

2つの共沸点を有する Benzene (1) + Hexafluorobenzene (2)系の圧力変化に伴う相挙動

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】

化学製品の製造プロセスの設計・運転において対象とする物質の物理的・化学的性質の把握は重要である。特に、液体混合物(混合系)の工業的な分離精製法として広く用いられる蒸留では、効率的なプロセス設計を行うために定圧条件における気液平衡関係が用いられる。

気液平衡関係には、共沸点を持たない非共沸混合系と共沸点を1つ有する共沸混合系に大別される。さらに、共沸混合系には、定圧条件において混合系を構成する純成分の沸点に比べ低温で共沸となる最低沸点共沸混合系および純成分の沸点より高温で共沸となる最高沸点共沸混合系が存在する¹⁾。しかし、本研究で測定の対象とした系は2つの共沸点を有する二重共沸混合系であり、最低共沸と最高共沸の両方の特性を合わせ持つ混合系である。二重共沸を示す混合系は、現在までに6系報告されているが、大気圧以上の圧力条件下における定圧気液平衡測定の報告例は1件²⁾であり、大気圧下で最高沸点共沸混合系となり、300 kPaで二重共沸混合系となるMethanol (1) + Diethylamine (2)系のみである。しかし、圧力変化による共沸点の挙動に関する考察はされていない。

そこで本研究では、大気圧下で二重共沸を示すことが報告されている Benzene (1) + Hexafluorobenzene (2)系³⁾を対象とし、複数の圧力条件で定圧気液平衡測定を行い、各圧力における共沸点の決定および2つの共沸点の圧力依存性について検討を行った。

【実験】

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。大気圧および減圧条件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。平衡温度測定にはあらかじめ検定済みの Automatic Systems

Laboratories 社製高精度白金温度計 F250(測定温度精度 大気圧: ± 0.03 K, 加圧: ± 0.1 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 RUI101, DPI520 (圧力制御範囲 1 ~ 6bar) を使用し、イナートガスとしてヘリウムガスを用いた。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、カラムには Agilent Technologies 社製 HP-INNOWAX を用いた。採取した気液各相における組成決定には、精度 0.004 モル分率以内の検量線を用いた。

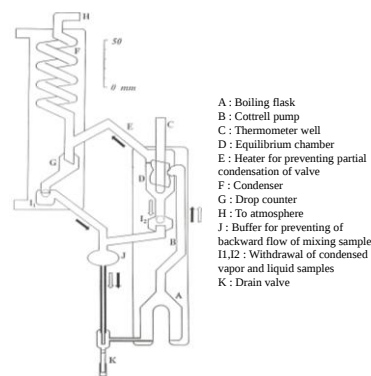


図1 パイレックスガラス製循環型気液平衡測定装置

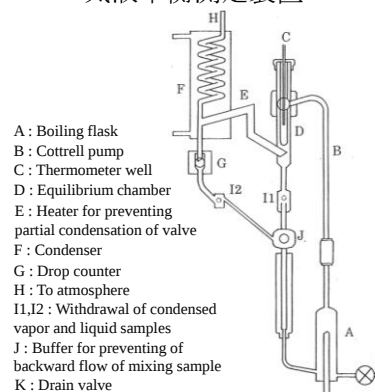


図2 SUS316 製循環型気液平衡測定装置

【結果および考察】

Benzene (1) + Hexafluorobenzene (2)系の定圧気液平衡測定の結果として、図3に測定圧力条

Phase Behavior Associated with Pressure Change for
Double Azeotropic Mixture of Benzene + Hexafluorobenzene System
Yuutarou SHIRAISHI, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

件における平衡温度図を示す。図中の101.3 kPaの測定結果に着目すると、沸点 x_1 vs T と露点 y_1 vs T が同一の温度となる共沸点が2点存在することが確認された。Benzene低濃度領域に発現した共沸点は、含まれる純成分の沸点より高温であることから最高沸点共沸であり、Benzene高濃度領域の共沸点は純成分の沸点に比べ低温で沸騰する最低沸点共沸であった。表1に作図法⁴⁾によって決定した各圧力条件における共沸データ(共沸組成 x_{1az} , 共沸温度 T_{az} および共沸温度差 $T_{1az}-T_{2az}$)を示す。本系は、圧力上昇に伴い共沸組成が互いに接近し、共沸温度差が減少した。また、405.2 kPaの測定結果に着目すると2つの共沸点は消失し、2成分系のサドル型共沸が発現したため、共沸点の決定はできなかった。

