

簡易型気液平衡自動測定装置による NRTLパラメータの決定

Determination of NRTL Parameters Using a Simple and Automatic Apparatus
for Measuring Vapor-Liquid Equilibria

青井隆志^{1,3}・栃木勝己¹・鶴田英正²
Takashi AOI · Katsumi TOCHIGI · Hidemasa TURUTA

¹ 日本大学理工学部物質応用化学科 (〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8
e-mail: tochigi@chem.cst.nihon-u.ac.jp)

² 鶴田技術士事務所 (〒174-0072 東京都板橋区南常盤台 1-9-14)

³ 現在: 日揮株式会社 エンジニアリング本部

簡単、迅速でかつ自動的に定圧気液平衡が測定できる装置の開発を行った。本研究で作製した装置を用いて、減圧下における沸点データよりアントワン定数と NRTL パラメータを決定した。メタノール+水、アセトン+水および水+1-ブタノール系の気液平衡測定により、開発した装置の有用性を確認した。

Key words : Measurement, Vapor Pressure, Vapor-Liquid Equilibria, NRTL Equation
2005年8月10日受理

緒 言

化学工業において蒸留による分離・精製を検討する場合、2成分間の気液平衡データは必須の基礎データとなる。そのため、これまでに数多くの2成分系について種々の条件で気液平衡データの測定が行われている。しかし、その測定において実際に液相および気相組成を必要な精度で測定するためには(Hala *et al.*, 1967)、高価な分析器具と測定者の熟練度、更に比較的長い時間を要するため、一般の化学製品メーカーやプラントメーカー等の研究室において気液平衡を測定することは容易ではない。一方、工学的には自動式気液平衡測定装置の作製が望まれている(Rarey and Gmehling, 1993, Schlowsky *et al.*, 1995)。

本研究では簡単、迅速でかつ自動的に圧力 101.3kPa 以下の圧力における定圧気液平衡が測定できる装置の開発を目的として、圧力(P)-温度(T)-液相組成(x)の測定値よりアントワン定数と NRTL 式中のパラメータを決定し、気液平衡を

求める簡易型気液平衡自動測定装置を試作し、メタノール+水、アセトン+水、水+1-ブタノール系の気液平衡測定により、開発した装置の有用性を確認した。

1. 実 験

1.1 実験装置

本研究で試作した沸点測定装置の略図を Fig. 1 に示す。本装置は試料・純水沸点測定部、圧力制御部、および測定データを解析するためのコンピュータから構成されている。特徴としては、①気液の組成分析を必要としない PTX 法(Kojima and Kato, 1969, Tochigi and Kojima, 1977)を採用する。②測定者の熟練度を必要とする項目を自動化する。③測定時の温度変動が $\pm 0.2\text{K}/20$ 秒で平衡状態とする。④安価に済ませるため既製の標準ガラス製品を使用する。⑤少量のサンプルで測定が可能のように、加熱フラスコの容積を小さくする(測定に必要な液量は約 70ml である)。

本測定システムの特徴は、純水沸点測定用フラ

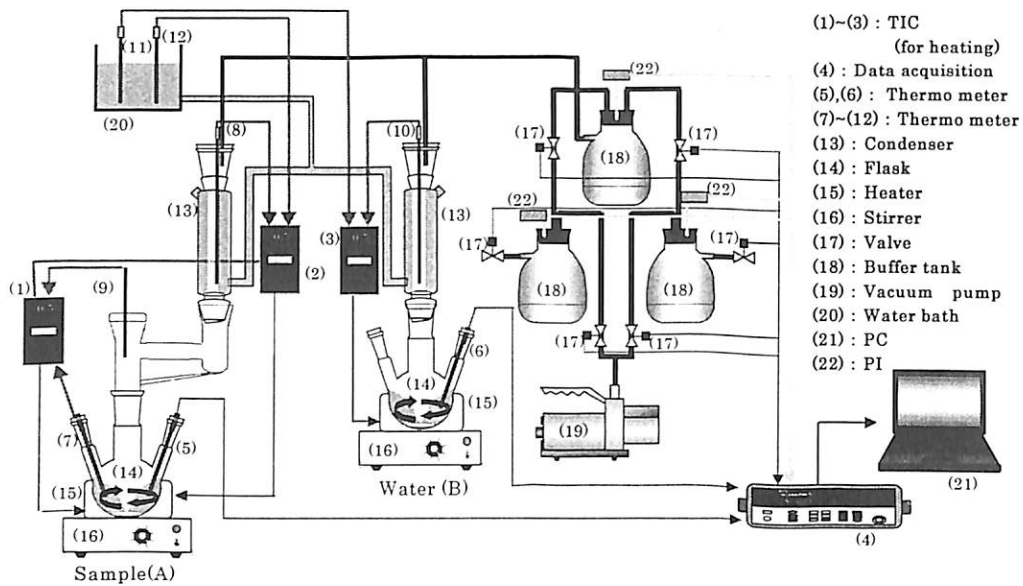


Fig. 1 A schematic diagram of simple and automatic apparatus for measuring vapor-liquid equilibria.

