固体リン酸触媒によるエチレンの水和反応速度^{*1,*2}

(昭和41年3月31日受理)

栗林 浩・久郷 昌夫^{*3}

エチレンと水蒸気の混合ガスを固体リン酸触媒層中を流通せしめ、加圧・加温のもとに水和反応を行なわせ、エタノールを製造し、その速度式を決定した。初期反応速度は、生成物を含まない等モル原料組成で測定し(実験1)、全圧の初期速度におよぼす影響から表面反応が律速であることを知った。同じ結果が全圧を一定として原料モル比を0.5~2.0までかえた実験からも得られている(実験2)。

表面反応律速に対する速度式は次のとおりである。

$$r = \frac{ksLK_A K_B (P_A P_B - P_R/K_P)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)^2}$$

しかしながら、上式が数学的に複雑なため、さらに簡便な表示が望まれ、著者らは次式が結果と十分良く一致することを知った。

$$r = aP_B(P_A P_B - bP_R/K_P)$$

1 緒 言

エチレンの直接水和反応は、すでに工業化が行なわれているにもかかわらず、その速度的研究は極めて少ない。特にわが国においては各化学会社において研究されているが、その結果はあまり公表されず、研究の方針も新触媒の探索にのみ重点がおかれている傾向がある。

Mace ら¹⁾は、ケイタングステン酸-シリカゲル触媒を用いて、温度 508~580°F、水とエチレンのモル比 0.1~4.0、反応圧力 200~1600 lb/in² なる条件下で実験を行ない、水和過程が表面反応によって律速され、エチレンまたは水の優先的吸着、または生成エタノールの強い吸着による抑制作用なしに反応が進み、その速度は次式で与えられるとしている。この式は、さらに積分によ

$$r = \frac{ZEK_A K_B (P_A P_B - P_R/K_P)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)^2} \quad (1)$$

って所定反応率に要求される触媒量を算出する際に、エタノールの吸着を無視し($K_R P_R = 0$)、かつエチレンと水蒸気の吸着平衡定数が等しい($K_A = K_B$)とすることによって簡略化されている。一方、さきに著者らは本反応に対し固体リン酸触媒が有効である^{*2}としたが、実際、1960年春に完成したわが国初めてのエタノール合成工場では、この固体リン酸触媒を用いている。その反応速度式として Mace¹⁾の(1)式をそのまま使用としても、その固体リン酸触媒に対応する各定数を新たに求めねばならない。特に本触媒に対しては、Mace らがケイタングステン酸触媒に対して行なった仮定がそのまま成立するか否かはわかっていない。すなわち、エチレンと水蒸気とがリン酸に対しても全く同じ吸着特性を示すとは考えられず、また、エタノールの吸着が無視できると思われる。

本研究では、固体リン酸触媒を用いた実験から反応の律速段階を推定して反応速度式を確立し、それぞれの定数を算出することを目的とした。またさらに簡略な速度式の導出が、わずかに二つ

の定数を用いているわりには精度良く実験結果を表現し得ることも明らかとなった。

2 実験装置と方法

実験は[1]と[2]に大別した。

[1] 全圧を 10~50 kg/cm² まで変え、水対エチレンのモル比を 1.0 として一定とした。反応温度は 258~348°C の間5点を取り、装置は前報^{*2}に述べたものを使用した。この実験は反応律速段階を推定し、速度式を組立てることを目的としているが、 K_A と K_B を分離して算出するためには、モル比を変えねばならないので実験[2]では次の条件を使用した。

[2] 全圧を 50, 70 kg/cm² に一定とし、モル比は 0.5~2.0 の間に5点、温度は 275~345°C 間に4点で実験を行なった。これは[1]で求めた速度式を確認すると同時に、他の速度式も検討し、かつ式中の定数を温度の関数として求めることである。使用した装置は図1に示した。

原料エチレンはタンク(1)からコンプレッサー(2)でステンレス製反応器(SUS 27, 33 mmφ)に圧入され、下部でポンプ

図1 実験[2]の装置フローシート

1: エチレンタンク, 2: 圧縮機, 3: 水圧入ポンプ, 4: 予熱帯, 5: 反応管, 6: 冷却器, 7: 高圧受器, 8: 低圧受器, 9: 循環ポンプ, 10: 自動圧力調節弁, 11: ガスメーター

