



高圧下における固液平衡に関する研究

永岡, 浩一

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

1988-03-31

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲0731

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1000731>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・(本籍)	なが おか こう いち (兵 庫 県)
学 位 の 種 類	学 術 博 士
学 位 記 番 号	学博い第106号
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
学位授与の日付	昭和63年3月31日
学位論文題目	高圧下における固液平衡に関する研究

審 査 委 員	主査 教授 蒔 田 董
	教授 金 持 徹 教授 正 井 満 夫
	教授 岸 本 昇 三

論 文 内 容 の 要 旨

多相平衡を支配する基本的な外部因子として温度と圧力が挙げられる。このうち、圧力は分子間距離をより容易に変化させることができ、温度の変化では得られない多くの特長を有しており、圧力効果の解明は学術的に大いに注目されるところである。また、近年、高圧力を利用して高度な分離・精製が可能となる圧力晶析法が注目を集めており、従来研究例がほとんどない高圧下での固液平衡データの蓄積およびデータの相関・推算法の開発は工学的にも重要な課題であり、今後の研究に期待がかけられている。

本研究では固液平衡に対する圧力効果の解明を目的として、種々の二成分系について温度278—343K、圧力0.1—500MPaの範囲で測定を行った。また純物質の固液転移に伴う体積・エンタルピー変化についても測定を行った。得られたデータをもとに各状態図に対する圧力効果について考察を行うとともに、固液平衡の相関式について、従来常圧下で用いられていた式を高圧下に応用する方法と、新たに作成した式による方法を適用しその妥当性について検討を行った。

本論文は全部で6章から構成される。

第1章の序論に続き、第2章では従来の高圧固液平衡の測定例について文献調査を行い、現在までに判明している事項および今後の課題として残っている事項をまとめた。その結果、実測値が不足しているのみならず、測定の精度についても大半の論文に記述がない状態であり、さらにデータの解析法については任意の系に適用し得る方法は存在しないことが判明した。この結果に基づき、今回の測定の方針を決定した。測定の対象としたのは以下の5系である。

単純共融系：ベンゼン+シクロヘキサン系

ベンゼン+2-メチル-2-プロパノール系

分子間化合物を生成する共融系：四塩化炭素+p-キシレン系

部分固溶体系： α -メチルナフタレン+ β -メチルナフタレン系

全率固溶体系：クロロベンゼン+プロモベンゼン系

第3章では、測定方法についての記述を行った。従来、高圧固液平衡の研究に用いられた装置は大きく分けてピストン-シリンダー型、示差熱分析型、光学観察型の3つになる。本研究では、この中で最も高精度かつ迅速に測定を行うことが可能である光学観察型の装置を採用し、設計・製作を行った。本装置による温度・圧力・組成の測定に伴う不確かさはそれぞれ $\pm 0.1\text{K}$, $\pm 0.5\text{MPa}$, ± 0.001 モル分率である。

また純物質の凝固に伴う体積・エンタルピー変化を測定する目的で高圧ビューレット装置により圧力下の物質の固液両相での比容積の測定を行った。この方法で得られる比容積、体積変化、エンタルピー変化の実測値に伴う不確かさはそれぞれ $\pm 0.1\%$, $\pm 3\%$, $\pm 10\%$ である。

第4章では、各測定結果に基づいて状態図に対する圧力効果について考察を行った。

まず、純物質の固液平衡については以下の結果が得られた。

- 1) 純物質の凝固温度は圧力とともに単調に増大し、凝固圧力の温度依存性はSimon式類似の式によって表現することができる。
- 2) 純物質の凝固時の体積変化は温度・圧力の増大とともに減少する。またエントロピー変化も温度・圧力とともに減少する傾向を示したが、エンタルピー変化は物質によって異なる温度・圧力依存性を示した。

混合系の固液平衡については以下の結果が得られた。

- 1) 共融点を持つ系の固液平衡について、一定組成での凝固圧力は温度とともに単調に増大し、その温度係数は組成が共融組成に近いほど大きな値を示した。
- 2) 一定温度での融解曲線は、各系とも組成の対数を圧力の二次式で展開することによって良好に表現することができる。
- 3) 単純共融系、部分固溶体系の共融点は、圧力によって高温側および純成分の凝固圧力の温度係数の大きい成分の高濃度側へ移動する。この傾向はvan Laarの式によって予測される方向と一致している。また共融組成の移動の度合いは、各成分の凝固圧力の温度係数の差の大きいベンゼン+シクロヘキサン系では圧力とともに順次変化するが、その他の系では、特定の圧力以上で共融組成は圧力によらずほぼ一定になる傾向を示した。
- 4) 化合物を生成する四塩化炭素+p-キシレン系においても、共融点は単純共融系と同様に、凝固圧の温度係数の大きい成分の高濃度側へ移動する。このため、p-キシレン高濃度側の共融組成は究極的には0.5を超え、調和融点は消失し分解融点が出現する可能性がある。
- 5) 全率固溶体系であるクロロベンゼン+プロモベンゼン系の各組成での凝固圧力、融解圧力は温度とともに単調に増大する。また各組成での凝固温度と融解温度の差は圧力によらずほぼ一定の値を取った。

