

固液平衡測定装置の開発と評価

日大生産工 (院) ○市川 貴啓

日大生産工 保科 貴亮, 辻 智也, 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦

【緒言】晶析操作は食品、製菓等の粉体製品を対象とした高度な分離・精製法として用いられている。晶析プロセスの設計には、結晶化のための詳細な温度、圧力、初期濃度の調整といった操作条件を決定するために、系の正確な固液平衡データの把握が不可欠である。本研究では、冷却測温法に基づくガラスセルを用いた小型固液平衡測定装置の開発を行った。さらに、開発した装置を用いて、Benzene + Cyclohexane 系および 1-Tetradecanol + Lauric acid 系に対して異なる温度範囲での 2 成分系固液平衡関係を大気圧下で測定し、文献値と比較により装置の健全性について検討した。

【実験方法および測定方法】図 1 に本研究で新たに開発した装置の概略図を示す。固液平衡関係の測定には示差走査熱量計 (DSC) を用いることが多いが、試料の量が少量でよい反面、組成の決定に関して誤差は避けられない。本装置では、試料の組成を重量法で調製できるようにセルの容積を確保し、高精度温度計で融点を直接測定できるようになっている。装置本体はガラス製の取り外し可能な内容積約 60 cm^3 の平衡セル (1)、冷却ジャケット (2)、真空ジャケット (3) からなる。Gmehling ら¹⁾ は類似の平衡セルを使用しているが、内容積は 160 cm^3 であり、今回開発した装置は、よりコンパクトな設計になっている。冷媒を満たす外側の容器を真空ジャケットにすることで、平衡セルへの熱伝導の影響を抑え、保温性を上げ、融点を目視で確認することができる。測定では、セルに試料溶液を約 20 cm^3 入れ、 $243.15 \text{ K} \sim 353.15 \text{ K}$ まで昇温・降温可能な低温恒温水槽 (AS-ONE LTB-125A) で冷却ジャケット内に加熱または冷却した熱媒を送液し、水槽とジャケット内を循環させ平衡温度を保つ。昇温・冷却速度はそれぞれ $+ 2.22 \text{ K/min}$ および、 $- 2.48 \text{ K/min}$ である。セル内には希土類磁石を使用した攪拌子を入れ、マグネティックスターラ

(EYELA RCX-1000D) を用いて 800 rpm で試料溶液を十分に攪拌することができる。

平衡セル内の温度はデータ収集スイッチユニット (Agilent 34970A) に接続した CHINO 製 白金測温抵抗体により、 0.01 K の精度で測定し、デジタル値として、パーソナルコンピュータに約 1 秒 毎に記録することができる。平衡セル内の試料温度の経時変化から図 2 に示す冷却曲線が得られ、極大、あるいは一定値を示した際の温度を融点 T_m とした。

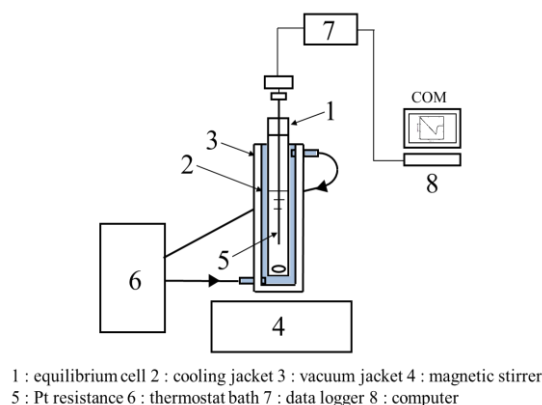


図 1 固液平衡測定装置の概略図

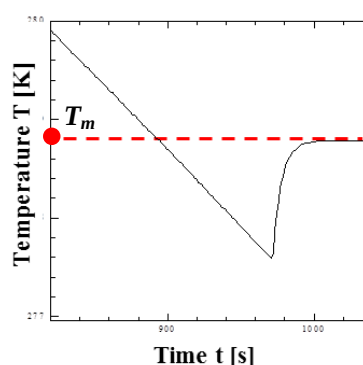


図 2 冷却曲線の例

Development of the Apparatus for Solid-Liquid Equilibrium Measurements

Takahiro ICHIKAWA, Taka-aki HOSHINA, Tomoya TSUJI,
Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, and Toshihiko HIAKI

【結果と考察】図3 および図 4 に実測した Benzene + Cyclohexane 系および1-Tetradecanol + Lauric acid 系の固液平衡関係をそれぞれ示した。測定温度範囲は250.91 K～318.12 K である。表 1 に各純物質の融点の実測値を文献値²⁻³⁾とともに示した。測定の結果、いずれの系も単純共晶系であり、純物質の融点は絶対算術平均偏差 (AAD) が 0.1 % 未満で文献値と良好に一致した。図 3 および図 4 中には冷却曲線のうち特徴的なものを併記した。実際の測定では、様々なタイプの冷却曲線が現れることが分かる。冷却测温法は均一液相状態の冷却曲線と均一固相状態の冷却曲線を外挿して得られる交点を融点とする方法がとられるが、固相が連続相にならない場合や沈降する場合には必ずしも外挿による交点が得られないことが分かる。