*1 本報を「エチレンの水和によるエタノール合成(第2報)」とする。

*2 第1報, 栗林 浩, 久郷昌夫, 工化, 69, 1930 (1966)。

*3 Hiroshi KURIBAYASHI, Masao KUGO 北海道大学工学部応用化学教室: 札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) C. V. Mace, C. F. Bonilla, *Chem. Eng. Prog.*, 50, 385 (1954),

(3)によって圧入されて来た水と所定のモル比に混合され、予熱帯(4)で反応温度付近まで熱せられる。無論このとき原料水は完全に気化されている。触媒層は反応器の中央よりやや上の部分(5)に3~5個のカゴによって保持されており、混合ガスはこの層と接触後、水冷(6)されて凝縮液が高圧受器(7)にたまる。液はさらに低圧受器(8)に抜出され、未反応エチレンは必要に応じて循環(9)されるか、または自動圧力調整弁(10)を通過して計量(11)後放出される。

生成液の分析は、P. E. G. 1000を分離カラムとしてガスクロマトグラフによった。

使用した固体リン酸触媒は、前報^{*2}で述べたものと同じである。

3 初期反応速度による律速段階の推定

Langmuir-Hinshelwoodの方法により速度式を組立てて初期反応速度の全圧依存性を知ると律速段階を推定することができる。この具体的な式の導出に関してはHougen^ら2)および反応工学の解説書に譲ることにして、結果だけをまとめると次のようになる。

すなわち $C_2H_4(A) + H_2O(B) \rightleftharpoons C_2H_5OH(R)$ として

(i) Aの吸着律速(Bは平衡吸着)

$$r = \frac{k_A L (P_A - P_R / K_P P_B)}{1 + K_A P_R / K_P P_B + K_B P_B + K_R P_R} \quad (2)$$

(ii) Bの吸着律速(Aは平衡吸着)

$$r = \frac{k_B L (P_B - P_R / K_P P_A)}{1 + K_A P_A + K_B P_R / K_P P_A + K_R P_R} \quad (3)$$

(iii) 表面反応律速(分子状吸着したA・B間)

$$r = \frac{ks L K_A K_B (P_A P_B - P_R / K_P)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)^2} \quad (4)$$

などの速度式がえられる。いま、初期反応速度の全圧依存性を調べるのであるから、反応のごく初期において $P_R = 0$ 、かつ等モルの原料ガス組成として $P_A = P_B = P/2$ とおくと(5)~(7)式がえられる。

$$(i) \quad r_0 = \frac{k_A L P}{2 + K_B P} \quad (5)$$

$$(ii) \quad r_0 = \frac{k_B L P}{2 + K_A P} \quad (6)$$

$$(iii) \quad r_0 = \frac{Z K_A K_B P^2}{(2 + K_A P + K_B P)^2} \quad (7)$$

これら三つの式は全圧 P の増加に伴って、初期反応速度(r_0)が増加しながらある一定値に漸近する傾向を示し、単なる r_0 対 P 曲線から三つを判別することは難かしい。そこでこれらを適当に処理して線形にすると(8)~(10)式をえるが、特に(10)式においては、後の解析の都合上、Mace^ら1)の行なった仮定 $K_A = K_B$ を用いることとした。

$$(i) \quad \frac{1}{r_0} = \frac{2}{k_A L P} + \frac{K_B}{k_A L} \quad (8)$$

$$(ii) \quad \frac{1}{r_0} = \frac{2}{k_B L P} + \frac{K_A}{k_B L} \quad (9)$$

$$(iii) \quad \frac{1}{r_0} = \left(\frac{P}{4 r_0} \right)^{1/2} \cdot (Z)^{1/2} - \frac{1}{K_A} \quad (10)$$

すなわち、(i, ii) AまたはBの吸着律速の場合は、 $1/r_0$ 対 $1/P$

P が直線関係を示し、(iii) 表面反応律速では P 対 $(P^2/4 r_0)^{1/2}$ が直線となるべきものである。したがってこれらの関係から大略の律速段階を推定できる。以上の方法は実験[1]の考察の際に用いる。

次に、たまたま全圧を一定にして、原料ガスのモル比を変化させた場合、初期反応速度 r_0 とモル比(水/エチレン) R が各律速段階によってどのように関係づけられるかを検討する。まず基本式は(2)~(4)の他にAまたはBの衝突律速、Rの脱着律速をも考える。

