



フロンガスのアルコールへの溶解度の測定

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-11-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 宮本, 皓生 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00008025

フロンガスのアルコールへの溶解度の測定

Measurement of the Solubilities of Fron Gases in Alcohols

宮本 皓生*

Teruo MIYAMOTO*

(昭和57年4月15日受理)

ABSTRACT

The solubilities of Fron gases in a series of alcohols are determined at a partial pressure of 1 atm. and 25°C. Fron gases used in experiment are Fron12 composed of chlorine, Fron152 and Fron C 318 which are free from chlorine. In the most solvents Fron12 is more soluble than others. The solubility of Fron C 318 is appreciably small compared with other gases. The experimental values obtained are correlated with the modified regular solution theory by Gjaldbaek et al. using the solubility parameter and the dielectric constant.

1. 緒言

フロンガスは不燃性で、爆発の危険性もなく、毒性も低い化学的にきわめて安定な特性を持っており、冷媒やプロペラントとして広く使用されている。1975年に世界気象機構よりフロンガス中の塩素が成層圏のオゾン層を破壊するという危険性が指摘されたため、今後、塩素を含まないフロンガスが使用されるものと思われる。プロペラントとして利用されるためにはそのガスがアルコールに対してよく溶ける必要がある。そこで、塩素を含むフロンガス Fron 12 (Dichlorodifluoromethane) と塩素を含まないフロンガス Fron 152 (1,1-Difluoroethane) および Fron C 318 (Perfluorocyclobutane) のアルコール溶媒に対する25°C, 1atm 分圧下における溶解度を測定した。

2. 実験装置および実験方法

ガスの溶解度の測定にはガスビュレット法⁶⁾を用い、装置の概略を Fig.1 に示した。装置は約90mlの溶解器、200ml用ガスビュレットおよび水銀柱マンオメータから構成されている。

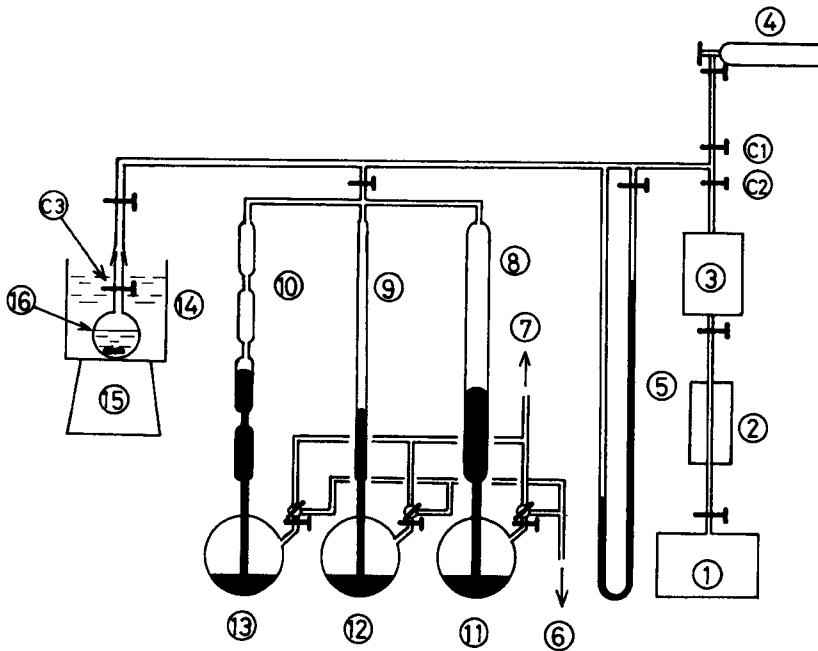
まず溶媒を溶解器中に入れ、脱気した後コック ㉓ を閉じ、重量を測定して装置に取付ける。その際、溶解器の中には液体の溶媒以外には、その蒸気しか存在しない。次に真空ポンプを作動させることによって、ガスビュレット、マンオメータおよび全ガラスパイプ中を真空にした後、コック ㉒ を閉じ、フロンガスをガスビュレットおよび全パイプ中に導入してコック ㉑ を閉じる。導入したガスの圧力 π は 1 atm. より溶解器中の溶媒の蒸気圧分だけ高くする。

コック ㉓ を開けてガスを溶解器中に入れ、すばやくコック ㉓ を閉じる。その際、ビュレ

*工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

ット中のガスの圧力が降下するので、水銀をビュレット中に入れてガスの圧力を元の圧力 π にもどす。その後、再び $\text{C}3$ を開けてガスを溶解器中に入れる。この操作を繰り返して溶解器中およびビュレット中のガスの圧力を全圧 π とする。次に、攪拌子を回転させて溶解器中の液を攪拌するとガスが溶媒中に溶け込み、溶解器中のガスの圧力が降下する。コック $\text{C}3$ を再び開け、ガスをガスビュレットから溶解器中に導き、ガスビュレットには水銀を入れてマンメータの圧力を絶えず π にしておく。この操作を繰り返えし、もはやコック $\text{C}3$ を開けてもマンメータの圧力が変化しなくなった時、溶解器中で溶媒とガスは溶解平衡に到達したことになる。

