に導き燃焼後に排気した。この処理によって、特異の臭気は全く除去された。実用化にあたってはイオウ分の除去が望ましい。

3・4 針金の蓄積と分離

本装置を実用化し、長時間稼動する場合には層内にタイヤ中の針金が蓄積する。運転を休止することなくそれを層外に排出するため流動層の構成、形状の改良などが検討すべき早急の問題である。

結 言

熱分解残渣を媒体とする内径 150 mm および 300 mm の流動層によって、大型自動車用タイヤを原料とする粉碎片の熱分解を行った。流動化空気による不完全燃焼に

よって分解熱が供給され、層内温度 350~550°C の範囲で行った本実験結果から、所要の空気供給量はタイヤ 1 Kg について 2~3 Kg 程度であることがわかった。発生ガスを水冷却して得られる凝縮分解油の収率を最大とする層内温度はほぼ 450°C であり、燃焼によって発生ガスの異臭を除去することができた。本装置を実用化するにあたっては、供給原料に混入し層内に蓄積するタイヤ中の針金を排出する技術の開発が課題として残されている。

〔付 記〕本報告は、北海道工業開発試験所を中心とし、同所において日本ゼオン（株）、日本揮発油（株）との共同研究として行われた実験結果の一部であり、実験に参加された両社関係各位に謝意を表したい。

Nomenclature

D	= diameter of fluidized bed	[mm]	K_0	= F_0/G_0	[-]
F_0	= feed rate of material	[Kg/m ² ·hr]	T_b	= temperature of fluidized bed	[°C]
G_0	= feed rate of air	[Kg/m ² ·hr]			

Literature cited

- 1) Ishibashi, K., Y. Noda and S. Mitsui: Report of the Gov. Ind. Dev. Laboratory, Hokkaido, No. 8, 12 (1973)
- 2) Wolfson, D. E. *et al.*: Bureau of Mines, Report of Investigations, 7302 (1969)

化学工学データ

ポリ酢酸ビニールを含む 2 成分系および 3 成分系の高分子溶液の気液平衡*

松 村 建 一**・片 山 俊***

大阪工業大学 応用化学科**

大阪大学基礎工学部 化学工学科***

結 言

ポリスチレンを含む高分子溶液の気液平衡について、前報⁵⁾で報告した。本報では重合度が異なる 3 種のポリ

酢酸ビニールを高分子試料とし、ベンゼン、アセトン、エチルアセテート、メタノールを溶剤とする高分子溶液について 2 成分系および 3 成分系の気液平衡を 30°C で実測した。

ポリ酢酸ビニールは繊維、塗料、接着剤など実用性が高いにもかかわらず、溶剤、高分子間の気液平衡関係はほとんど報告されていない。本報では、ベンゼンを芳香族の溶剤、エチルアセテートを高分子セグメントと類似な溶剤、アセトンを良溶剤、メタノールを貧溶剤として

* <Vapor-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Solutions Containing Polyvinylacetate as a Component>

Received on May 22, 1973

化学工学協会第 5 回秋季大会(大阪, 1971年10月 5 日)にて研究発表

** Kenichi Matsumura(正会員) Dept. of Applied Chem., Osaka Inst. of Tech., Osaka, Japan

*** Takashi Katayama (正会員) Dept. of Chem. Eng., Osaka Univ., Toyonaka, Japan

系の構成を考慮した。

得られた実測結果を用いて Flory-Huggins 式^{1,3)}, Heil-Prausnitz 式⁴⁾ の適用性を比較検討した。

1. 実験装置および操作方法

本実験では3成分系の測定には前報⁵⁾ に示した水銀鏡拌型平衡装置を使用した。2成分系の測定には新しく Fig. 1 に示した石英スプリング方式による装置を作製して用いた。この装置は中島ら⁶⁾ によって考案された平衡装置をできるだけ操作が簡単、かつ迅速にできるように改良したものである。

