ベンゼン-シクロヘキサン共晶系よりのベンゼンの圧力晶析における準安定域[†]

豊倉 賢・伊東存枚*・沢田俊夫**
石山真理生・山崎康夫***・守時正人****

早稲田大学理工学部 応用化学科^{††}

操作温度 283.2, 293.2 K において、ベンゼン濃度 70~100 mol % のベンゼン-シクロヘキサン混合融液を固液平衡圧力以上の所定圧力に加圧し、30 分以内に結晶核が発生するかどうかより本系の準安定域を決定したところ、その圧力幅は 20.7~42.4 MPa であった。次に 283.2 K で 90 mol % ベンゼン-シクロヘキサン混合融液を加圧して発生させたベンゼン核を準安定域内で成長させたところ、粒径の揃ったベンゼン結晶が得られた。

緒 言

液相に圧力を付与することによって平衡融液組成を変化させ結晶を析出させる圧力晶析法は、晶析量当りに必要とされる消費エネルギーが他の晶析法に対して小さい、また析出結晶の純度が高い等の特徴を持ち、工業操作として期待されている。一部の系においては既に工業化に関する研究もなされ、工業装置も稼動している²⁾。しかし、この圧力付与によって結晶化が進行する過程についての研究は、ほとんど報告されていない。常圧下の晶析現象に関する研究成果を拡張して圧力晶析を考えると、加圧操作によって系は平衡状態に達し、さらに加圧することによって結晶が存在するとそれは成長するが新たな結晶核の発生しない準安定域を経て、核化が活発に起こる不安定域に到達し、これらの領域において圧力晶析特有な晶析現象が起こると予測される。Bridgman¹⁾ や守時³⁾ は、液相を加圧して固液平衡圧力以上の状態（過加圧状態）としてもある範囲では固相（結晶）が析出しないことがあることを報告しており、著者らも前報⁴⁾ においてこの過加圧状態を操作圧力に対するストローク変化で示している。

そこで本研究では、ベンゼン-シクロヘキサン共晶系よりベンゼンを圧力晶析にて析出させる操作において、結晶発生が認められない範囲の過加圧状態を準安定域と

して決定した。次に、この準安定域を越えた領域で発生した結晶を準安定域に保って成長させ、そこで得られた結晶の粒径分布を実測した。それらを考察することによって、本実験系で決定した準安定域における晶析現象は、常圧下における準安定域と類似の特性を持つことを明らかにした。

1. 実験装置および操作

1.1 実験装置

実験装置は、前報⁴⁾ で用いたものと同一で、晶析セル、分離セル、油圧ユニットおよびそれらをつなぐ配管より構成されており、その概略を Fig. 1 に示す。晶析セルと分離セルは加圧室容積 19 cm³ のピストン-シリンダー型の高圧容器とそのピストンを駆動する油圧ジャッキを組み合わせたものであるが、さらに晶析セルでは晶析容器内の温度を一定に保つために晶析容器を恒温槽内に浸漬した。晶析容器のピストン先端には固液分離用の 20 μm の金属フィルターを取り付けた。また、加圧操作中に分離容器内、配管内に結晶が析出しないように配慮して、晶析セルと、分離セルおよび周囲の配管を約 300 K に保たれた恒温室内に設置した。

晶析容器内液圧力はバルブ V2 と晶析容器をつなぐ外部配管に取り付けた抵抗線ひずみゲージ方式の圧力計によって、また晶析容器内温度は晶析容器底部より挿入した熱電対 T によって測定した。晶析容器体積は、昇降するピストンにストローク計 S を取り付けて測定されるピストン行程（ストローク）より求めた。実験操作時におけるこれら 3 つの値の変化をペンレコーダーを用いて記録した。

