

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

LOTUS プロセス技術開発 (VII)

—— 低温領域でのTBP/nドデカン系の気液平衡データ ——

1992年6月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



LOTUSプロセス技術開発 (VII)

— 低温領域でのTBP/nドデカン系の気液平衡データ —

根本 剛* 岡田 尚*
都所昭雄* 大内 仁**
近藤 勲*** 片山真一郎****

要 旨

再処理プロセスやスクラップ燃料湿式回収プロセスの溶媒抽出に使用している溶媒のソルトフリー溶媒再生処理法として、室温以下の低温技術（例えば、低温晶析法、低温真空蒸留法、凍結真空乾燥法等）の適用性に関する研究を進めている。この中で、低温真空蒸留法による溶媒再生処理を検討する際、対象とするTBP及びnドデカンの物性データが不可欠である。

今回、硝酸/水系と同様に、0～50℃の温度領域での気液平衡データについて、既報のTBP/nドデカン系の気液平衡データを基に、それぞれの純物質の蒸気圧式を評価・検討し、定温気液平衡値を計算し、表及び図の形で整理した。なお、既報のTBP及びnドデカンの蒸気圧式を評価検討した結果、60℃以下の低温領域における蒸気圧については、特に検討を要することが判明したため、気体流通法によりTBP及びnドデカンの蒸気圧測定を行い、既存データと組み合わせて新たな蒸気圧式を作成し、気液平衡計算に使用した。これらの低温領域でのデータは、低温真空蒸留法による溶媒再生処理について設計検討する際に利用できる。

* 核燃料技術開発部 転換技術開発室

** 環境技術開発部 環境技術第一開発室

*** 核燃料技術開発部 転換技術開発室（現日本原燃サービス派遣中）

**** (株) 東レリサーチセンター

目次

1. 緒言	1
2. 解析方法	2
2.1 気液平衡関係	2
2.2 活量係数	2
2.3 飽和蒸気圧	3
2.4 気液平衡計算	3
3. TBP及びnドデカンの蒸気圧測定	4
3.1 測定試料	4
3.2 測定方法	4
3.3 測定装置	5
3.4 TBP及びnドデカンの蒸気圧	6
3.4.1 nドデカンの蒸気圧	6
3.4.2 TBPの蒸気圧	7
4. 解析結果	11
4.1 TBP/nドデカン系の定圧気液平衡値の解析	11
4.2 TBP/nドデカン系の気液平衡時の $x - \gamma$ 関係図	13
5. 気液平衡計算値	14
5.1 TBP/nドデカン系の定温気液平衡計算値	14
5.2 TBP/nドデカン系の定温気液平衡値の $x - \gamma$ 関係図	20
5.3 TBP/nドデカン系の定温気液平衡値の $x - P$ 関係図	24
6. 単蒸留時の概略計算例	28
7. 参考文献	29

表一覽

表-1.1	純物質データ	1
表-1.2	混合物データ	1
表-3.1	nドデカンの蒸発速度及び蒸気密度	6
表-3.2	nドデカンの蒸気圧	6
表-3.3	TBPの蒸発速度及び蒸気密度	8
表-3.4	TBPの蒸気圧	9
表-4.1	TBP/nドデカン系定圧気液平衡文献値の解析	11
表-5.1	TBP/nドデカン系定温気液平衡計算値 (温度=0°C)	14
表-5.2	TBP/nドデカン系定温気液平衡計算値 (温度=10°C)	15
表-5.3	TBP/nドデカン系定温気液平衡計算値 (温度=20°C)	16
表-5.4	TBP/nドデカン系定温気液平衡計算値 (温度=30°C)	17
表-5.5	TBP/nドデカン系定温気液平衡計算値 (温度=40°C)	18
表-5.6	TBP/nドデカン系定温気液平衡計算値 (温度=50°C)	19
表-6.1	TBP/nドデカン系の単蒸留時の計算例	28

図一覽

図-3.1	気体流通法による蒸気圧測定装置の概略図	5
図-3.2	nドデカンの蒸気圧曲線	7
図-3.3	TBPの蒸気圧曲線	10
図-4.1	TBP/nドデカン系定圧気液平衡文献値のx-y関係図	12
図-4.2	TBP/nドデカン系定圧気液平衡文献値のx-t関係図	12
図-4.3	TBP/nドデカン系気液平衡時のx- γ 関係図	13
図-5.1	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図 (温度=0°C)	20
図-5.2	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図 (温度=10°C)	20
図-5.3	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図 (温度=20°C)	21
図-5.4	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図 (温度=30°C)	21
図-5.5	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図 (温度=40°C)	22
図-5.6	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図 (温度=50°C)	22
図-5.7	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図 (温度=0, 20, 50°C)	23
図-5.8	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-P関係図 (温度=0°C)	24
図-5.9	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-P関係図 (温度=10°C)	24
図-5.10	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-P関係図 (温度=20°C)	25
図-5.11	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-P関係図 (温度=30°C)	25
図-5.12	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-P関係図 (温度=40°C)	26
図-5.13	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-P関係図 (温度=50°C)	26
図-5.14	TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-P関係図 (温度=0, 10, 20, 30, 40, 50°C)	27

1. 緒言

再処理プロセスやスクラップ燃料回収プロセスへの低温技術の適用性に関する研究 (LOTUS*) を進めており、その一環として、低温晶析法¹⁾、低温真空蒸留法/凍結真空乾燥法²⁾、アルコール抽出分離法³⁾等による溶媒再生処理について検討している。これらの処理方法は、試薬を添加しないこと、分離係数が高いこと、再生処理した溶媒は工程内リサイクルできること等ソルトフリー溶媒再生法として大きな利点がある。

これまで基礎試験として、低温真空蒸留法や凍結真空乾燥法等のより模擬劣化溶媒を処理し、高除染係数でnドデカンとTBP/DBP、またTBPとDBPを分離回収できることを確認している。しかし、連続蒸留、単蒸留時の溶媒の挙動をシミュレーションするために必要な低温領域での各種のデータが少ないのが現状である。

一般に、化学工業のプロセス設計には、対象とする各種成分の純物質や混合物の詳細な物性データが不可欠である。例えば、蒸留操作のための所要段数を求めるには、純物質の蒸気圧データや混合溶液の気液平衡データが必要である。また、塔内径の計算には、混合物の液密度と蒸気密度が必須である。すなわち、表-1.1 及び表-1.2 に示すようなデータの収集がプロセス設計上重要である。

表-1.1 純物質データ

蒸気圧, 蒸発熱, 液モル密度, 液密度, 第二ビリアル係数, 理想気体状態の比熱,
標準生成熱, 標準生成ギブスエネルギー 等

表-1.2 混合物データ

気液平衡, 液液平衡, 混合熱, 無限希釈活量係数, ガス溶解度, 過剰比熱容量,
高圧気液平衡, 共沸データ, 固液平衡 等

また、2成分系の蒸留あるいは多成分系蒸留について設計する際、横軸に低沸点成分の液相モル分率 x 、縦軸に同じく低沸点成分の気相モル分率 y をとり、 x に平衡な y の値をプロットした $x-y$ 線図は非常に重要である。さらに、定圧下における温度対液相モル分率 $t-x$ の関係を表した沸点曲線、温度対気相モル分率 $t-y$ を表した露点曲線も必要である。

本報告は硝酸/水系と同様、表-1.2 で示したデータのうち、 $0^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度領域での気液平衡データについて整理したものである。整理方法としては、低温領域での既存の文献を整理・解析し、一部実験で確認した後、定温気液平衡データとして $x-y$ 線図、 $x-P$ 線図等を作成した。

注) LOTUS* : LOw Temperature Utilizing System

2. 解析方法

2.1 気液平衡関係

蒸留の原理より明らかのように、この分離操作の過程を数値的にシミュレーションするためには、ある組成の混合溶液からどのような組成の蒸気が発生するか、言い換えればある混合溶液における液相と気相の平衡関係（気液平衡関係）を知る必要がある。また、蒸留計算時には理想溶液か非理想溶液かにより平衡比が変動する。

硝酸/水系の低圧下における気相は理想気体とみなすことができるので、(1)式が成立する。これに対して非理想系である液相については、活量係数 γ_i を乗じて(2)式になる。気液平衡が成立する条件は、両相における温度・圧力が等しいこと及び両相における各成分のフガシティが等しいことから(3)式が成立する。

$$f_i^V = P y_i \dots\dots\dots (1)$$

$$f_i^L = \gamma_i P_i x_i \dots\dots\dots (2)$$

$$P y_i = \gamma_i x_i P_i^S \dots\dots\dots (3)$$

- ここで、P : 全圧 (mmHg)
- P_i : 純粋な i 成分の蒸気圧
- P_i^S : i 成分の飽和蒸気圧
- f_i^V : 気相中における i 成分のフガシティ
- f_i^L : 液相中における i 成分のフガシティ
- x_i : 液相中における i 成分のモル分率
- y_i : 気相中における i 成分のモル分率
- γ_i : 液相中の i 成分の活量係数

2.2 活量係数

活量係数の求め方については、次に示す 4 式がある。

- (1) Van Laar の式
- (2) Margules の式
- (3) NRTL 式 (non-random, two-liquid の略)
- (4) Wilson の式

