

6 Kg/cm² abs. における塩化ビニル モノマー～1,2-二塩化エタン系の気液平衡

堀 恭 一
小 林 正 治
水 井 規 雅
脇 山 聡

Vapor-Liquid Equilibrium for the Vinylchloride
Monomer～1,2-Dichloroethane System at 6Kg/cm² abs.

Kyoichi Hori
Masaharu Kobayashi
Norimasa Mizui
Satoshi Wakiyama

Vapor-liquid equilibrium over the whole range have been determined at 6Kg/cm² abs. for the system vinylchloride monomer～1,2-dichloroethane, using a modified Othmer still. Experimental data meet the thermodynamic requirement.

We believe that a series of orderly procedures covering from the design of equipment to the analysis of data has at last been established through these studies.

1. ま え が き

Othmer 型など蒸気相循環方式の気液平衡測定装置は、比較的簡単に定圧下のデータが得られるため一般によく用いられているが、液化ガスを含む系にこれを使った例はあまりないようである。

われわれは、さほど高い圧力ではないが加圧下で液化ガスを扱う蒸留塔に接する機会が多いので、そのような場合のデータを採るため加圧下で操作できる Othmer 型の装置を作って使用している。

ここには、このものによって測定した 6Kg/cm² abs. における塩化ビニルモノマー（以下 VCM と記す）～1,2-二塩化エタン（以下 EDC と記す）系について報告する。

2. 実 験

(1) 試料

VCM および EDC はいずれも当社で調製したもの

で、その純度は99.99%以上である。

(2) 装置

平衡装置は、15Kg/cm²G 以下での使用を目的として設計したもので、材質は SUS-32である。(Fig.1) このものは Othmer の装置¹⁵⁾ に似てはいるが、つぎのような点が改良されている。

