

ジメチルエーテル+2-ブトキシエタノール+水系の相平衡測定

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, 二酸化炭素 (298.15 K において蒸気圧が約 6 MPa²⁾) よりも低圧力下で容易に液化できる。DME は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, 軽油の代替燃料のほかにスプレーの噴霧材などに使用されている。DME と相溶性の高い有機溶媒を混合することで, 温度・圧力変化だけでなく混合溶媒の組成に応じて物性を高度に制御することができる。当研究グループではこれまで, DME+エタノール系の沸点圧力³⁾, 密度^{4,5)} および静誘電率⁵⁾ について報告している。

2-ブトキシエタノールは, グリコールエーテル類に属し, 工業的には塗料やインクなどの溶剤として用いられているほか, 潤滑油やガソリンの添加剤など工業的な利用に留まらず, 様々な用途で使用されている。2-ブト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 との混合系の気液平衡関係を調べることは, スプレーの設計において必要不可欠である。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ため, 相溶性が小さい DME と水との混合系に対して 2-ブトキシエタノールを添加することにより, 混合系の液相中における水の組成を大きくすることができ, スプレー用途の拡大も期待できる。しかし, DME+2-ブトキシエタノール+水系の気液平衡データに関する報告は存在しない。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(1)+2-ブトキシエタノール(2)+水(3)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 の耐圧ガラス瓶 (ACE GLASS 8648-09) 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 (THOMAS 250-FEZ) 中に浸漬し, 防

水マグネチックスターラー (AS ONE MS-101A) 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。仕込み組成は重量法により決定した。気相の密度が液相に比べて十分に小さいことから, 沸点圧力における液相組成は仕込み組成に等しいものとして近似した。恒温水槽の温度と平衡セルの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-ブトキシエタノール (富士フイルム和光純薬株式会社, 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%) は液体窒素で蒸留したものをを用いた。水は蒸留水製造装置 (ADVANTEC RFD240NA) で処理したものを更に脱気処理して使用した。

3. 実験結果および相関

DME の蒸気圧を測定し, 既存の文献値³⁾ と比較した結果, 実験値は文献値と平均絶対相対偏差 (AARD) 0.20% で良好に一致し, 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。DME (1)+2-ブトキシエタノール (2)+水 (3) 系の沸点圧力に対する DME 組成依存性を Fig. 1 に示した。いずれの図も, 2-ブトキシエタノール (2)+水 (3) 系を一つの系とみなした DME との擬 2 成分系で示しており, Fig. 1(a) は 2-ブトキシエタノール : 水 = 1 : 1 [mol:mol], Fig. 1(b) は, 2-ブトキシエタノール : 水 = 1 : 19 [mol:mol] の結果を示している。いずれの組成および温度において, Raoult の法則に対し正に偏倚する傾向を示した。また, Fig. 1(a) では全 DME 組成に対して気液平衡を示していたのに対し, Fig. 1(b) は, DME 組成 0.4 - 0.8 付近で液相が相分離し気液液平衡を示した。

Measurement of Phase Equilibrium for Dimethyl Ether + 2-Butoxyethanol + Water System.

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

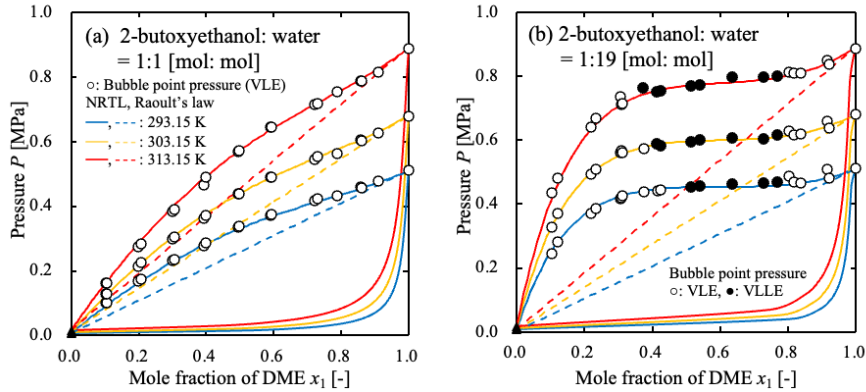


Fig. 1. DME composition dependence of bubble point pressure for DME (1) + 2-butoxyethanol (2) + water (3) system at 293.15–313.15 K. Open circles (○) indicate the experimental results in vapor-liquid equilibrium (VLE), closed circles (●) those in vapor-liquid-liquid equilibrium (VLLE), and closed triangles (▲) the estimated data. Solid lines indicate the correlation and estimation curves by the NRTL equation, and broken lines the Raoult's law. Blue lines correspond to the 293.15 K, yellow lines to the 303.15 K, and red lines to the 313.15 K.

装置の性質上、50 kPa 未満の沸点圧力は測定できなかったため、2-ブトキシエタノール + 水系の沸点圧力は、理想混合による各成分の蒸気圧の加成性によって得られる値に等しいと仮定した。

沸点圧力の実測値に対して (i) ~ (iv) 式で表す NRTL 式を用いて計算した活量係数を用いて相関し、露点線を推算した。この計算においても、2-ブトキシエタノール (2) + 水 (3) 系を 1 つの系とみなした DME との擬 2 成分系とした。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 $g_{12}-g_{22}$ 及び $g_{21}-g_{11}$ の値を決定した。相関結果を Fig. 1 に示し、計算結果を Table 1 に示した。

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

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

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}, \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (\text{iii})$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}), \quad G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad (\text{iv})$$

NRTL 式による DME (1) + 2-ブトキシエタノール (2) + 水 (3) 系に対する沸点圧力の相関に対する実測値との AARD は、2-ブトキシエタノール : 水 = 1 : 1 [mol: mol] で 1.56%，2-ブトキシエタノール : 水 = 1 : 19 [mol: mol] で 1.22% となり、本実験結果を良好に相関することができた。

Table 1. NRTL parameters of DME (1) + 2-butoxyethanol (2) + water (3) systems for the correlation of the experimental bubble point pressure.

$g_{21}-g_{11}$ [J mol ⁻¹]	$g_{12}-g_{22}$ [J mol ⁻¹]	α [-]	AARD [%]
2-butoxyethanol(2) : water(3) = 1 : 1 [mol : mol]			
-1130.02	3912.99	0.30	1.56
2-butoxyethanol(2) : water(3) = 1 : 19 [mol : mol]			
2124.96	4099.89	0.30	1.22

4. まとめ

293.15 – 313.15 K における DME (1) + 2-ブトキシエタノール (2) + 水 (3) 混合系の沸点圧力を測定した。DME (1) + 水 (3) 系に 2-ブトキシエタノールを添加すると、気液平衡を示す DME 組成の範囲は小さくなり、2-ブトキシエタノールと水が等モル混合した 3 成分系ではすべての DME 組成において気液平衡を示すことがわかった。実験結果は NRTL 式で気液平衡・気液液平衡ともに良好に相関できた。

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) T. Hoshina *et al.*, *J. Solution Chem.*, in press.
- 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).