

# 比較的少量の試料に用い得る 精密気液平衡装置の製作

木村隆良\*, 高木定夫\*

(昭和53年1月11日受理)

## New Still for the Study of Vapor-Liquid Equilibrium with Relatively Small Sample Size

Takayoshi Kimura\* and Sadao Takagi\*

A small recirculation still of the Brown's type is modified by inserting a stopper against rising of liquid level and reverse flow and a small magnetic stirrer into the path before the boiler. Details of the modification and circulation technique suitable for determining the vapor-liquid equilibrium with relatively small charge, ca. 57 cm<sup>3</sup>, are described. It is shown that consistent results can be obtained with the new still for the system benzene + cyclohexane at 313.15 K.

### 1. 緒 言

循環形の平衡蒸留装置を用いて溶液の気液平衡を測定する場合、誤差の原因として特に留意すべき点<sup>1)</sup>は、(1)液相の過熱、(2)蒸気相の分別凝縮、(3)蒸気相への液相の混入、(4)冷却された還流凝縮液と還流してきた液相試料およびボイラー内の液との混合の不完全さなどであるが、現在、溶液の物性研究の目的で用いられている平衡蒸留装置ではこれらの問題は全て克服されている。また、不適当な操作条件の選択等により、平衡からはずれた定常状態を測定する危険に関しては熱力学的健全性テスト等により慎重に吟味することが可能である。しかしながら、入手困難な試料や注意深く精製された試料のように多量の試料を使用し得ない場合においても、正確な精密測定を行い得る装置を製作することは現在の課題である。著者ら<sup>2)</sup>は少量の試料により精密測定の可能な装置を製作し、使用してきた<sup>3)</sup>が、 $\alpha$ -テルフェニル+ベンゼン系のように粘度の大きい溶液の場合には、上記(4)の混合が不十分で十分に信頼できる結果を得ることができなかった。今回、この難点を克服し、比較的操作の容易な装置を完成したので報告する。

### 2. 気液平衡装置の製作

#### 2.1 平衡蒸留装置の改良

今回改良を行った結果得られた循環形気液平衡スチルをFig. 1に示す。材質はホウケイ酸ガラスである。図から明らかなように、平衡室Aより流下し、一部は溶液試料用トラップEを溢流して流下した溶液と、冷却器CおよびDの上部に装着した全凝縮用冷却器により冷却され、凝縮蒸気用トラップFを溢流してきた凝縮液とが合流したところに直径4 cmの緩衝用液だめと気泡を含んでいないガラス製の玉栓弁よりなる逆流防止器Gを挿入した。また、凝縮蒸気が暖かい還流液と混合した直後に完全な混合を達成させるため、攪拌機Hを挿入した。この攪拌機は小鉄芯を封入したバイレックス・ガラス製プロペラを外部より永久磁石により回転させるようにしたマグネチック・スターラーであり、還流液がボイラーBに達しない前に、低沸点成分に富んだ蒸気の凝縮液と高沸点成分に富み温度の高い還流溶液とを効率良く攪拌し、均一に混合してしまうことにより、前述の難点を完全に克服した。この攪拌機により混合された液はボイラーB内の液と混ざり合い、激しく沸とうすることにより十分に混合し、装置は安定に作動した。また、新しい逆流防止器の導入は、平衡蒸留装置の運転を開始した初期に起こることのある突沸を防止し、蒸気凝縮液用トラップの汚染を防ぐことができた。以上の改良の結果、逆流は生じなくなり、

\* 近畿大学理工学部化学科：東大阪市小若江3-4-1  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
and Technology, Kinki University, Kowakae  
3-4-1, Higashi-osaka, Osaka 577

