循環処理法による *p*-キシレンの製造に関する研究 (第7報)C₈ 芳香族の固-液平衡*

常 富 栄 —**

Production of *p*-Xylene from Xylene Mixture by Recycle Process (Part VII)Solid-Liquid Equilibrium of C₈-Aromatics*

by Eiichi Tsunetomi**

Summary : Solid-liquid equilibrium of quaternary system composed of four isomers of C₈-aromatics was determined by melting points measurements, and it was found that the system could be treated as an ideal solution in the temperature range above -70°C and it formed eutectic mixtures. Solubilities of four components were given by the following equation :

$$\ln N = (\Delta H_{T_0} - T_0 \Delta C_p) / R \cdot (1/T_0 - 1/T) + \Delta C_p / R \cdot \ln(T/T_0)$$

The temperature variations above and below the melting points were calculated, from which was obtained a correlation between the composition and the gradient ratio at the melting point on the temperature-time curve. The author proposed to apply the result of these measurements to the composition analysis of C₈-aromatics mixture.

p-キシレンの結晶化・分離および母液キシレンの接触異性化を組み合わせた循環処理法¹⁾による *p*-キシレンの製造において、混合キシレンより *p*-キシレンを結晶化・分離するにあたり、その操作の基準となる最も重要な事項は、*p*-キシレンがいかなる温度で結晶し始めるか、ついで他のいかなる成分がいかなる温度で同時に析出し始めるか等の事項である。これらはすべて C₈ 芳香族 4 成分間の固-液平衡関係から定まる問題である。

キシレン 3 成分系の固-液平衡関係については先に中土²⁾, Pitzer³⁾ らにより報告されているが、それらによれば、キシレン 3 成分系は相互に共融混合物をつくり、理想溶液として固-液平衡関係を満足するといわれている。

しかしながら上記の諸研究はキシレン 3 異性体のみを対象したものにすぎないので、エチルベンゼンを含むいわゆる混合キシレンについては適用することができない。

本研究では、エチルベンゼンを含む C₈ 芳香族 4 成分系について、これを理想溶液と仮定した場合の固-液平衡関係を求め、また融点測定によってこの関係を実測し、計算と実測の結果がよく一致することを確かめた。また結晶析出点前後の温度変化について考察し、本研究の融点測定法が組成分析法として適用しうることを示した。

1 理想溶液としての取扱い

1.1 理想溶液としての多成分系共融混合物

理想溶液の場合、共融混合物では Van't Hoff の式より各成分の溶解度は次式で与えられる。

$$\ln N = \frac{\Delta H_{T_0} - T_0 \Delta C_p}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T}{T_0} \quad (1)$$

* 昭和 37 年 7 月 28 日受理

** 資源技術試験所 Resources Research Institute, M.I.T.I.

ここに N は対象とする成分の T (°K) における溶解度 (mol %), ΔH_{T_0} はその成分の T_0 (°K) における融解熱 (cal/mol), T_0 は同じく融点 (°K), ΔC_p は同じく液体と固体との比熱差 (cal/mol·deg), R は気体定数 (cal/mol·deg) である。

このような多成分系を冷却すると、ある温度において式(1)にしたがって算出される溶解度に達したとき、A 成分が析出し始める。そして次に B 成分が析出し始めるが、A, B 2 成分の共融点では母液中の B, C, D……, 各成分の組成比は原料中における組成比と同一である。A, B 2 成分の共融点以下では B, C, D……の間の比は変化する。

いま原料組成を $N_A, N_B, N_C, \dots$, 温度 $T_{1,2}$ における A 成分の溶解度を $N_{A,1,2} = F_A(T_{1,2})$ で表わすならば、第 1 次析出点 (A 成分の析出開始温度) から第 2 次析出点 (2 成分共融点) までの温度 $T_{1,2}$ における母液組成は次式で示される。

$$\begin{aligned} N_{A,1,2} &= F_A(T_{1,2}) \\ N_{B,1,2} &= \frac{N_B}{1-N_A} \{1-F_A(T_{1,2})\} \\ N_{C,1,2} &= \frac{N_C}{1-N_A} \{1-F_A(T_{1,2})\} \end{aligned} \quad (2)$$

系の温度が低下し、A 成分が析出することにより、相対的に他成分の濃度が高まり、B 成分が飽和すれば、その温度 T_2 が第 2 次析出点であり、B 成分の母液中における濃度は、その温度における溶解度に相当する。

したがって

$$N_{B,2} = F_B(T_2) = \frac{N_B}{1-N_A} \{1-F_A(T_2)\}$$

これを書き換えれば

$$\frac{N_B}{1-N_A} = \frac{F_B(T_2)}{1-F_A(T_2)} \equiv F_{AB}(T_2) \quad (3)$$

同様にして、3 成分共融点についても次の関係が得られる。

$$\frac{N_C}{1-N_A-N_B} = \frac{F_C(T_3)}{1-F_A(T_3)-F_B(T_3)} = F_{ABC}(T_3) \quad (4)$$

