

学位授与 2015 年 3 月 関西大学審査学位論文

Hansen 溶解度パラメータを用いた  
物質相互の溶解性評価法の開発  
および化学工学的な応用に関する研究

理工学研究科・総合理工学専攻

環境化学

12D6007・佐藤隆志

Hansen 溶解度パラメータを用いた物質相互の溶解性評価法の開発  
および化学工学的な応用に関する研究

Hansen によって提案された Hansen 溶解度パラメータ ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) は凝集エネルギー密度を表す物性値であり、London 分散力( $d$ )、双極子間力( $p$ )および水素結合力( $h$ )を定量的に扱うことができる。Hansen 溶解度パラメータは高分子の相溶性評価や溶媒中のナノ粒子などの凝集・分散挙動の解析にも利用できることから注目されており、先端材料の製造プロセスにおける低コスト化および省資源化にも有効であることが明らかにされている。しかし、低分子物質の Hansen 溶解度パラメータデータは蓄積されているが、固体および気体などに対する Hansen 溶解度パラメータの測定方法や推算方法の開発は十分ではないことが問題となっている。

本論文では、ガス溶解度データを用いた新しい気体の Hansen 溶解度パラメータの算出方法を提案した。提案した気体の Hansen 溶解度パラメータ算出方法を用いて、Hansen 溶解度パラメータが報告されている Ethane や Ethylene の HSP を算出したところ、文献値と良好な一致が確認され、提案した計算方法の有用性を明らかにした。また、これまで報告されていない水素や窒素、希ガスなどの Hansen 溶解度パラメータを報告した。

化学工学的応用として、重質油の効率的な処理や高効率変換などのために必要とされているアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを求めた。成分の異なるアスファルテンは Hansen 溶解度パラメータの  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  および  $\delta_h$  が異なることを明らかにした。アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータは、分子を構成する水素・炭素・酸素の含有量、平均分子量などに影響されていることが示唆された。

第 1 章は、Hansen 溶解度パラメータの概要、Hansen 溶解度パラメータの算出方法や Hansen 溶解度パラメータの温度・圧力依存について説明した。また、現在報告されている Hansen 溶解度パラメータに関わる研究について、対象となっている物質や Hansen 溶解度パラメータを用いた応用例を紹介した。

第 2 章はアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータに関する研究結果について述べた。アスファルテンは重質油に含まれるヘプタン不溶成分であり、縮合環構造を有する重質分子の混合物である。重質油の効率的な処理や高効率変換、重質油分解プロセスの反応条件の緩和・省エネルギー化のためにはアスファルテンの凝集を緩和させることが重要である。カナダ・アサバスカ産と中東産のアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを算出し、成分の異なるアスファルテンは Hansen 溶解度パラメータが異なることを見出した。また、アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータに近い溶媒であるほど良溶媒的挙動を示していることを明らかにした。

第 3 章は気体の Hansen 溶解度パラメータに関する研究結果について検討した。気体の Hansen 溶解度パラメータは二酸化炭素の超臨界流体を用いた抽出などについて研究されており、膜分離や気泡の拡散や吸着などに対する応用が期待されている。しかし、気体の Hansen 溶解度パラメータに関する報告は少なく、気体の Hansen 溶解度パラメータの算出方法は確立されていないのが現状である。本研究では、298.2K、101.3kPa における有機系純溶媒 21 種に対する酸素の溶解度を測定した。ガス溶解度を用いる新しい気体の Hansen 溶解度パラメータを算出する方法を提案し、酸素の Hansen 溶解度パラメータを算出した。ガス溶解度を用いる方法はグループ寄与法と同等程度の算出精度で気体の Hansen 溶解度パラメータを算出することが可能であった。グループ寄与法での算出が困難である無機ガスについても Hansen 溶解度パラメータの算出が可能であった。

第 4 章は、本研究で得られた結果の総括と今後の展望についてまとめた。

以上

# Hansen 溶解度パラメータを用いた物質相互の溶解性評価法の開発 および化学工学的な応用に関する研究

—目次—

## 第1章 序論

1.1 Hansen 溶解度パラメータ	1
1.2 溶解度パラメータの計算方法	3
1.2.1 物性値を用いた溶解度パラメータの計算方法	3
1.2.1.1 Hildebrand 溶解度パラメータの計算方法	3
1.2.1.2 Hansen 溶解度パラメータの計算方法	5
1.2.2 グループ寄与法	6
1.2.2.1 グループ寄与法とは	6
1.2.2.2 van Krevelen & Hoftyzer 法	6
1.2.2.3 Stefanis & Panayiotou 法	8
1.2.3 Hansen solubility sphere 法	14
1.3 Hansen 溶解度パラメータの温度依存と圧力依存	15
1.4 Hansen 溶解度パラメータの応用	17
1.4.1 様々な物質の Hansen 溶解度パラメータ	17
1.4.2 様々な Hansen 溶解度パラメータの算出方法	17
1.4.3 Hansen 溶解度パラメータの用途	18
参考文献	21

## 第2章 アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータ

2.1 緒言	23
2.2 実験	25
2.2.1 試料	25
2.2.2 実験手順	26
2.3 結果および考察	26
2.3.1 溶媒中のアスファルテンの平均粒径測定	26
2.3.2 アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータの算出	30

2.3.3	アスファルテンの凝集と Hansen 溶解度パラメータ	32
2.3.4	混合溶媒に対するアスファルテンの凝集	34
2.3.5	グループ寄与法を用いたアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータの推算	37
2.4	結言	42
	参考文献	43
<b>第 3 章 気体の Hansen 溶解度パラメータ</b>		
3.1	緒言	44
3.2	気体の Hansen 溶解度パラメータの計算方法	45
3.3	実験方法	47
3.3.1	試薬	47
3.3.2	実験装置	47
3.3.3	実験手順	49
3.3.4	ガス溶解度の計算方法	50
3.3.5	ガス溶解度の測定精度の計算方法	52
3.4	実験結果および考察	53
3.4.1	溶媒に対する酸素の溶解度測定	53
3.4.2	酸素の Hansen 溶解度パラメータの算出	57
3.4.3	酸素の Hansen 溶解度パラメータを用いたガス溶解度の推算	59
3.4.4	気体の Hansen 溶解度パラメータの算出	64
3.5	結言	86
	参考文献	87
<b>第 4 章 結論および今後の展望</b>		
4.1	第 1 章の総括	91
4.2	第 2 章の総括と今後の展望	91
4.3	第 3 章の総括と今後の展望	92
	参考文献	94
	謝辞	95

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 Hansen 溶解度パラメータ

実在溶液のモデルの一つとして Hildebrand が導いた正則溶液理論は、混合のエントロピーは理想混合の法則に従うが混合のエントルピーは理想的ではないとして混合を熱力学的に扱う理論である<sup>[1-1]</sup>。正則溶液論では、混合した際の静電相互作用（イオン結合）、会合（水素結合）、双極子相互作用（分極）等が作用していないとしている。溶質と溶媒の間の相互作用力がロンドン分散力のみの場合は正則溶液と呼ばれる。従って、正則溶液論では成分 1 と成分 2 が溶液となる場合の混合熱は以下の式で表すことができる。

$$\Delta E_M = \frac{n_1 V_1 \cdot n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left\{ \left( \frac{\Delta E_1^V}{V_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta E_2^V}{V_2} \right)^{1/2} \right\}^2 \quad (1-1)$$

ここで、 $\Delta E_M$  [J・mol] は混合熱、 $n$  [-] はモル数、 $V$  [cm<sup>3</sup>/mol] はモル体積、 $\Delta E^V$  [J/mol] は蒸発エネルギーである。下付き添え字 1 および 2 はそれぞれ成分 1 および成分 2 を示している。蒸発エネルギーは凝集エネルギーとも呼ばれ、液体中で働く分子間力を振り切って液体から気体に相変化するためのエネルギーである。Hildebrand は正則溶液論における混合熱の計算式に含まれる  $\Delta E^V/V$  の項を溶解度パラメータ  $\delta$  [(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>] として定義した<sup>[1-1]</sup>。

$$\delta = \left( \frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} \quad (1-2)$$

ここで、 $\Delta E$  [J/mol] は凝集エネルギー、 $V$  [cm<sup>3</sup>/mol] はモル体積である。溶解度パラメータの単位は (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>、(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>、(MPa)<sup>1/2</sup> で表されるが、現在では SI 組立単位である (MPa)<sup>1/2</sup> で表されることが多い。溶解度パラメータは凝集エネルギー密度であり、単位体積当たりの蒸発エネルギーを表しているため、物質の分子間力を表す尺度として用いられる。溶解度パラメータを式(1-1)に代入すると溶解熱は溶解度パラメータを用いて次の式のように表すことができる。

$$\Delta E_M = \frac{n_1 V_1 \cdot n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1-3)$$

従って、成分 1 と成分 2 の溶解度パラメータの差が小さい場合、溶解熱が小さくなるため溶解しやすいと判断することができる。

Hildebrand は溶解度パラメータをポリマーの溶解性と相関させるため、溶解度パラメータだけではなく、水素結合を説明するための他のパラメータを使用するなどの検討を行った<sup>[1-2]</sup>。また、Crowley らは溶解度パラメータに水素結合パラメータと双極子モーメントに与えられたパラメータを用いることによりポリマーの溶解性と相関させた<sup>[1-3]</sup>。しかし、溶解度パラメータ自体が物質間に働く相互作用力を表しているため、溶解度パラメータに加えて相互作用力である水素結合力や双極子間力を考慮したパラメータを用いることは溶解度パラメータの定義から欠点を抱えていると考えられる<sup>[1-4]</sup>。そこで、Blanks らは Hildebrand の溶解度パラメータを分散と極性に寄与する項に分割した<sup>[1-5]</sup>。Blanks らのように Hildebrand の溶解度パラメータを分割する試みはいくらかの研究者によって行われており、現在最も用いられている溶解度パラメータは Hildebrand の溶解度パラメータを 3 つに分解した Hansen 溶解度パラメータである<sup>[1-4]</sup>。Hansen 溶解度パラメータ  $\delta_d$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$  は Hildebrand の溶解度パラメータの凝集エネルギーの項をロンドン分散力、双極子間力、水素結合に関するエネルギーの和で与えられると仮定し、3 成分に分割した溶解度パラメータである<sup>[1-4]</sup>。

$$\Delta E = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h \quad (1-4)$$

$$\delta_d = \frac{\Delta E_d}{V}, \quad \delta_p = \frac{\Delta E_p}{V}, \quad \delta_h = \frac{\Delta E_h}{V} \quad (1-5)$$

ここで、下付き添え字  $d$ 、 $p$ 、 $h$  はそれぞれ分散力項、双極子間力項、水素結合力項を表している。Hansen 溶解度パラメータと Hildebrand の溶解度パラメータの関係は次のような式で表される。

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1-6)$$

Hansen 溶解度パラメータのそれぞれの項は Blanks と Prausnitz によって提案された方法<sup>[1-5]</sup>に従って非極性項である  $\delta_d$  を分割し、Böttcher 方程式<sup>[1-6]</sup>に従って  $\delta_p$  を分割している。現在、Hansen 溶解度パラメータは液体、気体、固体を含む 1200 種以上の有機化合物や 500 種以上のポリマーについて報告されている<sup>[1-7]</sup>。Hansen 溶解度パラメータのデータベースは Hansen、Abott および Yamamoto の 3 名によって現在も編集が続けられており、Hansen

溶解度パラメータの計算用ソフトウェア Hansen solubility parameter in practice (HSPiP)のバージョン更新などを通して公開されている。このデータベースの値は蒸発潜熱などの物性値から求めた値、双極子間力、分子構造から決定されており、基準物質が存在するわけではなく、数千種類の溶媒に対して実際の現象と矛盾がないように調整されている<sup>[1-7]</sup>。

Hansen 溶解度パラメータは式(1-7)で示される  $R_a$  [(MPa)<sup>1/2</sup>]を用いることにより定量的に溶解性を評価することができる。

$$R_a = \left\{ 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \right\}^{1/2} \quad (1-7)$$

ここで、下付き添え字 1 および 2 はそれぞれ成分 1 および成分 2 を示している。ここで、 $\delta_d$  の項にかかっている係数 4 は Hansen が双極子間力と水素結合力に対する分散力の影響を補正するために決定した係数である。この係数は 32 種類のポリマーに対する溶媒の溶解性評価のデータを用いて決定された<sup>[1-4]</sup>。この係数に対して、Hansen は Prigogine の対応状態原理による興味深い可能性を示している<sup>[1-4]</sup>。また、Prausnitz、Good、Beerbower、Gardon らによる報告では、混合熱に及ぼす影響は分散力に比べて双極子間力や水素結合力は小さく<sup>[1-4]</sup>、双極子間力や水素結合力が分散力よりも 1/8 から 1/2 程度であるというのが一般的である<sup>[1-4]</sup>。

Hansen によって報告されている Hansen 溶解度パラメータは純溶媒の値が多く、混合溶媒の Hansen 溶解度パラメータを必要とする場合、純溶媒の Hansen 溶解度パラメータと体積分率を用いて式(1-8)により計算される。

$$\delta_{mix} = \varphi_1 \cdot \delta_{i1} + \varphi_2 \cdot \delta_{i2} \quad (1-8)$$

ここで、 $\varphi$  は混合溶媒中の体積分率であり、下付き添え字 *mix*、1 および 2 は混合溶媒、成分 1 および成分 2 を表している。また、下付き添え字 *i* は *d*, *p* または *h* が入る。

## 1.2 溶解度パラメータの計算方法

### 1.2.1 物性値を用いた溶解度パラメータの計算方法

#### 1.2.1.1 Hildebrand 溶解度パラメータの計算方法

溶解度パラメータは分子間力を表す尺度として用いられており、様々な物性と相関がある。Hildebrand の溶解度パラメータは正則溶液論から導き出されており、正則溶液論では溶媒-溶質間に作用する力は分子間力のみとして扱っている<sup>[1-1]</sup>。したがって、液体の凝集



エネルギーと蒸発エンタルピーの関係から、溶解度パラメータは以下の式によって表される。

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V}} \quad (1-9)$$

ここで、 $\Delta H$  [J]は蒸発エンタルピー、 $R$  [J/K·mol]は気体定数、 $T$  [K]は温度、 $V$  [cm<sup>3</sup>/mol]はモル体積である。物質の蒸発エンタルピーおよびモル体積のデータがあれば、その物質の Hildebrand 溶解度パラメータは式(1-9)を用いて算出することができる。一般的に溶解度パラメータは 298.15K の値を用いるため、必要となる蒸発エンタルピーも 298.15K のデータである。

また、表面張力と蒸発エンタルピー変化には次の式で表されるような関係がある。

$$\gamma = \frac{K(\Delta H^V - RT)}{V^{2/3}} \quad (1-10)$$

ここで、 $\gamma$  [mN/m]は表面張力、 $K$  は定数、 $\Delta H^V$  [J]は蒸発エンタルピー、 $R$  [J/K·mol]は気体定数、 $T$  [K]は温度、 $V$  [cm<sup>3</sup>/mol]はモル体積である。式(1-9)および式(1-10)から以下の式が導かれる。

$$\delta = K' \left( \frac{\gamma}{V^{1/3}} \right)^{1/2} \quad (1-11)$$

ここで、 $K'$  [-]は定数である。Becher は OH、COOH を持つ物質以外の液体について定数を決定し、以下の式を提案している<sup>[1-8]</sup>。

$$\delta = 7.653 \left( \frac{\gamma}{V^{1/3}} \right)^{1/2} \quad (1-12)$$

物質の表面張力およびモル体積のデータがあれば、その物質の Hildebrand 溶解度パラメータは式(1-12)を用いて算出することが出来る。また、OH、COOH を持つ物質については以下の式が提案されている<sup>[1-9]</sup>。

$$\delta = 12.13 \left( \frac{\gamma}{V^{0.45}} \right)^{1/2} \quad (1-13)$$

この式の定数とモル体積の乗数は OH、COOH を持つ 50 種の化合物を持用いて決定されている。

Little らは界面活性剤の Hildebrand 溶解度パラメータと HLB 値の関係を次の式によって表している<sup>[1-10]</sup>。

$$\delta = \frac{118.8}{54 - HLB} + 6.0 \quad (1-14)$$

ここで、HLB 値 (Hydrophile-Lipophile Balance) とは界面活性剤の親水基と疎水基のバランスを表した数値である。また、 $\delta$  [(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]は Hildebrand 溶解度パラメータである。式(1-14)の定数を導出する際に Hildebrand の法則より化合物の沸点を用いて蒸発モルエネルギーを算出した非イオン界面活性剤の Hildebrand 溶解度パラメータとイオン性界面活性剤の溶媒との親和性を評価して算出した Hildebrand 溶解度パラメータを用いている。

### 1.2.1.2 Hansen 溶解度パラメータの計算方法

Hansen 溶解度パラメータの分散力項である  $\delta_d$  の物性値を用いた算出は Blank と Prausnitz によって提案されている<sup>[1-5]</sup>。Blank らは Hydrocarbons、Cycloalkanes、Aromatic hydrocarbons についてモル体積と蒸発エネルギーおよび凝集エネルギー密度に関係性があることを見出し、対臨界温度  $T_r$  を用いてモル体積から蒸発エネルギーおよび凝集エネルギー密度を算出することにより  $\delta_d$  を算出している。

Hansen は屈折率と  $\delta_d$  の関係について式(1-15)のように表している<sup>[1-4]</sup>。

$$\delta_d = \frac{n_D - 0.784}{0.0395} \quad (1-15)$$

ここで、 $n_D$  [-]は屈折率である。式(1-15)の係数は 540 データを用いて決定されている<sup>[1-4]</sup>。

分極に関する溶解度パラメータについての報告は Blanks と Prausnitz によって報告されたが<sup>[1-5]</sup>、Blanks らによって報告されたのは Hansen 溶解度パラメータの双極子間力項である  $\delta_p$  と水素結合力である  $\delta_h$  を組み合わせた値であった。物性値を用いた  $\delta_p$  の算出は Hansen と Skaarup によって Böttcher の方程式を用いた式が報告された<sup>[1-11]</sup>。

$$\delta_p^2 = \frac{12108}{V^2} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n_D^2} (n_D^2 + 2) \mu^2 \quad (1-16)$$

ここで、 $\delta_p$  [cal/cm<sup>3</sup>]は Hansen 溶解度パラメータの双極子間力項、 $V$  [cm<sup>3</sup>/mol]はモル体積、 $\epsilon$  [F/m]は誘電率、 $n_D$  [-]は屈折率、 $\mu$  [D]は双極子モーメントである。式(1-16)は多くの物性値を必要とするため、一般的には Hansen と Beerbower によって簡素化された式(1-17)が用いられている<sup>[1-12]</sup>。

$$\delta_p = \frac{37.4\mu}{V^{1/2}} \quad (1-17)$$

Hansen 溶解度パラメータの水素結合力項である  $\delta_h$  は物性からの算出について報告されていない。物質のトータル蒸発エネルギーを算出して分散エネルギーと双極子エネルギーを引くことによって求められることがある<sup>[1-4]</sup>。

## 1.2.2 グループ寄与法




### 1.2.2.1 グループ寄与法とは

物性値が必要な場合、必ずしもデータが存在するとは限らない。実験によって値を得るには時間とコストがかかるため、理論的な計算によって物性値を算出することが重要となる。一般的に、物性値を計算によって推算する方法としてグループ寄与法が用いられている。グループ寄与法は Wilson と Deal によって提案された熱力学的手法によって溶液を構成している成分の化学構造に基づいて物性値を推算するグループ溶液モデルが基礎となっている<sup>[1-13]</sup>。グループ寄与法とは、グループ（メチル基、ヒドロキシル基、アミノ基など）の数と種類によって物性値が依存するとして、物質の構造をグループに分割し、そのグループに割り当てられたパラメータを用いて物性値を算出する方法である。グループ寄与法によって物性値を推算する場合、必要となる情報は物質の構造のみであるため非常に簡便である。有機化合物の密度、粘度、表面張力、臨界定数、気液平衡など様々な物性値に対するグループ寄与法が提案されている<sup>[1-14, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18]</sup>。Hildebrand 溶解度パラメータと Hansen 溶解度パラメータについても様々なグループ寄与法が提案されている<sup>[1-19, 1-20, 1-21, 1-22]</sup>。

### 1.2.2.2 van Krevelen & Hoftyzer 法

van Krevelen と Hoftyzer は凝集エネルギーである  $\Delta E_d^v$ 、 $\Delta E_p^v$  および  $\Delta E_h^v$  が置換基の種類および数に依存していると考え、Hansen 溶解度パラメータを推算するグループ寄与法を提案した<sup>[1-21]</sup>。Krevelen & Hoftyzer 法はポリマーを含む有機化合物の Hansen 溶解度パラメータ

Table 1-1 Group parameters of van Krevelen and Hoftyzer for estimation of Hansen solubility parameter

Structural group	$F_{di}$ [(MJ/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol]	$F_{pi}$ [(MJ/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol]	$E_{hi}$ [J/mol]
-CH <sub>3</sub>	420	0	0
-CH <sub>2</sub> -	270	0	0
>CH-	80	0	0
>C<	-70	0	0
=CH <sub>2</sub>	400	0	0
=CH-	200	0	0
=C<	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o, m, p)	1270	110	0
-F	(220)	-	-
-Cl	450	550	400
-Br	(550)	-	-
-CN	430	1100	2500
-OH	210	500	20,000
-O-	100	400	3000
-COH-	470	800	4500
-CO-	290	770	2000
-COOH	530	420	10,000
-COO-	390	490	7000
HCOO-	530	-	-
-NH <sub>2</sub>	280	-	8400
-NH-	160	210	3100
>N-	20	800	5000
-NO <sub>2</sub>	500	1070	1500
-S-	440	-	-
=PO <sub>4</sub>	740	1890	13,000
Ring	190	-	-
One plane of symmetry	-	0.50 ×	-
Two planes of symmetry	-	0.25 ×	-
More planes of symmetry	-	0 ×	0 ×

を算出するために提案された。 $\delta_d$ を推算する式は式(1-18)で表される。

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (1-18)$$

ここで、 $F_{di}$  [(MJ/m<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>/mol]は分散力に起因するモル引力定数である。分散成分のエネルギーはグループパラメータの単純な加算によって計算される。また、 $\delta_p$ を推算する式は式(1-19)で表される。

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad (1-19)$$

ここで、 $F_{pi}$  [(MJ/m<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>/mol]は双極子間力に起因するモル引力定数である。極性基同士の相互作用のため、双極子間力の加算は単純加算になっていない。また、同一の極性基が対称の位置に存在する場合 (ex. ヒドロキノン)、 $\delta_p$ は Table 1-1 で示される補正が加えられる。 $\delta_h$ を推算する式は式(1-20)で表される。

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} \quad (1-20)$$

ここで、 $E_{hi}$  [J/mol]は水素結合エネルギーである。Hansen によって構造グループあたりの水素結合エネルギーがほぼ一定であることが報告されているため、水素結合エネルギーの加算は式(1-20)の形で表現している。

### 1.2.2.3 Stefanis & Panayioyou 法

Stefanis と Panayiotou による Hansen 溶解度パラメータを推算するグループ寄与法は基礎分子構造成分を描く UNIFAC と結合理論に基づくグループの二つの関数グループを用いている<sup>[1-22]</sup>。結合理論に基づくグループは ABC 構成に基づいている<sup>[1-22]</sup>。Hansen 溶解度パラメータの推算に用いる式は式(1-21)、(1-22)、(1-23)で表される。

$$\delta_d = \sum_i N_i C_i + W \sum_j M_j D_j + 17.3231 \quad (1-21)$$

$$\delta_p = \sum_i N_i C_i + W \sum_j M_j D_j + 7.3548 \quad (1-22)$$

Table 1-2 First-order group parameters of Stefanis and Panayiotou for estimation of Hansen solubility parameter )

First-order groups	$\delta_d$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_{hb}$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]
-CH <sub>3</sub>	-0.9714	-1.6448	-0.7813
-CH <sub>2</sub> -	-0.0269	-0.3045	-0.4119
-CH<	0.6450	0.6491	-0.2018
>C<	1.2686	2.0838	0.0866
CH <sub>2</sub> =CH-	-1.0585	-2.0035	-1.2985
-CH=CH-	0.0048	-0.1984	-0.0400
CH <sub>2</sub> =C<	-0.4809	-0.7794	-0.8260
-CH=C<	0.5372	-0.9024	-1.8872
>C=C<	0.3592	1.0526	-15.4659
CH <sub>2</sub> =C=CH-	-1.6518	***	-0.9980
CH≡C-	0.2320	-1.3294	1.0736
C≡C	-0.2028	-0.7598	-1.1083
ACH	0.1105	-0.5303	-0.4305
AC	0.8446	0.6187	0.0084
ACCH <sub>3</sub>	0.2174	-0.5705	-1.1473
ACCH <sub>2</sub> -	0.6933	0.6517	-0.1375
CH <sub>3</sub> CO	-0.3551	2.3192	-1.3078
CH <sub>2</sub> CO	0.6527	3.7328	-0.5344
CHO (aldehydes)	-0.4030	3.4734	0.1687
COOH	-0.2910	0.9042	3.7391
CH <sub>3</sub> COO	-0.5401	-0.3970	1.5826
CH <sub>2</sub> COO	0.2913	3.6462	1.2523
HCOO	***	1.9308	2.1202
COO	0.2039	3.4637	1.1389
OH	-0.3462	1.1404	7.1908
ACOH	0.5288	1.1010	6.9580

Table 1-2 (Continued)

First-order groups	$\delta_d$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_{hb}$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]
CH <sub>3</sub> O	-0.5828	0.1764	0.1460
CH <sub>2</sub> O	0.0310	0.8826	-0.1528
CHO (ethers)	0.8833	1.6853	0.4470
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	-0.1249	3.6422	8.3579
CH <sub>2</sub> O (cyclic)	0.2953	0.1994	-0.1610
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-0.5828	1.4084	2.5920
CHNH <sub>2</sub>	0.0112	-1.1989	0.3818
CH <sub>3</sub> NH	***	0.6777	5.6646
CH <sub>2</sub> NH	0.8116	0.9412	1.3400
CH <sub>3</sub> N	0.8769	1.2046	1.6062
CH <sub>2</sub> N	1.4681	2.8345	1.2505
ACNH <sub>2</sub>	1.6987	1.6761	4.5274
CONH <sub>2</sub>	-0.0689	6.0694	5.2280
CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.4482	5.7899	3.0020
CH <sub>2</sub> SH	1.2797	-0.8223	4.4646
CH <sub>3</sub> S	***	0.4944	-1.4861
CH <sub>2</sub> S	1.0595	0.7530	-0.2287
I	0.7797	0.6777	0.2646
Br	0.5717	0.6997	-1.0722
CH <sub>2</sub> Cl	0.2623	0.5970	-0.5364
CHCl	0.4462	2.8060	-1.4125
CCl	2.7576	2.0406	0.1101
CHCl <sub>2</sub>	1.1797	1.8361	-3.2861
CCl <sub>2</sub>	0.3653	0.1696	-1.4334

Table 1-2 (Continued)

First-order groups	$\delta_d$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_{hb}$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]
CCl <sub>3</sub>	***	1.2777	-2.6354
ACCl	0.8475	-0.0339	-0.7840
ACF	0.1170	0.1856	-0.7182
Cl-(C=C)	0.2289	2.3444	3.8893
CF <sub>3</sub>	-0.2293	-1.9735	-1.4665
CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	***	6.8944	-1.2861
CHNO <sub>2</sub>	***	8.0347	-2.3167
ACNO <sub>2</sub>	1.4195	4.4838	-0.7167
CH <sub>2</sub> CN	-0.3392	6.5341	-0.8892
CF <sub>2</sub>	-0.9729	***	***
CF	0.1707	***	***
F (except as above)	-0.7069	***	***
CH <sub>2</sub> =C=C<	-0.2804	***	-1.9167
O (except as above)	0.0472	3.3432	0.0256
Cl (except as above)	0.2256	1.8711	-0.3295
>C=N-	-0.3074	-0.0012	-5.3956
-CH=N-	0.9672	1.9728	0.7668
NH (except as above)	***	0.0103	2.2086
CN (except as above)	0.0861	6.5331	-0.6849
O=C=N-	-0.1306	1.6102	4.0461
SH (except as above)	1.0427	1.9813	4.8181
S (except as above)	1.4899	9.2072	-0.6250
SO <sub>2</sub>	1.5502	11.1758	0.1055
>C=S	0.7747	0.0683	3.4080
>C=O (except as above)	-0.4343	0.7905	1.8147
N (except as above)	1.5438	2.5780	1.1189



Table 1-3 Second-order group parameters of Stefanis and Panayiotou for estimation of Hansen solubility parameter

Second-order groups	$\delta_d$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_{hb}$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH-	0.0460	0.0019	0.3149
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-	-0.0738	1.1881	-0.2966
Ring of 5 carbons	-0.6681	-2.3430	-0.3079
Ring of 6 carbons	-0.3874	-3.6432	***
-C=C-C=C-	-0.1355	-3.5085	-1.0795
CH <sub>3</sub> -C=	-0.0785	0.3316	0.3875
-CH <sub>2</sub> -C=	-0.3236	-2.3179	-0.5836
>C{H or C}-C=	-0.2798	***	-1.1164
string in cyclic	-0.1945	***	***
CH <sub>3</sub> (CO)CH <sub>2</sub> -	-0.0451	-0.3383	-0.4083
C <sub>cyclic</sub> =O	-0.2981	0.4497	-0.4794
ACCOOH	-0.2293	-0.6349	-0.9030
>C{H or C}-COOH	***	-0.2187	1.1460
CH <sub>3</sub> (CO)OC{H or C}<	-0.5220	-0.0652	0.3085
(CO)C{H <sub>2</sub> }COO	***	-2.3792	0.8412
(CO)O(CO)	-0.2707	-1.0562	1.6335
ACHO	0.3772	-1.8110	-1.0096
>CHOH	0.1123	0.2564	-0.1928
>C<OH	-0.0680	0.1075	1.2931
-C(OH)C(OH)-	***	0.6419	0.3870
-C(OH)C(N)	-0.0809	0.5683	-0.6326
C <sub>cyclic</sub> -OH	-0.0876	-3.5220	0.5914
C-O-C=C	0.2063	0.6080	1.1344
AC-O-C	0.2568	0.8153	0.6092
>N{H or C}(in cyclic)	0.2218	-2.2018	-0.0452
-S-(in cyclic)	0.4892	0.3040	0.2297
ACBr	0.1234	-0.4495	0.3397
(C=C)-Br	-0.4059	-0.0024	-1.1304
Ring of 3 carbons	0.0200	1.8288	-0.8073
ACCOO	-0.1847	0.4059	-0.1921
AC(ACH <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> AC(ACH <sub>n</sub> ) <sub>2</sub>	-0.3751	-1.2980	0.6844
O <sub>cyclic</sub> -C <sub>cyclic</sub> =O	0.2468	2.7501	0.1220
AC-O-AC	-0.5646	-3.4329	2.0830
C <sub>cyclic</sub> H <sub>m</sub> =N <sub>cyclic</sub> -C <sub>cyclic</sub> H <sub>n</sub> =C <sub>cyclic</sub> H <sub>p</sub>	0.7002	0.0691	-2.7661
N <sub>cyclic</sub> H <sub>m</sub> -C <sub>cyclic</sub> =O	0.2956	2.8958	1.3125
-O-CH <sub>m</sub> -O-CH <sub>n</sub> -	0.0839	0.3451	0.3767
C(=O)-C-C(=O)	-0.4865	-0.4888	1.2482