Fig. 1 に示す2成分系平衡装置について簡単に説明すると、まず溶剤だめに溶剤を入れ、溶剤だめをドライアイス-メタノールで冷却しながら拡散ポンプを用いて溶剤だめの空気、および溶剤に溶解している気体を完全に脱気する。次に、既知量の高分子を石英バランスの先端につりさげた受皿に入れ、系を完全に真空にする。この時、溶剤だめのコックは閉じた状態にしておく。

固体高分子への溶剤の吸収操作は、装置を空気恒温槽で 30°C の一定温度に保ちながら、溶剤だめより溶剤蒸気を系内に送り高分子試料と接触させ、平衡になるまで放置することによって行った。平衡時の溶剤活量はマノメータの読みから、また組成は高分子重量と溶剤重量より求めた。気液平衡時間は石英バランスにつりさげた高分子に吸収される溶剤の重量増加がなくなった時点を平衡と考え、約5時間を要した。

また使用した石英バランスは本実験の操作範囲では重量対のびは直線性を示し、化学天秤の精度とほぼ同一の結果が得られた。本研究で使用した各試料の物性値を Table 1 に示した。

2. 基礎式

気液平衡式は2成分系では一つのパラメータを持つ Flory-Huggins 式^{1,3)}, および分子間相互作用力としての二つのパラメータを持つ Heil-Prausnitz 式⁴⁾ で代表される。 $\Delta G^M/RT$ に対するそれらの表現式は次のようである。

Flory-Huggins 式

$$\Delta G^M/RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln \phi_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i \phi_j \chi_{ij} \quad (1)$$

Heil-Prausnitz 式

$$\Delta G^M/RT = \sum_{i=1}^N \left\{ [s_i x_i \ln \xi_{ii} + (1-s_i) x_i \ln \phi_i] + \sum_{j=1}^N (s_i x_i \xi_{ji} (g_{ij} - g_{ii})/RT) \right\} \quad (2)$$

$$\xi_{ij} = \frac{x_j V_j \exp[-(g_{ij} - g_{ii})/RT]}{\sum_{k=1}^N x_k V_k \exp[-(g_{ik} - g_{ii})/RT]} \quad (3)$$

Fig. 1 Apparatus for vapor pressure measurement for polymer solutions

Table 1 Physical properties of solvents and polyvinylacetate at 30°C

Solvent	Density [g/cm ³]	Vapor pressure [mmHg]	Polymer density in solvent* [g/cm ³]
Benzene	0.8678	115.39	1.193
Acetone	0.7787	285.17	1.220
Ethylacetate	0.8883	120.56	1.214
Methanol	0.786	163.84	1.198

* The value was determined at about 5 wt% polymer concentration

$$G_{ij} = (g_{ij} - g_{ii})/RT \quad (4)$$

Eqs. (1), (2) より溶剤の $\ln a_i$ と組成の関係式が算出される。

一般的に Eq. (1) より得られる活量 (a_i) と組成の関係において、 χ_{ij} は濃度依存性を示すパラメータとして知られている。Eq. (2) 中の二つのパラメータ ($g_{ij} - g_{ii}$) は分子間の相互作用力を考慮して局部体積分率を仮定する時に導入されたパラメータである。

3. 結果および考察

実測した系は、重合度 100, 1,280, 12,100 の3種のポリ酢酸ビニールとアセトン、ベンゼン、エチルアセテート、およびメタノールを組み合わせた8組の2成分系、および重合度が1,280の酢酸ビニールとアセトン、エチルアセテートおよびアセトン、メタノールの溶剤よりなる2組の3成分系である。2成分系に対する実測結果を Table 2 に示した。

本報では実測値をもとにして、気液平衡に及ぼす高分子の重合度の影響、貧溶剤と良溶剤の特性、および Flory-Huggins 式、Heil-Prausnitz 式パラメータによる2成分系、3成分系気液平衡関係の表現性について比較検

Table 2 Experimental values of vapor-liquid equilibria for binary systems at 30°C
Acetone (1)-Polyvinylacetate (2) (P=100) Benzene (1)-Polyvinylacetate (2) (P=1,280)