スコを設置し、純水の沸点より正確な圧力を算出できること。また、②の自動化に関しては、測定者の熟練度を必要とするフラスコのヒーターの加熱調整、装置内の圧力調整、測定データのPCへの伝達の3項目を自動化の対象とした。特に、圧力制御システムはFig. 2に示すように6つの電磁弁(17)を用いて、3つの圧力センサ(22)とコンピュータ(21)により自動制御されている。すなわち、より精度の高い圧力制御を可能とするために、

装置内と同圧のバッファータンクを挟むように、高圧用タンク/低圧用タンクを設け、装置内圧力に対し高圧/低圧の圧力差ができるだけ小さくなるように弁の開閉を制御する。弁の開閉(開度の調整不可)はOn/Offで制御されるが、作動時間を調節することで、安定した圧力を維持できるようにした。ここで、装置内の圧力の変動は0.67 kPa (5 mmHg)以内である。なお、使用した温度計(5~12)はCHINO社製 Solidpak 白金センサ

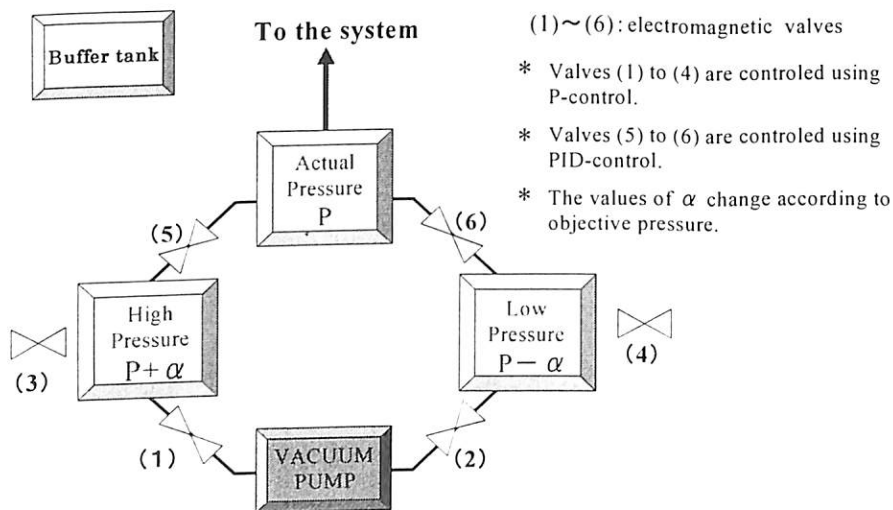
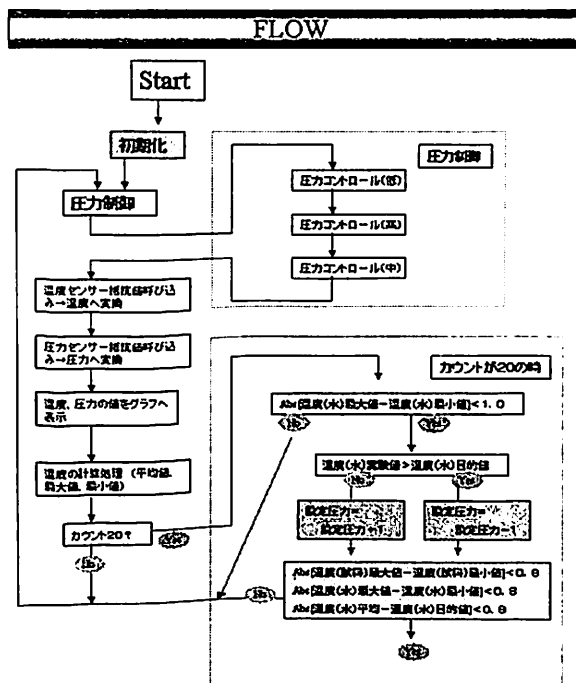


Fig. 2 Pressure-Control System



(測定精度±0.01K), 圧力計(22)は OMRON 社製 E8EB-N0 型圧力センサ(0~101kPa, 精度±1%F.S.以下)であり, データロガー(21)は Agilent 社製 34970A である.

