

JAERI-M

7492

テトラフルオールエチレン-プロピレン
2成分系のPVT

1978年1月

渡辺博正・岡本次郎

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、お申しこしてください。

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.

テトラフルオルエチレン-プロピレン
2成分系のPVT

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場
渡辺博正・岡本次郎

(1977年12月23日受理)

重合反応装置の設計に必要なデータを得るため、テトラフルオルエチレン-プロピレン混合物の圧力と温度との関係を定容下で測定し、種々の組成および密度下における混合物のPVT関係を明らかにした。また、この測定結果から、種々の組成における混合物の臨界定数を求め、混合物の臨界温度に関しては加成性が成立しないことを明らかにした。

得られた混合物の臨界定数とPVTの測定結果から計算された圧縮係数はZ線図と良い一致を示し、得られた臨界定数の妥当性が確認されたのみならず、この臨界定数を用いることにより、種々の組成における混合物の物性を精度よく推算することが可能であることを明らかにした。その一例として、テトラフルオルエチレン-プロピレン混合物の飽和状態下における液体密度を推算した。

P-V-T Property of A
Tetrafluoroethylene and Propylene Mixture

Hiromasa WATANABE and Jiro OKAMOTO

Pilot Scale Research Station,
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment,
JAERI

(Received December 23, 1977)

The relation between pressure and temperature of a tetrafluoroethylene and propylene mixture was measured at constant volume to obtain chemical engineering data for design of the polymerization apparatus. From this measurement, P-V-T property of the mixtures of various compositions at different densities was determined.

Critical points for the mixture compositions were determined from the pressure-temperature curves.

The critical temperature vs. propylene concentration of the mixture is not proportional.

The compressibility factors calculated with the critical points are in good agreement with the z-chart proposed by Weber. The critical points are thus reasonable, so thereby physical properties of the mixtures can be estimated. Saturated liquid densities of the mixtures of various compositions could thus be estimated.

Keywords: Tetrafluoroethylene, Propylene, P-V-T Property, Z-Chart, Liquid Density, Critical Temperature, Pressure Coefficient, Mixture

目 次

| | |
|-----------------------|---|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. 実験方法 | 1 |
| 2.1 測定装置 | 1 |
| 2.2 測定方法 | 2 |
| 3. 実験結果と考察 | 2 |
| 3.1 PVT関係の測定結果 | 2 |
| 3.2 混合試料の臨界定数 | 3 |
| 3.2.1 臨界定数の推定 | 3 |
| 3.2.2 臨界定数の妥当性 | 4 |
| 3.3 混合物の液体密度の推算 | 4 |
| 参 考 文 献 | 5 |

CONTENTS

1. INTRODUCTION
2. EXPERIMENTAL
 - 2.1 Apparatus
 - 2.2 Procedure
3. RESULTS AND DISCUSSION
 - 3.1 PVT properties
 - 3.2 Critical constants of mixture
 - 3.2.1 Determination of critical constants
 - 3.2.2 Discussion
 - 3.3 Estimation of liquid density of mixture
4. REFERENCES

1. はじめに

重合反応においては使用するモノマーの化学的性質（反応性等）は重要な因子であるが、一方、密度、粘度、PVT関係、気液平衡などの物理的性質を明らかにすることも、重合反応の速度論的解析やプロセス設計上、あるいはモノマーの取扱いや安全上極めて重要なことである。

当開発室ではテトラフルオリエチレンとプロピレンの放射線共重合反応のプロセス的な研究を行なうため、新たに中規模の連続重合反応装置を製作することになった。この装置の設計・製作にあたり、テトラフルオリエチレンとプロピレンの2成分系の正確な物理定数を知る必要が生じた。

テトラフルオリエチレンあるいはプロピレン単独の物性定数に関しては実測値が多いが、この2成分系の物性に関する知見は乏しく、また推算するにしてもその精度が低く信頼性に乏しい。

本報告は、テトラフルオリエチレンとプロピレンの2成分系の基本的な物理定数であるPVT関係を実験的に求め、装置設計の基礎データを取得するとともに、さらに他の物性定数の精度良い推算を行なうために行われたものである。

2. 実験方法

2.1 測定装置

測定に用いた装置は、図1に示すように、**Ⓐ**測定用セル、**Ⓑ**小型オートクレーブ、**Ⓒ**ウオーターバスおよび**Ⓓ**攪拌装置で構成されている。

測定用セルは内容積124.5 mlのステンレス製耐圧容器で、図2に示すように、**①**本体に**②**熱電対（TR-1）、**③**圧力計（PR-1）、**④**バルブ（V-1）およびラプチャーディスクが付属している。

小型オートクレーブは内容積33.4 mlのステンレス製耐圧容器で、測定用セル内のモノマーの密度を変えるために用いられる。

測定セル内の温度は、図2に示したように、内部に直接そう入したシース径1.6 mmのCA熱電対で、また圧力は上部ノズルに取付けたストレインゲージ型圧力計でそれぞれ測定し記録した。正確な温度および圧力はあらかじめ標準計器で較正した検量線から求めた。

測定セル等の内容積は窒素ガスを用いて実測したもので、測定セルと小型オートクレーブ間の配管の内容積は1.2 mlである。

測定試料の局部的液化を防止し正確な測定が行なえるように、試料と接する全ての機器は全て温浴中に浸るようにした。

1. はじめに

重合反応においては使用するモノマーの化学的性質（反応性等）は重要な因子であるが、一方、密度、粘度、PVT関係、気液平衡などの物理的性質を明らかにすることも、重合反応の速度論的解析やプロセス設計上、あるいはモノマーの取扱いや安全上極めて重要なことである。

当開発室ではテトラフルオリエチレンとプロピレンの放射線共重合反応のプロセス的な研究を行なうため、新たに中規模の連続重合反応装置を製作することになった。この装置の設計・製作にあたり、テトラフルオリエチレンとプロピレンの2成分系の正確な物理定数を知る必要が生じた。

テトラフルオリエチレンあるいはプロピレン単独の物性定数に関しては実測値が多いが、この2成分系の物性に関する知見は乏しく、また推算するにしてもその精度が低く信頼性に乏しい。

本報告は、テトラフルオリエチレンとプロピレンの2成分系の基本的な物理定数であるPVT関係を実験的に求め、装置設計の基礎データを取得するとともに、さらに他の物性定数の精度良い推算を行なうために行われたものである。

2. 実験方法

2.1 測定装置

測定に用いた装置は、図1に示すように、**①**測定用セル、**②**小型オートクレーブ、**③**ウォーターバスおよび**④**攪拌装置で構成されている。

測定用セルは内容積124.5 mlのステンレス製耐圧容器で、図2に示すように、**①**本体に**②**熱電対（TR-1）、**③**圧力計（PR-1）、**④**バルブ（V-1）およびラプチャーディスクが付属している。

小型オートクレーブは内容積33.4 mlのステンレス製耐圧容器で、測定用セル内のモノマーの密度を変えるために用いられる。

測定セル内の温度は、図2に示したように、内部に直接そう入したシース径1.6 mmのCA熱電対で、また圧力は上部ノズルに取付けたストレインゲージ型圧力計でそれぞれ測定し記録した。正確な温度および圧力はあらかじめ標準計器で校正した検量線から求めた。

