

アルカン、エーテル、アルコールおよび水の 25℃における無限希釈活量係数

福地賢治*・小渕茂寿**・米澤節子***・渡辺 徹****・荒井康彦***

Infinite Dilution Activity Coefficients for Alkanes, Ethers, Alcohols, and Water at 25°C

Kenji Fukuchi*, Shigetoshi Kobuchi**, Setsuko Yonezawa***,
Toru Watanabe****, Yasuhiko Arai***

Abstract : The infinite dilution activity coefficient data at 25°C are presented for alcohols in alkanes, ethers in alkanes, ethers in alcohols, alcohols in water, and ethers in water. They were obtained by interpolation using the data reported in a previous work.

Keywords : Infinite dilution activity coefficient, Alkane, Ether, Alcohol, Water

1. 緒言

化学工業や最近のバイオインダストリーでは分離・精製技術が重要であり、相平衡関係の基礎データとして液相の非理想性を表現する活量(活量係数)が必須となる。しかしながら、実測データの蓄積も不十分であり、また工学的に有用な推算法も少ないのが現状である。とくに、ガソリンのオクタン価向上剤として注目されているエーテル類の物性データが、強く要望されている。また、フルオロエーテルは、オゾン層破壊係数と地球温暖化係数が低いために、代替フロンとして最近注目されている。

前報で、Leroi ら[1]によって提案されたガス・ストリップング法による無限希釈活量係数の測定装置を製作し、ヘキサデカンおよびテトラデカン中のアルコール類(メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール)の測定を 20~80℃で行った[2]。また、アルカン(オクタン、テトラデカン、ヘキサデカン)中のエーテル類(ジエチルエーテル、メチルター

シャリーブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル)の無限希釈活量係数を 10~40℃で測定し[3]、アルコール(1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール)中の同エーテル類の無限希釈活量係数を 10~30℃で測定した[4]。さらに、ドデカン、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール中のビス(2,2,2-トリフルオロエチル)エーテルの無限希釈活量係数を 10~40℃で測定した[5]。一方、水中の微量有機化合物の揮発性が大気汚染の原因となり、その定量的な把握のために、無限希釈活量係数の値が必要となる。これまで、水中のアルコール類およびエーテル類の無限希釈活量係数を 10~40℃で測定し、報告した[6]。

以上の測定は 10℃ごとであるが、熱力学的標準温度 25℃のデータが、他の研究者との比較や熱力学モデルに基づく推算式の評価などに必要となることが多い。すでに、実験値の内挿などにより、水中のアルコールおよびエーテルの無限希釈活量係数データを 25℃で報告し[6]、種々の溶媒(アルカンおよびアルコール)中のアルコールおよびエーテル類の無限希釈活量係数データを 25℃で報告した[7]。

本研究では内挿により、ドデカン、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール中のビス(2,2,2-トリフルオロエチル)エーテルの 25℃の無限希釈活量係数データを報告する。

(2001年 11月 30日 受理)

* 宇部工業高等専門学校 物質工学科

** 山口大学工学部 応用化学工学科

*** 九州大学大学院工学研究院 化学工学部門

**** 有明工業高等専門学校 物質工学科

2. 活量係数と理想溶液

一般に、大気圧などの低圧における気液平衡関係式は、次式で与えられる[8]。

$$y_i P = \gamma_i x_i p_i^0 \quad (1)$$

ここで、 x_i および y_i は成分*i*の液相および気相のモル分率であり、 P は全圧である。また、 p_i^0 は純成分*i*の飽和蒸気圧で温度の関数であり、 γ_i が液相の活量係数と呼ばれる。すなわち気液平衡関係で重要となる $x_i - y_i$ 関係を表すためには、この活量係数が必要となる。

理想溶液では活量係数が1であるので、温度と圧力が与えられれば、式(1)より気液平衡関係が求められる。このことをラウールの法則が成り立つといい、広く知られている。ところが実在溶液では、活量係数が1とはならないので、この活量係数が必要となる。すなわち、活量係数は非理想性の尺度を表す。種々の活量係数式が提案されているが、本研究で検討する無限希釈活量係数が与えられれば、必要なパラメータ値を決定できる。

活量係数は、一般に温度、圧力の関数となるが、液相組成の影響が顕著である。純成分の活量係数は定義により1となるが、無限希釈状態すなわち溶質モル分率が0に近づく時、活量係数は1から大きくずれる傾向にあり、非理想性が大きいほど1から大きくずれる。1に対して大きくなる場合と小さくなる場合があるが、本研究で対象とした系は前者の場合で、ラウール法則より正の偏倚となる。

