

JAERI-M

5538

高圧下におけるエチレン-第3ブタノール
-水3成分系の気液平衡

1974年1月

渡辺 博正・丸山 真策*・八木 敏明
橋羽 秀行*・武久 正昭

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

高圧下におけるエチレン-第3ブタノール-水
3成分系の気液平衡

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

渡辺博正・丸山真策*・八木敏明⁺

橋羽秀行*・武久正昭⁺⁺

(1974年1月7日受理)

管型測定装置および槽型測定装置を用いて、高圧下におけるエチレン-第3ブタノール-水3成分系の気液平衡および平衡時における気相と液相の密度を測定した。

その結果、圧力範囲60~400 kg/cm²・G、温度範囲30~75°Cの本実験条件下では、エチレン-第3ブタノール-水3成分系の気液平衡関係はその組成により、気相と液相の二相に分離する不均一相領域と、これ以外の均一相領域に区分されることが明らかになった。均一相と不均一相との境界を示す相互溶解度曲線は、本実験条件下では圧力によらずほぼ一定であり、また温度依存性もほとんど無かったが、タイラインは圧力、温度により多少影響を受けた。また、平衡時の気相の密度を表わす式として、次の実験式を得た。
(ρ ; 密度, X; 重量分率, 1; エチレン, 2; 第3ブタノール, 3; 水)

$$\rho = \sum_{n=1}^3 \rho_n \cdot X_n - 0.28 \left(\sum_{n=1}^3 \rho_n \cdot X_n - \rho \right) X_1$$

また、液相の組成は主として水であるため、本実験条件下では、その密度はほぼ1.0 g/cm³で一定であった。

*元所員

⁺現在日本原子力研究所大阪研究所, ⁺⁺現在日本原子力研究所高崎研究所研究部

Phase Equilibrium in the Ethylene—t-Butyl Alcohol
—Water Ternary System under Pressure

Hiromasa WATANABE, Shinsaku MARUYAMA, Toshiaki YAGI,
Hideyuki HASHIBA and Masaaki TAKEHISA
Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received January 7, 1974)

Phase equilibrium in the Ethylene—t-Butyl Alcohol—
Water ternary system and densities of gas phase and liquid
phase at equilibrium were measured under pressure by using
a tube-type apparatus and a tank-type apparatus.

Phase equilibrium diagram composed of homogeneous and
heterogeneous regions and tie-lines in the heterogeneous
region were determined in the pressure range of 60 to 400
kg/cm²G and in the temperature range of 30 to 75 °C.

Pressure and temperature have no effect on the mutual
solubility curve and have slight effect on the tie-line
under the conditions.

The experimental equation determining the density of
gas phase was obtained as follows:

$$\rho = \sum_{n=1}^3 \rho_n \cdot X_n - 0.28 \left(\sum_{n=1}^3 \rho_n \cdot X_n - \rho_1 \right) X_1$$

where ρ , density of gas phase; X , weight fraction of each
component in gas phase; 1, ethylene; 2, t-butyl alcohol;
3, water.

The density of liquid phase was about 1.0 g/cm³ be-
cause it was composed of almost water.

目 次

1. 緒 言	1
2. 管型装置による測定	1
2.1 実験装置	1
2.2 実験方法	3
2.3 実験結果	3
3. 槽型装置による測定	6
3.1 実験装置	6
3.2 実験方法	6
3.3 実験結果	8
4. 平衡時における気相密度の推算	13
4.1 各成分単独の密度	13
4.2 密度の推算式	13
4.3 密度の推算結果	13
5. 考 察	18
6. 結 言 ・ 謝 辞	18

1 緒 言

日本原子力研究所・高崎研究所第2開発室では、エチレンの放射線重合プロセスの研究開発を行ない、既に多くの工学的知見を得ている。

従来の気相重合プロセスから反応媒体を用いた気液相重合プロセスへの移行にともない、エチレン-第3ブタノール-水三成分系の高圧下における基礎物性が必要になったので、文献によるデータの収集を行なったが、高圧下における三成分系の必要な物性値を得ることができなかった。

本研究は、開発試験装置の設計、運転および反応解析を行なううえで最も重要である高圧下のエチレン-第3ブタノール-水三成分系の相平衡と、三成分系の平衡時における各相の密度を実験的に求めたものである。

著者らは、まず管型測定装置による平衡組成および密度の簡易測定を行ない、装置設計上のデータに資するとともに、さらに、開発試験装置の運転および反応解析に用いるための精度の高いデータを槽型測定装置によって求めた。また、種々の推算を試み、実測値と推算値の比較検討もあわせて行なったので、これらの結果を報告する。

2 管型装置による測定

2.1 実験装置

高圧下における気液相多成分系の平衡組成の測定は困難であり、測定装置や測定方法も一般に複雑である。

本実験装置は、図1に示すように、エチレンガスを圧縮するための空気圧作動式増圧器、平衡セルである三本のサンプラーおよび気液分離器、トラップ、ガスメーターなどのガス測定部から成っていて、極めて単純化されている。

増圧器は空気圧で作動し、空気圧に比例した吐出圧力が得られる。最高使用圧力は $450 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ である。

平衡セルである SUS 304 製サンプラーは、気相用、気液混相用および液相用の3本から成っていて、各サンプラーは Y 型ストレートバルブにより連結している。図2にサンプラーと Y 型ストレートバルブの詳細構造を示したが、この図で明らかなように、サンプラーおよびバルブの最小内径は 10 mm ϕ で、サンプラー内の液相の流動が容易に行なえるようになっている。なお、バルブを閉じたときのサンプラー A, B, C の内容積はそれぞれ 128.4 ml , 131.0 ml , 128.5 ml である。

気液分離器は、サンプラーから取出したエチレンガスと第3ブタノール水溶液を分離するもので、約 300 ml の内容積を有するガラス製の容器である。

コールドトラップは、エチレンガス中に含まれる第3ブタノール水溶液のミストを捕集する

1 緒 言

日本原子力研究所・高崎研究所第2開発室では、エチレンの放射線重合プロセスの研究開発を行ない、既に多くの工学的知見を得ている。

従来の気相重合プロセスから反応媒体を用いた気液相重合プロセスへの移行にともない、エチレン-第3ブタノール-水三成分系の高圧下における基礎物性が必要になったので、文献によるデータの収集を行なったが、高圧下における三成分系の必要な物性値を得ることができなかった。

本研究は、開発試験装置の設計、運転および反応解析を行なううえで最も重要である高圧下のエチレン-第3ブタノール-水三成分系の相平衡と、三成分系の平衡時における各相の密度を実験的に求めたものである。

著者らは、まず管型測定装置による平衡組成および密度の簡易測定を行ない、装置設計上のデータに資するとともに、さらに、開発試験装置の運転および反応解析に用いるための精度の高いデータを槽型測定装置によって求めた。また、種々の推算を試み、実測値と推算値の比較検討もあわせて行なったので、これらの結果を報告する。