i) 定常時のスチルの液温をもって平衡温度とするため、液温の測定とスチル上部の加熱による保温を可能とした。

ii) 液の沸騰状態が観察できるよう、スチルにのぞき窓をとりつけた。

iii) 後述のサンプリング方式の採用に伴って、サンプリングライン先端を注射針とした。

なお圧力・温度の測定には、それぞれ検定した 1/10 Kg/cm² 目盛のブルドンゲージおよび 1°C 目盛の温度計を用いた。

(3) 実験方法

試料の仕込みにはスチルのベントラインを用いたが、

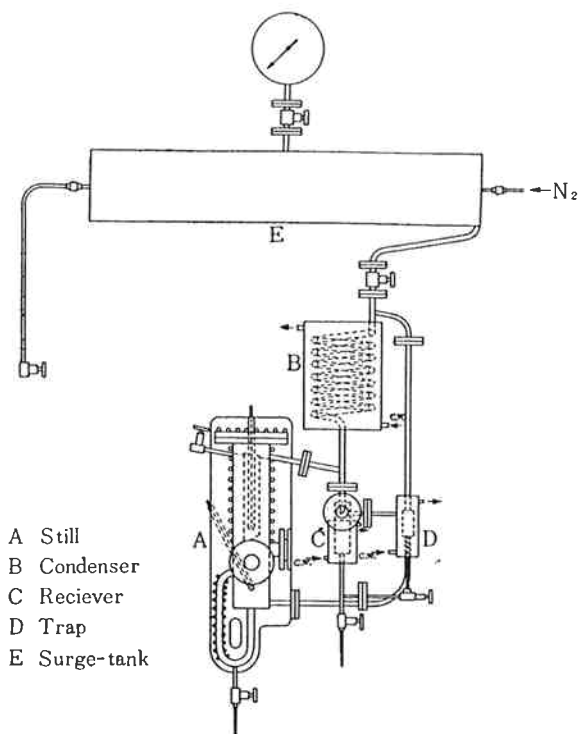


Fig. 1 Equilibrium still

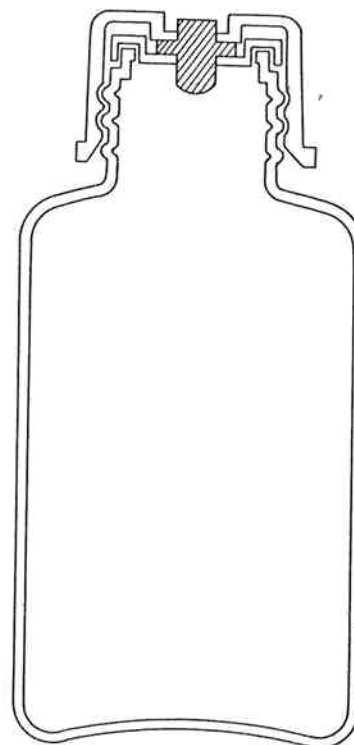
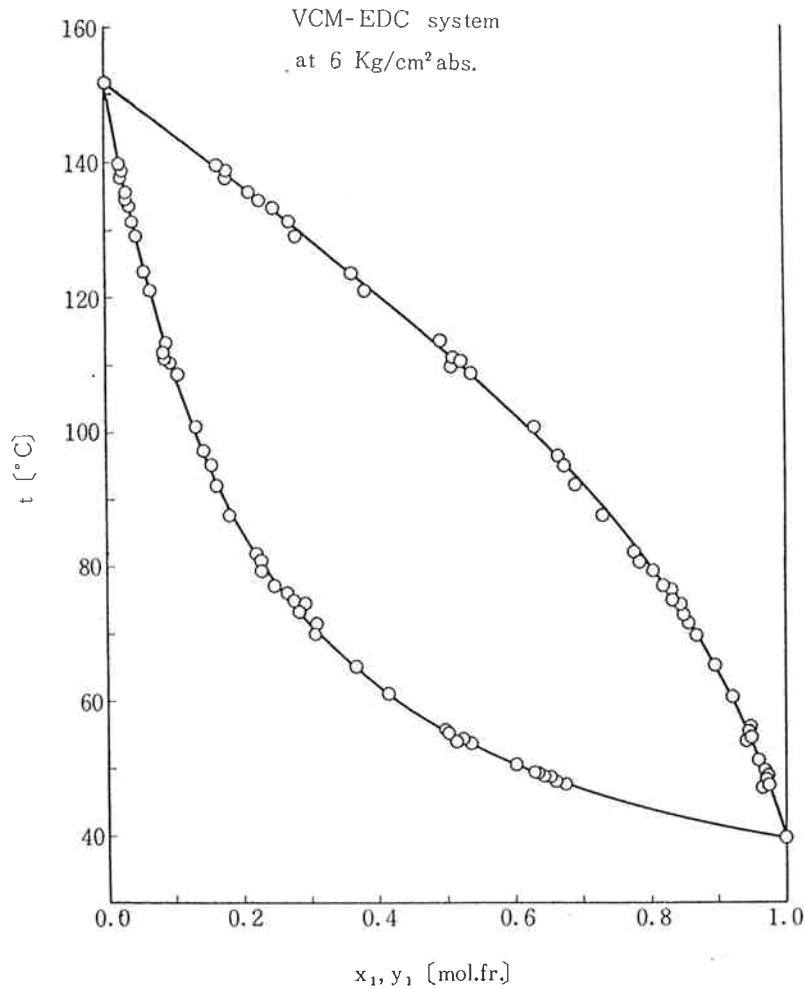


Fig. 2 Sample bottle

Table 1 Experimental results (in the order of runs)

t	x ₁	y ₁	t	x ₁	y ₁	t	x ₁	y ₁
60.9	0.409	0.930	96.9	0.147	0.668	139.6	0.021	0.166
54.4	0.530	0.956	108.9	0.108	0.538	77.2	0.243	0.818
54.3	0.510	0.953	110.0	0.098	0.507	79.0	0.227	0.806
55.4	0.496	0.954	110.4	0.090	0.516	80.3	0.229	0.791
55.8	0.499	0.953	111.0	0.087	0.512	100.7	0.134	0.632
54.4	0.527	0.951	113.0	0.096	0.500	73.7	0.292	0.850
47.6	0.682	0.974	120.8	0.068	0.383	74.8	0.277	0.839
48.0	0.673	0.974	123.7	0.069	0.369	76.3	0.264	0.837
48.6	0.659	0.977	129.2	0.044	0.284	81.5	0.223	0.780
65.3	0.364	0.896	130.8	0.041	0.280	87.7	0.184	0.728
69.6	0.306	0.868	133.1	0.036	0.247	49.2	0.656	0.977
71.7	0.307	0.857	134.2	0.034	0.228	48.8	0.649	0.976
72.9	0.281	0.850	135.5	0.034	0.208	50.5	0.620	0.964
91.8	0.166	0.689	137.8	0.026	0.177	39.6	1.000	1.000
95.0	0.161	0.672	138.6	0.023	0.177	151.4	0.000	0.000

Fig. 3 t vs. x, y diagram

特に VCM は圧力計をつけたポンペを倒立してベントに継ぎ、これに温水を注いで VCM をスチルに移すという方法を採用した。また、高温・加圧のまま装置内の試料組成を変えたいときは、前後にバルブをつけた小容器に EDC を計り込みこれを N_2 でスチル内に圧入した。

操作は、沸騰開始前後に N_2 による圧力系統を調節して所定の圧力を保つことを行なう他は、常圧の場合の一般に行なわれる方法に準じた。

各部が定常状態を2時間以上保ったのちサンプルを取ったが、サンプリングには次のような方法を考案した。サンプル採取瓶として、100cc ポリエチレン瓶の蓋および中蓋に孔を開け、これにガスクロマトグラフ試料注入部用のシリコンゴムパッキンを嵌込んだもの (Fig. 2) を用いた。これにあらかじめメタノール約 95g を充たし、指で胴部を少し押潰して空間がほとんどなくなるまで液面を上げ、密栓しておく。サンプリングは、ボイラーヒーターを切って留出を止めたのち、気液両相について同時に行なう。まずバルブを開いてライン先端の注射

針からデッドスペースの液を噴出させ、そのまま用意した上記の瓶に針を挿込む。瓶が膨れて元の形に戻るまでサンプルが注入されたら針を抜き、バルブを閉じる。この操作で得られる採取量は常温・常圧における純 VCM のメタノールへの飽和溶解量の半分以下であることを確かめてあるので、瓶内の空間がわずかなこととあい俟ってサンプルの組成はほぼ完全にメタノール溶液中に保たれる。採取後の瓶は冷蔵庫に貯え分析に供した。