今回の計算では(1)、(2)の式よりも精度が良いこと及び多成分系にも適用できることから、上記各式の内から(3)、(4)を用いることにした。

2成分系の NRTL 式は、次に示す(4)、(5)式で表される。

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \tau_{12} G_{12} / (x_2 + x_1 G_{12})^2 \right] \dots\dots\dots (4)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \tau_{21} G_{21} / (x_1 + x_2 G_{21})^2 \right] \dots\dots\dots (5)$$

ここで, $\tau_{12} : (g_{12} - g_{22})/RT$ T : 絶対温度
 $\tau_{21} : (g_{12} - g_{11})/RT$ R : 気体定数
 $G_{12} : \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})$ G : ギブスの自由エネルギー
 $G_{21} : \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})$ α : 相対揮発度
 τ : NRTLパラメータ

また, Wilson の式としては次の(6), (7)で表される。なお, 本報では定圧2成分の Λ_{12} , Λ_{21} はそれぞれ一定にした。

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 [\Lambda_{12} / (x_1 + \Lambda_{12} x_2) - \Lambda_{21} / (x_2 + \Lambda_{21} x_1)] \quad \text{----- (6)}$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 [\Lambda_{12} / (x_1 + \Lambda_{12} x_2) - \Lambda_{21} / (x_2 + \Lambda_{21} x_1)] \quad \text{----- (7)}$$

ここで, $\Lambda_{12} : (v_2^L/v_1^L) \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT]$
 $\Lambda_{21} : (v_1^L/v_2^L) \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]$
 Λ : Wilson パラメータ
 λ_{ij} : 分子 i と分子 j の相互エネルギーパラメータ

このように, 活量係数は平衡圧, 平衡温度と平衡組成についての文献値から求められる。

2.3 飽和蒸気圧

飽和蒸気圧は, 次式に示す Antoine式により計算した。なお, 該計算では2成分系の前者の成分を成分1とし, 後者の成分を成分2とした。硝酸/水系で用いた定数は次のとおりである。

$$\log P_i = A_i - B_i / (t + C_i) \quad \text{----- (8)}$$

ここで, P_i : 飽和蒸気圧 (mmHg)

t : 温度 (°C)

A, B, C : 定数

$$n \text{ドデカン} : A_{nDD} = 6.98059 \quad B_{nDD} = 1625.928 \quad C_{nDD} = 180.311$$

$$TBP : A_{TBP} = 7.59031 \quad B_{TBP} = 2201.475 \quad C_{TBP} = 178.867$$

2.4 気液平衡計算

気液平衡式のパラメータは, 目的関数 F として次式を用いて非線形最小二乗法により求めた。

$$F = (y_1^{ca1} - y_1^{obs})^2 + (y_2^{ca1} - y_2^{obs})^2 \quad \text{----- (9)}$$

気液平衡計算時の定圧データは P, x を与えて, t, y を求める手法を用いた。一方, 定温データ t, x を与えて, t, y を求める手法を用いた。

3. TBP及びnドデカンの蒸気圧

3.1 測定試料

(1) りん酸トリ-n-ブチル $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_3\text{PO}]$

市販の特級試薬（東京化成工業株式会社製）をそのまま使用した。試薬の主な物性値を下記に示す。

- 密度 $[d_{20}]$: 0.979
- 屈折率 $[n^{20}]$: 1.424
- 純度 : $\geq 99.5\%$

(2) nドデカン $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]$

TBPと同様に市販の特級試薬（東京化成工業株式会社製）をそのまま使用した。試薬の主な物性値を下記に示す。

- 密度 $[d_{20}]$: 0.748~0.752
- 屈折率 $[n^{20}]$: 1.420~1.423
- 純度 : $\geq 99\%$

3.2 測定方法

蒸気圧測定法としては、沸点法、アイソテニスコープ法、気体流通法、静止法等があるが、今回の測定ではいずれも気体流通法により測定した。

本法は、一定温度の固体や液体試料と接触するようにキャリアガス（窒素ガス）を流通して、試料の蒸気を飽和させて見掛けの蒸気密度（蒸発量/体積）を測定し、次いで理想気体の法則にしたがうと仮定して蒸気圧を求める方法である。ここで、試料の蒸発速度（減量速度）は電気天秤、キャリアガス流量は流量計を用いて測定し、試料の蒸気密度を求めた。ただし、キャリアガスへの試料蒸気の密度は通常不完全であるため、流量依存性を示すので、種々の流量毎の蒸気密度を測定し、流量ゼロへ補外して飽和蒸気密度を求めた。

蒸気密度から蒸気圧を求めるには、次式を用いる。

$$P = (k/v) V \pi / M \text{-----(10)}$$

P : 蒸気圧	(mmHg)
v : キャリヤガス流量	(ml/min)
V : キャリヤガスモル体積	(ℓ /mol)
k : 蒸発速度	(mg/min)
M : 試料の分子量	(—)
k/v : 蒸気密度	(mg/cm ³)
π : 系の圧力	(mmHg)

3.3 測定装置

図-3.1に測定装置の概略図を示す。試料皿はアルミ製を使用し、試料の表面積を大きくして飽和度を上げるため3段にした。電気天秤及び電気炉のコントローラは島津製作所製熱天秤 (TG-30M) を使用した。なお、電気天秤等の温度制御精度は $\pm 1^\circ\text{C}$ 、室温は温調室の温度制御精度に左右されるため、測定中の室温は標準水銀温度計を用いて測定した。また、キャリアガス流量コントローラは上島・ブルックスサーマルマスフローコントローラを使用し、精度は $\pm 0.5\text{ ml/min}$ である。

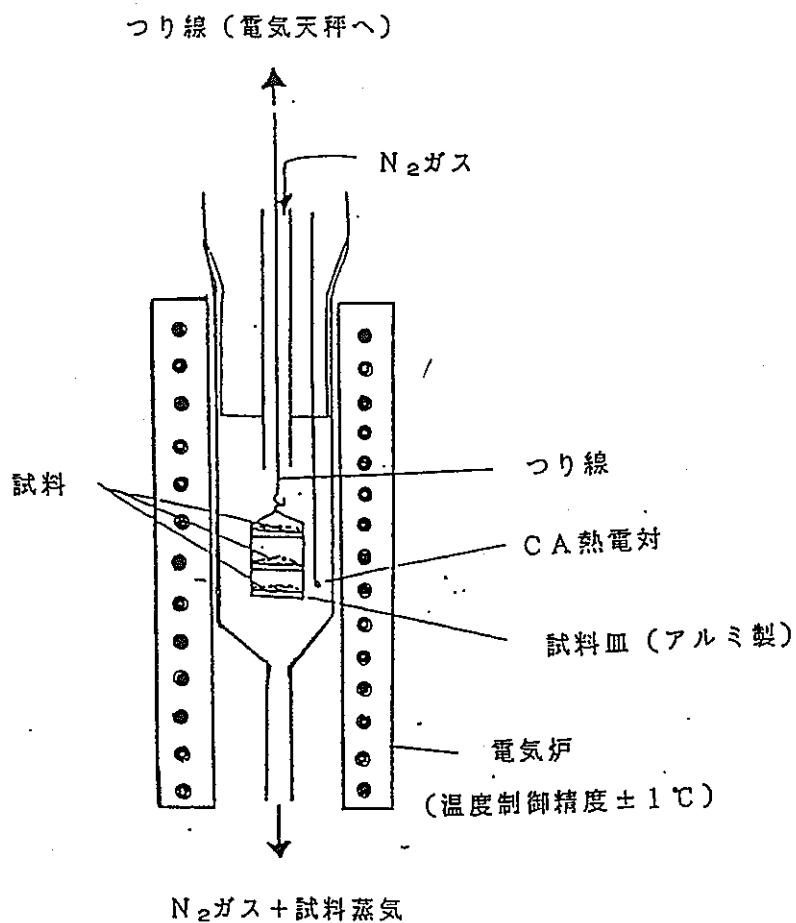


図-3.1 気体流通法による蒸気圧測定装置の概略図

3.4 TBP及びnドデカンの蒸気圧

3.4.1 nドデカンの蒸気圧

表-3.1に蒸発速度及び蒸気密度の測定結果を示す。また、表-3.2及び図-3.2に蒸気密度の測定値に基づき計算した蒸気圧と計算値を示す。気体流通法は測定精度があまり高くなく、±30%程度であるため、ほぼ文献値と一致している。したがって、文献値等を0℃程度の低温領域まで用いても問題ないとする。

表-3.1 nドデカンの蒸発速度及び蒸気密度

温 度 t (°C)	流 量 v (ml/min)	蒸発速度 k (mg/min)	蒸気密度 k/v (mg/cm ³)
	0	—	1.26×10^{-3} *1)
	20.0	2.10×10^{-2}	1.08×10^{-3}
24.5	25.0	2.52×10^{-2}	1.01×10^{-3}
	35.0	3.20×10^{-2}	9.14×10^{-4}
	50.0	3.76×10^{-2}	7.52×10^{-4}

*1) : 流量ゼロの蒸気密度に補外して求めた値

表-3.2 nドデカンの蒸気圧

温 度 t (°C)	蒸 気 圧 (mmHg) *1)	
	実測値 *2)	計算値 *3)
24.5	0.134	0.110
60.0	—	1.64
100.0	—	15.14

