の反応以外にアルカリ金属イオンと金属 Mg の酸化還元反応も考えられるが、この反応の平衡定数は非常に小さいと推定されるので⁷⁾、本実験ではこの反応による Mg の損失を無視して電流効率を考察した。また、隔膜などによって熔融塩に溶解した Mg と陽極生成物である塩素との再結合反応を防止すれば高い電流効率が得られることが示された。一方、熔融塩への陰極の浸漬長が大きくなると Mg の分散による電流効率の低下が無視し得なくなる。これらの結論は他のイオンの同時放電がない場合に妥当であり、

7) 文献 5) の p. 238.

水の放電量が大きくなるとそれらが電流効率に対して決定的な影響を持つに至るであろう⁸⁾。

(昭和 44 年 6 月、電気化学協会第 36 回大会 (横浜) 発表)

本研究は、旭硝子株式会社の援助によって行なわれたものであり、ここに深甚の謝意を表わす次第である。また、本研究に対して種々御検討いただきました京都大学工学部中西浩一郎助教授に感謝いたします。

8) P. Drossbach, *Z. Elektrochem.*, 43, 891 (1937); *ibid.*, 45, 435 (1939).

ジュレンと沸点の接近している炭化水素多成分系溶液におけるジュレンの溶解度

(昭和 44 年 6 月 27 日 受理)

中村悦郎・小口勝也^{*1}

ジュレンの結晶化分離に関連し、接触改質油中のジュレンと沸点の接近している炭化水素多成分系溶液におけるジュレンの溶解度を明らかにした。

温度が 79～20°C の範囲内では、ジュレン留分のパラフィン多成分系溶液に対するジュレンの溶解度はジュレン-ウンデカン二成分系における値と同一とみなせるが、ジュレン留分の芳香族多成分系溶液における値とは異なっている。

ジュレン留分の炭化水素多成分系溶液およびジュレン-イソジュレン-ウンデカン三成分系におけるジュレンの溶解度を測定した。この結果、79～20°C の範囲内では、ジュレン留分のパラフィンをウンデカン、芳香族をイソジュレンとみなすことによりジュレン留分の炭化水素多成分系溶液におけるジュレンの溶解度はジュレン-イソジュレン-ウンデカン三成分系固液平衡図によって表わすことができる。

1 緒 言

ジュレンの結晶化分離に関連して、すでにテトラメチルベンゼン 3 異性体間の固液平衡関係、ジュレンと沸点の接近している C₁₀, C₁₁ 芳香族多成分系溶液におけるジュレンの溶解度、さらにこれに関連してイソジュレンの溶解度などを明らかにした^{1,2,3)}。

一般に接触改質油の高沸点留分 (200°C 前後) はほとんど芳香族炭化水素からなるので、これらからジュレンを結晶化法で分離する場合はすでに明らかにした C₁₀, C₁₁ 芳香族多成分系溶液におけるジュレンの溶解度から物質収支を知ればよい。

しかし接触改質の原料として 200°C 前後の沸点を持つような炭化水素を含むナフサを用いた場合には得られる接触改質油の 200°C 前後の留分にはパラフィン炭化水素も混入してくる。したがって、これらからジュレンを分離するに際し、パラフィンが大量に含まれている場合にはまず芳香族炭化水素の抽出が必要になるうし、少量の場合には直接分離することが考えられる。そこでパラフィン炭化水素の混入がジュレンの溶解度にどのように影響するかを知る目的で、ジュレンと沸点の接近しているパラフィンおよび芳香族を含めた炭化水素多成分系溶液におけるジュレンの溶解度を明らかにしたので報告する。

2 実 験

パラフィン炭化水素多成分系溶液に対するジュレンの溶解度およびジュレン-ウンデカン二成分系溶液におけるジュレンの溶解度は主として前報と同様に組成既知の試料の融点を測定して求めた。またジュレン-イソジュレン-ウンデカン三成分系溶液におけるジュレンの溶解度およびパラフィン-芳香族炭化水素多成分系溶液におけるジュレンの溶解度は前報と同様に所定温度におけるジュレンの飽和溶液の組成を毛管ガスクロマトグラフィーにより分析して求めた。