分析はガスクロマトグラフィによったが、その試料は上記サンプル瓶から直接試料用注射器を用いて採ることができる。条件は、カラム：TCP 5 m, 温度：100°C, キャリヤーガス：He である。チャート面積から組成を求めるには、あらかじめ実測値に基づいて決定した次の関係を用いた。

$$N = 0.6563A$$

(N : VCM 対 EDC のモル比, A : 面積比)

定量は同一サンプルにつき3回繰返して行ない、平均値をもってデータとした。

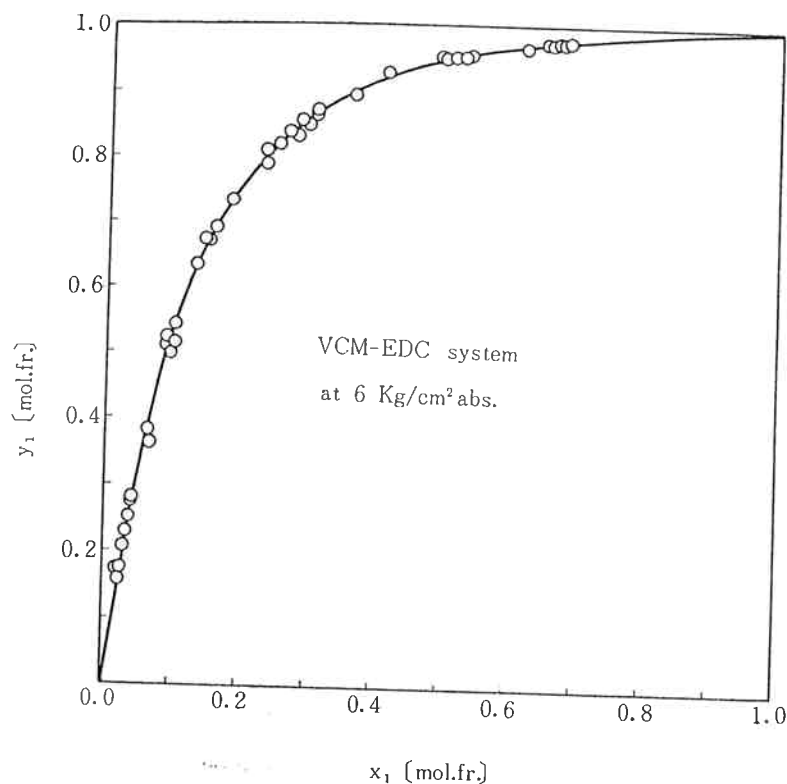


Fig. 4 y vs. x diagram

Table 2 Smoothed data for the VCM-EDC system at 6Kg/cm² abs.

x ₁	y ₁	t	x ₁	y ₁	t	x ₁	y ₁	t
0.000	0.000	151.4	0.180	0.722	89.5	0.600	0.965	50.9
0.020	0.150	140.5	0.200	0.756	85.5	0.650	0.972	49.0
0.040	0.270	131.4	0.250	0.820	77.3	0.700	0.978	47.2
0.060	0.373	123.2	0.300	0.864	71.0	0.750	0.983	45.6
0.080	0.462	115.7	0.350	0.893	66.1	0.800	0.987	44.2
0.100	0.532	109.3	0.400	0.916	62.0	0.850	0.991	42.8
0.120	0.590	103.7	0.450	0.932	58.6	0.900	0.995	41.6
0.140	0.643	98.4	0.500	0.946	55.6	0.950	0.998	40.5
0.160	0.686	93.7	0.550	0.956	53.1	1.000	1.000	39.6

3. 実験結果および考察

得られた測定値から (y-x) vs. x プロット⁵⁾によってランダムエラーのあるものを除き (Table 1), t vs. x, y 線図および y vs. x 線図を作るとそれぞれ Fig. 3, Fig. 4 のようになる。この線図から求めたスムーズデータを Table 2 に示す。

データの健全性の検討に当っては液相の活量係数の算

出が必要であるので、まずこのものを与える式の誘導について述べ、つぎにその計算手順について略述する。なお、使用記号の説明をいちいち行なうのは煩雑であるので、ここでは省略する。(巻末参照)

1 液相と気相から成る系の気液平衡の条件は、

$$f_{L_i} = f_{V_i}$$

これに

$$\begin{cases} a_L = f_L/f_i, & a_v = f_v/f_i^v \\ \gamma_L = a_L/x, & \gamma_v = a_v/y \end{cases}$$

なる定義を導入すると、

$$\gamma_L x f_L = \gamma_v y f_i^v$$

われわれの場合、圧力は中圧であり温度はかなり高くまた両成分の性質はさほど変わらないから、

$$\gamma_v = 1$$

と考えてよく、したがって液相の活量係数は、

$$\gamma_L = \frac{y}{x} \cdot \frac{f_i^v}{f_L} \quad (1)$$

ここで、気液相の標準状態のフュガシティの比 f_i^v/f_L を変形すると、

$$\frac{f_i^v}{f_L} = \left(\frac{f_i^v/\pi}{f_{L,i}^v/P^0} \right) \left(\frac{f_{L,i}^v/P^0}{f_L} \right) \left(\frac{\pi}{P} \right) \quad (2)$$