1.2 待ち時間および準安定域の測定

特級のベンゼンおよびシクロヘキサンを混合してベン

[†] 1987年3月31日受理；化学工学協会第51年会（大阪，1986年3月）および同群馬大会（水上，1986年7月）にて発表

^{††} 〒160 新宿区大久保3-4-1

* キヤノン(株)

** 旭電化工業(株)

*** 日本化学工業(株)

**** 早稲田大学理工学研究所

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

ゼン濃度 70～100 mol % の試料融液を調製した。これを晶析容器内に約 18 cm³ 封入し、熱電対 T によってその試料温度が一定となったことを確認したのち加压を始めた。加压操作は約 20 MPa の加压を段階的に行った。加压後、温度、圧力、ストロークの値が一定となるのを確認したのち次の加压に移った。晶析容器内圧力を試料温度、試料液濃度に対する固液平衡圧力とし* 約 10 分間放置したのち、所定圧力 P_N まで試料を一気に加压して過飽和状態とした。その後、晶析容器内温度および圧力とストロークの変化を観察した。このとき、晶析容器内温度が圧縮熱によるピークを描いた後に再び上昇した場合はベンゼンの一次核が発生したと判断し、過飽和状態とするための加压操作から温度の再上昇までの時間を測定してこれを本研究におけるベンゼンの核発生待ち時間 τ として求めた。また、30 分間の観察において温度の再上昇が観察されない場合の圧力は準安定域内とした。

1.3 生成結晶粒径分布の測定

ベンゼン濃度約 90 mol % の原料融液を晶析容器内に約 18 cm³、分離容器に約 3 cm³ 封入し、283.2 K に保った。

1.2 と同様に晶析容器内を固液平衡圧力として 10 分間放置したのち、約 80 MPa まで一度に加压してベンゼン結晶を析出させた。その後、準安定域内で操作するために温度、圧力、ストロークの値が一定となるのを確認したのち 20 MPa 以下の加压を繰り返すことによって、晶析容器内を所定の分離操作圧力 P_S まで加压し、そこで約 10 分間放置した。一方、分離容器内も晶析装置内と同じ分離操作圧力 P_S に加压したのち晶析容器のピストン駆動油圧 8 MPa 高くし、ただちにバルブ V2 を開いて

晶析容器と分離容器をつないだ。分離容器のピストン駆動油圧を適度に開放することによって、圧力計 PG で測定される液圧力を分離操作圧力 P_S に保持させたまま晶析容器内の母液を分離容器に押し出した。晶析容器のピストンの下降が止まったところでバルブ V2 を閉じ、晶析容器のピストンの駆動を止めた。この時点まで温媒を入れていた恒温槽を速やかに取り除き、新たに約 260 K のメタノールを入れた冷却槽を晶析容器が浸漬するように取り付け、さらにドライアイス投入して 213 K まで急冷したのち晶析容器内圧力を開放した。そこで、晶析セルを解体してスティック上の結晶塊を取り出し、これを 213 K のメタノールに入れて結晶を分散させ、顕微鏡写真を撮影した。また、結晶の一部を融解してガスクロマトグラフィーを用いてベンゼン濃度を測定した。

Table 2 に各実験における核を発生させるために晶析容器に加えた圧力 P_N 、分離操作圧力 P_S 、原料濃度 C_F 、仕込原料体積 V_F 、核発生後の加压操作回数 n を示す。

2. 実験結果および考察

2.1 待ち時間および準安定域の測定

Fig. 2 に実験操作時の圧力、温度、ストロークの経時変化の一例を示す。この図はベンゼン濃度 81.1 mol % の融液を 283.2 K の温度で 92.7 MPa まで加压して過飽和状態とした時に実測されたもので、試料を加压すると温度は圧縮熱により図に示すように急激に上昇し、ストロークもステップ状に変化した。その後、温度は図のように徐々に低下して恒温槽温度に漸近し圧力も一定となった。これら 3 つの値は固液平衡圧力までは同様な変化を示した。しかし、加压して過飽和状態としたところその直後は圧力、温度、ストロークは未飽和の時と同様な変化をしたが、**Fig. 2** の系では過飽和状態としてから 15.4