1. 2 実験方法

まず, 重量法で調製した混合溶液をフラスコ A に, 純水をフラスコ B に入れる. 次にコンピュータを起動させ, 測定プログラムを立ち上げ, 測定条件を入力後, プログラムをスタートさせる. 測定終了後, 別の組成の溶液を入れたフラスコをフラスコ A と置き換え, 再度スタートさせること

で, 同様に沸点測定が行われる. この操作を繰り返すことにより広い組成, 圧力範囲に渡る沸点を測定する. コンピュータによる自動測定は左のフローチャートで示す.

2. 試料および実験結果

実測に用いたメタノール, アセトン, 1-ブタノールは和光純薬(株)の市販特級試薬であり, メタノールと 1-ブタノールはモレキュラーシーブスで, またアセトンは硫酸カルシウムで微量水分を除去した. また, 水はイオン交換水をさらに蒸留したものをを用いた.

測定はまず純物質の蒸気圧を測定した. 測定結果を Table 1 に示す. 次に 2 成分系メタノール+水, アセトン+水と水+1-ブタノールの減圧下(26.6, 40.0, 53.5, 66.7, 80.0, 93.3, 101.3kPa)における沸点を測定した. 測定した液組成の数は, 各々, 9 点, 13 点, 12 点である. 測定結果を Figs. 3~5 に示す.

3. アントワン定数と NRTL パラメータの決定

Table 1 中の純物質の蒸気圧データより, 次のアントワン式中の定数 A, B, C を決定した.

$$\log P[\text{kPa}] = A - \frac{B}{T[\text{K}] + C} \quad (1)$$

決定した定数および蒸気圧の計算値と実測値の平均偏差を Table 2 に示す. Table 2 には既往のアントワン定数(Gmehling *et al.*, 1977)による計算値と実測値との比較を示す.

次に混合物の沸点データを用いて, 次の NRTL 式(Renon and Prausnitz, 1968)中のパラメー

Table 1 Experimental vapor pressures at reduced pressures

P [kPa]	T [K]	P [kPa]	T [K]	P [kPa]	T [K]
Methanol		Acetone		1-Butanol	
26.62	307.21	26.66	294.74	26.58	357.43
39.87	315.86	39.88	304.39	40.06	366.81
53.18	322.28	53.48	311.92	53.31	373.71
66.46	327.40	66.51	317.70	66.63	379.46
79.81	331.78	79.73	322.65	79.74	384.18
93.01	335.56	93.38	327.15	93.15	388.38
101.48	337.74	101.06	329.43	100.98	390.57

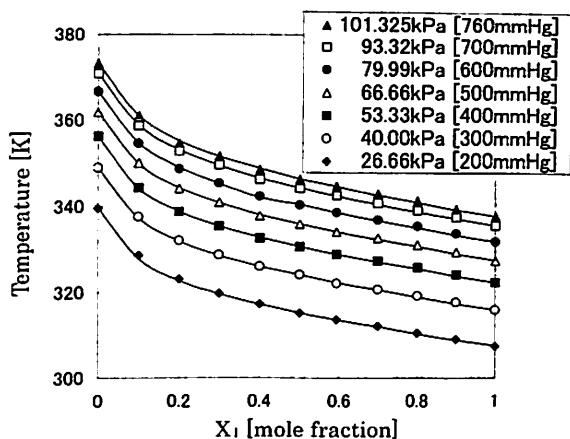


Fig. 3 Experimental bubble points for methanol(1)+water(2) system, - : NRTL eq.

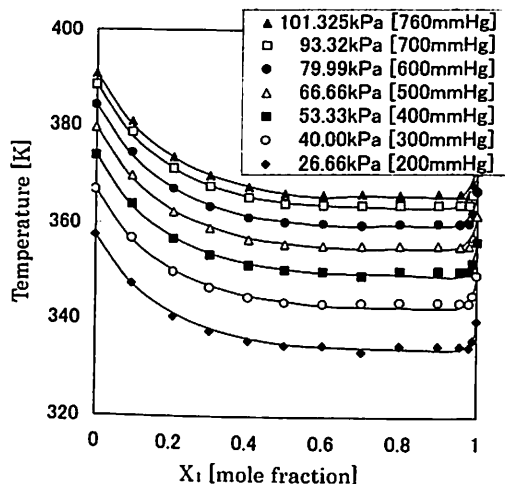


Fig. 5 Experimental bubble points for water(1)+1-buanol(2) system, - : NRTL eq.

