

ジメチルエーテル+2-メトキシエタノール系および ジメチルエーテル+2-ブトキシエタノール系の 沸点圧力と気液平衡関係の相関

日大生産工(院) ○榎戸 葵 日大・理工 岡田 真紀
日大生産工 高橋 智輝・保科 貴亮 マレーシア工大 辻 智也

1. 緒言

ジメチルエーテル (以後 DME と記す。) は 298.15 K において蒸気圧が約 0.6 MPa¹⁾ であり, 触媒技術の発達により, 再生可能な資源からも製造できるため, 天然資源の枯渇に対する懸念もない。DME は二酸化炭素 (298.15 K において蒸気圧が約 6 MPa²⁾) よりも低圧下で容易に液化することができるため, 液化 DME はスプレーの噴霧材や燃料などで使用されている。近年, DME は天然有機物の抽出にも用いられているが, 有機溶媒を混合することで, 混合溶媒の組成に応じて揮発性や極性を高度に制御した分離溶媒としての利用が期待できる。これまで当研究グループでは, DME+アルコール系の沸点圧力³⁾, 密度⁴⁾および静誘電率⁵⁾について報告している。

本研究で用いる2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールは, グリコールエーテル類に属し, 工業的には塗料などの溶剤として用いられている。特に2-ブトキシエタノールは界面活性剤としての性質も持ち合わせている。これらの2-アルコキシエタノールをスプレーの溶剤として利用する場合, 噴霧剤である DME + 2-アルコキシエタノール系の気液平衡を調べることは, スプレーの設計において必要不可欠な物性データである。しかし, DME と2-アルコキシエタノール系の気液平衡データに関する報告は僅少である。そこで, 本研究では DME を用いたスプレー塗料としての利用を想定し, 293.15 ~ 313.15 K における DME + 2-メトキシエタノール系および DME + 2-ブトキシエタノール系の沸点圧力を測定し, 実測値を NRTL (Non Random Two-Liquid) 式を用いて相関した。

2. 実験

装置は既報⁶⁾の静置型沸点測定装置を用いた。平衡セルは容積約 40 cm³ のガラス製のものを使用した。直径 3 mm, 長さ 10 mm 程度の攪拌子を封入したセルを恒温水槽中に浸漬し, 防水マグネチックスターラーにより試料を十分に攪拌した。室温より高い温度で測定する場合は, 配管内の試料の凝縮を防ぐために 200 W のレフランプを照射し, 空気恒温槽内および配管を加温した。恒温水槽 (THOMAS 250-FEZ) の温度は, 精度 ± 0.01 K のタカラサーミスタ高精度センサ温度計 (TECHNOL SEVEN 社製) により測定した。セル内の圧力は 500 kPa 絶対圧計 (KYOWA PHS-B-500KP -P) と 1 MPa ゲージ圧力計 (KYOWA PG-10KU) の 2 つの圧力センサを測定範囲圧力に応じて使用し測定した。また, 仕込み組成は重量法により決定し, その組成が液相組成に等しいものと仮定した。測定では恒温槽温度と圧力がともに安定した状態を平衡とみなし, その際の圧力を沸点圧力とした。

2-メトキシエタノール (和光純薬株式会社, 99.0 %), 2-ブトキシエタノール (和光純薬株式会社, 99.0 %) は, 精製せず脱気処理したものを使用した。DME (小池化学, 純度 99.8 %) は液体窒素を用いて蒸留して用いた。

3. 実験結果および相関

初めにDMEの蒸気圧を測定し, 既存の文献値³⁾と比較した結果, 実験値は文献値と良好に一致し, 本研究で使用した装置を用いて得られるデータの健全性を確認した。次に, DME + 2-メトキシエタノール系および DME + 2-ブトキシエタノール系の沸点圧力を測定し, DME 組成依存性を Fig. 1, Fig. 2 にそれぞれ示した。DME + 2-メトキシエタノール系はいずれの組成及び温度において Raoult 則に対し正に偏倚し, DME + 2-ブトキシエタノール

Measurement and Correlation of Bubble Point Pressure for DME + 2-Methoxy Ethanol and DME + 2-Buthoxy Ethanol.