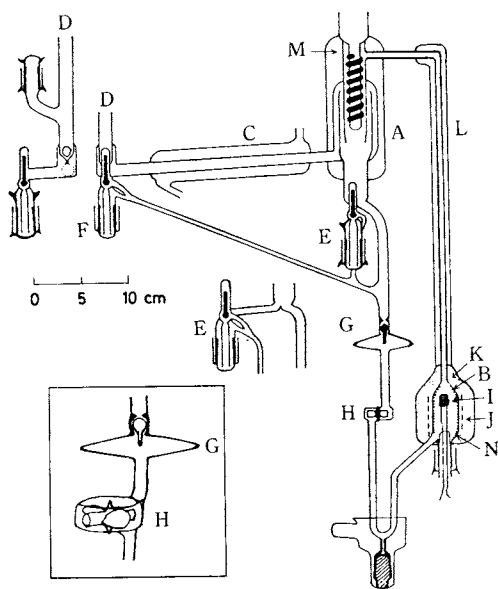


Fig. 1 Equilibrium still: A, disengagement chamber; B, boiler; C, condenser; D, to vacuum through total condenser; E, liquid trap; F, vapor trap; G, stopper against rising of liquid level and reverse flow; H, magnetic stirrer; I, platinum heater; J, nichrome ribbon heater; K, asbestos; L, asbestos rope; M, vacuum jacket; N, sintered glass chips.

気液平衡装置は安定に働くようになり、取扱いが容易になった。この結果、所要時間も短縮された。Fig. 1中に、攪拌機および逆流防止器を拡大して示した。

2.2 平衡蒸留装置の運転試験および付属装置

付属装置の概略をFig. 2に示す。これらの付属装置および空の平衡蒸留装置全体（平衡蒸留装置Aについては、グリースを一切用いず、水銀シールにより減圧にした）の気密性を検べたところ、1 Pa以下の圧では2日間をわたって回転 McLeod ゲージの測定誤差範囲で一定であり、16659 Paの圧では8日間をわたって 16657~16661 Paの範囲でばらつきを示し、カセットメーターの読み取り誤差±2.7 Pa以内で一定であった。

飛沫同伴による蒸気相への液相の混入の有無を検らるるため、フルオロセインのエタノール溶液を用いて運転し、飛沫同伴の生じていないことを確認した。

正しい平衡データを得るため、外部ヒーター (Fig. 1のJ) および内部ヒーター (Fig. 1のI) に供給する最適加熱電流値を検べ、平衡蒸留装置の示す温度が加熱電流値に依存しない領域 (Fig. 3のa) の電流値を用いて運転した。この値は溶液の種類、測定温度、濃度によっても異なるのでそれぞれにつき測定にさきだてて検討した。

圧力の測定に用いた精密マノメーターNは内径28mmの均質なガラス管を用いて製作した。マノメーター用恒温槽Gは高級鏡に使用する磨き板ガラス窓を有し、マノスタット用恒温槽の外浴Eより恒温水を循環し、±0.008 K

