

## 303.2 K における液化 HFO-1234ze(E) + エタノール 混合系の密度測定

日大生産工(院) ○戸頃 京樹 日大・理工 岡田 真紀 日大生産工 保科 貴亮  
マレーシア工大 辻 智也 産総研 古屋 武

### 1. 緒言

オゾン層の破壊に対する懸念を克服するための代替フロンとして、オゾン破壊係数が極めて小さいハイドロフルオロカーボン類 (HFC) が、冷媒や発泡剤、スプレーの噴霧剤として用いられているが、HFC は地球温暖化係数が大きい。HFCの代替物質として、オゾン層破壊係数がゼロであり地球温暖化係数が HFC よりも遥かに低い<sup>1)</sup> ハイドロフルオロオレフィン類が注目されている。本研究では、特定高压ガス保安規則で特定不活性ガスに分類され、生体毒性の低い (E)-1,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234ze(E), 以後 HFO と記す。) に着目し、HFO をエアロゾルスプレーの噴霧剤として利用することを検討している。スプレー缶の充填物を想定した場合、溶剤である有機溶媒との混合系に対する物性データの蓄積が不可欠である。これまでにプロパンやジメチルエーテル (DME) と有機溶媒の混合系に対する沸点測定<sup>2)</sup> や密度<sup>3)</sup>、誘電物性<sup>4)</sup> を報告しているが、HFO-1234ze(E) と有機溶媒との混合系についての報告は沸点測定<sup>2)</sup> のみである。そこで、本研究では 303.2 K, 1.0 MPa における均一液相領域での HFO-1234ze(E) + エタノール混合系の密度を測定し、密度および過剰モル体積の組成依存性を調べた。

### 2. 実験方法および測定方法

本研究は温度 303.2 (± 0.1) K, 圧力は 1.0 (± 0.1) MPa の条件下で行った。実験装置の概略を Fig. 1 に示す。装置は既報<sup>3)</sup> のものを参考に制作した。体積約 100 cm<sup>3</sup> の耐圧セルに重量法で調製した試料を入れ、高压シリンジポンプ (ISCO 社製, 260D) に耐圧セルを接続し試料を充填した。温度調節機 (CHINO 社製 DB1050) で温度調節した振動管密度計 (Anton-Paar 社製 DMA 512P) に高压シリンジポンプより試料を送液し、振動管出口側の圧力をひずみゲージ (共和電業社製, WGA-650A) で計測しながら調圧し、振動周期を測定した。振動管密度計の振動周期  $\tau$  (s) と、試料の密度  $\rho$  (kg m<sup>-3</sup>) との間には、(1) 式の関係が成り立つ。

$$\rho = a\tau^2 + b \quad (1)$$

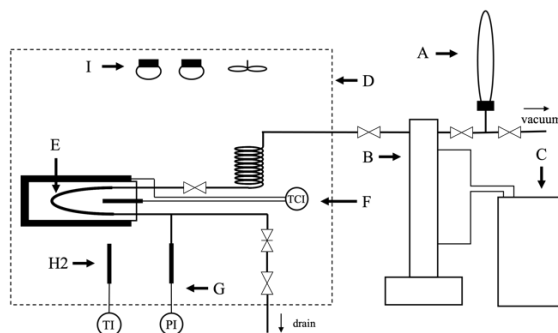


Fig.1. Schematic drawing of density measurement at high pressure.

A: Glass cell, B: Syringe pump, C: Chiller, D: Air chamber,  
E: Vibrating U-tube densimeter (Anton Paar 512P), F: Temperature controller,  
G: Pressure gauge, H1, H2: K-type thermocouple, I: Ref lamp

(1) 式中の  $a$  (N m<sup>-4</sup>),  $b$  (kg m<sup>-3</sup>) は装置定数である。装置定数は密度が既知のブタン<sup>5)</sup>と水<sup>6)</sup>を用いて決定した。装置の健全性は密度が既知であるヘキサン<sup>7)</sup>、オクタン<sup>8)</sup>、ノナン<sup>9)</sup>、エタノール<sup>10)</sup>で確認し、相対標準偏差は最大でヘキサンの 0.145% であった。

### 3. 結果および考察

303.2 K, 1 MPa における HFO + エタノール混合系の密度  $\rho$  に対する HFO 組成依存性を Fig. 2 に示した。なお、Fig. 2 には 303.2 K, 1 MPa での DME + エタノール混合系の密度データも併記した。HFO+エタノール混合系の密度  $\rho$  は HFO の増加に伴い単調に増加した。303.2 K, 1 MPa における HFO+エタノールおよび DME +エタノール混合系の過剰モル体積  $v^E$  の組成依存性を Fig. 3 に示した。DME+エタノール系では、すべての組成において  $v^E$  は負に偏倚しているのに対し、HFO+エタノール系では、HFO モル分率 0.05 付近に正の極大を示したが、以降の HFO 組成では負に偏倚した。また、本系の過剰モル体積  $v^E$  を (2) 式に示す Redlich-Kister 式<sup>11)</sup> で関連し、Fig. 3 に併記した。

$$v^E = x(1-x)\{A + B(1-2x) + C(1-2x)^2\} \quad (2)$$
この式中の  $x$  は HFO のモル分率であり、 $A, B, C$  はフィッティングパラメータ (いずれも単位は cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) である。 $v^E$  の組成依存性は、AAD 9.30% で関連することができた。

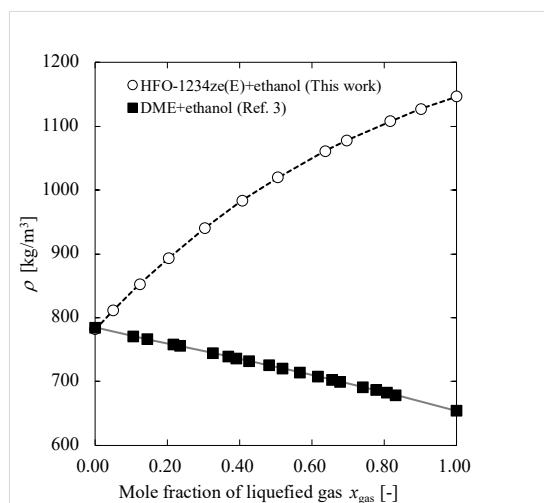


Fig. 2. Concentration dependence of density for liquefied gas + ethanol mixture at 303.2 K and 1.0 MPa.