Table 1-4 First-order group parameters of Stefanis and Panayiotou for estimation of Hansen solubility parameter at low  $\delta_p$  and low  $\delta_{hb}$

First-order groups	Low $\delta_p$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	Low $\delta_{hb}$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	First-order groups	Low $\delta_p$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	Low $\delta_{hb}$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]
-CH <sub>3</sub>	-0.72412	0.29901	CHO	***	-0.40667
-CH <sub>2</sub> -	-0.14030	-0.11610	CH <sub>2</sub> O (cyclic)	-0.33305	***
-CH<	0.58978	0.1386	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	***	***
CH <sub>2</sub> =CH-	-0.29774	1.35521	CH <sub>2</sub> NH	0.83214	***
-CH=CH-	-0.22864	0.48189	CHNH	1.25999	***
CH <sub>2</sub> =C<	0.64816	0.11148	CH <sub>3</sub> N	***	-0.17004
-CH=C<	1.22566	-0.03066	CH <sub>2</sub> N	0.65229	-1.03686
>C=C<	****	-0.12117	CH <sub>2</sub> S	***	0.14606
CH <sub>2</sub> =C=CH-	-0.32258	***	CH <sub>2</sub> Cl	***	0.48952
CH≡C-	-0.74895	0.43846	CHCl	***	0.12996
C≡C	***	-0.35107	CHCl <sub>2</sub>	***	0.52541
ACH	0	0.13532	ACCl	-0.110778	0.44238
AC	0.16369	-0.17405	CCl <sub>2</sub> F	***	***
ACCH <sub>3</sub>	-0.47724	-0.28733	ACF	***	-0.37183
ACCH <sub>2</sub> -	-0.33086	-0.88084	Cl-(C=C)	***	0.66062
ACCH<	0.86718	-1.44666	CF <sub>3</sub>	***	-0.08871
CH <sub>3</sub> CO	1.71923	***	CH <sub>2</sub> =C=C<	1.20154	***
CH <sub>2</sub> CO	2.16274	***	O (except as above)	-0.48942	***
COO	1.60913	0.37204	Cl (except as above)	***	1.12515
OH	1.84013	***	S (except as above)	0.11058	***
CH <sub>3</sub> O	-0.40320	***	>C=O (except as above)	***	-0.05529
CH <sub>2</sub> O	***	***			

ここで、 $C_i$  [-]は各溶解度パラメータにおける一次グループの定数であり、 $N_i$  [-]はその一次グループが化合物中に何個含まれているかを示している。 $D_j$  [-]も同様に二次グループの定数であり、 $M_j$  [-]が化合物中の個数である。一次グループと二次グループのパラメータを Table 1-2 および Table 1-3 に示す。パラメータは Levenberg-Marquardt 法を用いて最小二乗法によりデータに最も適した値となるように決定した。式(1-22)および(1-23)は算出された  $\delta_p$  と  $\delta_h$  が 3(MPa)<sup>1/2</sup> よりも高い場合のみ適応可能である。式(1-22)および(1-23)で算出された  $\delta_p$  と  $\delta_h$  が 3(MPa)<sup>1/2</sup> よりも低い場合、以下の式を用いて算出する。

$$\delta_p = \sum_i N_i C_i + W \sum_j M_j D_j + 2.7467 \quad (1-24)$$

$$\delta_{hb} = \sum_i N_i C_i + W \sum_j M_j D_j + 1.3720 \quad (1-25)$$

$\delta_p$  と  $\delta_h$  が  $3(\text{MPa})^{1/2}$  よりも低い場合のグループパラメータは Table 1-4 に示す。

### 1.2.3 Hansen solubility sphere 法

一般的に、化学構造が分かっている物質の Hansen 溶解度パラメータは分子グループ寄与法で算出されている<sup>[1-15]</sup>。しかし、 $\text{C}_{60}$  フラーレンや  $\text{TiO}_2$  のようにグループ寄与法で算出できない物質の場合は、これらの物質の溶媒への溶解度や分散性を測定することによって Hansen solubility sphere を作成し、Hansen 溶解度パラメータを算出することができる<sup>[1-23, 1-24]</sup>。溶解性の評価は  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$  の 3 次元グラフで表すことにより視覚化することができる。ここで、目的物質に対して良溶媒と貧溶媒の溶解度パラメータを 3 次元図にプロットすると、良溶媒は似たところに集まってくる。この集まっている溶媒は Hansen の Solubility sphere と呼ばれる球を構成することが知られている。Solubility sphere は、目的物質に対して良溶媒は球の内側、貧溶媒は球の外側に存在するような球となる。この球の中心を、目的物質の溶解度パラメータと定めることができる<sup>[1-23, 1-24, 1-25]</sup>。球の半径は相互作用半

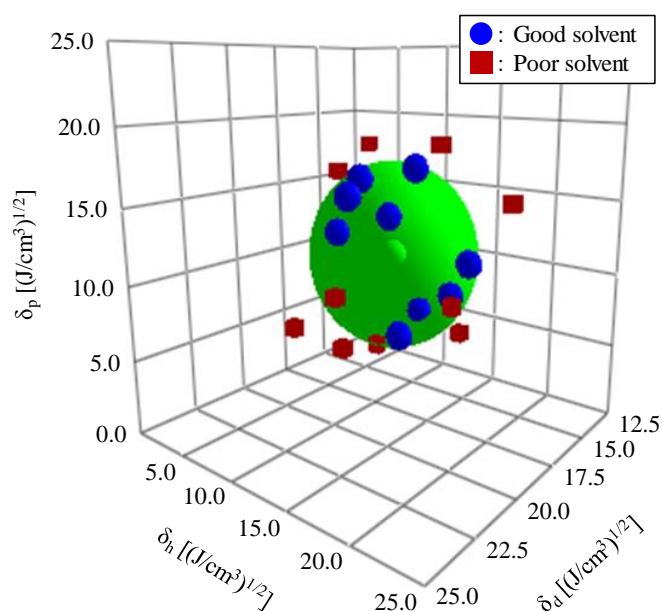


Figure 1-1 Sample of Hansen solubility

径  $R_0$  [(MPa)<sup>1/2</sup>]と呼ばれる。Hansen Solubility Sphere の考え方は溶解度パラメータの差が小さいほど溶解するという理論に基づいている。Hansen solubility sphere 法で作成した Hansen sphere の例を Figure 1-1 に示す。 $RED$  (Relative Energy Difference) [-]は  $R_0$  と式(1-17)で算出される  $R_a$  [(MPa)<sup>1/2</sup>]で表される。 $RED \leq 1$  であれば良溶媒、 $RED > 1$  であれば貧溶媒となり、溶解性の指標として用いることができる。

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (1-26)$$

Hansen solubility sphere 法は目的物質に対して溶媒が良溶媒か貧溶媒かを判断する必要があるため、実験を伴う Hansen 溶解度パラメータの算出方法である。Hansen solubility sphere を作成する際に必要となる溶解性評価は、溶解度<sup>[1-23]</sup>、粒子の平均粒径<sup>[1-24]</sup>、凝集点<sup>[1-26]</sup>などの測定によって良溶媒と貧溶媒を判断している。

### 1.3 Hansen 溶解度パラメータの温度依存と圧力依存

Hansen 溶解度パラメータは物性値であるため、温度依存や圧力依存が存在する。一般的に報告されている Hansen 溶解度パラメータは 298.15K、101.3kPa における値である。Hansen 溶解度パラメータの温度依存と圧力依存は Williams らによって報告されている<sup>[1-27]</sup>。Williams らは  $\delta_d$  の温度、圧力依存を Hildebrand が報告している凝集エネルギーの温度依存から算出している<sup>[1-1]</sup>。凝集エネルギーの温度依存・圧力依存は式(1-27)で表される。

$$E = -\frac{k}{V^n} \quad (1-27)$$

ここで、 $E$  [J]は凝集エネルギー、 $k$  は溶媒の性質に関する係数、 $V$  [cm<sup>3</sup>/mol]はモル体積、 $n$  は会合しない通常液体であれば 1.5 である。Hansen 溶解度パラメータの分散力項である  $\delta_d$  を式(1-27)に代入すると、式(1-28)が得られる。

$$\delta_d = -\frac{k^{1/2}}{V^{(n+1)/2}} \quad (1-28)$$

式(1-28)を微分すると式(1-29)が得られる。

$$\frac{\delta_{dref}}{\delta_d} = \left( \frac{V_{ref}}{V} \right)^{-1.25} \quad (1-29)$$

ここで、 $\delta_{dref}$  [(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]はある温度、圧力における溶解度パラメータの分散力項、 $\delta_d$  [(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]は 298.15 K、101.3kPa における溶解度パラメータの分散力項、 $V_{ref}$  [cm<sup>3</sup>/mol]はある温度・圧力におけるモル体積、 $V$  [cm<sup>3</sup>/mol]は 298.15 K、101.3kPa におけるモル体積である。式(1-29)により、目的とする温度、圧力におけるモル体積のデータが存在すれば、目的とする温度、圧力における Hansen 溶解度パラメータの分散力項を得ることができる。

$\delta_p$  の温度、圧力依存は Hansen と Beerbower によって報告されている式(1-17)から Williams らが導いた<sup>[1-27]</sup>。式(1-17)を温度または圧力で微分すると式(1-30)が得られ、 $\delta_p$  の温度・圧力依存は式(1-31)で表すことができる。

$$\left(\frac{\partial \delta_p}{\partial V}\right)_{T,P} = -\frac{1}{2}V^{-3/2}(37.4\mu) \quad (1-30)$$

$$\frac{\delta_{pref}}{\delta_p} = \left(\frac{V_{ref}}{V}\right)^{-0.5} \quad (1-31)$$

ここで、 $\delta_{pref}$  [(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]はある温度・圧力における溶解度パラメータの双極子間力項、 $\delta_p$  [(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]は 298.15 K、101.3kPa における溶解度パラメータの双極子間力項、 $V_{ref}$  [cm<sup>3</sup>/mol]はある温度・圧力におけるモル体積、 $V$  [cm<sup>3</sup>/mol]は 298.15 K、101.3kPa におけるモル体積である。式(1-31)により、目的とする温度、圧力におけるモル体積のデータが存在すれば、目的とする温度、圧力における Hansen 溶解度パラメータの双極子間力項を得ることができる。

$\delta_h$  の温度、圧力依存は凝集エネルギーとモル体積で表される式(1-32)を温度または圧力で微分し整理して算出された。 $\delta_h$  の温度、圧力依存は式(1-33)で表すことができる。

$$\delta_h^2 = \frac{E_h}{V} \quad (1-32)$$

$$\frac{\delta_{href}}{\delta_h} = \exp\left[-1.32 \times 10^{-3}(T_{ref} - T) - \ln\left(\frac{V_{ref}}{V}\right)^{0.5}\right] \quad (1-33)$$

ここで、 $\delta_{href}$  [(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]はある温度・圧力における溶解度パラメータの水素結合力項、 $\delta_h$  [(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]は 298.15 K、101.3kPa における溶解度パラメータの水素結合力項、 $T_{ref}$  [cm<sup>3</sup>/mol]はある温度、 $T$  [cm<sup>3</sup>/mol]は 298.15 K、 $V_{ref}$  [cm<sup>3</sup>/mol]はある温度・圧力におけるモル体積、 $V$  [cm<sup>3</sup>/mol]は 298.15 K、101.3kPa におけるモル体積である。式(1-33)により、目的とする温度・圧力におけるモル体積のデータが存在すれば、目的とする温度・圧力における Hansen 溶解度パラメータの水素結合力項を得ることができる。

## 1.4 Hansen 溶解度パラメータの応用

### 1.4.1 様々な物質の Hansen 溶解度パラメータ

Hansen によって報告されている Hansen 溶解度パラメータは有機化合物 1200 種以上、ポリマー 500 種以上である<sup>[1-7]</sup>。また、多くの研究者によってさまざまな物質の Hansen 溶解度パラメータが論文や特許によって報告されている。Hansen 溶解度パラメータに関する報告について、いくつか紹介する。

近年、電子材料として注目されているフラーレン<sup>[1-23]</sup> やカーボンナノチューブ<sup>[1-28]</sup>などは溶媒に対する溶解性、分散性などを評価するために Hansen 溶解度パラメータが算出されている。また、縮合環構造を持つ有機化合物の複雑混合物であるアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータについての報告がある<sup>[1-25]</sup>。アスファルテンは原油に含まれる物質であり、凝集性を評価するために Hansen 溶解度パラメータが算出されている。

Hansen 溶解度パラメータは分散力、双極子間力、水素結合力の三つに分割しているため、イオン間相互作用のあるイオン性の物質や金属結合を持つ金属についての研究は進んでいない。界面活性剤は油相と水相に対する親和性のキャラクター化などに応用が期待されているが、非イオン界面活性剤の Hansen 溶解度パラメータが報告されているのみである<sup>[1-29]</sup>。イオンについては、イオン液体の Hildebrand の溶解度パラメータ<sup>[1-30, 1-31, 1-32]</sup>が報告されているが、3 成分に分割した Hansen 溶解度パラメータは報告されていない。金属は金属酸化物である  $\text{TiO}_2$ <sup>[1-24]</sup> や  $\text{ZrO}_2$ <sup>[1-33]</sup> の Hansen 溶解度パラメータが報告されている。

### 1.4.2 様々な Hansen 溶解度パラメータの算出方法

Hansen 溶解度パラメータは物性値やグループ寄与法、Hansen solubility sphere 法を用いることによって算出できる。グループ寄与法で算出できない物質は一般的に Hansen solubility sphere 法を用いて Hansen 溶解度パラメータが算出されているが、ほとんどの溶媒に溶解しないポリマーや、逆にほとんどの溶媒に溶解してしまう界面活性剤などは溶解性評価によって良溶媒と貧溶媒に分けることが難しいため、Hansen solubility sphere 法では算出が困難である。ポリマーや界面活性剤は Hansen 溶解度パラメータを用いた応用が期待されるため<sup>[1-4]</sup>、Hansen solubility sphere 法以外の算出方法についても検討されている。非

イオン界面活性剤やいくつかのポリマーの Hansen 溶解度パラメータを算出する方法として、逆相ガスクロマトグラフを用いた方法が提案されている<sup>[1-29, 1-34, 1-35, 1-36]</sup>。界面活性剤やポリマーをパッキングしたカラムを用いていくつかの物質の保持時間を測定し、保持時間が長い溶媒はパッキングされた物質との親和性が高いとして Hansen 溶解度パラメータを算出している。しかし、報告されている計算方法は親和性が高かった溶媒の平均として物質の Hansen 溶解度パラメータを算出しているため、実験に使用する溶媒の種類と数が算出結果に大きく影響するという問題点がある。また、ガスクロマトグラフを用いている関係上、算出される Hansen 溶解度パラメータは 298K ではなく高温である。界面活性剤やポリマーの Hansen 溶解度パラメータを算出する他の算出方法が期待されている。

気体の Hansen 溶解度パラメータは二酸化炭素の超臨界流体を用いた抽出<sup>[1-37]</sup>などについて研究されており、膜分離<sup>[1-38]</sup>、気泡の拡散<sup>[1-39]</sup>や吸着<sup>[1-40]</sup>などに対する応用が期待されている。現在気体の Hansen 溶解度パラメータは、炭化水素、フロン、二酸化炭素など数十種類が報告されている。しかし、気体の Hansen 溶解度パラメータを算出する方法は報告されていない。また、無機ガスの Hansen 溶解度パラメータはグループ寄与法で算出することは困難であるため、気体の Hansen 溶解度パラメータの算出方法の提案が気体されている。

### 1.4.3 Hansen 溶解度パラメータの用途

Hansen 溶解度パラメータの差である  $R_d$  が小さい物質同士であるほど良溶媒という評価をすることができるため、 $R_d$  を用いて様々な評価が行われている。Yamamoto らはビール工場から廃棄されるホップ苞部分からのポリフェノール類を抽出する際に Hansen 溶解度パラメータを用いている<sup>[1-41]</sup>。抽出対象であるポリフェノール類の Hansen 溶解度パラメータに近い溶媒を用いることにより高い抽出量を得ることができると報告している。さらに、Yamamoto らは抽出溶媒として混合溶媒を用いる際には Hansen 溶解度パラメータを用いることにより最適混合比を算出できると述べている。また、Srinivas らは Ethanol と Water を用いた亜臨界抽出にも Hansen 溶解度パラメータを用いて評価できることを報告しており<sup>[1-37]</sup>、様々な温度や圧力条件における抽出分離に Hansen 溶解度パラメータが用いることができると考えられるため、抽出溶媒の種類が限定される食品業界への適応が期待される。

Shen らは Hansen 溶解度パラメータを用いることにより Acetone + Water 混合溶媒中のグ

ラフェンの良分散を得ることができることを報告している<sup>[1-43]</sup>。Wienekeらは Hansen 溶解度パラメータを用いて、TiO<sub>2</sub>の溶媒中の分散性を評価している<sup>[1-24]</sup>。TiO<sub>2</sub>の Hansen 溶解度パラメータを用いることにより、TiO<sub>2</sub>を良く分散させるための純溶媒の選択や混合溶媒の調製が可能であったと報告している。また、Wangらは ZrO<sub>2</sub>の分散挙動を Hansen 溶解度パラメータにより解析している<sup>[1-33]</sup>。Hansen 溶解度パラメータは溶媒に対する溶解性だけでなく、有機溶媒中の分散も評価することができ、さらに有機物質だけでなく金属酸化物の分散も評価できることが示唆される。

Evansらは Vinylidene fluoride + Hexafluoropropylene - Tetrafluoroethylene 三元共重合体の手袋の溶媒に対する溶解度と透過挙動について検討している。溶解度パラメータから算出した  $\chi$  パラメータが溶解度や定常状態における透過速度と比例関係にあることを報告している<sup>[1-42]</sup>。また、膜分離では混合気体の分離<sup>[1-38]</sup>や混合液体の分離<sup>[1-44]</sup>における透過性と溶解度パラメータに関係があるという報告がある。Ormeらは Polyphosphazene 膜でガスを分離する際の Methane、Hydrogen sulfide および Carbon dioxide の透過性がポリマーの Hansen 溶解度パラメータの  $\delta_p$  と相関があることを報告している<sup>[1-38]</sup>。また、Liuらは水溶液から Ethylbenzene および Nitrobenzene を抽出する際に Hansen 溶解度パラメータを用いて中空繊維支持液膜の抽出剤に用いる溶媒を選択している。抽出したい溶媒に対して Hansen 溶解度パラメータの差が小さい抽出剤を選択することで高い抽出性能を示したと報告している<sup>[1-44]</sup>。

Liuらはゴムの膨潤と Hansen 溶解度パラメータの関係について報告している<sup>[1-45]</sup>。Hansen 溶解度パラメータの差が小さい溶媒中においてニトリルゴムが膨潤しやすいことを見出している。ゴムの膨潤挙動が Hansen 溶解度パラメータを用いて評価できることは、バイオエタノールに侵されにくい自動車部品の選択に用いるなどの応用が期待される。

以上で述べたように、Hansen 溶解度パラメータは相互作用力であるロンドン分散力、双極子間力、水素結合力を定量的に扱うことができるため、有機溶媒やポリマーだけでなく様々な物質について研究が進められており、溶解性、分散性、膨潤など様々な応用例が報告されている。近年では Hansen 溶解度パラメータに関する特許の取得件数も増加しており、Hansen 溶解度パラメータの技術の実用化が進んでいる。また、Hansen 溶解度パラメータは物性値であるため、温度依存や圧力依存が存在するが、Hansen 溶解度パラメータの温度依存や圧力依存についての研究報告例は少ない。溶解性評価や分散性、膨潤などは温度の影響が大きいため、Hansen 溶解度パラメータの応用は温度や圧力など多様な条件での評価な



どに用いるための研究が進められていくと考えられる。

## 参考文献

- [1-1] Hildebrand, J. H.; Scott, R. L. *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd ed., Dover Publications Inc.: **1950**.
- [1-2] Hildebrand, J. H.; Scott, R. *Regular Solutions*, Prentice-Hall Inc., **1962**.
- [1-3] Crowley, J. D.; Teague, G. S. Jr.; Lowe, J. W. Jr. *J. paint technol.* **1966**, 38, 269-280.
- [1-4] Hansen, C. M. *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient and Their Importance in Surface Coating Formulation*. (1967).
- [1-5] Blanks, R. F.; Prausnitz, J. M. *Ind. and Eng. Chem. Fundamen.* **1964**, 3, 1-8.
- [1-6] Bottcher, C. J. F. *Theory of Electric Polarization* **1952**.
- [1-7] Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press: Boca Raton, FL, **1999**; ISBN: 0-8493-1525-5.
- [1-8] Becher, P. J. *Colloid Interface Sci.* **1972**, 38, 291-293.
- [1-9] Sheldon, T. J.; Adjiman, C.S.; Cordiner, J. L. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, 231, 27-37.
- [1-10] Little, R. C. *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, 65, 587-588.
- [1-11] Hansen, C. M.; Skaarup, K. *J. paint technol.* **1967**, 39, 511-514.
- [1-12] Hansen, C.; Beerbower, A. *Solubility parameters. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, **1971**.
- [1-13] Wilson, G. M.; Deal, C. H. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* **1962**, 1, 20-23.
- [1-14] Elbro, H. S.; Fredenslund A.; Rasmussen, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 2576-2582.
- [1-15] Yang, C.; Lai, H.; Liu, Z.; Ma, P. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 1345-1351.
- [1-16] Darwish, E.; Al-Sahhaf, T. A. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, 105, 229-239.
- [1-17] Yan, X.; Dong, Q.; Hong, X. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 374-380.
- [1-18] Tochigi, K.; Yoshida, K.; Kurihara, K.; Ochi, K.; Murata, J.; Yasumoto, M.; Sako, T. *Fluid Phase Equilib.* **2001**, 183/184, 173-182.
- [1-19] Fedors, R. F. *Polym. Eng.Sci.* **1974**, 14, 147-154.
- [1-20] Hoy, K. L. *Tables of Solubility Parameters* **1985**.
- [1-21] van Krevelen, D. W.; Hoftyzer, P. J. *Properties of Polymers 2nd Edition*, **1976**.
- [1-22] Stefanis, E.; Panayiotou, C. *Int. J. Thermophys.* **2008**, 29, 568-585.
- [1-23] Hansen, C. M.; Smith A. L. *Carbon* **2004**, 42, 1591-1597.

- [1-24] Wieneke, J. U.; Kommoß, B.; Gaer, O.; Prykhodko, I.; Ulbricht, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 327-334.
- [1-25] Acevedo, S.; Castro, A.; Vasquez, E.; Marcao, F.; Ranaudo, M. A. *Energy Fuels* **2010**, 24, 5921-5933.
- [1-26] Laux, H.; Rahimian; I.; Butz, T. *Fuel Processing Technology* **2000**, 67, 79-89.
- [1-27] Williams, L. L.; Rubin, J. B.; Edwards, H. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 4967-4972.
- [1-28] Ham, H. T.; Choi, Y. S.; Chung, I. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 286, 216-223.
- [1-29] Choi, P.; Kavassalis, T.; Rudin, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 180, 1-8.
- [1-30] Yoo, B.; Afzal, W.; Prausnitz, J. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 9913-9917.
- [1-31] Sistla, Y. S.; Jain, L.; Khanna, A. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, 97, 51-64.
- [1-32] Batista, M. L. S.; Neves, C. M. S. S.; Carvalho, P. J.; Gani, R.; Coutinho, J. A. P. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 12879-12888.
- [1-33] Wang, S.; Liu, J.; Pai, C.; Chen, C.; Chung, P.; Chiang, A. S.; Chang S. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 407, 140-147.
- [1-34] Adamska, K.; Bellinghausen, R.; Voelkel, A. *J. Chromatogr. A.* **2008**, 1195, 146-149.
- [1-35] Reddy, A. S.; Ramanaiyah, S.; Reddy, K. S. *Int. J. Polym. Anal. Caract.* **2013**, 18, 172-180.
- [1-36] Zhao, S.; Zhang, W.; Zhang, F.; Li, B. *Polym. Bulletin* **2008**, 61, 189-196.
- [1-37] Srinivas, K.; King, J. W.; Monrad, J. K.; Howard, L. R.; Hansen, C.M. *Food Eng. Phys. Prop.* **2009**, 74, E342-E354.
- [1-38] Orme, C. J.; Stewart, F. F. *J. Membr. Sci.* **2005**, 253, 243-249.
- [1-39] Wood, J. R.; Bader, M. G. *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, 844-850.
- [1-40] Matsui, T.; Nagashima, K.; Fukamachi, M.; Shimoda, M.; Osajima, Y. *J. Agric. Food Chem.* **1992**, 40, 1902-1905.
- [1-41] Yamamoto, H.; Kumamura, D.; Nagano, C.; Takeuchi, F.; Fujii, M.; Tagashira M.; Ohtake, Y. *Kagakukougakuronbunshyuu* **2008**, 34, 331-338.
- [1-42] Evans, K. M.; Hardy, J. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 2688-2698.
- [1-43] Yi, M.; Shen, Z.; Zhang, X.; Ma, S. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, 46, 1-9
- [1-44] Liu, Y.; Shi, B. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, 65, 233-242.
- [1-45] Liu, G.; Hoch, M.; Wrana, C.; Kulbaba, K.; Qiu, G. *Polym. Testing* **2013**, 32, 1128-1134.

## 第2章

# アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータ

### 2.1 緒言

アスファルテンは重質油に含まれるトルエンに可溶でヘプタンに不溶な成分であり、縮合環構造を有する重質分子の混合物である。アスファルテンに含まれる元素としては炭素・水素・窒素・酸素・硫黄などを含んでおり、ニッケルやバナジウムなどの金属も微量ながら含まれている。アスファルテンは油中では多環芳香族クラスター間に働く  $\pi$ - $\pi$  相互作用などによって凝集してコロイド状の凝集体として存在しており、コークの前駆体となることが知られている<sup>[2-1]</sup>。油中でのアスファルテンの凝集体の大きさや安定性が重質油の物性や反応性に影響するため、重質油の効率的な処理や高効率変換、重質油分解プロセスの反応条件の緩和・省エネルギー化のためにはアスファルテンの凝集を緩和させることが重要である。しかし、アスファルテンの凝集挙動はアスファルテンの種類、溶媒雰囲気下、アスファルテン濃度、温度や圧力によって大きく左右される<sup>[2-2]</sup>。しかし、様々な条件下におけるアスファルテンの凝集挙動を定量的・定式的に予測できるモデルはないのが現状である。従って、アスファルテンの凝集緩和挙動を定量化・定式化することにより、重質油の精製技術開発に活用できる実用的なアスファルテン凝集モデルを作成することが必要である。

アスファルテンの凝集・緩和挙動を定量化するためには、アスファルテンや溶媒分子間に働く種々の相互作用を解明する必要がある。Hansen によって提案された Hansen 溶解度パラメータは分子間に働くロンドン分散力、双極子間力、水素結合力に関する相互作用を定量的に扱うことができる<sup>[2-3]</sup>。溶解度パラメータは凝集エネルギー密度を表す物性値であり、近年、アスファルテンの凝集挙動を定量的に表現するために注目されている<sup>[2-4, 2-5, 2-6]</sup>。Acevedo らはハマカ産のアスファルテンを p-nitrophenol (PNP) 法を用いて A1 および A2 としてトルエン可溶分と不溶分に分離し、Hansen 溶解度パラメータを算出している<sup>[2-4]</sup>。彼らはビチュメンから異なる方法で抽出したアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータが異なることを見出している。Redelius らはベネズエラ産のビチュメンおよびビチュメンか

ら分離したアスファルテンとマルテンなどの Hansen 溶解度パラメータを算出している<sup>[2-5]</sup>。これらの文献では、アスファルテンの溶解性評価を行い、Hansen solubility sphere を作成することによりアスファルテンの溶解度パラメータを算出している。Hansen solubility sphere を作成するためには、目的物質といくつかの溶媒との溶解度・分散性などの情報が必要である。Laux ら<sup>[2-6]</sup>は凝集点の測定、Redelius<sup>[2-5]</sup>は目視および顕微鏡、Acevedo ら<sup>[2-4]</sup>は高分解能の顕微鏡画像からアスファルテンの粒度分布を算出することにより、アスファルテンと各溶媒の溶解性を評価している。

本研究では、アスファルテンの溶解性評価に動的散乱法(Dynamic light scattering : DLS)を採用した。DLS 測定は溶液中の固体の粒度分布を測定して平均粒径を算出することができる。TiO<sub>2</sub> の Hansen 溶解度パラメータを算出する際に Hansen solubility sphere 法の溶解性評価方法として DLS が用いられている<sup>[2-7]</sup>。アスファルテンの DLS 測定は Yudin ら<sup>[2-8]</sup>や Mansur ら<sup>[2-9]</sup>によって報告されている。Yudin らは Toluene + Heptane 中のアスファルテンの時間経過ごとの粒径を測定している。Mansur らは DLS 測定におけるアスファルテン濃度、溶媒の熱力学特性、アスファルテン分散剤の添加、分散温度、モデル溶媒へのアスファルテン曝露時間などについて検討している。

前述のように、ビチュメンから異なる処理をして抽出されたアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータの報告はされている。しかし、異なる産地から産出されたビチュメンから同じ処理をして抽出したアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを算出した報告はない。Waldo らはカリフォルニア・テキサス・カナダ・クウェート・フランスと異なる産地の元素分析の結果、硫黄や酸素の含有率が大きく異なっていることを報告している<sup>[2-10]</sup>。Klein らはヘテロ原子の含有量や芳香族性が産地によって大きく異なり、現状では適切なアスファルテン沈降抑制剤を石油種ごとにラボ試験で事前評価して使用していると述べている<sup>[2-11]</sup>。また、前述のように、アスファルテンの凝集は環数、置換脂肪族側鎖、置換極性官能基の量と性質で決まるため、当然、原産地の違いによってアスファルテンの凝集挙動は異なる。それならば、アスファルテンと溶媒の間に働く相互作用力の大きさも異なると予想される。従って、異なる原産地のビチュメンから抽出したアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータは違う値となる可能性が高い。異なるアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを算出し、含有量などアスファルテンの性質との関係を解明すれば、アスファルテンの凝集挙動の解明に役立てることが出来る。

本研究では、カナダ・アサバスカ産のオイルサンドビチュメンおよび中東産の脱瀝残渣

(VR) から抽出したアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを算出した。Hansen 溶解度パラメータを用いた様々な溶媒に対するアスファルテンの溶解・凝集挙動と Hansen 溶解度パラメータとの関係やアスファルテン種の違いが Hansen 溶解度パラメータに及ぼす影響について議論する。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試料