一方フュガシティの定義

$$\begin{cases} RT \ln f^0 = \int_0^P V^0 dP \\ \lim_{P \rightarrow 0} f^0 = P \\ f_{L,i}^v = f_{L,i}^{v*} \end{cases}$$

から導かれる関係（過程は平田の解説など⁷⁾に見られるので省く）に、ビリアル係数の定義式

$$B^0 = V_{L,i}^v - V_{L,i}^{v*}$$

を代入すると、

$$\begin{cases} \ln \frac{f_i^v}{\pi} = \frac{1}{RT} \int_0^\pi B^0 dP \\ \ln \frac{f_{L,i}^v/P^0}{P^0} = \frac{1}{RT} \int_0^{P^0} B^0 dP \\ \ln \frac{f_{L,i}^v/P^0}{f_L} = \frac{1}{RT} \int_0^{P^0} V_{L,i}^v dP \end{cases}$$

が得られる。（ V_L ：液の分子容）

これらの関係を用いれば式(2)はつぎのようになる。

$$\ln \frac{f_i^v}{f_L} = \ln \frac{\pi}{P^0} + \frac{1}{RT} \left(\int_0^\pi B^0 dP - \int_0^{P^0} V_{L,i}^v dP \right)$$

ここで $B^0, V_{L,i}^v$ の $P^0 \sim \pi$ の平均値をそれぞれ $B_{av}^0, V_{L,i,av}^v$ とすれば、この式はさらにつぎのように整理される。

$$\ln \frac{f_i^v}{f_L} = \ln \frac{\pi}{P^0} + \frac{1}{RT} (B_{av}^0 - V_{L,i,av}^v) (\pi - P^0) \quad (3)$$

この式と式(1)を用いれば、 γ_L は実測データと純成分の物性値から算出することができる。

この計算に当っては

$$B_{av}^0 = (B_{L,i}^0 + B_{L,i}^0)/2 \quad (4)$$

$$V_{L,i,av}^v = (V_{L,i}^v + V_{L,i}^v)/2 \quad (5)$$

を仮定することができるが、ここで注意しなければなら

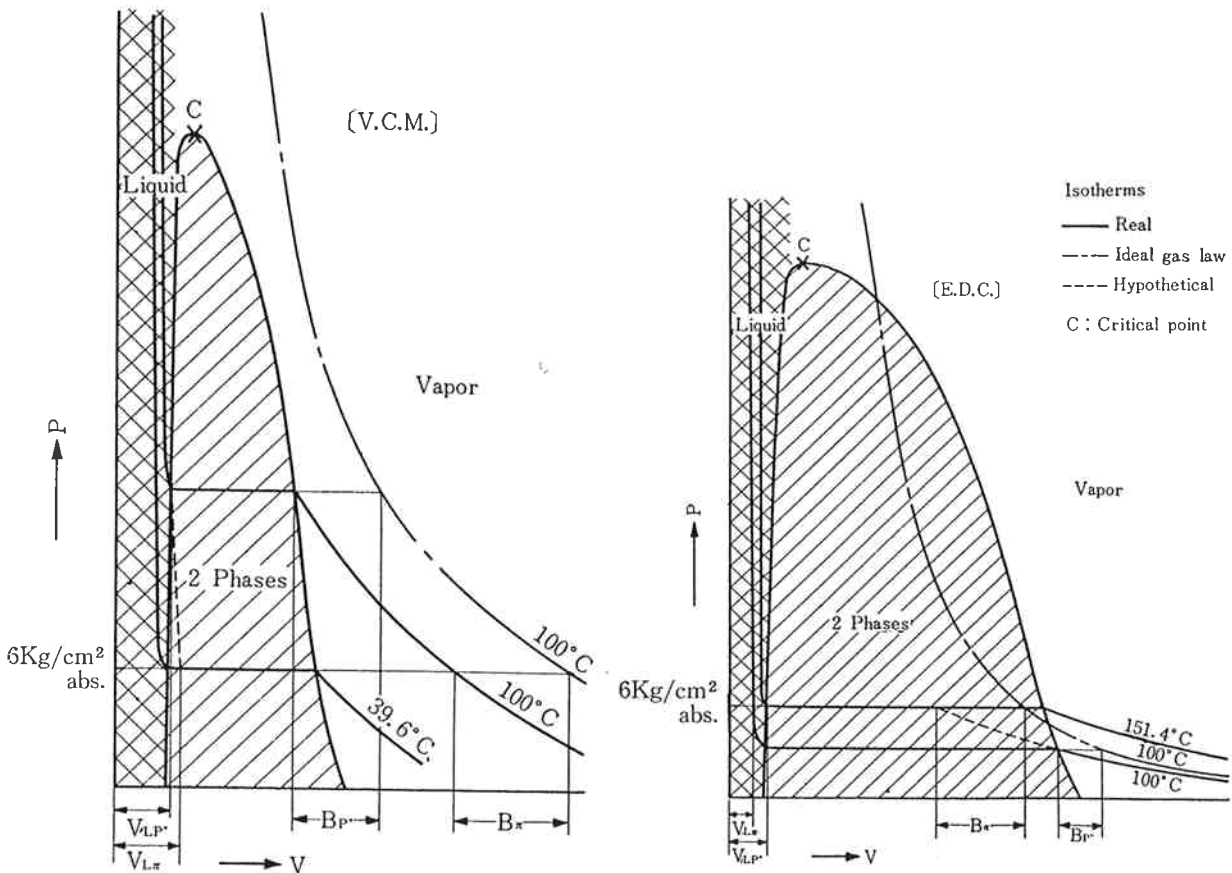


Fig. 5 Hypothetical state

ないのは、VCM の $V_{i,n}$ および EDC の B_n が仮想的なものになることである。Fig. 5 はこの仮想値の概念を説明するための参考図である。

