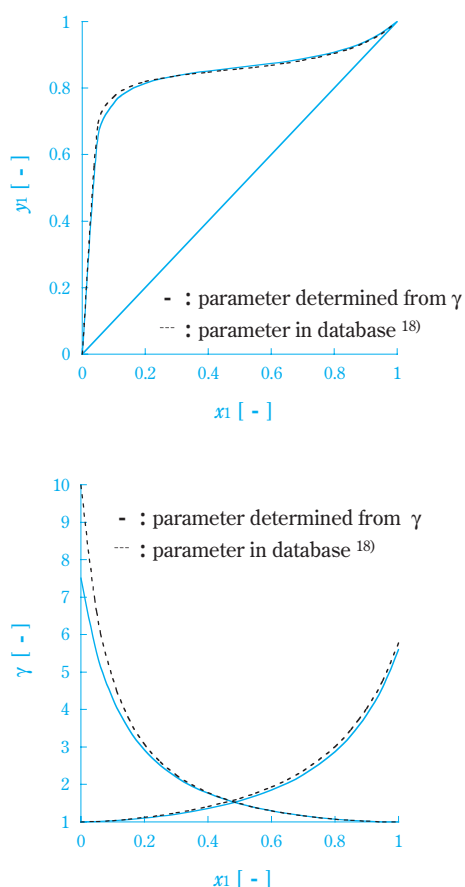


Fig. 8 Calculated results for the acetone (1) + water (2) system at 50

Table 4 The constants of the Wilson equation for the acetone (1) + water (2) system at 50

Parameter determined from $\gamma^\infty$	Parameter in database <sup>18)</sup>
$\Lambda_{12}$	0.2477
$\Lambda_{21}$	0.3789

### その他の測定装置 ~ Rogalski-Malanowski 型気液平衡測定装置<sup>4)</sup>

#### 1. 測定方法

装置の概要をFig. 9に示す。所定の組成に調製した試料をリポイラー①内に導入し、測定圧力まで真空ポンプにより減圧する。リポイラー内のスターラー②により攪拌された試料をヒーター③にて加熱し沸騰状態とする。沸騰した試料は気液混相流で気液平衡室④に導かれ、気相と液相に分離される。分離後の気相を蒸気管⑤をへて凝縮器⑥内で凝縮し、気相サンプリング部⑦を経由して混合器⑧内に導入する。一方、液相は液相サンプリング部⑨を経由して混合器内に導入され、凝縮液と混合される。混合液は再びリポイラーに導入され、ヒーターにて加熱され沸騰状態となり、平衡状態になるまで循環される。平衡状態に達した後、気相サンプリング部および液相サンプリング部より両相のサンプリングを行い、各組成を分析する。平衡状態到達の判定は、(I)気液平衡室内の指示温度が  $\pm 0.01$  /hr 内で安定、(II)凝縮器出口での凝縮速度が安定、としている。なお、気液平衡室内の温度の測定精度は  $\pm 0.001$ 、圧力の測定精度は  $\pm 0.01$ kPa である。

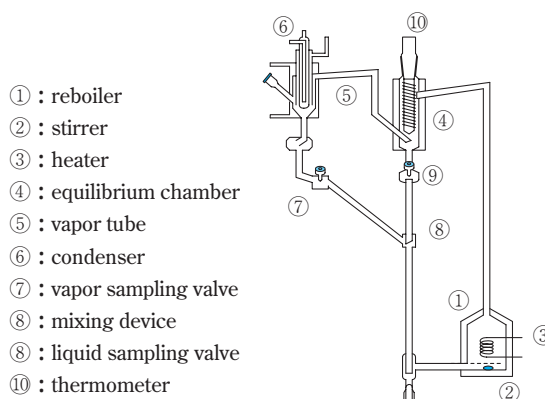


Fig. 9 Schematic diagram of experimental apparatus developed by Rogalski and Malanowski<sup>4)</sup>

#### 2. 測定結果

101.3kPa における n-ヘキサン (1)+ 2-プロパノール

Ⅱ(2)系の定圧気液平衡の測定結果を Fig. 10 に示す。このように文献値<sup>19)</sup>との一致は良好である。さらに測定データを、HSGC と同様に A 法<sup>16)</sup> および B 法<sup>17)</sup> により熱力学的健全性を確認した。

A 法では、次のように定圧気液平衡データの熱力学的健全性を確認する (0.95 <  $\gamma$  < 1.10 の範囲では適用できない<sup>16)</sup>)

- ①  $\ln(\gamma_1 / \gamma_2)$  を  $x_1$  に対してプロットする。
- ② 式(10)で定義される  $I$ 、Fig.6 に示す面積  $|A|$  および  $|B|$  を求める。
- ③ 式(11)で定義される  $D$  の値を求める。
- ④ 系の最高沸点と最低沸点の差  $T_{\max}$  ( $T_{\max} > 0$ ) および系の最も低い沸点  $T_{\min}$  を求め、式(16)で定義される  $J$  の値を求める。

$$J = 150\Delta T_{\max} / T_{\min} \quad (16)$$

- ⑤ 定圧気液平衡データの評価は  $D - J < 10$  の時は良好、 $D - J > 10$  の時は不良と判定する。

B 法では、気液平衡データのうち温度  $T$  vs.  $x_1$  データのみを用いて活量係数式の2成分パラメータを決定する。その他は定温気液平衡の場合と同様である。