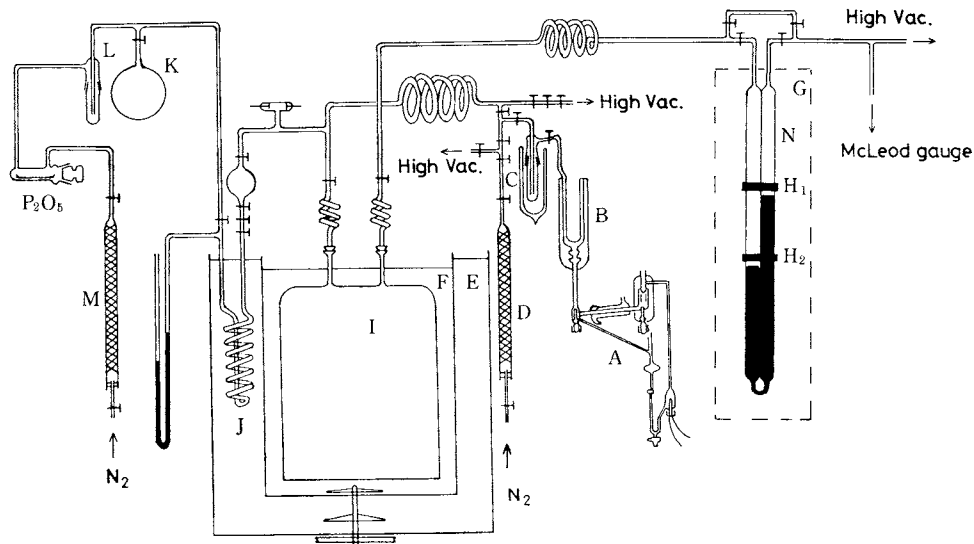


Fig. 2 Apparatus for the control and measurement of pressure: A, equilibrium still; B, total condenser; C, cold trap; D, silica gel; E, water thermostat; F, inner thermostat; G, water thermostat; H<sub>1</sub> and H<sub>2</sub>, black painted copper collar; I, 100 dm<sup>3</sup> iron tank as a monostat; J, preheater; K, dry nitrogen reservoir; L, liquid nitrogen trap for drying nitrogen gas; M, silica gel; N, precision manometer.

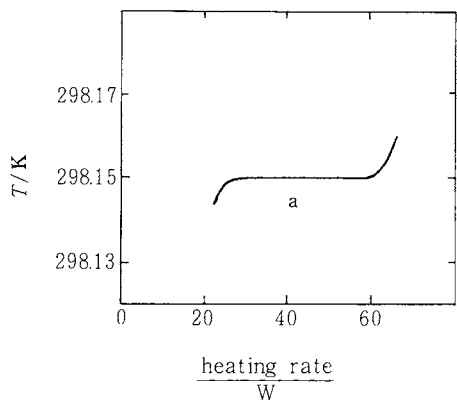


Fig. 3 Correlation between boiling temperature  $T$  and heating rate.

に保った。圧力の測定に用いたカセットメーターは、尺度の温度補正に使用する温度計を浸した水銀プールをはり付けた86 cmのカセットメーターで、2個の望遠鏡を装着して、約2 mの距離から副尺により0.01 mmまで読み取り得るものを使用した。マノスタット用タンクを沈めた恒温槽の温度は $\pm 0.0002$  K以内に保った。

平衡蒸留装置の平衡温度の測定は、予め検定したHewlett-Packard社製水晶温度計2801Aにより、温度較正用に準備した恒温槽中にて較正したBeckmann温度計を用いて行った。平衡スチルと温度計との間の僅かな空間は水銀だめ部分にアルミ箔を巻き付けることによりうずめ、さらにシリコン油にて熱接触を増進させた<sup>2)</sup>。

### 3. ベンゼン+シクロヘキサン系の気液平衡

製作した気液平衡装置の信頼度を検討するため、ベンゼン+シクロヘキサン系の気液平衡を313.15 Kにて測定した。

#### 3.1 試薬の精製

ベンゼンの精製は既報<sup>4)</sup>の通りである(沸点80.1°C)。シクロヘキサンは市販特級試薬を $P_2O_5$ とともに24 h以上全還流したのち、大きい還流比で精留した(沸点80.7°C)。ガスクロマトグラフィによる純度分析の結果は、両者とも2 mのPorapak Qカラムを用いてTCD検出したところ、1 ppm以下の水の痕跡が認められたのみであり、さらに2 mのSE-30 (10% chromosorb WAW)、2 mのPEG-1000 (20% celite 545)カラムをも用いてTCDおよびFID検出を行った結果、不純物ピークは検出されなかった。ベンゼンについてはPEG-1000カラムによるFPD検出を行ったところ、チオフェン含量は全量の約1 ppb程度であった。なお、水およびチオフェン

Table 1 Vapor pressures of the pure substances

$T/K$	$P/Pa$	$T/K$	$P/Pa$
Benzene		308.15	19781
288.15	7846	313.15	24370
293.15	10023	Cyclohexane	
298.15	12694	313.15	24645
303.15	15912		

の含量は標準試料と比較して定量化した。これらの試料の303.14 Kにおける密度はベンゼン、 $0.86847 \text{ g cm}^{-3}$ ；シクロヘキサン、 $0.76915 \text{ g cm}^{-3}$ であり、文献値(ベンゼン<sup>5)</sup>、シクロヘキサン<sup>6,7)</sup>)と良い一致を示した。また、蒸気圧の値はTable 1に示した通りであり、それぞれ文献値(ベンゼン<sup>8,9,10)</sup>；シクロヘキサン<sup>10,11)</sup>)と良い一致を示した。