本研究で用いたアスファルテンはカナダ・アサバスカ産のオイルサンドビチューメンおよび中東産の減圧残渣 (VR) から抽出した。アスファルテンの抽出方法は以下のとおりである。

2.8mm 以下のアスファルトと 20 倍量のヘプタンを抽出層に仕込み、窒素雰囲気下で初圧 0.3MPa で昇温を開始した。約 40 分後 373K に達したところで内圧を 1MPa に昇圧し、1 時間保持した。約 303K に冷却後、PTFE 製 0.8 $\mu$ m のフィルターでろ過した。回収濾残と最初に仕込んだ量と同量のヘプタンを抽出層に仕込み、抽出操作をもう一度繰り返した。

以下の記述では、カナダ・アサバスカ産のオイルサンドビチューメンから抽出したアスファルテンを CaAs、中東産の VR から抽出したアスファルテンを ArAs1 と表記する。CaAs および ArAs1 の元素分析結果、H/C および平均分子量を Table 2-1 に示す。アスファルテンの成分の分析および平均分子量の測定は報告されている方法で行った<sup>[2-12, 2-13]</sup>。それぞれのアスファルテンの C、H、N の含有率は CHNS 分析装置 (Thermoquest Co. Ltd., EA-1110CHNS-O) を用いて決定した。全硫黄については燃焼-イオンクロマトグラフ法、

Table 2-1 Chemical properties of asphaltenes used in this work

Asphaltene	Elemental analysis [wt%]								H/C [-]	AMW [g/mol]
	C	H	N	S	O	Ni	V	Others		
CaAs	81.3	7.2	1.3	8.1	1.5	0.037	0.100	0.46	1.05	775
ArAs1	82.5	7.0	1.0	8.0	1.0	0.021	0.064	0.42	1.01	738

CaAs : Asphaltene extracted from oil sand bitumen produced from Canada

ArAs1 : Asphaltene extracted from vacuum bitumen produced from Middle East

酸素については JIS M8813 を適用した。Ni、V 含有量は誘導結合プラズマ発光分光分析法で分析された結果を用いた。各アスファルテンの平均分子量は、日本分光の Gulliver シリーズおよびマイクロ RI 検出器 (Shodex, RI-104) を用いたゲル浸透クロマトグラフ分析(GPC)により決定した。カラムは Shodex 製 KF-403HQ (内径 4.6 mm、排除限界 70,000 amu) を用いた。溶離液は THF、カラム温度は 40℃とした。GPC 測定の保持時間を、各種 polystyrene、decacyclene (分子量 451)、2, 9, 16, 23-tetra-t-butyl-29H, 31H-phthalocyanine (分子量 739) を用いて分子量に換算し、数平均分子量を決定する方法を適用した。

## 2.2.2 実験手順

本研究では、Hansen solubility sphere を作成することによりアスファルテン (CaAs および ArAs1) の Hansen 溶解度パラメータを算出した。算出に使用したプログラムは Hansen solubility parameters in practice (HSPiP)である。Hansen solubility sphere を作成するためには、溶解度・分散性などの溶解性評価により目的物質に対して数十種類の溶媒を良溶媒と貧溶媒に分ける必要がある。本研究では、アスファルテンの溶解性評価に動的散乱法(DLS)を採用した。粒度分布を測定する前に溶媒に添加したアスファルテン溶液は卓上型超音波洗浄器 (Branson Ultrasonics, Emerson Japan, Ltd., B3510J-DTH)を用いて 10 分間超音波処理し、24 時間静置した後、さらに 5 分間超音波処理した。超音波処理を行った後 3 分後にアスファルテンの粒径は濃厚系粒径アナライザー (大塚電子(株), FPAR-1000) を用いて 298K、大気圧下で測定した。粒径の測定時間は 180 秒とし、積算回数はサンプルによって異なるが 80 回程度である。CaAs についてはいくつかの濃度において粒度分布を測定し、平均粒径を算出した。また、混合溶媒中の CaAs の粒度分布も測定した。Hansen solubility sphere の作成精度を向上させるため、分散媒として用いた溶媒は Hansen solubility sphere の表面を出来るだけ囲うように選択した。

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 溶媒中のアスファルテンの平均粒径の測定

アスファルテン濃度 1g/L における CaAs の粒度分布測定を 36 種の溶媒中で行ったところ、

Toluene を含む 15 種については 1nm 以上の粒子を検出できなかった。その他の 21 種については CaAs の粒径を測定できた。Mansur らの報告では Toluene 中のアスファルテンの粒径は 0.01, 0.017, 0.02 および 0.025w/v%において 12, 14, 14 および 22nm であった。Mansur らの報告と同等の濃度である 0.017g/L において Toluene 中の CaAs の粒度分布測定を行ったが、測定不可能であった。本研究で用いた DLS 装置は FPAR-1000 (高感度仕様) であり、粒径が 1-5000nm の範囲であれば測定可能である。測定できなかった溶媒中では CaAs の粒径は測定限界値以下 (<1nm) であったと考えられる。また、原料の違いや精製方法もアスファルテンの粒子径に大きく影響を与えているため、これまで報告されている結果と異なつたと考えられる。

Hansen solubility sphere を作成するための溶解性評価について、粒径測定が不可能な溶媒は溶解したとして良溶媒である Score = 1、粒径測定が可能であった溶媒は凝集したとして貧溶媒である Score = 0 とした。

Table 2-2 Solubility score of CaAs in some organic solvents and Hansen solubility parameters of used organic solvents.

Solvents	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_t$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	Score [-]		
					0.05 g/L	1 g/L	5 g/L
Bromobenzene	19.2	5.5	4.1	20.4	-	-	1
Tetrachloroethane	18.8	5.1	5.3	20.2	-	1	-
Dichlorobenzene	19.2	6.3	3.3	20.5	-	1	-
Chlorobenzene	19.0	4.3	2.0	19.6	-	1	1
Chloroform	17.8	3.1	5.7	18.9	-	1	-
Quinoline	20.5	5.6	5.7	22.0	-	1	-
Benzaldehyde	19.4	7.4	5.3	21.4	-	1	-
Toluene	18.0	1.4	2.0	18.2	1	1	1
Xylene	17.8	1.0	3.1	18.1	-	1	1
Pyridine	19.0	8.8	5.9	21.8	-	1	1
Benzene	18.4	0.0	2.0	18.5	-	1	1
Ethylbenzene	17.8	0.6	1.4	17.9	-	1	1
Dichloromethane	17.0	7.3	7.1	19.8	-	1	-
Carbon disulfide	20.2	0.0	0.6	20.2	-	1	-
Tetrahydrofuran	16.8	5.7	8.0	19.5	-	1	1
1,4-Dioxane	17.5	1.8	9.0	19.8	0	0	-
Tetrachloromethane	17.8	0.0	0.6	17.8	-	0	-



Table 2-2 (Continued)

Solvents	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_t$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	Score [-]		
					0.05 g/L	1 g/L	5 g/L
1-Chlorobutane	16.2	5.5	2.0	17.2	0	0	-
Nitrobenzene	20.0	10.6	3.1	22.8	0	0	-
Morpholine	18.0	4.9	11.0	21.7	0	0	-
2-Phenyl ethanol	18.3	5.6	11.2	22.2	0	0	-
Aniline	20.1	5.8	11.2	23.7	0	0	-
Ethyl acetate	15.8	5.3	7.2	18.2	-	0	-
Cyclohexane	16.8	0.0	0.2	16.8	0	0	-
Methyl isobutyl ketone	15.3	6.1	4.1	17.0	0	0	-
Methyl ethyl ketone	16.0	9.0	5.1	19.1	0	0	-
N-Metyl-2-pyrrolidone	18.0	12.3	7.2	23.0	0	0	-
Acetone	15.5	10.4	7.0	19.9	-	0	-
Propylene glycol monomethyl ether	15.6	6.3	11.6	20.4	-	0	-
Pentane	14.5	0.0	0.0	14.5	0	0	-
Dimethyl formamide	17.4	13.7	11.3	24.9	-	0	-
$\gamma$ -Butyrolactone	18	16.6	7.4	25.6	-	0	-
1-Butanol	16.0	5.7	15.8	23.2	-	0	-
Acetonitrile	15.3	18.0	6.1	24.4	-	0	-
Ethanol	15.8	8.8	19.4	26.5	-	0	-
Methanol	14.7	12.3	22.3	29.4	-	0	-

CaAs : Asphaltene extracted from oil sand bitumen produced from Canada

1 : Good solvents for CaAs, 0 : Poor solvents for CaAs, - : No measurement

アスファルテン濃度 1g/L における純溶媒 36 種に対する CaAs の粒径を測定し、溶解性評価を行った結果を Table 2-2 に示す。アスファルテン濃度 0.05 g/L および 5g/L において、いくつかの溶媒に対して CaAs の粒径を測定し、溶解性評価を行った結果を併記する。アスファルテン濃度 0.05 g/L, 1g/L および 5g/L において測定した溶媒について溶解性評価はどの濃度でも同一溶媒では同じであった。

アスファルテン濃度 1g/L における純溶媒 33 種に対する ArAs1 の粒径を測定し、溶解性評価を行った結果を Table 2-3 に示す。ArAs1 も、CaAs と同様に 33 種の溶媒中 Toluene など 14 種については粒径が測定できなかった。Mansur らの報告と同等の濃度である 0.017g/L において Toluene 中の ArAs1 の粒度分布測定を行ったが、測定不可能であった。ArAs1 も CaAs と同様に測定できなかった溶媒中では測定限界値以下 (<1nm) の粒径であったと考

えられる。

CaAs と ArAs1 について、異なった溶解性評価が見られた溶媒は Benzene、Ethylbenzene、Methylene dichloride、Pyridine の 4 種であり、4 種類全て CaAs に対しては良溶媒で ArAs1 に対しては貧溶媒であった。

Table 2-3 Solubility score of ArAs1 in some organic solvents and Hansen solubility parameters of used organic solvents.

Solvents	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_t$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	Score [-]
Tetrahydronaphthalene	19.6	2.0	2.9	19.9	1
Bromobenzene	19.2	5.5	4.1	20.4	1
Tetrachloroethane	18.8	5.1	5.3	20.2	1
1-Bromonaphthalene	20.6	3.1	4.1	21.2	1
Chlorobenzene	19.0	4.3	2.0	19.6	1
Dichlorobenzene	19.2	6.3	3.3	20.5	1
p-Chlorotoluene	19.1	6.2	2.6	20.2	1
Chloroform	17.8	3.1	5.7	18.9	1
Quinoline	20.5	5.6	5.7	22.0	1
Toluene	18.0	1.4	2.0	18.2	1
Xylene	17.8	1.0	3.1	18.1	1
Benzaldehyde	19.4	7.4	5.3	21.4	1
Tetrahydrofuran	16.8	5.7	8.0	19.5	1
Carbon disulfide	19.9	5.8	0.6	20.7	1
Benzene	18.4	0.0	2.0	18.5	0
N-Methyl aniline	19.5	6.0	7.8	21.8	0
Ethyl benzoate	17.9	6.2	6.0	19.9	0
Methyl benzoate	18.9	8.2	4.7	21.1	0
Ethyl benzene	17.8	0.6	1.4	17.9	0
Pyridine	19.0	8.8	5.9	21.8	0
1,4-Dioxane	17.5	1.8	9.0	19.8	0
Dichloromethane	17.0	7.3	7.1	19.8	0

Table 2-3 (Continued)

Solvents	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_t$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	Score [-]
1-Chlorobutane	16.2	5.5	2.0	17.2	0
Cyclohexane	16.8	0.0	0.2	16.8	0
Nitrobenzene	20.0	10.6	3.1	22.8	0
Morpholine	18.0	4.9	11.0	21.7	0
Aniline	20.1	5.8	11.2	23.7	0
2-Phenylethanol	18.3	5.6	11.2	22.2	0
Methyl isobutyl ketone	15.3	6.1	4.1	17.0	0
Methyl ethyl ketone	16.0	9.0	5.1	19.1	0
Tetrachloroethane	16.1	8.3	0.0	18.1	0
N-Methyl-2-pyrrolidone	18.0	12.3	7.2	23.0	0
Pentane	14.5	0.0	0.0	14.5	0

ArAs1 : Asphaltene extracted from vacuum bitumen produced from Middle East  
 1 : Good solvents for ArAs1, 0 : Poor solvents for ArAs1

### 2.3.2 アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータの算出

純溶媒 36 種に対する CaAs の溶解性評価結果から作成した Hansen solubility sphere を Figure 2-1 に示す。ここで、●は Good solvent、■は Poor solvent を示している。CaAs の Hansen 溶解度パラメータは  $\delta_d = 19.1 \pm 0.1$  (MPa)<sup>1/2</sup>,  $\delta_p = 4.2 \pm 0.1$  (MPa)<sup>1/2</sup>,  $\delta_h = 4.4 \pm 0.1$  (MPa)<sup>1/2</sup>,  $\delta_t = 20.1 \pm 0.1$  (MPa)<sup>1/2</sup>,  $R_o = 6.1$  (MPa)<sup>1/2</sup> であった。算出した CaAs と純溶媒 36 種の Hansen 溶解度パラメータを用いて式(1-13)により算出した RED と溶解性評価の結果は全て一致した。算出した CaAs の Hansen 溶解度パラメータは溶媒との溶解性評価に用いることができると考えられる。

純溶媒 33 種に対する ArAs1 の溶解性評価結果から作成した Hansen solubility sphere を Figure 2-2 に示す。ここで、●は Good solvent、■は Poor solvent を示している。ArAs1 の Hansen 溶解度パラメータは  $\delta_d = 19.4 \pm 0.1$  (MPa)<sup>1/2</sup>,  $\delta_p = 3.4 \pm 0.1$  (MPa)<sup>1/2</sup>,  $\delta_h = 4.2 \pm 0.1$  (MPa)<sup>1/2</sup>,  $\delta_t = 20.1 \pm 0.1$  (MPa)<sup>1/2</sup>,  $R_o = 4.4$  (MPa)<sup>1/2</sup> であった。ArAs1 について、実験結果と RED に判定の差

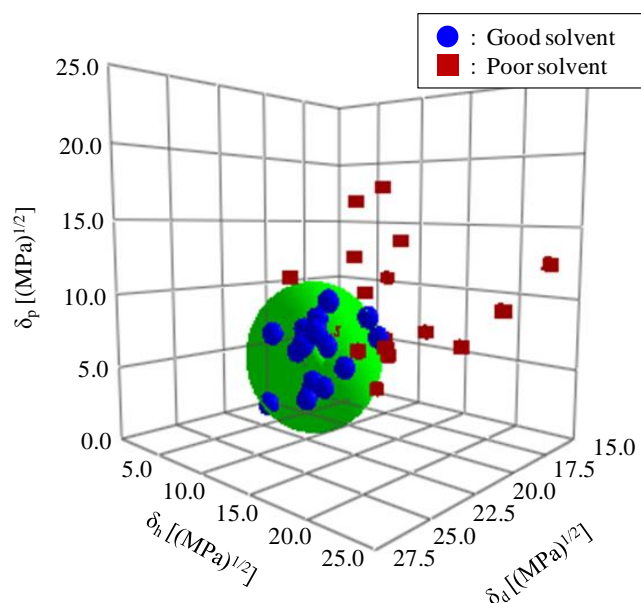


Figure 2-1 Hansen solubility parameter of CaAs in 3D diagram with solubility parameters of organic solvents used in this work. : Blue balls are the good solvents, and red cubes are the poor solvents.

が生じた物質は Carbon disulfide および Tetrahydrofuran であった。Carbon disulfide は ArAs1 との  $R_d$  が 1.01 であったため、ほぼ一致していると考えられる。Tetrahydrofuran の異常は Acevedo らの論文でも報告されており<sup>[2-4]</sup>、彼らは計算する上において異常値として除外している。本研究においては Tetrahydrofuran の結果も ArAs1 の Hansen 溶解度パラメータの算出に用いている。

CaAs と ArAs1 の Hansen 溶解度パラメータを比較すると、 $\delta_d$  は ArAs1 の方が大きい。Table 2-1 の成分表中で、CaAs と ArAs1 の H/C を比較すると ArAs1 の方が小さくなっており、不飽和の炭素が多いことがわかる。Benzene ( $\delta_d = 18.4 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ,  $\delta_p = 0.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ,  $\delta_h = 2.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ) と Cyclohexane ( $\delta_d = 16.8 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ,  $\delta_p = 0.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ,  $\delta_h = 0.2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ) の Hansen 溶解度パラメータを比較しても分かるように、シクロ環とベンゼン環を比較すると、ベンゼン環を持つ物質の方  $\delta_d$  が大きくなる傾向にある。ArAs1 の方が不飽和の炭素が多く、芳香族環を持つ化合物を多く含むと考えられるため、 $\delta_d$  が大きいと考えられる。また、極性項である  $\delta_p$  および  $\delta_h$  は CaAs の方が大きかった。極性を示す S や O は CaAs の方が ArAs1 よりも含有率が高いためであると考えられる。以上の結果から、アスファルテンに含まれている成分はそれぞれ Hansen 溶解度パラメータに反映されていることを確認した。

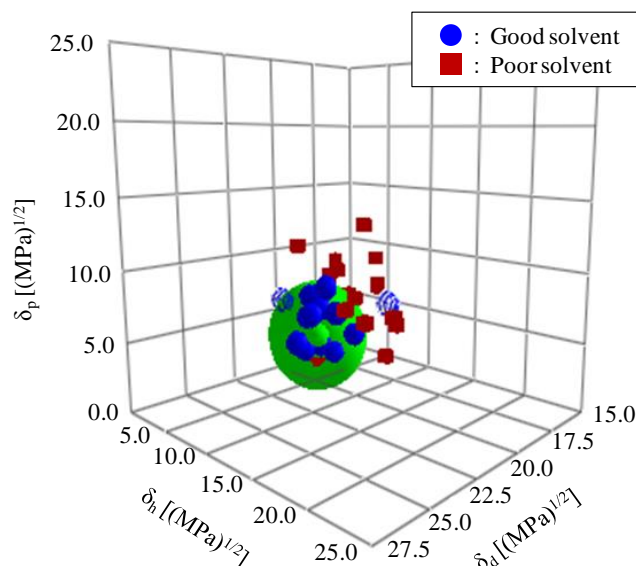


Figure 2-2 Hansen solubility parameter of ArAs1 in 3D diagram with solubility parameters of organic solvents used in this work. : Blue balls are the good solvents, and red cubes are the poor solvents.

### 2.3.3 アスファルテンの凝集と Hansen 溶解度パラメータ

アスファルテンの濃度や溶媒雰囲気の違いがアスファルテンの凝集に及ぼす影響について Hansen 溶解度パラメータを用いて評価することが可能であるか確認するため、溶媒に対するアスファルテン濃度を 5wt% および 10wt% として溶媒中のアスファルテンの平均粒径を測定した。実験に用いたアスファルテンは CaAs であり、溶媒は CaAs との Hansen 溶解度パラメータの差である  $R_a$  が  $4.4 \text{ (MPa)}^{1/2}$  である Toluene と  $R_a$  が  $1.3 \text{ (MPa)}^{1/2}$  である Bromobenzene を用いた。溶媒に対するアスファルテン濃度が 5wt% と 10wt% と高濃度であり、濃厚系粒径アナライザー（大塚電子㈱, FPAR-1000）では測定できないため、ゼータ電位・粒径測定システム（大塚電子㈱, ELS-ZDX）を用いて測定した。

Toluene Bromobenzene 中の CaAs の平均粒径を測定した結果を Figure 2-3 に示す。溶媒に対するアスファルテン濃度を 5wt% および 10wt% とした Toluene および Bromobenzene の方が良溶媒であることが確認できた。Hansen 溶解度パラメータにおける評価では Bromobenzene は CaAs との  $R_a$  が  $1.3 \text{ (MPa)}^{1/2}$  であり、 $R_a$  が  $4.4 \text{ (MPa)}^{1/2}$  であるため Bromobenzene の方が CaAs に対して良溶媒であると考えられる。実験によって 5wt% と 10wt% どちらの濃度においても Bromobenzene 中の CaAs 平均粒径が小さくなったため、CaAs に対してよりも CaAs

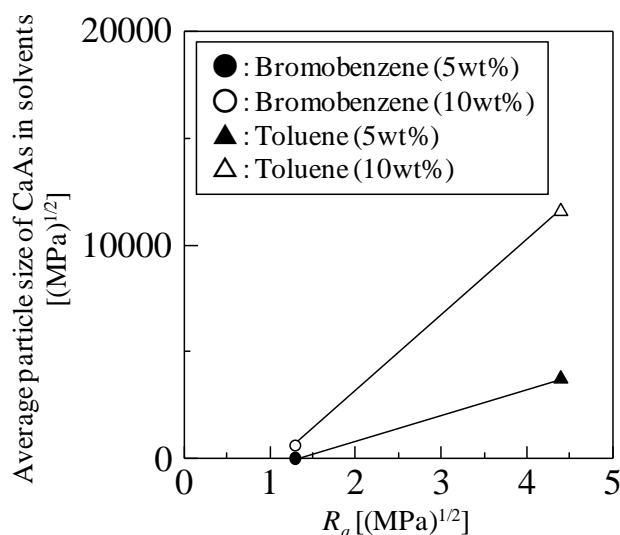


Figure 2-3 Fig.3 Relationship between average particle sizes of CaAs in solvents and  $R_a$  calculated by Hansen solubility parameter of CaAs and solvents

に対して良溶媒と評価できる。実験結果と Hansen 溶解度パラメータによる評価は矛盾しないことが確認できた。

また、Bromobenzene および Toluene に対する CaAs の挙動はレイリー散乱<sup>[2-12]</sup>や小角 X 線散乱法<sup>[2-13]</sup>によって分析されている。アスファルテンは可視光をレイリー散乱することが報告されており<sup>[2-14]</sup>、レイリー散乱挙動とアスファルテン凝集体の大きさが関係していることが明らかにされている<sup>[2-12]</sup>。森本らは本研究で用いたアスファルテンである CaAs を用いてレイリー散乱挙動を測定し、散乱挙動から Toluene よりも Bromobenzene が CaAs に対して良溶媒であることを確認している<sup>[2-12]</sup>。また、Toluene + Pentane、Toluene + Bromobenzene、Toluene + Quinoline 混合系における測定も行っており、 $R_a$  が小さいほどアスファルテンの凝集度が小さいことを見出している。

小角 X 線散乱法は 100nm 程度までのメソスケール領域の構造情報を直接とらえることができるため、溶媒中での幾何構造を評価する方法として有効とされている。森田らは本研究で用いたアスファルテンである CaAs の挙動を小角 X 線散乱法によって分析している<sup>[2-13]</sup>。常温常圧において溶媒に対して CaAs の濃度が 10wt% での Toluene および Bromobenzene 中の CaAs は Toluene に比べて Bromobenzene が極めて良溶媒的に作用していることが確認されている。

以上の結果により、アスファルテンの濃度や溶媒雰囲気の違いを Hansen 溶解度パラメータの差である  $R_a$  を用いることにより評価できる可能性が示唆された。 $R_a$  と溶解度に定量的

な相関があることがいくつか報告されており<sup>[2-15, 2-16]</sup>、アスファルテンの凝集度を  $R_a$  によって定量的に扱うことが可能な凝集モデルの作成が期待できる。

### 2.3.4 混合溶媒に対するアスファルテンの凝集

混合溶媒中のアスファルテンの平均粒径を測定した。混合溶媒は一般的にアスファルテンに対して良溶媒とされている Toluene を 1 成分として、もう 1 成分を貧溶媒となるように選択した。Toluene + 無極性溶媒として Toluene + Pentane および Toluene + Cyclohexane の 2 系を、Toluene + 極性溶媒として Toluene + Acetone、Toluene + Acetonitrile、Toluene + *N,N*-Dimethyl formamide および Toluene + Ethanol の 4 系を選択した。実験に用いたアスファルテン種は CaAs、測定条件は溶媒に対するアスファルテン濃度を 1g/L、測定に用いた装置は濃厚系粒径アナライザー（大塚電子㈱, FPAR-1000）である。

Toluene + Pentane および Toluene + Cyclohexane 中の CaAs の平均粒径を測定した結果を Table 2-4 に示す。ここで、混合溶媒の Hansen 溶解度パラメータは式(1-13)を用いて算出し、 $RED$  は実験により求めた  $R_o=6.1(\text{MPa})^{1/2}$  を式(1-14)に代入して算出した。 $RED$  は  $<1$  であれば目的物質に対して良溶媒、 $RED > 1$  であれば目的物質に対して貧溶媒と判断できる指標である。CaAs の Hansen 溶解度パラメータを用いた予測において Toluene + Pentane では  $\phi_{\text{Toluene}} = 0.72$  付近で  $RED$  が 1 となる。Toluene + Pentane における測定結果は  $\phi_{\text{Toluene}} = 0.75$  において CaAs の平均粒径が測定できたため貧溶媒となった。同様に、Hansen 溶解度パラメータを用いた予測において Toluene + Cyclohexane では  $\phi_{\text{Toluene}} = 0.45$  付近で  $RED$  が 1 となる。Toluene + Cyclohexane における測定結果は  $\phi_{\text{Toluene}} = 0.35$  において CaAs の平均粒径が測定できたため貧溶媒となった。Toluene + Pentane では  $\phi_{\text{Toluene}} = 0.75$ 、Toluene + Cyclohexane では  $\phi_{\text{Toluene}} = 0.45, 0.40$  において  $RED$  との判定の違いが見られ、その時の  $RED$  は Toluene + Pentane では 0.97、Toluene + Cyclohexane では 1.00 および 1.03 であった。混合溶媒の Hansen 溶解度パラメータは式(1-14)にみられるように溶媒の体積分率で理想的に変化することとして計算している。しかし、実際には溶媒同士に分子間に相互作用力が働くため、混合溶媒に対するアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータによる判定とのずれが生じたと考えられる。

Table 2-4 Solubility scores and *RED* values of CaAs for mixed solvents of toluene + pentane and toluene + cyclohexane systems

Solvents	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	<i>RED</i> [-]	Average particle size [nm]	Score [-]
Toluene + Pentane ( $\phi_{Toluene} = 0.95$ )	17.8	1.3	1.9	0.76	0.0	1
Toluene + Pentane ( $\phi_{Toluene} = 0.90$ )	17.7	1.3	1.8	0.81	0.0	1
Toluene + Pentane ( $\phi_{Toluene} = 0.85$ )	17.5	1.2	1.7	0.86	0.0	1
Toluene + Pentane ( $\phi_{Toluene} = 0.80$ )	17.3	1.1	1.6	0.91	0.0	1
Toluene + Pentane ( $\phi_{Toluene} = 0.75$ )	17.1	1.1	1.5	0.97	315.9	0
Toluene + Pentane ( $\phi_{Toluene} = 0.70$ )	17.0	1.0	1.4	1.02	479.9	0
Pentane	14.5	0.0	0.0	1.82	43129.8	0
-----						
Toluene + Cyclohexane ( $\phi_{Toluene} = 0.50$ )	17.4	0.7	1.1	0.98	0.0	1
Toluene + Cyclohexane ( $\phi_{Toluene} = 0.45$ )	17.3	0.6	1.0	1.00	0.0	1
Toluene + Cyclohexane ( $\phi_{Toluene} = 0.40$ )	17.3	0.6	0.9	1.03	0.0	1
Toluene + Cyclohexane ( $\phi_{Toluene} = 0.35$ )	17.2	0.5	0.8	1.06	195.5	0
Cyclohexane	16.8	0.0	0.2	1.24	3804.4	0

Toluene + Acetone、Toluene + Acetonitrile、Toluene + *N,N*-Dimethyl formamide および Toluene + Ethanol 中の CaAs の平均粒径を測定した結果を Table 2-5 に示す。Toluene + Acetone では *RED* が 0.64 の  $\phi_{Toluene} = 0.70$  の時に貧溶媒、Toluene + Acetonitrile では *RED* が 0.62 の  $\phi_{Toluene} = 0.80$  の時に貧溶媒、Toluene + *N,N*-Dimethyl formamide では *RED* が 0.52 の  $\phi_{Toluene} = 0.65$  の時に貧溶媒、Toluene + Ethanol では *RED* が 0.75 の  $\phi_{Toluene} = 0.70$  の時に貧溶媒となった。Toluene + 極性溶媒系では 4 系とも *RED* が 0.8 以下の Hansen 溶解度パラメータによる評価では良溶媒であると考えられる体積分率で貧溶媒となる傾向が見られた。原因として、Toluene + 非極性溶媒の時と同様に混合溶媒の Hansen 溶解度パラメータが溶媒分子間力に働く相互作用を考慮していないためであると考えられる。また、Toluene + 非極性溶媒の場合と比較して、Toluene + 極性溶媒の方が Hansen 溶解度パラメータによる評価が実験に



よる結果と大きく評価が異なる傾向が確認できた。**Toluene** と極性溶媒は非極性溶媒に比べて **Hansen** 溶解度パラメータが大きく異なるため、異種分子間に働く相互作用力が大きくなり理想系から大きくずれが生じることが原因であると考えられる。今後の課題として、混合溶媒の **Hansen** 溶解度パラメータを算出する際に活量係数などを用いて理想系からのずれを表現する必要があると考えられる。

Table 2-5 Solubility scores and *RED* values of CaAs for mixed solvents of toluene + polar solvent

Solvents	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	<i>RED</i> [-]	Average particle size [nm]	Score [-]
Toluene + Acetone ( $\varphi_{Toluene} = 0.80$ )	17.6	2.8	2.8	0.61	0.0	1
Toluene + Acetone ( $\varphi_{Toluene} = 0.75$ )	17.4	3.7	3.3	0.62	0.0	1
Toluene + Acetone ( $\varphi_{Toluene} = 0.70$ )	17.3	4.1	3.5	0.64	194.8	0
Acetone	15.5	10.4	7.0	1.62	5571.0	0
-----						
Toluene + Acetonitrile ( $\varphi_{Toluene} = 0.90$ )	17.7	3.1	2.4	0.60	0.0	1
Toluene + Acetonitrile ( $\varphi_{Toluene} = 0.85$ )	17.6	3.9	2.6	0.59	0.0	1
Toluene + Acetonitrile ( $\varphi_{Toluene} = 0.80$ )	17.5	4.7	2.8	0.62	188.2	0
Acetonitrile	15.3	18.0	6.1	2.60	2703.4	0
-----						
Toluene + <i>N,N</i> -Dimethyl formamide ( $\varphi_{Toluene} = 0.70$ )	17.8	5.1	4.8	0.46	0.0	1
Toluene + <i>N,N</i> -Dimethyl formamide ( $\varphi_{Toluene} = 0.65$ )	17.8	5.7	5.3	0.52	871.4	0
<i>N,N</i> -Dimethyl formamide	17.4	13.7	11.3	2.00	724.9	0
-----						
Toluene + Ethanol ( $\varphi_{Toluene} = 0.80$ )	17.6	2.9	5.5	0.59	0.0	1
Toluene + Ethanol ( $\varphi_{Toluene} = 0.75$ )	17.5	3.3	6.4	0.66	0.0	1
Toluene + Ethanol ( $\varphi_{Toluene} = 0.70$ )	17.0	3.6	7.2	0.75	94.1	0
Ethanol	15.8	8.8	19.4	2.79	1277.4	0