これらの仮想値を含めた B° および $V_{i,n}$ の推算は、CPP にまとめられた純物質の一般化特性値の表あるいは線図を利用して、できるだけ無理なく行なえるよう努めた。また、計算の基礎となる臨界定数および蒸気圧はつぎのものを用いた。

i) 臨界定数

VCM $t_c : 156.5^{\circ}\text{C}$
 $P_c : 42000\text{mmHg}$ } 3)
 $z_c : 0.264$

EDC $t_c : 306^{\circ}\text{C}$
 $P_c : 49035\text{mmHg}$ } 2)
 $z_c : 0.260$

ii) 蒸気圧

VCM

$$\log P^{\circ} = 0.8420 - 1150.9/T + 1.75 \log T - 0.002415 T^2 \quad (P^{\circ} : [\text{atm}], T : [^{\circ}\text{K}])$$

EDC

$$\log P^{\circ} = 7.18431 - 1358.46/(t + 232.2)^{1.4} \quad (P^{\circ} : [\text{mmHg}], t : [^{\circ}\text{C}])$$

以下にわれわれの採用した B° および $V_{i,n}$ の計算手順を述べる。

a) ビリアル係数 B°

B は圧縮係数 z とつぎの関係にある。

$$B = (z-1) \frac{RT}{P} \quad (6)$$

そこで、まず B_n と $B_{P^{\circ}}$ をこの式を用いて別々に計算し、そののち式(4)によって B_{av} を求めた。

a.1) B_n

CPPの圧縮係数表¹¹⁾の z を各成分の z_c について書き替え、これより同表の Tr をパラメーターとする線図(Fig. 6)を作る。この線図から系の圧力に相等する Pr (VCMでは0.105, EDCでは0.090)における同表の各 Tr について z を読み、この数値をプロットして新たな線図(Fig. 7)を作り、これを内挿あるいは外挿することによって所要の Tr に対する z を求める。 B_n は式(6)の P を π と置いて計算する。

a.2) $B_{P^{\circ}}$

CPPの飽和状態における一般化特性値⁹⁾から Tr をパラメーターとする z_s 線図(Fig. 8)を作る。この線図から各成分の z_c における同表の各 Tr について z_s を読み、この数値をプロットして新たな線図(Fig. 9)を作り、これを内挿することによって所要の Tr に対する $z_{P^{\circ}}$ を求める。 $B_{P^{\circ}}$ は式(6)の P を P° と置いて計算する。

