

ジメチルエーテル + アセトン + C6 アルコール混合系の沸点測定と相関

日大生産工 (院) ○仲澤 美咲 日大生産工 保科 貴亮
マレーシア工大 辻 智也 日大生産工 日秋 俊彦

1 緒言

ジメチルエーテル (DME) は、25 °C において蒸気圧が約 0.6 MPa であり、容易に液化しやすくエタノール水溶液との相溶性もよいことから、R12 や R134a の代替としてスプレー噴霧剤にも利用されている。一方、炭素数 6 の比較的低位なアルコールである 1-ヘキサノールおよびシクロヘキサノール (以後 C6 アルコールと記す。) は、水よりも粘性が大きいため水性塗料添加剤として用いられてきたが、DME との相平衡関係は不明な点が多い。また、アセトンは両親媒性溶媒として知られており、適度の揮発性をもつことから、塗料や接着剤など様々な用途に応じて広く用いられている。Table 1 にこれらの有機溶媒の諸物性を示す。

Table 1. Physical properties of Acetone and C6 alcohols (298.15 K)

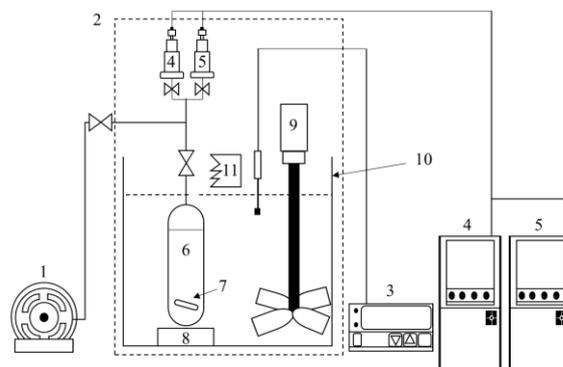
	Vapor Pressure [kPa]	Viscosity [mPa s]
Acetone	30.94	0.305 ¹⁾
1-Hexanol	0.113 ²⁾	4.403 ³⁾
Cyclohexanol	0.087 ⁴⁾	41.06 ⁵⁾

様々な用途に応じたスプレーを考える場合、粘性と揮発性の制御が重要である。そこで、本研究ではスプレー缶水性塗料使用条件の 293.15 ~ 313.15 K を想定し、DME + アセトン、DME + C6 アルコール 2 成分系の沸点を測定し、これらの結果をもとに DME + (アセトン + C6 アルコール) 3 成分混合系の沸点測定を行った。3 成分系においては、噴霧剤 + 溶剤の擬 2 成分混合系とみなした活量係数式をもちいて液相線を相関し、気相線を推算した。

2 実験方法および測定方法

本研究は 293.15, 303.15, 313.15 K の 3 等温における沸点を静置型装置⁶⁾を用いて測定し

た。Figure 1 に装置図を示す。使用したセルは、容積約 37 cm³、耐圧約 5 MPa である。セル内に直径 3 mm、長さ 10 mm の攪拌子を入れ、恒温水槽内に設置された防水マグネチックスターラーにより試料溶液を十分に攪拌した。3 成分系の場合には、DME を充填した後、あらかじめアセトン : 1-ヘキサノール = 4 : 1 [mol : mol] に調製した混合溶液を HPLC ポンプで圧入し、重量法により組成を決定した試料溶液を恒温槽に浸漬し、温度および圧力を記録した。なお、恒温槽は空気恒温槽内に格納されており、配管内凝集を防ぐため、室温よりも高い温度で測定する場合にはレフランプで加熱した。温度測定には TECHNOL SEVEN 製高精度センサ LTD (分解能 ± 0.01 K) を用いた。また、圧力測定には KYOWA 製 500 kPa 絶対圧計 PHS-B-500KP (分解能 ± 0.01 kPa)、1 MPa ゲージ圧力計 PG-10KU (分解能 ± 0.1 kPa) を圧力範囲に応じて使用した。



1 : Vacuum Pump, 2 : Air Chamber, 3 : Thermistor Thermometer, 4 : 1 MPa Gauge Pressure Sensor, 5 : 500 kPa Absolute Pressure Sensor, 6 : Glass Cell, 7 : PTFE Stirrer tip, 8 : Magnetic Stirrer, 9 : Agitator, 10 : Water Bath, 11 : Heater

Fig. 1. Schematic drawing of the static type apparatus for bubble point pressure measurement

Measurement and Correlation of Bubble Point Pressure for DME + Acetone + C6 alcohol