## 2.3.5 グループ寄与法を用いたアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータの推算

アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータは含まれている成分によって異なることが確認された。アスファルテン種によって Hansen 溶解度パラメータが異なっているため、実際にアスファルテンの凝集緩和プロセスに Hansen 溶解度パラメータを用いる際にはアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを算出する必要がある。Hansen solubility sphere 法を用いて算出するためには実験が伴うためコストおよび時間がかかる。実用性を考慮するとアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを実験せずに簡便に算出する方法が必要である。実験を伴わずに Hansen 溶解度パラメータを算出する方法としてグループ寄与法が挙げられる<sup>[2-17, 2-18]</sup>。しかし、アスファルテンは縮合環構造を有する複雑混合物であり、分子構造が多く存在するためグループ寄与法によって算出することは困難である。そこで、平均分子構造を元素分析、分子量分布、水素形態分布、炭素形態分布から平均分子構造解析により仮定した<sup>[2-19]</sup>。CaAs および ArAs1 の平均分子モデルを Figure 2-4 および 2-5 に示す。

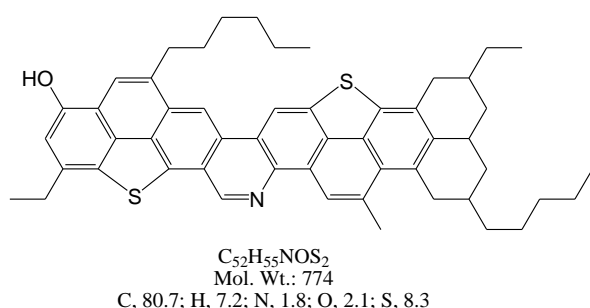


Figure 2-4 Model molecular of CaAs

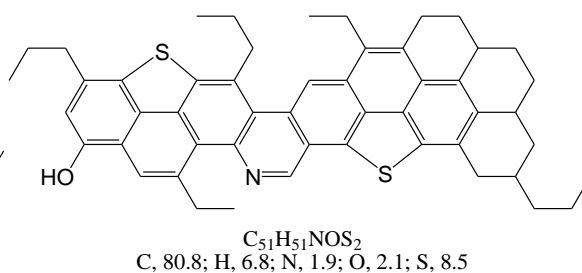


Figure 2-5 Model molecular of ArAs1

アスファルテンの平均分子モデルを作成したことによりグループ寄与法を用いてアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを推算することが可能となったが、問題点として縮合環を多く含む物質はグループ寄与法による Hansen 溶解度パラメータの推算精度が低いことが挙げられる。そこで、本研究では縮合環を含む物質でも高精度で Hansen 溶解度パラメータを推算可能とするため、第 1 章の 1.2.2 において説明している van Krevelen & Hoftyzer 法<sup>[2-17]</sup>を改良した。van Krevelen & Hoftyzer 法は多環芳香族のグループパラメータが報告されていないため、縮合環のグループパラメータを新しく決定することにより推算精度の向上が見込める。グループパラメータの決定には Hansen によって報告されている環状化合物

422 種の Hansen 溶解度パラメータ<sup>[2-3]</sup>を用いた。環式有機化合物 422 種の Hansen 溶解度パラメータの推算精度が最も高くなるように Hansen 溶解度パラメータの 3 成分のグループパラメータ  $F_d$ ,  $F_p$ ,  $E_h$  を最小二乗法により決定した。van Krevelen & Hoftyzer 法を用いて Hansen 溶解度パラメータを推算する際に必要となるモル体積は Fedors 法<sup>[2-20]</sup>を用いて推算した。Fedors 法のモル体積パラメータも同様に最小二乗法により決定した。決定した van Krevelen & Hoftyzer 法のグループパラメータ  $F_d$ ,  $F_p$ ,  $E_h$  と Fedors 法のモル体積のグループパラメータ  $V$  を Table 2-6 に示す。ここで、Aromatic は芳香族炭素であり、in cyc は環に含まれている元素、on cyc は環に置換している元素を示している。例として、-O- (in cyc) は Tetrahydrofuran の -O-、CH<sub>3</sub> (on cyc) は Toluene の CH<sub>3</sub> である。また、van Krevelen & Hoftyzer 法に基づき、 $F_d$ ,  $F_p$ ,  $E_h$  は 1 の位を四捨五入してグループパラメータを決定している。

決定した van Krevelen & Hoftyzer 法のグループパラメータを用いて Toluene や Quinoline、Morpholine、 $\gamma$ -Butyrolactone など環式有機化合物の Hansen 溶解度パラメータを推算した。推算精度の確認には Hansen 溶解度パラメータの差を表す  $R_a$  [(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]を用いた。 $R_a$  が小さいほど Hansen 溶解度パラメータの差が小さいため、推算精度が高いと評価することができる。Hansen 溶解度パラメータの推算精度の確認は修正した van Krevelen & Hoftyzer 法の精度比較を行うため、van Krevelen & Hoftyzer 法および第 1 章の 1.2.2 において説明している Stefanis & Panayiotou 法も合わせて行った。ここで、van Krevelen & Hoftyzer 法は縮合環のグループパラメータが存在しないため、炭素の二重結合 (ex.  $\text{-C=}$ ,  $\text{>C=}$ ) のグループパラメータを用いて推算している。また、Stefanis & Panayiotou 法<sup>[2-18]</sup>は現在 Hansen 溶解度パラメータを推算するグループ寄与法として幅広い物質に対して最も推算精度が高いと考えられている推算方法であり、推算精度を比較する対象として適切であると考え選択した。

例として、Toluene、Quinoline、Morpholine および  $\gamma$ -Butyrolactone の Hansen 溶解度パラメータを推算した結果および文献値と比較した結果を Table 2-7 に示す。ここで、K & H method は van Krevelen & Hoftyzer 法、S & P method は Stefanis & Panayiotou 法、Modified K & H method は本研究で新しくグループパラメータを決定したパラメータを用いている van Krevelen & Hoftyzer 法、Data base は Hansen が報告している文献値<sup>[2-3]</sup>、 $R_{a, Database}$  はグループ寄与法で推算した Hansen 溶解度パラメータと文献値の Hansen 溶解度パラメータの差を示している。Table 2-7 に示すように、それぞれのグループ寄与法を用いて環式有機化合物の Hansen 溶解度パラメータを推算し、Data base との比較を行うことで推算精度を確認した。環状有機化合物の Hansen 溶解度パラメータを推算した結果および文献値と比較した結

Table 2-6 Group parameters  $F_d$ ,  $F_p$ ,  $E_h$  of van Krevelen & Hoftyzer method and  $V$  parameter of Fedors method

Group	$F_d$ [J <sup>1/2</sup> ·cm <sup>3/2</sup> /mol]	$F_p$ [J <sup>1/2</sup> ·cm <sup>3/2</sup> /mol]	$E_h$ [J/mol]	$V$ [cm <sup>3</sup> /mol]
>CH aromatic	280	70	100	15.2
>C- aromatic	180	320	0	5.2
CH <sub>2</sub> (in cyc)	280	10	0	16.6
>CH- (in cyc)	200	0	0	9.7
>C= (in cyc)	40	0	0	2.6
>NH (in cyc)	350	510	4800	17.9
-N= (in cyc)	130	650	4400	5.1
>N- (in cyc)	220	640	3400	7.6
-O- (in cyc)	210	410	2000	11.6
-CO- (in cyc)	360	1050	2400	17.9
>S (in cyc)	610	710	4300	28.1
>SO <sub>2</sub> (in cyc)	960	1880	6240	46.4
-CH <sub>3</sub> (on cyc)	340	0	0	22.9
>CH <sub>2</sub> (on cyc)	160	0	0	10.2
>CH- (on cyc)	90	0	600	-3.8
-CH= (on cyc)	130	0	1200	4.5
-NH <sub>2</sub> (on cyc)	430	720	9500	20.0
>NH (on cyc)	200	680	8400	2.4
-NO <sub>2</sub> (on cyc)	480	0	770	26.4
>SO <sub>2</sub> (on cyc)	590	2370	2500	20.8
-O- (on cyc)	170	590	3300	3.6
>C=O (on cyc)	210	1040	2500	3.6
-C=OO- (on cyc)	410	1120	2600	17.2
-COOH (on cyc)	550	560	8800	30.8
-CHO (on cyc)	360	1010	1600	19.8
-OH (on cyc)	230	680	19700	14.4

は Stefanis & Panayiotou 法、Modified K & H method は本研究で新しくグループパラメータを決定したパラメータを用いている van Krevelen & Hoftyzer 法、 $R_{a,Database}$  はグループ寄与法で推算した Hansen 溶解度パラメータと文献値の Hansen 溶解度パラメータの差を示している。また、Correlation coefficient は Hansen によって報告されている Hansen 溶解度パラメータとグループ寄与法により推算した Hansen 溶解度パラメータの相関係数を表している。相関係数は式 2-1 を用いて算出した。

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x^*) (y_i - y^*)}{\sqrt{\left[ \sum_{i=1}^n (x_i - x^*)^2 \sum_{i=1}^n (y_i - y^*)^2 \right]}} \quad (2-1)$$

3つのグループ寄与法で Hansen 溶解度パラメータを推算した結果を比較したところ、平均の  $R_a$  および最大の  $R_a$  は共に修正した van Krevelen & Hoftyzer 法が最も小さかったため、縮合環を持つ物質の Hansen 溶解度パラメータの推算精度が高い推算方法は修正した van Krevelen & Hoftyzer 法であることが確認できた。修正した van Krevelen & Hoftyzer 法および Stefanis & Panayiotou 法を用いて、Figure 2-4 および Figure 2-5 で示される仮定した平均構造を持つ CaAs および ArAs1 の Hansen 溶解度パラメータを推算した。推算した結果を Table 2-9 に示す。ここで、 $R_{a, sphere}$  は Hansen solubility sphere 法で算出した Hansen 溶解度パラメータとグループ寄与法で算出した Hansen 溶解度パラメータの差を表している。CaAs および ArAs1 共に修正した van Krevelen & Hoftyzer 法の方が Hansen solubility sphere 法で算出した Hansen 溶解度パラメータに近いことが確認できた。修正した van Krevelen &

Table 2-7 Accuracy of estimation methods for polycyclic aromatic compounds

Methods	$R_{a, Data\ base} [(MPa)^{1/2}]$			Correlation coefficient [-]		
	Average	Maximum	Minimum	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
K&H method (349 solvents)	6.3	28.0	0.0	0.095	0.337	0.462
S&P method (424 solvents)	3.1	15.2	0.2	0.698	0.719	0.824
Modified K&H method (422 solvents)	2.7	13.2	0.2	0.712	0.719	0.905

Table 2-8 Accuracy of estimation methods for polycyclic aromatic compounds

Solvents	Methods	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_{a, Database}$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Toluene	Data base	18.0	1.4	2.0	-
	K&H	15.1	0.0	0.0	6.4
	S&P	17.8	3.0	3.7	2.4
	modified K&H	18.3	1.8	2.3	0.8
Quinoline	Data base	20.5	5.6	5.7	-
	K&H	17.2	3.3	2.9	7.6
	S&P	19.8	5.6	6.2	1.5
	modified K&H	20.0	6.1	6.4	1.3
Morpholine	Data base	18.0	4.9	11.0	-
	K&H	17.2	6.1	8.3	3.3
	S&P	17.8	7.7	8.8	3.6
	modified K&H	17.5	6.8	8.4	3.4
$\gamma$ -Butyrolactone	Data base	18.0	16.6	7.4	-
	K&H	16.9	5.1	9.2	11.9
	S&P	17.4	13.5	7.0	3.3
	modified K&H	17.8	14.2	7.5	2.4

Table 2-9 Hansen solubility parameter of CaAs and ArAs1 calculated by Hansen solubility sphere method and group contribution method

Methods	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_t$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_{a, sphere}$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
CaAs (Hansen solubility sphere)	19.1±0.1	4.2±0.1	4.4±0.1	20.1±0.1	-
CaAs (modified K&H)	19.0	2.0	6.3	20.1	2.9
CaAs (S&P)	17.7	1.7	0.3	17.8	5.6
ArAs1 (Hansen solubility sphere)	19.4±0.1	3.4±0.1	4.2±0.1	20.1±0.1	-
ArAs1 (modified K&H)	19.5	2.1	6.8	20.8	2.9
ArAs1 (S&P)	18.1	2.9	0.9	18.4	4.2

Hoftyzer 法で推算したアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータは縮合環を持つ物質の Hansen 溶解度パラメータの推算精度と同等であったため、アスファルテンのような分子量が大きい物質に対する修正した van Krevelen & Hoftyzer 法の有用性と元素分析などから仮定したアスファルテンの平均分子構造の妥当性が確認できた。

## 2.4 結言

本章ではアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータについて議論した。カナダ・アサバスカ産のオイルサンドピチュメンから抽出したアスファルテン CaAs および中東産の VR から抽出したアスファルテン ArAs1 の Hansen 溶解度パラメータを算出し、成分の異なるアスファルテンは Hansen 溶解度パラメータが異なることを見出した。また、アスファルテン濃度を変えた粒径測定・レイリー散乱分析・小角 X 線散乱法分析、溶媒種を変えたレイリー散乱分析によりアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータに近い溶媒であるほど良溶媒的挙動を示していることを確認した。これらの結果により、アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを用いることにより、アスファルテン種、溶媒雰囲気、アスファルテン濃度についてアスファルテンの凝集度を評価することが可能であると考えられる。しかし、Toluene + Acetone のように無極性 + 極性溶媒の混合溶媒では実験結果と Hansen 溶解度パラメータの評価にずれが生じたため、溶媒を混合した時の Hansen 溶解度パラメータの非理想性を考慮する必要がある。

また、アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを実験を伴わずに簡便に算出するため、グループ寄与法である van Krevelen & Hoftyzer 法を改良した。新しく縮合環に関するグループパラメータを決定することにより、アスファルテンを含む縮合環を持つ化合物の Hansen 溶解度パラメータを精度よく推算することが可能となった。元素分析と水素および炭素の平均分子形態分布分析から平均分子モデルを作成することにより、グループ寄与法によってアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを算出することができる。

今後、アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータの温度依存などについて検討していくことで、アスファルテンの凝集緩和プロセスに対しての利用が期待される。

## 参考文献

- [2-1] Sato, S. *Jpn. Inst. Energy* **2007**, 86, 778-785.
- [2-2] Kumagai, H.; Takanohashi, T. *Jpn. Inst. Energy* **2007**, 86, 770-772.
- [2-3] Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*; CRC Press: Boca Raton, FL, **1999**; ISBN: 0-8493-1525-5.
- [2-4] Acevedo, S.; Castro, A.; Vasquez, E.; Marcao, F.; Ranaudo, M. A. *Energy Fuels* **2010**, 24, 5921-5933.
- [2-5] Redelius, P.; *Energy Fuels* **2004**, 18, 1087-1092.
- [2-6] Laux, H.; Rahimian; I.; Butz, T. *Fuel Process. Technol.* **2000**, 67, 79-89.
- [2-7] Wieneke, J. U.; Kommoß, B.; Gaer, O.; Prykhodko, I.; Ulbricht, M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 327-334.
- [2-8] Yudin, I. K.; Nikolaenko, G. L.; Gorodetskii, E. E.; Kosov, V. I.; Melikyan, V. R.; Markhashov, E. L.; Frot, D.; Briolant, Y.; *J. Petrol. Sci. Eng.* **1998**, 20, 297-301.
- [2-9] Mansur, C. R. E.; de Melo, A. R.; Lucas, E. F. *Energy Fuels* **2012**, 26, 4988-4994.
- [2-10] Waldo, G. S.; Mullins, O. C.; Penner-Hahn, J. E.; Cramer, S. P. *Fuel* **1992**, 71, 53-57.
- [2-11] Klein, G. C.; Kim, S.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. *Energy Fuels* **2006**, 20, 1973-1979.
- [2-12] Morimoto, M.; Sato, T.; Araki, S.; Tanaka, R.; Yamamoto, H.; Sato, S.; Takanohashi, T. *Sekiyu · Sekiyukagaku touronkai kouenyosi* **2014**, 44, 266-267.
- [2-13] Morita, T.; Morimoto, M.; Tanaka, R.; Takanohashi, T. *Sekiyu · Sekiyukagaku touronkai kouenyosi* **2014**, 44, 270-271.
- [2-14] Derakhshesh, M.; Gray, M.; Dechaine, G. P. *Energy Fuels* **2013**, 27, 680-693.
- [2-15] Hansen, C. M. *Prog. Org. Coating* **2004**, 51, 55-66.
- [2-16] Sato, T.; Hamada, Y.; Sumikawa, M.; Araki, S.; Yamamoto, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 19331-19337.
- [2-17] van Krevelen, D. W.; Hoftyzer, P. J. *Properties of Polymers 2nd Edition*, (1976)
- [2-18] Stefanis, E.; Panayiotou, C. *Int. J. Thermophys.* **2008**, 29, 568-585
- [2-19] Sato, S. *Jpn. Inst. Energy* **2007**, 86, 792-798.
- [2-20] Fedors, R. F. *Polym. Eng. Sci.* **1974**, 14, 147-154



## 第3章

# 気体の Hansen 溶解度パラメータ

### 3.1 緒言

液体に対するガス溶解度は気液接触装置の設計、食品工業における炭酸化や環境保全のための水処理など工業の様々な分野で必要とされている物性値である<sup>[3-1]</sup>。近年、有機金属分野や錯体合成といった分野において溶媒中に溶け込む酸素による気質の分解や収率の低下が問題視されており<sup>[3-2]</sup>、酸素の溶解度データの必要性が高まっている。また、溶媒中に酸素が溶存していると製品の劣化につながるため、液体に対する酸素の溶解度は石油工業、食品工業、半導体工業など様々な分野で必要とされている。例えば、炭化水素原料中の酸素は、精製所の汚れや腐食の原因になっており、溶存酸素の把握は重要である<sup>[3-3]</sup>。また、アルコール類に対するガス溶解度は、全身麻酔のメカニズムに直接関係するため、生体工学において特定の注目を集めている<sup>[3-4]</sup>。トルエンの液相酸化において、安全性の観点から工業用反応器内の酸素分圧は非常に低い濃度の下で制御されなければならない<sup>[3-5]</sup>。したがって、反応させる圧力・温度における酸素の溶解度データは気液酸化反応器の設計および最適化のために必須の情報である。

一般的に、溶液中の溶存酸素量は溶存酸素計を用いて測定するが、溶存酸素計で測定できる溶存酸素量は相対値であるため絶対量として知ることはできない。絶対値である溶媒中の飽和溶存酸素量を指標として用いれば、溶媒中の酸素濃度を正確に把握することができる。

しかし、液体に対するガス溶解度データは 298.2 K、101.3 kPa の条件での純溶媒に対するガス溶解度であっても十分な報告例があるとは言えず、正確かつ簡便に測定できる装置も少ない。ガス溶解度の実験データは 100 年以上も前から文献に報告されているが、ガス溶解度の測定は難しいため文献値にかなりのばらつきが見られることが問題視されている。工業的には多成分系混合溶媒に対するガス溶解度も必要とされており、様々な系に対するガス溶解度の報告が望まれている。信頼性の高いデータを蓄積することができ、工業の様々な分野において必要とされるガス溶解度を正確かつ簡便に測定できる操作性と正確性を有

した装置の開発が求められている。

気体溶解度の文献への報告例が少ない場合、推算を行う必要がある。しかし、ガス溶解度は相平衡分野の中でも、特に推算が難しいとされている。推算法として Sander らが提案した UNIFAC 法<sup>[3-6]</sup>、Holderbaum らが提案したグループ寄与 PSRK による方法<sup>[3-7]</sup>などがあるが、推算精度および推算適応範囲において満足できる推算法は確立されるには至っていない。

最近、様々な溶媒に対する溶解度を扱う物性値として Hansen 溶解度パラメータが注目されている。様々な溶媒に対する C<sub>60</sub> の溶解度<sup>[3-8]</sup>やアスファルテンの凝集<sup>[3-9]</sup>と Hansen 溶解度パラメータの関係について報告されている。Hansen 溶解度パラメータはアルコールなどの一般的な溶媒だけでなく、ポリマー<sup>[3-10]</sup>や粉体<sup>[3-11]</sup>など様々な物質について値が報告されている。気体の Hansen 溶解度パラメータは二酸化炭素の超臨界流体を用いた抽出<sup>[3-12]</sup>などについて研究されており、膜分離<sup>[3-13]</sup>や気泡の拡散<sup>[3-14]</sup>や吸着<sup>[3-15]</sup>などに対する応用が期待されている。しかし、気体の Hansen 溶解度パラメータに関する報告は少なく、気体の Hansen 溶解度パラメータの算出方法は確立されていないのが現状である。また、ガス溶解度と Hansen 溶解度パラメータの関係については報告されていない。

本研究では、298.2K、101.3kPa における有機系純溶媒 21 種および混合溶媒 12 系に対する酸素の溶解度を測定した。測定した純溶媒に対する酸素の溶解度データを用いて、本研究で提案するガス溶解度を用いた気体の Hansen 溶解度パラメータを算出する方法により、酸素の Hansen 溶解度パラメータを算出した。酸素の Hansen 溶解度パラメータから混合溶媒に対する酸素の溶解度を推算し、推算した値と測定値の比較を行った。また、酸素以外の気体 18 種についても溶媒に対するガス溶解度から Hansen 溶解度パラメータを算出し、文献値との比較および値の検討を行った。本章ではガス溶解度と気体の Hansen 溶解度パラメータの関係について議論する。

## 3.2 気体の Hansen 溶解度パラメータの計算方法

Hansen 溶解度パラメータを求める方法は第一章で説明したように物性値を用いる方法やグループ寄与法、Hansen solubility sphere を用いる方法がある。しかし、気体の Hansen 溶解度パラメータを算出できる方法は少ない。現在、実験データを用いて算出する方法は

報告されておらず、グループ寄与法で算出できる気体の Hansen 溶解度パラメータは Methane などの一般的な有機化合物のみである。無機気体については算出する方法が提案されていないのが現状である。

本研究では、気体の Hansen 溶解度パラメータを算出する新しい方法の構築について試みた。グループ寄与法は無機気体の Hansen 溶解度パラメータを算出することは困難であると考えられるため、物性値を用いる方法について検討した。物性値として溶解度に注目した。Hildebrand が提案した正則溶液論における溶解度パラメータと溶解度の関係は式(3-1)で表される<sup>[3-16]</sup>。

$$RT \ln(a_2/x_2) = V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3-1)$$

ここで、 $R$  [J/K·mol]は気体定数、 $T$  [K]は温度、 $a$  [-]は活量、 $x$  [-]は溶解度、 $V$  [cm<sup>3</sup>/mol]はモル体積、 $\phi$  [-]は体積分率、下付き添え字 1 および 2 は成分 1 および成分 2 である。式(3-1)では溶解度パラメータの差と溶解度が比例関係にある。また、Hansen は C<sub>60</sub> を例に Hansen 溶解度パラメータから算出した RED と溶解度（モル分率）に関係があると述べている<sup>[3-17]</sup>。RED は溶解度パラメータの差である  $R_a$  と Hansen solubility sphere の半径である  $R_o$  を用いて算出する値であり、 $R_o$  は物質や濃度などの一定の条件下で固定の値を取る。よって、RED と溶解度に相関性が見られるのであれば、 $R_a$  とモル分率にも関係性がある。そこで、Hansen 溶解度パラメータの差と溶解度の関係および式(3-1)を参考に、溶媒の Hansen 溶解度パラメータと溶媒に対する溶解度を相関することによって気体の Hansen 溶解度パラメータを算出した。算出手順として、まず、Hansen 溶解度パラメータが既知である溶媒に対する気体の溶解度データを数十種程度用意する。気体の Hansen 溶解度パラメータを仮定し、溶解度データが存在する溶媒との  $R_a$  を算出する。次に、溶解度の対数と  $R_a$  の相関係数を算出する。最後に、算出される相関係数が最も大きくなるように気体の Hansen 溶解度パラメータを算出する。相関係数は以下に示す式を用いて算出した。

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x^*)(y_i - y^*)}{\sqrt{\left[ \sum_{i=1}^n (x_i - x^*)^2 \right] \cdot \left[ \sum_{i=1}^n (y_i - y^*)^2 \right]}} \quad (3-1)$$

ここで、 $x$  および  $y$  はデータ群であり、上付き添え字\*はデータ群の相加平均である。

## 3.3 実験方法

### 3.3.1 試薬

本実験に用いた Methanol、Ethanol、1-Propanol、2-Propanol、1-Butanol、2-Butanol、Acetone、*N,N*-Dimethyl formamide および *N,N*-Dimethyl acetamide は和光純薬工業株式会社の有機合成用脱水溶媒を用いた。1-Pentanol、1-Hexanol、Ethylene glycol、Propylene glycol、Pentane、Hexane、Heptane、Octane、Cyclohexane、Benzene、Toluene および Dichloromethane は和光純薬工業株式会社の特級試薬を用いた。溶質ガスである酸素は大陽日酸株式会社の純度 99.999% 以上のものを用いた。

### 3.3.2 実験装置

ガス溶解度の実験データは IUPAC の Solubility Data Series、化学便覧、化学工学便覧、化学工学物性定数、DECHEMA などに報告されているが、値にばらつきがあり信頼性の高いデータは少ない。文献値も限られた条件での値のみであり、報告されているガスと溶媒の組み合わせも少ない。工業的に対象となる溶媒は混合溶媒が多いが、水を一成分とする混合溶媒に対するガス溶解度データなど限られた報告例しかないため、求める溶媒および条件でのデータを入手することは困難である。必要とするデータを得るために、液体に対するガス溶解度を正確かつ簡便に測定可能である装置の開発が望まれている。ガス溶解度はグループ寄与法や状態方程式などを用いて推算が行われているが、現状では信頼性の高い推算法はない。推算精度向上のためにも、信頼できるガス溶解度の実測値の報告が必要である。

ガス溶解度の測定法は古くから提案されており、溶解したガスの体積を測定する容積法<sup>[3-18]</sup>、溶解したガスの重量を測定する重量法<sup>[3-19]</sup>などが挙げられる。容積法の一つである圧力降下法<sup>[3-18]</sup>は高温・高圧系への適応が可能であり、他の測定原理と比較して測定精度も期待できる。

本研究では Ben-Naim および Bear<sup>[3-20]</sup>の装置をもとに作製された Nitta ら<sup>[3-21]</sup>および Yamamoto ら<sup>[3-18]</sup>の装置を基に試作し、改良を行った<sup>[3-22]</sup>装置を用いた。用いたガス溶解度測定装置は圧力降下法を原理としているため、測定精度も期待できると考えられる。本研

究で用いたガス溶解度測定装置の装置概略図を Figure 3-1 に示す。一般的に、液体に対する気体の溶解量は液体や固体の溶解度と比較して非常に小さいため、モル分率では表わさず、溶媒  $1\text{cm}^3$  に対する基準状態または標準状態において溶媒に溶解する気体の体積で表わす。従来から、オストワルド係数、ブンゼン吸収係数で表わされる場合が非常に多く、提案する実験装置は以前からこの原理にそった静止法による測定原理を採用し、データの蓄積を行っている。新田および徳永らの装置から測定精度および操作性の向上を目的として平衡セルの改良を行った。従来型<sup>[3-18]</sup>の平衡セルは溶媒体積測定のため、毛細管に記されている下部の線と上部の線の間溶媒を導入しなければならず、操作が難しいといった欠点を有している。粘性の高い液体に対する気体溶解度測定においては毛細管に気泡が存在するため、溶媒体積を正確に測定することが困難であった。本研究では溶媒体積を溶媒質量と密度より測定する方法を採用した着脱式平衡セルを作製し、グリスレスバルブを取り付け平衡セルの密閉を行った。

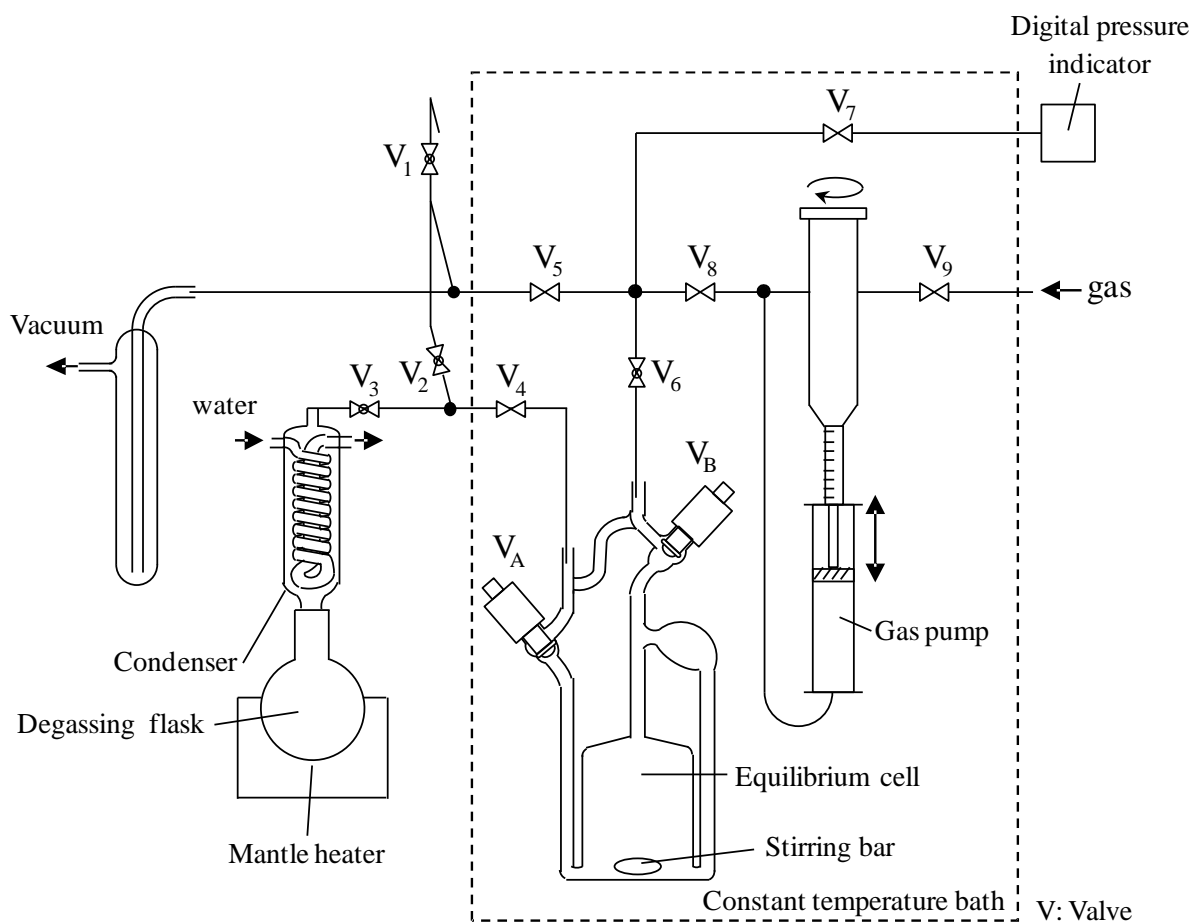


Figure 3-1 Schematic diagram of experimental apparatus for gas solubility measurement

