

# プロピレンオキサイド—プロピオンアルデヒド系 の気液平衡

堀 恭 一  
小 林 正 治  
藤 井 俊 明  
吉 木 和 明  
藤 井 龍

## Vapor-Liquid Equilibrium of Propyleneoxide—Propionaldehyde System

Kyoichi Hori  
Masaharu Kobayashi  
Toshiaki Fujii  
Kazuaki Yoshiki  
Toru Fujii

The equilibrium vapor-liquid compositions over the whole range at atmospheric pressure have been obtained for the system propyleneoxide-propionaldehyde.

The system was found to obey Raoult's law quite colseely.

### 1. ま え が き

クロルヒドリン法によるプロピレンオキサイド（以下POと記す）の製造プロセスの設計に際しては、少量の副性プロピオンアルデヒド（以下PAと記す）を分離除去することを考えなければならないが、このための蒸留塔の計算に必要なPO—PA系の気液平衡値は文献に見当たらない。

POとPAは互いに異性体であるから、この系にはRaoultの法則が適用されることが予測されるが、念のため大気圧下において実測を行なった。

### 2. 実 験

#### (1) 試 料

POは市販試薬特級品をそのまま用いた。このものの純度はガスクロマトグラフィによれば99.95%以上である。

PAは市販試薬特級品をモレキュラーシーブで脱水したのち、N<sub>2</sub> 雰囲気中で精留したものを用いた。この精製品の純度はガスクロマトグラフィによれば99.95%以

上である。なおこのものはN<sub>2</sub> 雰囲気中に貯蔵して実験に用いた。

#### (2) 装置および操作方法

平衡装置にはOthmer型のものを使用し、温度の測定には1/10°C目盛の水銀温度計を用いた。

装置の操作は一般に行われる方法を用いたが、特にスティル中の分縮を防ぐために、蒸気温度が液温より数°C以上高く保たれるようスティル上部の加熱を調節することに留意した。なおあらかじめ、染料を溶かした試料の蒸留を行ない、実験に用いる留出速度では飛沫同伴が起らないことを確かめた。

各部が定常状態を、特に液温（これを平衡温度とした）が2時間以上一定値を保つまで蒸留循環を行なったのち、組成分析のためサンプリングを行なった。サンプルは氷水中に浸した共栓フラスコに採り、冷蔵庫に貯え分析に供した。

#### (3) 分析 方法

分析にはガスクロマトグラフィを用いた。条件は、カ

ラム：PEG (#1000) 3 m, 温度：70°C, キャリヤーガス：He である。チャート面積と組成との関係は、あらかじめ作成した次の検量線実験式によった。(実験式作成方法は附録に記す)

$$\log W = -0.0958 + 1.0522 \log A$$

(W：P O 対 P A の重量比 (=モル比), A：面積比)

定量は同一サンプルにつき 3 回繰返しを行ない, 平均値をもってデータとした。

### 3. 実験結果および考察

得られた測定値から (y-x) vs x プロット<sup>1)</sup> によってランダムエラーのあるものを除いたものを Table 1 に

示す。Table 1 中 “temp.corr.” とあるのは, 純成分の沸点についてのわれわれの観測値と文献に記載の次式による計算値との相違に基づいて, 各液組成毎に観測温度を補正したものである。

$$P O : \log P = 7.06492 - 1113.6 / (t + 232)^2$$

$$P A : \log P = 7.07980 - 1166.99 / (t + 230)^3$$

(P：蒸気圧, [mmHg], t：温度 [°C])

Fig. 1 は, これらの測定値を Raoult の法則を仮定して計算 (純成分の蒸気圧—温度の関係は上式による) 作成した y vs x 図の上にプロットしたものであるが, これによるとわれわれの測定値は計算値とほぼ一致している。

**Table 1** Experimental results of vapor-liquid equilibria at atmospheric pressure for PO—PA system

No.	temp. (corr.) [°C]	comp.[PO mol. fr.]		No.	temp. (corr.) [°C]	comp.[PO mol. fr.]		No.	temp. (corr.) [°C]	comp.[PO mol. fr.]	
		liquid	vapor			liquid	vapor			liquid	vapor
3	34.7	0.961	0.977	20	40.1	0.570	0.682	39	41.4	0.441	0.570
4	34.8	0.958	0.975	21	40.4	0.549	0.664	40	39.1	0.653	0.758
7	47.2	0.029	0.044	22	40.4	0.552	0.664	41	40.5	0.530	0.654
8	46.7	0.086	0.129	25	39.6	0.587	0.700	42	37.4	0.751	0.830
10	43.4	0.257	0.370	27	35.9	0.846	0.900	45	38.5	0.684	0.786
11	44.2	0.225	0.307	29	36.8	0.803	0.868	46	38.2	0.739	0.822
13	41.8	0.451	0.569	32	36.1	0.862	0.911	47	47.2	0.033	0.052
14	45.2	0.172	0.248	34	46.2	0.104	0.158	48	44.2	0.212	0.303
15	41.9	0.420	0.534	35	44.2	0.243	0.328	49	41.8	0.380	0.493
16	45.1	0.191	0.269	36	40.7	0.444	0.568	50	43.0	0.291	0.394
17	40.6	0.501	0.611	37	42.2	0.383	0.509				
19	43.1	0.324	0.435	38	42.1	0.399	0.517				