Misaki NAKAZAWA, Taka-aki HOSHINA, Tomoya TSUJI and Toshihiko HIAKI

3 実験結果および検討

Figure 2 に DME + (アセトン + 1-ヘキサノール) 混合系の測定結果および相関結果を示す。 x_1 - P から、この混合系は Raoult 則に対し正に偏倚した。なお、実測値は次式に示す Non Random Two-Liquid (NRTL) 活量係数式を用いて気相線を推算した。

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (1)$$

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

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22}) / RT \quad (3)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (4)$$

相関では $\alpha = 0.3$ とし、 x_1 に対し $P (=x_1 \gamma_1 P_1^0 + x_2 \gamma_2 P_2^0)$ が合致するように g_{12} - g_{22} および g_{22} - g_{11} の値を決定した。相関に対する平均相対偏差 (Average Absolute Relative Deviation, AARD) [%] は DME + アセトン, DME + 1-ヘキサノール, DME + シクロヘキサノール, DME + (アセトン + 1-ヘキサノール) 混合系でそれぞれ 1.19, 1.20, 3.92, 1.81 % となった。

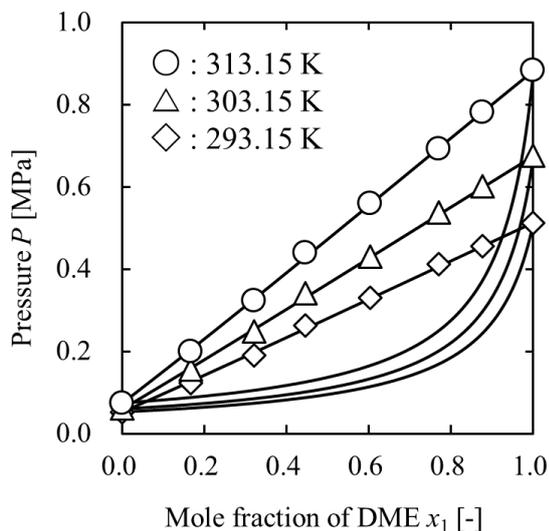


Fig. 2. Bubble point pressure for a quasi-binary, DME + (Acetone + 1-Hexanol) (Acetone : 1-Hexanol = 4 : 1 [mol : mol], 293.15 ~ 313.15 K)

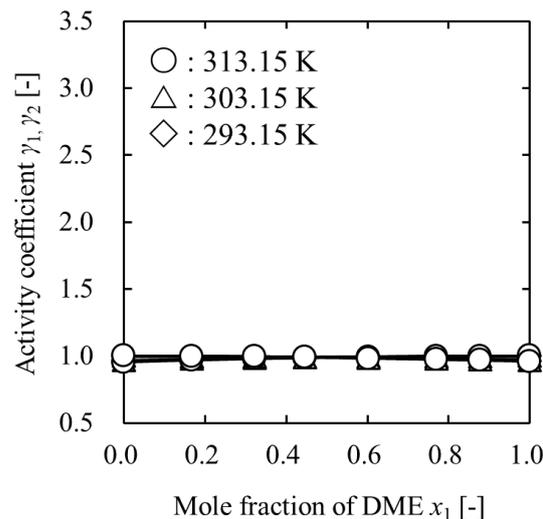


Fig. 3. Activity coefficient assuming a quasi-binary, DME + (Acetone + 1-Hexanol) (Acetone : 1-Hexanol = 4 : 1 [mol : mol], 293.15 ~ 313.15 K)

4 結言

DME + アセトン, DME + 1-ヘキサノール, DME + シクロヘキサノール, DME + (アセトン + 1-ヘキサノール) 混合系の沸点はいずれも Raoult 則に対し正に偏倚した。また, NRTL 式を用いて沸点を相関した結果, AARD は上記の混合系に対し 1.19, 1.20, 3.92, 1.81 % となった。さらに, 活量係数の偏倚の比較により, スプレー缶の噴霧剤に DME を用いた場合, アセトンと 1-ヘキサノールをそれぞれ単独で溶剤として用いるより, アセトン + 1-ヘキサノール混合溶液を用いた方が DME に対する相溶性が向上することが分かった。

「参考文献」

- 1) I-Hung Peng et al., *J. Chem. Eng. Data*, **47**, 1457-1461 (2002).
- 2) R. Garriga et al., *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 1091-1096 (1996).
- 3) A. S. Al-Jimaz et al., *Fluid Phase Equilibria*, **218**, 248 (2004).
- 4) D. Ambrose et al., *J. Chem. Thermodynamics*, **19**, 903-909 (1987).
- 5) K. Mohan Krishnan et al., *Fluid Phase Equilibria*, **105**, 109-118 (1995).
- 6) T. Tsuji et al., *Research report A (Science and Technology), College of Industrial Technology*, **37**, 27-32 (2004).