本装置は脱気部とガス溶解部によって構成されており、溶媒を脱気し、脱気した溶媒にガスを溶解させ、溶解したガス体積を測定することでガス溶解度を求める仕組みとなっている。脱気方法は減圧蒸留を採用した。脱気部では脱気フラスコおよび冷却器を用いて全還流下で減圧蒸留を行うことで溶媒を脱気した。ガス溶解部はガスポンプ(大科工業株式会社)、平衡セル、高精度圧力インジケータ(GE センシングジャパン株式会社、DPI-150 ±0.03%FS)、低温恒温水循環装置(東京理化学器械株式会社、CTP-1000)および恒温水槽で構成され、配管にはスウェージロック製のステンレスチューブ、継手およびバルブを使用した。ガスポンプは一回転で 1mm 移動し、正確に容積を変化させることができるよう製作されたものである。ガス溶解度の測定前に平衡セル、ガスポンプおよび配管内の体積をあらかじめ測容し、ガスポンプと圧力計を併用することにより溶媒に溶解したガス体積を求めることができる。密度はポータブル密度比重計(Anton Paar 社 DMA35N ±0.001 g/cm<sup>3</sup>)を用いて測定した。1回の測定に要する時間は溶媒によって異なるが 3-5 時間程度である。温度測定の精度については水銀標準棒状温度計(日本計量器工業化株式会社)および高精度デジタル温度計(Automatic Systems Laboratories 社、F201 ±0.01 K)を用いて恒温水槽内に取り付けた平衡セル周りの水温を測定し、±0.02 K の精度で測定可能であることを確認している。

### 3.3.3 実験手順

溶媒の脱気には減圧蒸留法を用いた。純溶媒または所定の組成に調製した混合溶媒を脱気フラスコに仕込み、マントルヒーターで加熱しながら全還流下で減圧蒸留した。一定間隔(約 5 分間隔)で Figure 3-1 のバルブ V<sub>3</sub>(以下、記述するバルブは全て Figure 3-1 のバルブとする)を開放し、真空ポンプで減圧することにより溶媒中の溶存気体を取り除いた。減圧蒸留を約 90 分間行ったところで溶媒の脱気が完了したと見なした<sup>[3-18]</sup>。

平衡セル内を真空ポンプで排気し、バルブ V<sub>A</sub>および V<sub>B</sub>を閉じた状態で、平衡セル空重量を電子天秤で測定した。平衡セルをガス溶解度測定装置に取り付け、平衡セルおよび平衡セルと脱気フラスコをつなぐステンレス管内部を排気した。バルブ V<sub>B</sub>および V<sub>2</sub>を閉じて V<sub>A</sub>を開放し、脱気フラスコを倒立させた後バルブ V<sub>2</sub>および V<sub>4</sub>を開放して脱気フラスコ内の溶媒を平衡セルに供給した。バルブ V<sub>A</sub>を閉じて平衡セルを取り外し、平衡セルに

供給した溶媒重量を測定した。脱気フラスコ内に残存した溶媒を採取し、ガス溶解前の密度  $\rho_s^B$  を測定した。

平衡セルを装置に取り付け、バルブ  $V_B$  と  $V_6$  の間の接続部に漏れがないことを確認した。恒温水槽内に水を入れ、低温水循環恒温水槽を用いて水温を測定温度一定にした。配管内を排気した後、バルブ  $V_5$ 、 $V_6$  および  $V_8$  を閉じ、圧力  $P_0$  を測定した。 $V_B$  を開放し、圧力が一定になった時の値  $P_s^0$  を記録した。溶媒の蒸気圧を  $(P_s^0 - P_0)$  とした。

バルブ  $V_6$  を閉じ、 $V_5$ 、 $V_8$  および  $V_9$  を開放してガスポンプおよびステンレス管内を排気した。バルブ  $V_5$  を閉じ、ガスポンプおよび配管内の圧力が 101.33 kPa (=760 mmHg) となるように溶質ガスを導入した。バルブ  $V_5$  を開放してガスポンプおよびステンレス管内を排気し、 $V_5$  を閉じて溶質ガスを導入する操作を繰り返し行うことにより、ガスポンプおよびステンレス管内の不純ガスを追い出した。バルブ  $V_5$  を閉じて溶質ガス圧力が 101.3 kPa となるように溶質ガスを導入し、バルブ  $V_9$  を閉じて静置した。静置後、圧力を測定し、ガス溶解前のガスポンプ内圧力とした。このとき、バルブ  $V_7$  および  $V_8$  は完全に閉めた状態から 1 回転開放した状態である。

バルブ  $V_6$  を瞬間的に開放して溶質ガスを平衡セル内に導入し、回転子を回転させ、ガスの溶解を開始した。ガスポンプのハンドルを回転させてガスポンプ内の体積を変化させ、圧力を 101.3 kPa に戻した。バルブ  $V_6$  を開放して溶質ガスを平衡セルに供給し、圧力を 101.3 kPa に戻す操作を一定間隔(2 分間隔)で繰り返し行い、ガスを溶解させた。バルブ  $V_6$  の開放時の圧力の下がり幅が 0.0133 kPa (=0.1 mmHg) 以下になったところで溶解平衡に達したと見なした。平衡に達した時のガスポンプ目盛および平衡圧を記録した。

平衡セルを装置から取り外し、ガス溶解後の溶媒重量および溶媒密度を測定した。得られたデータよりガス溶解度の算出を行った。混合溶媒の組成はガスクロマトグラフ (株式会社島津製作所 GC-17A) により決定した。

### 3.3.4 ガス溶解度の計算方法

本研究で溶媒に溶解したガス体積を測定しているため、測定により得られたデータから Ostwald 係数を算出した。Ostwald 係数  $L$  は溶解度の表現方法のひとつであり、定温定圧における溶解した気体の体積  $V_G$  と溶媒の体積  $V_S$  の比で式(3-2)のように表現される。

$$L = \frac{V_G}{V_S} \quad (3-2)$$

ガス溶解前の溶媒体積  $V_S$  はガス溶解前の溶媒の質量  $m_S^A$  およびガス溶解前の溶媒密度  $\rho_S^A$  から求めた。

$$V_S = \frac{m_S^A}{\rho_S^A} \quad (3-3)$$

同様に、ガス溶解平衡後の溶媒体積  $V_{S2}$  は、ガス溶解後の溶媒の質量  $m_S^B$  およびガス溶解後の溶媒密度  $\rho_S^B$  から求めた。

$$V_{S2} = \frac{m_S^B}{\rho_S^B} \quad (3-4)$$

ガス溶解前のガスポンプの溶質ガス体積  $V_I^A$  はガスポンプ体積  $V_I$  およびその時点における全圧  $P_I^A$  を標準圧  $P$  に換算して、式(3-5)のように表される。

$$V_I^A = \frac{V_I \cdot P_I^A}{P} \quad (3-5)$$

同様に、ガス溶解平衡後のガスポンプの溶質ガス体積  $V_I^B$  は式(3-6)のように表される。

$$V_I^B = \frac{\left\{ V_I - \frac{\pi}{4} D^2 (h^A - h^B) \right\} P_I^B}{P} \quad (3-6)$$

溶媒蒸気圧 ( $P_S - P_0$ ) と平衡圧  $P_2$  より、平衡時の溶質ガスの分圧  $P_2^B$  は式(3-7)のように表される。

$$P_2^B = P_2 - (P_S - P_0) \quad (3-7)$$

基準圧における平衡セル内に存在する溶質ガス体積  $V_2^B$  は平衡セル体積  $V_0$ 、ガス溶解平衡後の溶媒体積  $V_{S2}$  および式(3-7)で求めた平衡時の溶質ガス分圧より、式(3-8)のように表される。

$$V_2^B = \frac{(V_0 - V_{S2}) P_2^B}{P} \quad (3-8)$$

溶媒に溶解したガス体積  $V_G$  は式(3-5)-(3-8)で求めた値および標準圧  $P$  より、式(3-9)のように表される。

$$V_G = \frac{(V_I^A - V_I^B - V_2^B) P}{P_2^B} \quad (3-9)$$



ガス溶解度と Hansen 溶解度パラメータとの関係を考察する場合、ガス溶解度をモル分率で表す必要がある。モル分率は式(3-10)を用いて Ostwald 係数から換算した。

$$x_G = \left(1 - \frac{RT}{V_s P_G L}\right)^{-1} \quad (3-10)$$

ここで、 $R$  [J/K·mol]は気体定数、 $T$  [K]は温度である。

### 3.3.5 ガス溶解度の測定精度の計算方法

本研究で測定した溶媒に対する酸素の溶解度は再現性と標準不確かさを用いて計測データの信頼性を確認した。

再現性  $\varepsilon$  は式(3-11)を用いて算出した。

$$\varepsilon = 100 \times \left( \frac{L_{max} - L_{min}}{2L_{ave}} \right) \quad (3-11)$$

ここで、 $L$  は Ostwald 係数、下付き添字  $max$  は実測値の最大値、 $min$  は実測値の最小値、 $ave$  は実測値の平均値を表している。

不確かさとは 1993 年に Uncertainty of Measurement Results (NIST) などの国際機関が Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement として発表した計測データの信頼性を評価する方法である<sup>[3-23]</sup>。標準不確かさは式(3-12)で表される。

$$u(X_i) = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^n (X_{i,m} - \bar{X}_i)^2}{n-1}} \quad (3-12)$$

ここで、 $X_{i,m}$  ( $m=1, 2, 3, \dots, n$ ) は  $X_i$  の一連の観測値、 $\bar{X}_i$  は  $X_i$  の相加平均であり  $x_i = \bar{X}_i$  である。

それぞれの溶媒に対する酸素の溶解度を 3 回測定したデータを用いて実験データの標準不確かさを算出した。また、ガス溶解度の算出に必要な密度および蒸気圧を測定したデータについても標準不確かさを算出した。

## 3.4 実験結果および考察

### 3.4.1 溶媒に対する酸素の溶解度測定

ガス溶解度の算出に必要な溶媒の密度および蒸気圧の 298.2 K における測定結果およびそれぞれの標準不確かさを Table 3-1 に示す。密度およびの標準不確かさはそれぞれ  $5.00 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ 、 $2.0 \times 10^{-1} \text{ kPa}$  以内であった。密度および蒸気圧の標準不確かさよりガス溶解度の算出精度を確認したところ、ガス溶解度の算出結果に対して密度の測定精度が及ぼす影響は 0.3% 程度、蒸気圧の測定精度が及ぼす影響は 0.7% 程度であった。

Table 3-1 Density and vapor pressure of organic solvents at 298.2 K, and standard uncertainty of the measured values

Solvents	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Standard uncertainty of density [g/cm <sup>3</sup> ]	Vapor pressure [kPa]	Standard uncertainty of vapor pressure [kPa]
Methanol	0.7871	$3.33 \times 10^{-5}$	$1.66 \times 10^1$	$5.46 \times 10^{-2}$
Ethanol	0.7856	$1.45 \times 10^{-4}$	7.96	$3.56 \times 10^{-2}$
1-Propanol	0.8003	$6.667 \times 10^{-5}$	2.72	$4.38 \times 10^{-2}$
2-Propanol	0.7819	$8.82 \times 10^{-5}$	5.93	$1.94 \times 10^{-2}$
1-Butanol	0.8066	$5.77 \times 10^{-5}$	$8.40 \times 10^{-1}$	$7.85 \times 10^{-3}$
2-Butanol	0.8031	$2.19 \times 10^{-4}$	2.52	$6.71 \times 10^{-3}$
1-Pentanol	0.8115	$3.33 \times 10^{-5}$	$4.81 \times 10^{-1}$	$1.36 \times 10^{-1}$
1-Hexanol	0.8156	$2.08 \times 10^{-4}$	$1.14 \times 10^{-1}$	$5.67 \times 10^{-3}$
Ethylene glycol	1.1109	$5.77 \times 10^{-4}$	$3.42 \times 10^{-2}$	$1.94 \times 10^{-2}$
Propylene glycol	1.0332	$8.82 \times 10^{-5}$	$2.71 \times 10^{-2}$	$1.94 \times 10^{-3}$
Pentane	0.6217	$1.00 \times 10^{-4}$	$6.88 \times 10^1$	$1.36 \times 10^{-1}$
Hexane	0.6565	$5.77 \times 10^{-5}$	$2.02 \times 10^1$	$2.35 \times 10^{-2}$
Heptane	0.6796	$1.15 \times 10^{-4}$	6.17	$9.28 \times 10^{-2}$
Octane	0.6984	$8.82 \times 10^{-5}$	1.98	$1.39 \times 10^{-2}$
Cyclohexane	0.7750	$1.53 \times 10^{-4}$	$1.32 \times 10^1$	$4.38 \times 10^{-2}$
Benzene	0.8742	$5.77 \times 10^{-5}$	$1.28 \times 10^1$	$1.33 \times 10^{-2}$
Toluene	0.8626	$3.33 \times 10^{-5}$	3.93	$3.56 \times 10^{-2}$
Dichloromethane	1.3175	$4.63 \times 10^{-4}$	$5.82 \times 10^1$	$2.04 \times 10^{-2}$
Acetone	0.7844	$0.00 \times 10^{-5}$	$2.02 \times 10^1$	$1.18 \times 10^{-1}$
<i>N,N</i> -Dimethyl acetamide	0.9365	$8.17 \times 10^{-5}$	$3.00 \times 10^{-1}$	$1.25 \times 10^{-1}$
<i>N,N</i> -Dimethyl formamide	0.8447	$3.333 \times 10^{-4}$	$5.48 \times 10^{-1}$	$1.42 \times 10^{-2}$

Table 3-2 Solubility of oxygen in pure organic solvents at 298.2 K and 101.3 kPa, and standard uncertainty of the measured values

Solvents	Ostwald coefficient $L$ [-]	Reproducibility $\varepsilon$ [-]	Molar fraction $x_G$ [-]	Standard uncertainty $u$ [-]
Methanol	$2.49 \times 10^{-1}$	0.26	$4.15 \times 10^{-4}$	$5.77 \times 10^{-6}$
Ethanol	$2.38 \times 10^{-1}$	0.82	$5.71 \times 10^{-4}$	$2.73 \times 10^{-5}$
1-Propanol	$2.20 \times 10^{-1}$	0.66	$6.76 \times 10^{-4}$	$2.73 \times 10^{-5}$
2-Propanol	$2.48 \times 10^{-1}$	1.07	$7.78 \times 10^{-4}$	$5.33 \times 10^{-5}$
1-Butanol	$2.02 \times 10^{-1}$	0.36	$7.76 \times 10^{-4}$	$1.66 \times 10^{-5}$
2-Butanol	$2.21 \times 10^{-1}$	0.23	$8.34 \times 10^{-4}$	$7.26 \times 10^{-6}$
1-Pentanol	$1.97 \times 10^{-1}$	0.23	$8.76 \times 10^{-4}$	$1.35 \times 10^{-5}$
1-Hexanol	$1.88 \times 10^{-1}$	0.29	$9.60 \times 10^{-4}$	$1.86 \times 10^{-5}$
Ethylene glycol	$3.17 \times 10^{-2}$	1.14	$7.23 \times 10^{-5}$	$5.03 \times 10^{-6}$
Propylene glycol	$6.17 \times 10^{-2}$	0.71	$1.86 \times 10^{-4}$	$7.77 \times 10^{-6}$
Pentane	$5.60 \times 10^{-1}$	0.41	$2.65 \times 10^{-3}$	$7.22 \times 10^{-5}$
Hexane	$4.18 \times 10^{-1}$	0.51	$2.25 \times 10^{-3}$	$6.66 \times 10^{-5}$
Heptane	$3.64 \times 10^{-1}$	0.36	$2.19 \times 10^{-3}$	$4.73 \times 10^{-5}$
Octane	$3.25 \times 10^{-1}$	0.20	$2.17 \times 10^{-3}$	$2.19 \times 10^{-5}$
Cyclohexane	$2.89 \times 10^{-1}$	0.59	$1.28 \times 10^{-3}$	$4.41 \times 10^{-5}$
Benzene	$2.69 \times 10^{-1}$	0.16	$8.20 \times 10^{-4}$	$6.67 \times 10^{-6}$
Toluene	$2.88 \times 10^{-1}$	0.13	$9.81 \times 10^{-4}$	$6.67 \times 10^{-6}$
Dichloromethane	$2.25 \times 10^{-1}$	1.06	$7.09 \times 10^{-4}$	$4.33 \times 10^{-5}$
Acetone	$2.25 \times 10^{-1}$	0.35	$8.71 \times 10^{-4}$	$1.76 \times 10^{-5}$
<i>N,N</i> -Dimethyl acetamide	$1.27 \times 10^{-1}$	0.00	$4.82 \times 10^{-4}$	$3.54 \times 10^{-6}$
<i>N,N</i> -Dimethyl formamide	$1.23 \times 10^{-1}$	0.00	$3.89 \times 10^{-4}$	$3.33 \times 10^{-6}$

298.2 K および 101.3 kPa における純溶媒 21 種に対する酸素の溶解度である Ostwald 係数、モル分率および実測値の標準不確かさを Table 3-2 に示す。実測値は 3 回測定した結果を平均した値である。再現性は Ostwald 係数、標準不確かさはモル分率を用いて算出した。測定を 3 回行った実験値の再現性は全ての純溶媒に対して  $\pm 1.2\%$  以下であり、21 種の平均では  $\pm 0.45\%$  であった。改良前の装置<sup>[3-18]</sup>では再現性は純溶媒 7 種の平均が  $2.72\%$  であったため、平衡セルを改良したことによる精度の向上が確認できた。また、実測値における標準

不確かさは  $3.00 \times 10^{-3}$  以内であり、純溶媒 21 種の平均では  $1.21 \times 10^{-3}$  であった。よって本研究で使用したガス溶解度測定装置は正確性と高精度を兼ね備えた酸素の溶解度測定が可能であると考えられる。

Table 3-3 Solubility of oxygen in mixed solvents at 298.2 K and 101.3 kPa

Ethanol + Cyclohexane		Ethanol + Hexane		Ethanol + Benzene		Ethanol + Acetone	
$x_{Ethanol}$ [-]	$x_G$ [-]	$x_{Ethanol}$ [-]	$x_G$ [-]	$x_{Ethanol}$ [-]	$x_G$ [-]	$x_{Ethanol}$ [-]	$x_G$ [-]
0.000	$12.8 \times 10^{-4}$	0.000	$22.58 \times 10^{-4}$	0.000	$8.20 \times 10^{-4}$	0.000	$8.71 \times 10^{-4}$
0.092	$12.6 \times 10^{-4}$	0.096	$21.4 \times 10^{-4}$	0.088	$8.02 \times 10^{-4}$	0.145	$8.32 \times 10^{-4}$
0.192	$12.1 \times 10^{-4}$	0.202	$19.8 \times 10^{-4}$	0.192	$7.86 \times 10^{-4}$	0.205	$8.09 \times 10^{-4}$
0.292	$11.4 \times 10^{-4}$	0.298	$17.8 \times 10^{-4}$	0.305	$7.57 \times 10^{-4}$	0.320	$7.60 \times 10^{-4}$
0.391	$10.9 \times 10^{-4}$	0.416	$16.1 \times 10^{-4}$	0.403	$7.29 \times 10^{-4}$	0.413	$7.29 \times 10^{-4}$
0.500	$10.0 \times 10^{-4}$	0.517	$14.4 \times 10^{-4}$	0.505	$7.05 \times 10^{-4}$	0.520	$7.12 \times 10^{-4}$
0.600	$9.52 \times 10^{-4}$	0.624	$12.7 \times 10^{-4}$	0.611	$6.75 \times 10^{-4}$	0.621	$6.92 \times 10^{-4}$
0.706	$8.44 \times 10^{-4}$	0.720	$11.0 \times 10^{-4}$	0.712	$6.50 \times 10^{-4}$	0.718	$6.67 \times 10^{-4}$
0.802	$7.81 \times 10^{-4}$	0.825	$9.3 \times 10^{-4}$	0.813	$6.24 \times 10^{-4}$	0.823	$6.53 \times 10^{-4}$
0.905	$6.81 \times 10^{-4}$	0.919	$7.5 \times 10^{-4}$	0.913	$6.01 \times 10^{-4}$	0.910	$6.04 \times 10^{-4}$
1.000	$5.71 \times 10^{-4}$	1.000	$5.7 \times 10^{-4}$	1.000	$5.71 \times 10^{-4}$	1.000	$5.71 \times 10^{-4}$

Table 3-4 Solubility of oxygen in mixed solvents at 298.2 K and 101.3 kPa

Ethanol + 1-Propanol		Ethanol + 2-Propanol		2-Propanol + Cyclohexane		2-Propanol + Cyclohexane	
$x_{Ethanol}$ [-]	$x_G$ [-]	$x_{Ethanol}$ [-]	$x_G$ [-]	$x_{2-Propanol}$ [-]	$x_G$ [-]	$x_{2-Propanol}$ [-]	$x_G$ [-]
0.000	$6.76 \times 10^{-4}$	0.000	$7.78 \times 10^{-4}$	0.000	$12.8 \times 10^{-4}$	0.000	$22.5 \times 10^{-4}$
0.103	$6.70 \times 10^{-4}$	0.103	$7.64 \times 10^{-4}$	0.072	$12.7 \times 10^{-4}$	0.124	$21.3 \times 10^{-4}$
0.199	$6.63 \times 10^{-4}$	0.174	$7.55 \times 10^{-4}$	0.200	$12.6 \times 10^{-4}$	0.233	$20.0 \times 10^{-4}$
0.299	$6.55 \times 10^{-4}$	0.297	$7.29 \times 10^{-4}$	0.266	$12.3 \times 10^{-4}$	0.358	$18.7 \times 10^{-4}$
0.399	$6.44 \times 10^{-4}$	0.406	$7.11 \times 10^{-4}$	0.358	$12.0 \times 10^{-4}$	0.403	$18.0 \times 10^{-4}$
0.503	$6.32 \times 10^{-4}$	0.495	$6.89 \times 10^{-4}$	0.497	$11.3 \times 10^{-4}$	0.521	$16.4 \times 10^{-4}$
0.604	$6.16 \times 10^{-4}$	0.600	$6.66 \times 10^{-4}$	0.686	$10.2 \times 10^{-4}$	0.615	$14.8 \times 10^{-4}$
0.700	$6.11 \times 10^{-4}$	0.701	$6.46 \times 10^{-4}$	0.708	$10.1 \times 10^{-4}$	0.705	$13.5 \times 10^{-4}$
0.790	$6.05 \times 10^{-4}$	0.793	$6.28 \times 10^{-4}$	0.811	$9.40 \times 10^{-4}$	0.790	$12.0 \times 10^{-4}$
0.903	$5.92 \times 10^{-4}$	0.894	$6.06 \times 10^{-4}$	0.915	$8.57 \times 10^{-4}$	0.867	$10.7 \times 10^{-4}$
1.000	$5.71 \times 10^{-4}$	1.000	$5.71 \times 10^{-4}$	1.000	$7.78 \times 10^{-4}$	1.000	$7.78 \times 10^{-4}$

Table 3-5 Solubility of oxygen in mixed solvents at 298.2 K and 101.3 kPa

2-Propanol + Benzene		Cyclohexane + Hexane		Cyclohexane + Benzene		Hexane + Benzene	
$x_{2\text{-Propanol}}$ [-]	$x_G$ [-]	$x_{\text{Cyclohexane}}$ [-]	$x_G$ [-]	$x_{\text{Cyclohexane}}$ [-]	$x_G$ [-]	$x_{\text{Hexane}}$ [-]	$x_G$ [-]
0.000	$8.20 \times 10^{-4}$	0.000	$22.5 \times 10^{-4}$	0.000	$8.20 \times 10^{-4}$	0.000	$8.20 \times 10^{-4}$
0.104	$8.38 \times 10^{-4}$	0.112	$21.7 \times 10^{-4}$	0.100	$8.94 \times 10^{-4}$	0.101	$9.84 \times 10^{-4}$
0.205	$8.52 \times 10^{-4}$	0.202	$21.1 \times 10^{-4}$	0.225	$9.71 \times 10^{-4}$	0.227	$11.7 \times 10^{-4}$
0.303	$8.51 \times 10^{-4}$	0.326	$20.0 \times 10^{-4}$	0.332	$10.3 \times 10^{-4}$	0.291	$12.9 \times 10^{-4}$
0.405	$8.44 \times 10^{-4}$	0.398	$19.3 \times 10^{-4}$	0.421	$10.8 \times 10^{-4}$	0.384	$14.7 \times 10^{-4}$
0.506	$8.38 \times 10^{-4}$	0.530	$18.1 \times 10^{-4}$	0.536	$11.5 \times 10^{-4}$	0.482	$16.2 \times 10^{-4}$
0.612	$8.32 \times 10^{-4}$	0.621	$17.1 \times 10^{-4}$	0.615	$11.8 \times 10^{-4}$	0.581	$17.7 \times 10^{-4}$
0.712	$8.16 \times 10^{-4}$	0.719	$16.3 \times 10^{-4}$	0.744	$12.4 \times 10^{-4}$	0.688	$19.0 \times 10^{-4}$
0.810	$8.07 \times 10^{-4}$	0.807	$15.4 \times 10^{-4}$	0.795	$12.6 \times 10^{-4}$	0.795	$20.5 \times 10^{-4}$
0.908	$7.94 \times 10^{-4}$	0.879	$14.6 \times 10^{-4}$	0.914	$13.0 \times 10^{-4}$	0.894	$21.7 \times 10^{-4}$
1.000	$7.78 \times 10^{-4}$	1.000	$12.8 \times 10^{-4}$	1.000	$12.8 \times 10^{-4}$	1.000	$22.5 \times 10^{-4}$

298.2K, 101.3kPa における混合溶媒に対する酸素の溶解度を測定した。測定した系は成分として Ethanol、2-Propanol、Cyclohexane、Hexane、Benzene または Acetone を含む 2 成分混合溶媒 12 系であり、測定した結果を Table 3-3、3-4 および 3-5 に示す。Ethanol + 1-Propanol、Ethanol + 2-Propanol、Cyclohexane + Hexane、Cyclohexane + Benzene および Hexane + Benzene については酸素の溶解度はほぼ理想溶解度に近い挙動を示した。ここで、理想溶解度とは純溶媒に対する溶解度と体積分率から算出される値であり、混合溶媒に含まれる溶媒の同種相互作用と異種相互作用の大きさが等しい場合に理想溶解度を示す。本研究で測定した 12 系のうち 5 系の混合溶媒に対する酸素の溶解度が理想に近い挙動を示した原因として、混合溶媒中の溶媒間に働いている相互作用力が似ているためであると考えられる。Ethanol + Cyclohexane、Ethanol + Hexane、2-propanol + Cyclohexane および 2-propanol + Hexane について、理想溶解度よりも溶解度が大きくなった。この現象は Cyclohexane + Benzene、Cyclohexane + Hexane、Cyclohexane + Tetrachloromethane および Benzene + Tetrachloromethane に対する酸素の溶解度でも確認されている<sup>[3-24]</sup>。原因として溶媒を混合した際に生じるモル体積の非理想性が原因であると考えられる。

### 3.4.2 酸素の Hansen 溶解度パラメータの算出

純溶媒 21 種に対する酸素の溶解度測定結果を用いて Hansen 溶解度パラメータを算出した。各溶媒に対する酸素の溶解度の対数と溶媒の Hansen 溶解度パラメータを Table 3-6 に示す。溶解度の対数と、溶媒の Hansen 溶解度パラメータと酸素の Hansen 溶解度パラメータから算出した  $R_a$  が最も相関係数が高くなるように、酸素の Hansen 溶解度パラメータを

Table 3-6 Solubility of oxygen in the pure organic solvents and Hansen solubility parameters of the organic solvents

Solvents	$\log x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_t$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Methanol	-3.38	14.7	12.3	22.3	29.4
Ethanol	-3.24	15.8	8.8	19.4	26.5
1-Propanol	-3.17	16.0	6.8	17.4	24.6
2-Propanol	-3.11	15.8	6.1	16.4	23.6
1-Butanol	-3.11	16.0	5.7	15.8	23.2
2-Butanol	-3.08	15.8	5.7	14.5	22.2
1-Pentanol	-3.06	15.9	5.9	13.9	21.9
1-Hexanol	-3.02	15.9	5.8	12.5	21.0
Ethylene glycol	-4.14	17.0	11.0	26.0	33.0
Propylene glycol	-3.73	16.8	10.4	21.3	29.1
Pentane	-2.58	14.5	0.0	0.0	14.5
Hexane	-2.65	14.9	0.0	0.0	14.9
Heptane	-2.66	15.3	0.0	0.0	15.3
Octane	-2.66	15.5	0.0	0.0	15.5
Cyclohexane	-2.89	16.8	0.0	0.2	16.8
Acetone	-3.06	15.5	10.4	7.0	19.9
Benzene	-3.09	18.4	0.0	2.0	18.5
Toluene	-3.01	18.0	1.4	2.0	18.2
Dichloromethane	-3.15	17.0	7.3	7.1	19.8
N,N-Dimethyl Acetamide	-3.31	16.8	11.5	9.4	22.4
N,N-Dimethyl formamide	-3.41	17.4	13.7	11.3	24.9

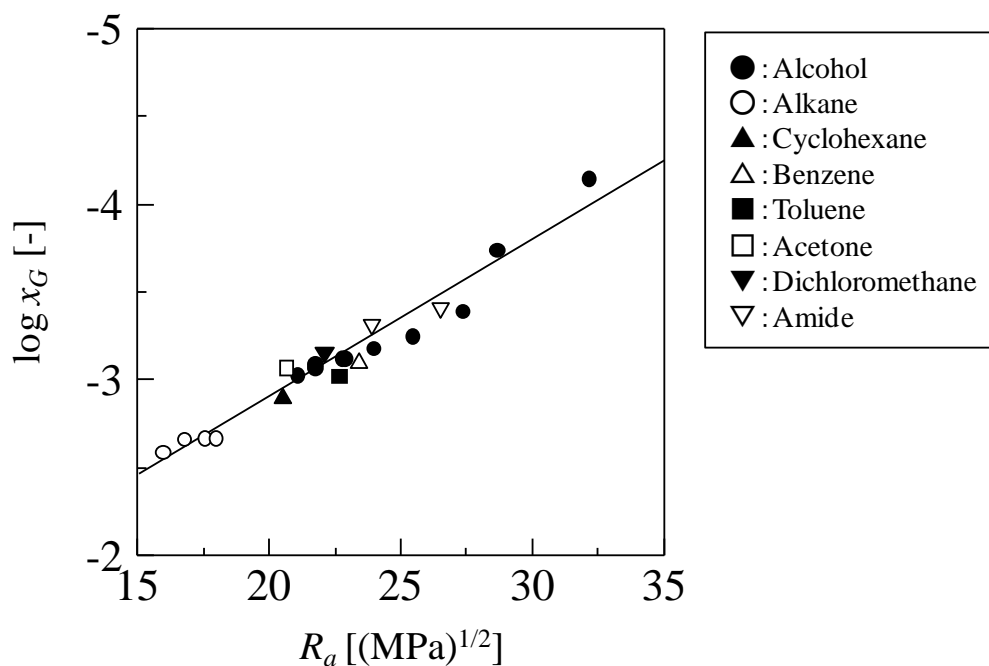


Figure 3-2 Relationship of the distance between the Hansen solubility parameter of oxygen and solvents and the solubility of oxygen in the pure organic solvents