* 本操作法においては固液平衡圧力 ± 0.1 MPa の範囲内に安定させた。

Fig. 2 State changes in crystallization cell expressed by pressure, temperature and piston stroke (benzene 81.1 mol % at 283.2 K)

秒（待ち時間）経過後に下降していた温度は急激に上昇した。同時にストロークは緩やかに変化し、圧力の下降が継続する特異現象が観察された。この特異現象はベンゼン核が発生してベンゼン結晶が生成することによる晶析熱と体積減少から引き起こされたと考えた。

Fig. 3 に温度 293.2 K, ベンゼン濃度 81.5 mol % の系での過飽和状態とした圧力 P_N と待ち時間 τ の関係を示す。破線はこの実験条件下での固液平衡圧力 103.0 MPa である。常圧法と比較してかなりばらつきの少ない待ち時間が得られたが、これは圧力晶析操作の特徴である圧力の一様性に基づくものではないかと考えている。圧力が小さいほど待ち時間は長くなったが、核発生が観察された最小圧力は 138.0 MPa でその時の待ち時間は 48.2 秒であった。一方、137.3 MPa の圧力では 30 分経過しても核発生は観察されず、それ以下の圧力においても同様であった。この核発生の観察されなかった過飽和領域は他の条件においても確認され、核発生の起こる境界付近の実験条件と実験結果を Table 1 に示す。Table 中の待ち時間の一部は 30 分経過しても核発生が確認されなかったことを表す。待ち時間が数十秒であったものがわずかな圧力の低下で 30 分経過しても核発生が観察されなくなっ

Table 1 Experimental conditions and results for waiting time

T [K]	C_F [-]	P_E^* [MPa]	P_N [MPa]	τ [s]
283.2	100	13.7	39.6	4.2
283.2	100	13.7	37.7	—
283.2	100	13.7	39.5	4.4
283.2	100	13.7	39.1	—
283.2	90.7	37.3	60.4	18.1
283.2	90.7	37.3	59.6	29.9
283.2	90.7	37.3	58.0	—
283.2	90.7	37.3	57.7	—
283.2	81.1	63.5	87.6	22.7
283.2	81.1	63.5	86.3	—
283.2	81.1	63.5	87.7	20.0
283.2	81.1	63.5	86.1	—
283.2	81.1	63.5	87.5	24.9
283.2	71.7	107.9	136.7	—
283.2	71.7	107.9	137.1	—
283.2	71.7	107.9	137.5	136.8
283.2	71.7	107.9	138.3	96.2
283.2	71.7	107.9	139.1	84.8
293.2	100	49.0	72.8	—
293.2	100	49.0	73.4	4.4
293.2	90.7	72.8	96.5	22.3
293.2	90.7	72.8	96.1	24.3
293.2	90.7	72.8	94.3	—
293.2	90.7	72.8	95.3	—
293.2	81.5	103.0	137.9	—
293.2	81.5	103.0	139.7	38.0
293.2	81.5	103.0	138.8	40.7
293.2	81.5	103.0	138.0	48.2
293.2	81.5	103.0	137.3	—
293.2	81.5	103.0	136.1	—
293.2	71.5	152.0	196.7	150.6
293.2	71.5	152.0	196.6	179.4
293.2	71.5	152.0	194.4	—

* data from the previous report⁴⁾

たことから、これが本操作法における圧力晶析の核発生が起こる境界と考えた。そこで、Fig. 4 に核発生の観察されなかった最大圧力を両操作温度で試料のベンゼン濃度に対して点綴し、またその温度での固液平衡曲線を実線で示した。図中の実線と破線の間の領域が、この実験系での準安定域と考えられる。加圧操作によって圧縮熱が発生して晶析容器内の温度が一時上昇し固液平衡圧力がそれに応じて変化し、圧力も一定ではなく少しずつ下降しているため、厳密さを欠いているが、加圧による操