操作は25℃で行われ、溶解度は溶解器に導入されたガス量をガスビュレットで読み、分圧1 atm. に換算して求めた。溶解量が多い時には、途中でガスをボンベよりガスビュレットに再充填して実験した。なお、液体の溶解前後の体積増は、装置から溶解器をはずした後、水銀を加えることによって決定した。



- ①: Vacuum pump ②: Chilled trap ③: Vacuum gauge
 ④: Fron gas cylinder ⑤: Mercury manometer ⑥: Compressor
 ⑦: Aspirator ⑧: Gas burette(100ml) ⑨: Gas burette(20ml)
 ⑩: Gas burette(20ml×4) ⑪, ⑫, ⑬: Mercury trap
 ⑭: Constant temperature thermostat ⑮: stirrer
 ⑯: Solubility vessel C①, C②, C③: glass cock

Fig. 1. Experimental apparatus for the measurement of the solubility of gas in liquid.

実験に使用したガスはダイキン製のものを乾燥塔を通してそのまま使用した。ガスクロマトグラフィによって不純物の存在しないことを確認した。溶媒としては、水およびC₁~C₄までのアルコールを使用した。これらのアルコールは市販特級試薬を塩化カルシウムを投入放置後5段相当の蒸留器で蒸留して用いた。

3. 実験結果とその考察

Fron 152 および Fron C318 のメタノールおよびエタノールに対する溶解度の温度依存性をガス分圧 1 atm. について測定した結果を Fig.2 に示した。溶解度の値は、平衡溶液中のガス成分のモル分率 x_2 で示した。Fron152 は Fron C318 に比べて大きな溶解度を示し、その温度依存性は著るしく、温度の上昇につれて溶解度はかなり小さくなるのがわかった。

Fron C318 も温度の上昇につれて溶解度は上に凸の形で小さくなる。

フロンガスの溶解度の圧力依存性を25°Cにおいて測定した結果を Fig.3 に示した。いずれの系においても圧力の上昇につれてガスの溶解度は大きくなるが、Fron 152 はその傾向が特に大きい。また、圧力依存性は溶解度が大きいため、ヘンリーの法則には従っていない。

Table 1. The properties of Fron gases at 25°C.

Gas		M.W.	ΔH^v	T _b	δ_2	V ₂	α	$\log x_2^i$	x_2^i
Fron 12	CCl ₂ F ₂	120.91	4772	243.4	6.04	92.23	64.3	-0.7865	0.1635
Fron 152	CHF ₂ CH ₃	66.05	5170	249.2	7.22	72.50	44.3	-0.7450	0.1799
FronC318	(CF ₂) ₄	200.03	5555	267.3	5.69	135.16	74.9	-0.4699	0.3389

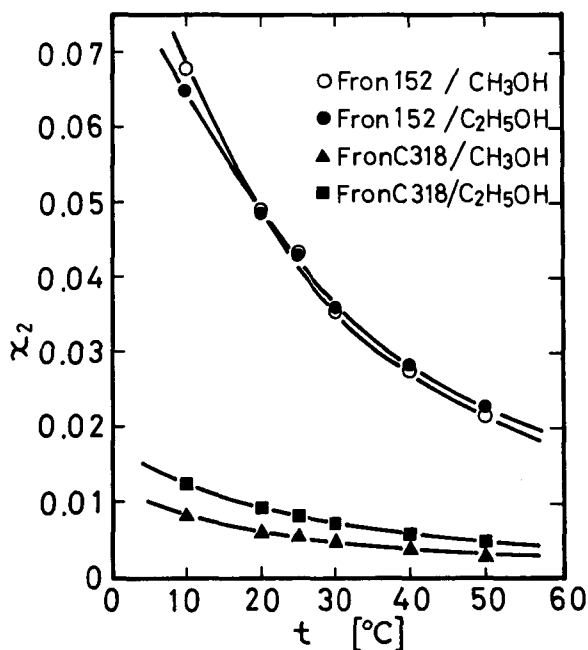


Fig.2 The dependency of the solubilities on temperature

フロンガスの性質を Table.1. に示した。また、溶媒の性質およびその溶媒への3種のフロンガスの25°C, ガス分圧 1 atm. における溶解度を Table.2 に示した。Fron12 の溶解度は iso 型のアルコールを除いて、アルコールの炭素数が増えるにつれて大きくなる。また、FronC318 の溶解度も、値そのものは Fron12 および Fron152 に比べてかなり小さいが、Fron12 と同じ傾向にある。一方、Fron152 は、他のフロンガスと異なって、いずれのアルコールに対しても同じ割合で溶解している。塩素を含んでいる Fron12 は、一般に塩素を含んでいないフ

