—ノ—ト—

(日本化学会誌, 1990, (12), p.1402~1405)
© 1990 The Chemical Society of Japan

大気圧下における, エタノール, トルエンの希薄濃度を含む, エタノール-トルエン系の気液平衡の測定

(1990年6月7日受理)

片 山 寛 武

1 緒 言

気液平衡関係をできるだけ正確に知ることは, 石油精製や石油化学物質の蒸留の基本であるので数多く測定されている。しかしながらこれらの測定値の中には熱力学的に健全でないものもかなり含まれている。また熱力学的に健全なデータでもそれらを比較検討して見ると測定者によってかなり違っているのが普通である。ここで測定したエタノール-トルエン系もその例外ではない。さらに化学工業の発展によって従来よりも一層高純度の化学物質が必要になってきており, それにともなって微量成分の気液平衡関係を正確に知ることは次第に重要になってきている。

本研究では大気圧下でエタノール-トルエン系の気液平衡をエタノールのモル分率 0.0003 からトルエンのモル分率を同じく 0.0003 (エタノールのモル分率 0.9997) の広い範囲にわたって測定した。そして既往の研究と比較検討を行った。

2 実 験

実験装置および方法はすでに述べたのと¹⁾同じである。しかしながら今回は平衡釜の部分の保温を, 沸点温度と保温温度の差が 1K 程度になるように, 注意深く手動で変圧器を調節しながら実験を行った。圧力は Fortin の気圧計で測った。その精度は 0.02 kPa である。温度は 5 K 間隔で検定した 2 組の 18 cm の浸線付水銀温度計 (40~100, 100~150°C) を使用した。そして中間の温度は補間した。これらの温度計の精度は 0.05 K である。

試薬は, 後で述べるエタノール微量の時使用したトルエン試薬を除いて, エタノール, トルエンともに和光純薬の分析用特級試薬を 3A モレキュラーシーブで脱水したものをそのまま使用した。これら両試薬の純度は以下に述べる Porapak-S を充填したカラムによるガスクロマトグラフによって 99.9% を超えることがわかった。どちらか一方の成分が微量のとき, ガスクロマトグラフィーの感度を高感度にしなければならないが, トルエン微量のときには感度を上げて大量成分であるエタノール成分(試薬)からトルエン, 内標準物質(ベンゼン)と重なる微量成分のピークが現れなかった。しかしエタノールが微量のときには, 大量成分であるトルエンからベンゼンと思われる微量成分のピークが観測された。エタノール微量のときには, この微量成分が邪魔になったので, 前に述べたトルエン試薬を内径 12.5 mm, 長さ 4 m

の充填塔で精製した。この塔での精製によってトルエン中の不純物をガスクロマトグラフの検出限界以下 (1 ppm) にまで除去することができた。

使用したガスクロマトグラフは柳本製作所の G3800 で, 検出器として FID を使用した。この実験で使用したカラムは 2 種類で, 一つは内径 3 mm, 長さ 2.2 m の Porapak-S を充填したステンレススチールカラムである。このカラムでの流出順序はエタノール, ベンゼン(内標準物質)およびトルエンである。このカラムはエタノールの濃度が 0.0003~0.95 で使用した。もう一つは内径 3 mm, 長さ 4 m の 10% diglycerol を Chromosorb W に吸着したステンレススチールカラムである。このカラムはトルエン微量のときに使用した。このカラムでの流出順序はシクロヘキサン(内標準物質), トルエンおよびエタノールである。微量成分であるトルエンの方が大量成分であるエタノールより先に流出してくる。

表 1 に, 文献値²⁾³⁾との比較を含めた, この実験に使用した試薬の密度と屈折率を示した。密度は重量法によって測ったものであり, 精度は $\pm 0.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ である。屈折率は Carl Zeiss Jena 社の dipping refractometer から求めた。その精度は ± 0.00002 である。

3 実験結果および考察

実験結果を表 2 と 3 に示した。表 2 はエタノールモル分率 $x_1 = 0.0003 \sim 0.96$ で組成の分析に Porapak-S を使用した場合であ

Table 1 Physical properties of ethanol and toluene at 298.15 K

	Density/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$		Refractive index n_D	
	Exptl	Lit.	Exptl	Lit.
Ethanol	785.25	785.11 ²⁾	1.35938	1.35929 ²⁾
Toluene	862.0 ^{a)}	862.20 ³⁾	1.49405 ^{a)}	1.49405 ³⁾
	862.1 ^{b)}	862.30 ²⁾ 862.32 ³⁾	1.49411 ^{b)}	1.49413 ²⁾

a) Before purification,

b) After purification.