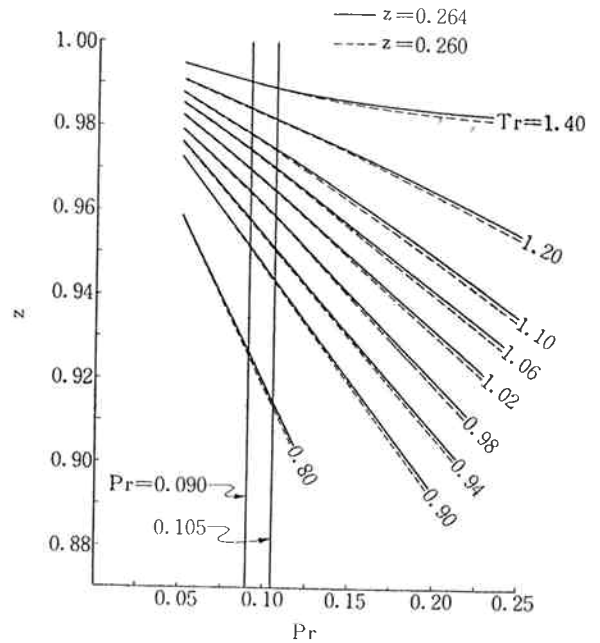


Fig. 6 z vs. Pr chart for $z_c = 0.264$ & 0.260

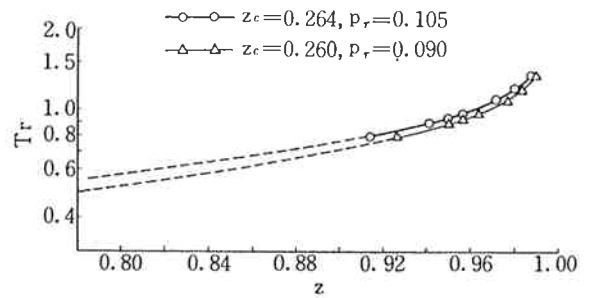


Fig. 7 Tr vs. z chart for $z_c = 0.264, Pr = 0.105$ & $z_c = 0.260, Pr = 0.090$

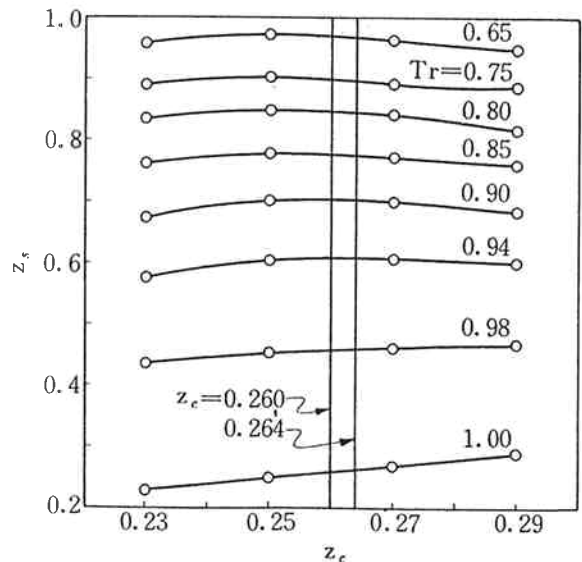


Fig. 8 z_s vs. z_c chart

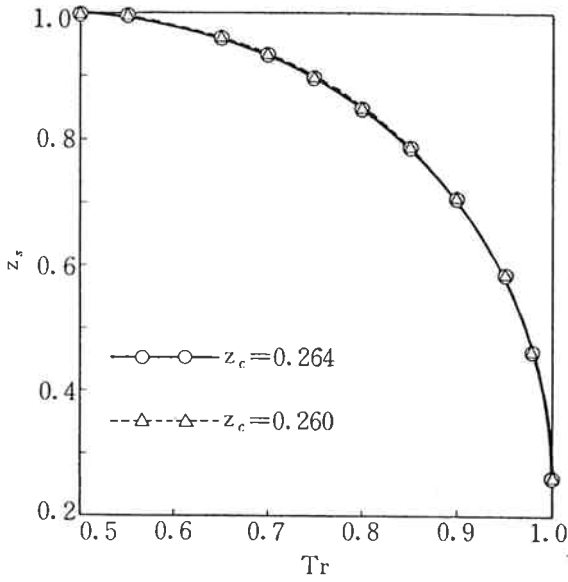


Fig. 9 \$z_s\$ vs. \$Tr\$ chart
for \$z_c=0.264\$ & \$0.260\$

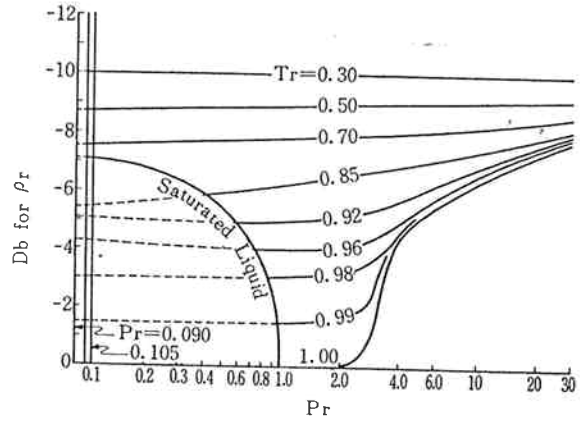


Fig. 10 b Correction for \$\rho_r\$
(\$Db\$: Correction term in C.P.P.)

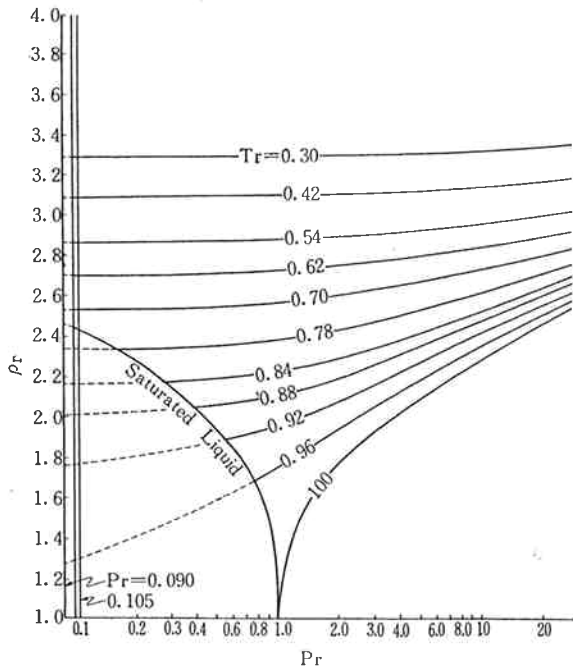


Fig. 10 a \$\rho_r\$ vs. \$Pr\$ chart
for \$z_c = 0.27\$

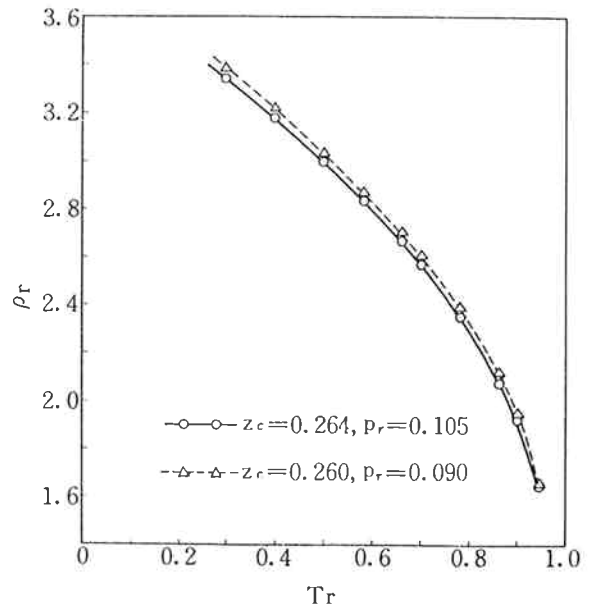


Fig. 11 \$\rho_r\$ vs. \$Tr\$ chart
for \$z_c=0.264, Pr=0.105\$
& \$z_c=0.260, Pr=0.090\$