算出した。酸素と溶媒の Hansen 溶解度パラメータの差である  $R_a$  と酸素の溶解度の関係を Figure 3-2 に示す。 $R_a$  と酸素の溶解度の相関係数  $R$  は 0.944 であった。Hansen 溶解度パラメータと酸素の溶解度の間に高い相関性が確認できた。算出した酸素の Hansen 溶解度パラメータは  $\delta_d = 6.7 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 、 $\delta_p = 0.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 、 $\delta_h = 3.8 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 、 $\delta_t = 7.7 \text{ (MPa)}^{1/2}$  であった。 $\delta_d$  は分散力に起因する溶解度パラメータである。酸素は分散力が小さいため、アルコールなどの溶媒と比較して  $\delta_d$  が  $6.7 \text{ (MPa)}^{1/2}$  と小さい値になったと考えられる。算出した酸素の  $\delta_p$  は  $0.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$  であった。酸素は分子内で電氣的な偏りがないため双極子間力項が 0.0 になったと考えられる。酸素の  $\delta_h$  は  $3.8 \text{ (MPa)}^{1/2}$  であった。酸素は分子内に水素を持たないが、Hansen 溶解度パラメータの  $\delta_h$  は分子自身が持っている水素結合力だけではなく、他の分子と働く水素結合力も考慮されているため、 $\delta_h$  が  $3.8 \text{ (MPa)}^{1/2}$  になったと考えられる。実際に、水素を含まないいくつかの物質は 0 ではない  $\delta_h$  を持っていることは Hansen によって報告されている<sup>[3-25]</sup>。

### 3.4.3 酸素の Hansen 溶解度パラメータを用いたガス溶解度の推算

液体に対する酸素の溶解度と酸素の Hansen 溶解度パラメータの相関性を検証するため、本研究で算出した酸素の Hansen 溶解度パラメータを用いて溶媒に対する酸素の溶解度を算出した。Figure 3-2 より酸素と溶媒の Hansen 溶解度パラメータから算出した  $R_a$  と酸素の溶解度の関係は式(3-13)で表される。

$$\log x_G = -8.89 \times 10^{-2} - 1.10 \quad (3-13)$$

Table 3-7 Calculated and measured solubilities of oxygen in the pure organic solvents

Solvents	$\log x_G [-]$		Deviation [%]
	Observed	Calculation	
Methanol	-3.38	-3.54	4.57
Ethanol	-3.24	-3.37	3.96
1-Propanol	-3.17	-3.24	2.12
2-Propanol	-3.11	-3.14	1.08
1-Butanol	-3.11	-3.13	0.74
2-Butanol	-3.08	-3.05	1.09
1-Pentanol	-3.06	-3.04	0.59
1-Hexanol	-3.02	-2.98	1.18
Ethylene glycol	-4.14	-3.97	4.20
Propylene glycol	-3.73	-3.65	2.12
Pentane	-2.58	-2.53	1.96
Hexane	-2.65	-2.60	2.00
Heptane	-2.66	-2.66	0.17
Octane	-2.66	-2.70	1.35
Cyclohexane	-2.89	-2.92	1.04
Benzene	-3.06	-2.94	3.93
Toluene	-3.09	-3.19	3.21
Dichloromethane	-3.01	-3.12	3.66
Acetone	-3.15	-3.06	2.69
<i>N,N</i> -Dimethyl formamide	-3.31	-3.23	2.67
<i>N,N</i> -Dimethyl acetamide	-3.41	-3.46	1.48



液体に対する酸素の溶解度の実測値と Hansen 溶解度パラメータから算出した値を Table 3-7 に示す。ガス溶解度から算出した酸素の Hansen 溶解度パラメータは、ガス溶解度と 21 種の純溶媒に対して平均偏差が 2.18%、最大偏差が 4.57%の相関性があった。Hansen 溶解度パラメータの水素結合力項が大きい物質において酸素の溶解度の実測値と算出値の偏差が大きくなる傾向が見られた。

酸素の Hansen 溶解度パラメータを用いて溶媒に対する酸素の溶解度を推算することが可能であるかを確認するため、酸素の Hansen 溶解度パラメータを用いて、混合溶媒に対する酸素の溶解度を推算した。混合溶媒の Hansen 溶解度パラメータは、純溶媒の Hansen 溶解度パラメータを用いて式(1-8)により算出した。酸素の Hansen 溶解度パラメータと混合溶媒の Hansen 溶解度パラメータから  $R_a$  を算出し、式(3-13)に代入して酸素の溶解度を算出した。算出した混合溶媒に対する酸素の溶解度は Table 3-8, 3-9, 3-10, 3-11, 3-12, 3-13 に示す。それぞれの系に対する平均偏差は、Ethanol + Cyclohexane で 2.34%、Ethanol + Hexane で 4.43%、Ethanol + Benzene で 1.92%、Ethanol + Acetone で 2.79%、Ethanol + 1-Propanol で 3.05%、Ethanol + 2-Propanol で 2.54%、2-Propanol + Cyclohexane で 1.62%、2-Propanol + Hexane で 4.40%、2-Propanol + Benzene で 1.27%、Cyclohexane + Hexane で 0.94%、Cyclohexane + Benzene で 3.03%、Hexane + Benzene で 1.78%であった。純溶媒に対する酸素の溶解度から算出した酸素の Hansen 溶解度パラメータを用いて、実測値との平均偏差が 2.51%の精度で推算することが可能であった。

実測値で理想よりも大きく溶解度が測定された Ethanol + Cyclohexane、Ethanol + Hexane、2-Propanol + Cyclohexane、2-Propanol + Hexane の 4 系では、Hansen 溶解度パラメータを用いて算出した酸素の溶解度も同様に理想溶解度よりも溶解度が大きく算出された。溶媒を混合させたときの Hansen 溶解度パラメータが酸素の Hansen 溶解度パラメータに最も近くなる点が存在するためである。また、実測で理想溶解度に近い挙動を示した Ethanol + 1-Propanol、Ethanol + 2-Propanol、Cyclohexane + Hexane、Cyclohexane + Benzene、Hexane + Benzene について、Hansen 溶解度パラメータを用いて算出した酸素の溶解度は理想に近い溶解度が算出された。混合溶媒を構成するそれぞれの溶媒の Hansen 溶解度パラメータが似ていたためである。

混合溶媒に対する酸素の溶解度を混合溶媒に対するガス溶解度の推算精度を向上させるためには溶媒を混合した時の Hansen 溶解度パラメータの非理想性を考慮する必要がある。

理想系と実存系の非理想性を補正する方法としては活量係数が挙げられる。溶解度パラメータと活量係数の関係は Hildebrand によって報告されているため<sup>[3-16]</sup>、活量係数を Hansen 溶解度パラメータで表現することにより、混合溶媒の非理想性を補正することが可能となると考えられる。また、Hansen 溶解度パラメータを用いたガス溶解度の推算の問題点として、Hansen 溶解度パラメータは理論上混合エネルギーが $\geq 0$  の場合のみしか考慮していないため、混合エネルギーが負となる混合溶媒に対しては推算精度が低いと考えられる。

Table 3-8 Calculated and measured solubilities of oxygen in the mixed organic

$x_{Ethanol}$	Ethanol + Cyclohexane			$x_{Ethanol}$	Ethanol + Hexane		
	log $x_G$ [-]		Deviation [-]		log $x_G$ [-]		Deviation [-]
	Observed	Calculation			Observed	Calculation	
0.000	-2.89	-2.92	1.04	0.000	-2.65	-2.60	1.99
0.092	-2.90	-2.90	0.03	0.096	-2.67	-2.59	3.10
0.192	-2.92	-2.88	1.18	0.202	-2.70	-2.58	4.38
0.292	-2.94	-2.87	2.48	0.298	-2.75	-2.59	5.78
0.391	-2.96	-2.86	3.30	0.416	-2.79	-2.61	6.63
0.500	-3.00	-2.88	4.16	0.517	-2.84	-2.64	7.03
0.600	-3.02	-2.91	3.80	0.624	-2.90	-2.70	6.76
0.706	-3.07	-2.97	3.38	0.720	-2.96	-2.79	5.65
0.802	-3.11	-3.06	1.54	0.825	-3.03	-2.94	3.21
0.905	-3.17	-3.19	0.85	0.919	-3.12	-3.13	0.20
1.000	-3.24	-3.37	3.97	1.000	-3.24	-3.37	3.97

Table 3-9 Calculated and measured solubilities of oxygen in the mixed organic

Ethanol + Benzene				Ethanol + Acetone			
$x_{Ethanol}$	log $x_G$ [-]		Deviation [-]	$x_{Ethanol}$	log $x_G$ [-]		Deviation [-]
	Observed	Calculation			Observed	Calculation	
0.000	-3.09	-3.19	3.22	0.000	-3.06	-2.94	3.93
0.088	-3.10	-3.15	1.73	0.145	-3.08	-2.96	3.83
0.192	-3.10	-3.12	0.48	0.205	-3.09	-2.97	3.82
0.305	-3.12	-3.09	0.94	0.320	-3.12	-3.00	3.72
0.403	-3.14	-3.08	1.88	0.413	-3.14	-3.03	3.32
0.505	-3.15	-3.08	2.43	0.520	-3.15	-3.08	2.30
0.611	-3.17	-3.09	2.62	0.621	-3.16	-3.12	1.16
0.712	-3.19	-3.12	2.07	0.718	-3.18	-3.18	0.03
0.813	-3.20	-3.19	0.42	0.823	-3.19	-3.24	1.86
0.913	-3.22	-3.27	1.40	0.910	-3.22	-3.31	2.74
1.000	-3.24	-3.37	3.97	1.000	-3.24	-3.37	3.97

Table 3-10 Calculated and measured solubilities of oxygen in the mixed organic

Ethanol + 1-Propanol				Ethanol + 2-Propanol			
$x_{Ethanol}$	log $x_G$ [-]		Deviation [-]	$x_{Ethanol}$	log $x_G$ [-]		Deviation [-]
	Observed	Calculation			Observed	Calculation	
0.000	-3.17	-3.24	2.13	0.000	-3.11	-3.14	1.09
0.103	-3.17	-3.25	2.33	0.103	-3.12	-3.16	1.41
0.199	-3.18	-3.26	2.50	0.174	-3.12	-3.17	1.67
0.299	-3.18	-3.27	2.69	0.297	-3.14	-3.20	1.94
0.399	-3.19	-3.28	2.83	0.406	-3.15	-3.22	2.31
0.503	-3.20	-3.30	2.99	0.495	-3.16	-3.24	2.49
0.604	-3.21	-3.31	3.07	0.600	-3.18	-3.26	2.77
0.700	-3.21	-3.32	3.40	0.701	-3.19	-3.29	3.11
0.790	-3.22	-3.34	3.70	0.793	-3.20	-3.31	3.44
0.903	-3.23	-3.36	3.97	0.894	-3.22	-3.34	3.78
1.000	-3.24	-3.37	3.97	1.000	-3.24	-3.37	3.97

Table 3-11 Calculated and measured solubilities of oxygen in the mixed organic

2-Propanol + Cyclohexane				2-Propanol + Hexane			
$x_{2-Propanol}$	log $x_G$ [-]		Deviation [-]	$x_{2-Propanol}$	log $x_G$ [-]		Deviation [-]
	Observed	Calculation			Observed	Calculation	
0.000	-2.89	-2.92	1.04	0.000	-2.65	-2.60	1.99
0.072	-2.90	-2.90	0.25	0.124	-2.67	-2.59	3.17
0.200	-2.90	-2.88	0.84	0.233	-2.70	-2.59	4.18
0.266	-2.91	-2.86	1.55	0.358	-2.73	-2.59	5.04
0.358	-2.92	-2.85	2.30	0.403	-2.74	-2.60	5.44
0.497	-2.95	-2.86	3.04	0.521	-2.79	-2.62	6.07
0.686	-2.99	-2.91	2.85	0.615	-2.83	-2.65	6.47
0.708	-3.00	-2.92	2.75	0.705	-2.87	-2.69	6.08
0.811	-3.03	-2.97	1.75	0.790	-2.92	-2.77	5.26
0.915	-3.07	-3.06	0.37	0.867	-2.97	-2.86	3.57
1.000	-3.11	-3.14	1.09	1.000	-3.11	-3.14	1.09

Table 3-12 Calculated and measured solubilities of oxygen in the mixed organic

2-Propanol + Benzene				Hexane + Cyclohexane			
$x_{2-Propanol}$	log $x_G$ [-]		Deviation [-]	$x_{Hexane}$	log $x_G$ [-]		Deviation [-]
	Observed	Calculation			Observed	Calculation	
0.000	-3.09	-3.19	3.22	0.000	-2.89	-2.92	1.04
0.104	-3.08	-3.14	1.97	0.121	-2.84	-2.86	0.97
0.205	-3.07	-3.10	0.95	0.193	-2.81	-2.83	0.71
0.303	-3.07	-3.07	0.05	0.281	-2.79	-2.80	0.24
0.405	-3.07	-3.05	0.92	0.379	-2.77	-2.76	0.17
0.506	-3.08	-3.03	1.46	0.470	-2.74	-2.73	0.40
0.612	-3.08	-3.03	1.63	0.602	-2.71	-2.69	0.81
0.712	-3.09	-3.04	1.56	0.674	-2.70	-2.67	1.01
0.810	-3.09	-3.06	0.99	0.798	-2.68	-2.64	1.33
0.908	-3.10	-3.10	0.14	0.888	-2.66	-2.62	1.69
1.000	-3.11	-3.14	1.09	1.000	-2.65	-2.60	1.99

Table 3-13 Calculated and measured solubilities of oxygen in the mixed organic

Cyclohexane + Benzene				Hexane + Benzene			
$x_{\text{Cyclohexane}}$	log $x_G$ [-]		Deviation [-]	$x_{\text{Hexane}}$	log $x_G$ [-]		Deviation [-]
	Observed	Calculation			Observed	Calculation	
0.000	-3.09	-3.19	3.22	0.000	-3.09	-3.19	3.22
0.100	-3.05	-3.16	3.64	0.101	-3.01	-3.10	3.09
0.225	-3.01	-3.13	3.81	0.227	-2.93	-3.00	2.44
0.332	-2.99	-3.10	3.81	0.291	-2.89	-2.96	2.40
0.421	-2.97	-3.08	3.66	0.384	-2.83	-2.90	2.20
0.536	-2.94	-3.05	3.54	0.482	-2.79	-2.84	1.59
0.615	-2.93	-3.02	3.32	0.581	-2.75	-2.78	0.99
0.744	-2.91	-2.99	2.81	0.688	-2.72	-2.72	0.10
0.795	-2.90	-2.98	2.55	0.795	-2.69	-2.67	0.53
0.914	-2.89	-2.94	1.97	0.894	-2.66	-2.64	1.05
1.000	-2.89	-2.92	1.04	1.000	-2.65	-2.60	1.99

### 3.4.4 気体の Hansen 溶解度パラメータの算出

気体の Hansen 溶解度パラメータを算出する方法としてガス溶解度を用いる方法が適切であるか確認するため、Methane、Ethane、Propane、n-Butane、Ethylene、Hydrogen sulfide、Carbon dioxide、2-Methylpropane、Hydrogen、Nitrogen、Helium、Neon、Argon、Krypton、Xenon、Carbon monoxide、Sulfur dioxide、Nitrous oxide の気体 18 種について Hansen 溶解度パラメータを算出した。気体の Hansen 溶解度パラメータの算出には文献に記載されている値を用いた。気体の Hansen 溶解度パラメータの算出に用いた溶媒に対するガス溶解度および溶媒の Hansen 溶解度パラメータを Table 3-14、3-15、3-16、3-17、3-18、3-19、3-20、3-21、3-22、3-23、3-24、3-25、3-26、3-27、3-28、3-29、3-30、3-31 に示す。ここで、 $R_a$  は算出した気体の Hansen 溶解度パラメータと溶媒の Hansen 溶解度パラメータの差である。算出した気体の Hansen 溶解度パラメータおよび  $R_a$  とガス溶解度の対数との相関係数を Table 3-32 に示す。気体のガス溶解度から算出した  $R_a$  とガス溶解度の対数との相関係数は 18 種の気体中 13 種において 0.9 以上となり、気体の Hansen 溶解度パラメータとガス溶解度の高に高い相関関係があることが確認できた。Table 3-32 に示すアルカン 4 種および希ガ

ス 5 種の Hansen 溶解度パラメータについて、分子量が大きくなるにつれて Hansen 溶解度パラメータの分散力項であるが大きくなる傾向が確認できた。アルカンや希ガスは分子量が大きいほどロンドン分散力が大きくなることと矛盾しない結果となった。また、Propane、Butane、Argon、Krypton、Xenon の Hansen 溶解度パラメータは、 $\delta_p$  または  $\delta_h$  について 0 ではない値が算出された。アルカンや希ガスに極性項である  $\delta_p$  や  $\delta_h$  は 0 であると考えられ、実際アルカンに関しては Hansen による報告<sup>[3-25]</sup>および Stefanis & Panayiotou 法<sup>[3-89]</sup>では Propane および Butane の  $\delta_p$  は 0 である。ガス溶解度データの信頼性が算出精度に大きく影響しているため、算出精度の向上には信頼できるガス溶解度データの溶媒の種類と数を増やす必要がある。

Hansen によって報告されている文献値<sup>[3-25]</sup>が存在している Methane、Ethane、Propane、n-Butane、Ethylene、Hydrogen sulfide、Carbon dioxide については Stefanis & Panayiotou 法で算出した Hansen 溶解度パラメータを併記して Table 3-33 に示す。ガス溶解度から気体の Hansen 溶解度パラメータを算出する方法はグループ寄与法である Stefanis & Panayiotou 法と同等程度の Hansen 溶解度パラメータの算出精度であることを確認した。本研究で提案する算出方法を用いることによって溶媒に対するガス溶解度データから気体の Hansen 溶解度パラメータは算出可能であると考えられる。また、溶媒の会合などによるガス溶解度の非理想性を活量係数によって補正することにより、さらなる算出精度の向上が見込まれる。

Table 3-14 Solubilities of methane in the pure organic solvents from literatures.

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	$6.03 \times 10^{-3}$ <sup>[3-26]</sup>	14.5	0.0	0.0	28.5
Hexane	$5.10 \times 10^{-3}$ <sup>[3-27]</sup>	14.9	0.0	0.0	29.3
Heptane	$5.73 \times 10^{-3}$ <sup>[3-26]</sup>	15.3	0.0	0.0	30.1
Octane	$5.64 \times 10^{-3}$ <sup>[3-26]</sup>	15.5	0.0	0.0	30.5
Nonane	$5.57 \times 10^{-3}$ <sup>[3-26]</sup>	15.7	0.0	0.0	30.9
Decane	$5.52 \times 10^{-3}$ <sup>[3-26]</sup>	15.7	0.0	0.0	30.9
Undecane	$5.46 \times 10^{-3}$ <sup>[3-26]</sup>	16.0	0.0	0.0	31.5
Dodecane	$5.45 \times 10^{-3}$ <sup>[3-26]</sup>	16.0	0.0	0.0	31.5
Tetradecane	$5.40 \times 10^{-3}$ <sup>[3-26]</sup>	16.2	0.0	0.0	31.9
Hexadecane	$5.841 \times 10^{-3}$ <sup>[3-28]</sup>	16.3	0.0	0.0	32.1

Table 3-14 (continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Cyclohexane	$3.330 \times 10^{-3}$ [3-29]	16.8	0.0	0.2	33.1
Benzene	$2.09 \times 10^{-3}$ [3-27]	18.4	0.0	2.0	36.4
Decahydronaphthalene	$2.87 \times 10^{-3}$ [3-30]	18.0	0.0	0.0	35.5
Methanol	$1.343 \times 10^{-3}$ [3-31]	14.7	12.3	22.3	38.5
Ethanol	$1.60 \times 10^{-3}$ [3-31]	15.8	8.8	19.4	37.7
1-Propanol	$1.81 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	6.8	17.4	36.6
1-Butanol	$2.050 \times 10^{-3}$ [3-31]	15.9	5.9	13.9	34.8
1-Pentanol	$2.270 \times 10^{-3}$ [3-31]	15.9	5.8	12.5	34.2
1-Hexanol	$2.71 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	5.3	11.7	34.0
1-Octanol	$4.08 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	5.0	11.2	33.8
1-Nonanol	$3.19 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	4.8	11.0	33.7
1-Decanol	$3.41 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	4.7	10.5	33.5
1-Dodecanol	$3.65 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	4.0	9.3	33.1
1,4-Dioxane	$3.89 \times 10^{-3}$ [3-31]	17.5	1.8	9.0	35.7
Anisole	$1.38 \times 10^{-3}$ [3-29]	17.8	4.4	6.9	36.1
Acetone	$1.597 \times 10^{-3}$ [3-32]	15.5	10.4	7.0	33.0
Cyclopentanone	$1.87 \times 10^{-3}$ [3-27]	17.9	11.9	5.2	37.6
Propylenecarbonate	$1.45 \times 10^{-3}$ [3-33]	20.0	18.0	4.1	43.6
Propyleneglycol	$0.877 \times 10^{-3}$ [3-30]	16.8	10.4	21.3	40.7
Benzylalcohol	$0.690 \times 10^{-3}$ [3-30]	18.4	6.3	13.7	39.3
Dimethylsulfoxide	$0.971 \times 10^{-3}$ [3-30]	18.4	16.4	10.2	41.1
Aniline	$0.410 \times 10^{-3}$ [3-30]	20.1	5.8	11.2	41.7
1-Methyl-2-pyrrolidone	$0.633 \times 10^{-3}$ [3-30]	18.0	12.3	7.2	38.3
N-Methylformamide	$0.980 \times 10^{-3}$ [3-30]	17.4	18.8	15.9	42.2
Nitrobenzene	$0.492 \times 10^{-3}$ [3-34]	20.0	10.6	3.1	41.0
Hexamethylphosphoramide	$1.06 \times 10^{-3}$ [3-30]	18.5	11.6	8.7	39.3

Table 3-15 Solubilities of ethane in the pure organic solvents from literatures.

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	$2.599 \times 10^{-3}$ [3-35]	14.5	0.0	0.0	1.3
Hexane	$3.073 \times 10^{-3}$ [3-35]	14.9	0.0	0.0	0.5
Heptane	$3.2042 \times 10^{-3}$ [3-35]	15.3	0.0	0.0	0.3
Octane	$3.368 \times 10^{-3}$ [3-35]	15.5	0.0	0.0	0.7
Nonane	$3.534 \times 10^{-3}$ [3-35]	15.7	0.0	0.0	1.1
Decane	$3.584 \times 10^{-3}$ [3-35]	15.7	0.0	0.0	1.1
Hexadecane	$2.64 \times 10^{-3}$ [3-30]	16.3	0.0	0.0	2.3
Perfluoroheptane	$2.032 \times 10^{-3}$ [3-36]	12.0	0.0	0.0	6.3
Cyclohexane	$2.30 \times 10^{-3}$ [3-29]	16.8	0.0	0.2	3.3
Decahydronaphthalene	$2.24 \times 10^{-3}$ [3-30]	18.0	0.0	0.0	5.7
Tetrachloromethane	$2.131 \times 10^{-3}$ [3-35]	17.8	0.0	0.6	5.3
Benzene	$1.500 \times 10^{-3}$ [3-35]	18.4	0.0	2.0	6.8
Chlorobenzene	$1.456 \times 10^{-3}$ [3-37]	19.0	4.3	2.0	9.0
Methanol	$0.395 \times 10^{-3}$ [3-29]	14.7	12.3	22.3	25.5
Ethanol	$0.664 \times 10^{-3}$ [3-38]	15.8	8.8	19.4	21.3
1-Propanol	$0.855 \times 10^{-3}$ [3-29]	16.0	6.8	17.4	18.8
1-Butanol	$1.05 \times 10^{-3}$ [3-29]	15.9	5.9	13.9	15.2
1-Pentanol	$1.20 \times 10^{-3}$ [3-29]	15.9	5.8	12.5	13.9
Cyclohexanol	$0.830 \times 10^{-3}$ [3-38]	17.4	4.1	13.5	14.8
Ethyleneglycol	$0.161 \times 10^{-3}$ [3-30]	17.0	11.0	26.0	28.5
Dipropyleneglycol	$0.508 \times 10^{-3}$ [3-30]	15.7	6.5	10.0	12.0
Benzylalcohol	$0.685 \times 10^{-3}$ [3-30]	18.4	6.3	13.7	16.4
Methylacetate	$1.048 \times 10^{-3}$ [3-37]	15.5	7.2	7.6	10.5
Acetone	$0.9720 \times 10^{-3}$ [3-37]	15.5	10.4	7.0	12.6
1,4-Dioxane	$0.816 \times 10^{-3}$ [3-29]	17.5	1.8	9.0	10.3
Nitrobenzene	$0.781 \times 10^{-3}$ [3-30]	20.0	10.6	3.1	14.7
Aniline	$0.546 \times 10^{-3}$ [3-30]	20.1	5.8	11.2	16.0
1-Methyl-2-pyrrolidone	$0.533 \times 10^{-3}$ [3-40]	18.0	12.3	7.2	15.3



Table 3-15 (Continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Hexamethylphosphoramide	$1.74 \times 10^{-3}$ [3-30]	18.5	11.6	8.7	16.0
Dimethylsulfoxide	$0.259 \times 10^{-3}$ [3-30]	18.4	16.4	10.2	20.4
Propylenecarbonate	$0.2997 \times 10^{-3}$ [3-39]	20.0	18.0	4.1	20.9
Monoethanolamine	$0.8035 \times 10^{-3}$ [3-39]	17.0	15.5	21.0	26.4

Table 3-16 Solubilities of propane in the pure organic solvents from literatures.

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	0.1008 [3-35]	14.5	0.0	0.0	2.3
Hexane	0.1121 [3-35]	14.9	0.0	0.0	1.5
Heptane	0.1206 [3-35]	15.3	0.0	0.0	0.7
Octane	0.1276 [3-35]	15.5	0.0	0.0	0.4
Nonane	0.1322 [3-35]	15.7	0.0	0.0	0.3
Decane	0.1417 [3-35]	15.7	0.0	0.0	0.3
Hexadecane	0.135 [3-30]	16.3	0.0	0.0	1.3
Cyclohexane	0.0896 [3-40]	16.8	0.0	0.2	2.3
Benzene	0.05505 [3-35]	18.4	0.0	2.0	5.9
Toluene	0.0454 [3-41]	18.0	1.4	2.0	5.2
Tetrachloromethane	0.08585 [3-35]	17.8	0.0	0.6	4.4
Perfluoroheptane	0.0505 [3-42]	12.0	0.0	0.0	7.3
1-Methyl-2-pyrrolidinone	0.0175 [3-30]	18.0	12.3	7.2	14.8
Nitrobenzene	0.0227 [3-30]	20.0	10.6	3.1	13.8
Aniline	0.0230 [3-30]	20.1	5.8	11.2	15.3
Ethyleneglycol	0.00244 [3-30]	17.0	11.0	26.0	28.2
Benzylalcohol	0.0197 [3-30]	18.4	6.3	13.7	15.9
Dimethylsulfoxide	0.0538 [3-30]	18.4	16.4	10.2	19.8
1,4-Dioxane	0.0284 [3-30]	17.5	1.8	9.0	9.9
Propylenecarbonate	0.00935 [3-42]	20.0	18.0	4.1	20.2
Dipropyleneglycol	0.0140 [3-30]	15.7	6.5	10.0	11.8

Table 3-17 Solubilities of n-butane in the pure organic solvents from literatures.

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	0.3858 <sup>[3-35]</sup>	14.5	0.0	0.0	2.9
Hexane	0.386 <sup>[3-43]</sup>	14.9	0.0	0.0	2.1
Heptane	0.423 <sup>[3-43]</sup>	15.3	0.0	0.0	1.4
Nonane	0.472 <sup>[3-35]</sup>	15.7	0.0	0.0	0.8
Decane	0.4926 <sup>[3-44]</sup>	15.7	0.0	0.0	0.8
Dodecane	0.4902 <sup>[3-44]</sup>	16.0	0.0	0.0	0.7
Benzene	0.207 <sup>[3-35]</sup>	18.4	0.0	2.0	5.4
Decahydronaphthalene	0.280 <sup>[3-30]</sup>	18.0	0.0	0.0	4.2
Tetrachloromethane	0.339 <sup>[3-45]</sup>	17.8	0.0	0.6	3.9
1-Methyl-2-pyrrolidinone	0.0543 <sup>[3-30]</sup>	18.0	12.3	7.2	14.3
Hexamethylphosphoramide	0.164 <sup>[3-30]</sup>	18.5	11.6	8.7	14.9
Aniline	0.0395 <sup>[3-30]</sup>	20.1	5.8	11.2	14.9
Benzylalcohol	0.0637 <sup>[3-30]</sup>	18.4	6.3	13.7	15.6
Dipropyleneglycol	0.0435 <sup>[3-30]</sup>	15.7	6.5	10.0	11.6

Table 3-18 Solubilities of ethylene in the pure organic solvents from literatures.