(iv) Aの衝突律速

$$r = \frac{k_A K_B L (P_A P_B - P_R / K_P)}{1 + K_B P_B + K_R P_R} \quad (11)$$

(v) Bの衝突律速

$$r = \frac{k_B K_A L (P_A P_B - P_R / K_P)}{1 + K_A P_A + K_R P_R} \quad (12)$$

(vi) Rの脱着律速

$$r = \frac{k_R L K (P_A P_B - P_R / K_P)}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R K_P P_A P_B} \quad (13)$$

(2)~(4)、(11)~(13)式において、全圧 P 、モル比 R を用いると、 $P_A = P/(R+1)$ 、 $P_B = RP/(R+1)$ 、さらに初期において $P_R = 0$ として適当に変換すると

$$(i) \quad \frac{1}{r_0} = \frac{1 + K_B P}{k_A L P} \cdot R + \frac{1}{k_A L P} \quad (14)$$

$$(ii) \quad \frac{1}{r_0} = \frac{1 + K_A P}{k_B L P} \cdot \frac{1}{R} + \frac{1}{k_B L P} \quad (15)$$

$$(iii) \quad \left(\frac{R}{r_0} \right)^{1/2} = \frac{1 + K_B P}{(ks L K_A K_B)^{1/2} \cdot P} \cdot R + \frac{1 + K_A P}{(ks L K_A K_B)^{1/2} \cdot P} \quad (16)$$

$$(iv) \quad \left(\frac{R}{R+1} \right) \cdot \frac{1}{r_0} = \frac{1 + K_B P}{k_A K_B P^2} \cdot R + \frac{1}{k_A K_B P^2} \quad (17)$$

$$(v) \quad \left(\frac{R}{R+1} \right) \cdot \frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_B K_A P^2} \cdot R + \frac{1 + K_A P}{k_B K_A P^2} \quad (18)$$

これらの関係を用いれば、かならずしも全圧を変化させなくとも律速段階の推定は可能である。すなわち、(i) Aの吸着律速では、 $1/r_0$ 対 R 、(ii) Bの場合は $1/r_0$ 対 $1/R$ 、(iii) 表面反応律速では $(R/r_0)^{1/2}$ 対 R 、(iv, v) AまたはBの衝突律速では $(R/(R+1)) (1/r_0)$ 対 R がそれぞれ直線関係を示さねばならない。ただし(vi) Rの脱着律速の場合は線形に変形できず、ただ $R = (1 + K_A P)^{1/2} / (1 + K_B P)^{1/2}$ にて r_0 対 R 曲線が極大値を示すことが予想される^{*4}。以上の判別法は実験[2]の考察の際に採用する。

4 実験[1]の結果と考察

あらかじめ、触媒粒子外部および内部の拡散抵抗の有無を実験したが、わずかに存在するという傾向が観察された。しかしその程度は総括反応速度に大きな影響を与えるほどではないと判断できたので以下の議論では一応無視することとした。ただし以上の欠点をさけるため、できるだけ小さな触媒粒径(3mm)で、しかも流速を速くして($G > 0.01$ g/cm²・sec, 空塔 $Re > 100$)実験を行うこととした。

エチレンのエタノールへの転化率対接触時間 $1/SV^{*5}$ の一例は

*4 (13)式から r_0 を求めて $dr_0/dR = 0$ の根を求めると $R = (1 + K_A P)^{1/2} / (1 + K_B P)^{1/2}$ となる。

*5 前報脚注*4参照。

2) K. H. Yang, O. A. Hougen, *Chem. Eng. Prog.*, 46, 146 (1950).

図2 全圧対初期速度

前報の図6に示されている。これらの転化率曲線を全圧 10~50 kg/cm² の間5点で測定し、各初期反応速度 r_0 を求めて全圧 P に対して図示すると、かなりばらつくが図2をえる。

前述のように、 r_0 対 P がこのような曲線を描く場合、(i, ii) A または B の吸着律速、(iii) 表面反応律速の可能性はある。したがって、次に (8)~(10) 式によるプロットを行なってみると、 $1/r_0$ 対 $1/P$ は直線とならず、 P 対 $(P^2/4r_0)^{1/2}$ は図3に示すように良好な直線性を示す。したがって (i, ii) は否定され、(iii) 表面反応律速であると推定される。すなわち速度式として(10)→(7)→(4) 式が成立すると考えられる。