2) J. Timmermans, "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds", Elsevier, Amsterdam (1965), Vol. 2, pp. 100, 253.

3) J. Timmermans, "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds", Elsevier, Amsterdam (1950), Vol. 1, pp. 151, 310.

法政大学工学部機械工学科, 181 小金井市梶野町

1) H. Katayama, I. Watanabe, *J. Chem. Eng. Data*, 25, 107 (1980).

Table 2 Vapor-liquid equilibrium data for the ethanol (1)-toluene (2) system at atmospheric pressure^{a)}

P/kPa	T/K	x_1	y_1	γ_1	γ_2
99.90	383.26	0.0000	0.0000		
101.39	383.71	0.000323	0.00463	4.777	0.998
101.31	383.58	0.000478	0.00691	4.834	0.998
101.60	382.75	0.00321	0.0455	4.869	0.986
101.54	382.02	0.00512	0.0709	4.855	0.980
101.19	374.75	0.0279	0.260	4.081	0.973
100.35	374.85	0.0320	0.311	4.204	0.900
100.39	371.07	0.0431	0.350	3.980	0.952
99.89	370.05	0.0471	0.399	4.268	0.913
100.29	369.65	0.0473	0.395	4.282	0.933
101.15	361.80	0.0994	0.533	3.597	0.968
100.46	361.60	0.101	0.532	3.566	0.981
101.09	361.09	0.107	0.538	3.500	0.993
100.41	359.20	0.130	0.567	3.220	1.012
100.46	357.25	0.151	0.608	3.195	1.001
100.53	355.95	0.179	0.628	2.914	1.026
100.35	354.92	0.203	0.648	2.752	1.033
100.58	352.33	0.342	0.697	1.944	1.176
99.99	351.72	0.377	0.699	1.798	1.253
99.97	351.27	0.424	0.712	1.656	1.318
100.55	351.20	0.454	0.708	1.552	1.418
100.27	350.57	0.501	0.725	1.449	1.471
100.27	350.97	0.581	0.740	1.294	1.682
100.89	350.27	0.646	0.755	1.208	1.907
99.82	349.95	0.678	0.767	1.172	1.998
100.39	350.05	0.716	0.775	1.123	2.192
100.42	349.95	0.775	0.794	1.069	2.535
100.47	349.95	0.824	0.817	1.036	2.883
100.41	349.99	0.874	0.849	1.014	3.312
100.38	350.28	0.9209	0.891	0.999	3.796
100.09	350.57	0.9589	0.9329	0.992	4.451
100.64	383.47	1.0000	1.0000		

a) Analyses of the compositions were carried out on the column of Porapak-S.

る。表3はトルエン微量 $x_2=0.021\sim0.003$ で diglycerol を使用した場合である。

表2, 3中の活量係数 γ_1 は次式によって計算された。

$$\gamma_1 = P y_1 \phi_1 / x_1 f_1^* \quad (1)$$

ここで P は全圧で, x_1, y_1 はそれぞれ液および蒸気中の i 成分のモル分率である。 ϕ_1 は i 成分のフガシティー係数である。さらに f_1^* は純 i 成分のフガシティーで

$$f_1^* = P_i^s \phi_1^* \exp [V_{L1}(P - P_i^s)/RT] \quad (2)$$

と表される。ここで P_i^s は純 i 成分の温度 T における飽和蒸気圧であり, ϕ_1^* は純 i 成分の温度 T におけるフガシティー係数である。 V_{L1} は純 i 成分の温度 T における液のモル体積である。 R は気体定数である。

さらに式(1)中の ϕ_1 は, 以下のように表される。

$$\ln \phi_1 = \frac{2}{V_g} \sum_j y_1 B_{1j} - \ln z \quad (3)$$

$$z (=PV_g/RT) = 1 + \frac{B}{V_g} \quad (4)$$

Table 3 Vapor-liquid equilibrium data for the ethanol (1)-toluene (2) system at the dilute state of toluene^{a)}

