液体ヨウ素の蒸気圧

佐 古 猛・原 谷 賢 治
進 藤 勇 治・小 畑 健 三 郎
白 田 利 勝・吉 留 浩
加 藤 順

東京工業試験所 プロセス開発部*

温度範囲 116.2~263.2°C, 圧力範囲 100.8~3808.0 mm Hg の液体ヨウ素の蒸気圧を測定した。ヨウ素の蒸気圧に関しては今日まで 760 mm Hg 以下のデータが報告されているのみであり、本研究で得られた 760 mm Hg 以下の測定値とそれらの文献値はよい一致を示した。測定値を用い、非線形最小 2 乗法で Antoine 式の定数を求めその式より蒸気圧を計算したところ、平均誤差 0.66% 最大誤差 13.3 mm Hg であった。測定値の信頼性を検討するため、Pitzer らの偏心係数 (ω) を用いた蒸気圧推算値と実測値を比較したが、両者の一致は満足すべきものであった。また、蒸気圧データから計算により求められた標準沸点、蒸発潜熱は文献値とよい一致を示した。

緒 言

1973 年秋の中東戦争から端を発した石油危機は世界各国とりわけ無資源国日本には、大きな経済的混乱を引き起こした。さらに最近では石油資源そのものの量的制約から 1990 年代前後にも石油の生産のピークが到来するとの見方が世界的にも明らかになりつつあり、国際エネルギー機関 (IEA) でも「石油の依存度を低下させるためにエネルギーを一層節約し、その生産を拡大し、多様化する」ことの必要性が強調されている。このような点を踏まえて通産省工業技術院では 1974 年に「サンシャイン計画」を発足させ、太陽エネルギー、地熱エネルギー、石炭のガス化・液化、水素エネルギーなどを中心に、新エネルギーの開発・輸送・利用および貯蔵についての研究開発を行っている。東京工業試験所でもこの研究開発の一環として、マグネシウム-ヨウ素系サイクルによる熱化学法水素製造の研究を進めている。

将来における水素エネルギーの位置づけ、用途などに関してはすでに広く論議されており^{4,5)}、さらにマグネシウム-ヨウ素系サイクルについてもその詳細が報告されている³⁾。しかし現実はこのサイクルをプロセス化する場合には、まだいくつかの技術的に解決せねばならない点が多く、また系内で取り扱う物質の物性などについても測定を行っていかなければならない。特にこのサイクルの反応の中心的な物質であるヨウ素については、従来物性値なども比較的乏しく、特にこのサイクルのような高温域 (120~600°C) ではそのデータは皆無に等しい状態である。蒸気圧についても標準沸点以下のデータの報告

が見られるのみである。

ここではマグネシウム-ヨウ素系サイクルのプロセス設計および運転操作に不可欠なヨウ素の蒸気圧を新しい測定法に基づき測定し、これらのデータの健全性を検討したのでここに報告する。

1. 実験装置および方法

1.1 実験装置

装置は Fig. 1 に示すような静置型である。平衡セル (1) は内容積 1 l の耐圧ガラス製容器であり、シリコンオイルを満たした PID 温度制御方式の恒温槽 (7) に浸してある。蒸気の通過する配管系統は、ヨウ素の凝固を防ぐためにヒーター (8) を巻いて平衡温度より 2~3°C 高く保つようにした。

平衡セル中の温度測定には、0.01°C の精度をもつ水晶温度計 (2) を用いた。

圧力計 (4) は、オイルを封入した直径 300 mm, フルスケール 5 Kg/cm² のブルドン管式精密圧力計を使用し、反応性の大きなヨウ素の蒸気圧はテフロン製のダイヤフラム (5) を蒸気とオイルの間に介在させ測定するようになっている。圧力計の補正には水銀マンオメータ (圧力 3 atm 以下)、あるいは空気式圧力基準器 (圧力 3 atm 以上) を用いた。

ヨウ素は、特級試薬 (純度 99.8% 以上) を用いた。

1.2 測定方法

平衡セルにその容積の約 1/2 のヨウ素をいれ、真空ポンプで十分に脱気し、空気および試料中に微量含まれる揮発性成分を除去した。ヨウ素を融点 (113.7°C) まで加熱した後攪拌を始めた。平衡セル内の液体ヨウ素の温度

* 〒151 渋谷区本町 1-1-5

Fig. 1 Experimental apparatus

Fig. 2 Relation between $\log p$ and $1/T$

が約1時間、 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 内で安定していることを確認した後温度、圧力を測定した。