実測した気液平衡データについて、Margules式⁵⁾およびNRTL式⁶⁾により相関を行った。Margules式による相関の結果、101.3, 202.3 kPaにおいて二重共沸の表現が可能であったが、2成分系のサドル型共沸の表現は出来なかった。一方、NRTL式による相関では、101.3, 202.6 kPaにおいては $\alpha = 0.19$ とすることで二重共沸系を表現することが可能であり、405.2 kPaにおいては $\alpha = 0.30$ とすることで、2成分系のサドル型共沸を表現することが可能であった。

実測値より過剰ギブスエネルギー(G^E)を算出した結果を図4に示す。一般に、最高共沸系の過剰ギブスエネルギーは常に負の値となり、最低共沸系は常に正の値となる。本系は、101.3, 202.6 kPaの最高共沸が存在するBenzene低濃度領域においては過剰ギブスエネルギーが負の値となり、最低共沸となるBenzene高濃度領域においては正の値を示した。また、2成分系のサドル型共沸となる405.2 kPaにおいては全組成領域において正の値を示した。過剰ギブスエネルギーの算出結果からも本系においても圧力依存性が存在することが明らかとなった。

表1 各圧力条件の共沸データ

P/kPa	x_1 /mole frac.	T/K	$T_{az1}-T_{az2}$
50.0 ⁷⁾	0.173	333.47	1.67
	0.861	331.80	
101.3	0.176	353.65	0.96
	0.797	352.69	
202.6	0.229	377.31	0.45
	0.691	376.86	
405.2	—	—	—
	—	—	

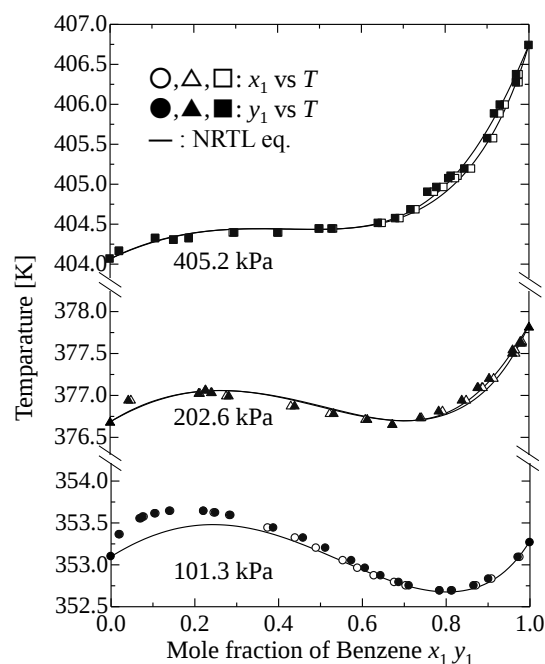


図3 Benzene (1) + Hexanfluorobenzene (2)系の平衡温度図

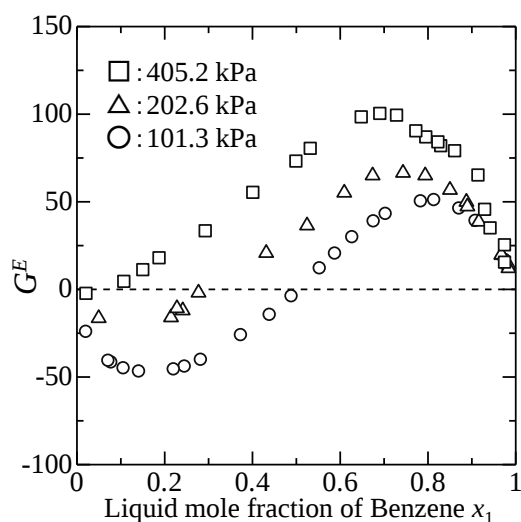


図4 Benzene (1) + Hexanfluorobenzene (2)系の過剰ギブスエネルギー

【参考文献】

- 1) M.B. Ewing et al., *J. Chem. Eng. Data*, **16**, 21-24, (1996).
- 2) A. Aucejo et al., *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 1201-1207, (1996).
- 3) A. Aucejo et al., *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 21-24, (1996).
- 4) T. Hiaki et al., *Fluid Phase Equilib.*, **26**, 83, (1986)
- 5) M. Margules et al., *Sitzgsber. Akad. Wiss. Math. - Naturwiss. Kl. II*, **104**, 1234, (1895).
- 6) H. Renon, J.M.Prausnitz, *AIChE J.*, **14**, 135, (1975).
- 7) 志田弘美, 日本大学卒業論文, (2009)