この Raoult の法則との一致性をさらに確かめるために, 各組の測定値ごとに理想溶液からの偏異を示すところの活量係数を次式によって計算した。

$$\gamma = \frac{\pi}{P} \cdot \frac{y}{x}$$

各成分の活量係数の値を P O 濃度の順に並べたのが Table 2 である。

これを見るといずれの成分の活量係数も全域にわたって 1.0 という値であり, この系が理想溶液であることすなわち Raoult の法則に従うことが理論的に明らかである。そこで, この系の y vs x の smoothing を Raoult

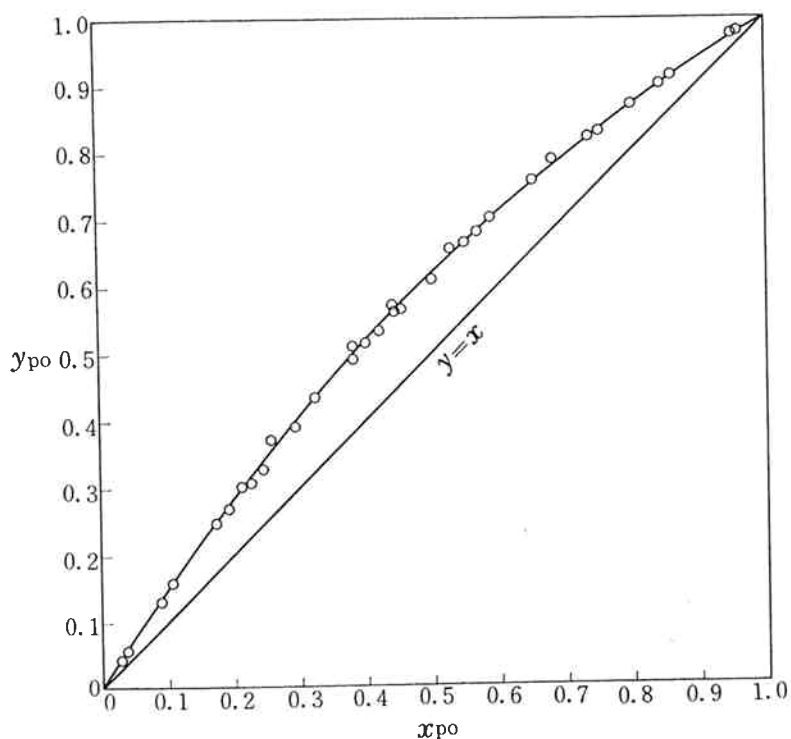
の法則に基づいて行ない, これを Table 3 にまとめた。

### 4. むすび

大気圧下で P O—P A 系の気液平衡を測定した結果, この系には Raoult の法則の成立することが確かめられた。

[附録] P O—P A 系検量線実験式作成方法

精秤した (0.1—2 g) 両純成分を別々に封じ込んだ小アルブルを, メタノール約 50cc を入れた密閉容器中で破壊して均一な溶液を作り, これをガスクロマトグラフ