測定セル等の内容積は窒素ガスを用いて実測したもので、測定セルと小型オートクレーブ間の配管の内容積は1.2 mlである。

測定試料の局部的液化を防止し正確な測定が行なえるように、試料と接する全ての機器は全て温浴中に侵るようにした。

2.2 測定方法

測定セルを耐圧ラインに接続し内部を十分に真空脱気したのち、テトラフルオルエチレン（旭硝子K・K製、重合禁止剤除去済）とプロピレン（純度99.7%，研究用市販品）を所定の組成および充填量となるように、液体窒素による冷却トラップ法で測定セル内に採取した。

秤量により試料の充填量を確認したのち、測定セルをウォーターバス中に浸漬、固定し、あらかじめ真空脱気した小型オートクレーブを配管で接続した。

水温と測定セル内の試料の温度とが同一となったのち、約 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱を開始し、測定セル内の試料温度と圧力および水温をそれぞれ測定し記録した。

所定の温度まで到達して測定が終了したのち、バルブ（V-1，V-2）を用いて測定セル内の試料の一部を小型オートクレーブに移し、測定セル内の試料の充填量を変えた。この操作は試料の臨界温度より十分に高い温度下で行なうとともに、圧力の急激な変化による試料の液化や組成の変化をさけるため、バルブ操作には十分注意をはらった。

バルブを閉じ小型オートクレーブを取はずしたのち、小型オートクレーブ内に採取された試料の重量を秤量で求めた。また、採取された試料をガスクロマトグラフで分析し、組成を確認した。ガスクロマトグラフの試料の採取は試料の臨界温度より十分高い温度で行なった。

小型オートクレーブを真空脱気して再び測定セルに接続したのち、同様の手順で試料の充填量が異なる条件下で圧力と温度との関係を測定した。

同一組成における一連の測定が終了したのち、測定セル内の試料の充填量と組成を測定し、抜き出し量から求めた最終充填量と同一であること、および試料の組成に変化が無かったことを確認した。

3. 実験結果と考察

3.1 PVT関係の測定結果

プロピレン濃度が1.0，10.1，25.5および48.2モル%のテトラフルオルエチレンとプロピレンの混合試料について、種々の負荷密度下における温度と圧力との関係を測定し、その結果を図3～6に示した。なお、図中の記号 ρ は測定セル内の試料の充填量と測定セルの内容積との比（ g/ml ）を示したもので、臨界温度以上では試料の密度を表わしている。

図3～6で明らかなように、圧力の温度変化には異なる3種類の挙動が観測された。たとえば図3において、 $\rho = 0.746$ ， 0.606 ， $0.474\text{ g}/\text{ml}$ の場合の圧力の温度変化は臨界温度以下では約 $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ までは1本の飽和蒸気圧曲線で示されるのに対して、 $\rho = 0.953\text{ g}/\text{ml}$ では臨界温度以下であっても飽和蒸気圧以上の圧力を示している。これは試料の充填量が多く容器が液相で満たされているため液相の熱膨張によって生じる圧力である。一方、 $\rho = 0.290\text{ g}/\text{ml}$ では試料の充填量が少く臨界温度以下の温度下でも液相が存在しないので、ある温度以上では飽和蒸気圧より低い圧力を示すことになる。

2.2 測定方法

測定セルを耐圧ラインに接続し内部を十分に真空脱気したのち、テトラフルオルエチレン（旭硝子K・K製，重合禁止剤除去済）とプロピレン（純度99.7%，研究用市販品）を所定の組成および充填量となるように，液体窒素による冷却トラップ法で測定セル内に採取した。

秤量により試料の充填量を確認したのち，測定セルをウォーターバス中に浸漬，固定し，あらかじめ真空脱気した小型オートクレーブを配管で接続した。

水温と測定セル内の試料の温度とが同一となったのち，約1℃/minの昇温速度で加熱を開始し，測定セル内の試料温度と圧力および水温をそれぞれ測定し記録した。

所定の温度まで到達して測定が終了したのち，バルブ（V-1，V-2）を用いて測定セル内の試料の一部を小型オートクレーブに移し，測定セル内の試料の充填量を変えた。この操作は試料の臨界温度より十分に高い温度下で行なうとともに，圧力の急激な変化による試料の液化や組成の変化をさけるため，バルブ操作には十分注意をはらった。

バルブを閉じ小型オートクレーブを取はずしたのち，小型オートクレーブ内に採取された試料の重量を秤量で求めた。また，採取された試料をガスクロマトグラフで分析し，組成を確認した。ガスクロマトグラフの試料の採取は試料の臨界温度より十分高い温度で行なった。

小型オートクレーブを真空脱気して再び測定セルに接続したのち，同様の手順で試料の充填量が異なる条件下で圧力と温度との関係を測定した。

同一組成における一連の測定が終了したのち，測定セル内の試料の充填量と組成を測定し，抜き出し量から求めた最終充填量と同一であること，および試料の組成に変化が無かったことを確認した。

3. 実験結果と考察

3.1 PVT関係の測定結果

プロピレン濃度が1.0，10.1，25.5および48.2モル%のテトラフルオルエチレンとプロピレンの混合試料について，種々の負荷密度下における温度と圧力との関係を測定し，その結果を図3～6に示した。なお，図中の記号 ρ は測定セル内の試料の充填量と測定セルの内容積との比（g/ml）を示したもので，臨界温度以上では試料の密度を表わしている。

図3～6で明らかなように，圧力の温度変化には異なる3種類の挙動が観測された。たとえば図3において， $\rho = 0.746, 0.606, 0.474$ g/mlの場合の圧力の温度変化は臨界温度以下では約33℃までは1本の飽和蒸気圧曲線で示されるのに対して， $\rho = 0.953$ g/mlでは臨界温度以下であっても飽和蒸気圧以上の圧力を示している。これは試料の充填量が多く容器が液相で満たされているため液相の熱膨張によって生じる圧力である。一方， $\rho = 0.290$ g/mlでは試料の充填量が少く臨界温度以下の温度下でも液相が存在しないので，ある温度以上では飽和蒸気圧より低い圧力を示すことになる。

本測定法によるデータの信頼性を確認するため、測定セルに3.1.4 gのプロピレンを充填し、同一の測定方法でプロピレンの蒸気圧曲線を求め、その結果を図7に破線で示した。図7の実線は文献値¹⁾を示したものであるが、実測値は文献値と比較的良く一致している。温度の上昇に伴い蒸気圧が文献値より若干低めに観測されたが、これは用いたストレインゲージ型圧力計に若干の温度依存性があったためと考えられる。

3.2 混合試料の臨界定数

気体の諸物性に関しては一般に対状態原理が成り立つことが認められていて、物性定数の推算法の一つとしてこの対状態原理が広く用いられている。²⁾

対状態原理による物性推算法の利点は、純物質に関するのみでなく混合気体にも応用できる点にあるが、この場合には混合気体の仮臨界定数の求め方により推算値の精度が左右されることが多い。