2 管型装置による測定

2.1 実験装置

高圧下における気液相多成分系の平衡組成の測定は困難であり、測定装置や測定方法も一般に複雑である。

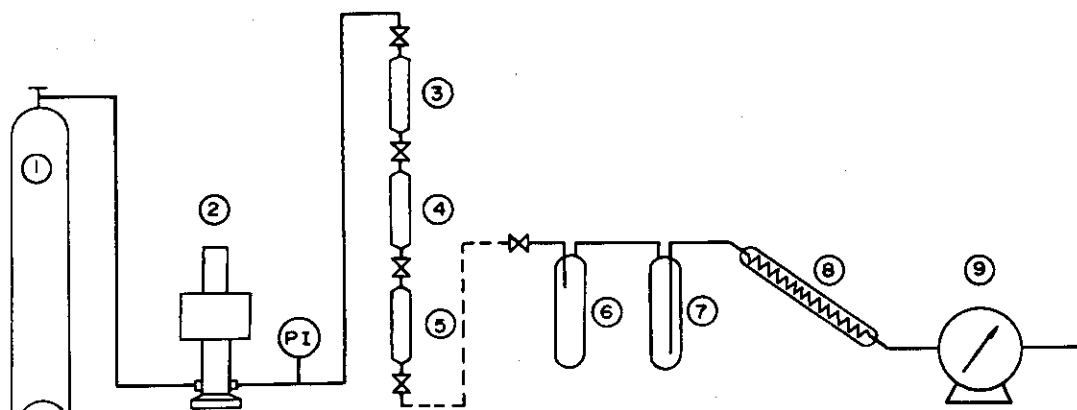
本実験装置は、図1に示すように、エチレンガスを圧縮するための空気圧作動式増圧器、平衡セルである三本のサンプラーおよび気液分離器、トラップ、ガスメーターなどのガス測定部から成っていて、極めて単純化されている。

増圧器は空気圧で作動し、空気圧に比例した吐出圧力が得られる。最高使用圧力は $450 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ である。

平衡セルである SUS 304 製サンプラーは、気相用、気液混相用および液相用の3本から成っていて、各サンプラーは Y 型ストレートバルブにより連結している。図2にサンプラーと Y 型ストレートバルブの詳細構造を示したが、この図で明らかなように、サンプラーおよびバルブの最小内径は 10 mm ϕ で、サンプラー内の液相の流動が容易に行なえるようになっている。なお、バルブを閉じたときのサンプラー A, B, C の内容積はそれぞれ 128.4 ml , 131.0 ml , 128.5 ml である。

気液分離器は、サンプラーから取出したエチレンガスと第3ブタノール水溶液を分離するもので、約 300 ml の内容積を有するガラス製の容器である。

コールドトラップは、エチレンガス中に含まれる第3ブタノール水溶液のミストを捕集する



- (1) Ethylene Gas Cylinder (2) Air Operated Intensifier
 (3) Sampler A (Gas-Phase) (4) Sampler B (Mixed Phase)
 (5) Sampler C (Liquid-Phase) (6) Separator
 (7) Cold Trap (8) Heat Exchanger (9) Wet-Type Gas Meter

Fig.1. Schematic Diagram of Experimental Apparatus (Tube-Type)

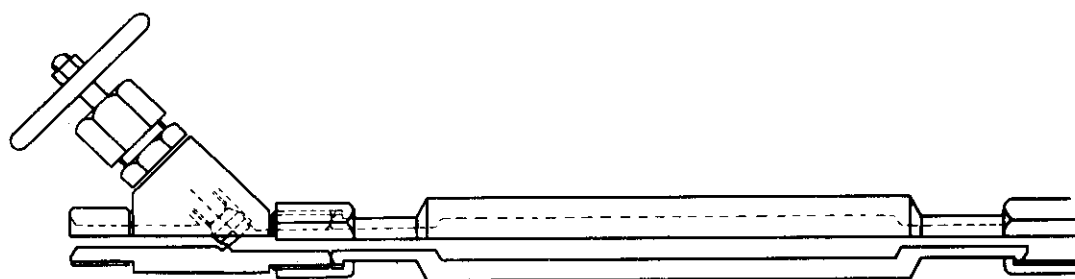


Fig.2. Sectional View of Sampler and Straight Valve

ためのもので、容器形状は気液分離器とほぼ同じである。なお、寒剤としてはドライアイスメタノールを用いた。

熱交換器は、コールドトラップで冷却されたエチレンガスを一定温度にするためのもので、グラハム氏冷却管を用いた。

ガスマーターは湿式のもので、あらかじめ検量して用いた。

2.2 実験方法

サンプラーA, B, Cを連結したのち、適当な濃度(9~74wt%)の第3ブタノール水溶液を所定量注入した。増圧器とサンプラーを高圧配管で接続し、サンプラー内をエチレンで2~3回加圧置換を行なった。その後、増圧器によりサンプラー内にエチレンガスを所定の圧力まで圧入したのち、サンプラーの上下を逆にして液体を流動させ、気液の接触をはかった。このとき、サンプラー内の圧力がいく分低下するので、再び所定の圧力になるまでエチレンを圧入した。圧力の変化が無くなるまでこの操作を繰返し、十分に平衡を達しせしめたのち、サンプラーAを上にして垂直に立て、約10分間静置した。

次に、サンプラー間のバルブを静かに閉じ、サンプラーAには気相のみを、サンプラーCには液相のみを補集した。

気相の組成を求める場合は、サンプラーAと気液分離器とをビニールホースで継ぎ、ガスマーターの回転速度が所定の範囲に入るように注意しながら、徐々にニードルバルブを開き、サンプラーA内の内容物を全て取出した。

エチレンガス量は、ガスマーターの読みと測定時のガス温度から、理想気体を仮定して、その重量を計算で求めた。なお、エチレンガス量が極めて少ない場合は、気液分離器内およびコールドトラップ内の第3ブタノール水溶液の体積と、サンプラー内に残存するエチレンガス量を考慮した。

気液分離器およびコールドトラップ内の第3ブタノール水溶液を集め、その全量をメスシリンダーで測定した。また、比重計により比重を測定し、液温と比重から第3ブタノールの濃度を求めた。液量が少なく比重計による測定が困難なときは、メスピペットで一定量の試料を秤量びんに採り、精密天秤で重量を測定することにより密度を求めた。

第3ブタノールと水の量は、第3ブタノール水溶液の容積と濃度から計算で求めた。

各成分の割合から組成を、また各成分の重量の合計とサンプラーの内容積から各相の密度を算出した。

同様の手順により、液相の組成および密度を求めた。また、透視型オートクレーブを用いた予備実験の結果から、サンプラー内に入れる第3ブタノール水溶液の容量と濃度を適当に選び、平衡時における気相と液相の界面が必ずサンプラーBにくるようにしているが、サンプラーBに界面があったことを確認するため、サンプラーB内の組成および密度も測定した。

2.3 実験結果

室温におけるエチレン-第3ブタノール-水三成分系の気相と液相の平衡組成および気相と液相の密度を、圧力400 kg/cm²・G, 300 kg/cm²・Gおよび200 kg/cm²・Gの各条件下

で測定し、その結果をそれぞれ表1, 表2および表3に示した。

また、表1~表3には、各成分の気液比を参考のためあわせて記した。

表1 実験結果 (400 kg/cm²・G)