**Fig. 1**  $y$  vs.  $x$  diagram for PO-PA system at atmospheric pressure  
 —: Raoult's law, o: experimental point

**Table 2** Activity coefficients of PO and PA

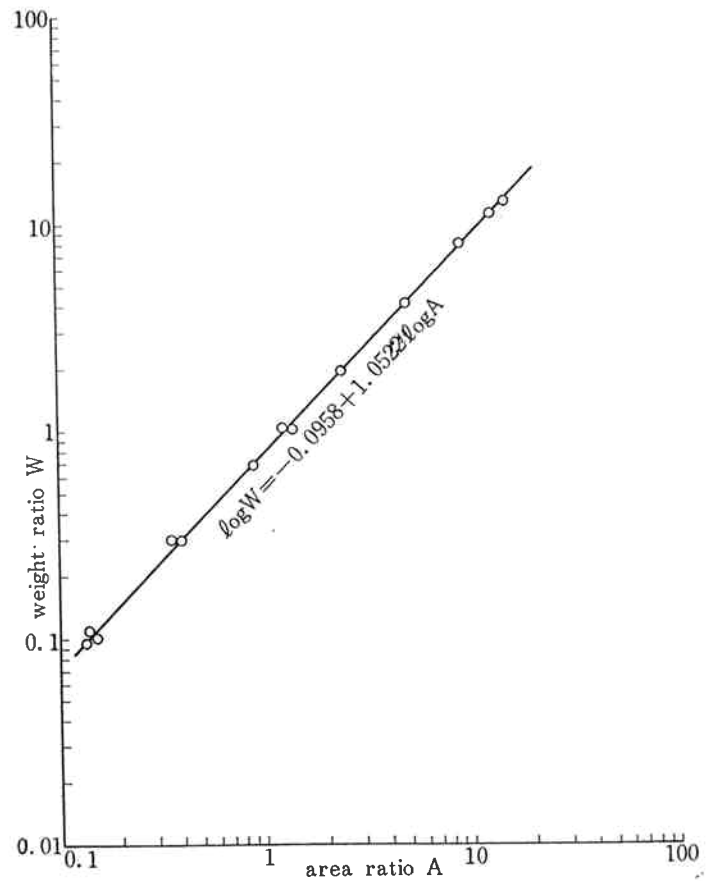
$x_{PO}$	$\gamma_{PO}$	$\gamma_{PA}$	$x_{PO}$	$\gamma_{PO}$	$\gamma_{PA}$	$x_{PO}$	$\gamma_{PO}$	$\gamma_{PA}$
0.029	0.97	1.01	0.380	0.99	1.02	0.587	0.98	0.98
0.033	1.00	1.00	0.383	1.00	0.98	0.653	0.97	0.96
0.086	0.97	1.00	0.399	0.98	0.99	0.684	0.98	0.95
0.104	1.00	1.00	0.420	0.97	0.99	0.739	0.96	0.97
0.172	0.98	1.00	0.441	1.00	0.97	0.751	0.98	1.00
0.191	0.96	1.00	0.444	1.02	1.01	0.803	0.98	1.00
0.212	1.01	1.01	0.451	0.96	0.98	0.846	1.00	1.00
0.225	0.96	1.02	0.501	0.97	1.01	0.862	0.99	0.99
0.243	0.95	1.00	0.530	0.99	0.96	0.958	0.99	0.96
0.257	1.04	0.99	0.549	0.97	0.98	0.961	1.00	0.96
0.291	0.99	1.02	0.552	0.96	0.98			
0.324	0.98	0.99	0.570	0.97	1.00			

**Table 3** Smoothed  $y$  vs  $x$  for PO-PA system at atmospheric pressure

$x_{PO}$	$y_{PO}$	$x_{PO}$	$y_{PO}$	$x_{PO}$	$y_{PO}$
0.000	0.000	0.300	0.410	0.750	0.832
0.020	0.033	0.350	0.468	0.800	0.868
0.040	0.063	0.400	0.521	0.850	0.903
0.060	0.094	0.450	0.572	0.900	0.938
0.080	0.124	0.500	0.619	0.920	0.951
0.100	0.152	0.550	0.667	0.940	0.964
0.150	0.222	0.600	0.711	0.960	0.976
0.200	0.288	0.650	0.753	0.980	0.988
0.250	0.351	0.700	0.794	1.000	1.000

**Table 4** Basic data for caribration

weight ratio (PO/PA)	mean area ratio (PO/PA)	wt. ratio/area ratio
0.09763	0.134	0.73
0.1022	0.149	0.69
0.1071	0.138	0.78
0.2993	0.367	0.82
0.2995	0.401	0.75
0.6993	0.883	0.79
1.036	1.24	0.84
1.040	1.34	0.78
1.969	2.31	0.85
1.973	2.38	0.83
4.130	4.78	0.86
8.043	8.75	0.92
11.13	12.3	0.90
12.85	14.1	0.91



**Fig. 2** Relation between weight ratio and area ratio in gaschromatogram for PO-PA

(条件は平衡組成定量時と同じ)にかけて(同一試料につきくりかえし5回),両成分の重量組成とチャート面積との関係を調べた。その結果は Table 4 のとおりである。

一般に重量比と面積比とは直線関係にあるとされているが。この場合はPO濃度が増すにつれて重量比/面積比が増加する傾向が見られ,両者の関係を一次式で表わすことは適当でない。そこでこれを両対数方眼紙にプロットしたところ, Fig. 2 のような直線つまり  $W = aA^b$  (W: PO/PAの重量比, A: 面積比)なる関係が得られるので,この方法によって次の検量線実験式を作成した。

$$\log W = -0.0958 + 1.0522 \log A$$

#### 使用記号

- A ガスクロマトグラムにおける面積比  
a 常数

- b 常数  
P 純成分の蒸気圧  
t 温度  
W 検量線作成のための基準試料の重量比  
 $x$  液相中の低沸点成分のモル分率  
 $y$  気相中の低沸点成分のモル分率  
 $\gamma$  活量係数  
 $\pi$  全圧

#### 引用文献

- 1) Hála E. et al., "Vapour-Liquid Equilibrium (translated by Standart G.)" p. 287, Pergamon Press (1958).
- 2) Lange N. A., "Handbook of Chemistry" 10th ed. p. 1436, McGraw-Hill (1961).
- 3) Smith T. E., IEC 43, 1169 (1951).