図3 P 対 $(P^2/4r_0)^{1/2}$
 $H_2O/C_2H_4 \approx 1.0$

ここで再び (10) 式について考えてみると、直線の勾配と切片が各温度に対する $Z^{1/2}$ と $1/K_A$ を与えることがわかる。実際に図3から Z と K_A を求めてアレニウスプロットすると図4を得る。同図の直線関係から、温度関数式として

$$Z = 3.52 \times 10^8 \exp(-8,800/RT)$$

$$K_A = 1.36 \times 10^{-5} \exp(11,000/RT)$$

となり、見掛けの活性化エネルギーは 8.8 kcal/mol、吸着熱は 11.0 kcal/mol とえられた。

図4 Z, K_A のアレニウスプロット

$P=10\sim50$ kg/cm²
 $H_2O/C_2H_4 \approx 1.0$

5 実験 [2] の結果と考察

水対エチレンモル比 R を変えて行なった実験結果の一例が図5に示してある。同図は全圧 50 kg/cm²、温度 296°C であるが、モル比の変化によって、それぞれ異なった曲線を示しており、特にモル比 0.5 と 2.0 の曲線は、もし $K_A=K_B$ なら同一の曲線を示すはずであるということから考えると、水蒸気とエチレンの固体リン酸触媒に対する挙動が同じでないことを示唆している。ただし同図の縦軸は生成エタノールの分圧 P_R を、転化率より逆算してプロットしてある。したがって以下に論ずる反応速度とは、 $dP_R/d(1/SV)$ なる定義であり、前節での反応速度 $dx/d(1/SV)$ とは少し異なるが、両者はある一定の関係にあり、容易に互換できる。

図5 接触時間対生成エタノール分圧
50 kg/cm², 296±4°C

つぎに、(14)~(18)式により、律速段階の推定を行なうため、図5から各モル比における r_0 を求め、さらに $1/r_0$, $(R/R+1) \cdot (1/r_0)$, $(R/r_0)^{1/2}$ などを算出してそれぞれ R , $1/R$ などに対して点綴した。その結果の一例は図6に示され、aは(i, ii)を、bは(iv, v)を、cは(iii)を調べるための図である。

図6 律速段階の判別のためのグラフ
50 kg/cm², 353°C

これらの図中、右上りの直線性を示すグラフは、aの $1/R$ に対するプロットとcである。すなわち(ii)Bの吸着律速と(iii)表面反応律速の可能性があると考えられる。Rの脱着については、線形式による判定ができなかったので、 r_0 対 R のグラフを作ってみたが、図7に示すように、あきらかな極大値は現われず、またたとえ現われているとみなすとしても、(iii)の場合でも極大値を示す可能性があるので、判別は困難である。

このような手続を各温度に対して行なった結果を、実験[1]の結果とともに表示した。この表から、概して表面反応律速が成立し、ある温度では水蒸気の吸着律速も可能であるという知見がえられた。

図7 初期反応速度とモル比

実験	反応力	モル比	反応温度	律速段階					
				Aの吸着	Bの吸着	表面反応	Rの脱着	Aの衝突	Bの衝突
[1]	10~50	1.0	250~350	×	×	○			
[2]	50	0.5~2.0	270	×	×	○		×	×
			290	×	×	○		×	×
			320	×	○	○		×	×
			350	×	○	○		×	×
[2]	70	0.5~2.0	270	×	×	○		×	×
			290	×	×	○		×	×
			320	×	○	○		×	×
			350	×	○	○		×	×

つぎに残された課題は、速度式中に現われる各定数を決定することである。まず最初に数多くの実験データから、最小自乗法によってこれらの定数を決定しようと試みた。しかし計算の結果、これらの定数に不合理な値が現われたので、一応最小自乗法による定数決定をあきらめ、次のような近似的な方法を用いることとした。その方法は次のような手続からなっている。

1. 生成エタノール分圧 P_R 対接触時間 $1/SV$ の曲線を任意の点で図微分して反応速度 r を求め、 r 対 P_R のグラフを作る。
2. 反応速度式(4)式(または(3, 13)式)の各定数に合理的と思われる数値の組合わせ*6を100組程度代入し、電子計算機で計算させ、1のグラフ上にプロットする。
3. このグラフから、どの定数の組合わせが最も良く実測反応速度と一致するかを調べて、その組合わせを選ぶ。
4. 選ばれた組合わせの定数を用いて(4)式(または(3, 13)式)の積分を(19)式にしたがって行ない、 P_R 対 $1/SV$ の実測カーブと一致することを確認する。

$$1/SV = \int_0^{P_R} \frac{dP_R}{r} \quad (19)$$

以上の方法の3のところで、三つの式と実測値の比較を行なった結果、(4)式は非常に良く一致する定数の組合わせが容易に見つかったが、(3, 13)式の場合は全モル比 0.5~2.0 にわたって一致する組合わせを発見することはできなかった。したがって、以後表面反応律速式(4)式について、4の確認をすることとした。この結果は図8に示される。