実験 番号	室温 (°C)	気相の平衡組成 (mole%)			気相の 密度 (g/cm ³)	液相の平衡組成 (mole%)			液相の 密度 (g/cm ³)	気液比 (k=y/x)		
		Y _{C₂H₄}	Y _{t-BuOH}	Y _{H₂O}		X _{C₂H₄}	X _{t-BuOH}	X _{H₂O}		k _{C₂H₄}	k _{t-BuOH}	k _{H₂O}
401	19	96.7	1.49	1.78	0.457	0.57	1.79	97.6	0.980	170	0.83	0.018
402	19	95.6	1.82	2.56	0.468	0.62	2.06	97.3	0.987	154	0.88	0.027
403	21	73.9	1.23	1.39	0.570	0.55	3.06	96.4	0.986	134	4.02	0.144
404	20	71.9	1.20	1.61	0.579	0.55	2.90	96.6	0.980	131	4.14	0.167
405	22	48.5	2.99	21.7	0.646	0.65	4.24	95.1	0.981	74.6	7.05	0.228
406	23	47.6	2.85	2.40	0.656	0.62	4.24	95.1	0.991	76.8	6.72	0.252
407	20	37.3	30.0	32.7	0.713	0.57	4.89	94.5	0.980	65.4	6.14	0.346
408	21	38.3	31.4	30.3	0.695	0.56	5.05	94.4	1.009	68.4	6.22	0.321
409	22	34.9	33.1	32.0	0.699	3.43	8.73	87.8	0.922	10.2	3.79	0.365
410	23	10.1	36.2	53.7	0.796	11.1	36.3	52.6	0.814	-	-	-

表2 実験結果 (300 kg/cm²·G)

実験番号	室温 (°C)	気相の平衡組成 (mole%)			気相の密度 (g/cm ³)	液相の平衡組成 (mole%)			液相の密度 (g/cm ³)	気液比 (k=y/x)		
		Y C ₂ H ₄	Y t-BuOH	Y H ₂ O		X C ₂ H ₄	X t-BuOH	X H ₂ O		k C ₂ H ₄	k t-BuOH	k H ₂ O
301	22	87.8	8.83	3.37	0.530	0.64	3.19	96.2	0.942	1.37	2.77	0.035
302	17	82.4	13.4	4.24	0.551	0.71	3.49	95.8	0.947	1.16	3.84	0.044
303	17	67.1	22.7	10.2	0.606	0.58	3.47	96.0	0.953	1.16	6.54	0.106
304	17	71.2	22.1	6.7	0.606	0.60	4.10	95.3	0.949	1.19	5.39	0.070
305	18	51.5	28.1	20.4	0.645	0.99	1.00	80.0	0.815	5.16	2.80	0.255
306	18	55.1	27.9	17.0	0.650	1.01	1.00	79.9	0.838	5.45	2.79	0.213
307	20	56.2	25.3	18.5	0.646	6.57	20.8	72.7	0.845	8.56	1.22	0.255
308	20	48.9	29.9	21.2	0.639	1.48	1.39	71.3	0.802	3.30	2.15	0.297
309	20	32.7	32.2	35.1	0.703	1.39	25.2	60.9	0.789	2.35	1.26	0.576

表3 実験結果 (200 kg/cm²·G)

実験番号	室温 (°C)	気相の平衡組成 (mole%)			気相の密度 (g/cm ³)	液相の平衡組成 (mole%)			液相の密度 (g/cm ³)	気液比 (k=y/x)		
		Y C ₂ H ₄	Y t-BuOH	Y H ₂ O		X C ₂ H ₄	X t-BuOH	X H ₂ O		k C ₂ H ₄	k t-BuOH	k H ₂ O
201	20	76.5	14.6	8.96	0.588	0.59	3.19	96.2	0.942	1.30	4.58	0.093
202	21	76.6	15.0	8.38	0.563	0.58	3.19	96.2	0.949	1.32	4.70	0.087
203	21	48.9	28.6	22.5	0.651	1.96	4.66	93.4	0.915	2.49	6.14	0.241
204	20	47.0	28.2	24.8	0.652	0.60	4.09	95.3	0.942	78.3	6.89	0.260
205	23	32.7	32.1	35.2	0.705	2.82	7.29	89.9	0.904	1.16	4.40	0.392
206	23	32.9	31.1	36.0	0.703	1.23	1.10	87.7	0.825	2.67	2.83	0.411

3 槽型装置による測定

前章で述べた管型装置による測定方法は、重合反応装置を設計するためのデータ取得を目的とした極めて簡便なものであって、温度を一定にした条件での測定は行なわなかった。

槽型装置による測定は、気相循環方式と強制攪拌方式の採用により相平衡をさらに確実にするとともに、温度調節を行なって、さらに精度の高いデータを取得しようとするものである。

3.1 実験装置

実験装置は、図3に示すように、耐圧平衡槽を主体とし、ガス圧入系、気相循環系、サンプリング系および温度調節系などから成っている。

耐圧平衡槽は、内容積約 8.2 l の SUS 304 製耐圧容器（最高使用圧力 410 kg/cm²・G）で、マグネットドライブ式の攪拌機が付属している。また、容器胴板部にはジャケットが付いていて、温水を通すことにより平衡槽を加熱することができる。

エチレンガスの圧入用としてダイヤフラム式コルブラン圧縮機（最高吐出容量 6 Nm³/hr）を、また、第3ブタノール水溶液の平衡槽への送入および気相の循環用のポンプとして、一連のプランジャー型定量ポンプ（最高吐出容量 70 l/hr）を用いた。

気相および液相用サンプラーは、管型測定装置で用いたものと同じもので、前後のバルブを閉じたときの内容積はそれぞれ 125.1 ml および 121.5 ml である。

サンプリング後の組成の測定は、管型測定装置で用いたものとほぼ同じ装置を用いた。なお、気相のエチレンガス量は、前回と同じく湿式ガスメーター（3 l/1回転）で測定したが、液相中のエチレンガス量の測定にあたっては、1回転 1 l の乾式ガスメーターを用いた。

平衡槽内の圧力測定は、平衡槽に取付けた 100 mmφ のブルドン管型圧力計で行なった。なお、この圧力計は標準圧力計と比較し較正したものである。

平衡槽の温度コントロールは、ジャケットに通す温水の温度を、温水タンク内のヒーターで調節して行なった。平衡槽内の温度は内部にそり入れた熱電対で測定したが、測定時における平衡槽内の温度は、設定値 ± 0.5 °C の範囲内で制御することができた。

気相の循環ラインおよびサンプリングラインは、温度の低下を防ぐため、十分に保温した。

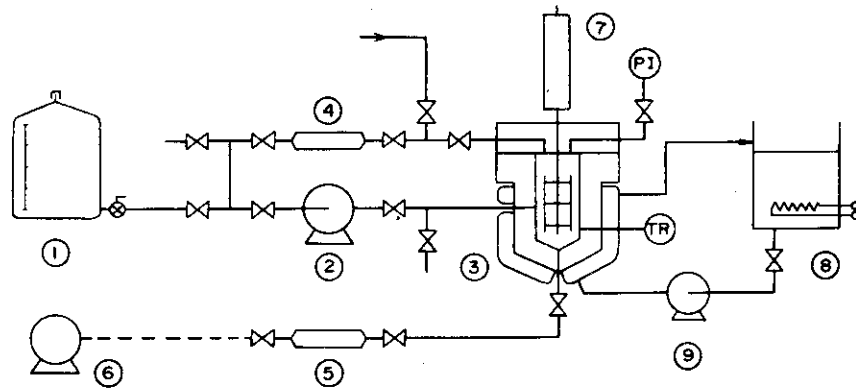
3.2 実験方法

実験に先立ち、まず全系をエチレンで置換した。すなわち、平衡槽にエチレンを約 2.0 kg/cm²・G まで圧入したのち、各ラインを通してバージするという操作を3回行なった。