#### 3.2 実験操作

気液平衡スチルの平衡試料採取用ホールド・アップ・トラップEおよびFに試料溶液を満し、残りの試料溶液をD直下の試料導入口より注入し、高真空用すり合せテーパー・ジョイントの外部から水銀により密封した。試料の注入はポリエチレン・フィルム製のドライバッグを用いて行った。冷却器Cには $\pm 0.01$  Kに制御した冷却水を循環させ、全凝縮用冷却器(Fig. 2のB)には $\pm 0.2$  Kに調節した冷却水を循環させた。全ての濃度にわたり、シクロヘキサン(mp 6.5°C)或はベンゼン(mp 5.5°C)が全凝縮器の器壁に凝固せず、かつ完全に凝縮還流されるよう注意した。活栓を開き圧を適当に調節したのち、ボイラーの外部ヒーターおよび内部ヒーターに電流を通じ、液の循環が開始されるのを待って平衡蒸留装置内の窒素を排気し、沸とう温度が実験温度より低くなったところで予め粗調整しておいたマノスタット系に連結し、窒素圧を微調整して実験温度より0.02~0.03 K低い温度に調節した。約5 hの循環を行い、圧力がカセットメーターの読取精度 $\pm 0.02$  mm以内、温度が $\pm 0.001$  K以内で一定になったのち、10~15 minの間隔で圧力と温度を3, 4回測定した。次いで、Fig. 2のJで示したガラス製蛇管内に予熱しておいた乾燥窒素を系内に導入して圧を僅かに増加させ、約1 h循環を継続させたのち、圧と温度を3, 4回測定した。同様な操作をさらに1回乃至2回繰返し、得られた圧力と温度の平衡値を $\log P$ 対 $1/T$ の拡大したグラフに目盛り、最小二乗法を用いて整理した直線の値より、正確な実験温度における平衡圧の値を得た。この程度の温度変化では有意な濃度変化は検出されないが、最終回読取温度が可能な限り実験温度に近くなるよう留意した。蒸気相および液相の平衡濃度の決定は、それぞれホールド・アップ・トラップEおよびFより取り出した平衡試料の密度を測定し、予め求めておいた本系の密

度と組成の実験式(1)を用いて決定した。

$$d/\text{g cm}^{-3} = 0.868425 - 0.142054 x_2 + 0.033744 x_2^2 + 0.048551 x_2^3 - 0.067868 x_2^4 + 0.028371 x_2^5,$$

$$\text{標準偏差 } \sigma/\text{g cm}^{-3} = 3.4 \times 10^{-5} \quad (1)$$

密度測定は既報<sup>12)</sup>の小容量精密ピクノメーターと類似のものを使用した。

#### 4. 実験結果および考察

平衡圧として測定した水銀柱の高さのメニスカス補正はマンノメーター内径が28mmあるため不要であった。カセットメーターの尺度の温度補正、水銀の密度補正、ならびに自由落下の加速度の標準値への換算に伴う補正を行い正確な圧力の測定値を得た。これらの結果をTable 2にまとめて示した。また、Fig. 4に蒸気圧の値を溶液のモル分率 $x_2$ に対して目盛った。本系の313.15 Kにおける気液平衡はScatchardら<sup>6)</sup>により多量の試料を用いて精密に測定されており、また、McGlashanら<sup>10)</sup>によっても露点法により注意深く測定されているので、それらの値をもFig. 4に示した。これらの値との比較の結果、McGlashanらの値はシクロヘキサンの蒸気圧が10 Pa小さい点を除き、著者らの値と良好な一致を示した。Scatchardらの値はベンゼンの蒸気圧が27 Pa、シクロヘキサンの蒸気圧が46 Pa低く、全般に少しく低い値を与えているが、過剰ギブスエネルギーの値で比較すると3者のデータは良く一致することより、Scatchardら