b) 液の分子容 \$V_L\$

\$V_L\$ は分子密度 \$\rho\$ の逆数であり、また \$\rho\$ の対応状態原理は次式で表わされるから、密度について1点の確実なデータがあれば任意の状態の \$V_L\$ を推算することができる。⁸⁾

$$\frac{\rho_r^\oplus}{\rho_r^\ominus} = \frac{\rho_r}{\rho_{r\pi}} = \frac{\rho_{r1^\circ}}{\rho_{r1^\circ}}$$

つまり \$V_L\$ は

$$V_{L\pi} = \frac{\rho_r^\oplus}{\rho_r^\ominus \rho_{r\pi}}$$

$$V_{L1^\circ} = \frac{\rho_r^\oplus}{\rho_r^\ominus \rho_{r1^\circ}}$$

となり、\$V_{L,\pi}\$ は式(5)から次式によって計算されることになる。

$$V_{L,\pi} = \frac{\rho_r^\oplus}{2\rho_r^\ominus} \cdot \frac{(\rho_{r\pi} + \rho_{r1^\circ})}{\rho_{r\pi} \cdot \rho_{r1^\circ}}$$

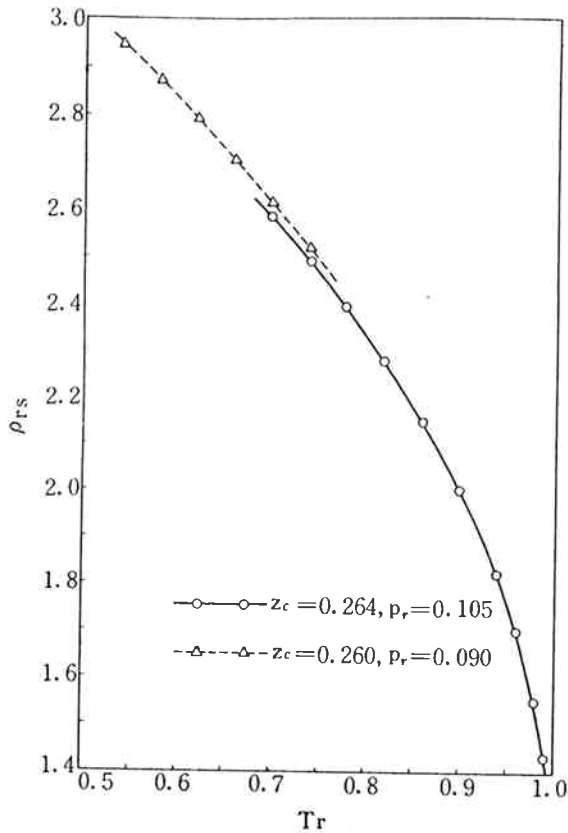


Fig. 12 p_{rs} vs. T_r chart
for $z_c=0.264, P_r=0.105$
& $z_c=0.260, P_r=0.090$

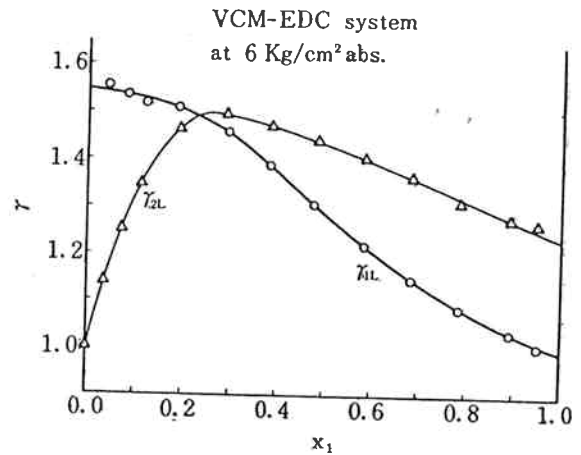


Fig. 13 γ_{1L}, γ_{2L} vs. x_1 diagram

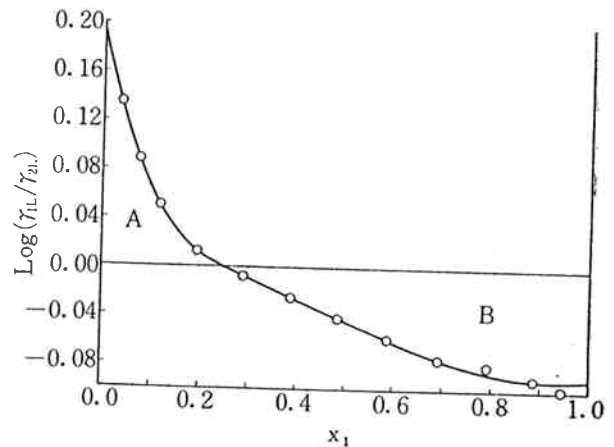


Fig. 14 $\text{Log}(\gamma_{1L}/\gamma_{2L})$ vs. x_1 diagram

なお、基準値 ρ^\ominus にはつぎのものをを用いた。

VCM

ρ_s at 39.6°C : $0.013966\text{g}\cdot\text{mol}/\text{cc}$ ($=0.8729\text{g}/\text{cc}^1$)