Run No.	p_1 [mmHg]	ϕ_1 [—]	ϕ_2 [—]	a_1 [—]	$\ln a_1$
1	153.14	0.159	0.841	0.537	-0.622
2	185.93	0.238	0.762	0.652	-0.428
3	208.17	0.301	0.699	0.730	-0.315
4	242.68	0.426	0.574	0.851	-0.161
5	263.50	0.556	0.444	0.924	-0.079
Ethylacetate (1)-Polyvinylacetate (2) (P=100)					
1	59.43	0.142	0.858	0.495	-0.703
2	67.95	0.180	0.820	0.566	-0.569
3	73.60	0.207	0.793	0.613	-0.489
4	87.04	0.277	0.723	0.725	-0.322
5	96.65	0.359	0.641	0.805	-0.217
6	105.77	0.428	0.572	0.881	-0.127
7	107.81	0.453	0.547	0.898	-0.108
8	115.98	0.629	0.371	0.966	-0.035
Methanol (1)-Polyvinylacetate (2) (P=100)					
1	24.90	0.012	0.989	0.152	-1.884
2	66.03	0.043	0.957	0.403	-0.909
3	96.83	0.104	0.894	0.591	-0.526
4	117.64	0.185	0.815	0.718	-0.331
5	135.00	0.266	0.734	0.824	-0.194
6	137.30	0.287	0.713	0.838	-0.177
Acetone (1)-Polyvinylacetate (2) (P=12,100)					
1	181.65	0.196	0.804	0.637	-0.451
2	209.31	0.288	0.712	0.734	-0.309
3	240.40	0.397	0.603	0.843	-0.171
4	263.78	0.537	0.463	0.925	-0.078

Run No.	p_1 [mmHg]	ϕ_1 [—]	ϕ_2 [—]	a_1 [—]	$\ln a_1$
1	65.20	0.174	0.826	0.565	-0.571
2	67.39	0.189	0.811	0.584	-0.538
3	78.70	0.248	0.752	0.682	-0.383
4	79.16	0.264	0.736	0.686	-0.377
5	82.50	0.286	0.713	0.715	-0.335
6	92.43	0.349	0.651	0.801	-0.222
7	92.89	0.360	0.640	0.805	-0.217
8	101.77	0.444	0.556	0.882	-0.126
9	109.16	0.559	0.441	0.946	-0.056
10	110.31	0.578	0.422	0.956	-0.045
11	112.04	0.636	0.364	0.971	-0.029
Acetone (1)-Polyvinylacetate (2) (P=1,280)					
1	145.15	0.130	0.870	0.509	-0.675
2	178.80	0.192	0.808	0.627	-0.467
3	195.34	0.260	0.740	0.685	-0.378
4	232.98	0.390	0.610	0.817	-0.202
5	263.78	0.543	0.458	0.925	-0.078
6	266.35	0.582	0.418	0.934	-0.068
Ethylacetate (1)-Polyvinylacetate (2) (P=1,280)					
1	57.62	0.144	0.856	0.480	-0.734
2	69.03	0.194	0.806	0.575	-0.553
3	81.75	0.257	0.743	0.681	-0.384
4	91.75	0.326	0.674	0.762	-0.272
5	104.56	0.451	0.549	0.871	-0.138
6	110.69	0.528	0.472	0.922	-0.081
Methanol (1)-Polyvinylacetate (2) (P=1,280)					
1	65.37	0.035	0.967	0.399	-0.919
2	83.89	0.055	0.945	0.512	-0.669
3	97.32	0.067	0.933	0.594	-0.521
4	99.78	0.070	0.930	0.609	-0.496
5	113.38	0.113	0.887	0.692	-0.368
6	113.54	0.118	0.882	0.693	-0.367
7	123.70	0.151	0.849	0.755	-0.281
8	136.48	0.193	0.807	0.833	-0.183
9	144.83	0.242	0.758	0.884	-0.123

