

HFO-1234ze(E) + エタノ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

エタノールは殺菌・消毒作用があり、消臭剤、化粧品、医薬品、殺虫剤など日常生活の様々な場面で広く用いられており、スプレー缶製品の溶剤としても用いられている。また、スプレー缶製品の設計には、溶剤と噴霧剤の相溶性に関する相平衡関係の把握は必要不可欠である。本研究では、これまで冷媒や噴霧剤として使用されてきた1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134a) の代替物質として、近年新たに開発された(E)-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234ze(E)) に注目した。HFO-1234ze(E) は ODP = 0, GWP < 6 で、地球環境に優しい物質として注目を集めている。Table 1 に 25 °C における HFO-1234ze(E)、プロパン、ジメチルエーテル (DME) の蒸気圧を示す。

Table 1. Vapor pressure, P [MPa], at 298.15 K

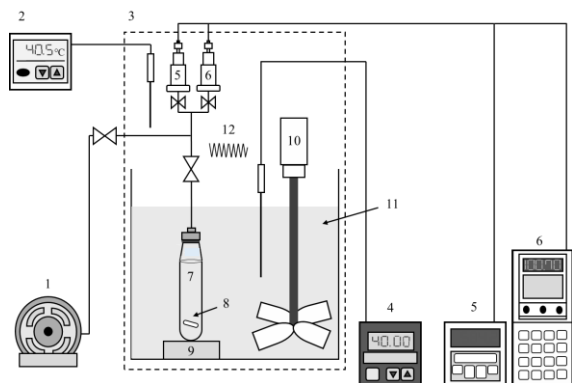
HFO-1234ze(E)	Propane	DME
0.50	0.95	0.59

HFO-1234ze(E) の蒸気圧は DME に近いので、DME を噴霧剤に用いているスプレー缶を、そのまま HFO-1234ze(E) にも適用できるのではないかと考えられる。しかし、HFO-1234ze(E) と有機溶媒との混合系に関する物性データはほとんど存在しないため、沸点圧力の HFO-1234ze(E) 組成依存性や、相溶性に関するデータが必要である。本研究では HFO-1234ze(E) + エタノール混合系の沸点圧力を測定し、組成依存性を調べた。本報告ではプロパン + エタノール¹⁾、DME + エタノール²⁾ 混合系の測定結果も併せて報告する。いずれの混合系も、活量係数式による液相線の相関と気相線の推算を行い、本研究と比較した。

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³⁾ 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 のガラス製である。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。エタノールは脱気後 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温した。温度測定には TECHNOL SEVEN 社製高精度センサ LTD (分解能 ± 0.01 K) を用いた。また、圧力測定には共和電業社製 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 : Digital Temperature Indicator (for Air Chamber), 3 : Air Chamber, 4 : Thermistor Thermometer, 5 : 1 MPa Gauge Pressure Sensor, 6 : 500 kPa Absolute Pressure Sensor, 7 : Glass Cell, 8 : PTFE Stirrer Tip, 9 : Magnetic Stirrer, 10 : Agitator, 11 : Water Bath, 12 : Heater (Filament Lamp)

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

3. 実験結果および検討

Figure 2 に沸点測定の結果を示す。図より、いずれの等温系においても HFO-1234ze(E) +

Measurement and Correlation of Bubble Point Pressure for HFO-1234ze(E) + Ethanol Mixture

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

エタノール混合系は Raoult 則に対し大きく正に偏倚することがわかる。これは、プロパン + エタノール混合系においても類似であり、ほぼ Raoult 則に従う DME + エタノール混合系とは異なる傾向である。