3. 標準温度(25℃)における無限希釈活量係数

前報[6,7]と同じように、ドデカン、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール中のビス(2,2,2-トリフルオロエチル)エーテルの無限希釈活量係数データ[5]をもとに、Fig.1の様に実験データ10~40℃をプロットし、平滑曲線を引いて25℃の値を読みとった。すなわち、内挿により25℃での無限希釈活量係数データを求めた。ただし、1-ドデカノールの実験値は、30、40℃の報告であるので、他のアルコール溶媒と同じ温度依存性として、25℃の値を推定した。それらの結果をTable 1に示す。また、Fig.1の中には、内挿で決定した25℃の値も示している。さらに、ヘキサデカンおよびテトラデカン中のアルコール類、アルカン中のエーテル類、アルコール中のエーテル類、水中のアルコール類およびエーテル類の無限希釈活量係数(25℃)

を前報[6,7]より引用し、Table 2~Table 6に示した。

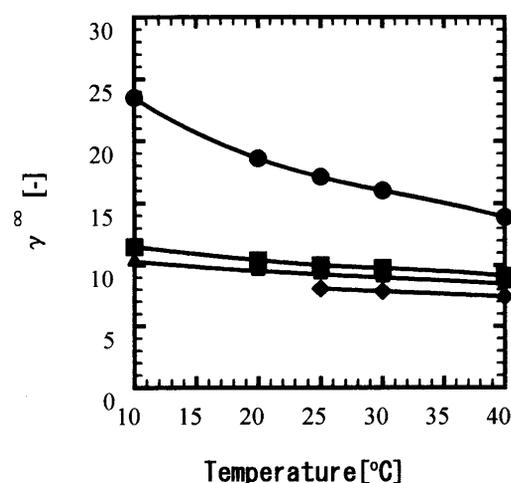


Fig.1 Infinite dilution activity coefficients of bis(2,2,2-trifluoroethyl) ether in dodecane or alcohol (●:dodecane, ■:1-octanol, ▲:1-decanol, ◆:1-dodecanol)

Table 1 Infinite dilution activity coefficients of bis(2,2,2-trifluoroethyl) ether in dodecane, 1-octanol, 1-decanol, or 1-dodecanol at 25℃

Dodecane	1-Octanol	1-Decanol	1-Dodecanol
17.1	10.0	9.23	8.06

Table 2 Infinite dilution activity coefficients of alcohol in alkane at 25℃[7]

Alcohol	Tetradecane	Hexadecane
Methanol	55.7	53.5
Ethanol	42.7	38.9
1-Propanol	34.3	30.9
2-Propanol	31.1	26.5
1-Butanol	26.8	21.1
2-Butanol	20.0	18.6

Table 3 Infinite dilution activity coefficients of ether in alkane at 25°C[7]

Ether	Octane	Tetradecane	Hexadecane
DEE	1.23	1.16	1.13
MTBE	1.22	1.13	1.11
DIPE	1.19	1.10	1.08

DEE : diethyl ether, MTBE : methyl tertiary butyl ether,
DIPE : diisopropyl ether

Table 4 Infinite dilution activity coefficients of ether in alcohol at 25°C[7]

Ether	1-Octanol	1-Decanol	1-Dodecanol
DEE	1.30	1.26	1.19
MTBE	1.22	1.20	1.09
DIPE	1.19	1.18	1.08

Table 5 Infinite dilution activity coefficients of alcohol in aqueous solution at 25°C[6]

Methanol	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol
1.83	4.14	11.7	8.21

Table 6 Infinite dilution activity coefficients of ether in aqueous solution at 25°C[6]

DEE	MTBE	DIPE	BTFFEE
77.0	125	616	1650

BTFFEE : Bis(2,2,2-trifluoroethyl) ether

また、参考のため今までに報告した無限希釈活量係数の実験値[2-6]を付録の Table A-1~Table A-6 に示す。

4. 結言

前報で報告した実験データを内挿することにより、ドデカンおよびアルコール中のビス(2,2,2-トリフルオロエチル)エーテルの 25℃の無限希釈活量係数を報告した。

また、すでに報告しているその他の 25℃の内挿した無限希釈活量係数データと、これまで測定している無限希釈活量係数の実験値を整理した。今後、活量係数推算モデルの開発および検討が期待されるが、そのための重要なデータベースを構築することができた。

[謝辞] 本研究の実験データは、平成6年度~11年度の文部省科学研究費補助金(一般(C) No.06650868、基盤(C) No.07650909、基盤(C) No.09650837)によることを記し、謝意を表します。

Nomenclature

p^o : vapor pressure for pure component[Pa]