一般には、分子量、臨界圧力、臨界温度に加成性が成り立つとして仮臨界定数を求めるKay³⁾の方法が、簡便さと応用範囲の広い点で最もすぐれていると言われているが、物質系によってはその推算結果に高い精度を期待するのは無理な場合が多い。

事実、テトラフルオールエチレンとプロピレンの2成分系混合気体について、そのPVT関係の推算を試みたが、実測値との良い一致はみられなかった。たとえば、プロピレン濃度が25.5モル%のテトラフルオールエチレンとプロピレンの混合ガスのPVT関係を、臨界定数にKayの式が成り立つものと仮定してVri線²⁾を用いて推算し、その結果を実測値(実線)と比較して図8に示したが、ガス密度が増加するにつれてその差はますます拡大する傾向を示した。この実測値と推算値の差は主として臨界定数に加成性が成り立つと仮定して推算を行なったことによるものと思われる。

3.2.1 臨界定数の推定

臨界温度以下において蒸気と液体が平衡状態にある場合は、液体の組成が同一ならば圧力はその液体温度における飽和蒸気圧で示され、充填量には依存せず温度のみの関数として表わされる。一方、臨界温度以上になると圧力は温度と気体密度に比例して増大するので、圧力の温度変化に気体密度(充填量)の依存性が生じてくる。また、圧力の温度依存性は臨界温度以下ではClapeyron-Clausiusの式で示されるように温度の関数であるのに対し、臨界温度以上では臨界温度近辺を除くと温度にはほとんど関係なく一定となる。

このように、物質の熱力学的挙動が臨界点を境にして変化することを利用して臨界値を求めることが可能である。

すなわち、図3～6において、1本の飽和蒸気圧曲線から分岐した直線の交点(収束点)がその組成におけるテトラフルオールエチレン-プロピレン混合物の臨界点と考えられる。また、低負荷密度における圧力～温度変化の不連続点からも臨界温度を推定することが可能である。

このようにして種々の組成で得られた臨界温度と臨界圧力をプロピレン濃度に対してプロットしたのが図9である。図9に示した実線は臨界定数に加成性が成り立つと仮定した場合の混

合物の臨界温度と臨界圧力を示したものであるが、図から明らかなように、臨界温度に関してはずれが大きく加成性を仮定することに無理があることが明らかとなった。

3.2.2 臨界定数の妥当性

3.2.1で得られたテトラフルオルエチレン-プロピレン混合物の臨界定数の妥当性を検討するため、この臨界定数と実測した圧力、温度、密度の関係から、種々の組成における圧縮係数 z (RT/PV) を対臨界温度 T_r (T/T_c) が 1.0, 1.05, 1.1 の場合について計算した。

図10はこの計算結果をWeberの z 線²⁾ (実線) とともにプロットしたもので、図から明らかなように極めて良い一致を示した。

このことは、図9の破線で示した臨界定数が十分妥当であることを示すだけでなく、テトラフルオルエチレン-プロピレン2成分系混合物の種々の組成下における諸物性を、対応状態原理を用いて十分精度よく推算することが可能であることを示すものである。

3.3 混合物の液体密度の推算

臨界温度を T_c 、臨界密度を ρ_c とし、温度 T における飽和液体の密度を ρ_L とすると、一般的に次式が成り立つことが知られている²⁾。

$$\frac{\rho_L}{\rho_c} = 1 + A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) + B \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/3}$$

すなわち、対臨界密度 ρ_r (ρ_L/ρ_c) は対臨界温度 T_r (T/T_c) の関数として表わされる。この式で A および B は物質によって異なる定数であるが、図11に示したように、テトラフルオルエチレンとプロピレンでは対臨界密度と対臨界温度との関係においてほぼ一致することから、 A および B の定数はほぼ同一と考えられる。

したがって、テトラフルオルエチレンとプロピレンの混合液体の密度についても図11に示した関係が成り立つものと仮定しても大きな誤りは無い。また、テトラフルオルエチレンとプロピレンの臨界点における圧縮係数 z_c はそれぞれ 0.268 と 0.274 でほぼ等しいから、これらの混合物の z_c を 0.27 と仮定する。

ある組成における混合液体の臨界密度は、その組成における臨界値を用いて次式で得られる。

$$\rho_c = P_c M / z_c R T_c$$

またある温度における対臨界密度 ρ_r は図11から得られるので、このときの混合液体の密度 ρ_L は次式から求まる。

$$\rho_L = \rho_r \cdot \rho_c$$

プロピレン濃度が 0, 10, 25, 50, 75, 90, 100 モル% のテトラフルオルエチレン-プロピレン混合物の飽和状態下における液体密度をこの方法で推算し、図12に示した。

なお、この推算の過程で用いた数値は次のとおりである。

(テトラフルオルエチレン)

| | | |
|-------------------|------|-------------------------|
| 臨界圧力 (P_c) | ———— | 39 atm ⁴⁾ |
| 臨界温度 (T_c) | ———— | 33.3°C ⁴⁾ |
| 臨界密度 (ρ_c) | ———— | 0.58 g/ml ⁴⁾ |
| 分子量 (M) | ———— | 100.02 |
| 液体密度 (ρ_L) | ———— | 文献(4) |

(プロピレン)

| | | |
|-------------------|------|--------------------------|
| 臨界圧力 (P_c) | ———— | 45.4 atm ⁵⁾ |
| 臨界温度 (T_c) | ———— | 91.9°C ⁵⁾ |
| 臨界密度 (ρ_c) | ———— | 0.233 g/ml ⁵⁾ |
| 分子量 (M) | ———— | 42.08 |
| 液体密度 (ρ_L) | ———— | 文献(1) |

参 考 文 献

- 1) Lawrence N. Canjar et al., Ind. Eng. Chem., 43, 1186 (1951)
- 2) 佐藤, "物性定数推算法", (1963) 丸善
- 3) Kay, W.B., Ind. Eng. Chem., 28, 1014 (1936)
- 4) 舟渡, "弗素化学" (1968)
- 5) Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 9, 807-810 (1968)

(テトラフルオルエチレン)

| | | |
|-------------------|-------|-------------------------|
| 臨界圧力 (P_c) | ————— | 39 atm ⁴⁾ |
| 臨界温度 (T_c) | ————— | 33.3°C ⁴⁾ |
| 臨界密度 (ρ_c) | ————— | 0.58 g/ml ⁴⁾ |
| 分子量 (M) | ————— | 100.02 |
| 液体密度 (ρ_L) | ————— | 文献(4) |

(プロピレン)

| | | |
|-------------------|-------|--------------------------|
| 臨界圧力 (P_c) | ————— | 45.4 atm ⁵⁾ |
| 臨界温度 (T_c) | ————— | 91.9°C ⁵⁾ |
| 臨界密度 (ρ_c) | ————— | 0.233 g/ml ⁵⁾ |
| 分子量 (M) | ————— | 42.08 |
| 液体密度 (ρ_L) | ————— | 文献(1) |