*1) : 1 mmHg = 133.322 Pa

*2) : 気体流通法で測定した値, 測定精度 ±30%

*3) : Antoine 蒸気圧式による計算値

$$\log P = 6.98059 - 1625.928 / (t + 180.311)$$

t : 温度(°C)

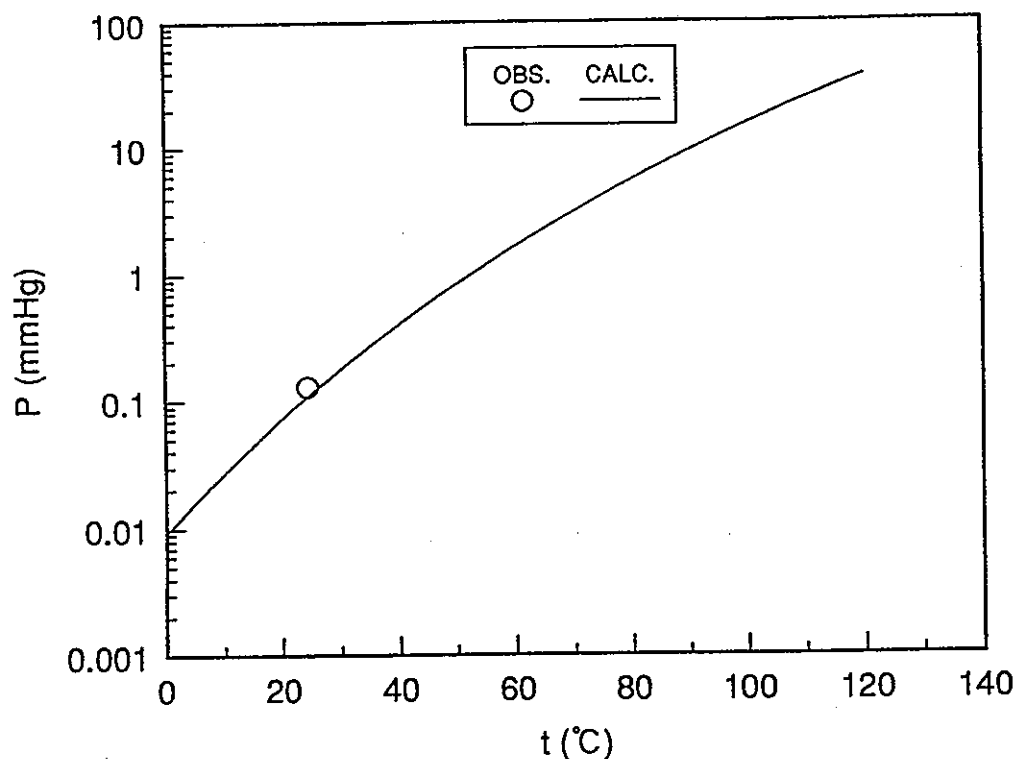


図-3.2 nドデカンの蒸気圧曲線

3.4.2 TBPの蒸気圧

表-3.3にTBPの蒸発速度及び蒸気密度の測定結果を示す。また、表-3.4及び図-3.3に蒸気密度の測定値に基づき計算した蒸気圧と既報の沸点法による計算値を示す。これらのデータに基づき、Antoine 蒸気圧式に数式化した。100°C～室温までの測定制度は気体流通法の測定精度である±30%程度の誤差が考えられる。室温以下は補外領域になるが、補外がさほど大きくないので大きな誤差はないものとする。

表-3.3 TBPの蒸発速度及び蒸気密度

温 度 t (°C)	流 量 v (ml/min)	蒸発速度 k (mg/min)	蒸気密度 k/v (mg/cm ³)
24.5	0	—	8.80×10^{-6} *1)
	20.0	1.45×10^{-4}	7.25×10^{-6}
	25.0	1.64×10^{-4}	6.56×10^{-6}
	35.0	1.86×10^{-4}	5.31×10^{-6}
	50.0	1.23×10^{-4}	4.46×10^{-6}
40	0	—	4.95×10^{-5} *1)
	20.0	8.13×10^{-4}	4.07×10^{-5}
	25.0	9.31×10^{-4}	3.72×10^{-5}
	35.0	1.12×10^{-3}	3.20×10^{-5}
	50.0	1.30×10^{-3}	4.46×10^{-5}
60	0	—	3.22×10^{-4} *1)
	20.0	5.10×10^{-3}	2.55×10^{-4}
	25.0	5.90×10^{-3}	2.36×10^{-4}
	35.0	6.55×10^{-3}	1.87×10^{-4}
	50.0	7.50×10^{-3}	1.50×10^{-4}
119	0	—	1.93×10^{-2} *1)
	20.0	3.10×10^{-1}	1.55×10^{-2}
	25.0	3.53×10^{-1}	1.41×10^{-2}
	35.0	4.09×10^{-1}	1.17×10^{-2}
	50.0	4.66×10^{-1}	9.32×10^{-3}

*1) : 流量ゼロの蒸気密度に補外して求めた値

表-3.4 TBPの蒸気圧

温 度 t (°C)	蒸 気 圧 (mmHg) *1)		
	実測値 *2)	実測値 *3)	計算値 *4)
24.5	0.00061	—	0.00058
40	0.0034	—	0.0034
60	0.022	—	0.024
119	1.32	—	1.58
122.68	—	1.88	1.95
130.94	—	3.16	3.05
141.38	—	5.36	5.20
150.11	—	7.98	7.91
158.95	—	11.39	11.85
171.46	—	20.39	20.24
178.44	—	26.63	26.85
189.27	—	40.44	40.76
205.28	—	74.88	74.88

*1) : 1 mmHg = 133.322 Pa

*2) : 気体流通法で測定した値, 測定精度 ±30%

*3) : 沸点法 (既報) で測定した値, 測定精度 ±5%

*4) : 最小二乗法を用いて決定したAntoine 蒸気圧式による計算値

$$\log P = 7.590305 - 2201.475 / (t + 178.867)$$

t : 温度(°C)

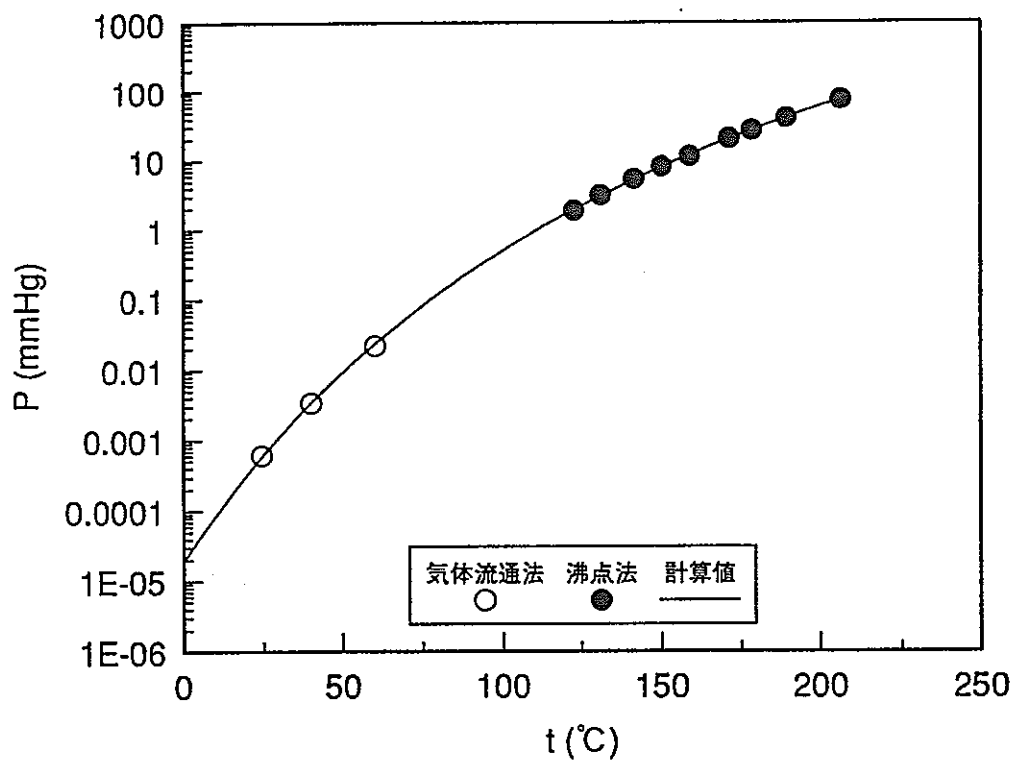


図-3.3 TBPの蒸気圧曲線

4. 解析結果

4.1 TBP/nドデカン系の定圧気液平衡値の解析

2章の解析方法で述べた方法で解析した結果を表-4.1及び図-4.1~4.2に示す。なお, Wilsonパラメータの温度依存性及び圧力依存性はないものとして取り扱った。