P : total pressure[Pa]

x : mole fraction in liquid phase

y : mole fraction in vapor phase

γ : activity coefficient

subscript

i : component i

Literature cited

- [1] J.-C.Leroi, J.-C.Masson, H.Renon, J.-F.Fabries, H.Sannier : "Accurate Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution by Inert Gas Stripping and Gas Chromatography", *Ind.Eng.Chem.Proc. Des. Dev.*, 16, 139 - 144, 1977.
- [2] K.Fukuchi, K.Miyoshi, Y.Arai : "Measurement and Correlation of Infinite Dilution Activity Coefficients of Alcohols in Hexadecane and Tetradecane", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 22, 372 - 377, 1996.
- [3] K.Fukuchi, K.Miyoshi, Y.Arai : "Measurement and Correlation of Infinite Dilution Activity Coefficients of Ethers in Alkanes", *Fluid Phase Equilibria*, 136, 135 - 139, 1997.
- [4] K.Fukuchi, K.Miyoshi, T.Watanabe, S.Yonezawa, Y.Arai : "Measurement and Correlation of Infinite Dilution Activity Coefficients of Ethers in Alkanols", *Fluid Phase Equilibria*, 156, 197 - 206, 1999.
- [5] K.Fukuchi, K.Miyoshi, T.Watanabe, S.Yonezawa, Y.Arai : "Measurement and Correlation of Infinite Dilution Activity Coefficients of Bis(2,2,2-trifluoroethyl) ether in Dodecane or Alkanol", *Fluid Phase Equilibria*, 182, 257 - 263, 2001.
- [6] K.Fukuchi, K.Miyoshi, T.Watanabe, S.Yonezawa, Y.Arai : "Measurement and Correlation of Infinite Dilution Activity Coefficients of Alkanol or Ether in Aqueous Solution", *Fluid Phase Equilibria* in press.
- [7] S.Yonezawa, S.Kobuchi, K.Fukuchi, Y.Arai : "Correlation of Infinite Dilution Activity Coefficients by Regular Solution Model", *Tech. Rep. Kyushu Univ.* in press.
- [8] Y. Arai, Y. Iwai ed. : "Physical Chemistry for Engineering", Asakura, Tokyo, 1991.

付録

今までに報告したガス・ストリッピング法に基づく無限希釈活量係数の実験データを Tables A-1~A-6 に示す。

Table A-1 Infinite dilution activity coefficients of alcohol in tetradecane[2]

Alcohol	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
M	61.7	54.2	40.5	31.2	22.0	18.8	
E	51.9	36.6	26.5	19.6	14.7	11.6	8.86
1-P	40.2		23.1		12.9		7.92
2-P	36.9		20.0		11.6		7.36
1-B	30.7		18.9		9.71		6.31
2-B	24.2		13.6		8.45		6.05

M : Methanol, E : Ethanol, 1-P : 1-Propanol,
2-P : 2-Propanol, 1-B : 1-Butanol, 2-B : 2-Butanol

Table A-2 Infinite dilution activity coefficients of alcohol in hexadecane[2]

Alcohol	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
M	58.0	51.2	38.2	28.5	20.0	18.2	
E	45.8	32.4	24.4	16.6	12.6	10.1	8.03
1-P	34.9	27.0	20.1	14.7	11.3	8.35	6.83
2-P	30.2	23.1	17.3	13.1	10.5	8.16	6.60
1-B	23.5	18.5	14.5	10.8	8.52	6.50	5.15
2-B	21.2	16.1	12.3	9.47	7.47	6.05	5.04

Table A-3 Infinite dilution activity coefficients of ether in alkane[3]

Solvent	Solute	10°C	20°C	30°C	40°C
Octane	DEE	1.25	1.24	1.22	
	MTBE	1.24	1.23	1.21	1.20
	DIPE	1.23	1.20	1.17	1.10
Tetradecane	DEE	1.22	1.18	1.15	
	MTBE	1.17	1.15	1.10	1.07
	DIPE	1.15	1.11	1.08	1.06
Hexadecane	DEE		1.15	1.11	
	MTBE		1.13	1.09	1.06
	DIPE		1.10	1.07	1.05

Table A-4 Infinite dilution activity coefficients of ether in alcohol[4]

Solvent	Solute	10°C	20°C	30°C
1-Octanol	DEE	1.35	1.32	1.29
	MTBE	1.25	1.23	1.21
	DIPE	1.24	1.20	1.18
1-Decanol	DEE	1.33	1.29	1.23
	MTBE	1.24	1.21	1.18
	DIPE	1.23	1.19	1.17
1-Dodecanol	DEE			1.18
	MTBE			1.08
	DIPE			1.07

Table A-5 Infinite dilution activity coefficients of bis(2,2,2-trifluoroethyl) ether in dodecan, 1-octanol, 1-decanol or 1-dodecanol[5]

Solvent	10°C	20°C	30°C	40°C
Dodecane	23.5	18.6	16.0	13.9
1-Octanol	11.5	10.4	9.75	9.12
1-Decanol	10.3	9.52	8.97	8.46
1-Dodecanol			7.84	7.41

Table A-6 Infinite dilution activity coefficients of alcohol or ether in aqueous solution[6]

Solute	10°C	20°C	30°C	40°C
Methanol	1.41	1.55	2.12	2.32
Ethanol	3.20	3.82	4.42	4.75
1-Propanol	8.50	10.3	13.2	15.3
2-Propanol	5.16	7.22	9.14	10.8
DEE	50.0	68.0	85.9	
MTBE	76.4	111	137	159
DIPE	372	528	696	789
BTFEE	2340	1840	1470	1090