

沸騰状態で二液相を形成する 3 成分系定圧気液平衡の測定

日大生産工(院) ○後田 知彰, 日大生産工 佐藤敏幸, 岡田昌樹, 日秋俊彦

【緒言】

天然資源および化学製品は効果を最大限に発揮する上で不純物の除去は不可欠である。古くから使用されている精製技術のうち蒸留は現代でも幅広く用いられている分離プロセスのひとつであり、中でも 2 液相分離する系の特徴を活かした水蒸気蒸留はアニリン・テレピン油・高級アルコールなどの精製に用いられている。

水蒸気蒸留を代表とする不均一蒸留プロセスの構築には、気体と液体の相平衡関係を表す正確な気液平衡データが不可欠であり、設計には蒸留塔内の組成および種々の圧力条件下における組成および沸点を知ることが重要がある。2 液相を形成する系に関しては気液平衡に加えて 2 液相間の平衡すなわち液液平衡も同時に考慮しなくてはならない。この関係を気液液平衡といい、気液平衡や液液平衡の測定方法がほぼ確立されているのに対し、気液液平衡の測定法はこれまでに研究がなされているものの、未だに確立されておらず、データにもばらつきが見られ信憑性に乏しい¹⁾。

本研究では沸騰状態における相互溶解度の測定を目的とした装置の開発を目指すものであり、2 液相を形成する 3 成分系として Ethanol(1) + Cyclohexane(2) + Water(3)系を選定し、定圧条件下で沸騰状態での相互溶解度測定を行い、実験結果を基に装置ならびに測定法の開発を目指すものである。

【実験方法】

測定装置の開発に先立ち、当研究室で所有するパイレックスガラス製循環型気液平衡測定蒸留器(Fig. 1)を使用して測定を対象とする構成 2 成分系及び 3 成分系の気液平衡測定を行った。測定方法は、A に充填した溶液を下部のカードリッジヒーターで加熱沸騰させ、気体と液体の混成状態で B を昇る。そして D でフラッシュした後に液相と気相に成分が分離し、それぞれ I1 および I2 で一時的に溜まり再び A に戻る。この一連の流れを最低 40~50 分間繰り返す

ことで平衡状態となり Automatic Laboratories Systems 社製高精度白金温度計 F250(測定温度精度 ± 0.03 K 以内)を備えた C で平衡温度を測定する。平衡時における組成分析は、均一系である Ethanol(1) + Cyclohexane(2)系の場合は、I1 および I2 よりサンプルをシリンジで回収後、島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-17A(検出器 TCD, カラム HP-FFAP)を用いて組成分析を行った。

2 液相を形成する系では平衡状態において均一相から 2 液相状態に変化する溶液が白く濁った段階で判断する Cloud Point Method²⁾を用いて沸点溶解度を決定した。この場合の液相組成は、均一状態の 2 成分系の仕込み液組成を重量法で決定し、第 3 成分を加えた量を正確に把握して、液相組成として扱った。

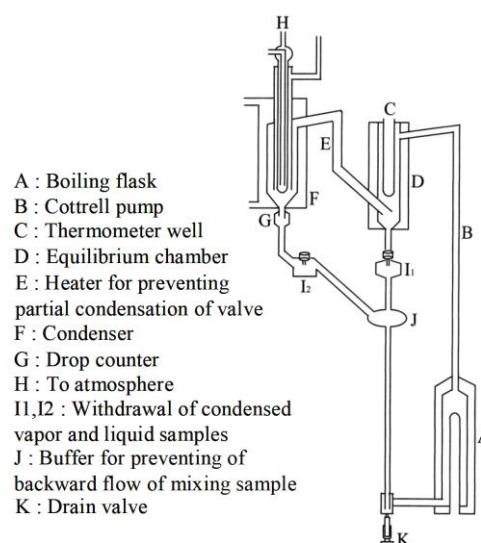


Fig. 1 Schematic diagram of the Vapor liquid Equilibrium apparatus.