平衡槽をあらかじめ加熱し、ほぼ設定値に近い温度にしたのち、適当な濃度の第3ブタノール水溶液を、循環ポンプを用いて、平衡槽内へ所定量送入した。

次に、圧縮機を作動して、エチレンガスを平衡槽内に所定の圧力になるまで圧入した。

攪拌機を回転（100 rpm）させ、平衡槽内の相平衡を十分に達成させたのち、気相の循環を行なった。測定温度が 30 °C の場合、攪拌機を回転させると、相互溶解があるため圧力が低下するので、あらかじめ測定圧力よりやや高めの圧力までエチレンを圧入しておく必要があっ



- (1) t-BuOH aq. Solution Reservoir Tank (2) Recycle Pump
 (3) High-Pressure Equilibrium Tank (4) Gas Phase Sampler
 (5) Liquid Phase Sampler (6) Vacuum Pump
 (7) Magnetic Coupled Agitator (8) Hot Water Tank (9) Pump

Fig.3. Schematic Diagram of Experimental Apparatus (Tank-Type)

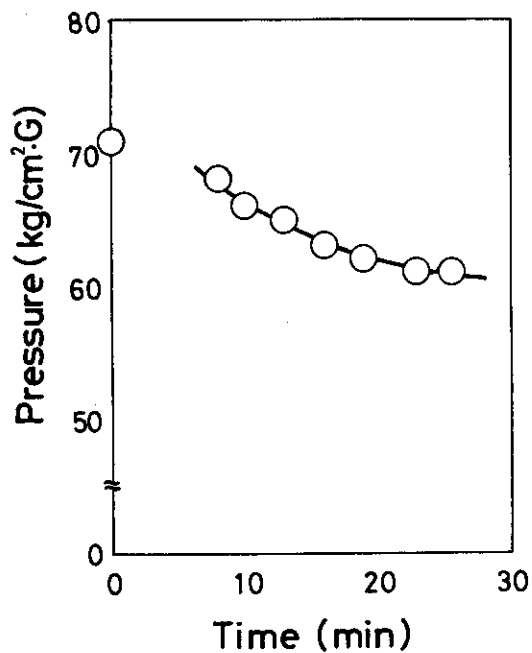


Fig.4. Pressure change by agitation

たが、75℃で測定する場合には、エチレンガスの熱膨脹による体積増加と相互溶解による体積減少がほぼ相殺するので、エチレンガスは測定圧力まで圧入すればよかった。

平衡の達成度は圧力の変化から判定した。図4にその一例を示すように、約30分間の攪拌を行なえば、圧力は一定になった。

圧力および温度に変化が無く、かつ設定値に一致していることを確認してから攪拌機を停止し、サンプリングを行なった。

気相のサンプリングは、循環ポンプを停止したのち、サンプラー前後のバルブを確実に閉止することにより行なった。

液相の場合は、平衡槽下部のサンプラー取付ノズルから液相を少量抽出したのち、液相用サンプラーを取付け、サンプラー内および接続配管内を真空ポンプで十分真空にし、その後、平衡槽下部のバルブを徐々に開き、液相をサンプラーに採取した。なお、サンプラーの内容積は平衡槽の内容積に比べて極めて小さいので、サンプリング時の圧力変化はほとんど無かった。

サンプリングした後の各相の組成の測定は、管型測定装置による測定方法と同じ方法で行なったので、測定方法の記述は省略する。なお、第3ブタノールの密度測定にあたってはピクノメータも用いたが、比重計による測定結果とほとんど差異は無かった。

3.3 実験結果

槽型測定装置を用いて測定した、圧力と温度がそれぞれ $300 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G} - 30^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G} - 30^\circ\text{C}$ 、 $60 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G} - 30^\circ\text{C}$ 、 $300 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G} - 75^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G} - 75^\circ\text{C}$ の各条件下におけるエチレン-第3ブタノール-水3成分系の気相と液相の平衡組成と密度をそれぞれ表4、表5、表6、表7および表8に記した。また、この結果を用いて各組成の気液比を計算し、表4～表8にあわせて記した。

また、圧力による違いを比較するため、 30°C における 300 、 100 、 $60 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 各圧力下の測定値を図5の相平衡図に、 75°C における 300 、 $100 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 各圧力下の測定値を図6の相平衡図に、それぞれ重量分率で示した。

この結果、エチレン-第3ブタノール-水3成分系の気液平衡関係は、本実験条件範囲では、その組成により気相と液相の二相に分離する不均一相領域と、これ以外の均一相領域の二領域に区分されることが明らかになった。均一相と不均一相との境界を示す平衡曲線は、本実験条件下では、圧力によらずほぼ一定であり、また温度依存性もほとんど無かったが、平衡状態にある気相と液相の両組成を結ぶタイラインは、圧力、温度により影響を受けた。すなわち、気相組成が同一の場合、これと平衡状態にある液相の組成は、圧力および温度の増加に伴って第3ブタノールの割合が減少し、水がより過剰の組成になる傾向を示した。この傾向は、圧力増加の場合より温度増加の場合の方が著しい。

表 4 300kg/cm²·G, 30°Cでの実験結果

実験番号	気相の平衡組成 (mole%)		気相の密度 (g/cm ³)	液相の平衡組成 (mole%)		液相の密度 (g/cm ³)	気液比 (k=y/x)			
	Y C ₂ H ₄	Y t-BuOH		Y H ₂ O	X C ₂ H ₄		X t-BuOH	X H ₂ O	k C ₂ H ₄	k t-BuOH
T-301	3.30	3.45	3.25	0.725	3.94	95.7	1.003	91.5	8.77	0.340
T-302	3.16	3.54	3.30	0.722	4.47	95.1	0.999	71.8	7.92	0.347
T-303	3.85	3.50	2.65	0.703	3.94	95.9	1.010	175.	8.89	0.276
T-304	4.49	3.30	2.21	0.669	3.37	96.2	1.005	105.	9.79	0.230
T-305	6.13	2.64	1.23	0.620	3.22	96.4	1.016	170.	8.20	0.128
T-306	6.68	2.32	1.00	0.587	3.19	96.4	1.001	159.	7.27	0.104
T-307	8.35	1.20	4.42	0.497	2.72	97.0	1.008	298.	2.72	0.046

表 5 100kg/cm²·G, 30°Cでの実験結果

実験番号	気相の平衡組成 (mole%)		気相の密度 (g/cm ³)	液相の平衡組成 (mole%)		液相の密度 (g/cm ³)	気液比 (k=y/x)			
	Y C ₂ H ₄	Y t-BuOH		Y H ₂ O	X C ₂ H ₄		X t-BuOH	X H ₂ O	k C ₂ H ₄	k t-BuOH
T-101	1.38	3.44	5.18	0.789	4.54	95.1	0.955	37.3	7.58	0.544
T-102	2.67	3.64	3.69	0.719	3.79	95.8	1.003	62.0	9.60	0.386
T-103	3.64	3.50	2.86	0.680	3.73	95.8	0.976	84.6	9.38	0.299
T-104	4.46	3.33	2.21	0.624						
T-105	5.88	2.69	1.43	0.571	3.70	95.9	1.016	163	7.28	0.149
T-106	6.66	2.10	1.24	0.542	3.22	96.4	1.000	159	6.52	0.128
T-107	6.73	2.33	9.44							
T-108	8.18	1.40	4.16	0.435	3.19	96.5	1.000	234	4.39	0.043