Benzene + Cyclohexane 系の固液平衡関係において、245 K 以下の領域では未飽和領域から融液が冷却され、過飽和状態になったとき、低温恒温水槽の冷却限界により、核化する温度まで冷却することができず、固液共存点の観測ができなかったことから、冷却能をさらに向上させることが不可欠であると考ええる。

1-Tetradecanol + Lauric acid 系においては共晶点 ($x_{eu} = 0.60$, $T_{eu} = 299.45$ K)も精度よく測定でき、正確な固液平衡相図を得ることができた。図 4 中の左下における共晶点近傍の冷却曲線には冷却中に最初の極値が確認でき、さらに温度を下げていくと、再び温度上昇し、二つ目の極値が確認できた。二つ目の極値は共晶点の温度と一致したので、最初の極値を固液共存点の温度とし、二つ目の極値を共晶点の温度とした。このように、一つの冷却曲線でも固液共存点と共晶点 (固固共存点) が得られる場合もある。また、共晶点付近の組成の融液は過飽和が大きくなり、固液共存点が文献値のものよりも低く出てしまう傾向がみられた。攪拌速度を上げ、溶液の核化速度を大きくする必要があることが示唆された。

本測定は固液共存線のための測定であり、固相成分の分析は行っていないが、X 線回折を用いることにより、結晶多形等の詳細な判断も可能になると考えられる。

【結言】ガラス製の小型固液平衡装置の開発を行い、Benzene + Cyclohexane 系および1-Tetradecanol + Lauric acid 系の固液平衡関係を測定した結果、各成分の純物質の融点の測定値と文献値の AAD は 0.1 % 未満であることから、高精度な測定が可能であることが分かった。また、Benzene + Cyclohexane 系では低温恒温水槽の冷却限界により、固液共存点の観測が

できなかったことから、冷却能力を向上させる必要があることが分かった。一方、1-Tetradecanol + Lauric acid 系では共晶点を精度よく測定することができた。また、一つの冷却曲線から固液共存点と共晶点の温度が得られることが分かった。共晶点組成近傍では過飽和が大きくなるため、攪拌速度を上げ、溶液の核化速度を大きくする必要があることが示唆された。

表 1 純物質の融点の測定結果と文献値の比較

Component	T [K]			AAD [%]	
	This work	Uncertainty	Literature		
Benzene	279.92	-0.01	0.02	279.74 ^{a)}	0.06
Cyclohexane	278.92	0.00	0.00	278.63 ^{a)}	0.07
1-Tetradecanol	311.30	0.00	0.00	311.39 ^{b)}	0.03
Lauric acid	318.12	0.00	0.00	318.29 ^{b)}	0.05

a) Ref. (2), b) Ref. (3)

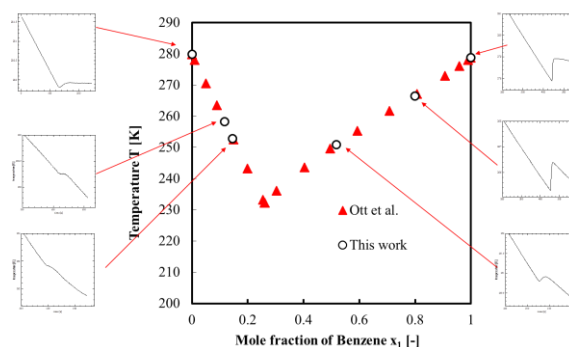


図 3 Benzene + Cyclohexane 系の固液平衡関係

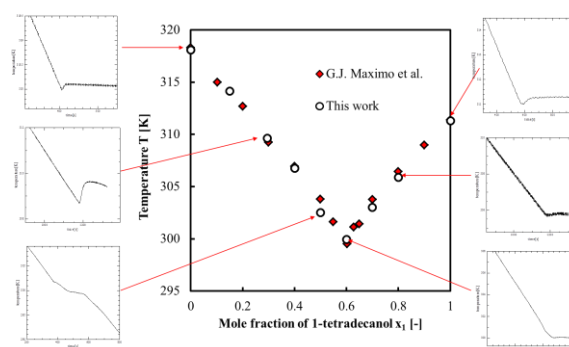


図 4 1-Tetradecanol + Lauric acid 系の固液平衡関係

【参考文献】

- 1). Gmehling et al., *Fluid Phase Equilibria.*, **113** 117-126 (1995). 2). Ott et al., *J. Chem. Thermodynamics.*, **15**, 267 (1983). 3). G. J. Maximo et al., *Fluid Phase Equilibria.*, **366** 88-98 (2014).