

二重共沸を有する Benzene (1) + Hexafluorobenzene (2)系の定圧気液平衡測定

日大生産工(院) ○白石裕太郎, 日大生産工 佐藤敏幸, 岡田昌樹, 日秋俊彦

【緒言】

蒸留は、揮発性液体混合物の代表的な分離操作であり、装置内で加熱された液体混合物が気化・凝縮を繰り返すことで、低沸点成分と高沸点成分の分離回収が可能となる。定圧条件における気液平衡(VLE)データは蒸留プロセスの設計に不可欠な物性データである。そのため、蒸留を効率的に行うために正確な定圧 VLE データが必要とされている。VLE データにおいて沸騰状態で気相と液相の組成が同一となる共沸現象は、通常の蒸留では分離が困難になることから特に注目される。共沸現象を示す混合液は共沸混合系とよばれ、沸騰組成の温度が構成される純成分の沸点よりも低温となる最低沸点共沸混合系と、高温となる最高沸点共沸混合系に分類される。現在でも、共沸混合系となる成分の組み合わせを予測することは熱力学的に困難であり、測定圧力の変化によって共沸系から非共沸系に変化する系も多数存在する。さらに近年になって最低沸点と最高沸点の両方を示す二重共沸の存在が報告されている^{1,2)}。二重共沸の発生原因は明確されておらず、一般的な熱力学溶液モデルでは表現できない現象として注目されている。

本研究では二重共沸系として知られる Benzene (1) + Hexafluorobenzene (2)系の 101.3 および 202.6 kPa における定圧気液平衡測定を行い、共沸点の決定を行った。

【実験方法】

実験には、和光純薬工業社製の Benzene (purity>99.5%)および東京化成工業社製の Hexafluorobenzene (purity>99.0%)を使用した。大気圧下における気液平衡測定には、図 1 に示すパイレックスガラス製循環型気液平衡測定装置を用い、加圧条件下の測定には図 2 に示す SUS316 製気相液相循環型測定装置を使用した。平衡温度測定には Automatic Systems Laboratories 社製高精度白金温度計 F250(測定温度精度: ± 0.03 K 以内)を用い、加圧条件下における圧力制御には Druck 社製

圧力制御装置 DPI520 (圧力制御範囲 0~1.5bar) を使用した。また、気液各相の組成分析には、検出器に TCD を備えた島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-17A を用い、カラムは Agilent Technologies 社製 HP-5(30 m $\times$ 0.250 mm)を採用した。採取した気液各相における組成決定には、作成した精度 0.004 モル分率以内の検量線を用いた。

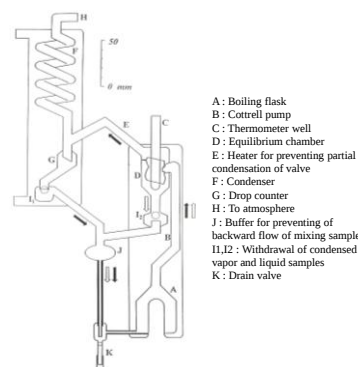


図 1 パイレックスガラス製循環型気液平衡測定装置

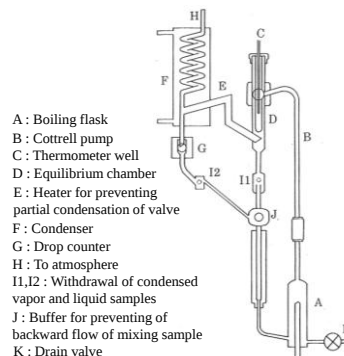


図 2 SUS316 製循環型気液平衡測定装置

【結果および考察】

図 3 に各圧力条件における Benzene (1) + Hexafluorobenzene (2)系の気液平衡測定結果を示す。図 3 は気相と液相の組成の関係であり、いずれの圧力条件においても各相組成が等しくなる対角線を交差する組成が 2 か所あり、二重共沸系であることが確認された。また、この系は全組成領域で対角線からの偏倚が小さく、ラウル則に近似す

Measurement of Isobaric Vapor-liquid Equilibrium of
Benzene (1) + Hexafluorobenzene (2) System in Double Azeotropy
Yuutarou SHIRAIISHI, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