表6 60 kg/cm²・G, 30°Cでの実験結果

実験番号	気相の平衡組成 (mole%)			気相の密度 (g/cm ³)	液相の平衡組成 (mole%)			液相の密度 (g/cm ³)	気液比 (k=y/x)		
	Y C ₂ H ₄	Y t-BuOH	Y H ₂ O		X C ₂ H ₄	X t-BuOH	X H ₂ O		k C ₂ H ₄	k t-BuOH	k H ₂ O
T-61	13.1	33.1	53.8	0.796	0.30	4.95	94.8	0.995	43.7	6.68	0.568
T-62	29.2	35.6	35.2	0.712	0.07	3.94	96.0	1.009	41.7	9.03	0.367
T-63	32.8	35.3	31.9	0.701	0.29	3.88	95.8	1.001	11.3	9.09	0.333

表7 300 kg/cm²・G, 75°Cでの実験結果

実験番号	気相の平衡組成 (mole%)			気相の密度 (g/cm ³)	液相の平衡組成 (mole%)			液相の密度 (g/cm ³)	気液比 (k=y/x)		
	Y C ₂ H ₄	Y t-BuOH	Y H ₂ O		X C ₂ H ₄	X t-BuOH	X H ₂ O		k C ₂ H ₄	k t-BuOH	k H ₂ O
T-351	16.2	34.3	49.5	0.775	0.43	3.25	96.3	0.999	37.8	10.6	0.513
T-352	59.9	25.1	15.0	0.580	0.55	1.89	97.6		10.9	13.3	0.154
T-353	74.5	16.1	9.38	0.509							
T-354	81.6	12.7	5.72	0.478							

表 8 100 kg/cm²·G, 75°Cでの実験結果

実験番号	気相の平衡組成 (mole%)			気相の密度 (g/cm ³)	液相の平衡組成 (mole%)			液相の密度 (g/cm ³)	気液比 (k=y/x)		
	Y C ₂ H ₄	Y t-BuOH	Y H ₂ O		X C ₂ H ₄	X t-BuOH	X H ₂ O		k C ₂ H ₄	k t-BuOH	k H ₂ O
T-151	17.4	35.6	47.0	0.744	0.35	2.92	96.7	0.999	49.8	12.2	0.486
T-152	32.1	37.1	30.8	0.669	0.34	1.94	97.7	1.010	164	15.2	0.153
T-153	55.7	29.4	14.9	0.556	0.27	1.80	97.9	1.012	313	6.21	0.045
T-154	84.5	11.2	4.36	0.381	0.41	1.94	97.7	1.012	211	5.04	0.038
T-155	86.5	9.77	3.75	0.365							
T-156	89.8	6.92	3.26	0.324							
T-157	90.0	6.74	3.25	0.260							

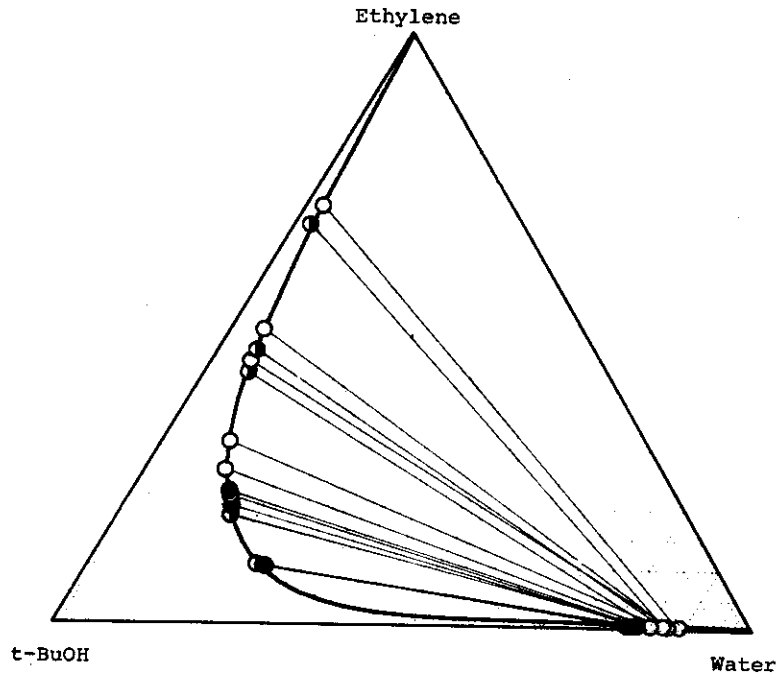


Fig.5. Phase diagram of Ethylene-t-Butyl alcohol-Water system at 30°C and at various pressures; (○), 300 kg/cm².G; (◐), 100 kg/cm².G; (●), 60 kg/cm².G.

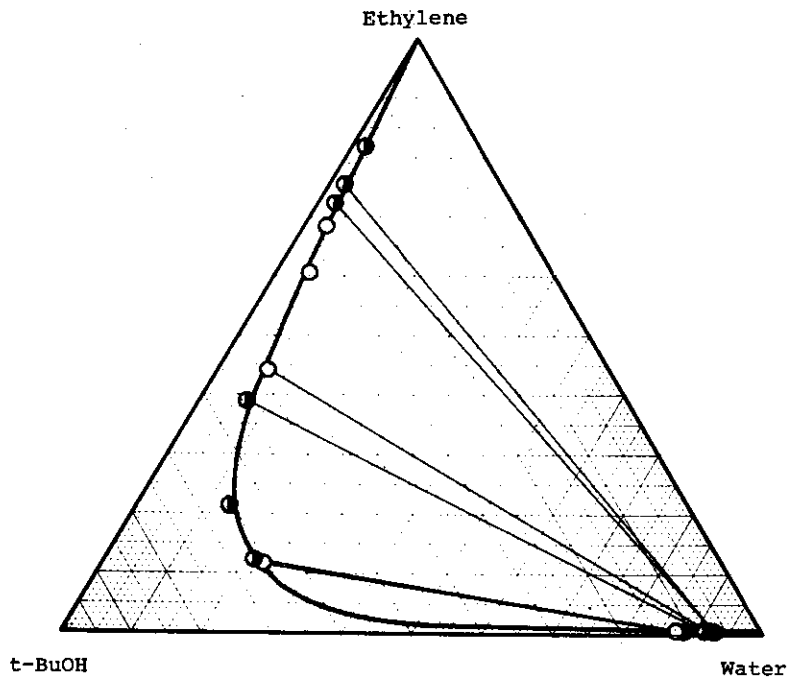


Fig.6. Phase diagram of Ethylene-t-Butyl alcohol-Water system at 75°C and at various pressures; (○), 300 kg/cm².G; (◐), 100 kg/cm².G.