Table 2 Experimental conditions and results for crystallization of benzene at 283.2K

Run No.	C_F [-]	V_F [cm ³]	P_N [MPa]	P_S [MPa]	n [-]	V_C [cm ³]	L_{min} [mm]	L_{max} [mm]	C_C [-]	L^* [mm]	m [-]	β [10 ⁴ ·cm ⁻³]
2-1	89.9	18.8	79.6	78.5	4	8.9	0.08	0.42	99.8	0.23	5.4	7.4
2-2	90.1	18.7	76.4	98.1	5	9.2	0.09	0.42	99.9	0.25	5.9	6.4
2-3	90.1	18.5	79.3	98.1	8	8.9	0.07	0.42	99.5	0.24	5.3	6.9
2-4	89.9	18.6	78.5	98.1	6	8.5	0.07	0.41	99.9	0.24	5.2	6.5
2-5	90.1	18.8	78.3	107.9	7	9.5	0.10	0.40	99.8	0.23	6.3	8.0
2-6	90.1	18.7	80.5	117.7	8	10.3	0.11	0.43	99.8	0.25	6.0	6.9

Fig. 3 Correlation between waiting time and pressure
(benzene 81.5 mol % at 293.2 K)

作条件の決定の目安となり有用である。準安定域の圧力幅は、本実験範囲では 20.7～42.4 MPa でありベンゼン濃度 100 mol % の試料を除けば試料のベンゼン濃度が低下するほど大きくなった。

2.2 生成結晶の粒径分布

撮影した結晶の写真を球形に近似し、球相当直径を結晶粒径として測定した。Table 2 に得られた結晶純度 C_C 、結晶塊体積 V_C 、測定された結晶の最大粒径 L_{max} と最小粒径 L_{min} を示す。本操作法により得られた結晶は 99.5 mol % 以上の純度の良いものであった。Fig. 5 に得られた粒径分布の一例として Run 2-4 のデータを示す。この図は粒径に対して実測された 0.02 mm 当たりの結晶個数と全結晶個数の比率 F を表したもので、粒径 0.23 mm を中心とした鋭い山の分布が得られた。他の実験条件においても同様な粒径分布であった。また、この粒径分布を個数基準で Rosin-Rammler 点綴して直線相関し、その傾き m と粒度特性数 L^* を求めた。各実験の m と粒度特

Fig. 4 Correlation between maximum pressure without nucleation for 30 min and concentration of benzene
(line 1 and 2 are the equilibrium one at 283.2 K and 293.2 K respectively, from the previous report⁴⁾)

性数 L^* を Table 2 に示す。 m の値が 5.2～6.3 と大きく、粒径の均一性に優れていた。また、常圧下の回分操作でベンゼン-シクロヘキサン系より得られたベンゼン結晶の粒径分布の m の値は 3.4～4.8 と報告されている⁵⁾。これらと比較すると圧力晶析操作法は常圧下の晶析操作法より均一粒径の結晶が得られやすい特徴を持つと考えられる。

実験で得たスティック状の結晶塊において結晶粒子間の空隙を無視できるとしてこの結晶間の体積を得られた結晶の総体積とし、これと粒径分布より、結晶塊中のベンゼン結晶の総個数を概算し、原料 1 cm³ あたりに発生した結晶個数を結晶個数密度 β として求めた。Fig. 6 に結晶個数密度 β と分離操作圧力 P_S との関係を示す。核

Fig. 5 Crystal size distribution (run 2-4)

発生をさせた圧力 P_N や原料濃度 C_F が一定でないこともあり、結晶個数密度 β はややばらつきがあるが、分離操作圧力 P_S や核発生後の加圧操作回数によらず一定と考えられる。

