

3 成分系不均一蒸留の設計に向けた定圧沸点溶解度の測定

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】

化学プロセスにおいて, 製品の付加価値を最大限に高めるためには不純物の除去による生成物の高純度化は不可欠である。液体混合物の沸点差を利用した蒸留は, 全ての分離精製技術において最も成熟した技術であり, 不純物の除去に適したプロセスである。しかし, 対象物質によって沸点差が極端に小さい系や, 共沸点を有する系など通常の蒸留では分離困難な混合系が存在する。不均一蒸留は, 前述のような分離困難な混合系を対象としたプロセスであり, 第三成分を添加することで沸点差を大きく変化させ分離を行う。不均一蒸留の最大の特徴は混合溶液が二液相に分離することであるが, 不均一蒸留をより効果的に操作する上で二液相に分離する系の気相および液相との相平衡関係(気液液平衡)に基づく定圧沸点溶解度の測定が不可欠になる¹⁾。しかし, 気液液平衡状態における定圧沸点溶解度の測定は, 通常溶解度測定とは異なり, 液相-液相間の平衡に加え気相-液相の平衡関係も同時に考慮しなければならないため, 測定が非常に困難になる²⁾。

本研究の目的は, 不均一蒸留の設計に不可欠な定圧沸点溶解度の測定法および装置の開発であり, 測定系に沸騰状態で明確な二液相領域が確認できる3成分 Ethanol(1)+Cyclohexane(2)+Water(3)系を選定し, 定圧沸点溶解度の測定を行った。そして, 得られた測定結果を基に新たに開発した装置の性能評価を行った。

【実験】

(a) 新型装置の設計

従来型の装置(図1の左)を用いて沸点溶解度の測定を行い, 装置の改善点を検討した。従来型の装置では, 突沸を始めとする気液各相の循環を阻害する現象が多発したことから, 図中のAにあたるヒーターの構造および液の滞留が起こるD, Eにおける構造を図1の右に示す構造に変更した。また, 若干

の温度変化により溶解度が大きく変化することから, 飽和時の平衡温度の把握は大変重要である。そこで, 放熱による温度誤差を最小限に抑えるため, 真空ジャケット内のAで加熱沸騰した液をBの平衡温度測定部まで循環させ大気への放熱を防止する構造にした。

(b) 飽和状態の判断

沸点溶解度の測定では, 溶液の飽和状態を判断する必要がある。そこで第三成分(Cyclohexane)をEthanol+Water系へ徐々に添加し, 混合溶液が白濁する瞬間を飽和状態, すなわち沸点溶解度とみなす白濁法により行った。

(c) 組成分析, 平衡温度および圧力制御

従来の組成分析には, 主にガスクロマトグラフ(GC)が用いられてきた。しかし, 溶液が二液相に分離してしまう系では, 分析したデータの解析に必要な検量線の測定誤差が大きくなることから, GCを用いない代替手段として重量法を選択した。重量法は, 仕込み組成を液組成として扱う手法であり, 混合溶液中の各成分の質量を予め量り, 分子量で割ることでGCを使用することなく混合溶液のモル分率(組成)を算出する。重量法において使用した精密天秤は, AND社製高精度分析用電子天秤HR-300(測定誤差 ± 0.1 mg)である。なお, 本研究では一部1液相系の気液平衡測定を行った。その際には, 島津

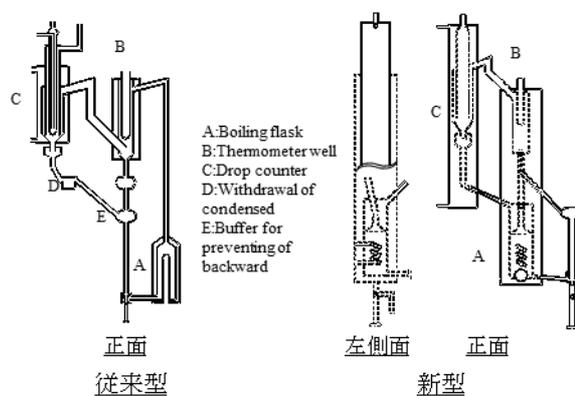


図1 循環型気液平衡蒸留器概略図

Measurement of Isobaric Boiling Point Solubility for Design of Ternary Heterogeneous Distillation.