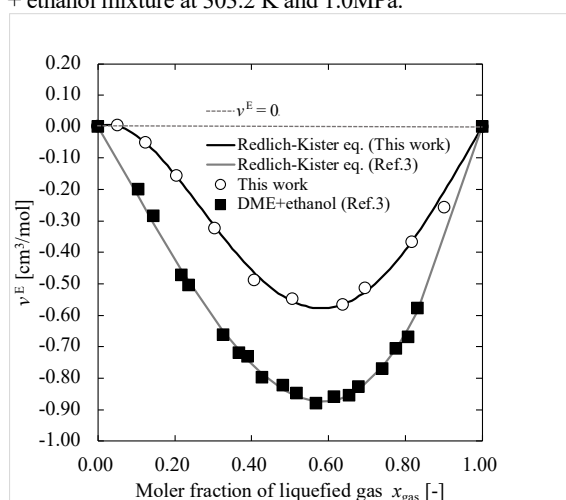


Fig. 3. Concentration dependence of excess molar volume for liquefied gas + ethanol mixture at 303.2 K and 1.0 MPa.

303.2 K, 1 MPa における HFO-1234ze(E) + エタノール混合系の過剰モル体積に対する各成分の寄与を調べるため、各成分の部分モル体積を Fig. 4 に示し、DME + エタノール混合系の部分モル体積と併記した。303.2 K, 1 MPa では、いずれの系もエタノールの部分モル体積の組成依存性は定性的にも定量的にもほぼ等しいのに対し、HFO とエタノールの部分モル体積の差は、DME とエタノールの部分モル体積との差よりも大きい。HFO と DME の分子サイズの相違もあるが、HFO のエタノールに対する親和性は、DME のエタノールに対する親和性よりも小さい。水素結合による相互作用の寄与よりも、疎水的な相互作用による寄与が大きいと考えられる。特に HFO+エタノール系における HFO 組成が小さい領域では、HFO とエタノール分子間相互作用は斥力的であり、同種分子間での相互作用の寄与

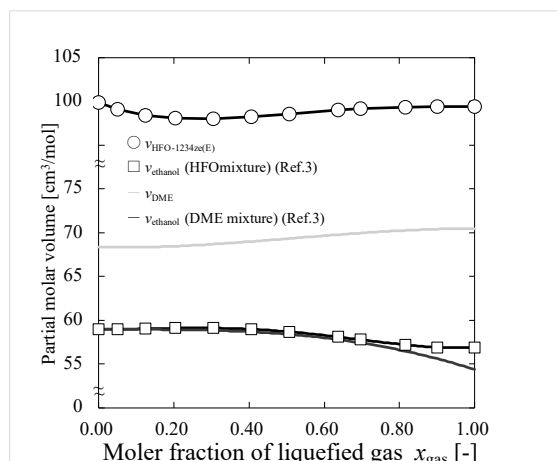


Fig. 4. Concentration dependence of partial molar volume for liquefied gas + ethanol mixture at 303.2 K and 1.0 MPa.

が示唆された。

#### 4. まとめ

303.2 K, 1 MPa における HFO-1234ze(E) + エタノール混合系の密度を測定した。密度は HFO 組成の増加に伴って単調に増加し、過剰モル体積は HFO 組成 0.05 以上の領域で負の値となり、HFO 組成 0.6 付近で極小を示した。HFO 組成 0.05 以上の領域では HFO-1234ze(E) とエタノール分子間での引力的な相互作用の存在が示唆されたが、DME+エタノール系のそれよりも小さい。HFO 組成が小さい領域では、HFO とエタノール分子間相互作用は斥力的であり、同種分子間での相互作用の寄与が示唆されるが、さらに詳細な考察が必要である。

#### 参考文献

- 1) Muhre, G. *et al.*, *IPCC 5<sup>th</sup> assessment report*, 732 (2013).
- 2) Nakazawa, M. *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, **522**, 112764 (2020).
- 3) Hoshina, T. *et al.*, *The review of high pressure science and technology*, **23**, 319 (2013).
- 4) Koshiha, Y. *et al.*, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **44**, 223 (2018).
- 5) Miyamoto, H *et al.*, *Int. J. Thermophys.*, **22**, 459 (2001).
- 6) Wagner, W. *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1537 (2002).
- 7) R. Span, *Multiparameter Equations of State- An Accurate Source of Thermodynamic Property Data*, 367 (2000).
- 8) R. Span *et al.*, *Equations of state for technical applications. II.*, **24**, 41-109 (2003).
- 9) M.L. Huber *et al.* *Viscosity correlations for minor constituent fluid in natural gas*, **224**, 263-270 (2004).
- 10) N. Dereck *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **64**, 1909-1921 (2019).
- 11) Redlich, O.;Kister, A. T., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345 (1948).
- 12) Zeberg-Mikkelsen, C. K.; Lugo, L. *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, **235**, 139 (2005).