

シンセチック法を用いたジメチルエーテルの水への溶解度測定

日大生産工(院) ○佐々木健介 日大生産工 辻 智也、日秋俊彦
 高压ガス保安協会 本谷篤史、浦上雅行、西本一夫、池田賢治、
 柳川達彦、永末正昭、難波三男

【緒言】ジメチルエーテル(DME)は液化石油ガスに代わる次世代民生用、発電用、ディーゼル用燃料として期待されているが、近年では、直接発電型 DME 燃料電池(DDFC)も提案されている。DDFC では水素製造のための改質器を必要としない反面、DME の過剰供給するためカソード側から未反応の DME も排出され、同時に排出される水に DME を吸収させた後、再利用する方法が考えられている^{1,2)}。そこで、本研究ではシンセチック型装置を作製し、水の標準沸点である 373.2K において、水に対する DME 溶解度を調べた。

【実験】DME は三菱ガス化学製の純度 99.9%のものを、水は和光純薬工業製の蒸留水を沸騰後冷却したものをを用いた。図 1 に本研究に使用したシンセチック型溶解度測定装置をしめした。装置は既報³⁾の試料供給部、圧力制御および測定部を一部改造したものである。セルは多摩精機工業(株)製の耐圧 49MPa の容積可変型シリンダを用いており、最大容量は 52.5cm³ である。シリンダ内には外径φ24mm、長さ 30mm のピストンが備え付けられ、ピストン変位は高沸点成分の水を圧力媒体として ISCO 製シリンジポンプ D260 によって制御する。セル正面には日本クリンゲージ(株)製のステンレス融着サイトグラス KP-308-3 が装着されており、CCD カメラを介して内部を観察することができる。また、セル内には希土類磁石を用いた長さ 16mm の紡錘型スターラチップが封入されており、外部の Fine 製マグネチックスターラ F205

を用いて試料を攪拌する。さらに、チノー(株)製の Class1 の T タイプ熱電対が備付けられ、分解能 0.1K で試料温度を直接測定することができる。圧力は試料側を共和電業(株)製 10MPa 圧力トランスデューサ PHS-A-10MP、圧力媒体側を 30MPa 圧力トランスデューサ PG-300KU により測定する。なお、2つの圧力トランスデューサはともに長野計器(株)製死荷重型圧力計を用いて 0.001MPa まで検定してある。なお、温度および圧力はグラフテック(株)製データロガー DQ5000 を介して、パーソナルコンピュータに経時変化を表示しながら、データの逐次記録が可能である。

測定では、はじめに容積約 40cm³ の携帯ボンベに DME および水をそれぞれ充填し、最大 1kg、最小感量 0.1mg の直示天秤で質量を測定する。次に脱気したセル内に水、DME の順に充填する。このとき試料はセル内で気液または気液液共存状態となり、セル前方を 200W/hr、後方を 300W/hr の東京硝子機械(株)専用マントルヒータを装着し、シマデン(株)製温度調節器 SR82 の PID 制御により 0.1K の精度で所定温度を保持する。ここで、シリンジポンプを定圧制御によりピストンを前進させ、気相が消滅して均一液相または液液共存状態になるまで加圧する。十分に攪拌しながら、シリンジポンプを 0.05cm³/min の定流量で動作させ、ピストンを約 0.11mm/min の速度で後退させる。このとき、試料膨張に伴い圧力は急激に減少するが、再び気相が出現すると圧力減少は緩慢になる。この状態を CCD カメラによる巨視的観察と圧

Solubility Measurement of Dimethyl Ether in Water using a Synthetic Type Apparatus

Kensuke SASAKI, Tomoya TSUJI, Toshihiko HIAKI,
Atsushi MOTOTANI, Masayuki URAKAMI, Kazuo NISHIMOTO, Kenji IKEDA,
Tatsuhiko YANAGAWA, Masaaki NAGASUE and Mitsuo NAMBA

力経時変化から判断し、少なくとも3回沸点圧力を測定する。最後に2つの携帯ポンベを取り外して秤量し、残量からセルに充填した試料の組成を求める。

【結果と考察】図2に373.2Kにおける水に対するDME溶解度の測定結果をしめした。また、図中には比較のためPozoら⁴⁾の373.26KにおけるDME+水系の気液、気液液平衡関係の文献値も併記した。なお、Pozoらは液液平衡関係も報告しており、373.26Kにおける液液臨界点は50.8MPa付近としている。図より、DME高濃度側でやや偏倚はみられるが、実測値はPozoらの文献値とよく一致していることがわかる。また、測定では、DMEモル分率0.0969まで気液平衡状態が観測されるが、0.2188、0.4144、0.5761、0.6999では気液液3相共存状態となり、圧力もGibbsの相律から予測されるように $2.904 \pm 0.02 \text{ MPa}$ の一定の圧をしめすことがわかった。なお、この際、試料膨張時の圧力経時変化は気液、気液液平衡状態でもその挙動は変わらず、シンセチック法により気液液平衡測定も可能であることが明らかとなった。さらに、モル分率を0.7818以上にすると再び気液平衡状態となりDME飽和蒸気圧に達することがわかる。