Figs. 5, 6 より、本操作法においては、固液平衡圧力から約 80 MPa に加圧してベンゼン一次核を発生させた段階で結晶個数は決定され、その後の 20 MPa 以下の加圧操作ではベンゼン核の発生がなく、結晶の成長のみが起こったと考えられる。また、Table 1 や Fig. 4 より準安定域の圧力幅は 20 MPa より大きく、最初に過飽和を与えて核発生させた後の圧力操作は本研究で一次核発生の起こらない範囲として求めた準安定域内で行われたが、この範囲の圧力操作においては二次核発生もほとんど起こっていないと見なした。以上より特定の系ではあるが、圧力晶析操作においては、準安定域で操作することにより核発生が起こらず、結晶成長のみが起こる理想的な晶析が行われると考えられる。

結 言

ベンゼン-シクロヘキサン共晶系からのベンゼンの圧力晶析操作を対象として、ベンゼン一次核の待ち時間および準安定域の測定実験と求めた準安定域内で操作して得たベンゼン結晶の粒径測定実験を行った。得られた待ち時間のばらつきは小さく、本操作法での準安定域の圧力幅 20.7~42.4 MPa であった。また、得られたベンゼン結晶の粒径は均一性に憂れていた。

[謝 辞] 本研究は、文部省科学研究費エネルギー特別研究(1)、課題番号(61040052)の援助を受けており、これに感謝します。

Fig. 6 Correlation between population density and separating pressure

Nomenclature

C_c	= purity of crystal	[-]
C_F	= feed concentration	[-]
F	= ratio of number of particles in a size range to that of all	[-]
L_{min}	= minimum size of crystals	[m]
L_{max}	= maximum size of crystals	[m]
L^*	= statistical mean size of crystals	[m]
m	= uniformity number based on number	[-]
n	= repeated times of pressing	[-]
P_E	= equilibrium pressure	[MPa]
P_N	= pressure on melt in the crystallizer added to make nucleation	[MPa]
P_S	= separating pressure	[MPa]
T	= temperature	[K]
V_C	= volume of crystals	[m ³]
V_F	= volume of feed	[m ³]
β	= population density	[m ⁻³]
τ	= waiting time	[s]

Literature cited

- 1) Bridgman P.W.: *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **77**, 129 (1949)
- 2) Moritoki M., K. Kitagawa, N. Nishiguchi: *Kagaku Kōgaku*, **51**, 428 (1987)
- 3) Moritoki M.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **5**, 79 (1979)
- 4) Toyokura K., T. Fukutomi, M. Ito, Y. Yamazaki and M. Moritoki: *ibid.*, **12**, 622 (1986)
- 5) Yamazaki Y., Y. Watanuma, Y. Enomoto and K. Toyokura: *ibid.*, **12**, 610 (1986)

Metastable Zone in High-Pressure Crystallization of Benzene from Benzene-Cyclohexane Eutectic System

Ken Toyokura, Masahira Ito*, Toshio Sawada**,
Mario Ishiyama, Yasuo Yamazaki***,
and Masato Moritoki****

Dept. of Appl. Chem., Waseda Univ., Tokyo 160

Key Words : Crystallization, Batch Crystallizer, Benzene Crystals, Eutectic Systems, High-Pressure, Metastable Zone, Waiting Time, Nucleation

70 to 100 mol% benzene-cyclohexane liquid mixture was compressed to a pressure higher than the equilibrium pressure at 283.2K and 293.2K. The metastable zone expressed by the pressure was turned out to range from 20.7 to 40.4 MPa based on the observation of nucleation within thirty minutes after the mixture was compressed to the desired pressure.

Benzene crystals of uniform size were obtained when benzene nuclei generated in 90 mol% benzene-cyclohexane mixture at 283.2K were kept in the metastable zone.

* Canon Inc.

** Asahi Electro-Chemical Co., Ltd.

*** Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.

**** Sci. and Eng. Res. Lab., Waseda Univ.

~~~~~