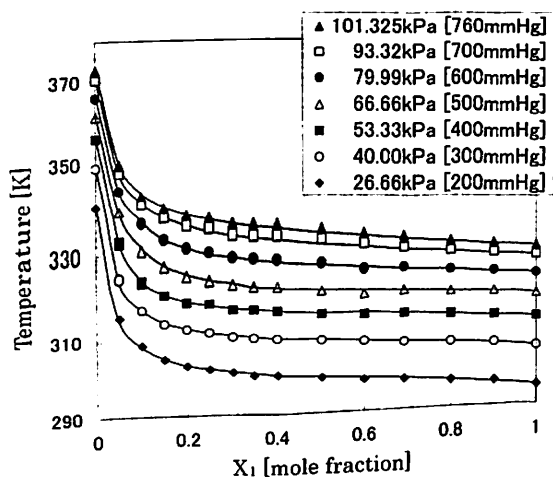


Fig. 4 Experimental bubble points for acetone(1)+water(2) system, - : NRTL eq.

タを決定した.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (3)$$

ここで,

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}), \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})$$

および,

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT, \quad \tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT$$

NRTL パラメータ決定に用いた目的関数は次式で表される.

$$F_{\text{obj.}} = \sum_{i=1}^{ND} (T_{\text{exp.}} - T_{\text{calc.}})_i^2 \quad (4)$$

Table 2 Antoine constants, and comparison of experimental and calculated vapor pressures using the determined and DECHEMA (Gmehling *et al.*, 1977) constants, respectively

Compound	A	B	C	ΔP^* [kPa]	ΔP^{**} [kPa]
Methanol	7.40344	1691.68	-24.29	0.048	0.143
Acetone	7.00824	1675.36	5.40	0.034	0.554
1-Butanol	7.29267	1780.82	-53.84	0.063	0.286

*: $\Delta P = \sum_{i=1}^{ND} |P_{\text{exp.}} - P_{\text{cal.}}| / ND$ (using the determined constants)

** : $\Delta P = \sum_{i=1}^{ND} |P_{\text{exp.}} - P_{\text{cal.}}| / ND$ (using DECHEMA constants)

Table 3 Experimental NRTL parameters and comparison of calculated and literated vapor compositions using NRTL equation (101.3kPa)

System		$g_{12}-g_{22}$	$g_{21}-g_{11}$	α_{12}	$ \Delta T ^*$	$ \Delta y_i ^{**}$	Lit.
(1)	(2)	[J/mol]	[J/mol]				
Methanol	Water	-1191.1	3703.8	0.300	0.19	0.004	Verhoye et al, 1973
Acetone	Water	1275.9	4662.2	0.300	0.53	0.008	Kojima et al, 1968
Water	1-Butanol	10235.4	1134.1	0.388	0.35	0.017	Boublik, 1960

*: $|\Delta T| = \sum_{i=1}^N |T_{exp} - T_{calc}| / ND$ **: $|\Delta y_i| = \sum_{i=1}^N |y_{i,lit} - y_{i,calc}| / ND$

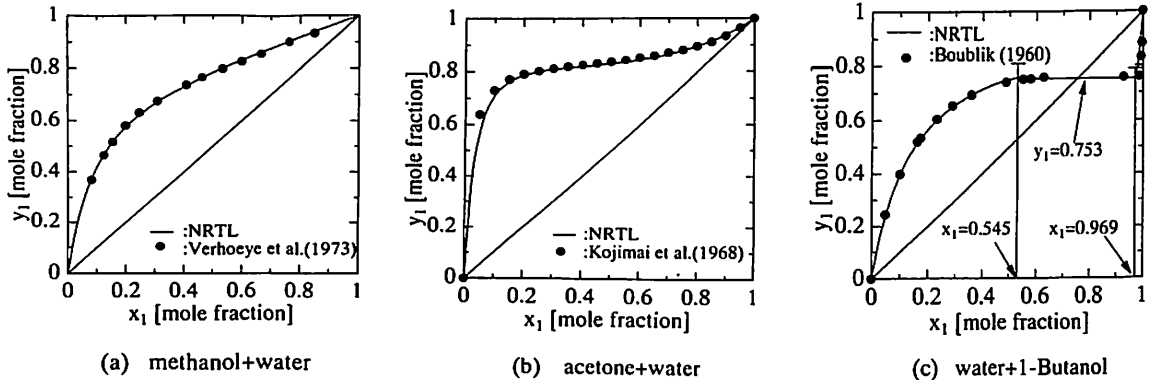


Fig. 6 Calculated VLE using NRTL equation for the three binary systems (101.3 kPa)