表-4.1 TBP/nドデカン系定圧気液平衡文献値の解析

No.	P(mmHg)	t(°C)	x ₁ obs (mol fr.)	y ₁ obs (mol fr.)	t calc (°C)	y ₁ calc (mol fr.)
1	10.34	133.9	0.0690	0.6792	132.95	0.6944
2	10.34	115.9	0.1881	0.8898	115.98	0.8944
3	10.34	108.8	0.2955	0.9399	108.24	0.9412
4	10.34	101.5	0.4933	0.9722	100.46	0.9720
5	10.34	97.7	0.7121	0.9827	96.03	0.9852
6	10.34	94.3	0.9074	0.9921	93.54	0.9933
7	6.90	114.6	0.1259	0.8444	113.92	0.8501
8	6.90	102.9	0.2497	0.9234	102.38	0.9357
9	6.90	93.7	0.4894	0.9742	92.37	0.9754
10	6.90	89.0	0.6976	0.9830	88.27	0.9866
11	6.90	86.5	0.8975	0.9916	85.81	0.9938
12	3.12	101.8	0.1102	0.8715	99.52	0.8623
13	3.12	92.6	0.1917	0.9265	90.75	0.9302
14	3.12	79.3	0.4667	0.9781	78.14	0.9801
15	3.12	76.6	0.6685	0.9867	74.26	0.9891
16	3.12	72.9	0.8997	0.9947	71.60	0.9954
17	1.31	67.9	0.4102	0.9752	65.07	0.9823
18	1.31	63.4	0.6378	0.9867	60.53	0.9913
19	1.31	60.2	0.9140	0.9956	57.58	0.9970

* $\Lambda_{12} = 1.29004$, $\Lambda_{21} = 0.18628$

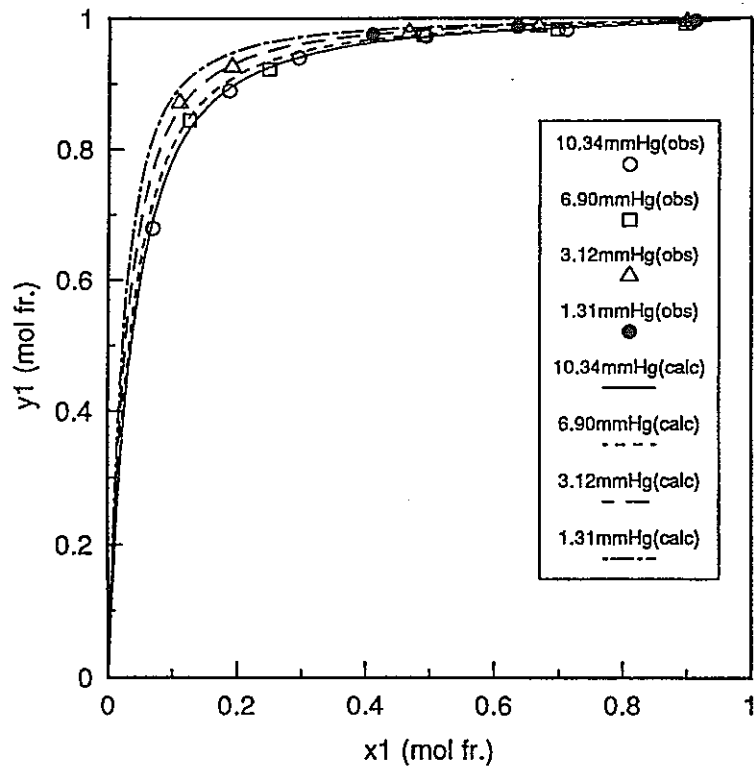


図-4.1 TBP/nドデカン系定圧気液平衡文献値のx-y関係図

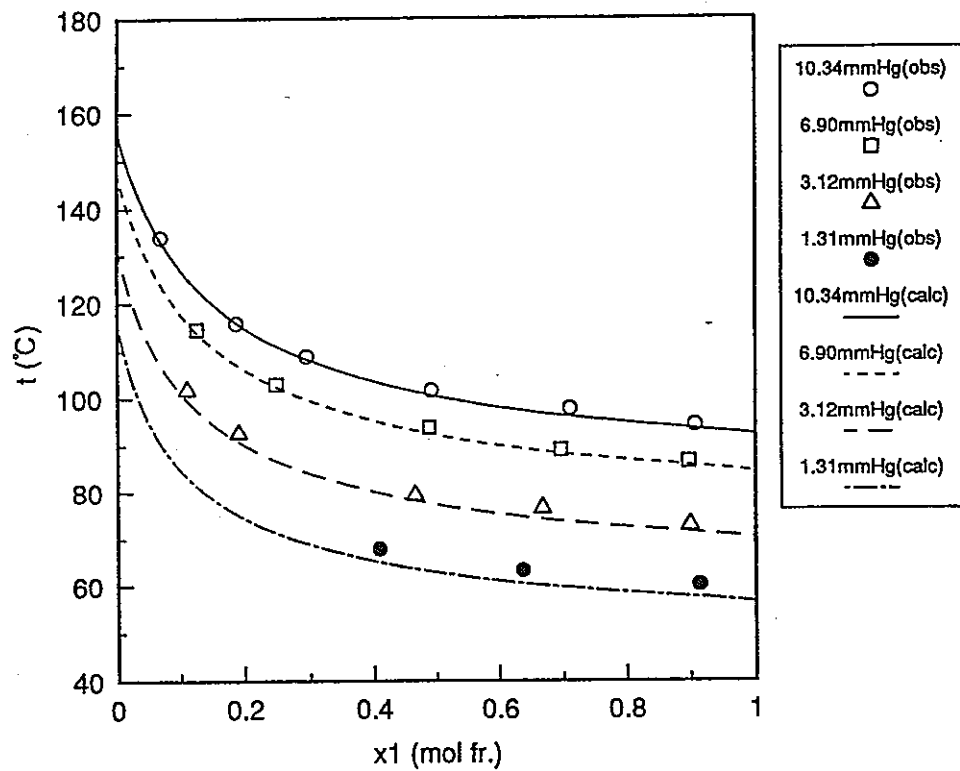


図-4.2 TBP/nドデカン系定圧気液平衡文献値のx-t関係図

4.2 TBP/nドデカン系の気液平衡時の $x-\gamma$ 関係図

図-4.3に活量係数曲線を示す。この図から活量係数曲線の温度依存性は認められないため、以下の計算時の取扱いは妥当と考える。なお、低圧側で γ_1 のずれが計算値に比べて若干大きい、これは気液平衡測定に用いたnドデカンの純度に起因していると考えられる。

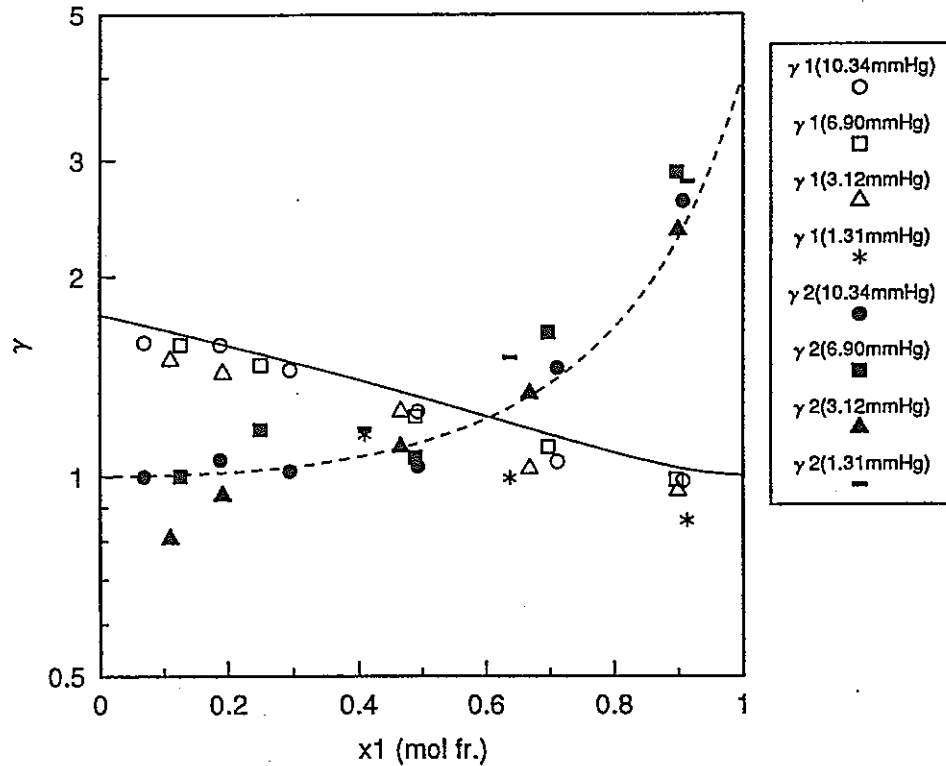


図-4.3 TBP/nドデカン系気液平衡時の $x-\gamma$ 関係図

5. 気液平衡計算値

5.1 TBP/nドデカン系の定温気液平衡計算値

表-5.1 TBP/nドデカン系定温気液平衡計算値 (温度: 0°C)

x ₁ (mol fr.)	y ₁ (mol fr.)	P (mmHg)
0.00	0.0000	0.000
0.01	0.8939	0.000
0.02	0.9443	0.000
0.04	0.9716	0.001
0.06	0.9811	0.001
0.08	0.9859	0.001
0.10	0.9888	0.002
0.12	0.9907	0.002
0.14	0.9921	0.002
0.16	0.9932	0.002
0.18	0.9940	0.003
0.20	0.9946	0.003
0.22	0.9952	0.003
0.24	0.9956	0.003
0.26	0.9960	0.004
0.28	0.9963	0.004
0.30	0.9966	0.004
0.35	0.9972	0.005
0.40	0.9976	0.005
0.45	0.9979	0.006
0.50	0.9982	0.006
0.55	0.9984	0.006
0.60	0.9986	0.007
0.65	0.9988	0.007
0.70	0.9989	0.007
0.75	0.9991	0.008
0.80	0.9992	0.008
0.85	0.9993	0.008
0.90	0.9995	0.009
0.95	0.9997	0.009
1.00	1.0000	0.009