4 平衡時における気相密度の推算

高圧下における多成分系の密度の推算は、一般に極めて困難である。気体の多成分系の場合には、気体の一般状態式あるいはz線図とKayの式¹⁾あるいはJoffeの式²⁾との組合せにより推算することができるが、液体混合物や、エチレン-第3ブタノール-水三成分系の気相のような高密度気体混合物の密度に対しては、適当な推算方法が無い。

本章においては、いくつかの極めて単純な推算方法により推算を行ない、実測値と推算値の比較検討を行なうとともに、各実験条件下における密度の実測データを、幅広く表現できる実験式を得ようと試みたものである。

4.1 各成分単独の密度

高圧下におけるエチレンの密度は、Benzlerらの圧力-エンタルピー線図³⁾より求め、表9に示した。

高圧下における第3ブタノールの密度の文献値は無いので、Watson⁴⁾の提案になる膨脹因数 ω を用いた推算法を用いて、圧力100~400 kg/cm²・G、温度30~80℃の条件下における密度を求め、その結果を表10に記した。

高圧下における水の密度については多くの文献値があるが、圧力1~400 atm、温度30~80℃の条件範囲内における水の密度は、最高1.01 g/cm³(400 atm, 30℃)、最低0.966(1 atm, 80℃)であることから、推算に用いる水の密度は1.000 g/cm³とした。

4.2 密度の推算式

エチレン-第3ブタノール-水三成分系の、平衡時における気相の密度の推算式として、極めてラフな仮定をおいた下記の三つの推算式を用いる。

すなわち、各成分の分子容が混合前後においても変化が無いと仮定した場合

$$1/\rho = X_1/\rho_1 + X_2/\rho_2 + X_3/\rho_3 \quad (1)$$

モル分率に対して密度の加成性が成り立つと仮定した場合

$$\rho = \rho_1 \cdot x_1 + \rho_2 \cdot x_2 + \rho_3 \cdot x_3 \quad (2)$$

重量分率に対して密度の加成性が成り立つと仮定した場合

$$\rho = \rho_1 \cdot X_1 + \rho_2 \cdot X_2 + \rho_3 \cdot X_3 \quad (3)$$

(1), (2), (3)式において、 ρ は気相の密度を、 ρ_1, ρ_2, ρ_3 はそれぞれエチレン、第3ブタノール、水の単独状態における密度を、 x_1, x_2, x_3 および X_1, X_2, X_3 は、気相におけるエチレン、第3ブタノール、水のモル分率および重量分率を示したものである。

4.3 密度の推算結果

圧力と温度がそれぞれ100 kg/cm²・G-30℃、100 kg/cm²・G-75℃、300 kg/cm²・G-30℃、300 kg/cm²・G-75℃の各条件下における密度の推算結果を、それぞれ図7~10に示した。なお、比較のため、槽型測定装置による測定データを図7~10にあわ

表9 高圧下におけるエチレンの密度

圧 力 ($\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$)	エチレンの密度 (g/cm^3)				
	30℃	45℃	60℃	75℃	80℃
100	0.310			0.154	
200	0.403			0.308	
300	0.426	0.411	0.400	0.370	0.357
400	0.451				

表10 高圧下における第3ブタノールの密度

圧 力 ($\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$)	第3ブタノールの密度 (g/cm^3)				
	30℃	45℃	60℃	75℃	80℃
100	0.785			0.740	
200	0.793			0.753	
300	0.799	0.787	0.773	0.763	0.758
400	0.804				

せて示した。

この結果、分子容の変化が無いと仮定した場合の推算値は、当然のことながら、どの条件下においても実測値との良い一致は示さなかった。しかし、モル分率および重量分率に対して密度の加成性が成り立つと仮定した場合の結果は、理論的裏付けが無いのにもかかわらず、実測値と比較的良好一致した。

4.4 気相の密度を与える実験式

密度の推算結果から明らかなように、密度に加成性が成り立つと仮定しても、その結果は実測値とそれほど大きく異ならなかった。とくに、重量分率に対して加成性が成り立つと仮定して推算した結果は、圧力と温度の条件が広範囲にわたっても、実測値と比較的良好一致すること、および、気相の組成と密度との関係が、実測値の場合と比較して、その傾向が良く一致していることから、重量分率を用いて密度を表現するのが最適であると判断した。

このようにことから、推算式(3)に補正項を加えた式(4)を得た。

$$\rho_{\text{exp}} = \rho - \alpha \cdot (\rho - \rho_1) \cdot X_1 \quad (4)$$

ここで $\rho = \rho_1 \cdot X_1 + \rho_2 \cdot X_2 + \rho_3 \cdot X_3$ であり、 α は定数である。

$\alpha = 0.28$ において(4)式より得られた各条件下での密度と実測値とを比較したのが図11である。

この図から明らかなように、圧力と温度が $100 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G} - 30^\circ\text{C}$ 、 $300 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G} - 30^\circ\text{C}$ 、 $300 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G} - 75^\circ\text{C}$ の3条件下において、 $\alpha = 0.28$ において(4)式は、実測値の大部分を満足させるものであった。しかし、 $100 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G} - 75^\circ\text{C}$ の条件下においては、実測値を十分に表現できる式ではなかった。

緒言の章で述べたように、エチレン-第3ブタノール-水三成分系の気液平衡および密度の実測データは、この三成分系の重合反応を解析するうえで、極めて重要なものである。

幸いなことに、重合反応の条件は、温度が 30°C 一定で圧力が $100 \sim 400 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ であるか、圧力が $300 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ で一定で温度が $30 \sim 80^\circ\text{C}$ であるかのどちらかである。

したがって、

$$\rho_{\text{exp}} = \rho - 0.28 (\rho - \rho_1) X_1 \quad (5)$$

$\alpha = 0.28$ において(5)式は、初期の目的に合致した式といえる。

なお、(5)式が圧力 $100 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、温度 75°C での実測値を十分に表現できないのは、エチレンの密度の急激な変化に起因しているものと考えられる。

したがって、エチレンの密度の急激な変化が無い領域においては、(5)式の適用範囲を更に拡大できるものと仮定し、反応解析の用に供するため、圧力が $100 \sim 400 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ (温度 30°C 一定) および温度が $30 \sim 80^\circ\text{C}$ (圧力 $300 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 一定) のときの気相(軽液相)の密度を(5)式から求め、図12、図13に示した。

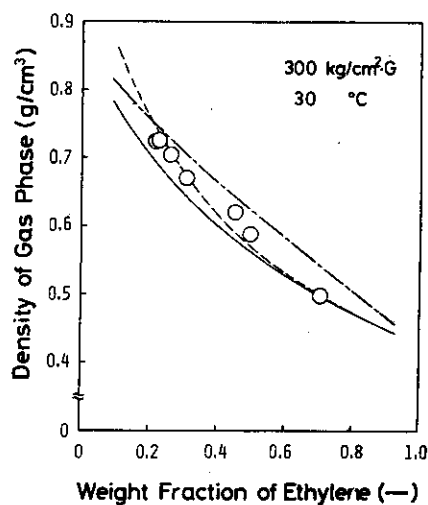
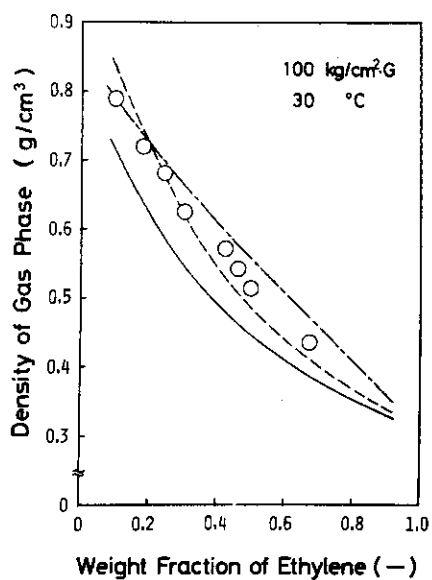


Fig.7. Relation between density of gas phase and weight fraction of ethylene in gas phase; (O), observed value; solid line, calculated from eq.(1); broken line, calculated from eq.(2); one dot broken line, calculated from eq.(3).