Aoi Enokido, Masaki Okada, Tomoki Takahashi,
Taka-aki Hoshina and Tomoya Tsuji

系はいずれの組成及び温度において Raoult 則に従う傾向を示した。

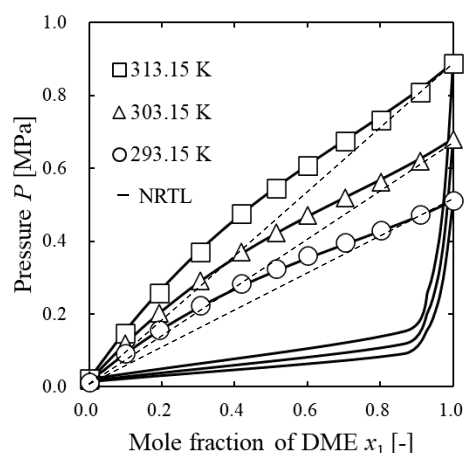


Fig. 1. DME dependence of bubble point pressure for DME(1) + 2-methoxy ethanol(2) at 293.15 ~ 313.15 K. Dashed lines indicate the Raoult's law.

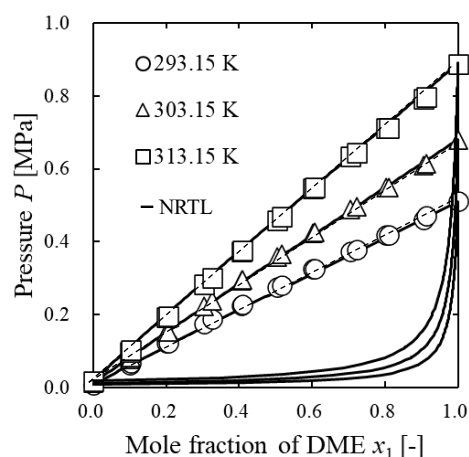


Fig. 2. DME dependence of bubble point pressure for DME(1) + 2-butoxy ethanol(2) at 293.15 ~ 313.15 K. Dashed lines indicate the Raoult's law.

沸点圧力の実測値に対しては (1) ~ (4) 式で表す NRTL 式を用いて相関を行い、露点線を推算した。相関では $\alpha = 0.3$ に固定し、液相組成 x_1 に対し沸点圧力 P が合致するように $g_{12}-g_{11}$ 及び $g_{21}-g_{22}$ の値を決定した。その結果を Table 1 に示す。

Table 1. NRTL parameters of DME + 2-methoxy ethanol and DME + 2-butoxy ethanol for correlation of bubble point pressure.

$g_{21}-g_{11}$ [J/mol]	$g_{12}-g_{22}$ [J/mol]	α_{12} [-]	AARD [%]
DME + 2-メトキシエタノール			
-562.04	2381.42	0.3	1.15
DME + 2-ブトキシエタノール			
79.83	70.05	0.3	2.38

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (1)$$

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

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{11}}{RT} \quad (3)$$

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

図より相関結果は良好であり、沸点圧力に対する平均絶対偏差 Average Absolute Relative deviation (AARD) は DME + 2-メトキシエタノール混合系において、1.15 % であった。DME + 2-ブトキシエタノール混合系は、2.38 % であった。

4. まとめ

DME + 2-メトキシエタノール混合系及び、DME + 2-ブトキシエタノール混合系の沸点圧力を測定した。NRTL 式による相関を行った結果、AARD が DME + 2-メトキシエタノール混合系で 1.15 %、DME + 2-ブトキシエタノール混合系で 2.38 % となり、実験値を良好に再現できた。

参考文献

- 1) H. Holldorff and H. Knapp, *Fluid Phase Equilibria.*, **40**, 113-125 (1988).
- 2) R. Span and W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 1509-1596 (1996).
- 3) M. Nakazawa et al., *Fluid Phase Equilibria*, **522**, 112764 (2020).
- 4) T. Hoshina et al., *Rev. High Pressure Sci. Tech.*, **23**, 319-324 (2013).
- 5) Y. Koshiba et al., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **44**, 223-228 (2018).
- 6) 辻智也・日秋俊彦, 日本大学生産工学部研究報告A, **37**, 27-32 (2004).