Table 2. The properties of solvents used in experiment at 25°C and the solubilities of Fron gases expressed in mole fraction, $x_2 \times 10^2$

solvent	δ_1	V_1	ϵ	solubilities $x_2 \times 10^2$		
				Fron12	Fron152	FronC318
H ₂ O	23.4	18.07	78.5	0.0055	0.019	0.096
CH ₃ OH	14.3	40.7	32.8	2.13	0.58	4.31
C ₂ H ₅ OH	12.7	58.6	24.3	3.37	0.83	4.28
C ₃ H ₇ OH	12.0	75.1	21.1	4.14	0.91	4.00
i-C ₃ H ₇ OH	12.1	77.0	18.3	4.31	1.30	4.11
C ₄ H ₉ OH	11.4	92.0	17.8	4.79	0.99	3.99
i-C ₄ H ₉ OH	11.0	92.9	17.95	4.96	1.32	3.97
C ₅ H ₁₁ OH	10.4	108.7	15.2	5.23	1.11	3.88
C ₆ H ₁₃ OH	10.0	125.3	13.33	5.53	1.15	3.89
C ₇ H ₁₅ OH	9.5	143.0	—	6.16	1.16	4.04
C ₈ H ₁₇ OH	9.3	157.1	3.64	6.50	1.27	4.13

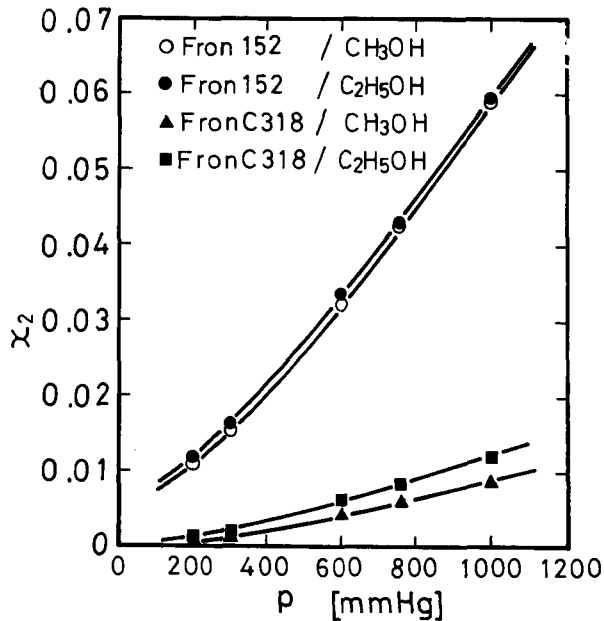


Fig.3 The dependency of the solubilities on partial pressure of gas.

ロンガスよりもよく溶けている。しかし、メタノールおよびエタノールに対する溶解度においては、Fron152はFron12よりもよく溶けている。そのため、Fron152はプロペラントとして、利用できるものと思われる。

Gjaldkaekらは^{2),3)} 無極性溶媒中へのガスの溶解度を正則溶液論に適用して(1)式で表わしている。

$$\log x_2 = \log x_2^i - \frac{\bar{V}_2}{2.303RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 - \left[\log \frac{\bar{V}_2}{V_1} + 0.4343 \left(1 - \frac{\bar{V}_2}{V_1} \right) \right] \quad (1)$$

ここでRはガス定数, Tは絶対温度[K], x_2 は溶解度をモル分率で表わしたものであり, V_1 は溶媒の分子容[ml]である。 \bar{V}_2 は平衡溶液中のガス成分の偏分子容[ml]であり, δ_1 は溶媒の溶解度パラメータであって次式によって定義される。

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{\Delta E_1}{V_1}} \quad (2)$$

ここで ΔE_1 は溶媒の蒸発エネルギー[kcal/g-mole]である。 δ_2 はガス成分の溶解度パラメータであり,(2)式と同様に蒸発エネルギーおよび分子容を使かって計算される。フロンガスについて求めた溶解度パラメータはTable.1に示してある。 x_2^i はガス成分の理想溶解度であって、25℃における値は沸点における蒸発熱 ΔH [kcal/g-mole]を使って(3)式で表わされる。

$$\log x_2^i = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right) \quad (3)$$