P/kPa	T/K	x_2	y_2	γ_1	γ_2
100.29	350.72	0.0210	0.0368	1.002	4.769
100.29	351.06	0.00908	0.0168	0.996	4.986
102.10	351.58	0.00338	0.00622	0.999	4.955
102.10	351.66	0.00180	0.00321	0.998	4.781
102.32	351.65	0.000696	0.00130	1.001	5.011
101.43	351.43	0.000635	0.00124	1.002	5.249
101.21	351.36	0.000521	0.000986	1.001	5.089
100.86	351.30	0.000356	0.000678	1.001	5.127

a) Analyses of the compositions were carried out on the column of 10% diglycerol.

$$B = \sum_i^N \sum_j^N y_i y_j B_{ij} \quad (5)$$

ここで V_g は混合蒸気のモル体積であり, z は圧縮係数である。 B は混合蒸気の第2ビリアル係数であり, $B_{ij} (i=j)$ は純 i 成分の第2ビリアル係数であり, $B_{ij} (i \neq j)$ は交差ビリアル係数と呼ばれるものである。

さらに式(2)中の ϕ_1^* は

$$\ln \phi_1^* = \frac{2}{V_{g1}} B_{11} - \ln z_1 \quad (6)$$

$$z_1 \left(= \frac{P_i^s V_{g1}}{RT} \right) = 1 + \frac{B_{11}}{V_{g1}} \quad (7)$$

から求めた。ここで V_{g1} は純 i 成分の温度 T における蒸気のモル体積であり, z_1 は純 i 成分の圧縮率である。

式(4)および(7)中の V_g および V_{g1} の値はそれぞれの二次式を解いて求められる。

P_i^s の値は次の Antoine 式:

$$\log P_i^s = a_{i1} - b_{i1}/(c_{i1} + T) \quad (8)$$

から求めた。定数は Boublik ら⁴⁾の値を使用した。

第2ビリアル係数 B_{11} は Tsonopoulos⁵⁾の方法によって求めた。 V_{L1} は Prausnitz ら⁶⁾の表の値から温度に対するつぎの二次式:

$$V_{L1} = a_{m1} + b_{m1}T + c_{m1}T^2 \quad (9)$$

を作成して, この式から求めた。

図1に組成 x_1, y_1 対温度 T との関係を示した。図2に x_1 対 y_1 の関係を示した。図2から著者の測定値は Landwehr ら⁷⁾や Tan ら⁸⁾の値とよく一致していることがわかる。Bernstein ら⁹⁾の値だけが他の値と大きく異なっている。したがって Bernstein ら

- 4) T. Boublik, V. Fried, E. Hala, "The Vapour Pressures of Pure Substances", first ed, Elsevier, Amsterdam (1973) pp.97, 324.
- 5) C. Tsonopoulos, *AIChE J.*, 20, 263(1974).
- 6) J. M. Prausnitz, C. A. Eckert, R. V. Orye, J. P. O'Connell, "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. (1967) pp.214~215.
- 7) J. C. Landwehr, S. Yerazunis, H. H. Jr. Steinhauser, *J. Chem. Eng. Data*, 3, 231(1958).

Fig. 1 Boiling and dew points curves on the ethanol (1)-toluene (2) system at atmospheric pressure

●, ○ : Author, ▲, △ : Landwehr et al.⁷⁾ at 100.8 kPa
■, □ : Tan et al.⁸⁾ at 100.9 kPa

The symbols (●, ▲, ■) show the relation of x_1 vs. T , and the other symbols (○, △, □) do the relation of y_1 vs. T . Since the values of Landwehr et al. overlap those of us at the range of $x_1=0.8\sim 1.0$, the former at the range are omitted.

の値は図1に示していない。図1から Tan らの値は著者の値および Landwehr らの値とかなり異なっている。特に温度が低めである。

著者の値は大気圧下で測定したものであるから、大気圧は日によって異なるために、 P は一定にならない。したがって Landwehr らの値と正確には比較できないが、彼らの値と全般的によく一致していることがわかる。しかし $x_1=0.006\sim 0.12$ では著者の値の方が、彼らの値より若干温度において高く、蒸気組成 y_1 においても少し大きい。図1で $x_1=0\sim 0.16$ は組成 x_1 に対して温度変化が大きく、測定が困難なところである。

ついで Herington¹⁰⁾ の方法で熱力学的健全性を調べたところ、上記4研究(著者、Landwehr ら、Tan ら、Bernstein ら)とも健全となった。Bernstein らの値が余りよくないと思われるにもかかわらず熱力学的に健全となるのは、このように活量係数が1よりはるかに大きい系では、 x_1 対 $\ln \gamma_1/\gamma_2$ の面積テストによる判定では不十分であることを示している。そのほか大気圧の

Fig. 2 x_1 vs. y_1

○ : Author, △ : Landwehr et al., □ : Tan et al.,
◇ : Bernstein et al.