Table 2 Vapor-liquid equilibrium data for the system: benzene(1) + cyclohexane(2), at 313.15 K

liquid phase $x_2$	vapor phase $y_2$	$P/\text{Pa}$
0	0	24370
0.060358	0.090749	25215
0.076741	0.112098	25405
0.103913	0.145647	25722
0.212933	0.262068	26648
0.250481	0.295648	26856
0.329839	0.369307	27227
0.353458	0.384077	27304
0.476936	0.480271	27498
0.586155	0.566891	27427
0.644912	0.615100	27280
0.754154	0.710507	26835
0.816504	0.772730	26444
0.873756	0.834282	25983
0.916523	0.885331	25590
0.935346	0.910111	25393
1	1	24645

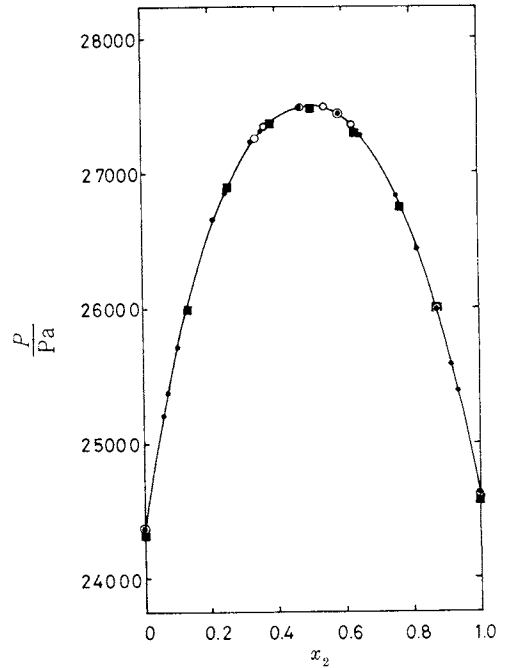


Fig. 4 Total pressure of the system: benzene(1) + cyclohexane(2) plotted against the mole fraction of cyclohexane at 313.15 K: ●, present work; ■, Scatchard et al.<sup>6)</sup>; ○, Brewster et al.<sup>10)</sup>

の値は313.15 Kより0.03 K程度低い温度における値に対応するものと考えられる。Scatchardらによって測定されたのが1938年であることを考えると、温度測定におけるこの程度の誤差はやむをえない。

次いで、得られたデータの信頼度を検討するため、Redlich-Kister<sup>13,14)</sup>の方法により熱力学的健全性テストを行った。ベンゼンおよびシクロヘキサンの過剰化学ポテンシャルはそれぞれ、(2)および(3)式により与えられる。

$$\mu_1^E/RT = \ln \gamma_1 = \ln (P y_1 / P_1^\circ x_1) + (V_1^\circ - B_{11})(P_1^\circ - P)/RT + P \delta_{12} y_2^2 / RT \quad (2)$$

$$\mu_2^E/RT = \ln \gamma_2 = \ln (P y_2 / P_2^\circ x_2) + (V_2^\circ - B_{22})(P_2^\circ - P)/RT + P \delta_{12} y_1^2 / RT \quad (3)$$

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (4)$$

ここで、 $\gamma$ は活量系数、 $P$ は全圧、 $P^\circ$ は純粋液体の蒸気圧、 $V^\circ$ は純粋液体のモル容積、 $B$ は第2ビリアル係数である。ベンゼンおよびシクロヘキサンの第2ビリアル係数 $B_{11}$ 、 $B_{22}$ はDymondら<sup>15)</sup>によりまとめられた値を

$$B = b - a/T^2 \quad (5)$$

の形に最少二乗法により整理して求めた。また、混合気

Table 3 Values of the second virial coefficients and molar volumes for the system: benzene(1) + cyclohexane(2) at 313.15 K.