Table 3 Parameters for binary solutions with polyvinylacetate at 30°C

Solvent	Polymerization degree		
	P=100	P=1,280	P=12,100
Benzene		$G_{12} = 0.372$ $G_{21} = -0.087$ $\alpha_{12} = 0.44$	
Acetone	$G_{12} = 0.617$ $G_{21} = -0.224$ $\alpha_{12} = 0.42$	$G_{12} = 0.817$ $G_{21} = -0.286$ $\alpha_{12} = 0.45$	$G_{12} = 0.689$ $G_{21} = -0.229$ $\alpha_{12} = 0.43$
Ethylacetate	$G_{12} = 0.311$ $G_{21} = -0.027$ $\alpha_{12} = 0.48$	$G_{12} = 0.385$ $G_{21} = -0.111$ $\alpha_{12} = 0.41$	
Methanol	$G_{12} = 1.211$ $G_{21} = -0.291$ $\alpha_{12} = 1.061$	$G_{12} = 1.109$ $G_{21} = -0.202$ $\alpha_{12} = 1.24$	

討した。

重合度相違と溶剤の関係については Table 3 に示すアセトン-ポリ酢酸ビニル系では、両式のパラメータ間には、特に著しい変化は見られなかった。しかし多少パラメータのばらつきが見られるが、これは測定誤差に起因していると考えられる。貧溶剤と良溶剤の比較のために Fig. 2 にアセトン-ポリ酢酸ビニル系とメタノール

ルポリ酢酸ビニル系を示したが、Eqs. (1), (2) 中のパラメータの値が両者でかなり異なっている。これはメタノールがポリ酢酸ビニルに対して貧溶剤であり、その上メタノールが会合性物質であることを考慮すれば、両式のパラメータの値も他の系のパラメータに比べてかなり大きな値を示していることが理解できる。

Table 4 には 3 成分系の実測値を、また 2 成分系のパラメータを用いて計算した 3 成分系の計算値と実測値の比較を Fig. 3 および Fig. 4 に示した。Fig. 3 では両溶剤の活量等高線と実測値の比較は、両式ともだいたいにおいてよい一致を表しているが、Fig. 4 においては、Flory-Huggins 式による活量等高線と実測値の関係がかなりのずれを示している。これはメタノールを含む 2 成分系で λ_{ij} の強い濃度依存性に起因していると考えられる。一方 Heil-Prausnitz 式では、アセトン活量の誤差 11.3%、メタノール活量では誤差 6.7% の範囲でかなりよい一致を示している。

また、Fig. 3 中の構成 2 成分系の一つであるアセトン-エチルアセート系に対しては Subrahmanyam ら⁷⁾ の実測値を、また Fig. 4 中のアセトン-メタノール系では

(a) Acetone (1)-Polyvinylacetate (2) ($P=1,280$) system

(b) Methanol (1)-Polyvinylacetate (2) ($P=1,280$) system

Fig. 2 Solvent activity a_1 vs. solvent volume fraction ϕ_1

(a) Contour curves of $\ln a_1$ and data points

(b) Contour curves of $\ln a_2$ and data points

Fig. 3 Contour curves of $\ln a_i$ and data points for acetone (1)-ethylacetate (2)-polyvinylacetate (3) ($P=1,280$) system at 30°C
 — Flory-Huggins equation ($x_{12}=0.149$, $x_{23}=0.41$, $x_{13}=0.45$)
 - - - Heil-Prausnitz equation ($G_{12}=0.043$, $G_{23}=0.385$, $G_{13}=0.817$)
 $G_{21}=0.039$, $G_{32}=-0.111$, $G_{31}=-0.286$

Table 4 Experimental values of vapor-liquid equilibria for ternary system at 30°C

Acetone (1)-Ethylacetate (2)-Polyvinylacetate (3) ($P=1,280$)

Run No.	p_1 [mm·Hg]	p_2 [mm·Hg]	ϕ_1 [—]	ϕ_2 [—]	ϕ_3 [—]	a_1 [—]	a_2 [—]	$\ln a_1$ [—]	$\ln a_2$ [—]
1	67.71	91.85	0.119	0.647	0.234	0.240	0.765	-1.427	-0.268
2	101.00	61.71	0.212	0.361	0.427	0.357	0.514	-1.030	-0.666
3	125.88	65.43	0.302	0.616	0.082	0.445	0.545	-0.810	-0.607
4	155.81	49.53	0.445	0.493	0.063	0.551	0.417	-0.596	-0.875
5	156.01	46.87	0.409	0.450	0.141	0.552	0.395	-0.594	-0.925
6	167.90	46.19	0.443	0.434	0.123	0.594	0.389	-0.521	-0.944
7	195.39	25.74	0.511	0.148	0.340	0.691	0.217	-0.370	-1.528
8	199.25	34.04	0.613	0.319	0.068	0.705	0.287	-0.350	-1.248