表-5.2 TBP/nドデカン系定温気液平衡計算値 (温度:10°C)

x_1 (mol fr.)	y_1 (mol fr.)	P (mmHg)
0.00	0.0000	0.000
0.01	0.8484	0.001
0.02	0.9183	0.001
0.04	0.9578	0.002
0.06	0.9718	0.003
0.08	0.9789	0.004
0.10	0.9832	0.005
0.12	0.9861	0.005
0.14	0.9882	0.006
0.16	0.9898	0.007
0.18	0.9910	0.008
0.20	0.9920	0.009
0.22	0.9928	0.009
0.24	0.9934	0.010
0.26	0.9940	0.011
0.28	0.9945	0.012
0.30	0.9949	0.012
0.35	0.9958	0.014
0.40	0.9964	0.015
0.45	0.9969	0.017
0.50	0.9973	0.018
0.55	0.9977	0.019
0.60	0.9979	0.020
0.65	0.9982	0.021
0.70	0.9984	0.022
0.75	0.9986	0.023
0.80	0.9988	0.024
0.85	0.9990	0.025
0.90	0.9992	0.025
0.95	0.9995	0.026
1.00	1.0000	0.027

表-5.3 TBP/nドデカン系定温気液平衡計算値 (温度:20°C)

x ₁ (mol fr.)	y ₁ (mol fr.)	P (mmHg)
0.00	0.0000	0.000
0.01	0.7949	0.002
0.02	0.8862	0.003
0.04	0.9402	0.005
0.06	0.9597	0.008
0.08	0.9698	0.010
0.10	0.9759	0.012
0.12	0.9801	0.015
0.14	0.9830	0.017
0.16	0.9853	0.019
0.18	0.9870	0.021
0.20	0.9884	0.023
0.22	0.9896	0.025
0.24	0.9905	0.027
0.26	0.9914	0.029
0.28	0.9921	0.031
0.30	0.9927	0.033
0.35	0.9939	0.037
0.40	0.9948	0.041
0.45	0.9955	0.045
0.50	0.9961	0.048
0.55	0.9966	0.051
0.60	0.9970	0.054
0.65	0.9974	0.057
0.70	0.9977	0.059
0.75	0.9980	0.061
0.80	0.9983	0.063
0.85	0.9986	0.066
0.90	0.9989	0.068
0.95	0.9993	0.070
1.00	1.0000	0.073

表-5.4 TBP/nドデカン系定温気液平衡計算値 (温度:30°C)

x _l (mol fr.)	y _l (mol fr.)	P (mmHg)
0.00	0.0000	0.001
0.01	0.7355	0.004
0.02	0.8482	0.007
0.04	0.9186	0.013
0.06	0.9448	0.019
0.08	0.9584	0.025
0.10	0.9668	0.030
0.12	0.9724	0.036
0.14	0.9765	0.041
0.16	0.9796	0.047
0.18	0.9820	0.052
0.20	0.9840	0.057
0.22	0.9855	0.062
0.24	0.9869	0.066
0.26	0.9880	0.071
0.28	0.9890	0.075
0.30	0.9898	0.080
0.35	0.9915	0.090
0.40	0.9928	0.100
0.45	0.9938	0.109
0.50	0.9946	0.117
0.55	0.9953	0.125
0.60	0.9959	0.132
0.65	0.9964	0.138
0.70	0.9968	0.144
0.75	0.9972	0.149
0.80	0.9976	0.154
0.85	0.9980	0.159
0.90	0.9985	0.165
0.95	0.9991	0.170
1.00	1.0000	0.178

表-5.5 TBP/nドデカン系定温気液平衡計算値 (温度:40°C)

x_1 (mol fr.)	y_1 (mol fr.)	P (mmHg)
0.00	0.0000	0.003
0.01	0.6730	0.010
0.02	0.8053	0.017
0.04	0.8931	0.031
0.06	0.9268	0.044
0.08	0.9446	0.057
0.10	0.9556	0.069
0.12	0.9631	0.081
0.14	0.9685	0.094
0.16	0.9726	0.105
0.18	0.9759	0.117
0.20	0.9784	0.128
0.22	0.9806	0.139
0.24	0.9824	0.149
0.26	0.9839	0.160
0.28	0.9852	0.170
0.30	0.9863	0.180
0.35	0.9886	0.203
0.40	0.9903	0.225
0.45	0.9917	0.245
0.50	0.9927	0.263
0.55	0.9936	0.280
0.60	0.9944	0.296
0.65	0.9951	0.310
0.70	0.9957	0.323
0.75	0.9962	0.335
0.80	0.9968	0.347
0.85	0.9973	0.358
0.90	0.9979	0.369
0.95	0.9987	0.382
1.00	1.0000	0.399

表-5.6 TBP/nドデカン系定温気液平衡計算値 (温度:50°C)

x_1 (mol fr.)	y_1 (mol fr.)	P (mmHg)
0.00	0.0000	0.009
0.01	0.6101	0.024
0.02	0.7588	0.038
0.04	0.8640	0.066
0.06	0.9059	0.094
0.08	0.9284	0.120
0.10	0.9424	0.147
0.12	0.9520	0.172
0.14	0.9590	0.198
0.16	0.9643	0.222
0.18	0.9685	0.246
0.20	0.9718	0.269
0.22	0.9746	0.292
0.24	0.9769	0.314
0.26	0.9789	0.336
0.28	0.9806	0.357
0.30	0.9821	0.377
0.35	0.9850	0.426
0.40	0.9873	0.471
0.45	0.9890	0.513
0.50	0.9905	0.552
0.55	0.9917	0.587
0.60	0.9927	0.620
0.65	0.9935	0.649
0.70	0.9943	0.677
0.75	0.9950	0.702
0.80	0.9957	0.726
0.85	0.9964	0.749
0.90	0.9973	0.773
0.95	0.9983	0.800
1.00	1.0000	0.833

5.2 TBP/nドデカン系の定温気液平衡値のx-y関係図

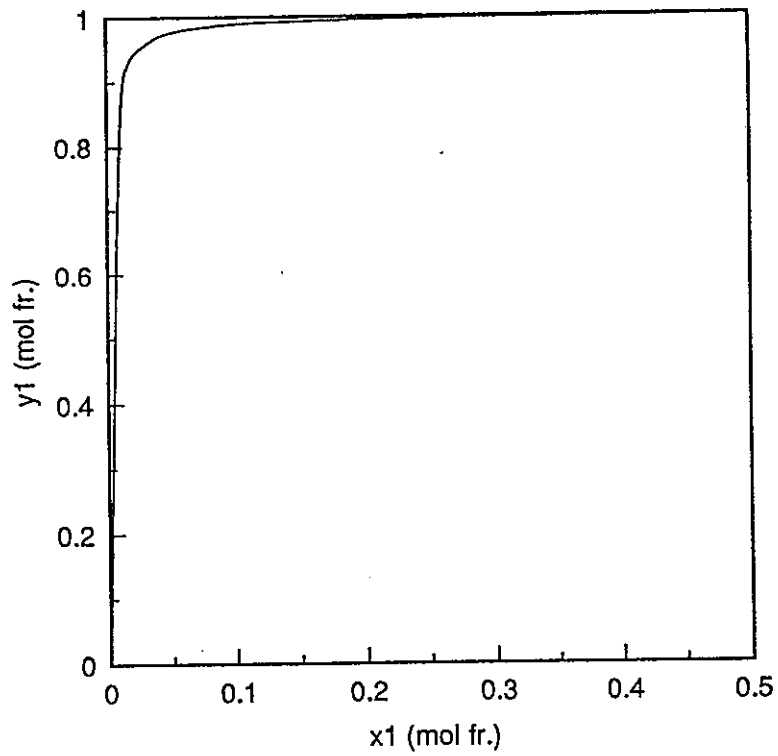


図-5.1 TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図 (温度: 0°C)