Fig.9. Relation between density of gas phase and weight fraction of ethylene in gas phase; symbol and lines are the same as shown in Fig.7.

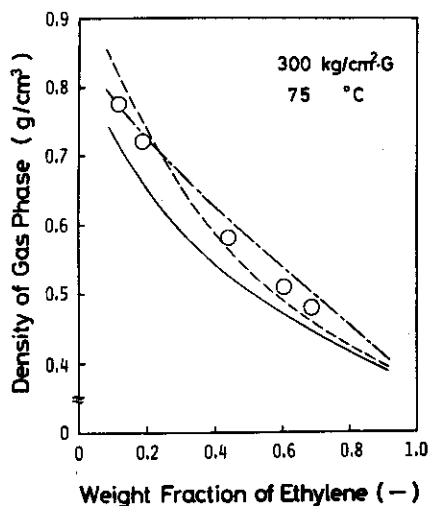
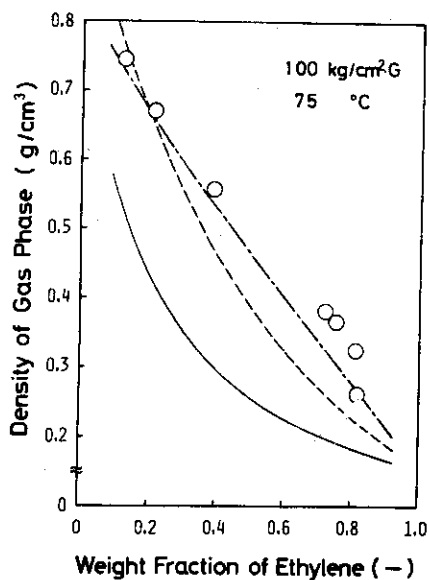


Fig.8. Relation between density of gas phase and weight fraction of ethylene in gas phase; symbol and lines are the same as shown in Fig.7.

Fig.10. Relation between density of gas phase and weight fraction of ethylene in gas phase; symbol and lines are the same as shown in Fig.7.

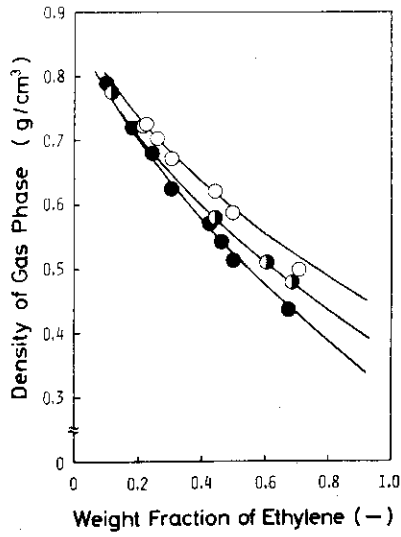


Fig.11. Relation between density of gas phase and weight fraction of ethylene in gas phase; (○), observed at 300 kg/cm²G - 30 °C; (●), observed at 300 kg/cm²G - 75 °C; (●), observed at 100 kg/cm²G - 30 °C; solid line, calculated from eq.(5) at each condition.

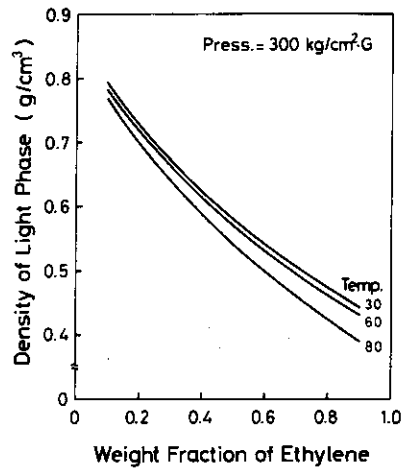


Fig.13. Relation between density of light phase and weight fraction of ethylene in light phase calculated from eq.(5) at 300 kg/cm²G and at various temperatures.

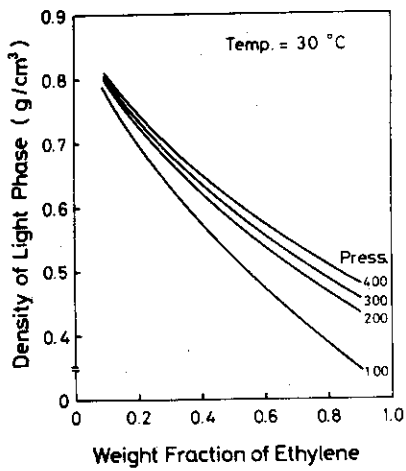


Fig.12. Relation between density of light phase and weight fraction of ethylene in light phase calculated from eq.(5) at 30 °C and at various pressures.

5 考 察

エチレン-有機液体-水 3 成分系の気液平衡に関するものとして、Joseph⁵⁾らの研究がある。Josephらは、圧力 4 15 psia、温度 15°Cにおけるエチレン-第3ブタノール-水 3 成分系の気液平衡関係として、図 14 に示すごとく、 L_1-V 、 L_1-L_2-V 、 L_2-V 、 L_1-L_2 の 4 種類から成る不均一領域とそれ以外の均一領域があることを示した。また、エチレン-有機液体-水 3 成分系の気液平衡関係を 3 種類に分類できることを明らかにし、エチレン-第3ブタノール-水系は図 15 に示した Type 2 に属するものとした。

Josephらによる実験は測定圧力が 70 kg/cm^2 以下であるため、本実験結果と図 14 に示した Josephらの実験結果を比較することはできないが、図 15 から明らかのように、 P_3 の圧力下では不均一領域と均一領域の 2 領域に区分されることが示されており、本実験結果とその傾向を一にする。

高圧下におけるエチレン-水 2 成分系の気液平衡に関しては Anthonyら⁶⁾による研究があり、エチレンの水への溶解度として圧力範囲 1000~5000 psia、温度範囲 100~160°F では $3 \sim 4 \times 10^{-3}$ (モル分率) を得ており、槽型測定装置による本実験結果から外そうして得られる値とよく一致する。また、水のエチレンへの溶解度に関しても、本実験結果は Anthonyらにより得られた値と矛盾しない。

本実験では管型装置と槽型装置の 2 種類の装置を用いた。両装置による測定結果を対比してみると、エチレン-第3ブタノール-水 3 成分系の相互溶解度曲線は比較的良く一致したが、タイラインの傾向と気相および液相の密度に関してはあまり良い一致はみられず、槽型装置で得られた密度に対し、管型装置で得られた気相の密度は高めで、液相の密度は逆に低めであった。