同図の特にbは一見して良く一致しており、表面反応律速として十分説明でき、(4)式が使用できると判明した。

このようにして、各温度に対して定数を決定し、アレニウスプロットした結果、図9を得た。

同図の各点が直線関係にあると仮定して、次の温度関数式を得た。

$$\left. \begin{aligned} K_A &\approx 0.3 \\ K_B &= 7.9 \times 10^{-5} \exp(8,280/RT) \\ K_R &= 6.3 \times 10^{-2} \exp(6,250/RT) \\ ksL &= 1.95 \times 10^8 \exp(-11,300/RT) \\ \text{ただし } 325^\circ\text{C 以上では} \\ &= 1.56 \times 10^2 \exp(5,380/RT) \\ K_P &= 3.31 \times 10^{-7} \exp(10,480/RT) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

これらの式から、見掛けの活性化エネルギー 11.3 kcal/mol

*6 この組合わせは、たとえば(4)式の場合、 K_A , K_B , K_R , k , s , L であるが、 k , s , L はまとめて Z とし、さらに図6のcから K_A と K_B の関係がわかる。すなわち同図は(16)式の点綴であり、勾配が $(1+K_B P)/(ksL K_A K_B)^{1/2} \cdot P$ を与え、切片が $(1+K_A P)/(ksL K_A K_B)^{1/2} \cdot P$ を与える。したがって、その両者の比から K_A と K_B の関係が予想できる。結局 K_A , K_R , Z の三つの組合わせとなる。

図8 実測値と計算値の比較

a — : (4)式, --- : (21)式, 50 kg/cm², 324±4°C, $R=0.841$
 b — : (4)式, --- : (21)式, 50 kg/cm², 297±4°C, $R=0.506$

図9 (4)式の定数のアレニウスプロット

(ただし 325°C 以下), 水およびエタノールの吸着熱 8.28, 6.25 kcal/mol が得られ, 大体妥当な値と思われる。高温部で ksL が低下している事実は, 固体リン酸触媒自体の活性の温度特性と何らかの関係があると思われるが, その理由は明らかではない。また K_A が温度に対してはほぼ一定であることも多少疑問の余地がある。

本節で詳述した速度式および定数の決定法は, 解析的かつ一義

的に求めたものではない。ただ単に (4) 式が (20) 式に示す定数を用いてたまたま良くデータを説明し得たというに過ぎない。しかしながら, このような手順から得られた大きな知見は, K_A , K_B , K_R を比較して, エタノールの吸着平衡定数が著しく他よりも大きく, Mace らのように吸着項中の K_R の項を無視することは妥当ではないということである。エタノールがかなり強く固体リン酸と結合していることも考慮に入れねばならない。

6 速度式の幅表示

前節のように, 反応速度式にわずかなりとも理論性を持たせようとする態度とは別に, Weller³⁾ の提案した“速度式の近似表示”により簡単にかつ良い精度で実験データを表現しうる式を作ることは, 特に工業反応速度論的に意味のあることである。このような考え方から解析を進め, 特に P_R のあまり大きくない所で (21) 式が良くデータと一致することが判明した。

$$r = aP_B(P_AP_B - bP_R/K_P) \quad (21)$$

ただし, a, b は定数で, 前節の手順 1~4 で求めて図 10 に示した。また, その温度依存性は全圧 50, 70 kg/cm² において同図の直線関係から (22) 式で示される。

50 kg/cm², 330°C 以下で

$$a = 18.6 \times \exp(-6,070/RT)$$

330°C 以上で

$$= 2.02 \times 10^{-5} \exp(10,430/RT)$$

70 kg/cm², 300°C 以下で

$$a = 9.63 \times \exp(-6,070/RT)$$

300°C 以上で

$$= 5.33 \times 10^{-6} \exp(10,430/RT)$$

一方 b については

$$b = 8.88 \times 10^{-3} \exp(6,720/RT)$$

(22)

(21) 式を (19) 式にしたがって積分した結果は, (4) 式を用いた場合とともに前述の図 8 に示した。同図の a は (21) 式の方が良く一致している場合を, b は (4) 式の方が良い場合を示しており, 全般的に両者の精度は同程度であろうと思われる。図 11 に実験値と計算値の比較を行なったが, 実験データのばらつきが本来大きいため速度式の精度は $\pm 20\%$ 程度となった。

図10 (21)式の定数のアレニウスプロット

3) S. Weller, A. I. Ch. E. J., 2, 59 (1956).