以下、4成分共融点についても同様である。

これらから、式(1)で与えられるような溶解度の関係がわかっていれば、式(3)、(4)などによって原料組成から多成分共融点を求められることが知られる。また $N_A = F_A(T_1)$ と式(3)および(4)を対応して考えれば、 $N_B/(1-N_A)$ あるいは $N_C/(1-N_A-N_B)$ を2成分共融混合物あるいは3成分共融混合物の濃度とし、 F_{AB} あるいは F_{ABC} をその溶解度とみなすことができる。

1.2 C₈ 芳香族4成分系固-液平衡の計算

以上の方法によりC₈芳香族4成分系の固-液平衡関係を計算した。4成分系共融混合物では2成分共融混合物が12種、3成分共融混合物12種が存在するが、エチルベンゼンを含むもの(2成分共融混合物6種、3成分共融混合物8種)はその温度が-95°C以下となり、混合キシレンからのp-キシレン析出と実際の関係がうすいので、それらの計算は省略した。なお計算にさいして用いた物理定数を表1に示す。第1次、第2

表1 物理定数値

	T_0 (°C)	ΔH_{T_0} (cal/mol)
p-キシレン	+13.263	4,090
o-キシレン	-25.173	3,250
m-キシレン	-47.872	2,765
エチルベンゼン	-94.975	2,193

注: $\Delta C_p = 5.96 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$ (各成分とも同一)

(実線は計算値)
図1 第1次析出点と温度

(実線は計算値)
図2 第2次析出点と温度

次および第3次析出点についての計算結果を図1、図2および図3に、また各成分系共融点を表2に示した。さらにp-キシレンを第1次析出物とする場合の4成分系固-液平衡図を図4に示した。

表2 C₈ 芳香族多成分系共融点計算結果

成分系	共融点 °C	組成 (mol%)			
		p-キシレン	o-キシレン	m-キシレン	エチルベンゼン
p-o	-35.3	24.3	75.7		
p-m	-52.8	13.0		87.0	
o-m	-61.9		33.1	66.9	
p-Et	-95.5	1.8			98.2
o-Et	-97.4		8.1		91.9
m-Et	-100.3			17.2	82.8
p-o-m	-64.5	8.1	30.2	61.7	
p-o-Et	-97.8	1.6	8.0		90.4
p-m-Et	-100.7	1.4		17.0	81.7
o-m-Et	-102.1		6.5	16.0	77.5
p-o-m-Et	-102.4	1.2	6.4	15.8	76.7

(実線は計算値)
図3 第3次析出点と温度

図4 p-キシレンを第1次析出物とするC₈芳香族の固-液平衡図

2 固-液平衡関係の測定

2.1 測定方法

融点測定装置は図5のとおりである。温度測定には、銅-コンスタンタン熱電対（線径 0.2 mm）を4組直列に結んだものと 12 mV 卓上型ミリボルトメーターとを組み合わせ用いた。この温度測定装置の補正には基準温度計、キシレン3異性

図5 測定装置

体の純粋試料などを用いた。その測定可能範囲は $0 \sim -90^\circ\text{C}$ で、精度は $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 前後であった。熱電対は測温筒に入れずに、先端を直接試料中に 2 cm 以上ソウ入して、熱電対の熱容量をできるだけ小さくした。これによって α -キシレン濃度 10 % 前後のような、結晶量の少ない試料の場合でも測定は可能であった。ただし α -キシレン濃度 70 % 以上の場合には、補正した 0.1°C 自盛水銀温度計を使用した。

測定管は径 20 mm、長さ 200 mm で、上部を広げてかきまぜおよび種晶の投入を容易とした。かきまぜは、先端を径 10 mm 前後に丸めた針金製かきまぜ棒の上下運動により、毎分 60 回以上の割合で定期的に連続してかきまぜた。

試料組成 $p-x:m-x:o-x:Et-\phi=22.2:22.3:48.0:7.5$

図6 測定の一例

1 回の実験に用いた試料は 10 cc 前後で純粋試料をヒョウ量して混合調製した。キシレン3異性体の各純粋試料は当所で精製したもので、その純度は 99.8 % 以上、エチルベンゼンは約 99.5 % であった。その他の試薬は特級品を使用した。

測定操作は下記のとおりである。あらかじめ試料を入れた測定管を冷却し、結晶を析出させた。冷媒温度は予想融点より $5 \sim 10^\circ\text{C}$ 高めとして測定を始め、温度-時間曲線を求め、その不連続点を融点とした。なお結晶点の測定は過冷のために再現性とばしく、本実験の目的には不適當であった。