参 考 文 献

- 1) Lawrence N. Canjar et al., Ind. Eng. Chem., 43, 1186 (1951)
- 2) 佐藤, "物性定数推算法", (1963) 丸善
- 3) Kay, W.B., Ind. Eng. Chem., 28, 1014 (1936)
- 4) 舟渡, "弗素化学" (1968)
- 5) Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 9, 807-810 (1968)

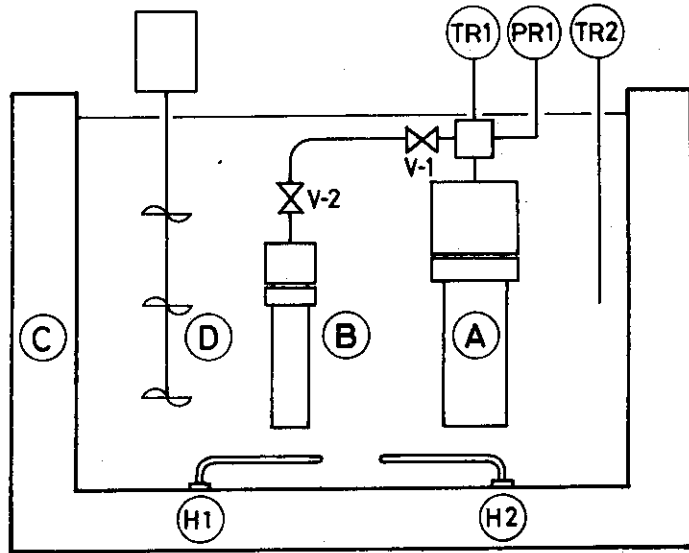