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	$1.528 \times 10^{-2}$ <sup>[3-35]</sup>	14.5	0.0	0.0	4.3
Hexane	$2.07 \times 10^{-2}$ <sup>[3-46]</sup>	14.9	0.0	0.0	4.4
Heptane	$1.98 \times 10^{-2}$ <sup>[3-46]</sup>	15.3	0.0	0.0	4.6
Octane	$1.843 \times 10^{-2}$ <sup>[3-35]</sup>	15.5	0.0	0.0	4.8
Nonane	$1.962 \times 10^{-2}$ <sup>[3-35]</sup>	15.7	0.0	0.0	5.0
Decane	$2.111 \times 10^{-2}$ <sup>[3-35]</sup>	15.7	0.0	0.0	5.0
Dodecane	$2.16 \times 10^{-2}$ <sup>[3-46]</sup>	16.0	0.0	0.0	5.3
Hexadecane	$2.34 \times 10^{-2}$ <sup>[3-30]</sup>	16.3	0.0	0.0	5.6
Benzene	$1.24 \times 10^{-2}$ <sup>[3-47]</sup>	18.4	0.0	2.0	9.0
Toluene	$1.44 \times 10^{-2}$ <sup>[3-47]</sup>	18.0	1.4	2.0	7.6

Table 3-18 (Continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
m-Xylene	$1.50 \times 10^{-2}$ <sup>[3-47]</sup>	17.8	1.0	3.1	7.7
Cyclohexane	$1.50 \times 10^{-2}$ <sup>[3-47]</sup>	16.8	0.0	0.2	6.3
Decahydronaphthalene	$1.39 \times 10^{-2}$ <sup>[3-30]</sup>	18.0	0.0	0.0	8.3
Tetrahydronaphthalene	$1.19 \times 10^{-2}$ <sup>[3-47]</sup>	19.6	2.0	2.9	10.6
2-Propanol	$0.673 \times 10^{-2}$ <sup>[3-46]</sup>	15.8	6.1	16.4	15.8
1-Butanol	$0.834 \times 10^{-2}$ <sup>[3-46]</sup>	16.0	5.7	15.8	15.2
Ethyleneglycol	$0.0715 \times 10^{-2}$ <sup>[3-46]</sup>	17.0	11.0	26.0	26.4
Benzylalcohol	$0.625 \times 10^{-2}$ <sup>[3-30]</sup>	18.4	6.3	13.7	15.1
Tetrachloromethane	$1.46 \times 10^{-2}$ <sup>[3-47]</sup>	17.8	0.0	0.6	7.9
Chloroform	$1.35 \times 10^{-2}$ <sup>[3-48]</sup>	17.8	3.1	5.7	8.2
1,2-Dichloroethane	$0.89 \times 10^{-2}$ <sup>[3-49]</sup>	18.0	7.4	4.1	8.3
1,1,2,2-Tetrachloroethane	$0.74 \times 10^{-2}$ <sup>[3-50]</sup>	18.8	5.1	5.3	9.7
Chlorobenzene	$1.20 \times 10^{-2}$ <sup>[3-49]</sup>	19.0	4.3	2.0	9.1
Acetone	$1.088 \times 10^{-2}$ <sup>[3-37]</sup>	15.5	10.4	7.0	8.9
Methylacetate	$1.136 \times 10^{-2}$ <sup>[3-37]</sup>	15.5	7.2	7.6	7.5
Propylene carbonate	$0.4211 \times 10^{-2}$ <sup>[3-51]</sup>	20.0	18.0	4.1	18.0
1,4-Dioxane	$0.910 \times 10^{-2}$ <sup>[3-51]</sup>	17.5	1.8	9.0	10.3
Cyclopentanone	$1.001 \times 10^{-2}$ <sup>[3-52]</sup>	17.9	11.9	5.2	11.1
Cyclohexanone	$1.069 \times 10^{-2}$ <sup>[3-53]</sup>	17.8	8.4	5.1	8.9
2-Methylcyclohexanone	$1.315 \times 10^{-2}$ <sup>[3-54]</sup>	17.6	7.8	4.7	8.1
Cycloheptanone	$1.132 \times 10^{-2}$ <sup>[3-55]</sup>	17.2	10.6	4.8	9.2
N,N-Dimethylacetamide	$0.8148 \times 10^{-2}$ <sup>[3-51]</sup>	16.8	11.5	9.4	12.1
N,N-Dimethylformamide	$0.6738 \times 10^{-2}$ <sup>[3-51]</sup>	17.4	13.7	11.3	15.2
N-Methylformamide	$0.3380 \times 10^{-2}$ <sup>[3-51]</sup>	17.4	18.8	15.9	21.7
Acetonitrile	$0.6097 \times 10^{-2}$ <sup>[3-51]</sup>	15.3	18.0	6.1	14.8
N-Methyl-2-Pyrrolidone	$0.794 \times 10^{-2}$ <sup>[3-30]</sup>	18.0	12.3	7.2	12.4
Nitrobenzene	$0.701 \times 10^{-2}$ <sup>[3-51]</sup>	20.0	10.6	3.1	12.9
Aniline	$0.481 \times 10^{-2}$ <sup>[3-30]</sup>	20.1	5.8	11.2	15.3

Table 3-18 (Continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Dimethylsulfoxide	$0.3182 \times 10^{-2}$ <sup>[3-51]</sup>	18.4	16.4	10.2	17.2
Benzonitrile	$0.900 \times 10^{-2}$ <sup>[3-51]</sup>	18.8	12.0	3.3	11.9
Carbondisulfide	$0.646 \times 10^{-2}$ <sup>[3-46]</sup>	20.2	0.0	0.6	12.2
Diethylsulfate	$1.013 \times 10^{-2}$ <sup>[3-56]</sup>	15.7	12.7	5.1	9.8

Table 3-19 Solubilities of methylpropane in the pure organic solvents from

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	0.2650 <sup>[3-35]</sup>	14.5	0.0	0.0	2.3
Hexane	0.2778 <sup>[3-35]</sup>	14.9	0.0	0.0	1.5
Heptane	0.2983 <sup>[3-35]</sup>	15.3	0.0	0.0	0.7
Octane	0.3216 <sup>[3-35]</sup>	15.5	0.0	0.0	0.3
Nonane	0.335 <sup>[3-35]</sup>	15.7	0.0	0.0	0.1
Decane	0.3472 <sup>[3-35]</sup>	15.7	0.0	0.0	0.1
Benzene	0.1225 <sup>[3-35]</sup>	18.4	0.0	2.0	5.9
1-Methyl-2-pyrrolidone	0.0300 <sup>[3-30]</sup>	18.0	12.3	7.2	15.0
Ethyleneglycol	0.00313 <sup>[3-30]</sup>	17.0	11.0	26.0	28.4
Dipropyleneglycol	0.0236 <sup>[3-30]</sup>	15.7	6.5	10.0	11.9
Propylenecarbonate	0.0151 <sup>[3-30]</sup>	20.0	18.0	4.1	20.4

Table 3-20 Solubilities of helium in the pure organic solvents from literatures.

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	$2.6 \times 10^{-4}$ <sup>[3-26]</sup>	14.5	0.0	0.0	29.0
Undecane	$1.9 \times 10^{-4}$ <sup>[3-26]</sup>	16.0	0.0	0.0	36.0
Hexadecane	$1.8 \times 10^{-4}$ <sup>[3-26]</sup>	16.3	0.0	0.0	36.4
Cyclooctane	$0.822 \times 10^{-4}$ <sup>[3-57]</sup>	16.8	0.0	0.2	33.6
Benzene	$0.759 \times 10^{-4}$ <sup>[3-58]</sup>	18.4	0.0	2.0	36.9

Table 3-20 (Continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Toluene	$0.981 \times 10^{-4}$ [3-59]	18.0	1.4	2.0	36.1
Methanol	$0.594 \times 10^{-4}$ [3-60]	14.7	12.3	22.3	38.9
Cyclohexanol	$0.468 \times 10^{-4}$ [3-60]	17.4	4.1	13.5	37.6
Acetone	$1.05 \times 10^{-4}$ [3-60]	15.5	10.4	7.0	33.4
Fluorobenzene	$1.16 \times 10^{-4}$ [3-59]	18.1	6.1	2.0	36.8
chlorobenzene	$0.696 \times 10^{-4}$ [3-59]	19.0	4.3	2.0	38.3
Bromobenzene	$0.550 \times 10^{-4}$ [3-59]	19.2	5.5	4.1	39.0
Iodobenzene	$0.385 \times 10^{-4}$ [3-59]	19.9	5.6	6.1	40.7
Carbondisulfide	$0.390 \times 10^{-4}$ [3-61]	20.2	0.0	0.6	40.4
Dimethylsulfoxide	$0.284 \times 10^{-4}$ [3-62]	18.4	16.4	10.2	41.6
Nitrobenzene	$0.377 \times 10^{-4}$ [3-59]	20.0	10.6	3.1	41.5

Table 3-21 Solubilities of neon in the pure organic solvents from literatures.

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	$4.1 \times 10^{-4}$ [3-26]	14.5	0.0	0.0	23.3
Undecane	$3.7 \times 10^{-4}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	26.3
Hexadecane	$3.2 \times 10^{-4}$ [3-26]	16.3	0.0	0.0	26.9
Cyclohexane	$1.81 \times 10^{-4}$ [3-60]	16.8	0.0	0.2	27.9
Toluene	$1.4 \times 10^{-4}$ [3-59]	18.0	1.4	2.0	30.4
Ethanol	$1.09 \times 10^{-4}$ [3-60]	15.8	8.8	19.4	33.5
Cyclohexanol	$0.723 \times 10^{-4}$ [3-60]	17.4	4.1	13.5	32.3
Acetone	$1.480 \times 10^{-4}$ [3-60]	15.5	10.4	7.0	28.2
Fluorobenzene	$1.52 \times 10^{-4}$ [3-59]	18.1	6.1	2.0	31.1
Chlorobenzene	$0.986 \times 10^{-4}$ [3-59]	19.0	4.3	2.0	32.6
Bromobenzene	$0.771 \times 10^{-4}$ [3-59]	19.2	5.5	4.1	33.4
Iodobenzene	$0.539 \times 10^{-4}$ [3-59]	19.9	5.6	6.1	35.0
Carbondisulfide	$0.59 \times 10^{-4}$ [3-61]	20.2	0.0	0.6	34.7
Dimethylsulfoxide	$0.368 \times 10^{-4}$ [3-62]	18.4	16.4	10.2	36.6
Nitrobenzene	$0.509 \times 10^{-4}$ [3-59]	20.0	10.6	3.1	36.0

Table 3-22 Solubilities of argon in the pure organic solvents from literatures.

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	$2.84 \times 10^{-3}$ [3-26]	14.5	0.0	0.0	14.3
Hexane	$2.56 \times 10^{-3}$ [3-26]	14.9	0.0	0.0	15.1
Heptane	$2.51 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.3	0.0	0.0	15.9
Octane	$2.49 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.5	0.0	0.0	16.3
Nonane	$2.48 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.7	0.0	0.0	16.7
Decane	$2.44 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.7	0.0	0.0	16.7
Undecane	$2.56 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	17.3
Dodecane	$2.45 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	17.3
Tetradecane	$2.45 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.2	0.0	0.0	17.7
Hexadecane	$2.47 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.3	0.0	0.0	17.9
Cyclohexane	$1.48 \times 10^{-3}$ [3-60]	16.8	0.0	0.2	18.9
Methylcyclohexane	$1.85 \times 10^{-3}$ [3-59]	16.0	0.0	1.0	17.3
Benzene	$0.885 \times 10^{-3}$ [3-60]	18.4	0.0	2.0	22.2
Toluene	$1.09 \times 10^{-3}$ [3-59]	18.0	1.4	2.0	21.4
Methanol	$0.447 \times 10^{-3}$ [3-60]	14.7	12.3	22.3	29.3
Ethanol	$0.620 \times 10^{-3}$ [3-60]	15.8	8.8	19.4	27.1
1-Propanol	$0.776 \times 10^{-3}$ [3-38]	16.0	6.8	17.4	25.4
1-Butanol	$0.9198 \times 10^{-3}$ [3-63]	16.0	5.7	15.8	24.1
2-Butanol	$0.9235 \times 10^{-3}$ [3-63]	15.8	5.7	14.5	22.9
Isobutanol	$0.9278 \times 10^{-3}$ [3-63]	15.1	5.7	15.9	22.9
t-Butanol	$0.9492 \times 10^{-3}$ [3-63]	15.2	5.1	14.7	22.0
1-Pentanol	$0.992 \times 10^{-3}$ [3-38]	15.9	5.9	13.9	22.8
Ethyleneglycol	$0.0848 \times 10^{-3}$ [3-64]	17.0	11.0	26.0	34.1
Cyclohexanol	$0.529 \times 10^{-3}$ [3-60]	17.4	4.1	13.5	24.5
1,4-dioxane	$0.604 \times 10^{-3}$ [3-65]	17.5	1.8	9.0	22.2
Acetone	$0.903 \times 10^{-3}$ [3-60]	15.5	10.4	7.0	20.5
Aceticacid	$0.440 \times 10^{-3}$ [3-66]	14.5	8.0	13.5	21.2
Perfluoroheptane	$5.27 \times 10^{-3}$ [3-36]	12.0	0.0	0.0	9.3

Table 3-22 (Continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Fluorobenzene	$1.15 \times 10^{-3}$ [3-59]	18.1	6.1	2.0	22.4
Chlorobenzene	$0.852 \times 10^{-3}$ [3-59]	19.0	4.3	2.0	23.8
Bromobenzene	$0.676 \times 10^{-3}$ [3-59]	19.2	5.5	4.1	24.7
Iodobenzene	$0.497 \times 10^{-3}$ [3-59]	19.9	5.6	6.1	26.4
Carbondisulfide	$0.486 \times 10^{-3}$ [3-36]	20.2	0.0	0.6	25.7
Dimethylsulfoxide	$0.154 \times 10^{-3}$ [3-62]	18.4	16.4	10.2	29.3
Nitrobenzene	$0.439 \times 10^{-3}$ [3-59]	20.0	10.6	3.1	27.6

Table 3-23 Solubilities of krypton in the pure organic solvents from literatures.

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	$7.85 \times 10^{-3}$ [3-26]	14.5	0.0	0.0	3.1
Hexane	$7.53 \times 10^{-3}$ [3-26]	14.9	0.0	0.0	3.0
Octane	$7.27 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.5	0.0	0.0	3.3
Decane	$7.05 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.7	0.0	0.0	3.5
Undecane	$7.10 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	3.8
Dodecane	$7.01 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	3.8
Hexadecane	$7.81 \times 10^{-3}$ [3-67]	16.3	0.0	0.0	4.2
Cyclohexane	$4.73 \times 10^{-3}$ [3-62]	16.8	0.0	0.2	4.9
Toluene	$3.37 \times 10^{-3}$ [3-59]	18.0	1.4	2.0	6.8
Fluorobenzene	$3.36 \times 10^{-3}$ [3-59]	18.1	6.1	2.0	7.4
Chlorobenzene	$2.75 \times 10^{-3}$ [3-59]	19.0	4.3	2.0	8.6
Bromobenzene	$2.29 \times 10^{-3}$ [3-59]	19.2	5.5	4.1	9.9
Iodobenzene	$1.70 \times 10^{-3}$ [3-59]	19.9	5.6	6.1	12.1
Carbondisulfide	$1.756 \times 10^{-3}$ [3-61]	20.2	0.0	0.6	11.1
Dimethylsulfoxide	$0.446 \times 10^{-3}$ [3-62]	18.4	16.4	10.2	18.2
Nitrobenzene	$1.42 \times 10^{-3}$ [3-59]	20.0	10.6	3.1	13.1

Table 3-24 Solubilities of xenon in the pure organic solvents from literatures.

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	$2.731 \times 10^{-3}$ [3-26]	14.5	0.0	0.0	5.3
Heptane	$2.602 \times 10^{-3}$ [3-26]	14.9	0.0	0.0	5.0
Octane	$2.538 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.5	0.0	0.0	4.9
Nonane	$2.502 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.7	0.0	0.0	4.9
Decane	$2.472 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	4.9
Undecane	$2.465 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.2	0.0	0.0	5.0
Tetradecane	$2.412 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	4.9
Hexadecane	$2.369 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.3	0.0	0.0	5.1
Fluorobenzene	$1.298 \times 10^{-3}$ [3-59]	18.1	6.1	2.0	8.4
Bromobenzene	$1.057 \times 10^{-3}$ [3-59]	19.2	5.5	4.1	9.1
Carbondisulfide	$1.042 \times 10^{-3}$ [3-61]	20.2	0.0	0.6	10.2
Dimethylsulfide	$0.170 \times 10^{-3}$ [3-62]	18.4	16.4	10.2	18.2

Table 3-25 Solubilities of hydrogen in the pure organic solvents from literatures.

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	$6.7 \times 10^{-3}$ [3-26]	14.5	0.0	0.0	19.6
Hexane	$6.99 \times 10^{-3}$ [3-68]	14.9	0.0	0.0	20.4
Heptane	$6.6 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.3	0.0	0.0	21.2
Octane	$6.4 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.5	0.0	0.0	21.6
Nonane	$6.5 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.7	0.0	0.0	22.0
Decane	$6.5 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.7	0.0	0.0	22.0
Undecane	$6.8 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	22.6
Dodecane	$7.3 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	22.6
Tetradecane	$6.8 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.2	0.0	0.0	23.0
Hexadecane	$7.2 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.3	0.0	0.0	23.2
Cyclohexane	$4.09 \times 10^{-3}$ [3-69]	16.8	0.0	0.2	24.2
Decahydronaphthalene	$4.22 \times 10^{-3}$ [3-69]	18.0	0.0	0.0	26.6



Table 3-25 (Continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Benzene	$2.580 \times 10^{-3}$ [3-69]	18.4	0.0	2.0	27.5
Toluene	$3.18 \times 10^{-3}$ [3-59]	18.0	1.4	2.0	26.8
1-Methylethylbenzene	$4.50 \times 10^{-3}$ [3-70]	18.1	1.2	1.2	26.9
Methanol	$1.62 \times 10^{-3}$ [3-68]	14.7	12.3	22.3	32.4
Ethanol	$1.84 \times 10^{-3}$ [3-31]	15.8	8.8	19.4	30.8
1-Propanol	$2.34 \times 10^{-3}$ [3-68]	16.0	6.8	17.4	29.4
1-Butanol	$2.67 \times 10^{-3}$ [3-68]	16.0	5.7	15.8	28.2
1-Pentanol	$2.68 \times 10^{-3}$ [3-31]	15.9	5.9	13.9	27.1
1-Hexanol	$3.01 \times 10^{-3}$ [3-31]	15.9	5.8	12.5	26.3
1-Heptanol	$3.16 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	5.3	11.7	26.0
1-Octanol	$3.320 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	5.0	11.2	25.8
1-Nonanol	$3.43 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	4.8	11.0	25.6
1-Decanol	$3.58 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	4.7	10.5	25.4
1-Dodecanol	$3.70 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	4.0	9.3	24.8
Cyclohexanol	$1.68 \times 10^{-3}$ [3-69]	17.4	4.1	13.5	29.1
Phenol	$1.22 \times 10^{-3}$ [3-69]	18.5	5.9	14.9	32.0
1,2-Dichloroethane	$1.78 \times 10^{-3}$ [3-41]	18.0	7.4	4.1	28.0
Dimethylsulfoxide	$0.750 \times 10^{-3}$ [3-71]	18.4	16.4	10.2	33.6

Table 3-26 Solubilities of nitrogen in the pure organic solvents from literatures.

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	$1.45 \times 10^{-3}$ [3-26]	14.5	0.0	0.0	7.8
Hexane	$1.376 \times 10^{-3}$ [3-68]	14.9	0.0	0.0	8.5
Heptane	$1.38 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.3	0.0	0.0	9.3
Octane	$1.33 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.5	0.0	0.0	9.7
2,2,4-Trimethylpentane	$1.533 \times 10^{-3}$ [3-72]	14.1	0.0	0.0	7.0
Nonane	$1.31 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.7	0.0	0.0	10.1
Decane	$1.25 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.7	0.0	0.0	10.1

Table 3-26 (Continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Undecane	$1.27 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	10.6
Dodecane	$1.23 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	10.6
Tetradecane	$1.24 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.2	0.0	0.0	11.0
Hexadecane	$1.22 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.3	0.0	0.0	11.2
Cyclohexane	$0.755 \times 10^{-3}$ [3-73]	16.8	0.0	0.2	12.1
Benzene	$0.495 \times 10^{-3}$ [3-73]	18.4	0.0	2.0	15.1
Methanol	$0.273 \times 10^{-3}$ [3-68]	14.7	12.3	22.3	24.2
Ethanol	$0.357 \times 10^{-3}$ [3-68]	15.8	8.8	19.4	21.1
1-Propanol	$0.402 \times 10^{-3}$ [3-68]	16.0	6.8	17.4	19.0
2-Propanol	$0.461 \times 10^{-3}$ [3-68]	15.8	6.1	16.4	17.8
1-Butanol	$0.461 \times 10^{-3}$ [3-68]	16.0	5.7	15.8	17.4
1-Pentanol	$0.546 \times 10^{-3}$ [3-31]	15.9	5.9	13.9	16.0
1-Hexanol	$0.599 \times 10^{-3}$ [3-31]	15.9	5.8	12.5	15.1
1-Heptanol	$0.660 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	5.3	11.7	14.5
1-Octanol	$0.700 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	5.0	11.2	14.1
1-Nonanol	$0.750 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	4.8	11.0	13.9
1-Decanol	$0.805 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	4.7	10.5	13.6
1-Undecanol	$0.849 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	4.0	9.3	12.7
1-Dodecanol	$0.898 \times 10^{-3}$ [3-31]	17.4	4.1	13.5	17.3
Cyclohexanol	$0.266 \times 10^{-3}$ [3-38]	17.8	8.4	5.1	16.3
Acetone	$0.5486 \times 10^{-3}$ [3-72]	15.5	10.4	7.0	14.5
Aniline	$0.4236 \times 10^{-3}$ [3-61]	20.1	5.8	11.2	21.0
Octamethylcyclotetrasiloxane	$2.499 \times 10^{-3}$ [3-74]	12.8	1.3	1.0	4.5

Table 3-27 Solubilities of carbon monoxide in the pure organic solvents from

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	$1.87 \times 10^{-3}$ [3-26]	14.5	0.0	0.0	14.6
Hexane	$1.72 \times 10^{-3}$ [3-73]	14.9	0.0	0.0	15.4
Heptane	$1.70 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.3	0.0	0.0	16.2
Octane	$1.56 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.5	0.0	0.0	16.6
Nonane	$1.59 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.7	0.0	0.0	17.0
Decane	$1.53 \times 10^{-3}$ [3-26]	15.7	0.0	0.0	17.0
Undecane	$1.53 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	17.6
Dodecane	$1.55 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	17.6
Tetradecane	$1.45 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.2	0.0	0.0	18.0
Hexadecane	$1.44 \times 10^{-3}$ [3-26]	16.3	0.0	0.0	18.2
Cyclohexane	$1.007 \times 10^{-3}$ [3-73]	16.8	0.0	0.2	19.2
Benzene	$0.66 \times 10^{-3}$ [3-73]	18.4	0.0	2.0	22.5
Toluene	$0.772 \times 10^{-3}$ [3-75]	18.0	1.4	2.0	21.7
Methanol	$0.331 \times 10^{-3}$ [3-31]	14.7	12.3	22.3	29.6
Ethanol	$0.439 \times 10^{-3}$ [3-31]	15.8	8.8	19.4	27.4
1-Propanol	$0.522 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	6.8	17.4	25.7
1-Butanol	$0.545 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	5.7	15.8	24.3
1-Pentanol	$0.581 \times 10^{-3}$ [3-31]	15.9	5.9	13.9	23.0
1-Hexanol	$0.634 \times 10^{-3}$ [3-31]	15.9	5.8	12.5	22.2
1-Heptanol	$0.695 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	5.3	11.7	21.8
1-Octanol	$0.751 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	5.0	11.2	21.5
1-Nonanol	$0.793 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	4.8	11.0	21.3
1-decanol	$0.852 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	4.7	10.5	21.0
1-Dodecanol	$0.805 \times 10^{-3}$ [3-31]	16.0	4.0	9.3	20.3
Acetone	$0.718 \times 10^{-3}$ [3-76]	15.5	10.4	7.0	20.8
Acetic acid	$0.407 \times 10^{-3}$ [3-76]	14.5	8.0	13.5	21.4
Chloroform	$0.682 \times 10^{-3}$ [3-76]	17.8	3.1	5.7	22.2
Ethylenechloride	$0.477 \times 10^{-3}$ [3-76]	18.0	7.4	4.1	23.2

Table 3-27 (Continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Ethylenechloride	$0.477 \times 10^{-3}$ [3-76]	18.0	7.4	4.1	23.2
1,2-Dibromoethane	$0.304 \times 10^{-3}$ [3-77]	19.2	3.5	8.6	25.7
Hexadecafluoroheptane	$3.85 \times 10^{-3}$ [3-78]	12.0	0.0	0.0	9.6
Aniline	$0.190 \times 10^{-3}$ [3-77]	20.1	5.8	11.2	28.7
Nitrobenzene	$0.377 \times 10^{-3}$ [3-77]	20.0	10.6	3.1	27.9
Pyridine	$0.386 \times 10^{-3}$ [3-77]	19.0	8.8	5.9	25.9
Propanenitrile	$0.630 \times 10^{-3}$ [3-77]	15.3	14.3	5.5	22.3
Benzylcyanide	$0.357 \times 10^{-3}$ [3-77]	19.5	12.3	3.8	27.8

Table 3-28 Solubilities of carbon dioxide in the pure organic solvents from

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	$1.258 \times 10^{-2}$ [3-26]	14.5	0.0	0.0	10.9
Hexane	$1.203 \times 10^{-2}$ [3-79]	14.9	0.0	0.0	11.0
Heptane	$1.177 \times 10^{-2}$ [3-26]	15.3	0.0	0.0	11.2
Octane	$1.153 \times 10^{-2}$ [3-26]	15.5	0.0	0.0	11.3
Nonane	$1.126 \times 10^{-2}$ [3-26]	15.7	0.0	0.0	11.4
Decane	$1.106 \times 10^{-2}$ [3-26]	15.7	0.0	0.0	11.4
Undecane	$1.053 \times 10^{-2}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	11.5
Dodecane	$1.089 \times 10^{-2}$ [3-26]	16.0	0.0	0.0	11.5
Tetradecane	$1.073 \times 10^{-2}$ [3-26]	16.2	0.0	0.0	11.7
Hexadecane	$1.064 \times 10^{-2}$ [3-26]	16.3	0.0	0.0	11.8
Cyclohexane	$0.762 \times 10^{-2}$ [3-79]	16.8	0.0	0.2	12.1
Benzene	$0.977 \times 10^{-2}$ [3-79]	18.4	0.0	2.0	13.3
Toluene	$1.044 \times 10^{-2}$ [3-75]	17.8	1.0	3.1	11.6
m-Xylene	$1.06 \times 10^{-2}$ [3-80]	18.0	1.4	2.0	11.8
Methanol	$0.5871 \times 10^{-2}$ [3-31]	14.7	12.3	22.3	17.8
Ethanol	$0.689 \times 10^{-2}$ [3-31]	15.8	8.8	19.4	15.1

Table 3-28 (Continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
1-Propanol	$0.7817 \times 10^{-2}$ [3-31]	16.0	6.8	17.4	13.6
1-Butanol	$0.8827 \times 10^{-2}$ [3-31]	16.0	5.7	15.8	12.5
1-Pentanol	$0.974 \times 10^{-2}$ [3-31]	15.9	5.9	13.9	10.7
1-Hexanol	$1.08 \times 10^{-2}$ [3-31]	15.9	5.8	12.5	9.5
1-Heptanol	$1.175 \times 10^{-2}$ [3-31]	16.0	5.3	11.7	9.2
1-Octanol	$1.277 \times 10^{-2}$ [3-31]	16.0	5.0	11.2	9.0
1-Nonanol	$1.378 \times 10^{-2}$ [3-31]	16.0	4.8	11.0	8.9
1-Decanol	$1.473 \times 10^{-2}$ [3-31]	16.0	4.7	10.5	8.6
1-Dodecanol	$1.664 \times 10^{-2}$ [3-31]	16.0	4.0	9.3	8.4
Acetone	$2.11 \times 10^{-2}$ [3-77]	15.5	10.4	7.0	3.7
Diethyl ketone	$1.94 \times 10^{-2}$ [3-81]	15.8	7.6	4.7	4.1
Dipropyl ketone	$2.00 \times 10^{-2}$ [3-81]	15.8	7.6	4.9	4.1
Dibutyl ketone	$2.00 \times 10^{-2}$ [3-81]	16	7.7	4.4	4.4
Methyl ethyl ketone	$1.91 \times 10^{-2}$ [3-81]	16	9	5.1	3.9
Methyl butyl ketone	$1.92 \times 10^{-2}$ [3-81]	15.3	6.1	4.1	4.5
Ethyl butyl ketone	$1.95 \times 10^{-2}$ [3-81]	16.2	5	4.1	6.4
Cyclopentanone	$1.641 \times 10^{-2}$ [3-52]	17.9	11.9	5.2	7.9
Cyclohexanone	$1.60 \times 10^{-2}$ [3-52]	17.8	8.4	5.1	7.6
Methyl acetate	$2.26 \times 10^{-2}$ [3-77]	15.5	7.2	7.6	4.8
1,4-Dioxane	$2.272 \times 10^{-2}$ [3-82]	17.5	1.8	9.0	11.4
Tetrachloromethane	$1.048 \times 10^{-2}$ [3-37]	17.8	0.0	0.6	13.0
Chloroform	$1.28 \times 10^{-2}$ [3-77]	17.8	3.1	5.7	10.1
1,2-Dibromoethane	$0.772 \times 10^{-2}$ [3-77]	18.0	7.4	4.1	8.2
Chlorobenzene	$0.986 \times 10^{-2}$ [3-77]	19.0	4.3	2.0	11.6
Aniline	$0.483 \times 10^{-2}$ [3-77]	20.1	5.8	11.2	14.2
Pyridine	$1.20 \times 10^{-2}$ [3-77]	19.0	8.8	5.9	9.9
1-Methyl-2-pyrrolidinone	$1.588 \times 10^{-2}$ [3-83]	18.0	12.3	7.2	8.6
N,N-Dimethylformamide	$1.62 \times 10^{-2}$ [3-84]	17.4	13.7	11.3	10.1
Nitrobenzene	$1.03 \times 10^{-2}$ [3-77]	20.0	10.6	3.1	11.9

Table 3-28 (Continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Propanenitrile	$1.69 \times 10^{-2}$ [3-77]	15.3	14.3	5.5	5.1
Benzeneacetonitrile	$1.06 \times 10^{-2}$ [3-77]	19.5	12.3	3.8	11.1
Triethylphosphate	$2.75 \times 10^{-2}$ [3-85]	16.7	11.4	9.2	7.1
Hexamethylphosphoramide	$2.82 \times 10^{-2}$ [3-85]	18.5	11.6	8.7	9.8
Tributylphosphate	$3.55 \times 10^{-2}$ [3-86]	16.3	6.3	4.3	5.7
Dimethyl Sulfoxide	$0.908 \times 10^{-2}$ [3-62]	18.4	16.4	10.2	12.1

Table 3-29 Solubilities of hydrogen sulfide in the pure organic solvents from

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	0.0421 [3-26]	14.5	0.0	0.0	15.9
Hexane	0.0429 [3-26]	14.9	0.0	0.0	16.1
Heptane	0.0439 [3-26]	15.3	0.0	0.0	16.2
Octane	0.0451 [3-26]	15.5	0.0	0.0	16.3
Nonane	0.0465 [3-26]	15.7	0.0	0.0	16.4
Decane	0.0481 [3-26]	15.7	0.0	0.0	16.4
Undecane	0.0496 [3-26]	16.0	0.0	0.0	16.6
Dodecane	0.0511 [3-26]	16.0	0.0	0.0	16.6
Tetradecane	0.0541 [3-26]	16.2	0.0	0.0	16.7
Hexadecane	0.0573 [3-26]	16.3	0.0	0.0	16.7
Decahydronaphthalene	0.0336 [3-30]	18.0	0.0	0.0	18.1
Benzene	0.0358 [3-73]	18.4	0.0	2.0	18.3
Ethylbenzene	0.042 [3-73]	17.8	0.6	1.4	17.2
Isopropylbenzene	0.053 [3-73]	18.1	1.2	1.2	17.0
Mesitylene	0.0487 [3-73]	18	0.6	0.6	17.5
Ethyleneglycol	0.0189 [3-30]	17.0	11.0	26.0	23.9
Dipropyleneglycol	0.0437 [3-30]	15.7	6.5	10.0	11.8
Benzylalcohol	0.0417 [3-30]	18.4	6.3	13.7	16.7