これらの装置による測定結果の不一致は、サンプリング後の各成分の測定方法に関しては両者とも同一の方法であることから、管型装置を用いた実験方法では、気液の平衡が十分でなかったことに起因していると思われる。

高圧下における多成分系の気液平衡の測定は一般に極めて煩雑で難しい。しかし、管型装置による測定は、気液の平衡が達成しにくいという欠点があるものの、液相循環あるいは強制攪拌を併用すれば、装置および測定方法が極めて単純かつ簡便であり、また気液平衡関係と同時に密度も知ることができることから、高圧下における多成分系の気液平衡関係の簡易測定を目的とする場合には極めて便利な方法であると考えられる。

6 結 言 ・ 謝 辞

本報告は、日本原子力研究所・高崎研究所第二開発室で行なっていたエチレン放射線重合開発研究の一環として、昭和 43 年から 46 年の間に行なった高圧下におけるエチレン-第3ブ

5 考 察

エチレン-有機液体-水 3 成分系の気液平衡に関するものとして、Joseph⁵⁾らの研究がある。Josephらは、圧力 4 15 psia、温度 15°Cにおけるエチレン-第3ブタノール-水 3 成分系の気液平衡関係として、図 14 に示すごとく、 L_1-V 、 L_1-L_2-V 、 L_2-V 、 L_1-L_2 の 4 種類から成る不均一領域とそれ以外の均一領域があることを示した。また、エチレン-有機液体-水 3 成分系の気液平衡関係を 3 種類に分類できることを明らかにし、エチレン-第3ブタノール-水系は図 15 に示した Type 2 に属するものとした。

Josephらによる実験は測定圧力が 70 kg/cm^2 以下であるため、本実験結果と図 14 に示した Josephらの実験結果を比較することはできないが、図 15 から明らかなように、 P_3 の圧力下では不均一領域と均一領域の 2 領域に区分されることが示されており、本実験結果とその傾向を一にする。

高圧下におけるエチレン-水 2 成分系の気液平衡に関しては Anthony ら⁶⁾による研究があり、エチレンの水への溶解度として圧力範囲 1000~5000 psia、温度範囲 100~160°F では $3 \sim 4 \times 10^{-3}$ (モル分率) を得ており、槽型測定装置による本実験結果から外そうして得られる値とよく一致する。また、水のエチレンへの溶解度に関しても、本実験結果は Anthonyらにより得られた値と矛盾しない。

本実験では管型装置と槽型装置の 2 種類の装置を用いた。両装置による測定結果を対比してみると、エチレン-第3ブタノール-水 3 成分系の相互溶解度曲線は比較的良く一致したが、タイラインの傾向と気相および液相の密度に関してはあまり良い一致はみられず、槽型装置で得られた密度に対し、管型装置で得られた気相の密度は高めで、液相の密度は逆に低めであった。

これらの装置による測定結果の不一致は、サンプリング後の各成分の測定方法に関しては両者とも同一の方法であることから、管型装置を用いた実験方法では、気液の平衡が十分でなかったことに起因していると思われる。

高圧下における多成分系の気液平衡の測定は一般に極めて煩雑で難しい。しかし、管型装置による測定は、気液の平衡が達成しにくいという欠点があるものの、液相循環あるいは強制攪拌を併用すれば、装置および測定方法が極めて単純かつ簡便であり、また気液平衡関係と同時に密度も知ることができることから、高圧下における多成分系の気液平衡関係の簡易測定を目的とする場合には極めて便利な方法であると考えられる。

6 結 言 ・ 謝 辞

本報告は、日本原子力研究所・高崎研究所第二開発室で行なっていたエチレン放射線重合開発研究の一環として、昭和 43 年から 46 年の間に行なった高圧下におけるエチレン-第3ブ

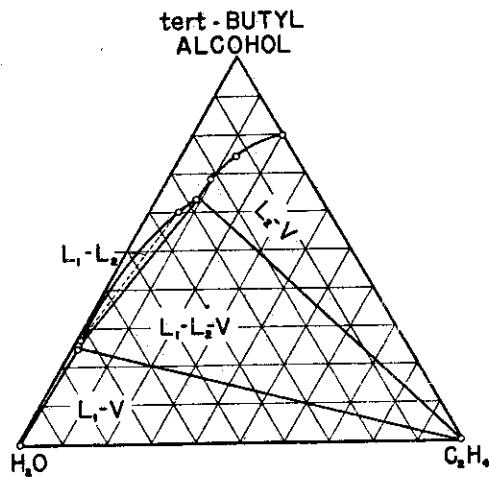


Fig.14. Phase equilibrium diagram observed by Joseph et. al. at 515 p.s.i.a. and 15.0 °C: where L_1 , water-rich or more dense liquid phase; L_2 , t-butyl alcohol-rich or less dense liquid phase; V, vapor (or gas) phase, essentially pure ethylene.

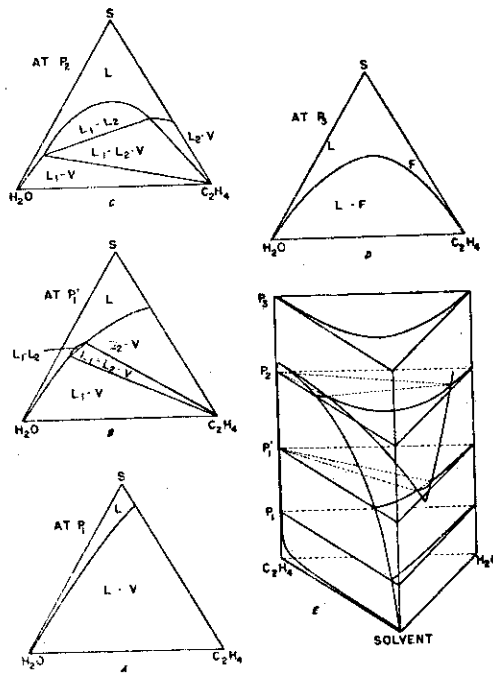


Fig.15. Type 2 phase behavior in ethylene-water-solvent system (Pattern 2) proposed by Joseph et. al..

タノール-水3成分系の気液平衡に関する実験結果をまとめたものである。

頼実⁽⁷⁾の提案になるYYMK法を用いて、3成分系の気液平衡関係の推算を試みているが、現在のところまだ十分な結果が得られていないので、本報告では実験結果と密度の推算のみにとどめた。

本報告の作成にあたり、有益な御討論を戴いた第二開発室長代理・町末男博士に感謝します。

引用文献

- (1) Kay W.B.; Ind.Eng.Chem., 28, 1014 (1936)
- (2) Joffe J.; *ibid*, 39, 837 (1947)
- (3) H. Benzler and A.v. Koch; Chemie Ing. Techn., 27, 71 (1955)
- (4) Watson, K.M.; Ind. Eng. Chem., 35, 398 (1943)
- (5) Joseph C. Elgin and Jacques J. Weinstock; J. Chem. & Eng. Data, 4, No. 1, 3 (1959)
- (6) R.G. Anthony and J.J. Mcketta; *ibid*, 12, 17 (1967)
- (7) 頼実正弘, 吉村尚真; ケミカルエンジニアリング, 14, 485 (1969)