

N313

二酸化炭素+C4 アルコール混合物のPVT挙動(2)

(日大工)○(正)児玉大輔*・(学)國保昌樹・(学)橋本諭・(正)加藤昌弘

【緒言】

穏和な臨界条件を持つ二酸化炭素は、代替溶媒として期待されている。二酸化炭素と極性溶媒を混合し、混合溶媒とすることで、二酸化炭素の溶媒特性を改良・制御しようとする研究¹⁾が進められている。ある温度圧力条件で均一相になるか二相分離を起こすかは、プロセスを考える上で最も基本的な情報である。

前報では、二酸化炭素と1-ブタノールからなる混合物のPVT、沸点圧について報告²⁾した。本研究では、二酸化炭素と2-ブタノールからなる混合物のPVT挙動を313.15 Kで測定した。また、液相の飽和圧力をSynthetic³⁾により間接的に求めた。測定データは、Tait式を基に開発したパラメータに圧力と組成依存性の無い密度式⁴⁾で相関した。

【実験装置】

実験には、Fig. 1 に示す組成分析を一切必要としない容積可変型高圧平衡測定装置⁵⁾を使用した。装置本体は液恒温槽中に置かれ、±0.01 K以内で温度制御されている。高圧セルはSUS316製の容積可変型であり、234~299 cm³の範囲で変化させることができる。また各相にAnton Paar社製DMA512P振動管式密度計を備え、密度挙動を測定できる特長がある。圧力測定には、Ruska社製2439-702圧力伝達器、2465-752, 2470-703空気式死荷重圧力計を使用した。温度測定には、Hewlett Packard社製2804A石英温度計を使用した。

【実験方法】

あらかじめ装置内を真空にした後、二酸化炭素と2-ブタノールを容積可変セル内に仕込んだ。仕込み終了後、循環ポンプによりセル内を循環させた。組成一定下でセル容積を順次変化させ圧力を測定し、均一相から二相に変化する屈曲点から沸点圧を求めた。同時に密度挙動も測定した。

【密度相関式】

本実験における密度の相関は、既報⁴⁾の式(1)を用いた。

$$\rho = \frac{x_1 \rho_1^{0*} + x_2 \rho_2^{0*} + \alpha x_1 x_2 \left\{ \frac{x_1 + \beta x_2}{x_1 - \kappa x_1 x_2 + \lambda x_2} \right\}}{1 - \ln \left\{ 1 - \frac{1 - (P/P^*)}{1 + \exp[A - B/(x_1 + 6x_2)]} \right\}} \quad (1)$$

式(1)の有効組成範囲は、既報の0.8⁶⁾から0.95まで拡張したものである。ここで、 x は二酸化炭素のモル分率、 P は圧力を示す。上添字0は純物質、*は基準値を示す。 P^* は、基準圧(実験での最高圧)である。 ρ_1^{0*} 、 ρ_2^{0*} はそれぞれ基準圧における二酸化炭素と純溶媒の密度である。下添字1, 2は二酸化炭素と溶媒を示

す。式(1)中の6個のパラメータ $\alpha, \beta, \lambda, \kappa, A, B$ は、組成と圧力に依存しないパラメータである。

【結果】

Fig. 2 に、二酸化炭素+2-ブタノール混合物の飽和密度挙動を示す。沸点圧、PVT挙動及び相関結果などの詳細は、発表当日に報告する。

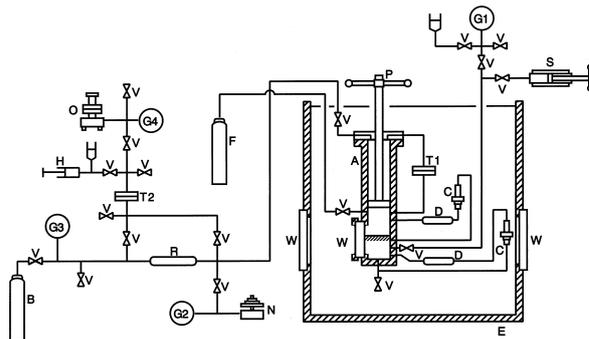


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

A: variable volume cell, B: nitrogen reservoir, C: circulation pump, D: density meter, E: constant temperature liquid bath, F: gas reservoir, G: pressure gauge, H: hand pump, N: air dead weight gauge, O: oil dead weight gauge, P: piston, R: reservoir, S: hand syringe pump, T: pressure transducer, V: valve, W: visual glass window

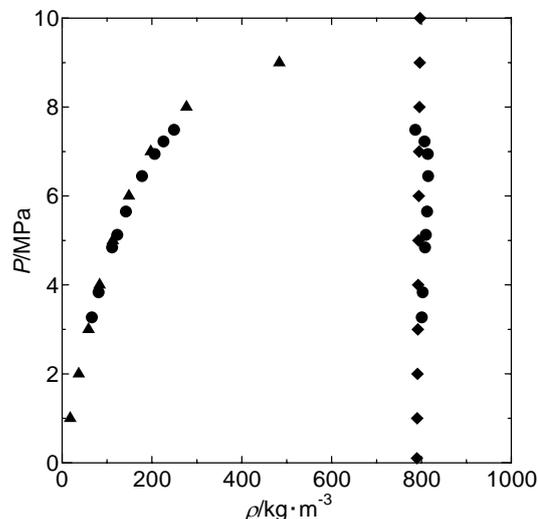


Fig.2 Saturated densities for CO₂ (1) + 2-butanol (2) at 313.15 K

●: saturated density, ▲: CO₂, ◆: 2-butanol

【参考文献】

- 1) P.G. Jessop *et al.*, *Chem. Rev.*, 107, 2666(2007).
- 2) 國保ら, 化学工学会第41回秋季大会 P118, 東広島, (2009).
- 3) D. Kodama *et al.*, *Netsu Bussei*, 10, 16(1996).
- 4) M. Kato *et al.*, *Open Thermody. J.*, 3, 1(2009).
- 5) M. Kato *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 24, 767(1991).
- 6) M. Kato *et al.*, *Netsu Bussei*, 21, 14(2007).

*E-mail: dkodama@chem.ce.nihon-u.ac.jp