Fig.1 測定装置

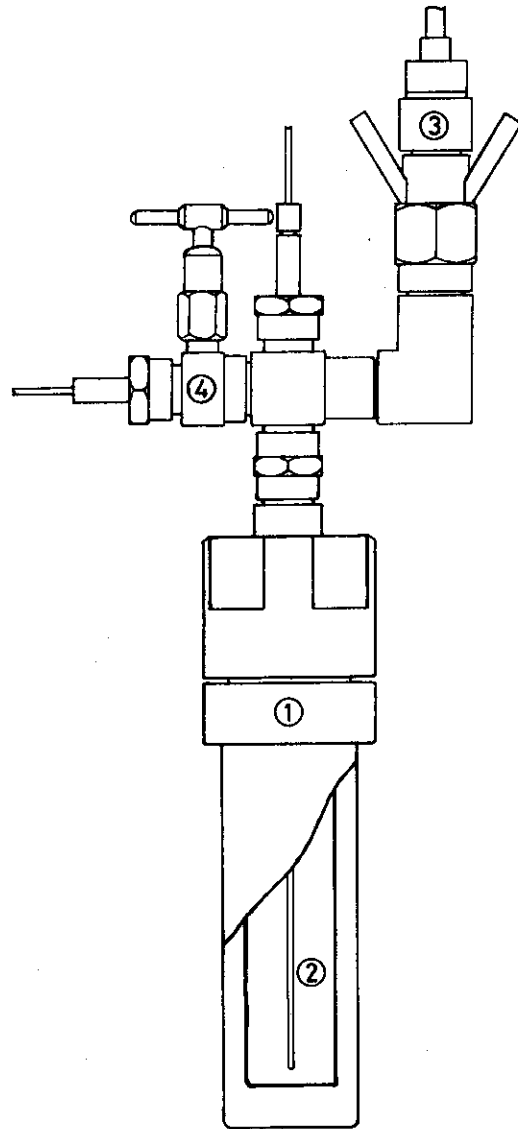


Fig.2 測定用セル

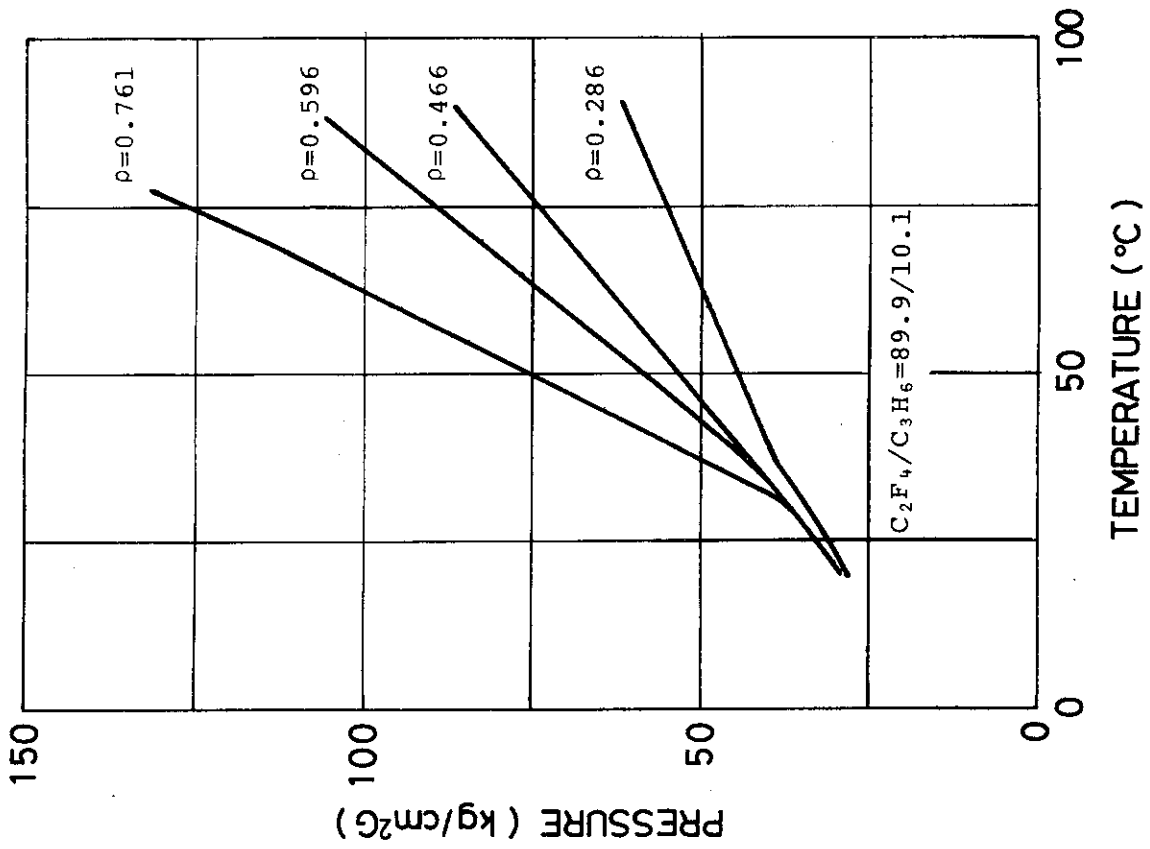


Fig. 4 C₂F₄/C₃H₆=89.9/10.1における圧力の温度変化

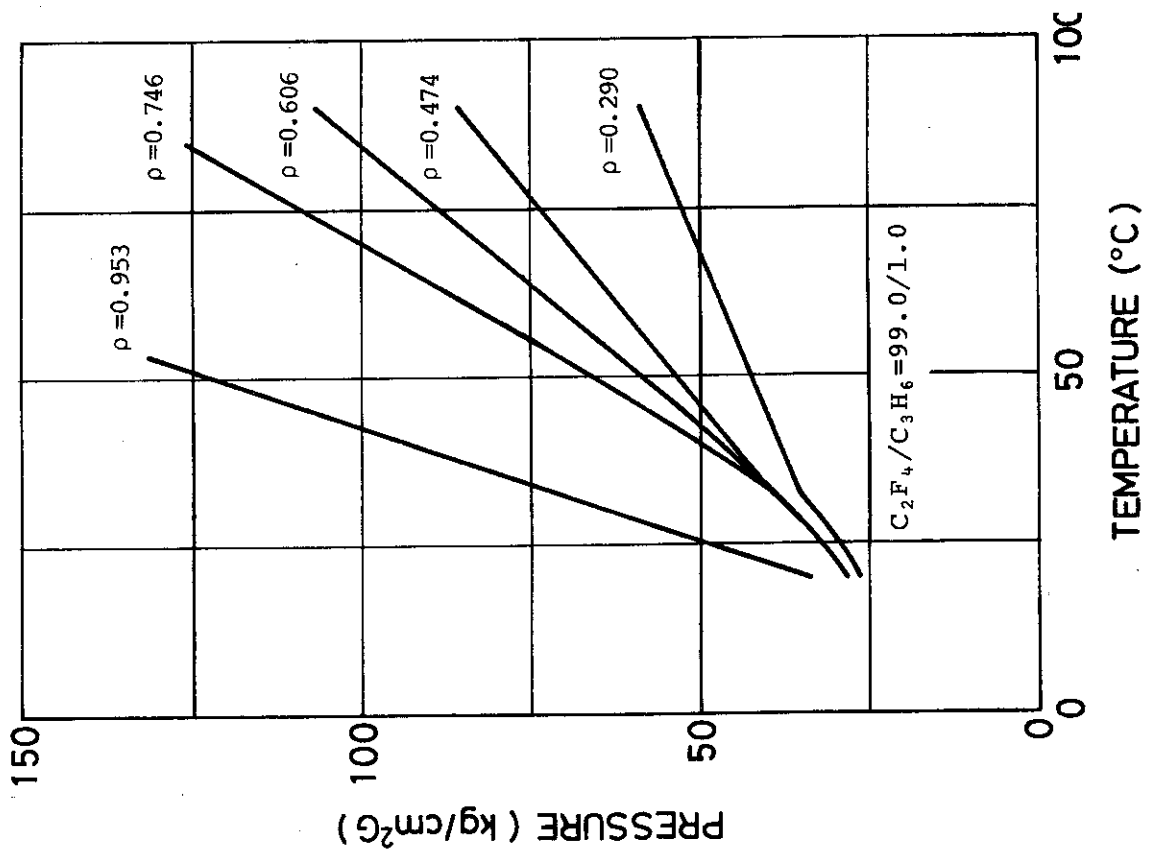


Fig. 3 C₂F₄/C₃H₆=99.0/1.0における圧力の温度変化

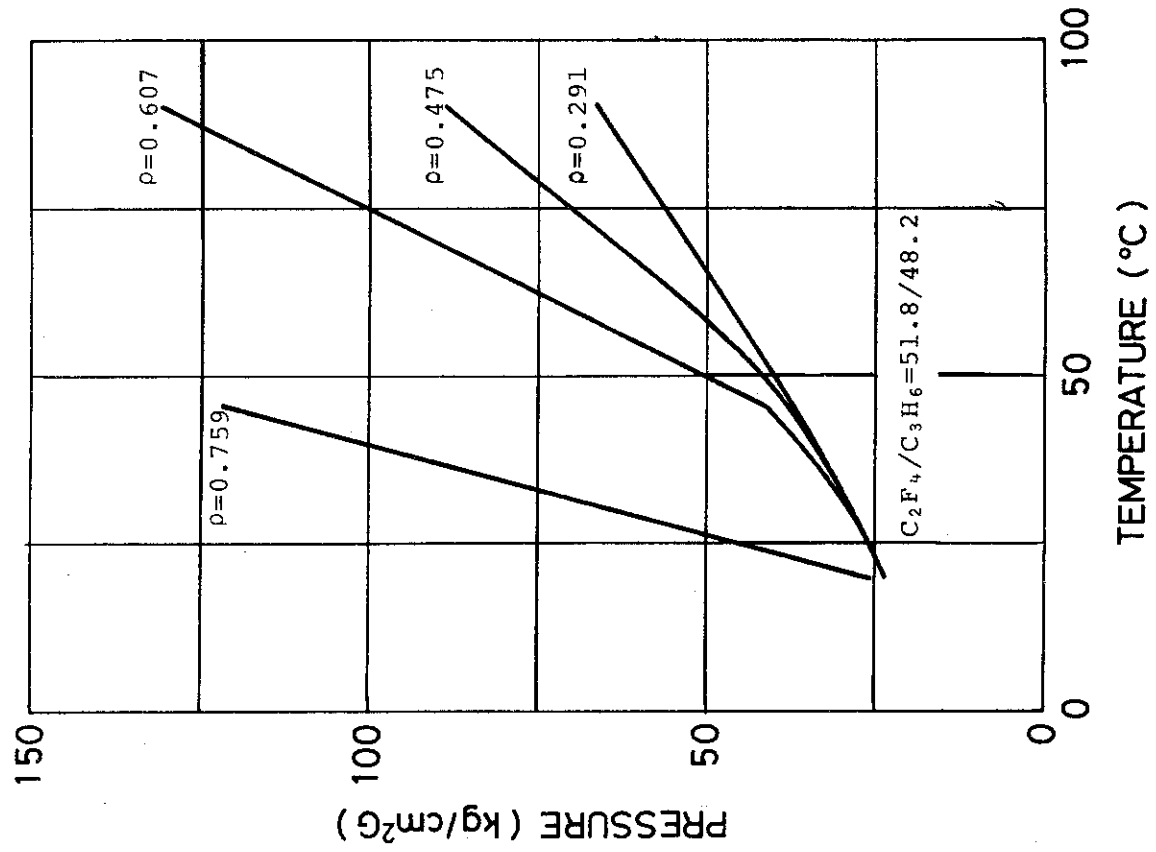