2.2 固-液平衡測定結果

測定した試料は純粋物を含めて総計 64 試料で、同一試料について 2 回測定してその平均値を融点とした。エチルベンゼンを含む試料の場合、その濃度は $0 \sim 30\%$ の範囲とし、冷媒の関係から -72°C 以上について測定した。

温度-時間曲線の一例は図6のとおりで、測定した融点が平衡状態における値であればそれが直ちに第1次析出点、第2次析出点および第3次析出点を示すことになる。図1, 2 および図3にはこのような測定結果を整理して示したもので、また表3には理想溶液の仮定のもとに試料の組成から計算した融点値と測定値との偏差を示した。

表3 実測値と理想溶液としての計算値との偏差

	第1次析出点			第2次析出点	第3次析出点
	p-キシレン	m-キシレン	o-キシレン	全測定値	全測定値
実験回数	28	21	17	64	59
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	-0.054	-0.076	-0.112	-0.076	+0.041
$\sigma, ^\circ\text{C}$	0.177	0.158	0.150	0.164	0.178

$\Delta T = T - T_0$; T : 実測値 T_0 : 理想溶液としての計算値 ΔT : ΔT 平均値

σ : ΔT の標準偏差不偏推定値

測定値と計算値との一致は良好であり、また実験条件が必ずしも同一でない場合の再現性がよいことは、測定時に系の平衡状態がよく保たれたことをも意味し、本研究の実験範囲内では前述した平衡関係が成立することを示している。

以上により、 C_8 芳香族 4 成分系を理想溶液として取り扱うことはなんらさしつかえないという結論が得られたが、実際の混合キシレンにおいてはこれら 4 成分以外にトルエンあるいは C_9 芳香族を含むことがある。しかしそれらの含有量は合計し

ても数 % 以下であるから、第3次点以上でそれらが析出する可能性はなく、したがってもし固-液平衡に及ぼす影響があるとしても、理想溶液からのかたよりを与える程度のもと考えられる。このことを確かめる目的で実測した結果は表4のとおりで、これらの混入が 10 % 前後までならば、上記のような計算および測定を行なう上になんらさしつかえないという結論が得られた。

2.3 結晶融解前後の温度変化

本研究におけるような融点測定は、結晶がその温度で融解することによって試料の含熱量が不連続的に変化することを利用するものである。温度-時間曲線において、外的条件が変化すれば融解前後における温度変化 $(dT/d\phi)_S$ および $(dT/d\phi)_L$ は変

表4 トルエン, 1,2,4-トリメチルベンゼンを含む場合の融点値

No.	混 合 値 (mol%)						第1次析出点(°C)		第2次析出点(°C)		第3次析出点(°C)	
	p-キシレン	m-キシレン	o-キシレン	エチルベンゼン	トルエン	1,2,4-トリメチルベンゼン	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値
65	20.2	47.8	17.2	0	14.8	0	-40.6	-40.7	-67.9	-67.6	-71.3	-71.3
66	21.7	51.4	18.5	0	8.4	0	-38.6	-38.6	-65.3	-65.1	-68.4	-68.3
67	22.8	54.1	19.5	0	3.6	0	-37.2	-37.3	-63.3	-63.25	-66.2	-66.15
68	20.1	47.7	17.2	0	0	15.0	-40.5	-40.6	-67.7	-67.9	-71.4	-71.4
69	22.2	52.5	18.9	0	0	6.4	-38.4	-38.2	-64.2	-64.35	-67.2	-67.4
70	19.5	46.2	16.6	9.5	3.2	5.1	-41.9	-41.8	-69.0	-69.1	-72.7	-72.7
71	19.3	45.8	16.5	16.7	1.0	0.7	-42.0	-42.0	-69.5	-69.35	-73.1	-73.0

第1次析出点は p-キシレン, 第2次析出点は p-, m-キシレン 2成分共融混合物, 第3次析出点は p-, m- および o-キシレン 3成分共融混合物。
計算値は理想溶液としての値。

化するが, その比は一定で, 試料組成によっておのずから定まってくる。

いま, 第1次析出点について, その点における母液についてのみ熱収支をとると次式が成立する。

$$\text{融解前: } q/M = \left\{ C_{pl} + \left(\frac{d^a M}{dT} \right) \Delta H_A \right\} \left(\frac{dT}{do} \right)_s$$

$$\text{融解後: } q/M = C_{pl} \left(\frac{dT}{do} \right)_L$$

ここに M はその温度における母液量, a は結晶量, q は単位時間あたりの入熱量, ΔH_A は融解潜熱, C_{pl} は母液の比熱である。

上式からコウ配比は次式で与えられる。

$$\left(\frac{dT}{do} \right)_L / \left(\frac{dT}{do} \right)_s = \frac{C_{pl} + \Delta H_A \left(\frac{d^a M}{dT} \right)}{C_{pl}} \quad (5)$$