すなわち、混合物の実測沸点と計算値との算術平均偏差が最小になるように、マルカート法 (Marquard, 1963) で決定した。決定した NRTL パラメータを Table 3 に示す。Figs. 3 ~ 5 の実線は、決定した NRTL パラメータによる沸点の計算値である。Table 3 および Fig. 6 には、決定した NRTL パラメータによる 101.3kPa における気相組成の計算値と文献値 (Verhoye *et al.*, 1973, Kojima *et al.*, 1968, and Boublik, 1960) との比較を示す。均一系では気相組成が平均 1 モル%以下で一致した。また、不均一系の水+1-ブタノール系では気相組成が平均 1.7 モル%で一致したが、飽和溶解度の計算値と文献値との偏差は 6.2 モル%であった。

結 言

試作した本装置による測定データを用いることで、気液平衡計算に必要な蒸気圧式パラメータと活量係数式パラメータを決定することができ、気液平衡値は実用的に十分使用できることを確かめ

た。また、一液組成において 7 圧力下での沸点測定に所要した時間は約 2 時間であり、工学的に有用な装置であることが立証された。

Nomenclature

- A, B, C = Antoine constants given by eq.1
 $g_{12}-g_{22}, g_{21}-g_{11}$ = NRTL Parameters
 P = total pressure
 T = absolute temperature
 x, = mole fraction of component i in liquid phase
 y, = mole fraction of component i in vapor phase
 Greeks
 α = third NRTL parameter

Literature cited

- Boublik, T.: "The Liquid-Vapor Equilibrium. XX. The Determination of the Vapor-Liquid Equilibrium in Systems with Limited Miscibility in the Liquid Phase". *Collection of Czech. Chem. Commun.*, 25, 285-287 (1960)

- Gmehling J., U. Onken and W. Arlt ; Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA, Frankfurt (1977)
- Hala, E., J. Pick, V. Fried and O. Vilim ; "Vapor-Liquid Equilibrium, 2nd edition", Pergamon Press, London (1967)
- Kojima, K., K. Tochigi, H. Seki and K. Watase ; "Determination of Vapor-Liquid Equilibria from Boiling Point Curve", *Kagaku Kogaku*, **32**, 149-153 (1968)
- Kojima, K. and M. Kato ; "Measurements of Isobaric Boiling Points at High and Low Pressures", *Kagaku Kogaku*, **33**, 769-775 (1969)
- Marquardt, D.W. ; "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters", *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963)
- Rarey, J. and J. Gmehling ; "Computer-Operated Differential Static Apparatus for the Measurement of Vapor-Liquid Equilibrium Data", *Fluid Phase Equilibria*, **83**, 279-287 (1993)
- Renon, H. and J.M. Prausnitz ; "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", *AIChE J.*, **14**, 135-144 (1968)
- Schlossky, G., A. Erickson and T. Schafer ; "Generating Your Own VLE Data", *Chem. Eng.*, (3), 139-142 (1995)
- Tochigi, K. and K. Kojima ; "Activity Coefficients at Infinite Dilution for Binary Systems Containing an Associating Substance", *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, 343-348 (1977)
- Verhoeve, L. and H. De Schepper ; "Vapor-Liquid Equilibria of the Binary, Ternary, and Quaternary Systems Formed by Acetone, Methanol, 2-Propanol, and Water", *J. Applied Chem. & Bio.*, **23**(8), 607-619 (1973)

Takashi AOI^{1,3} · Katsumi TOCHIGI¹ and Hidemasa TURUTA²

¹ Department of Materials and Applied Chemistry, Nihon University, Tokyo 101-8308

² Turuta Office, Tokyo 174-0072

³ Present: JGC Corporation, Engineering Division

In order to develop the equipment for measuring vapor-liquid equilibria at reduced pressures with simple, rapid and automatic points of view, the simple and automatic VLE-equipment has been made for obtaining VLE from Antoine constants and NRTL parameters evaluated by bubble points. The usefulness of apparatus has been checked by measuring VLE for methanol+water, acetone+water and water+1-butanol systems.