試料のジュレン、イソジュレンおよび C₁₀, C₁₁ 芳香族炭化水素多成分溶液は前報と同様のものを用いた。またウンデカンは市販品をさらに精留し、ガスクロマトグラムでの純度 99.8% 以上のものを用いた。パラフィン炭化水素多成分溶液は、ガッチサラン原油 (イラニアンヘビー原油) の 100～210°C 留分を白金-アルミナ系の工業用接触改質触媒を用いて一般的な反応条件で改質し、精密蒸留によりその接触改質油の 192～202°C 留分 (ジュレンの沸点の 5°C 前後) を分取し、この留分から芳香族炭化水素をシリカゲルにより除去し、試料とした。この試料の平均分子量は 165 で、元素分析から分子式は C_{11.6}H_{25.2} となり、ガスクロマトグラムからウンデカンの含有率は 47.5% (面積) であった。したがって、この試料はウンデカンおよび C₁₁～C₁₈ イソパラフィンからなると考えられる (以下この試料をジュレン留分のパラフィンとする)。

溶解度の測定に際してはこれらの試料を混合し調製して用いた。

*1 Etsuro NAKAMURA, Katsuya KOGUCHI 工業技術院資源技術試験所石油部：川口市寿町。

- 1) 雨宮登三, 中村悦郎, 小口勝也, 中山哲男, コールタール, 15, 418 (1963).
- 2) 中村悦郎, 小口勝也, 中山哲男, 工化, 70, 2258 (1967).
- 3) 中村悦郎, 小口勝也, 中山哲男, 工化, 71, 1851 (1968).

3 結果および考察

3.1 ジュレン-パラフィン炭化水素溶液におけるジュレンの溶解度

前述の接触改質油から分離したジュレン留分のパラフィン多成分溶液に対するジュレンの溶解度を測定した。この結果を表1および図1に示した。ついで、ジュレンと沸点が接近し、しかもジュレン留分のパラフィン溶液中に多量に含有されているウンデカンに対するジュレンの溶解度を測定した。この結果を表1および図1にあわせて示した。

表1および図1から明らかなようにジュレン留分のパラフィン多成分溶液あるいはウンデカンに対するジュレンの溶解度はそれぞれ1本の曲線で表わすことができ、またこれらの2曲線は同一曲線とみなすことができる。

前述のように本実験に用いたジュレン留分のパラフィン中にはウンデカンが約50%含まれている。したがってこの結果からジュレン留分のパラフィンの組成がウンデカン50%以上からなるものであれば、これらの溶液に対するジュレンの溶解度はウンデカンに対する溶解度と同一値をとるものといえよう。また200°C前後の沸点を持つ重質ナフサを接触改質原料とした場合、得られる接触改質油中のジュレン留分のパラフィンの組成は一般的には本実験に用いた試料と同じような組成を示すものと考えられることから、接触改質油中の192~202°C前後の沸点を持つパラフィン炭化水素に対するジュレンの溶解度はウンデカンに対する値と同一値をとるものと考えてよからう。

また、図1にすでに前報で明らかにした接触改質油中の190~

図1 ジュレン-パラフィン炭化水素溶液におけるジュレンの溶解度

—○—：ウンデカン，—●—：ジュレン留分のパラフィン
-----：ジュレン留分のC₁₀、C₁₁芳香族

表1 ジュレン-パラフィン系におけるジュレンの溶解度

温度 (°C)	溶液の組成 (mol%)		
	ジュレン	パラフィン 多成分溶液	ウンデカン
79.2	100.00		
73.3	89.07	10.93	
72.8	87.23	12.77	
69.2	80.00	20.00	
65.3	72.38	27.62	
62.5	67.34	32.66	
56.3	57.45	42.55	
51.8	50.79	49.21	
46.2	43.37	56.63	
39.0	34.99	65.01	
31.1	27.72	72.28	
21.0	20.38	79.62	
20.0	19.9	80.1	
0.0	10.5	89.5	
-19.5	5.0	95.0	
72.8	86.77		13.23
70.1	81.56		18.44
67.1	75.62		24.38
62.9	68.02		31.98
59.5	62.39		37.61
56.5	57.52		42.48
50.1	48.32		51.68
45.3	42.19		57.81
45.2	42.00		58.00
39.8	35.99		64.01
38.2	34.43		65.57
29.9	26.85		73.15
24.2	22.58		77.42
17.5	18.46		81.54
10.0	14.6		85.4
0.0	10.5		89.5
-10.0	7.5		92.5
-19.5	5.2		94.8
-20.0	5.1		94.9