同様に第2次析出点についても次式で与えられる。

$$\left(\frac{dT}{do} \right)_L / \left(\frac{dT}{do} \right)_s = \frac{C_{pl} - \Delta H_A \left(\frac{d^a M}{dT} \right) + \Delta H_B \left(\frac{d^b M}{dT} \right)}{C_{pl} + \Delta H_A \left(\frac{d^a M}{dT} \right)} \quad (6)$$

一方, 結晶量の温度変化は次式で与えられる。

第1次析出点の場合:

$$\frac{d^a M}{dT} = \frac{1}{1 - N_{A1}} \frac{dN_A}{dT}$$

第2次析出点の場合:

$$\text{A成分} \quad \frac{d^a M}{dT} = \frac{dN_{A2}}{dT} + \frac{N_{A2}}{1 - N_{A2} - N_{B2}} \cdot \frac{d(N_{A2} + N_{B2})}{dT}$$

$$\text{B成分} \quad \frac{d^b M}{dT} = \frac{dN_{B2}}{dT} + \frac{N_{B2}}{1 - N_{A2} - N_{B2}} \cdot \frac{d(N_{A2} + N_{B2})}{dT}$$

ここに N_{A1}, N_{A2} および N_{B2} は各成分の第1次析出点および第2次析出点における母液濃度(溶解度)である。

上式では系の熱容量は無視されているが, 同一装置を用いればコウ配比はその温度における溶解度に, いいかえれば試料の組成にのみ関係するといえることができる。このような考え方でキシレンについてコウ配比を計算した結果は 図7 のとおりであった。計算にあたって, 液比熱および融解熱はそれぞれ次式により求めた。

$$C_{pl} = 43.0 + 0.1(T - 273.16) \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$$

$$\Delta H = \Delta H_0 - 5.96(T_0 - T) \text{ cal/mol}$$

図7 組成とコウ配比(計算値)

図8 コウ配比測定値と計算値

図7をみると, 同一の N_A または $N_A/(1-N_B)$ に対して第1次析出点と第2次析出点を比較すると前者のほうがコウ配比が大きい。これは式(5), (6)の比較から, 第2次析出点では融解後でも第1次析出物が存在することによって, 融解前後における熱容量の変化の割合が少ないためとみることができる。また p-キシレンのコウ配比がもっとも大きいのは, 融解熱がもっとも大きいためである。したがって同一の N_A または $N_B/(1-N_A)$ について考えれば, p-キシレンがもっとも測定

しやすく、また第1次析出点と第2次析出点では第1次析出点のほうが測定しやすいことになる。

一方、時間-温度曲線において、融点を通る切線をひいて、コウ配比を求め、これと計算値とを対比した結果を図8に示す。結果は第1次析出点、第2次析出点およびその融解成分と無関係に、ほぼ一定であるが、実測値は計算値より小さな値を示している。このことは、計算値との偏差が異性体の種類によるものではなく、測定装置の問題、とくに系の熱容量によるものと考えられる。

以上のように、組成とコウ配比とは一義的關係があるから、あらかじめその関係を求めておけば、コウ配比より組成を知ることができることを示している。

2.4 融点測定の組成分析への適用

C₈芳香族4成分系固-液平衡図が融点測定によって確かめられたことは、逆に融点測定によって組成分析ができることを示している。すなわち第1次、第2次および第3次析出点を測定し、各析出物がなんであるかを知れば、平衡図から $N_A, N_B / (1 - N_A)$ および $N_C / (1 - N_A - N_B)$ を求めることによって組成を計算できる。この際の未析出のD成分は、前述のように、エチルベンゼンおよび不純物すべてを含むことになる。

析出物の判定法としては、(1)析出温度範囲から判定する、(2)過冷したときに種晶を投入して固化するかどうかをみる、(3)コウ配比から判定する、(4)純粋試料を計算量だけ添加するなどの方法があげられる。

以上のような分析方法における誤差は、前述の既知混合物の測定結果から逆算して、各成分とも95%信頼限界で±1%以内であることを知った。

3 総 括

簡単な融点測定装置によりC₈芳香族4成分系固-液平衡を測定して、少なくとも-70°C前後までは理想溶液として平衡図が適用できることを知った。また融点前後の温度変化について計算し、コウ配比と組成の関係を求めた。それらの測定結果から、本測定法はC₈芳香族の組成分析法として用いることができることを知った。

文 献

- 1) 雨宮ほか, 石油誌, **3**, 813, 988 (1960); **4**, 201, 205, 210, 683 (1961).
- 2) 中土, 工化, **32**, 1084 (1929).
- 3) Pitzer, K.S., Scott, D.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 811 (1943).