本研究では次式にしめす3次型状態方程式の修正Peng-Robinson(PRSV)式⁵⁾を用いて実験データの相関を試みた。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+v(v-b)} \quad (1)$$

ここで a 、 b はそれぞれ引力定数、排除体積であり、純物質については気液臨界温度、気液臨界圧力、偏心因子およびStryjekパラメータから算出することができる。一方、混合物に対しては次式のvan der Waals流体モデルを適用した混合則を適用した。

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{0.5} \quad (2)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - l_{ij}) \frac{b_i + b_j}{2} \quad (3)$$

ここで異種分子間パラメータ k_{ij} および l_{ij} は溶解度デ

ータから定めた。図2に計算結果をしめした。図より、気液液平衡がやや低圧側に算出されるものの、気液、気液液および液液平衡の存在を再現できることがわかる。また、DME低濃度側においては実測値と計算値はよく一致しており、溶解度データから気相線も予測しうることがわかる。

【文献】1)陳ら,日本機械学会2004年度年次大会(2004) 2)小川ら,日本機械学会2004年度年次大会(2004) 3)Tsuji et al., Fluid Phase Equilibria, 219, 87(2004) 4) Pozo et al., J. Chem. Eng. Data, 29, 329(1984) 5) Stryjek et al., Can. J. Chem. Eng. 64, 323(1986)

【謝辞】本研究は平成16年度経済産業省委託「DME燃料実用化基盤事業-DME燃料の安全性を確保する技術開発」の一環として行われたものであります。ここに謝意をしめします。

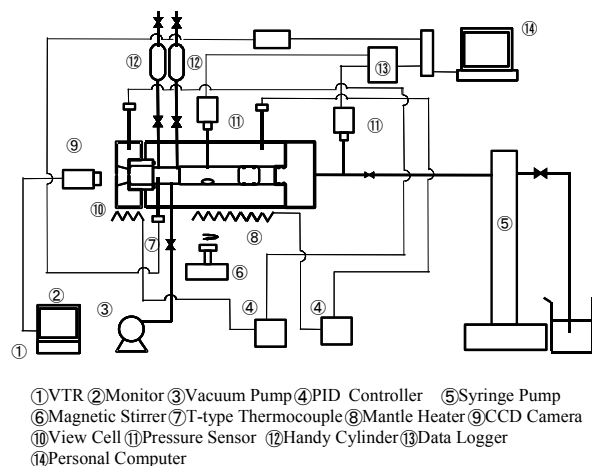


Fig.1 Schematic Diagram of an Experimental Apparatus

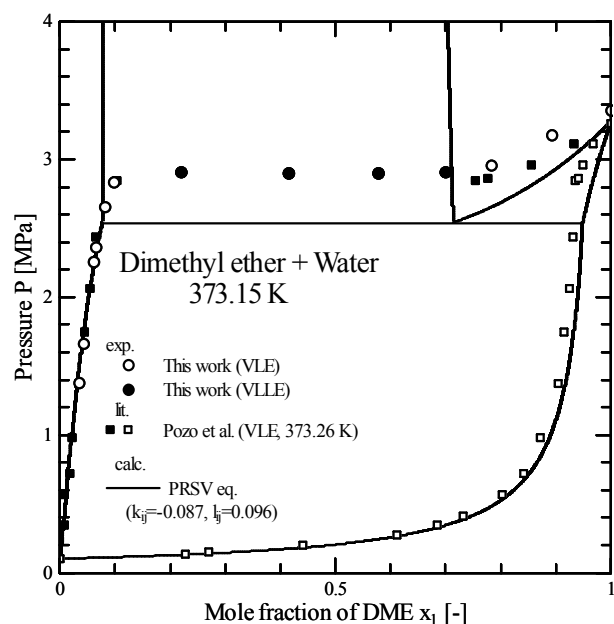


Fig.2 Phase Diagram of Dimethyl ether (1) + Water(2)