205°C前後の沸点を持つ芳香族炭化水素（以下ジュレン留分の芳香族とする）に対するジュレンの溶解度を点線で示した。したがって、接触改質油中のジュレンと沸点の接近している炭化水素多成分溶液に対するジュレンの溶解度はパラフィンあるいは芳香族炭化水素の含有率如何にかかわらず、図1の2曲線の範囲にあることが推定できる。

3.2 ジュレン-イソジュレン-ウンデカン三成分系溶液におけるジュレンの溶解度

接触改質油のジュレン留分のパラフィンおよび芳香族に対するジュレンの溶解度はそれぞれ1本の曲線で表わされ、ジュレン留分の炭化水素多成分系溶液に対するジュレンの溶解度はこの2曲線の範囲内にあることが推定できた。また前報で接触改質油のジュレン留分の芳香族に対するジュレンの溶解度はイソジュレンに対する値と同一値をとること、および前述の結果からジュレン留分のパラフィンに対するジュレンの溶解度はウンデカンに対する値と同一値をとることが明らかになった。

そこで次にジュレン留分の炭化水素中のパラフィンおよび芳香族の含有率とジュレンの溶解度との関係を明らかにする目的で、まず芳香族としてイソジュレンを、パラフィンとしてウンデカンを用い、これらとジュレンとの三成分系溶液におけるジュレンの溶解度を測定した。この結果を表2および図2に示した。図において実線は温度を、点線はそれぞれの成分の濃度を表わしている。また高さおよび斜度はそれぞれ図1の2曲線に相当する。

これらの結果からジュレン-イソジュレン-ウンデカン三成分系におけるジュレンの溶解度は図2によって表わされる。表2および図2から明らかなように、一定温度においてジュレンの溶解度

表 2 ジュレン-イソジュレン-ウンデカン三成分系におけるジュレンの溶解度

温度 (°C)	成分	溶液の組成 (mol%)					
70.0	ジュレン	82.0			81.9		81.4
	イソジュレン	18.0			8.1		0
	ウンデカン	0			10.0		18.6
60.0	ジュレン	65.5	65.6	65.5	65.2	64.7	63.2
	イソジュレン	34.5	31.3	28.5	25.7	20.1	12.9
	ウンデカン	0	3.1	6.0	9.1	14.7	22.4
50.0	ジュレン	51.7	51.8	51.7	51.5	51.2	50.5
	イソジュレン	48.3	43.9	39.8	35.8	28.3	18.3
	ウンデカン	0	4.3	8.5	12.7	20.5	31.2
40.0	ジュレン	40.2	40.1	39.8	40.1	39.9	38.8
	イソジュレン	59.8	54.5	49.5	44.3	33.4	21.1
	ウンデカン	0	5.4	10.7	15.6	26.7	40.1
30.0	ジュレン	30.8	30.8	30.6	30.8	30.5	29.7
	イソジュレン	69.2	63.1	57.6	51.0	40.4	25.6
	ウンデカン	0	6.1	11.8	18.2	29.1	44.7
20.0	ジュレン	23.4	23.1	22.9	22.8	22.5	22.2
	イソジュレン	76.6	70.1	63.7	57.0	44.9	28.3
	ウンデカン	0	6.8	13.4	20.2	32.6	49.5
10.0	ジュレン	17.5	17.6	17.3	17.1	16.9	14.6
	イソジュレン	82.5	74.7	67.5	61.3	46.1	0
	ウンデカン	0	7.7	15.2	21.6	37.0	85.4
0.0	ジュレン	13.1	12.9	12.9	12.7	12.4	11.6
	イソジュレン	86.9	79.0	71.1	64.6	48.6	30.5
	ウンデカン	0	8.1	16.0	22.7	39.0	57.9
-10.0	ジュレン	9.6	9.3	9.3	9.2	8.9	7.5
	イソジュレン	90.4	82.2	74.0	67.3	50.5	0
	ウンデカン	0	8.5	16.7	23.5	40.6	92.5
-19.5	ジュレン	7.1	7.3	7.1	6.9	6.5	5.9
	イソジュレン	92.9	83.9	75.8	68.7	51.8	32.5
	ウンデカン	0	8.8	17.1	24.4	41.7	61.6
-20.0	ジュレン	7.0	6.8	6.7	6.6	6.3	5.1
	イソジュレン	93.0	84.4	76.2	69.1	51.9	0
	ウンデカン	0	8.8	17.1	24.3	41.8	94.9