EDC

ρ at 20°C , 1 atm : $0.012662\text{g}\cdot\text{mol}/\text{cc}$

($=1.2531\text{g}/\text{cc}^4$)

b.1)

CPP 線図集の一般化還元密度線図¹²⁾および補正係数線図¹³⁾を外挿し (Fig.10), 系の圧力に相等する P_r における同図の各 T_r について ρ_r および補正値を読み, 同図の各 T_r について各成分の z_c に対する ρ_r を算出する。この数値をプロットして新たな線図 (Fig. 11) を作り, これを内挿することによって所要の T_r に対する ρ_r を求める。

b.2)

CPP の還元密度表¹⁰⁾の ρ_{rs} を各成分の z_c について書き替え, この数値をプロットして線図 (Fig. 12) を作り, これを内挿することによって所要の T_r に対する ρ_{r^0} を求める。

このようにして求めた諸物性値と実測データを用い式 (3), 式(1)を経て計算した γ_L を, x_1 に対して図示すると Fig. 13 のようになる。

データの熱力学的健全性は Herington の方法⁶⁾によって検討した。横軸 x_1 , 縦軸 $\log \gamma_{1L}/\gamma_{2L}$ のグラフを作り (Fig. 14), $\log \gamma_{1L}/\gamma_{2L} = 0$ より上方の面積 A および下方の面積 B を Simpson の方法によって求めると,

$$A=0.015832, B=0.044362$$

したがって

$$A-B=-0.02853$$

$$A+B=0.06020$$

これらをそれぞれ I および Σ とおけば,

$$D=100=|I|/\Sigma=47.40$$

一方, この系の最大沸点差 θ および最低沸点 T_{\min} は,

$$\theta=151.4-39.6=111.8^\circ\text{C}$$

$$T_{\min}=39.6+273.2=312.8^\circ\text{K}$$

したがって

$$J=150|\theta|/T_{\min}=53.6$$

ここでDとJを比較すると、

$$D - J = -6.2 < 10$$

すなわち、われわれの実測データは熱力学的に健全であると考えられる。

4. むすび

6Kg/cm² abs. における VCM~EDC 系の気液平衡を全域にわたって測定した結果、熱力学的に健全なデータが得られた。

この研究により、液化ガスを含む系の加圧下における定圧気液平衡を求める上に、装置の設計からデータの検討に至るまでの一連の秩序立つ手法が確立されたと考えられる。

終りに、懇切なご指導を賜った当社藤井竜氏・都立大学平田光穂教授、分析の基礎データを提供して下さいった当社高木利治氏・山田義人氏、ならびにともに実験に携わられた当社藤井俊明氏・吉木和明氏に厚く感謝する。

使用記号

- a 活量係数
- B $V_v - V^*_v$ で定義されるビリアル係数
- f フュガシティ
- P 圧力
- P° 蒸気圧
- R 気体定数
- T 絶対温度
- t セ氏温度
- V 分子容
- x 液相中のモル分率
- y 気相中のモル分率
- z 圧縮係数
- γ 活量係数
- π 全圧
- ρ 液分子密度

上付添字

- 標準状態
- 純成分
- * 理想気体

⊕ 基準値

下付添字

- 1 VCM
- 2 EDC
- av 平均値
- C 臨界値
- L 液相
- P° 系の温度における蒸気圧下の状態
- r 対臨界値
- S 飽和状態
- V 気相
- π 系の圧力下の状態

文 献

- 1) Dana L.I. et al., J. Amer. Chem. Soc. **49** 2801 (1927)
- 2) Dreisbach R.R., "Advances in Chemistry Series" No. 22 p. 202, Amer. Chem. Soc. (1959)
- 3) Ibid. p. 407
- 4) Ibid. No. 29 p. 131 (1961)
- 5) H'ala E. et al., "Vapour-Liquid Equilibrium (translated by Standart G.)" p. 287, Pergamon Press (1958)
- 6) Ibid. p. 291
- 7) 例えば, 平田, 石油と石油化学 **9** [7] 57 (1965)
- 8) Hougen O.A. et al., "Chemical Process Principles" part 2 p. 577, John Wiley & Sons (1959)
- 9) Ibid. p. 582
- 10) Ibid. p. 586
- 11) Ibid. p. 588
- 12) Hougen O.A. et al., "Chemical Process Principles Charts" 3rd ed. Fig. 139a, John Wiley & Sons (1959)
- 13) Ibid. Fig. 139 b
- 14) Lange N-A., "Handbook of Chemistry 10th ed. p. 1430, McGraw-Hill (1961)
- 15) Othmer D.F. et al., IEC **38** 751 (1946)