第5章では、固液平衡の相関式についてさまざまな方法を適用し、それらの妥当性について検討を行った。また今回新たに相関式を作成し、各系に適用してその妥当性について考察を行うとともに、この式を一般化して推算式としての可能性について検討した。その結果以下の事項が確認された。

- 1) 従来、常圧下での固液平衡の計算に多用されていたSchröder-van Laarの式を高圧下へ応用する方法としてWilsonの式、正則溶液理論に基づく式およびBuchowskiの式の3つの方法をベンゼン+シクロヘキサン系に適用した。その結果、wilsonの式が最もよく実測値を再現し、他の2法はベンゼン高濃度側では良好な結果を示したが、シクロヘキサン高濃度側では満足な相関は得られなかった。Schröder-van Laarの式を用いるためには高圧下での融解潜熱の値が必要で、それが限られた物質にのみ存在し、また測定精度も低いため現段階ではこの式を任意の系に適用することはできない。
- 2) 一定温度Tでの組成と圧力の関係を記述するため、Baranowskiらの提唱した方法を応用した。共融点を持つ系について、凝固圧Pを組成 x_1 の対数に対してプロットした場合、純成分から共融組成までの範囲の1/2~2/3の領域ではそれらの間に以下のような直線関係が成立する。

$$\ln x_i = -C/RT \cdot (P-B)$$

ここでRは気体定数、Bは $x_1=1$ での凝固圧力である。さらに直線の傾きCは単純な温度依存性を示し、この方法によって部分的であるが組成-温度-圧力の関係を記述できる。

- 3) 2)で示した式に圧力の二次項を加え、次の形の固液平衡相関式を作成した。

$$\ln x_i = -1/RT [C \cdot (P-B) + D \cdot (P^2-B^2)]$$

上式は一定温度での凝固圧力と組成の関係を記述し、式の係数B、C、Dは温度の逆数の級数式として良好に表現することができる。この式は単純共融系のみならず、化合物を生成する共融系や固溶体を生成する系の液相線も良好に表現することができる。しかし固溶体を生成する系の固相線の相関については、固相線の測定精度の問題がありその適用性は不明である。

- 4) 2)で示した直線関係を、その傾きCを一般化することによって推算式の作成を試みた。直線の傾きCと純物質の凝固時の体積変化 ΔV_H の比を Φ とすると、 Φ をその温度における常圧下での無限希釈活量係数 γ^∞ に対してプロットした場合、ベンゼン+メタノール系を除く6種類の系ではそれらの間に一義的な関係が成立し、 Φ を γ^∞ の関数として表現することによって一般化相関が可能となることが判明した。しかしベンゼン+メタノール系については同様な関係を得ることはできなかった。

以上のように、従来系統的な研究例のない高圧下の固液平衡について、本研究では測定方法の開発を行い、高精度なデータを提供し、それらに対する圧力効果について具体的に考察を行った。さらにデータの相関・推算法についても一般性のある新たな式を開発し、各系に対して適用し満

足な結果を得た。

論文審査の結果の要旨

多相平衡を支配する基本的な外部因子は温度と圧力である。大気圧下における相平衡に対する温度の影響はよく知られているが、圧力効果の解明は必ずしも十分ではなく、とくに固体-液体間の平衡に対する圧力効果に関する系統的な研究は皆無である。近年、圧力を操作パラメーターとする高圧晶析法が考案され、物質の高度な分離・精製技術として注目されている。したがって、種々の形態の状態図が存在する2成分系固液平衡に対する圧力効果の研究は、学術的にも工学的にも重要である。

本論文では、有機化合物の2成分系の固液平衡に対する圧力効果を解明する目的で、温度283~343K、圧力0.1~500MPaの範囲で、状態図の形態の異なる次の5種の系を対象として、固液平衡の測定を行い、新しい知見を得て、経験的ならびに理論的な考察を報告している。