Fig. 6 C₂F₄/C₃H₆ = 51.8/48.2における圧力の温度変化

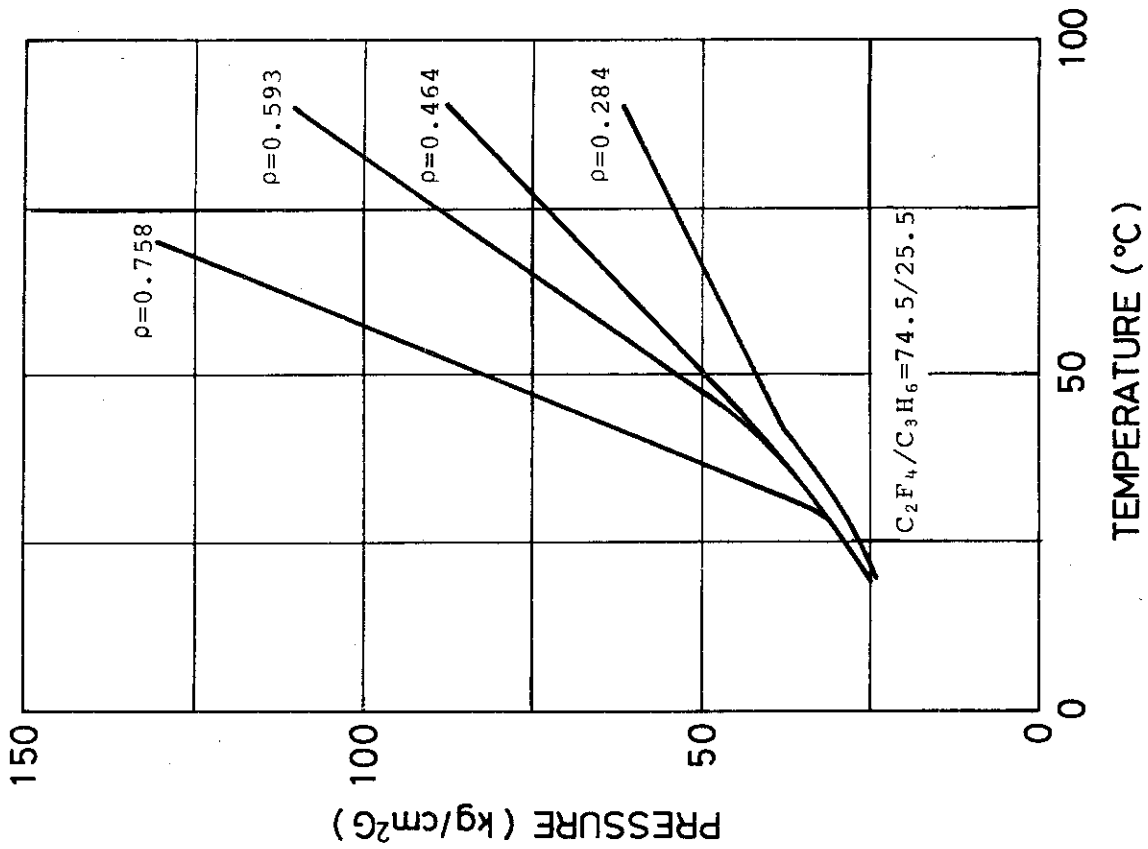


Fig. 5 C₂F₄/C₃H₆ = 74.5/25.5における圧力の温度変化

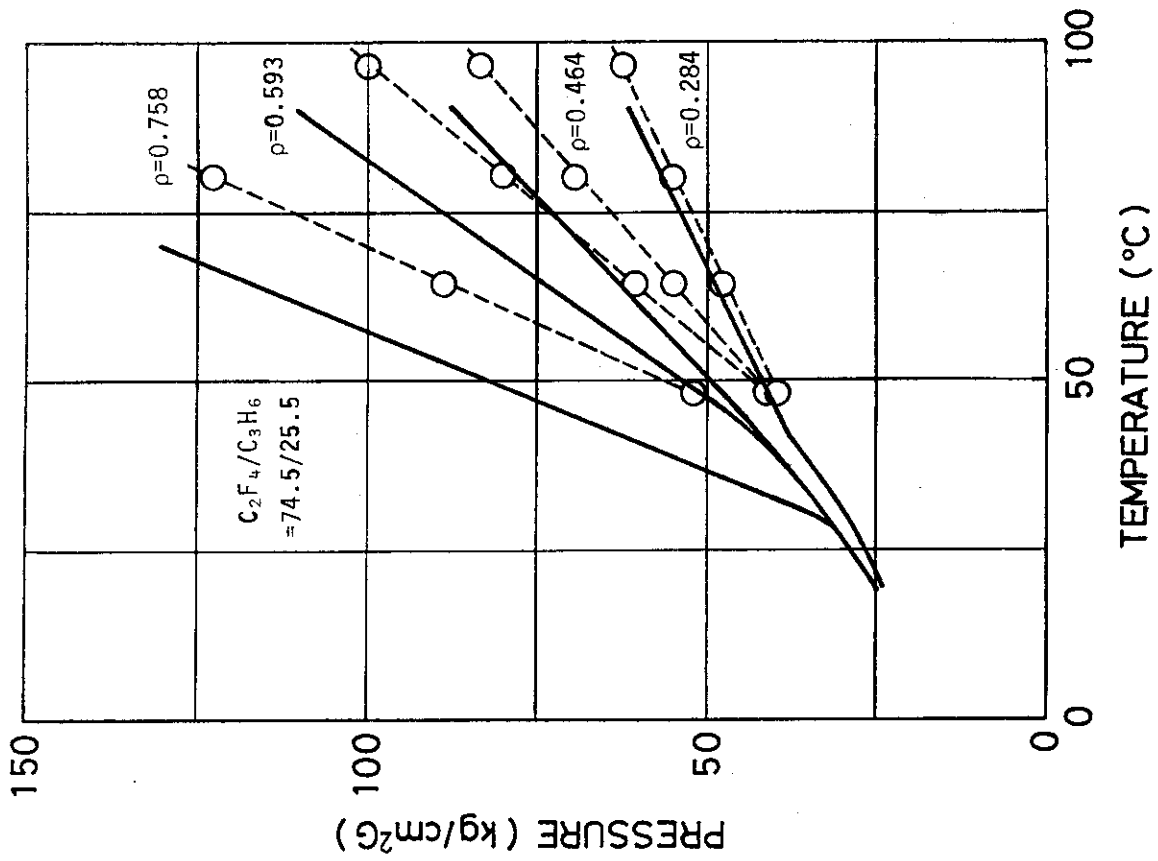


Fig.8 実測値 (実線) と推算値 (破線) の比較

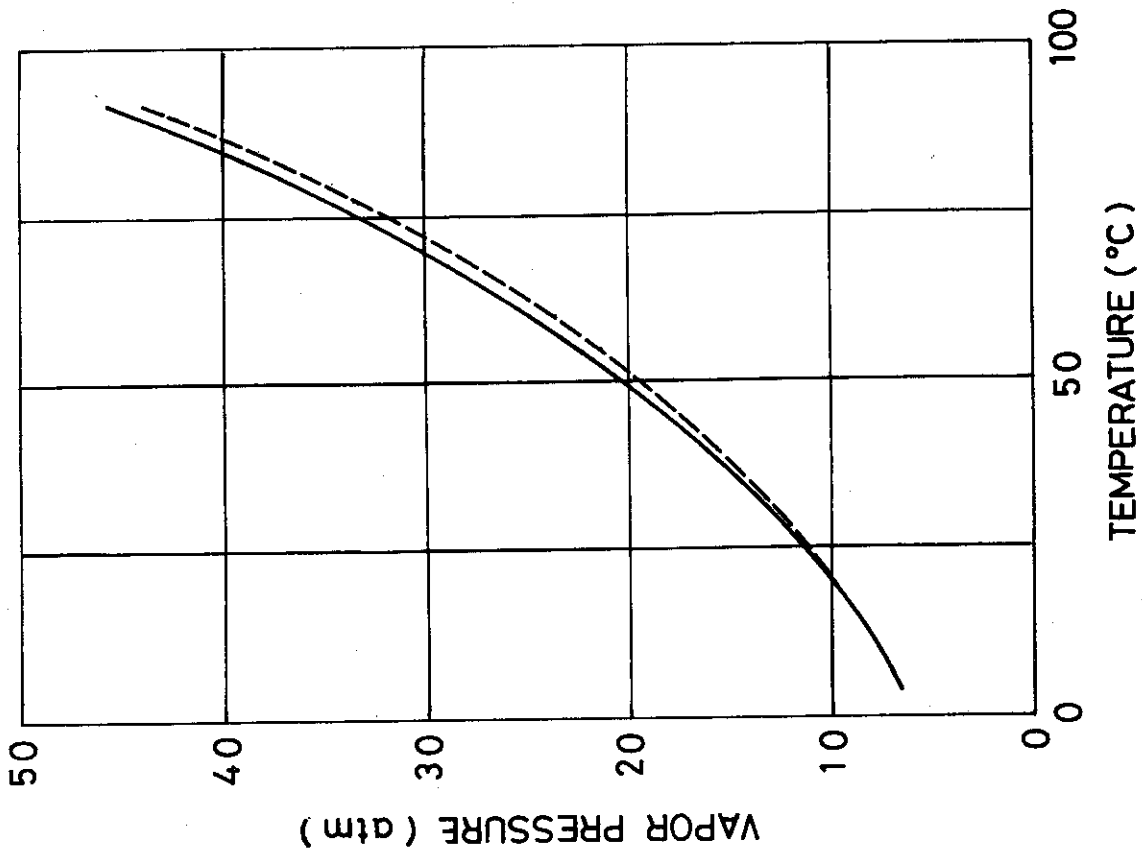


Fig.7 プロピレンの蒸気圧曲線
(実測値 (破線) と文献値 (実線) との比較)