ジュレン

図 2 ジュレン-イソジュレン-ウンデカン三成分系およびジュレン留分の炭化水素多成分系におけるジュレンの溶解度

—○—: 三成分系, —●—: 多成分系

はウンデカンの濃度が高くなるにしたがって減少する傾向がみられ、ウンデカンの濃度が低い範囲ではその減少率は小さく、ウンデカンの濃度が高くなるにしたがって急激に減少する。しかし、いずれの温度においてもウンデカンの濃度が 10% 前後までは、溶解度はジュレン-イソジュレン二成分系における値と大きな差はない。前報でジュレン-イソジュレン-1,4-ジメチル-2-イソプロピ

ルベンゼン三成分系あるいは C_{10} , C_{11} 芳香族多成分系においては 1,4-ジメチル-2-イソプロピルベンゼンあるいは C_{11} 芳香族の濃度が 22% 以下の場合には、ジュレンの溶解度はジュレン-イソジュレン二成分系における値と一致したが、ジュレン-イソジュレン-ウンデカン三成分系においてはこのような傾向はみられない。

3.3 ジュレン留分の炭化水素多成分系溶液におけるジュレンの溶解度

ジュレン留分のパラフィンあるいは芳香族に対するジュレンの溶解度がそれぞれウンデカンあるいはイソジュレン二成分系の場合と同様にあつかえることから、ジュレン-イソジュレン-ウンデカン三成分系についての結果が、ジュレン留分の炭化水素多成分系溶液についても同様に成立するものと考えられる。そこでこれらの関係を明らかにする目的で、前述のジュレン留分のパラフィンおよび芳香族を用いてこれらの濃度を適当に調整し、この多成分系溶液におけるジュレンの溶解度を測定した。この結果を表 3 および図 2 に示した。表 3 において 50°C, 40°C, 30°C における測定値は組成既知の試料の融点を測定することにより、また 0°C, -20°C の値は飽和溶液の組成を分析して求めた。なお C_{10} 芳香族の値はジュレンを除いた値である。

表 3 ジュレン留分の炭化水素多成分系におけるジュレンの溶解度

温度 (°C)	成分	溶液の組成 (mol%)			
50.0	ジュレン	51.7			
	C_{10} 芳香族	31.2			
	C_{11} 芳香族	7.1			
	パラフィン	10.0			
40.0	ジュレン	40.3			
	C_{10} 芳香族	40.5			
	C_{11} 芳香族	9.2			
	パラフィン	9.9			
30.0	ジュレン	31.0	29.6		
	C_{10} 芳香族	47.4	18.4		
	C_{11} 芳香族	10.8	4.2		
	パラフィン	10.8	48.7		
0.0	ジュレン	13.0	12.9	12.7	11.9
	C_{10} 芳香族	62.7	50.0	37.0	22.7
	C_{11} 芳香族	14.3	11.5	8.4	5.2
	パラフィン	9.7	25.3	41.9	60.2
-20.0	ジュレン	7.4	6.7	6.4	6.0
	C_{10} 芳香族	66.4	55.5	41.9	26.6
	C_{11} 芳香族	15.1	12.7	9.6	6.1
	パラフィン	11.1	25.1	42.1	61.3

これらの結果から明らかなように、ジュレンの溶解度は実験誤差の範囲内で、ジュレン-イソジュレン-ウンデカン三成分系における値と一致している。したがって 79~-20°C の範囲内では、接触改質油の中のジュレンと沸点の接近しているパラフィンをウンデカン、芳香族をイソジュレンとみなすことにより、この炭化水素多成分系溶液におけるジュレンの溶解度はジュレン-イソジュレン-ウンデカン三成分系固液平衡図によって表わすことができる。