圧力測定は以下に示す手順により行った。Fig. 1に示したバルブBを閉じ、バルブAを開き、ヨウ素の蒸気をダイヤフラムまで導き入れ、その時の圧力計の示す値を読み取る。次にバルブAを閉じ、バルブBを開きパイプ中の蒸気を真空ポンプでバルブCから排気した後、バルブCから基準圧をかけ、水銀マンオメータまたは空気式圧力基準器で圧力計の補正を行った。圧力を測定するたびにこれらの操作を行ったので、ダイヤフラムの温度ひずみから生ずる圧力測定の誤差はほとんどないものと思われる。

2. 結果と考察

蒸気圧の測定結果を Table 1 および Fig. 2 に示す。測定値を $\log p$ vs. $1/T$ に対しプロットすると直線で表される。

測定値から、非線形最小2乗法を用いて Antoine 式

$$\log p = A + B/(t + C) \quad (1)$$

の3定数を決定し蒸気圧を求めたところ、測定値との平均誤差 0.66%、最大誤差 13.3 mmHg であった。決定された定数 A , B , C を文献値^{5,10,11)}と共に Table 2 に示す。文献値は標準沸点以下のデータのみから決定された定数である。

標準沸点以下の測定値と文献値の差を Fig. 3 に示す。Fig. 3 に示した測定値と文献値の蒸気圧は Table 2 の Antoine 定数を用いて計算したものである。測定値と化学便覧のデータはよい一致を示している。K. Stelzner らのデータとの差は 10 mmHg 以内であるが、W. Ram-

Table 1 Observed and calculated vapor pressures of iodine

t [°C]	p (obs.) [mmHg]	p (calc.) [mmHg]	Error* [mmHg]
116.2	100.8	101.2	-0.4
128.6	158.7	154.9	3.8
136.4	195.1	199.4	-4.3
142.2	243.2	238.8	4.4
148.8	284.7	291.2	-6.5
157.9	373.0	378.4	-5.4
164.9	462.4	458.9	3.5
169.3	516.4	516.2	0.2
175.4	606.0	605.0	1.0
181.6	716.9	707.4	9.5
187.6	812.0	819.2	-7.2
191.6	907.9	901.2	6.7
196.3	1009.1	1005.7	3.4
201.7	1140.2	1137.3	2.9
206.3	1263.5	1259.8	3.7
209.9	1362.4	1362.7	-0.3
213.2	1459.5	1462.7	-3.2
220.5	1694.3	1704.3	-10.0
225.4	1884.6	1883.0	1.6
231.7	2121.3	2133.8	-12.5
235.3	2294.9	2288.2	6.7
241.6	2580.1	2579.0	1.1
246.4	2817.9	2818.9	-1.0
250.4	3031.9	3031.6	0.3
254.9	3275.3	3285.2	-9.9
260.5	3620.4	3622.8	-2.4
263.2	3808.0	3794.7	13.3
Ave. Dev. = 0.66%*			

* Error = p (obs.) - p (calc.)

** Ave. Dev. = $\frac{1}{n} \sum \frac{|p_i(\text{obs.}) - p_i(\text{calc.})|}{p_i(\text{obs.})} \times 100$

say らのデータとは大きな差が見られる。測定値および文献値を比較検討するため、Table 2 で示した Antoine 定数を用いて標準沸点を求め、これらを Table 3 に示す。W. Ramsay らのデータから計算した沸点以外はほぼ一

Fig. 3 Comparison of vapor pressure of iodine between the data of this work and the literature values

Fig. 4 Comparison of experimental data with estimated curve by acentric factor

致している。彼らの蒸気圧測定値は沸点付近では少し低すぎ信頼性が薄いものと思われる。

Antoine 式と Clausius-Clapeyron 式を用いると蒸発潜熱 (ΔH^V) は次式で計算できる。

$$\Delta H^V = -2.303RT^2 \frac{B}{(t+C)^2} \quad (2)$$

$t=184.5^\circ\text{C}$ ($T=457.7^\circ\text{K}$) を代入し標準沸点における蒸発潜熱を計算すると、 10.19 kcal/mol の値が得られた。この蒸気圧データからの計算値と熱量測定により求められた文献値²⁾ 9.97 kcal/mol はよく一致している。

本研究で得られたデータの信頼性をさらに検討するため、偏心係数 (ω) を用いた蒸気圧推算値との比較を行った。ヨウ素分子は対称性がよく、極性をほとんど持たない 2 原子分子であるので偏心係数を用いることにより高い精度で蒸気圧を推算できる。偏心係数は次式により定義される^{7,8)}。

Table 2 Constants in the Antoine equation for iodine

	A	B	C
This work	7.12338	-1694.23	214.83
Kagaku benran ⁵⁾	7.0181	-1610.9	205.0
W. Ramsay <i>et al.</i> ¹⁰⁾	6.96522	-1582.80	201.90
K. Stelzner <i>et al.</i> ¹¹⁾	6.07057	-1015.91	133.90