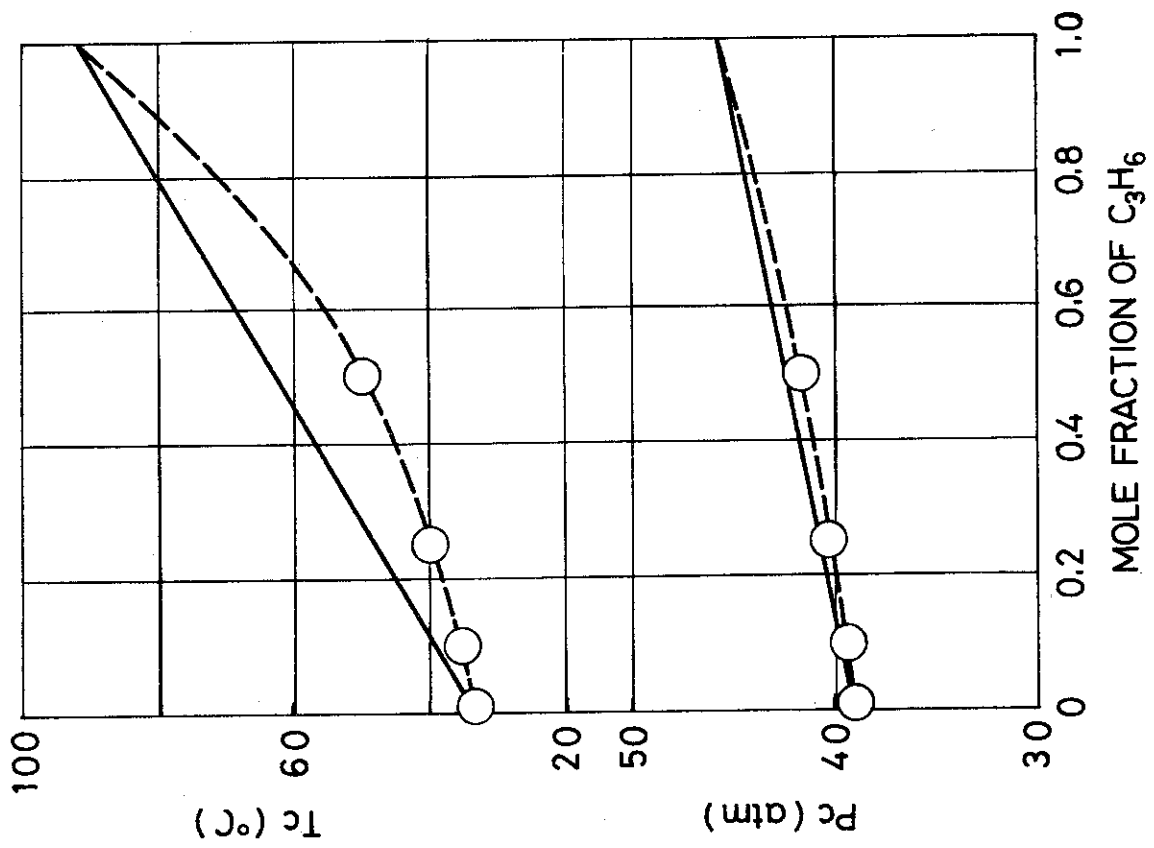


Fig. 9 種々の組成における臨界定数

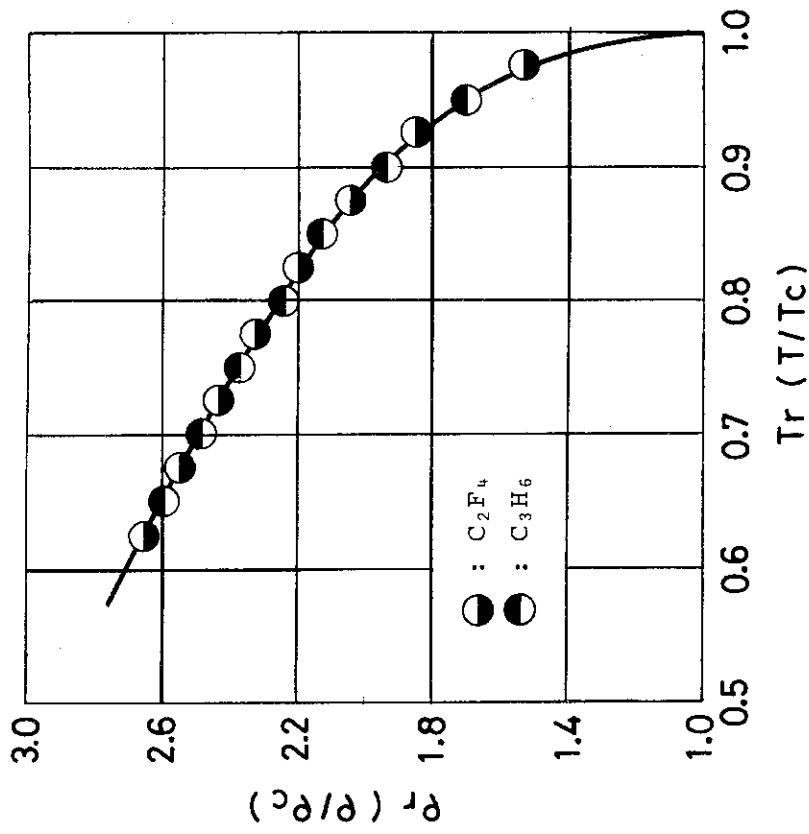


Fig. 11 対臨界密度と対臨界温度との関係