Tomoaki NOCHIDA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI

製作所製ガスクロマトグラフ GC-17A(検出器 TCD, カラム HP-FFAP)で作成した標準偏差±0.005 モル分率以内の検量線を用いた。

平衡温度測定には, ASL 社製高精度白金温度計 F250 (Pt100 Ω, 測定精度:±0.05 K 以内)を, 減圧条件下における圧力制御には圧力制御範囲 0~1.5 bar の RUI100, DPI520 をそれぞれ使用した。

【結果および考察】

(a) 測定装置の評価

開発した測定装置の性能検査として純成分の蒸気圧測定を行った。測定対象物質に純水を選定し, 測定温度範囲および圧力範囲を 59.918~99.770 °C, 20.00~100.67 kPa で測定した結果, Antoine 式による計算結果との誤差平均が 0.066 % という結果が得られたことから, 装置の健全性を確認した。従来の測定では, 図 1 の C に該当するドロップカウンターの液滴数で加熱具合を判断していた。しかし, 水のような表面張力や粘度が他の物質よりも比較的高い物質ではドロップカウンターが機能せず測定が困難であることから, 新しい測定法として B の温度計の下部に A から昇ってくる沸騰した液体の一部を溜める構造をとり, 加熱の強弱で変化する水量を手掛かりに測定を行った。

次に平衡温度測定の混合系には 1 液相系に Ethanol+Cyclohexane 系を, 2 液相系に Cyclohexane+Water 系をそれぞれ選定した。また, Ethanol+Cyclohexane 系では, あらかじめ従来型の気液平衡蒸留器を用いて測定した平衡温度との比較を行った。なお, 1 液相系の測定結果については VanNess のポイントテスト³⁾および NRTL 式による相関によって評価を行った。

1 液相系における平衡温度の比較を行った結果, 平均温度誤差 $\Delta T = -0.068$ K となったことから, 開発した本装置を用いて 1 液相系の平衡温度測定が高精度で測定可能であることが明らかになった。しかし, 2 液相系の測定では, 装置内における突沸現象は抑

表 1 健全性テスト結果および相関結果

Criterion consistency				
Pressure [kPa]	(Character: + or -)			
	Van Ness ($\Delta y \leq 0.01$)			
101.3	0.0057(+)			
Activity coefficient equation				
Pressure [kPa]	NRTL equation ($\alpha = 0.47$)			
	Parameter	ΔT [K]	Δy [mole frac.]	
101.3	g12-g11=	1421.418	0.133	0.0041
	g12-g22=	910.223		

制可能だが, 平衡温度の偏差が非常に大きく安定しなかった。この原因として従来型の装置における C と A を結ぶ管が細く設計されており, 低沸点成分を多く含有する液の一部が A へ戻らず逆流することが原因と考え, 装置の改良を行った。これまでの結果より, 本装置は純物質および 1 液相を形成する混合溶液の平衡温度測定に適しているが, 2 液相系の測定に関しては逆流等の問題を解決する必要がある。現在, 図 1 に示す装置の C と A を結ぶ管を図 4 のように拡張し液の逆流現象を防止する構造に変更して装置を製作しており, 今後は改良型装置を用いて沸点溶解度の測定を行う予定である。

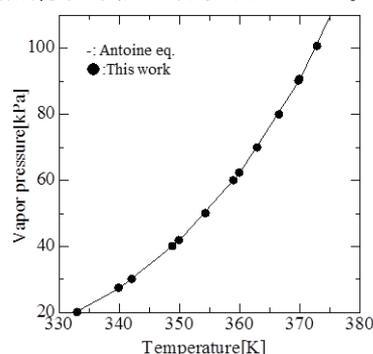


図 2 水の蒸気圧測定結果

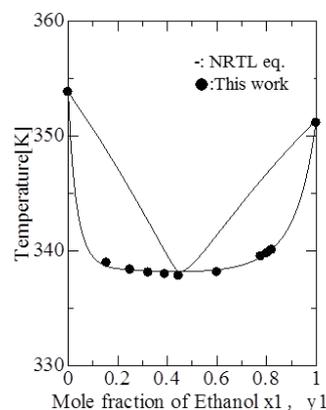


図 3 101.3 kPa における Ethanol(1)+Cyclohexane(2)系の定圧気液平衡測定結果

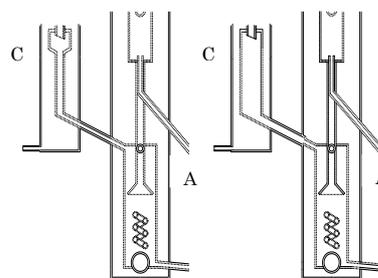


図 4 主な改良点(拡大図)

【参考文献】 1) G. Modla et al., *ICChemE*, **152**, 440-449 (2006) 2) V. Gomis et al., *Fluid Phase Equilibria*, **172**, 245-259 (2000) 3) H. C. Van Ness et al., *AIChE J.*, **19**, 238 (1973)