る（理想溶液に近い）混合系であることがわかる。

図 4 に実測した沸点（ T vs. x_i ）および露点（ T vs. y_i ）データを示す。図 3 において各相組成の差が少なく、理想溶液に近い系であることがわかるが、沸点および露点データにおいても、その差は小さい。しかし、共沸点が 2 つあり、純成分の沸点よりも低い温度と高い温度を示していることから、極めて例の少ない二重共沸系であることが確認される。図 3 および図 4 より決定した共沸データを表 1 に示す。2 つ圧力における共沸組成は異なり、圧力の上昇と共に 2 つの共沸組成 x_1 が互いに接近する挙動を示すことがわかった。

本研究で測定の対象とした系の熱力学的な解析を行うために、過剰 Gibbs エネルギー ΔG^E を算出し図 5 に示した。図 5 より最高共沸点となる組成において ΔG^E は負の値となるが、最低共沸点においては正の値に変化することがわかった。

実測した気液平衡データに基づき、活量係数式による相関を行った。活量係数式には Margules 式を選択し、その結果を表 2 に示した。相関の結果、101.3 kPa において組成偏差 Δy_1 は良好な値を示したが、202.6 kPa においては偏差が大きく、現段階では計算過程のデータに誤りがないか検討している。今後、さらに高圧力条件で気液平衡測定を行い、共沸データの挙動を正確に把握する予定である。

表 1 共沸点データ

Pressure[kPa]	x_1 [mole frac.]	T[K]
101.3	0.1905	353.65
	0.7845	352.69
202.6	0.2086	377.06
	0.7526	376.61

表 2 Margules 式による相関結果

Pressure [kPa]	Parameter[-]	Δy_1 [mole frac.]	ΔT [K]
101.3	A12 = -0.117	0.0086	0.560
	A21 = 0.119		
202.6	A12 = -1.203	0.0568	19.337
	A21 = -0.874		

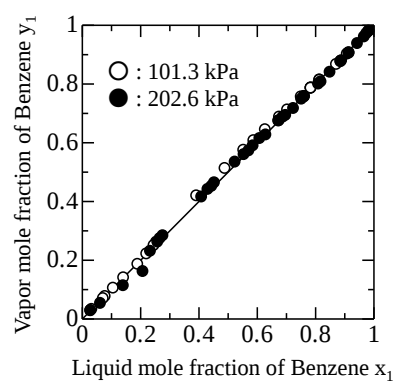


図 3 Benzene (1) + Hexafluorobenzene (2)系の 101.3 および 202.6 kPa における組成図

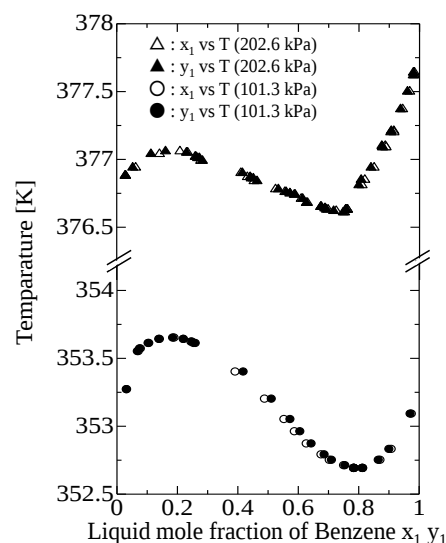


図 4 Benzene (1) + Hexafluorobenzene (2)系の 101.3 および 202.6 kPa における平衡温度図

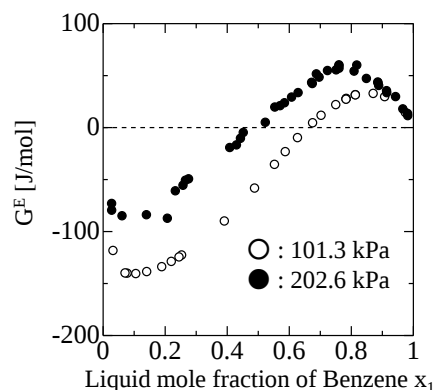


図 5 101.3 および 202.6 kPa における各組成の過剰ギブスエネルギー

【参考文献】

- 1) A Aucejo et al., *J.Chem.Eng.Data*, **41**, 21-24 (1996)
- 2) M.B. Ewing et al., *J.Chem.Eng.Data*, **16**, 21-24 (1996)
- 3) H. C. Van Ness et al., *AIChE J.*, **19**, 238 (1973)