

気液液平衡測定装置の開発

日大生産工（院）○佐藤絢礼

日大生産工 佐藤敏幸・岡田昌樹・日秋俊彦

【緒言】

気液平衡データは種々の蒸留による分離プロセスの設計、運転に必須の基礎物性であり、正確な平衡データや共沸データを知ることは省エネルギープロセス、精密蒸留の設計に不可欠である。気液平衡データは、これまでに2成分系で15,000データセット以上測定され、系の種類は約4,500種、混合物を構成する成分の種類は約1,000種である。しかし、化学工業で取り扱われる成分の数は10,000種以上であり、また対象とする混合物は多くが3成分以上であることから、プラントの設計に際して必要な気液平衡が存在しない場合も多く、今もなお気液平衡のデータの蓄積が強く望まれる¹⁾。

気液平衡の中でも液相が2液相の形成する場合を気液液平衡といい、合成過程で反応物に水ができる場合や、原料に不純物として水を含む系の場合などでは液相が不均一となる。そのため、気相と2つの液相からなる3相平衡の関係を知る必要がある。しかし、定圧条件で正確な気液液平衡の測定は難しく、既往の気液液平衡データについて詳細に調査すると測定者によって異なる場合が多い。すなわち、正確な気液液平衡測定法の確立が未だなされていないのが現状である。また、気液液平衡データの推算法を検討した文献もあるが、比較する実測値が少ないため、推算法の妥当性に関する検討は未だ不十分である²⁾。

そこで本研究では、定圧条件で正確な気液液平衡の測定が可能な装置の開発を目的として、

まずはじめに、本研究室で開発された気液平衡測定用の改良 Rogalski-Malanowski 型平衡蒸留器³⁾を用いて気液液平衡の測定を行ったので、その結果を報告する。

【実験】

測定に使用した改良 Rogalski-Malanowski 型平衡蒸留器の概略図を図1に示す。

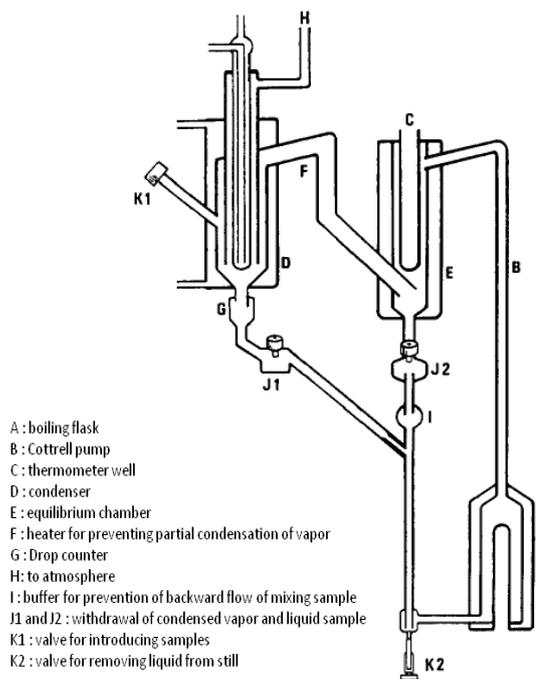


図1 改良 Rogalski-Malanowski 型平衡蒸留器

はじめに、ヒーターを備えたボイリングフラスコに混合試料を仕込み加熱沸騰させる。試料が沸騰すると、沸騰状態の蒸気と液が混相をなしてコットレルポンプを上昇し、温度測定部にフラッシュする。ここで気相と液相が分離し、気相はコンデンサーで凝縮され、気相サンプリング部を通過し、ボイリングフラスコに戻る。

Development of vapor-liquid-liquid equilibrium still

一方、液相は液相サンプリング部を通過し、ボイリングフラスコに戻る流れとなっている。サンプル導入から平衡状態に達するまでの時間は、およそ45分である。

温度測定には Automatic System Laboratories 社製 高精度白金温度計 F250(Pt100Ω)および、あらかじめ検定を行った白金測温抵抗体を用いた。温度の測定精度はおよそ 0.03K である。また、気液各相の組成分析には島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-17A を用い、あらかじめ作成した検量線により、0.005 モル分率以内の測定精度であった。

気液液平衡の測定には、文献値が複数存在する水+ブタノール系を選択し、既存の気液平衡測定装置用いて気液液平衡がどの程度の精度で測定できるかの検討を行った。

【結果】

測定結果を図2および3に示す。図2は沸点、露点-組成線図、図3は活量係数-組成線図である。

この結果から測定結果の値にばらつきがあり、文献値⁴⁾と多少異なる実験結果が出た。図1の装置により気液液平衡の測定が難しく、それぞれの装置の特長で異なる実験結果が出る事が分かる。現在、図1の装置で詳細な測定を進めており、当日はその結果も含めて発表する。

【今後の方針】

今回の測定結果から、液相が2相に分離する溶液で測定を行うと気相サンプリング部の液溜めで分離し、上層の液が流れ、組成を正確に測定できないために一度液溜めの溶液を抜いて再度溜めてサンプリングを行ったが正確な測定につながらなかった。この原因として気相サンプリング部の形状から完全に溶液を抜き取ることができなかったからと考えている。このことを踏まえ、今後、気液液平衡の測定を迅速かつ正確に行える装置の開発を行う。

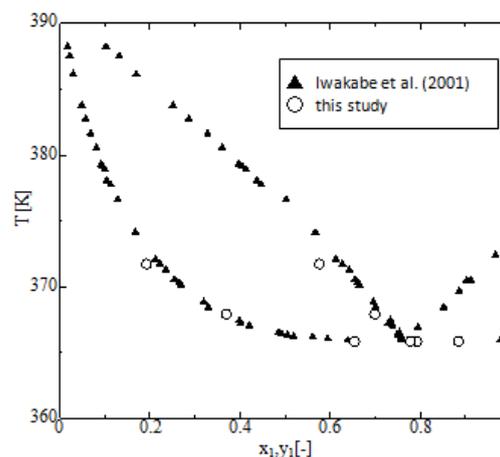


図2 Boiling and dew points for the system
water(1) - 1-butanol(2) at 101.3 kPa

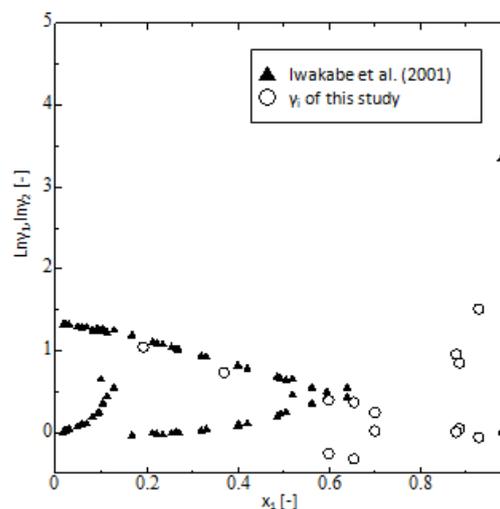


図3 Activity coefficients for the system
water(1) - 1-butanol(2) at 101.3 kPa

【引用文献】

- 1) 化学工学の進歩 第37集 蒸留工学基礎と応用 第1刷 化学工学編
- 2) 岩壁 幸市 東京工業大学学位論文 (2001)
- 3) T. Hiaki, et al., *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1992**, 37, 203-206.
- 4) K. Iwakabe, H. Kosuge, *Fluid Phase Equilibria*, **192**, 171-186 (2001)