Acetone (1)-Methylalcohol (2)-Polyvinylacetate (3) ($P=1,280$)

1	202.63	54.85	0.643	0.101	0.256	0.717	0.335	-0.333	-1.094
2	155.27	96.17	0.441	0.324	0.235	0.548	0.587	-0.601	-0.533
3	132.95	101.27	0.446	0.451	0.103	0.470	0.618	-0.755	-0.481
4	128.30	117.23	0.387	0.436	0.176	0.454	0.716	-0.790	-0.334
5	99.40	118.27	0.315	0.478	0.207	0.352	0.722	-1.044	-0.326
6	39.00	143.03	0.078	0.635	0.286	0.138	0.873	-1.981	-0.136

(a) Contour curves of $\ln a_1$ and data points

(b) Contour curves of $\ln a_2$ and data points

— Flory-Huggins equation
 $(x_{12}=0.757$, $x_{23}=1.24$, $x_{13}=0.45)$
 - - - Heil-Prausnitz equation
 $(G_{12}=-0.186$, $G_{23}=1.109$, $G_{13}=0.817)$
 $(G_{21}=0.622$, $G_{32}=-0.202$, $G_{31}=-0.286)$

Fig. 4 Contour curves of $\ln a_i$ and data points for acetone (1)-methanol (2)-polyvinylacetate (3) ($P=1,280$) system at 30°C

Harper ら²⁾の実測値を使用してこれらの2成分系の各式のパラメータを算出した。

結 言

高分子溶液における活量対組成関係は選ぶ溶剤が良溶剤であるか貧溶剤であるかによって、各式のパラメータに大きな変化が現れる。前報⁵⁾のシクロヘキサン-ポリスチレン系、本報のメタノール-酢酸ビニル系はその例と言える。

本報ではアセトン-ポリ酢酸ビニル系において高分子の重合度が活量対組成に大きな因子として作用しないことがわかった。これは重合度が100のオーダーでは、オリゴマー領域からずれ、ほとんど高分子領域として考えられる結果であろう。

【謝 辞】 高分子試料を御提供いただいたダイセル工業(株)、研究に協力された松村和夫氏、長谷川寛氏、奥本末治氏に厚く感謝いたします。

Nomenclature

a	= activity	[—]	T	= absolute temperature	[°K]
g_{ij}, g_{ii}	= parameters representing energies of i - j , i - i molecular interactions	[cal/g-mol]	V	= molar volume	[l/g-mol]
Δg^M	= molar Gibbs energy of mixing	[cal/g-mol]	x	= mole fraction	[—]
G_{ij}	= parameter of Heil-Prausnitz defined by Eq. (4)	[—]	ξ_{ij}	= local volume fraction defined by Eq. (3)	[—]
P	= polymerization degree	[—]	ϕ	= volume fraction	[—]
R	= gas constant	[cal/g-mol·°K]	χ_{ij}	= Flory-Huggins interaction parameter	[—]
s	= segment number	[—]	<Subscript>		
			1,2,3	= component	

Literature cited

- 1) Flory, P.J.: *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942)
- 2) Harper, B.G. and J.C. Moore: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 411 (1957)
- 3) Huggins, M.L.: *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942)
- 4) Heil, J.P. and J.M. Prausnitz: *AIChE J.*, **12**, 678 (1966)
- 5) Katayama, T., K. Matsumura and Y. Urahama: *Kagaku Kōgaku*, **35**, 1012 (1971)
- 6) Nakajima, A., H. Yamakawa and I. Sakurada: *Kobunshi Kagaku*, **14**, 333 (1957)
- 7) Subrahmanyam, V. and P. Dakshinamurthy: *J. Appl. Chem. (London)*, **14**, 500 (1964)