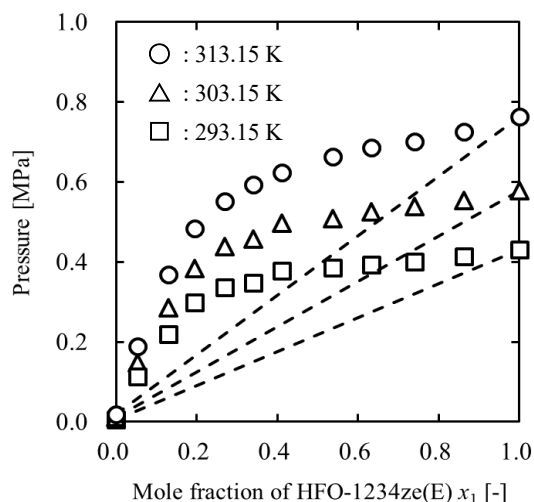


Fig. 2. HFO-1234ze(E) composition dependence on bubble point pressure for HFO-1234ze(E) + Ethanol

実測値は、次式に示す Non Random Two-Liquid (NRTL) 活量係数式を用いて液相線の相関および気相線の推算を行った。

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

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

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

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

相関では $\alpha_{12} = 0.3$ 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_{11} および g_{12} - g_{22} の値を決定した。この時のNRTLパラメータをTable 2 に、相関および推算結果を Fig. 3 に示す。

Table 2. Optimized NRTL parameters

T [K]	g_{12} - g_{11}	g_{12} - g_{22}	AARD [%]
293.15	1427.9	4827.0	1.91
303.15	1359.3	4914.2	1.88
313.15	1306.1	4712.8	1.43

相関に対する平均相対偏差 (Average Absolute Relative Deviation, AARD) [%] は HFO-1234ze(E) + エタノール, プロパン + エ

タノール, DME + エタノール混合系でそれぞれ 1.74, 0.70, 0.62 % となった。

また, Fig. 3 から HFO-1234ze(E) + エタノール混合系は、いずれの等温系においても HFO-1234ze(E) のモル分率が 0.3 ~ 0.9 付近では圧力変化が少ないため、スプレー缶製品として使用した場合、使用時に缶内の組成が変化しても、この範囲内では圧力がほとんど変わることなく使用できると考えられる。

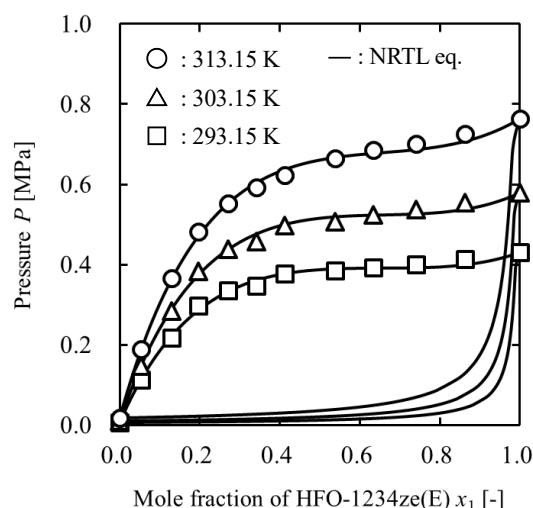


Fig. 3. Bubble point pressure for HFO-1234ze(E) + Ethanol (293.15 ~ 313.15 K)

さらに、各噴霧剤についてエタノールに対する無限希釈活量係数($\gamma_{1,\text{inf}}$)を比較したところ HFO-1234ze(E), プロパン, DME でそれぞれ 5.0, 5.0, 2.0 程度となった。したがって、エタノールとの相溶性は HFO-1234ze(E) + エタノール, プロパン + エタノール混合系が同程度であると考えられる。そこで、今後の展望として、DME + HFO-1234ze(E) + エタノール混合系にすることで、スプレー缶製品の缶圧を保ちつつ、エタノールとの相溶性を制御でき、用途によって使い分けられると考える。

4. 謝辞

本研究に使用したHFO-1234ze(E)は、日本ハネウエル株式会社よりご提供いただいたものです。ここに謝意を示します。

参考文献

- 1) Y. Koshiba et al., 化学工学論文集, **44**, 223-228 (2018).
- 2) D. Yokoi, 平成27年度修士論文 (2017).
- 3) T. Tsuji et al., Research report A (Science and Technology), College of Industrial Technology, **37**, 27-32 (2004).