ここで, Tは298 K, T_b はガス成分の標準沸点である。フロンガスについて求めた理想溶解度もTable.1に示している。

(1)式は無極性溶媒に対してはよい相関を与えるが、アルコールのような会合性溶媒にはそ

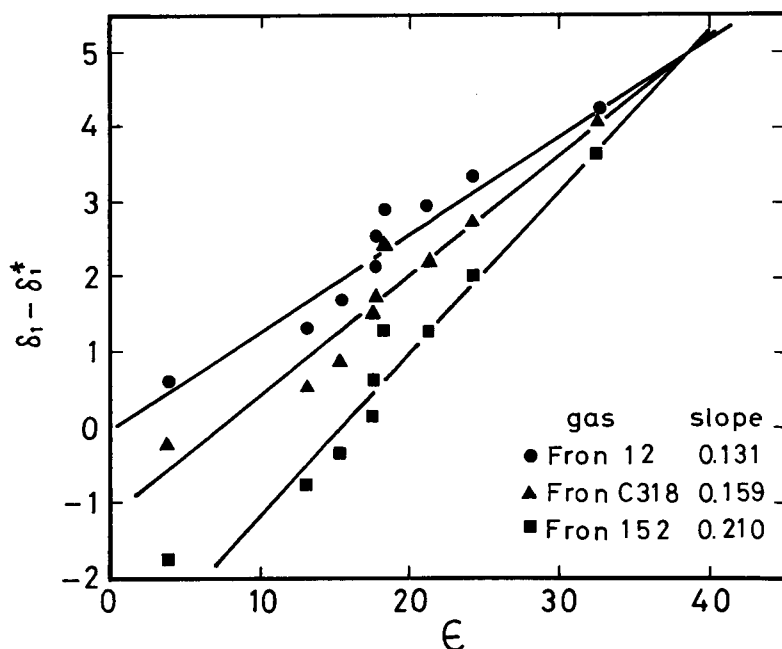


Fig.4 $(\delta_1 - \delta_1^*)$ values for Fron gases in solvents.

のままではよい結果をもたらしていない。Gjaldbaek らは^{4), 5)} アルコールに対する単純ガスの溶解度にもあてはめることができるように、溶媒の溶解度パラメータ δ_1 を修正して δ_1^* とする試み(4)式を提案し、よく相関させている。

$$\delta_1^* = \delta_1 - (\epsilon - 1) \cdot S \quad (4)$$

ここでSは $(\delta_1 - \delta_1^*)$ vs ϵ の傾きである。単純ガスの場合、Sはガス成分の分極率 $\alpha[\text{cm}^3]$ を使って

$$S = 0.165 - 0.00143 \alpha \times 10^{25} \quad (5)$$

で表わしている。ここで ϵ は溶媒の誘電率である。

フロンガスに対する溶解度の実測値 x_2 を(1)式に入れて求めた溶媒の溶解度パラメータを δ_1^* とし、実際の溶解度パラメータ δ_1 との差を溶媒の誘電率 ϵ に対して点綴すると Fig.4 となる。各フロンガスに対して $(\delta_1 - \delta_1^*)$ は ϵ に対して直線で表わされ、(4)式と似た形の(6)式で表わされる。

$$\delta_1^* = \delta_1 - 5 - (\epsilon - 39) \cdot S \quad (6)$$

ここでSは Fig.4 における直線の傾きであり、各フロンガスに対して Fig.4 中にその値を示したが、Gjaldbaek らのようにガスの分極率 α との間には(5)式と類似の関係を得ることはできなかった。それは Fron C318 はシクロ化合物であり、分子容、蒸発潜熱および溶解度パラメータにおいて、パラフィン系とはかなり異なっているためと思われる。しかしながら(1)式の δ_1 の代わりに(6)式の δ_1^* を使かってアルコール溶媒に溶けるフロンガス量を知ることができる。

4. 結 言

Fron 12, Fron 152 および Fron C318 のアルコール溶媒中への溶解度を測定した。Fron C318 の溶解度は小さいが、Fron 152 はメタノールおよびエタノールに対しては Fron 12 よりも大きな溶解度を示した。他のアルコールに対しては、Fron 12 は他のガスよりもかなりよく溶けることがわかった。またこれらの溶解度は(1)式および(6)式によって相関することができた。

References

- 1) Beran J.A. and L.Kevan: J.Phys. Chem. **73**, 3860 (1969)
- 2) Gjaldbaek J.Chr.: Acta Chemica Scandinavica **6**, 623 (1952)
- 3) Gjaldbaek J.Chr.: ibid, **7**, 537 (1953)
- 4) Gjaldbaek J.Chr. and Axel Lannung: Acta Chemica Scandinavica **14**, 1124 (1960)
- 5) Gjaldbaek J.Chr. and H.Niemann: Acta Chemica Scandinavica **12**, 1015 (1958)
- 6) Horiuchi J.: Sci. Paper Inst. Phys. Chem. Rev. Tokyo **17**, 125 (1931)