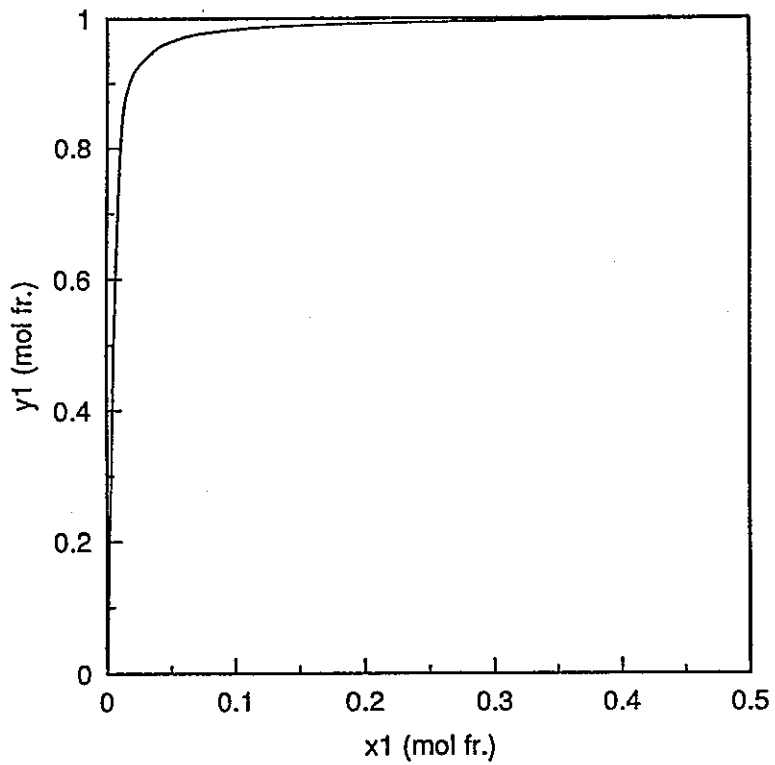


図-5.2 TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図 (温度: 10°C)

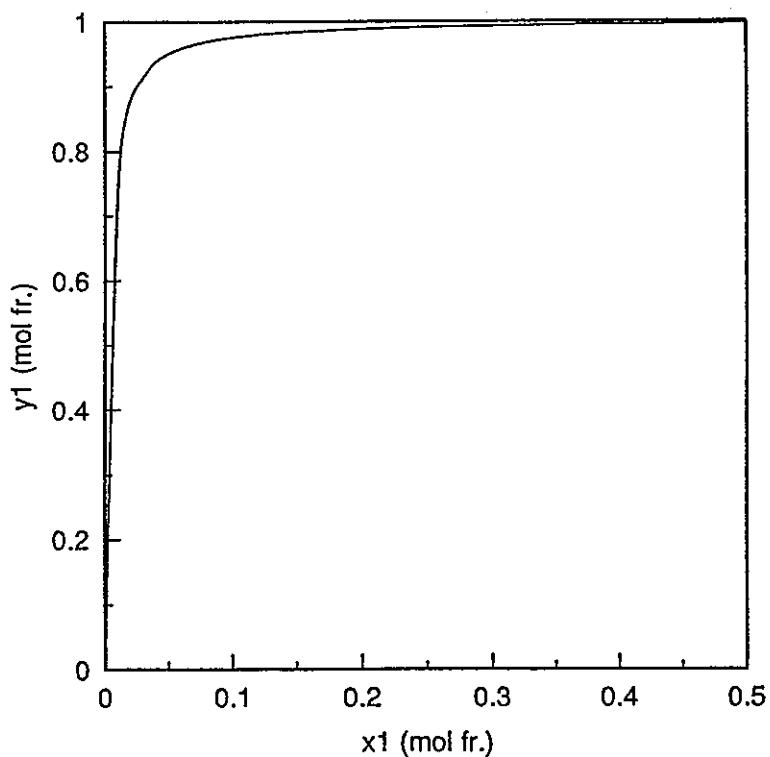


図-5.3 TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図 (温度:20°C)

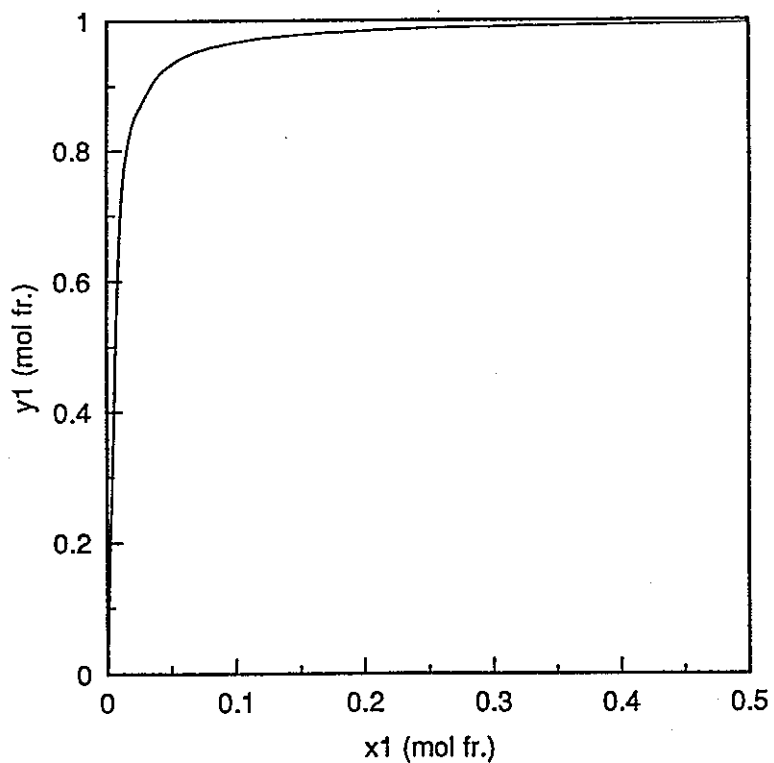


図-5.4 TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図 (温度:30°C)

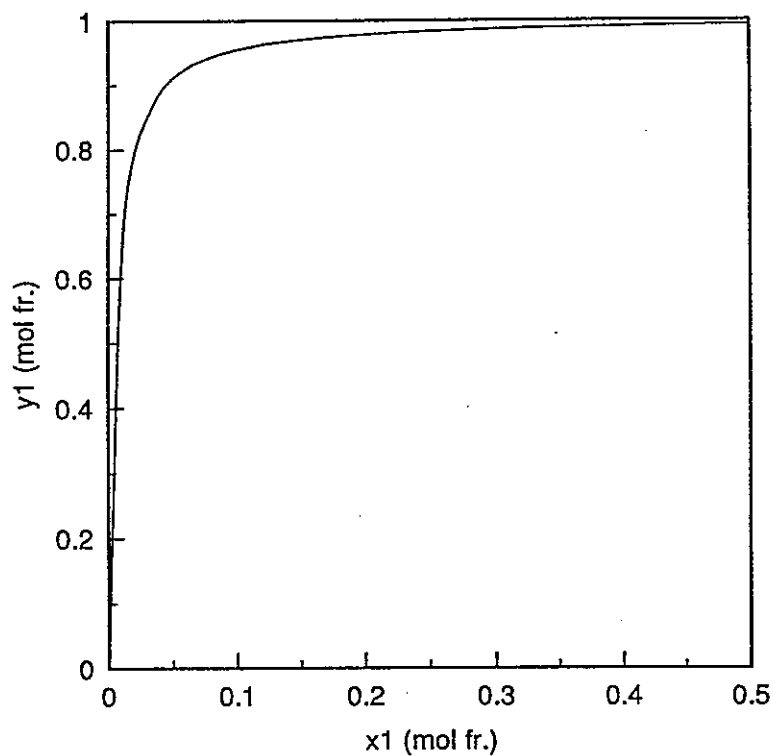


図-5.5 TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図 (温度:40°C)

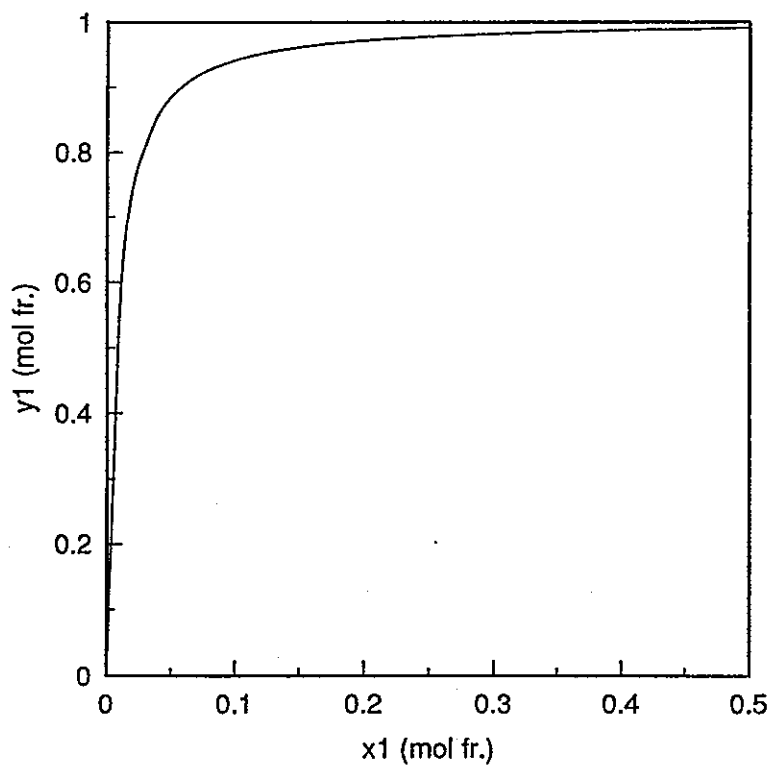


図-5.6 TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図 (温度:50°C)