$B_{11}$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$B_{22}$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$B_{12}$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\delta_{12}$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$V_1^o$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$V_2^o$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
-1305	-1460	-1433	-101	91.1	110.8

体のビリアル係数 $B_{12}$ はScatchardら<sup>16)</sup>の方法で推定した。計算に用いた値および、液体のモル容積の値をTable 3に示す。以上の計算の結果得られた $\log(r_1/r_2)$ の値をFig. 5に $x_1$ に対して目盛った。関数 $Q$ を

$$Q = x_1 \log r_1 + x_2 \log r_2 \quad (6)$$

のように定義し、最小二乗法で整理し<sup>17)</sup>て、

$$Q = x_1 x_2 \{ 0.19757 + 1.1530 \times 10^{-2} (x_1 - x_2) - 3.3184 \times 10^{-3} (x_1 - x_2)^2 \} \quad (7)$$

を得、 $\log(r_1/r_2) = 0$ と $\log(r_1/r_2) dx_1$ の交点 $x_1 = 0.51538$ の前後の積分の比を求めると、

$$\int_0^{0.51538} \log(r_1/r_2) dx_1 / \int_{0.51538}^1 \log(r_1/r_2) dx_1 = 1.00_3 \quad (8)$$

となり、熱力学的にも相互の実験値の間に矛盾のないことが確かめられた。以上の通り、本報に報告した気液平衡装置は必要試料量が約57 cm<sup>3</sup>であるにもかかわらず非常に精度の良い、正確な測定値を与えることが明らかになった。また、今回の測定においては循環時間を長くしたが、本測定を通じて、運転開始後1 h以内に圧および

温度は一定値に達すること、0.01 K程度温度を変化させた際には約3分以内に圧および温度が定常値を示すことを知った。

## 文 献

- 1) R. T. Fowler, *Ind. Chemist* **24**, 717, 824 (1948)
- 2) 藤代亮一, 高木定夫, 日化第15年会講演要旨集, 19222(1962), S. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* to be published.
- 3) S. Takagi, K. Furukawa, R. Fujishiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 1313 (1968).
- 4) T. Kimura, S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 495 (1978).
- 5) S. E. Wood, J. P. Brusie, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1891 (1943).
- 6) G. Scatchard, S. E. Wood, J. M. Mochel, *J. Phys. Chem.* **43**, 119 (1939).
- 7) S. E. Wood, J. A. Grey, III, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3729 (1952).
- 8) E. Hála, I. Wichterle, J. Polák, T. Boublik, "Vapour-liquid equilibrium data at normal pressures", Pergamon Press, Oxford, 1968.
- 9) K. N. Marsh, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 887 (1968).
- 10) E. R. Brewster, M. L. McGlashan, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **69**, 2046 (1973).
- 11) I. Brown, *Aust. J. Sci. Res.* **A5**, 530 (1952).
- 12) T. Kimura, S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.*, submitted to.
- 13) O. Redlich, A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 341 (1948).
- 14) E. Hála, J. Pick, V. Fried, O. Vilim, (trans. G. Standart), "Vapour-liquid equilibrium", Pergamon Press, London, 1967.
- 15) J. H. Dymond, E. B. Smith, "The virial coefficients of gases. A critical compilation", Oxford University Press, Oxford, 1969.
- 16) G. Scatchard, L. B. Ticknor, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3724 (1952).
- 17) O. Redlich, A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 345 (1948).

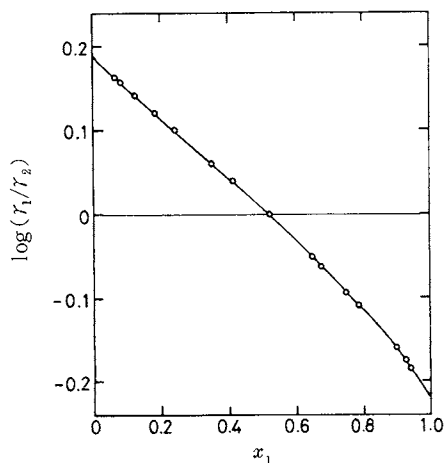


Fig. 5 The thermodynamic consistency test of Redlich-Kister for benzene(1) + cyclohexane(2) at 313.15 K.