UDC 541.123.21 : 547.233.2

7. 石黒武雄, 柳生正見, 高木 要: ジエチルアミン-水系の気液平衡 その 2^{*1}

気液平衡におよぼす水酸化ナトリウム添加の影響について

Takeo Ishiguro, Masami Yagyu, and Kaname Takagi: Vapor-Liquid Equilibrium of Diethylamine-Water System. II. The Effect of Sodium Hydroxide on the Vapor-Liquid Equilibrium.(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto^{*2})

The effect of the addition of sodium hydroxide on the vapor-liquid equilibrium of diethylamine-water system was examined. Addition of sodium hydroxide to the diethylamine-water system results in the increase of partial pressure of diethylamine in the vapor phase and decrease of partial pressure of water. It was found that addition of sodium hydroxide increases the difference in the volatility of diethylamine and water, and increases distillation effect, this effect being greater, the greater the concentration of sodium hydroxide. The temperature-composition curves, x - y equilibrium diagram, and relative volatility curves were indicated.

(Received May 29, 1959)

アミン類を脱水精製するさい苛性アルカリを投入して蒸留を行なうことはしばしば用いられる操作である。この場合苛性アルカリの投入はアミン-水系の相互溶解度を著しく変え、かつその分圧に影響を与える。著者等はさきにジエチルアミン-水系の気液平衡¹⁾を明らかにしたが、さらにこの系に水酸化ナトリウムを加えた場合の影響を知るために本研究を行なった。すなわちジエチルアミン-水-水酸化ナトリウム系について常圧で平衡蒸留を行ない、さきのジエチルアミン-水 2 成分系の気液平衡の場合と比較してこれにおよぼす水酸化ナトリウムの効果を検討した。

実験装置および操作 この実験に用いた平衡蒸留装置は前報^{*1}で述べた Smith 式のものである。ジエチルアミンは前報と同じものを、また水は蒸留水を再蒸留して用い、とくに炭酸ガスの混入をできるだけ避けた。水酸化ナトリウムは市販品を常法により再結晶して用いた。著者等はジエチルアミン-水-水酸化ナトリウムの 3 成分系において水酸化ナトリウムの濃度を 5, 10, 20 および 40% に固定しそれぞれの定濃度系についてジエチルアミンと水の混合割合だけを種々に変えた混液について平衡蒸留を行なった。留出温度が一定になつて系が平衡に達すればこれを破ることなく液相液および気相凝縮液を採取し、それぞれの組成を決定した。液相の 3 成分の定量にはまず滴定法で総アルカリ量を求め、つぎにケルダールフラスコでアミンを水蒸気蒸留により水酸化ナトリウムと分けてアミン量を決定し、なおこれと総アルカリ量との差より水酸化ナトリウム量を決定し、平衡蒸留の前後において水酸化ナトリウム%がほとんど変わっていないことを確かめた。ジエチルアミン、水、水酸化ナトリウムの混合割合によつては沸点において 2 液層に分れる場合もあるが、そのまま平衡蒸留を行ない平衡に達したのち蒸留缶を冷却し気密に保ちながら攪拌器で激しく液相液を攪拌して上下両層を均等に拡散させ手早く試料を採取して分析に付した。この場合放冷により蒸留管部にある蒸気が凝縮するが液相液の量に比し甚だ少量であるから、これは実験誤差内に入るものとして無視した。

実験結果と考察 ジエチルアミン-水-水酸化ナトリウム系において水酸化ナトリウムの濃度を 5, 10, 20 および 40% とした場合の各系の平衡蒸留の結果を温度-組成曲線 (Fig. 1) および x - y 平衡図 (Fig. 2) で示した。これ等の系では水酸化ナトリウムは気相に入つてこないから気液平衡はつねにジエチルアミンと水の間に成立すると考え、したがつて平衡図においては液相の組成は水酸化ナトリウムを除いたアミンと水の組成で示した。Fig. 1 では縦軸に平衡温度、横軸にアミン組成 (mol 分率) をとつた。Fig. 2 では縦軸に気相中に含まれるアミンの mol 分率 (y)、横軸に液相中に含まれるアミンの mol 分率 (x) をとつた。5, 10, 20 および 40% 水酸化ナトリウム水溶液の沸点は恒数表よりそれぞれ 101.2°, 102.9°, 107.9° および 128.4° であることが知られたので、これを Fig. 1 に記した。なお図中点線は比較のためジエチルアミン-水の 2 成分系の気液平衡曲線¹⁾を示す。

^{*1} その 1: 本誌 79, 1138(1959).^{*2} Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

比揮発度 2種液体の混合溶液において各成分の揮発度はその温度における各気相成分の分圧を溶液中の mol 分率で除した値で示される。蒸留によつて両成分を分離する場合には各成分の揮発度の差を利用するのであるから両成分の揮発度の比, すなわち比揮発度は分留の效果に大きな関係を有する。ジエチルアミン-水系ではジエチルアミンの揮発度は y/x に比例し, 水の揮発度は $(1-y)/(1-x)$ に比例するから, 比揮発度 α は次式で示される。

$$\alpha = \frac{y(1-x)}{x(1-y)} \quad \text{または} \quad \log \alpha = \log \frac{y}{x} - \log \frac{1-y}{1-x}$$

Fig. 3 は縦軸に比揮発度の対数, 横軸に液相中のジエチルアミンの mol 分率をとつてグラフに示したもので, 水酸化ナトリウムの濃度によつて分留效果に差のあることを示す。

水酸化ナトリウム添加の效果 以上の結果よりジエチルアミン-水系の気液平衡に対する水酸化ナトリウム添加の影響は, その沸点-組成曲線 (Fig. 1) からわかるように水酸化ナトリウムの濃度の増大とともに溶液の沸点は降下し, また x - y 平衡図 (Fig. 2) に示す如く水酸化ナトリウム濃度の増大とともに液相の同じアミン組成に対する気相のアミン組成が増大することが知られる。比揮発度-組成曲線 (Fig. 3) にも水酸化ナトリウム添加の效果が示され, 水酸化ナトリウム濃度の増大とともに比揮発度の増大が認められる。すなわち水酸化ナトリウムの添加によりジエチルアミンと水の揮発度の差が増大するから両者の分留が容易となり, その効果は水酸化ナトリウム濃度の異なるほど著しいことが知られた。

Fig. 1. Temperature-Composition Curves of Diethylamine-Water-NaOH System at Atmospheric Pressure

Fig. 2. x - y Equilibrium Diagrams of Diethylamine-Water-NaOH System at Atmospheric Pressure

Fig. 3. Relative Volatility Curves of Diethylamine-Water-NaOH System