結果を Table 5 に示す。両手法ともに健全であるとの判定結果なので、RM 型測定装置により精度よく測定できていると考えられる。

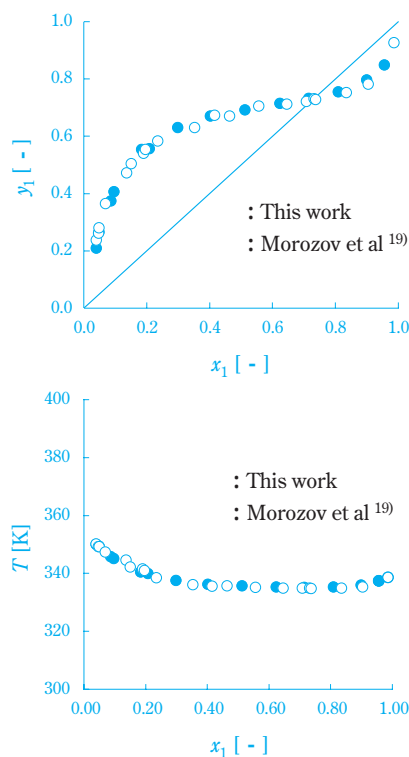
**Table 5** The results of the thermodynamic consistency test for VLE data measured by the apparatus developed by Rogalski and Malanowski<sup>4)</sup>

	Method A <sup>16)</sup>	Method B <sup>17)</sup>
n-hexane (1) + 2-propanol (2)	8.73	0.007

**Table 6** A comparison of HSGC and the apparatus developed by Rogalski and Malanowski<sup>4)</sup>

	HSGC (VLE)	HSGC ( $\gamma^\infty$ )	RM
Sample volume *)	400 cm <sup>3</sup> (including the volume used to produce the calibration curve)	250 cm <sup>3</sup> (including the volume used to produce the calibration curve)	800 cm <sup>3</sup>
Measurement time *)	3 days	2 days	2 weeks (including the analysis time)
VLE type	constant temperature only	constant temperature only	-
Vapor pressure data of pure component	needed	not needed in the case that the calibration curve pass through the origin	not needed
Automation	easy	easy	difficult
Measurement accuracy	temperature : $\pm 0.1^\circ\text{C}$	temperature : $\pm 0.1^\circ\text{C}$	temperature : $\pm 0.001^\circ\text{C}$ pressure : $\pm 0.01\text{kPa}$

\*) In the case of the measurement of 10 points



**Fig. 10** Vapor - liquid equilibrium data of the binary system, n-hexane (1) + 2-propanol (2) at 101.3kPa measured by the apparatus developed by Rogalski and Malanowski<sup>4)</sup>

### 3. HSGC と RM 型測定法の比較

住友化学工業(株)生産技術センターでは、これまで述べたように気液平衡関係を測定する手段としてRM 型測定装置と今回報告したHSGCを所有している。各々の測定法についての長所・短所を Table 6 に示した。このようにHSGCはRM 型測定法と比較して、測定時間が短時間で必要な試料量も少ない。しかし、RM 型測定法の方が適用範囲が広く高精度である。

## おわりに

本報では、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー(HSGC)による気液平衡データの測定手法を中心に述べた。特に、分子構造が不明な成分の相対揮発度を求める手法として、HSGCが有用である。これによりリサイクル系の不純物挙動の把握が可能となり、開発早期段階においてプロセスの骨子が固まることで、開発スピードの向上に直結していくものと期待される。また、蒸留工程を設計するために必要となる精度の高い測定方法としても、熱力学的健全性を満足する2成分系気液平衡データおよび無限希釈活量係数が測定可能であるため、HSGCは非常に有効な手法であることが分かった。

ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる気液平衡の測定方法の確立に際し、多大なるご協力を賜りました広栄化学工業(株)殿に深くお礼申し上げます。

## 引用文献

- 1) R. L. J. Fredenslund and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 21, 1086 (1975)
- 2) 化学工学会 編：“改訂六版 化学工学便覧”，丸善，525 (1999)
- 3) D. F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, 20, 743 (1928)
- 4) M. Rogalski and S. Malanowski, *Fluid Phase Equilibria*, 5, 97 (1980)
- 5) G. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127 (1964)
- 6) M. F. Gautreaux and J. Coates, *AIChE J.*, 1, 496 (1955)
- 7) J.C. Leroi, J. C. Masson, H. Renon, J. F. Fabrics and H. Sannier, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 16, 139 (1977)
- 8) P. G. Whitehead and S. I. Sandler, *Fluid Phase Equilibria*, 157, 111 (1999)
- 9) 榎原, 山本：特開2003-014721
- 10) 榎原, 山本：特願2003-021624
- 11) 大江 修造, 分離技術, 27, 2 (1997)
- 12) J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler and E.G. Azevedo, “Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria”, Third Edition, Prentice-Hall (1999)
- 13) K. Kojima, S. Zhang and T. Hiaki, *Fluid Phase Equilibria*, 131, 145 (1997)
- 14) M. R. W. Maciel and A. Z. Francesconi, *J. Chem. Thermodyn.*, 20, 539 (1988)
- 15) J. Wichterle and L. Boublikova, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 8, 585 (1969)
- 16) E. F. G. Herington, *J. Inst. Petrol.*, 37, 457 (1951)
- 17) M. M. Abbott and H. C. Van Ness, *AIChE J.*, 21, 62 (1975)
- 18) J. Gmehling, U. Onken and W. Arlt, DECHEMA Chemistry Data Series, 1, 190 (1981)
- 19) A. V. Morozov, A. G. Sarkisov and V. B. Turovsky, *Viniti*, 78, 103 (1978)

## PROFILE



山本 盛夫  
Morio YAMAMOTO  
住友化学工業株式会社  
生産技術センター  
工学博士



榎原 英夫  
Hideo NARAHARA  
住友化学工業株式会社  
生産技術センター  
主席研究員