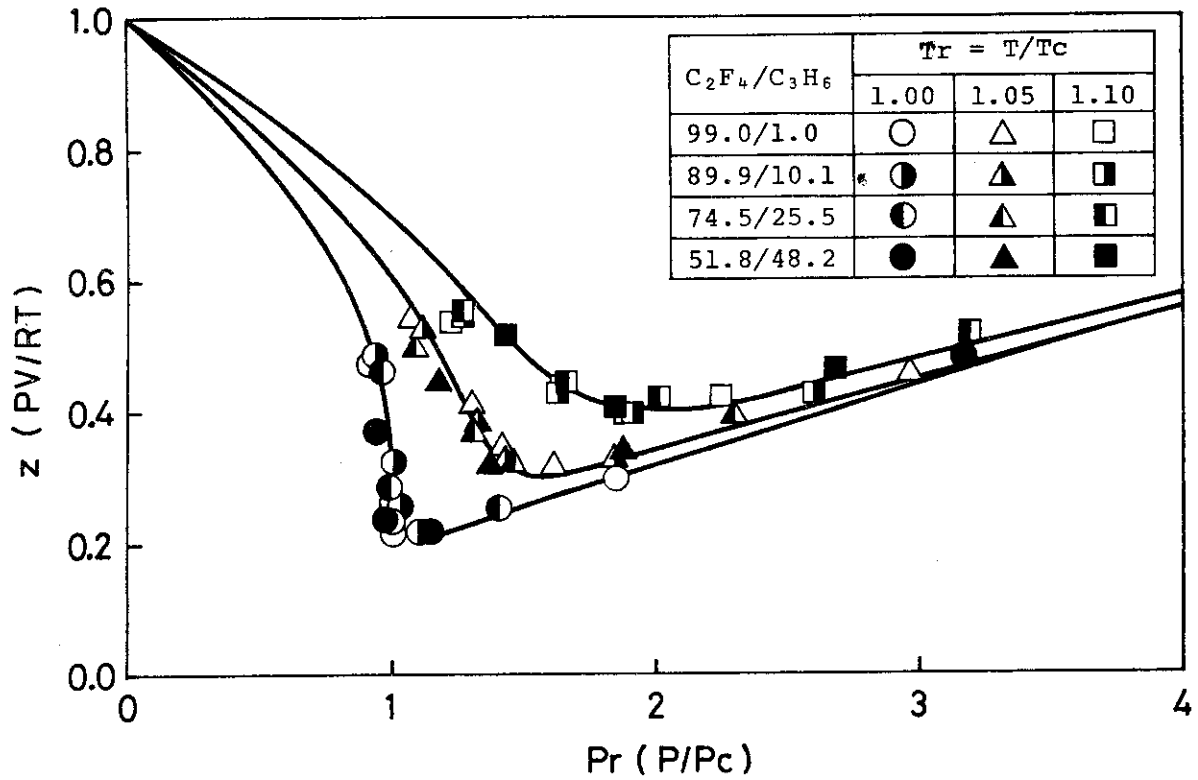


Fig. 10 Z線図との対比

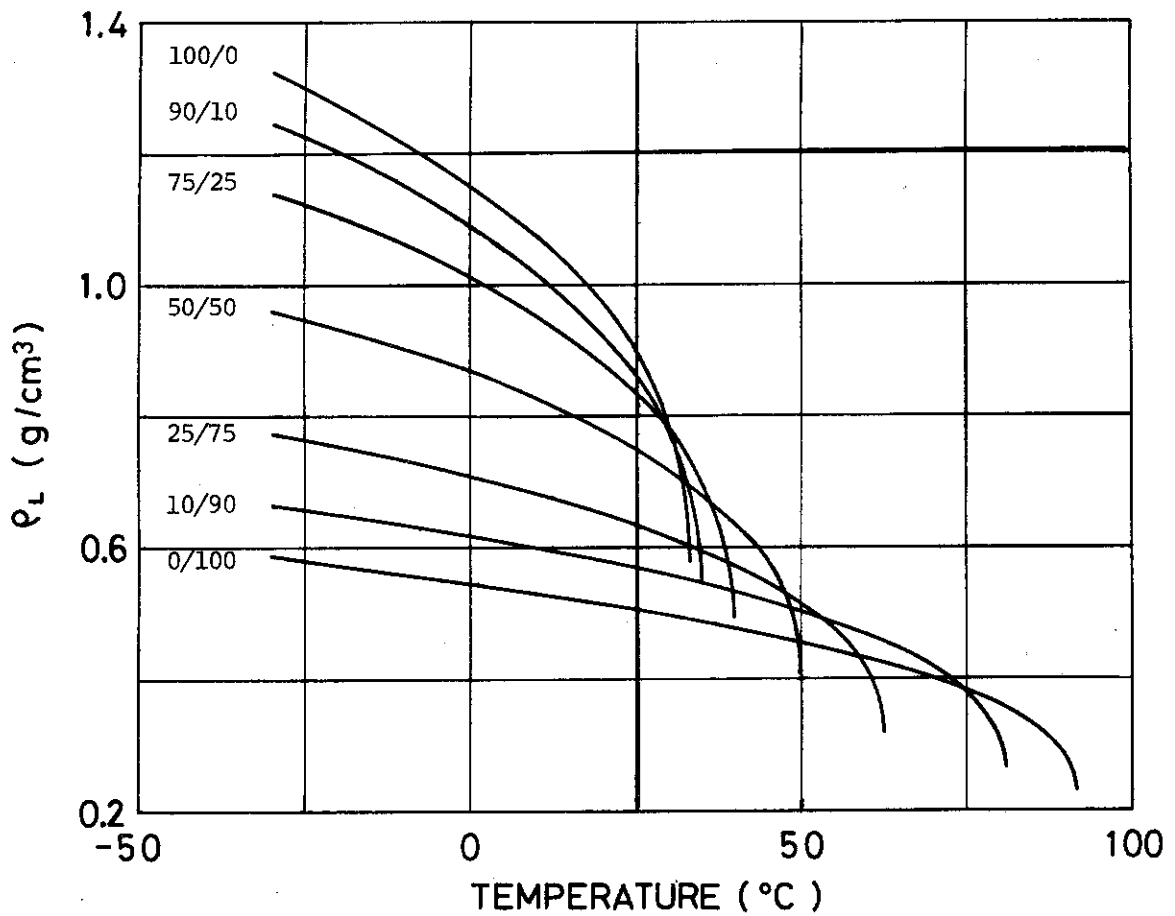


Fig. 12 C₂F₄-C₃H₆混合物の液体密度 (推算結果)