図 11 実験値と計算値の比較

● : (4)式, × : (21)式
50 kg/cm², 276~355°C, $R=0.5\sim 2.0$

同図の斜線部は反応中特に低温高モル比条件下で触媒の活性低下が生じたため、転化率が予想よりかなり下まわったためと、高温域で(4)式の吸着項を過少評価したため、または動力学項を過大評価したため計算値がかなり大きくなった為と考えている。

7 結 言

固体リン酸触媒を用いてエチレンの水和を行ない、全圧を変化

せしめた実験データから律速段階を推定し、さらに全圧を一定としてモル比を変えた実験からの考察と比較した。その結果、表面反応律速としてまとめることができ、その速度式は(4)式であらわされた。(4)式でエタノールの吸着平衡定数が、エチレン、水蒸気のそれと比較して非常に大きいと判明した。一方、速度式のさらに簡便な幂表示も可能であり、(21)式も(4)式と同程度の精度で使用できると判明した。

(昭和 40 年 7 月, 日本化学会北海道大会一部講演)

使用記号

Λ	: 添字, エチレン
a	: 定数
B	: 添字, 水蒸気
b	: 定数
E	: よこれ係数
G	: 質量速度
k	: 表面反応速度定数
k_A, k_B, k_R	: エチレン, 水蒸気, エタノールの吸着速度定数
K_A, K_B, K_R	: 吸着平衡定数
K_P	: 反応平衡定数
L	: 触媒単位容積当りの活性点モル数
P	: 全 圧
P_A, P_B, P_R	: 分 圧
r	: 反応速度
r_0	: 初期反応速度
R	: 添字, エタノール
R	: モル比, 水蒸気/エチレン
s	: 等距離にある活性点の数
SV	: 反応条件下に換算した空間速度
Z	: ksL

C₈ 芳香族炭化水素に対するエチレンの溶解度

(昭和 41 年 3 月 22 日 受理)

中 村 悦 郎^{*1}・小 口 勝 也^{*1}・雨 宮 登 三^{*2}

C₈ 芳香族炭化水素 4 異性体へのエチレンの溶解度を、温度 +30°C~ -77°C, 圧力 1 atm~13 atm の範囲について測定した。その結果、比較的高温あるいは低圧では Henry の法則が成立し、Henry 定数の対数が温度の逆数に比例し直線的に変化することが知られ、この関係から溶解度を計算するための実験式を得た。

エチルベンゼン: $\log H = \log (p/x) = -0.571 \times 10^3/T + 3.77$

m-キシレン: $\log H = \log (p/x) = -0.591 \times 10^3/T + 3.84$

o-キシレン: $\log H = \log (p/x) = -0.601 \times 10^3/T + 3.90$

p-キシレン: $\log H = \log (p/x) = -0.561 \times 10^3/T + 3.71$

ここに H は Henry 定数 (atm), p は気相中のエチレン分圧 (atm), x は液相中のエチレンの mol 分率, T は温度 (°K) である。

1 緒 言

一般に易結晶性炭化水素を結晶化分離法によって分離精製する場合、これまではもっぱら伝熱面を通して冷却する間接冷却法が用いられていた。しかし近年、ガス状炭化水素あるいはその誘導

体から成る冷媒と原料を直接接触させて冷却する方式が、伝熱効率が高いこと、生成する結晶が均一によく分散されることなどの利点を認められ、石油留分のプロパン脱ろう、ベンゼン、*p*-キシレン、ジュレンなどの結晶化分離、海水の淡水化などに、工業的あるいは半工業的規模で適用されるようになった。後者の方式を適用するにあたっては、冷媒と被冷却成分の間の溶解度、反応性の有無、冷却後の冷媒の分離などが重要な基礎的事項である。

また、石油工業および石油化学工業において、しばしばガス状炭化水素と液状炭化水素の間の分離が重要な問題となるが、この

*1 Etsuro NAKAMURA, Katsuya KOGUCHI 工業技術院資源技術試験所: 川口市寿町。

*2 Tozo AMEMIYA 工業技術院 北海道工業開発試験所: 札幌市東月寒。