Table 3 Comparison of normal boiling point of iodine

	Boiling point [$^\circ\text{C}$]
This work	184.5
Kagaku benran ⁵⁾	184.4
W. Ramsay <i>et al.</i> ¹⁰⁾	185.6
K. Stelzner <i>et al.</i> ¹¹⁾	184.6
Lange's Handbook of Chemistry ¹⁾	184.4
Chemical Engineers' Handbook ⁶⁾	184.35

$$\omega = -\log p_r|_{T_r=0.7000} - 1.000 \quad (3)$$

$T_c=819.2^\circ\text{K}$, $p_c=116\text{ atm}$ を用いて Eq. (3) より ω を計算すると $\omega=0.1087$ となる。 ω が求まると Eq. (4) により蒸気圧を計算できる。

$$-\log p_r = -\log p_r^{(0)} + \omega \left(\frac{-\partial \log p_r}{\partial \omega} \right)_T \quad (4)$$

ただし、 $-\log p_r^{(0)}$, $(-\partial \log p_r / \partial \omega)_T$ の値は Pitzer の表から内挿して求めた。結果を Fig. 4 に示す。偏心係数を用いた推算値は実測値に比べ低圧側ではやや高く、高圧側ではやや低い値であるが、両者はほぼ一致している。

結 言

温度範囲 $116.2 \sim 263.2^\circ\text{C}$ の液体ヨウ素の蒸気圧を測定した。測定値は Antoine 式を用いると次のように表される。

$$\log p = 7.12338 - 1694.23/(t+214.83)$$

ただし、測定値との平均誤差 0.66% 、最大誤差 13.3 mmHg であった。従来の蒸気圧データおよび偏心係数を用いた蒸気圧推算値との比較はよい一致を示し、また標準沸点、蒸発潜熱の計算値も文献値とよい一致を示した。これらのことから測定値の信頼性が確かめられた。

Nomenclature

A, B, C	= Antoine constants	[—]
ΔH^V	= latent heat of vaporization	[cal/mol]
p	= vapor pressure	[mmHg]
p_c	= critical pressure	[atm]
p_r	= reduced pressure	[—]
R	= gas constant	[cal/deg·mol]
T	= temperature	[K]
T_c	= critical temperature	[K]
T_r	= reduced temperature	[—]
t	= temperature	[$^\circ\text{C}$]
ω	= acentric factor	[—]

Literature cited

- 1) Dean, J. A.: "Lange's Handbook of Chemistry", 11th ed., p. 4, McGraw-Hill Co., New York
- 2) Dean, J. A.: *ibid.*, 9-76
- 3) Fujii, K., W. Kondo, S. Mizuta and T. Kumagai: *Int. J. Hydrogen Energy*, 2, 413 (1977)
- 4) Marchetti, C.: *Chem. Economy and Eng. Rev.*, 5, (1), 7 (1973)
- 5) Nippon-Kagaku-Kai: "Kagaku-benran, Kisohen", p. 703, Maruzen, Tokyo (1975)
- 6) Perry, J. H.: "Chemical Engineers' Handbook" 5th ed., p. 3, McGraw-Hill Co., New York (1973)
- 7) Pitzer, K. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3427 (1955)
- 8) Pitzer, K. S., D. Z. Lippmann, R. F. Curl, Jr., C. M. Huggins and D. E. Petersen: *ibid.*, 77, 3433 (1955)
- 9) Proceedings of the THEME Conf., Miami (1974)
- 10) Ramsay, W. and S. Young: *J. Chem. Soc.*, 49, 458 (1886)
- 11) Stelzner, K. and G. Niederschulte: *Verh. Phys. Ges.*, 3, 161 (1905)

(1978年9月4日受理; 化学工学協会第43年会(名古屋, 1978年4月)にて発表)

Vapor Pressure of Liquid Iodine

Takeshi Sako, Kenji Haraya, Yuji Shindo,
Kenzaburo Obata, Toshikatsu Hakuta,
Hiroshi Yoshitome and Jun Kato

National Chemical Laboratory for Industry, Tokyo 151

The vapor pressure of liquid iodine was measured from 116.2 to 263.2°C (100.8~380.8 mm Hg) in this work. This is not only a fundamental thermodynamic property, but also very important for designing and operating the hydrogen production process by the magnesium-iodine cycle for the thermochemical decomposition of water. There were a few data below the normal boiling point (184.5°C), but no data above atmospheric pressure (760 mm Hg). Experimental data below the normal boiling point were in satisfactory agreement with the literature values. The vapor pressure data were fitted by the least-squares method to the Antoine equation within an average error of 0.66% and a maximum error of 13.3 mm Hg. The normal boiling point and the latent heat of vaporization calculated from the data of this work agreed very well with literature values. The vapor pressure data were compared with estimated values by use of the acentric factor (ω) to confirm the consistency of the experimental data, and the two almost coincided.