By reason of overlapping the dots, those of Landwehr et al., Tan et al. and Bernstein et al. at the range of $x_1=0.8\sim 1.0$ are reduced.

Fig. 3 $\ln \gamma_i^\infty$ vs. T^{-1}

● : Author, ○ : Thomas et al.¹²⁾, ◎ : Thomas et al.¹³⁾, □ : Van Ness et al., ◇ : Estimated by Gmehling et al. from the values of Kretschmer et al., △ : Extrapolated by us from the values of Landwehr et al.

測定値としては Aleykutty ら¹¹⁾ の値があるが、彼らの値は Herington の方法でも健全にならない。

図1, 2 からは微量成分のときの、著者の測定値がよいのか悪いのかは判断できない。ところがこの系の無限希釈の活量係数 γ_i^∞ がいくつかの方法ですでに報告されているので、無限希釈の値から検討することにした。図3に $\ln \gamma_i^\infty$ 対温度の逆数 T^{-1} の関係をプロットした。図3のエタノールの無限希釈の活量係数 γ_1^∞ で Thomas ら¹²⁾ の○の値はエブリオメーターによる沸点曲線から求めたものであり、同じく¹³⁾◎の値はガスクロマトグラフ

8) T. C. Tan, H. C. Ti, *Fluid Phase Equilibria*, **43**, 91 (1988).

9) L. A. Bernshtein, T. V. Generalova, Ya. D. Zelvensky, V. A. Shalygin, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, **53**, 2115(1980).

10) E. F. G. Herington, *J. Inst. Perol.*, **37**, 457(1951).

11) T. K. Aleykutty, D. Srinivasan, M. G. Subba Rau, *Indian J. Technol.*, **13**, 345(1975).

12) E. R. Thomas, B. A. Newman, G. L. Nicolaides, C. A. Eckert, *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 233(1982).

13) E. R. Thomas, B. A. Newman, T. C. Long, D. A. Wood, C. A. Eckert, *ibid.*, **27**, 399(1982).

ィー法によって求めたものである。Van Ness ら¹⁴⁾の□の値は混合熱のデータから求めた値である。これらの数値はそれぞれの文献に直接に掲載されている。◇の値は Gmehling¹⁵⁾ が Kretschmer ら¹⁶⁾の気液平衡のデータから求めたものである。△の値

- 14) H. C. Van Ness, C. A. Soczek, G. L. Pelouquin, R. L. Machado, *J. Chem. Eng. Data*, 12, 217(1967).
- 15) J. Gmehling, U. Onken, "Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection", first ed, DECHEMA, Frankfurt (1977), Vol. 1, part 2-a, pp. 468~70.
- 16) C. B. Kretschmer, R. Wiebe, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1793(1949).

は今回著者が Landwehr らの気液平衡のデータから外挿したものである。さらにトルエンの無限希釈の活量係数 γ_2^∞ でも記号の説明(○, □, ◇, △)は同じである。この図からエタノールの γ_1^∞ は温度依存性が大きいのに対して, トルエンの γ_2^∞ は小さいことがわかる。In γ_1^∞ 対 T^{-1} で, 著者の点を通る直線を引くと, Thomas らの値を除いてほぼ一直線上にあることがわかる。In γ_2^∞ 対 T^{-1} ではどの点も一直線上によくのっている。このことから今回著者が得た結果はエタノールおよびトルエンの低濃度まで非常によい実測値であると思われる。

Vapor-Liquid Equilibria of The Ethanol-Toluene System Containing Dilute Concentrations of Ethanol and Toluene at Atmospheric Pressure

Hirotake KATAYAMA

*Department of Mechanical Engineering, College of Engineering, Hosei University;
Kajino-cho, Koganei-shi 184 Japan*

The vapor-liquid equilibria of the system noted above were measured over the range of 0.0003 mole fraction of ethanol in liquid composition to 0.0003 mole fraction of toluene, corresponding to 0.9997 mole fraction of ethanol, at an atmospheric pressure. The results at the dilute ranges of ethanol and toluene were examined by plotting an infinitely dilute activity coefficient γ_i^∞ vs. the reciprocal of temperature T^{-1} (Fig. 3), coefficients which were obtained from the extrapolated, differential ebulliometric and gaschromatographic techniques, and from the values of heat of mixing. The examination showed the results had a good agreement with those of the literature.