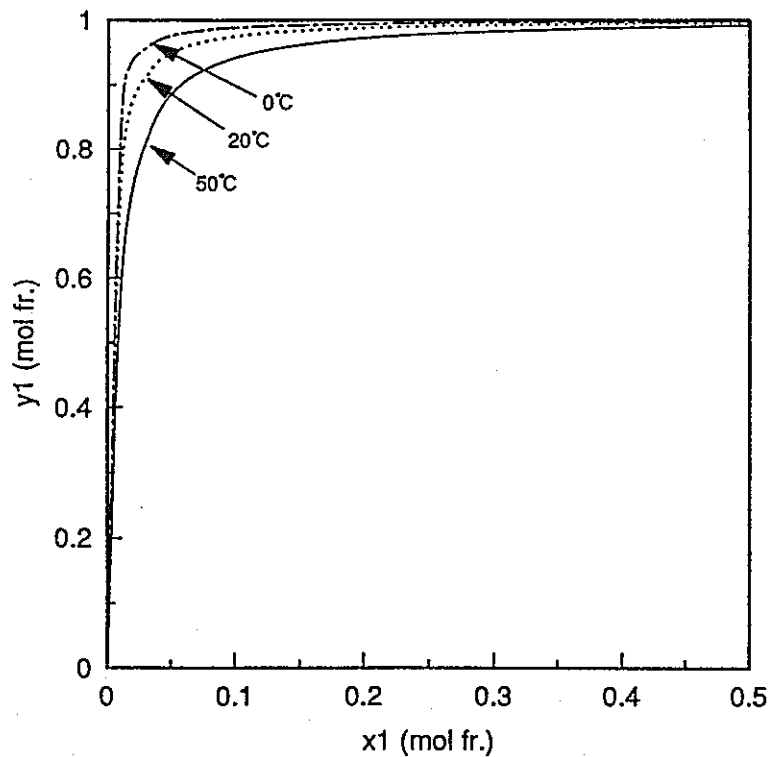


図-5.7 TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-y関係図(温度:0, 20, 50°C)

5.3 TBP/nドデカン系の定温気液平衡値のx-P関係図

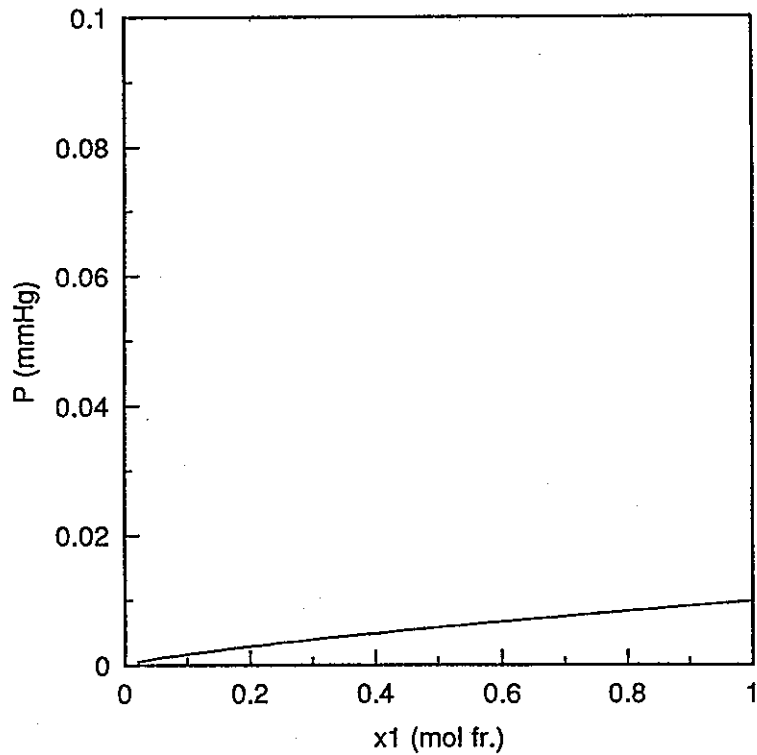


図-5.8 TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-P関係図 (温度: 0°C)

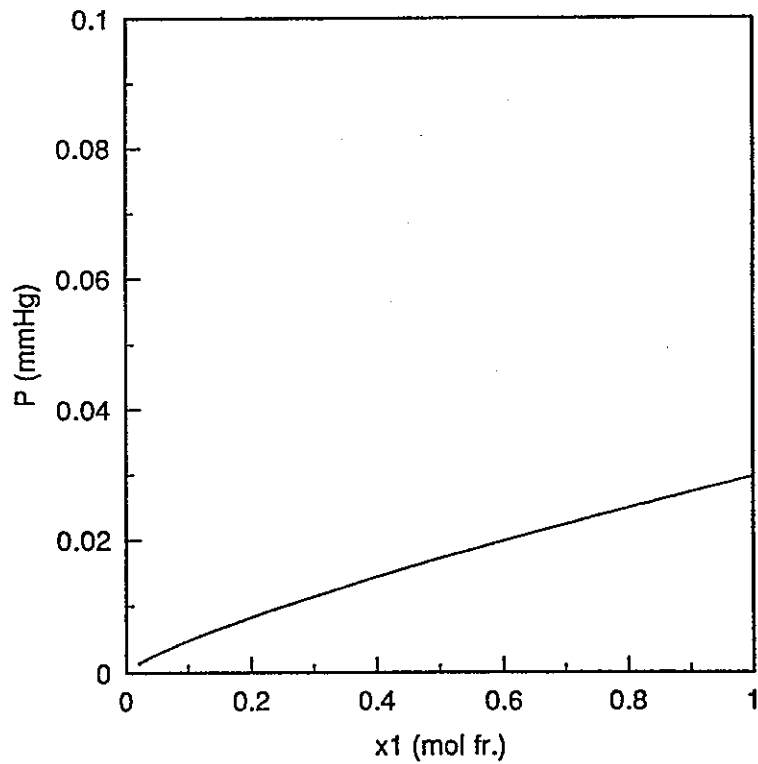


図-5.9 TBP/nドデカン系定温気液平衡値のx-P関係図 (温度: 10°C)

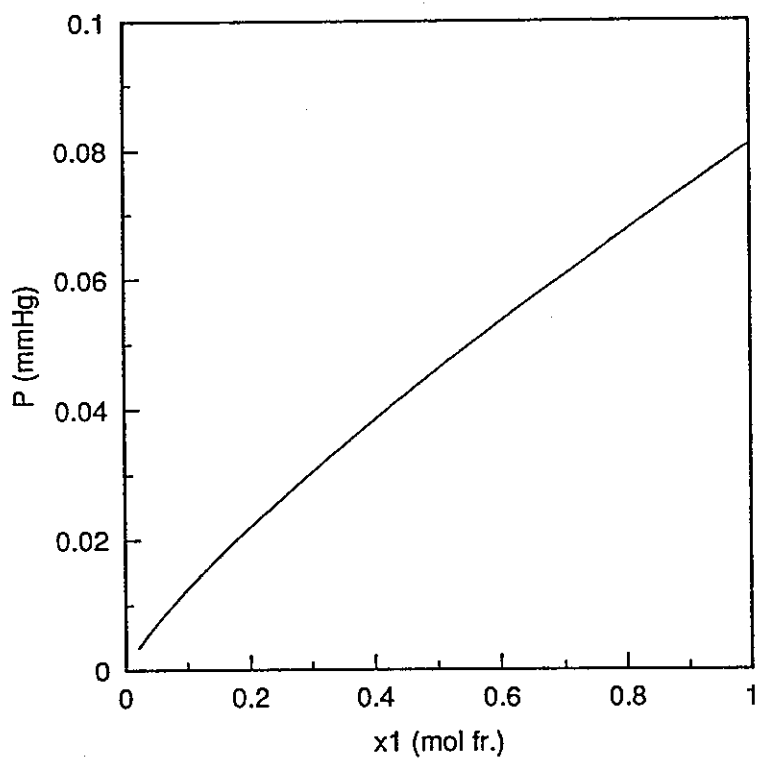


図-5.10 TBP/nドデカン系定温気液平衡値の $x - P$ 関係図 (温度:20°C)

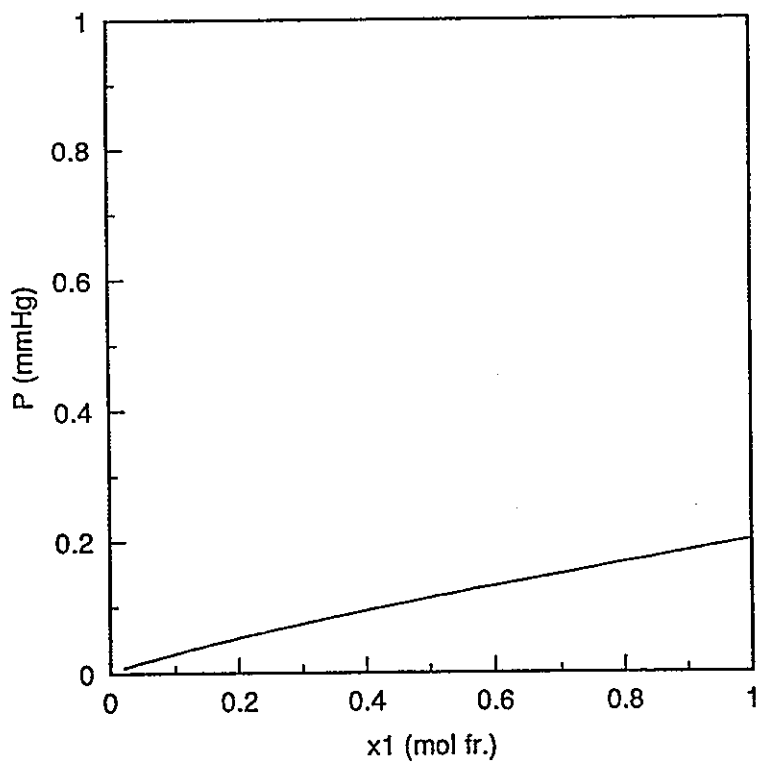


図-5.11 TBP/nドデカン系定温気液平衡値の $x - P$ 関係図 (温度:30°C)