単純共融系：ベンゼン+シクロヘキサン系

ベンゼン+2-メチル-2-プロパノール系

分子間化合物を生成する共融系：四塩化炭素+p-キシレン系

部分固溶体系： α -メチルナフタレン+ β -メチルナフタレン系

全率固溶体系：クロロベンゼン+プロモベンゼン系

本論文は6章より構成されている。第1章の序論に続き、第2章では、従来の高圧下の固液平衡に関する研究について文献調査を行い、現在までに判明している事実、および今後に残されている課題についてとりまとめ、本研究の必要性和実施方針を記述している。第3章には、実験的測定法の選定から、設計・製作ならびに得られる測定精度が記述されている。第4章は実測結果の考察で固液平衡ならびにその状態図に対する圧力効果を詳細に述べている。第5章では、固液平衡に関する理論式・経験式の検討を行い、新しい一般化した推算式を得ている。第6章は結論である。以下に本論文の主要点をとりまとめる。

測定装置としては、精密・迅速な測定が可能な光学窓付耐圧容器を考案し、温度・圧力の制御と測定の部分を含めて、設計・製作している。本装置による固液平衡状態の温度・圧力・組成の決定に伴う不確かさは、それぞれ $\pm 0.1\text{K}$ 、 $\pm 0.5\text{MPa}$ 、 ± 0.001 モル分率である。また、物質系の凝固に伴う体積変化を測定するため、高圧ビューレット装置を考案し、高圧下で固・液両相の比体積を $\pm 0.1\%$ 以内の精度で測定し、凝固に伴う体積変化、エンタルピー変化(凝固潜熱)およびエントロピー変化を算出し、理論的考察に使用している。

測定結果は、それぞれの状態図に対する圧力の影響として整理されているが、主な結果をまとめると次の通りである。

純成分について

- (1) 純物質の凝固圧力は温度とともに増大し、温度依存性はSimon式に類似した式で表現する

ことができる。

- (2) 純物質の凝固時の体積変化は温度・圧力の増大とともに減少する。またエントロピー変化も温度・圧力とともに減少する傾向を示したが、エンタルピー変化は物質によって異なる温度・圧力依存性を示した。

2 成分混合系について

- (1) 共融点をもつ系の固液平衡について、一定組成での凝固圧力は温度とともにほぼ直線的に増大し、その温度係数は組成が共融組成に近いほど大きい。
- (2) 一定温度での融解曲線は、各系とも組成の対数を圧力の二次式として表現することによって良好に再現される。
- (3) 単純共融系、部分固溶体系の共融点は、圧力によって高温側および、純成分の凝固圧力の温度係数の差の大きい成分の高濃度側へ移動する。また、各成分の凝固圧力の温度係数の差の大きいベンゼン+シクロヘキサン系では、共融組成の移動の度合いは圧力と共に順次変化するが、その他の系では特定の圧力以上では共融組成が圧力によらずほぼ一定になる傾向を示した。
- (4) 化合物を生成する四塩化炭素+P-キシレン系においても、共融点は単純共融系と同様に、凝固圧の温度係数の大きい成分の高濃度側へ移動する。このため、P-キシレン高濃度側の共融組成は究極的には0.5を越え、調和融点は消失し分解融点が出現する可能性が予測される。
- (5) 全率固溶体系であるクロロベンゼン+ブロモベンゼン系の各組成での凝固圧力、融解圧力は温度とともに単調に増大する。また、各組成での凝固温度と融解温度の差は圧力によらずほぼ一定である。

上述の測定結果に基づき、固液共存曲線の表式化を数種の方法で試みている。従来から常圧下の固液平衡の計算によく使用されるSchröder van Laar式を高圧下に拡張するため、正則溶液理論、Wilson式およびBuchowskiの式を用いて検討を行い、Wilson式が最もよく実測値を再現することを見出している。また、一定温度における高圧下の固液平衡を表現する方法として、新たに組成と圧力の関係を表現する相関式を作成した。その式の係数を温度の関数とすることにより、本研究のすべての系に対して、全温度・圧力範囲で良好に実測値を再現できる式を得ている。さらに、この相関式の係数を溶液論に基づく活量係数を用いて一般化を試み、一般性のある相関・推算式を提案している。

以上のように、本論文では、固液平衡に対する圧力効果に関する系統的な研究により、多くの新しい知見を得ており、学術的にも工学的にも価値ある集積であると認める。

よって、論文提出者永岡浩一は、学術博士の学位を得る資格があると認める。