Table 3-29 (Continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Propylenecarbonate	0.0478 <sup>[3-30]</sup>	20.0	18.0	4.1	13.1
Chlorobenzene	0.039 <sup>[3-30]</sup>	19.0	4.3	2.0	15.6
Bromobenzene	0.038 <sup>[3-73]</sup>	19.2	5.5	4.1	15.0
Aniline	0.043 <sup>[3-73]</sup>	20.1	5.8	11.2	17.9
N-Methylaniline	0.045 <sup>[3-73]</sup>	19.5	6	7.8	15.7
N,N-Dimethylformamide	0.109 <sup>[3-87]</sup>	17.4	13.7	11.3	11.0
1-Methyl-2-pyrrolidone	0.180 <sup>[3-30]</sup>	18.0	12.3	7.2	10.1
Nitrobenzene	0.0535 <sup>[3-30]</sup>	20.0	10.6	3.1	13.7
Dimethylsulfoxide	0.0917 <sup>[3-30]</sup>	18.4	16.4	10.2	11.7

Table 3-30 Solubilities of Sulfur dioxide in the pure organic solvents from

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	0.0543 <sup>[3-26]</sup>	14.5	0.0	0.0	23.9
Hexane	0.0562 <sup>[3-26]</sup>	14.9	0.0	0.0	23.6
Heptane	0.0567 <sup>[3-26]</sup>	15.3	0.0	0.0	23.3
Octane	0.0583 <sup>[3-26]</sup>	15.5	0.0	0.0	23.1
Nonane	0.0602 <sup>[3-26]</sup>	15.7	0.0	0.0	23.0
Decane	0.0620 <sup>[3-26]</sup>	15.7	0.0	0.0	23.0
Undecane	0.0647 <sup>[3-26]</sup>	16.0	0.0	0.0	22.8
Dodecane	0.0662 <sup>[3-26]</sup>	16.0	0.0	0.0	22.8
Tetradecane	0.0702 <sup>[3-26]</sup>	16.2	0.0	0.0	22.7
Hexadecane	0.0745 <sup>[3-26]</sup>	16.3	0.0	0.0	22.7
Cyclohexane	0.06251 <sup>[3-73]</sup>	16.8	0.0	0.2	22.3
Decahydronaphthlene	0.0532 <sup>[3-73]</sup>	18.0	0.0	0.0	22.0
Benzene	0.2020 <sup>[3-73]</sup>	18.4	0.0	2.0	20.9
Ethyleneglycol	0.293 <sup>[3-30]</sup>	17.0	11.0	26.0	16.4
Propylenecarbonate	0.833 <sup>[3-30]</sup>	20.0	18.0	4.1	8.0

Table 3-30 (Continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Benzylalcohol	0.481 <sup>[3-30]</sup>	18.4	6.3	13.7	12.2
N,N-Dimethylformamide	0.589 <sup>[3-87]</sup>	17.4	13.7	11.3	6.0
Nitrobenzene	0.610 <sup>[3-30]</sup>	20.0	10.6	3.1	11.8
Dimethylsulfoxide	8.55 <sup>[3-30]</sup>	18.4	16.4	10.2	3.2

Table 3-31 Solubilities of Sulfur dioxide in the pure organic solvents from

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Pentane	0.01906 <sup>[3-26]</sup>	14.5	0.0	0.0	6.2
Hexane	0.01833 <sup>[3-26]</sup>	14.9	0.0	0.0	6.6
Heptane	0.01796 <sup>[3-26]</sup>	15.3	0.0	0.0	7.1
Octane	0.01791 <sup>[3-26]</sup>	15.5	0.0	0.0	7.3
Nonane	0.01788 <sup>[3-26]</sup>	15.7	0.0	0.0	7.6
Decane	0.01786 <sup>[3-26]</sup>	15.7	0.0	0.0	7.6
Undecane	0.01758 <sup>[3-26]</sup>	16.0	0.0	0.0	8.0
Dodecane	0.01723 <sup>[3-26]</sup>	16.0	0.0	0.0	8.0
Tetradecane	0.01718 <sup>[3-26]</sup>	16.2	0.0	0.0	8.3
Hexadecane	0.01753 <sup>[3-26]</sup>	16.3	0.0	0.0	8.5
Cyclohexane	0.00853 <sup>[3-73]</sup>	16.8	0.0	0.2	9.2
Benzene	0.01309 <sup>[3-73]</sup>	18.4	0.0	2.0	11.5
Methanol	0.00525 <sup>[3-88]</sup>	14.7	12.3	22.3	20.7
Ethanol	0.00686 <sup>[3-88]</sup>	15.8	8.8	19.4	17.4
1-Propanol	0.00795 <sup>[3-88]</sup>	16.0	6.8	17.4	15.2
2-Propanol	0.00795 <sup>[3-88]</sup>	15.8	6.1	16.4	14.1
1-Butanol	0.009494 <sup>[3-31]</sup>	16.0	5.7	15.8	13.6
1-Pentanol	0.01048 <sup>[3-31]</sup>	15.9	5.9	13.9	11.9
1-Hexanol	0.01157 <sup>[3-31]</sup>	15.9	5.8	12.5	10.7
1-Heptanol	0.01265 <sup>[3-31]</sup>	16.0	5.3	11.7	10.1



Table 3-31 (Continued)

Solvents	$x_G$ [-]	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
1-Octanol	0.01376 <sup>[3-31]</sup>	16.0	5.0	11.2	9.6
1-Nonanol	0.01487 <sup>[3-31]</sup>	16.0	4.8	11.0	9.5
1-Decanol	0.01591 <sup>[3-31]</sup>	16.0	4.7	10.5	9.1
1-Dodecanol	0.0180 <sup>[3-31]</sup>	16.0	4.0	9.3	8.2

Table 3-32 Hansen solubility parameter of gases and correlation coefficient of relationship of the distance between  $\log x_G$  and Hansen solubility parameter of gases

Gas	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_t$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	Correlation coefficient [-]
Methane	0.2	0.0	0.0	4.6	0.891
Ethane	15.2	0.0	0.0	15.2	0.894
Propane	15.6	0.3	0.0	15.6	0.917
Butane	15.9	0.6	0.0	15.9	0.918
Ethylene	14.5	4.2	1.0	15.1	0.950
Hydrogen sulfide	13.6	15.4	3.6	20.9	0.808
Carbon dioxide	14.1	9.8	4.7	17.8	0.791
2-Methylpropane	15.6	0.0	0.0	15.6	0.989
Hydrogen	4.7	0.0	0.0	4.7	0.947
Nitrogen	10.9	0.0	2.9	11.3	0.924
Oxygen	6.7	0.0	3.7	7.7	0.972
Helium	0.0	0.0	0.0	0.0	0.836
Neon	2.9	0.0	0.0	2.9	0.961
Argon	7.4	0.0	0.1	7.4	0.942
Krypton	14.9	3.0	0.0	15.2	0.993
Xenon	15.6	0.0	4.9	16.4	0.995
Carbon monoxide	7.2	0.0	0.0	7.2	0.959
Sulfur dioxide	19.4	18.2	12.0	29.2	0.953
Nitrous oxide	13.1	4.3	3.5	14.2	0.934

Table 3-33 Hansen solubility parameter of gases calculation by gas solubility and Stefanis & Panayiotou method

Gas	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_t$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Methane (Data base)	14.0	0.0	0.0		-
Methane (This work)	0.2	0.0	0.0	0.2	27.6
Methane (S&P method)	-	-	-	-	-
Ethane (Data base)	15.5	0.0	0.0	15.5	-
Ethane (This work)	15.2	0.0	0.0	15.2	0.6
Ethane (S&P method)	14.8	0.0	0.0	14.8	1.4
Propane (Data base)	13.1	0.0	0.0	13.1	-
Propane (This work)	15.6	0.3	0.0	15.6	5.0
Propane (S&P method)	14.6	0.0	0.0	14.6	3.0
Butane (Data base)	14.1	0.0	0.0	14.1	-
Butane (This work)	15.9	0.6	0.0	15.9	3.6
Butane (S&P method)	14.8	0.0	0.0	14.8	1.4
Ethylene (Data base)	15.2	2.0	3.8	15.8	-
Ethylene (This work)	14.5	4.2	1.0	15.1	3.8
Ethylene (S&P method)	13.9	5.3	3.8	15.4	4.2
Hydrogen sulfide (Data base)	17.9	6.0	10.2	21.5	-
Hydrogen sulfide (This work)	13.6	15.4	3.6	20.9	14.3
Hydrogen sulfide (S&P method)	-	-	-	-	-
Carbon dioxide (Data base)	15.7	6.3	5.7	17.9	-
Carbon dioxide (This work)	14.1	9.8	4.7	17.8	4.8
Carbon dioxide (S&P method)	17.6	13.4	11.7	25.0	10.0

### 3.5 結言

溶媒に対するガス溶解度を用いて気体 19 種の Hansen 溶解度パラメータを算出した。ガス溶解度を用いる方法はグループ寄与法と同等程度の算出精度で気体の Hansen 溶解度パラメータを算出することが可能であることを確認した。グループ寄与法での算出が困難である無機ガスについても Hansen 溶解度パラメータの算出が可能であるため、気体の Hansen 溶解度パラメータを議論するうえで有用な算出方法であると考えられる。しかし、ガス溶解度データの信頼性が算出精度に大きく影響するため、信頼できるガス溶解度のデータの溶媒の種類と数を増やす必要がある。

酸素の Hansen 溶解度パラメータを用いてガス溶解度の推算を行った結果、純溶媒 21 種に対して平均偏差が 2.18%、混合溶媒 12 系に対して平均偏差が 2.51%の精度で推算することが可能であった。Hansen 溶解度パラメータが既知である溶媒に対しては酸素の Hansen 溶解度パラメータを用いてガス溶解度を推算することが出来るため、既存のグループ寄与法よりも幅広い物質に対して推算可能である。

溶解度を用いて物質の Hansen 溶解度パラメータを算出する方法は固体や高分子の Hansen 溶解度パラメータの算出に応用できると考えられるため、算出精度の向上や適応範囲の拡大が期待される。

## 参考文献

- [3-1] Sato, T.; Hamada, Y.; Yamamoto, H. *Jpn. J. Thermophys. Prop.* **2011**, *25*, 194–199.
- [3-2] Hagiwara, H. *Chem. Times* **2005**, *196*, 2-8
- [3-3] Wu, X. A.; Chung, K. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3707–3710.
- [3-4] Hasse, P. J.; Battimo, R.; Scharlin, P.; Wilhelm, E. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 195–201.
- [3-5] Li, A.; Tang, S.; Tan, P.; Liu, C.; Liang, B. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 2339–2344.
- [3-6] Sander, B.; Skjold-Jorgensen, S.; Rasmussen, P. *Fluid Phase Equilib.* **1983**, *11*, 105-126.
- [3-7] Holderbaum, T.; Gmehling, J. *Fluid Phase Equilibria*, **1991**, *70*, 251-265.
- [3-9] Hansen, C. M.; Smith A. L. *Carbon* **2004**, *42*, 1591–1597.
- [3-8] Sato, T.; Araki, S.; Morimoto, M.; Tanaka, R.; Yamamoto, H. *Energy Fuels*, **2014**, *28*, 891-897.
- [3-10] Hansen, C. M. *Congr. Fatippec.* **1984**, *17*, 531.
- [3-11] Wieneke, J. U.; Kommoß, B.; Gaer, O.; Prykhodko, I.; Ulbricht, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 327–334.
- [3-12] Srinivas, K.; King, J. W.; Monrad, J. K.; Howard, L. R.; Hansen, C. M. *Food. Eng. Phys. Prop.* **2009**, *74*, E342-E354.
- [3-13] Orme, C. J.; Stewart, F. F. *J. Membr. Sci.* **2005**, *253*, 243-249.
- [3-14] Wood, J. R.; Bader, M. G. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 844-850.
- [3-15] Matsui, T.; Nagashima, K.; Fukamachi, M.; Shimoda, M.; Osajima, Y. *J. Agric. Food Chem.* **1992**, *40*, 1902-1905.
- [3-16] Hildebrand, J. H.; Scott, R. L. *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd ed., Dover Publications Inc.: **1950**.
- [3-17] Hansen, C. M. *Prog. Org. Coating* **2004**, *51*, 55–66.
- [3-18] Yamamoto, H., Ichikawa, K.; Tokunaga, J. *J. Chem. Eng. Data*, **1994**, *39*, 155-157.
- [3-19] Wang, Y. H.; Tokuchi, K.; Ishii, K.; Sasaki, Y.; Kashiwaya, Y. *Iron Steel Inst. Jpn.* **1998**, *84*, 55-60.
- [3-20] Ben-Naim, A.; Bear, S. *Tras. Faraday. Soc.* **1963**, *59*, 2735-2738.
- [3-21] Nitta, T.; Akimoto, T.; Matsui, A.; Katayama, T. *J. Chem Eng. Jpn.*, **1983**, *16*, 352-356.
- [3-22] Sato, T.; Hamada, Y.; Yamamoto, H. *Jpn. J. Thermophys. Prop.* **2011**, *25*, 194–199.

- [3-23] Fujii, K. *Jpn. J. Thermophys. Prop.* **1998**, *12*, 227–230.
- [3-24] Akimoto, T.; Nitta, T.; Katayama, T. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1984**, *17*, 637–641.
- [3-25] Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press: Boca Raton, FL, **1999**; ISBN: 0-8493-1525-5.
- [3-26] Makranczy, J.; Megyery-Balog, K.; Ruzs, L.; Patyi, L. *Hung. J. Ind. Chem.* **1976**, *4*, 269-280.
- [3-27] Lannung, A.; Gjaldbaek, J. C. *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 1124-1128.
- [3-28] Ricon, D.; Renon, H. *J. Chem. Eng. Data* **1980**, *25*, 59-60.
- [3-29] Ben-Naim, A.; Yaacobi, M. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 175-178.
- [3-30] Lenoir, J-Y.; Renault, P.; Renon, H. *J. Chem. Eng. Data* **1971**, *16*, 340-342.
- [3-31] Makranczy, J.; Ruzs, L.; Balog-Megyery, K. *Hung. J. Ind. Chem.* **1979**, *7*, 41-46.
- [3-32] Gibanel, F.; Urieta, J. S.; Gutierrez Losz, C. *J. Chi. Phys.* **1981**, *78*, 171-174.
- [3-33] Gallardo, M. A.; Urieta, J. S.; Gutierrez Losa, C. *IUPAC Conference of Chemical Thermodynamics* **1984**, Paper No. 47.
- [3-34] de Ligny, C. L.; Denessen, H. J. M.; Alfenaar, M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1971**, *90*, 1265-1284.
- [3-35] Jadot, R. *J. Chim. Phys.* **1972**, *69*, 1036-1040.
- [3-36] Gjaldbaek, J. C.; Niemann, H. *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 611-614.
- [3-37] Horiuti, J. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn)* **1931/1932**, *17*, 125-256.
- [3-38] Gjaldbaek, J. C.; Niemann, H. *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 1015-1023.
- [3-39] Rivas, O. R.; Prausnitz, J. M. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **1979**, *25*, 975-984.
- [3-40] Miller, K. W. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2248-2249.
- [3-41] Waters, J. A.; Mortimer, G. A.; Clements, H. E. *J. Chem. Eng. Data* **1970**, *15*, 174-176.
- [3-42] Thomsen, E. S.; Gjaldbaek, J. C. *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 134-138.
- [3-43] Hayduk, W.; castaneda, R. *Can. J. Chem. Eng.* **1973**, *51*, 353-358.
- [3-44] Monfort, J. P.; Arriaga, J. L. *Chem. Eng. Commun.* **1980**, *7*, 17-25.
- [3-45] Blais, C.; Hayduk, W. *J. Chem. Eng. Data* **1983**, *28*, 181-184.
- [3-46] Sahgal, A.; La, H. M. ; Hayduk, W. *Can. J. Chem. Eng.* **1978**, *56*, 354-357.
- [3-47] Krauss, V. M.; Gestrich, W. *Khemie-Technik* **1977**, *6*, 513-516.
- [3-48] Camcho Rubil, F.; Delgado Diaz, S.; Alvaro Alvarez, R. *Revista Ing. Quim. (Spain)* **1980**,

12, 83-87.

- [3-49] Hannaert, H.; Haccuria, M.; Mathieu, M. P. *Ind. Chim. Belge* **1967**, 32, 156-164.
- [3-50] Velichko, S. M.; Treger, Yu. A.; Flid, R. M. *Russian J. Phys. Chem.* **1973**, 47, 1620-1621.
- [3-51] Bruckl, N.; Kim, J. I. *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* **1981**, 126, 133-150.
- [3-52] Gallardo, M. A.; Lopez, M. C.; Urieta, J. S.; Gutierrez Losa, C. *Fluid Phase Equilib.* **1989**, 50, 223-233.
- [3-53] Gllardo, M. A.; Melendo, J. M.; Urieta, J. S.; Gutierrez Losa, C. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2198-2202.
- [3-54] Gallardo, M. A.; Carmen Lopez, M.; Urieta, J. S.; Gutierrez Losa, C. *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 809-811.
- [3-55] Gallardo, M. A.; Lopez, M. C.; Urieta, J. S.; Gutierrez Losa, C. *Fluid Phase Equilib.* **1990**, 58, 159-172.
- [3-56] Truchard, A. M.; Harris, H. G.; Himmelblau, D. M. *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 575-576.
- [3-57] Wilcock, R. J.; Battino, R.; Wilhelm, E. *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, 9, 111-115.
- [3-58] Clever, H. L. *Chemistry department Emory University Atlanta, Georgia 30322 USA* **1978**.
- [3-59] Saylor, J. H.; Battino, R. *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 1334-1337.
- [3-60] Lannung, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 68-80.
- [3-61] Powell, R. J. *J. Chem. Data* **1972**, 17, 302-304.
- [3-62] Dymond, J. H. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 1829-1831.
- [3-63] Krestov, G. A.; Slyusar, V. P. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khi. Tekhnol.* **1978**, 21, 1294-1297.
- [3-64] Ben-Naim, A. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 2998-3001.
- [3-65] Ben-Naim, A. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, 61, 821-825.
- [3-66] Krestov, G. A.; Nedel'ko, B. E. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khi. Tekhnol.* **1975**, 18, 1893-1896.
- [3-67] Clever, H. L.; Battino, R.; Saylor, J. H.; Gross, P. M. *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 1078-1083.
- [3-68] Katayama, T.; Nitta, T. *J. Chem. Eng. Data* **1976**, 21, 194-196.
- [3-69] Kruyer, S.; Nobel, A. P. *P. Rec. Trav. Chim.* **1961**, 80, 1145-1156.
- [3-70] Satterfield, C. N.; Ma, Y. H.; Sherwood, T. K. *I. Chem. E. Symp. Ser.* **1968**, 28, 22-29.
- [3-71] Symons, E. A. *Can. J. Chem.* **1971**, 49, 3940-3947.

- [3-72] Kretschmer, C. B.; Nowakowaska, J.; Wiebe, R. *Ind. Eng. Chem.* **1946**, *38*, 506-509.
- [3-73] Patyi, L.; Furmer, I. E.; Makranczy, J.; Sadilenko, A. S.; Stepanova, Z. G.; Berengarten, M. *G. Zh. Prikl. Khim.* **1978**, *51*, 1296-1300.
- [3-74] Wilcock, R. J.; McHale, J. L.; Battino, R.; Wilhelm, E. *Fluid Phase Equilib.* **1978**, *2*, 225-230.
- [3-75] Chen, H.; Liu, M.; Zheng, L.; Zhu, Z. *Zhejiang Daxue Xuebao* **1985**, *19*, 140-148.
- [3-76] Skirrow, F. W. *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschafts1.* **1902**, *41*, 139-160.
- [3-77] Gjaldbaek, J. C.; Andersen, E. K. *Acta Chem. Scand* **1954**, *8*, 1398-1413.
- [3-78] Gjaldbaek, J. C. *Acta Chem. Scand* **1952**, *6*, 623-633.
- [3-79] Kaminishi, G-I.; Yokoyama, C.; Takahashi, S. *Fluid Phase Equilib.* **1987**, *34*, 83-99.
- [3-80] Horvath, M. J.; Sebastian, H. M.; Chao, K. C. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1981**, *20*, 394-396.
- [3-81] Balog-Megyery, K.; Makranczy, J.; Ruzs, L.; Mate, E. *Hung. J. Ind. Chem.* **1986**, *14*, 49-51.
- [3-82] Gallardo, M. A.; Urieta, J. S.; Gutierrez-Losa, J. *Chim. Phys. Chim. Biol.* **1983**, *80*, 621-625.
- [3-83] Murrieta-Guevara, F.; Romero-Martinez, A.; Trejo, A. *Fluid Phase Equilib.* **1988**, *44*, 105-115.
- [3-84] Braude, G. E.; Leites, I. L.; Dedova, I. V. *Khim. Prom.* **1961**, *4*, 232-235.
- [3-85] Schay, G.; Szekely, Gy.; Racz, Gy.; Traply, G. *Petridica Polytech.* **1958**, *2*, 1-24.
- [3-86] Gudasheva, V. M.; Furmer, I. E. *Te. Mosk. Khim. I Tech. Inst.* **1970**, *2*, 15-17.
- [3-87] Dupont de Nemours and Co. (Inc.) *Chem. Eng. News* **1955**, *33*, 2366.
- [3-88] Sada, E.; Kito, S.; Ito, Y. *Eng. Chem. Fundam.* **1975**, *14*, 232-237.
- [3-89] Stefanis, E.; Panayiotou, C. *Int. J. Thermophys.* **2008**, *29*, 568-585.

## 第 4 章

### 結論および今後の展望

#### 4.1 第 1 章の総括

第 1 章では、Hansen 溶解度パラメータの概要や Hansen 溶解度パラメータの算出方法、Hansen 溶解度パラメータの温度・圧力依存について説明した。また、現在報告されている Hansen 溶解度パラメータに関わる研究について、対象となっている物質や Hansen 溶解度パラメータを用いた応用例を紹介した。現在ポリマーを中心に炭素材料<sup>[4-1, 4-2]</sup>や界面活性剤<sup>[4-3]</sup>、イオン液体<sup>[4-4, 4-5, 4-6]</sup>など様々な物質について Hansen 溶解度パラメータが算出されており、抽出<sup>[4-7]</sup>や分散性<sup>[4-8]</sup>、膨潤<sup>[4-9]</sup>の評価など様々な応用例について報告されている。今後、これまでと同様に物質や応用例の適応範囲の拡大についての研究が進められ、Hansen 溶解度パラメータに関する研究は圧力や温度条件が異なる条件における応用例についての報告<sup>[4-10]</sup>が増加していくと予想される。また、混合溶媒の Hansen 溶解度パラメータは体積分率における単純加算によって算出されているが<sup>[4-11]</sup>、溶媒を混合した際の相互作用力における非理想性によって評価にずれが生じる問題が報告されている<sup>[4-8]</sup>。Hansen 溶解度パラメータの更なる展開のために混合溶媒の Hansen 溶解度パラメータの非理想性を表現する式などの開発が期待される。

#### 4.2 第 2 章の総括と今後の展望

第 2 章ではアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータに関する研究結果について述べた。カナダ・アサバスカ産と中東産のアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを算出し、成分の異なるアスファルテンは Hansen 溶解度パラメータが異なることを見出した。アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータは、分子を構成する水素・炭素・酸素の含有量、平均分子量



などに影響されていることが確認された。また、グループ寄与法である van Krevelen & Hoftyzer 法<sup>[4-12]</sup>を改良することによって環状有機化合物の Hansen 溶解度パラメータを現在報告されているグループ寄与法よりも高精度で推算することが可能になった。アスファルテンの Hansen 溶解度パラメータの推算精度も向上したことが確認できた。アスファルテンの元素分析と構造解析を行うことで改良した van Krevelen & Hoftyzer 法によりアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータを推算できるため、溶解性実験を行わずにアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータが得られることが示唆された。

アスファルテン濃度を変えた粒径測定・レイリー散乱分析<sup>[4-13]</sup>・小角 X 線散乱法分析<sup>[4-14]</sup>、溶媒種を変えたレイリー散乱分析<sup>[4-13]</sup>によりアスファルテンの Hansen 溶解度パラメータに近い溶媒であるほど良溶媒的挙動を示していることを確認した。アスファルテンの凝集度を Hansen 溶解度パラメータによって定量的に表すことができる可能性が示唆された。実際にアスファルテンを処理する際には、アスファルテン濃度、処理温度、処理圧力、アスファルテン種などが影響する<sup>[4-15]</sup>。アスファルテン濃度とアスファルテン種についてはそれぞれの分析結果によって Hansen 溶解度パラメータを用いることにより評価できる可能性が高い。今後は、アスファルテンの処理条件を考慮し、300℃、5MPa 程度の Hansen 溶解度パラメータの適応についての報告が期待される。

Hansen 溶解度パラメータを用いることにより、様々な条件におけるアスファルテンの凝集度を定量的に扱うことの出来るモデルを作成できると確信している。アスファルテン凝集モデルの作製には様々な条件におけるアスファルテンの凝集度の分析結果が必要であるため、データの蓄積が期待される。

### 4.3 第 3 章の総括と今後の展望

第 3 章では気体の Hansen 溶解度パラメータに関する研究結果について検討した。本研究では、ガス溶解度を用いる新しい気体の Hansen 溶解度パラメータを算出する方法を提案し、気体の Hansen 溶解度パラメータを算出した。ガス溶解度を用いる方法はグループ寄与法と同等程度の算出精度で気体の Hansen 溶解度パラメータを算出することが可能であることを確認した。グループ寄与法での算出が困難である無機気体についても Hansen 溶解度パラメータの算出が可能であった。膜分離<sup>[4-16]</sup>や気泡の拡散<sup>[4-17]</sup>や吸着<sup>[4-18]</sup>では無機気体につ

いても扱われているため、有用なデータが報告できたと考えられる。無機気体の Hansen 溶解度パラメータが算出可能になったことで、気体の Hansen 溶解度パラメータの応用についての研究が進展することが期待される。また、超臨界二酸化炭素を用いた抽出分離<sup>[4-19]</sup>に見られるように、温度依存や圧力依存についても考慮する必要がある。特に気体であるため固体や液体では無視しても構わない<sup>[4-11]</sup>と考えられている圧力依存についての検討が望まれる。

本研究で提案した気体の Hansen 溶解度パラメータの算出方法は溶解度を用いて物質の Hansen 溶解度パラメータを算出するため、溶解度が存在する固体や高分子の Hansen 溶解度パラメータの算出に応用できると考えられる。提案した Hansen 溶解度パラメータ算出法を用いて様々な物質の Hansen 溶解度パラメータが算出され、研究が発展することを期待する。

## 参考文献

- [4-1] Hansen, C. M.; Smith A. L. *Carbon* **2004**, *42*, 1591–1597.
- [4-2] Ham, H. T.; Choi, Y. S.; Chung, I. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286*, 216-223.
- [4-3] Choi, P.; Kavassalis, T.; Rudin, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *180*, 1-8.
- [4-4] Yoo, B.; Afzal, W.; Prausnitz, J. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 9913-9917.
- [4-5] Sistla, Y. S.; Jain, L.; Khanna, A. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *97*, 51-64.
- [4-6] Batista, M. L. S.; Neves, C. M. S. S.; Carvalho, P. J.; Gani, R.; Coutinho, J. A. P. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12879-12888.
- [4-7] Yamamoto, H.; Kumamura, D.; Nagano, C.; Takeuchi, F.; Fujii, M.; Tagashira M.; Ohtake, Y. *Kagakukougakuronbunshyuu* **2008**, *34*, 331-338.
- [4-8] Wieneke, J. U.; Kommoß, B.; Gaer, O.; Prykhodko, I.; Ulbricht, M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 327-334.
- [4-9] Liu, G.; Hoch, M.; Wrana, C.; Kulbaba, K.; Qiu, G. *Polym. Testing* **2013**, *32*, 1128-1134.
- [4-10] Williams, L. L.; Rubin, J. B.; Edwards, H. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 4967-4972.
- [4-11] Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press: Boca Raton, FL, **1999**; ISBN: 0-8493-1525-5.
- [4-12] van Krevelen, D. W.; Hoftyzer, P. J. *Properties of Polymers 2nd Edition*, **1976**.
- [4-13] Morimoto, M.; Sato, T.; Araki, S.; Tanaka, R.; Yamamoto, H.; Sato, S.; Takanohashi, T. *Sekiyu · Sekiyukagaku touronkai kouenyosi* **2014**, *44*, 266-267.
- [4-14] Morita, T.; Morimoto, M.; Tanaka, R.; Takanohashi, T. *Sekiyu · Sekiyukagaku touronkai kouenyosi* **2014**, *44*, 270-271.
- [4-15] Kumagai, H.; Takanohashi, T. *J. Jpn. Inst. Energy* **2007**, *86*, 770-772.
- [4-16] Orme, C. J.; Stewart, F. F. *J. Membr. Sci.* **2005**, *253*, 243-249.
- [4-17] Wood, J. R.; Bader, M. G. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 844-850.
- [4-18] Matsui, T.; Nagashima, K.; Fukamachi, M.; Shimoda, M.; Osajima, Y. *J. Agric. Food Chem.* **1992**, *40*, 1902-1905.
- [4-19] Srinivas, K.; King, J. W.; Monrad, J. K.; Howard, L. R.; Hansen, C.M. *Food Eng. Phys. Prop.* **2009**, *74*, E342-E354.

# 謝辞

研究を進める当たり、関西大学環境都市工学部 エネルギー・環境工学科教授 山本秀樹博士には終始熱心なご指導とご教授を賜りました。厚く御礼申し上げます。

また、ご多忙にもかかわらず、私の学位論文を審査して頂きました関西大学化学生命工学部 化学・物質工学科教授 越智光一博士ならびに関西大学環境都市工学部 エネルギー・環境工学科教授 池永直樹博士には深く感謝の意を表します。

研究活動において様々な助言を頂きました関西大学環境都市工学部 エネルギー・環境工学科助教 荒木貞夫博士には厚く御礼申し上げます。

共同研究を通じて、終始多大なるご指導とご教授を賜りました一般財団法人石油エネルギー技術センター 主任研究員 田中隆三博士、独立行政法人産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 新燃料グループ グループ長 鷹觜利公博士、独立行政法人産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 新燃料グループ 森本正人博士、千葉大学理学部准教授 森田剛博士、北海道大学工学部助教 熊谷治夫博士には厚く御礼申し上げます。

本研究にご協力いただきました浜田裕三修士、福留健太博士、来田康司博士、鈴木貴雅修士、畑中孝文修士、澄川大修士およびプロセスデザイン研究室の皆様に深く感謝いたします。

最後に、心身共に支えてくださった佐藤安生様、岩城允子様のおかげで博士論文を完成させることができました。我儘な私の行動についてご理解とご協力を頂きまして心より感謝いたします。