【実験結果および考察】

本研究で実測した Ethanol + Cyclohexane +

Measurement of Isobaric Vapor-liquid-liquid Equilibrium for Ternary Heterogeneous Mixtures at Boiling State

Tomoaki NOCHIDA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI

Water 系の測定結果を Fig. 2 に示す。図中の斜線は 2 液相領域として区別され、その他は均一相であることを示す。●は Gomis³⁾らが測定した沸騰状態における相互溶解度を示しており、○および▲は本研究の実測データである。文献に報告されている結果と比較すると本測定結果は 2 液相領域が狭くなる結果となった。また実験方法で明記した通り平衡状態に達する度に Cyclohexane を追加することで図中の矢印の方向に組成が変化してゆく。そしてある一定の量の Cyclohexane を滴下することで 2 液相状態となり溶液全体が白く白濁する(図中の▲)。高沸点成分を多く含有する液相成分が白濁する様子を鮮明に観察できる Fig. 1 の D に決定した。2 液相領域付近に組成が差し掛かると白濁はするものの肉眼で白濁具合に強弱をつけるのが徐々に難しくなる。つまりより精度の高い相互溶解度曲線の描写には、より厳密に白濁する瞬間を見極める必要がある。また 2 液相を形成する系に関して通常の循環の倍以上の時間をかけても温度のブレ幅が ± 0.1 K と大きく、突沸現象も時折見られ、安定な平衡状態には至らなかった。

一方、均一系である Ethanol(1) + Cyclohexane(2)系の気液平衡測定では、本測定装置により通常の平衡達成時間で温度が安定し、組成分析による気液平衡関係は良好に測定できており、2 液相を形成する混合系は装置内において溶液の混合状態が良好ではなく、平衡状態に至りにくいことが示唆された。

新たに不均一系の気液液平衡を正確に測定できる装置開発に留意する点は次のように考えている。まず安定な平衡状態を維持するためには、Fig. 1 の循環する液が A に再び戻ろうとする時に 2 相に分かれた状態となりそのうち低沸点成分を多く含む相が A のヒータに触れることで発生する突沸現象を押さえる必要がある。更に 1 液相の系では液相および気相溜め(Fig.1 I1 および I2)が常に同量の液で満たされているのに対し 2 液相の系では液相のサンプル量が極端に少

なかった。これは A で気化した気相成分が冷却部(F)へとスムーズに流れる一方で重い液が B を上手く昇らず気相だけが循環していると考えられた。今回は特に Fig. 2 において水の組成が全体の半分以上を占める段階から(図中の※付きの▲)顕著に表れた。
($x_1=0.3069$, $x_2=0.0051$, $x_3=0.6880$)

このような結果をふまえて、Cloud Point Method に基づく、正確な気液液平衡測定装置の開発と測定法の確立を目指すものである。

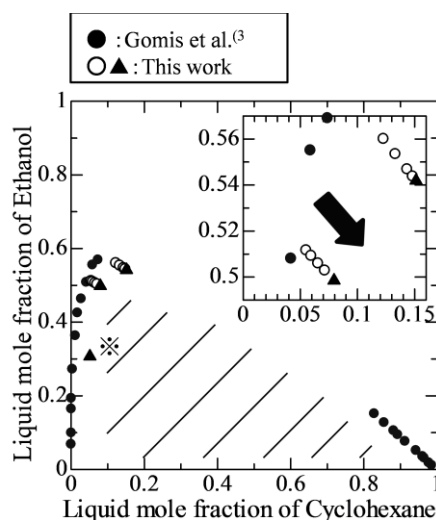


Fig.2 VLE diagram for the ternary system Ethanol(1)+Cyclohexane(2)+Water(3) at 101.3 kPa.

【参考文献】

1. V.Gomis et al., *Fluid Phase Equilibria*, 172, 245-259(2000).
2. K.Ochi et al., *Fluid Phase Equilibria*, 56, 341-359(1990).
3. V. Gomis et al., *Fluid Phase Equilibria*, 235, 7-10(2005).