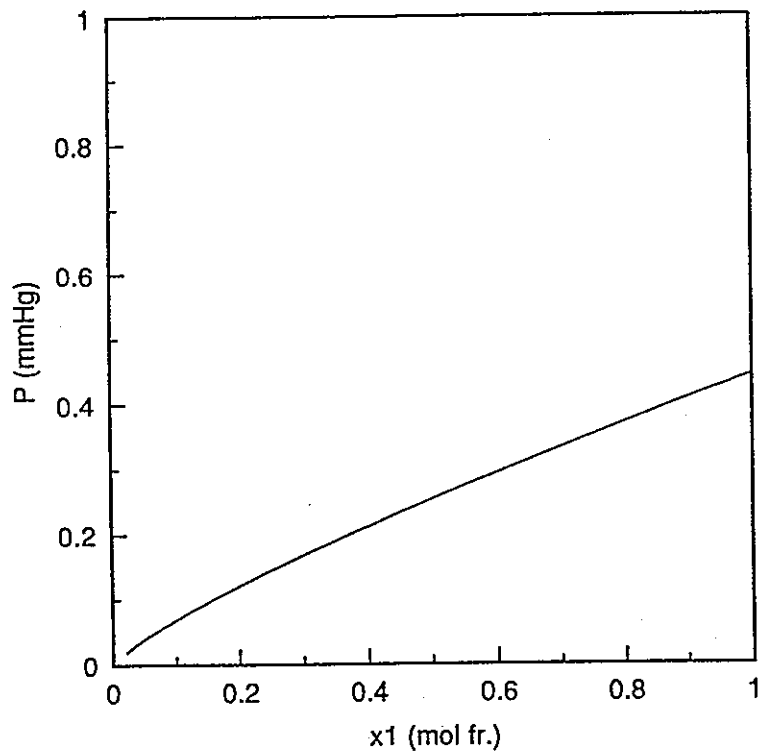


図-5.12 TBP/nドデカン系定温気液平衡値の $x-P$ 関係図 (温度:40°C)

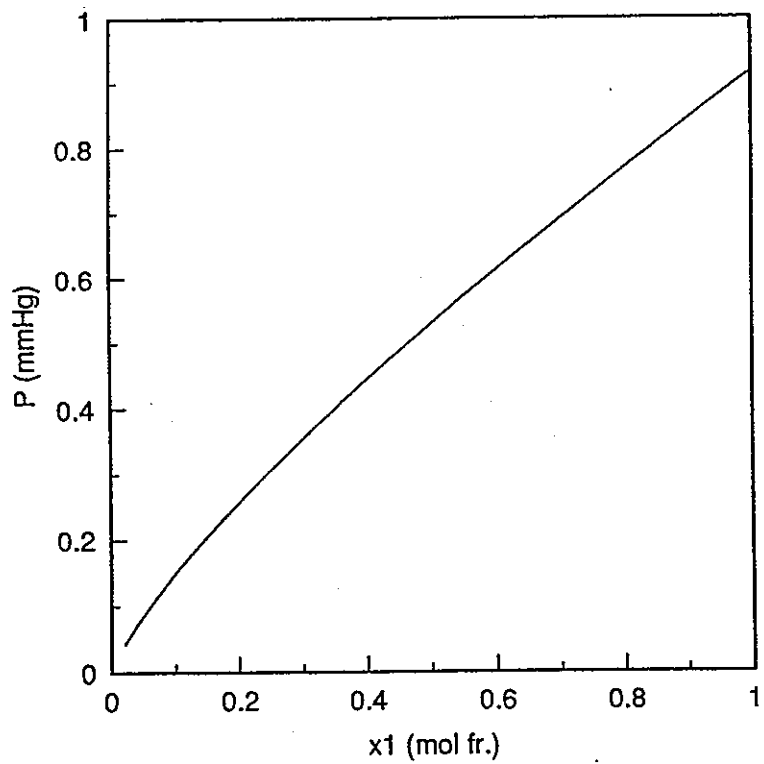


図-5.13 TBP/nドデカン系定温気液平衡値の $x-P$ 関係図 (温度:50°C)

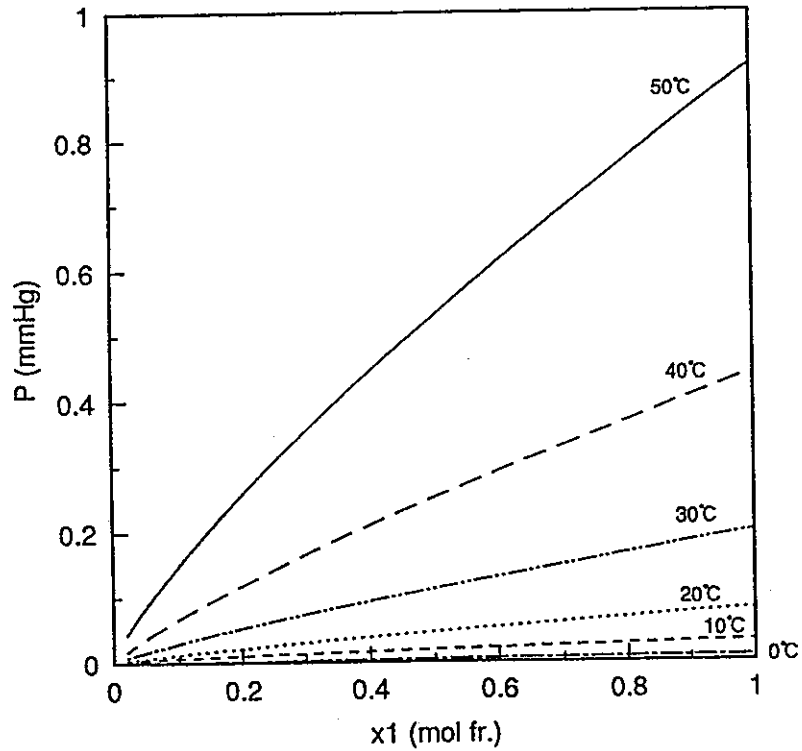


図-5.14 TBP/nドデカン系定温気液平衡値の $x-P$ 関係図
 (温度: 0, 10, 20, 30, 40, 50°C)

6. 単蒸留時の相関各計算例

単蒸留は液相から発生した蒸気を分縮させないでそのまま蒸留する。したがって、最初 x_0 の組成の混合溶媒を 1 モル仕込んで蒸留を開始し、 β モルだけ留出した時の液組成を x とすると、次の関係になる。

$$\ln(1-\beta) = \int_{x_0}^X \frac{dx}{y-x} \dots\dots\dots (11)$$

ここで、積分の中の x と y とは互いに平衡関係にあり、この関係を Rayleigh 式と呼ぶ。もし、比揮発度 α ($-y_1x_2/y_2x_1$) が一定であれば上式の(11)は積分できる。

$$\ln(1-\beta) = \frac{1}{\alpha-1} \left[\ln \frac{X}{x_0} + \alpha \ln \frac{1-X_0}{1-X} \right] \dots\dots\dots (12)$$

今回計算した TBP/nドデカン系は理想系でないので α は一定でないが、比較的狭い濃度範囲では一定とみなし計算できる。(12)式による計算例を表-6.1 に示す。

表-6.1 TBP/nドデカン系の単蒸留時の計算例

温度 t (°C)	初期濃度 x_0 (mol fr.)	最終濃度 x (mol fr.)	平均比揮発度 α *1	留出率 β	平均留出濃度 x_0 (mol fr.)
0	0.1	0.01	816	0.094	0.9717
0	0.2	0.1	768	0.112	0.9925
0	0.3	0.2	712	0.126	0.9958
20	0.1	0.01	375	0.097	0.9405
20	0.2	0.1	353	0.113	0.9837
20	0.3	0.2	329	0.126	0.9909
50	0.1	0.01	151	0.105	0.8648
50	0.2	0.1	143	0.116	0.9607
50	0.3	0.2	133	0.129	0.9778

*1 平均比揮発度は表-5.1~5.7の計算値の算術平均値を適用した。

7. 参考文献

- 1) 岡田 尚, 鈴木 徹, 近藤 勲, 根本 剛, 大内 仁, “劣化溶媒の低温処理試験(Ⅲ)”, 日本原子力学会「1991秋の大会」要旨集, K45, p669 (1991)
- 2) 岡田 尚, 鈴木 徹, 近藤 勲, 大内 仁, “劣化溶媒の低温処理試験”, 日本原子力学会年会要旨集(第Ⅱ分冊), L37, p247 (1990)
- 3) 岡田 尚, 鈴木 徹, 近藤 勲, 根本 剛, 大内 仁, “劣化溶媒の低温処理試験(Ⅱ)”, 日本原子力学会「1991春の年会」要旨集, M15, p617 (1991)