310 K~400 K の温度範囲における
エタノールの飽和蒸気圧の測定*瀧口 幸延^{*1}, 神谷 美好^{*2}, 上松 公彦^{*3}Measurements of the Vapor Pressure for Ethanol
at Temperatures from 310 K to 400 K

Yukinobu TAKIGUCHI, Miyoshi KAMIYA and Masahiko UEMATSU

The vapor pressures of ethanol have been measured at temperatures from 310 K to 400 K, which corresponds to the pressure range from 15 kPa to 524 kPa. The uncertainties in the temperature and pressure measurements were estimated to be less than ± 6 mK and ± 0.4 kPa, respectively. Twenty-seven measurements were obtained at intervals of 10 K. The results were correlated as a function of temperature with a deviation of ± 0.3 kPa. The temperature at 101.325 kPa on the vapor pressure curve calculated by the present correlation, i.e., the normal boiling temperature, is determined to be (351.42 ± 0.10) K. The effect of remaining water as an impurity in the ethanol sample on the vapor pressure measurements is discussed.

Key Words: Thermodynamics, Thermophysical Property, Ethanol, Vapor Pressure, Normal Boiling Temperature, Correlation

1. 緒言

最近、フロンのように人工的に作り出された物質ではない、自然界に存在する物質によってエネルギーの移動や変換を行うことが、特にヨーロッパを中心として提唱され始めている⁽¹⁾。アルコール系の物質は石炭、天然ガスのほか廃木材や都市ガスを原料として得ることができ、長期安定供給が可能であり、取り扱いや輸送の容易さ、環境特性などの面で優れている。その中でもエタノールおよびその水溶液は、古くから工業的に汎用され、近年、フロンに代わる回路基盤や工学レンズなどの洗浄剤として、超臨界流体抽出分離技術の溶媒として、エネルギー貯蔵媒体として、あるいは宇宙機器における冷却媒体として注目されている。エタノールの熱物性値については、古くから研究がなされているが、広い温度、圧力範囲における実験的報告は必ずしも豊富であるとは言えない。本研究ではエタ

ノールの熱力学性質を広い温度、圧力範囲にわたって実験的に高精度で明らかにすることを目的としており、本報ではその一環として飽和蒸気圧の測定を310 K~400 Kの範囲で行ない、試料中の残留水分の影響について検討したので報告する。

記号

P_{cal} : 式(1)による飽和蒸気圧の計算値
 P_{exp} : 飽和蒸気圧の実測値
 P_{ref} : 飽和蒸気圧の文献値
 P_s : 飽和蒸気圧
 T : 温度 (ITS-90)
 T_b : 101.325 kPaにおける飽和温度 (標準沸点)
 ρ : 密度

2. 測定装置および方法

本研究において、エタノールの飽和蒸気圧の測定に用いた装置を図1に示す。本測定装置は既に1,1-ジフルオロエタン⁽²⁾、クロロジフルオロメタン⁽³⁾、ジクロロテトラフルオロメタン⁽⁴⁾、2,2,2-トリフルオロエタ

* 原稿受付 平成6年2月21日。

*¹ 学生員, 慶応義塾大学大学院 (〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)。*² 慶応義塾大学大学院。*³ 正員, 慶応義塾大学理工学部。

A : Bellows, B : Pressure vessel, C : Supply vessel, E : Linear variable differential transformer, F : Digital indicator, G : Platinum resistance thermometer, H : Thermometer bridge, I : PID controller, J : Main heater (1.5 kW), K : Supplemental heater (0.2 kW), L : Stirrer, M : Thermostated oil bath, N : N_2 -gas bottle, O : Precise bourdon tube pressure gauge, P_1, P_2 : Pressure gauge, Q : Air-piston pressure gauge, R : Precise pressure controller, S : Screw pump, V_1 : Constant volume valves, V_2 - V_{14} : High-pressure valves.

図1 本測定装置の概要

ノール⁽⁵⁾の飽和蒸気圧測定に用いられており、測定装置および方法については既に詳しく報告した⁽³⁾。ここでは改造した部分を含む主要な部分および測定方法について簡単に述べる。

本測定装置は圧力容器に組み込まれた伸縮自在の金属ベローズを試料容器として用いており、ベローズ内に封入した試料を所定の温度において気液共存状態に保ち、ベローズ外側に供給された窒素ガスを圧力媒体として試料の圧力を測定することができる。ベローズは今回導入した窒素加圧器(図1中Sで示す)によって縦方向に自然長より20 mm圧縮され、その内容積は26 cm^3 から17 cm^3 まで変化する。

実験は、まず、試料を供給容器(内容積 96 cm^3)に充填、秤量した後に、あらかじめ0.5 mPa以下まで真空排気しておいたベローズ内に膨張封入する。試料容器が組み込まれた圧力容器は、伝熱媒体としてシリコンオイルを満たした恒温槽内に設置され、その温度は ± 3 mK以内の変動幅で温度制御される。試料の温度は、圧力容器側壁中に挿入した25 Ω 白金抵抗測温体(Chino : Model R 800-2)の抵抗値を精密級交流測温ブリッジ(Tinsley : Type 5840)により測定し、ITS-90に準拠して算出した。測温体は工業技術院計量研究所において IPTS-68に準拠し、 ± 2 mKの精度で検定されたものを ITS-90に変換して用いた。なお、温度測定精度は ± 6

mKと見積もった。

試料の圧力は、ベローズの外圧として窒素ガスにより恒温槽外の圧力測定系へ伝達され、空気式重錘型圧力計(Ruska : Model 2465)によって0.01 %の測定精度で測定される。ここで、ベローズ外圧と内圧の間にはベローズの変位に比例してベローズの弾性力による圧力差が生じる。この圧力差は、変位と温度に依存し、あらかじめ求めた検定曲線によりその値を求める。その再現性は ± 0.3 kPa以内である。また、ベローズの底面と試料の気液境界面との間に最大約0.3 kPa程度の静水頭圧差を生じる。これらの補正を行い、試料の圧力を算出する。なお、飽和蒸気圧の測定精度は ± 0.4 kPa以内と見積もった。

また、測定に用いた試料は、和光純薬工業製の純度 99.5 vol%の特級試薬であり、蒸留精製した後、モレキュラーシーブ4Aに36 時間滞留させて脱水処理し、その後供給容器に充填し、3 ~ 4 回凝縮脱気を行ない測定に用いた。

3. 測定結果

本研究では、310 K~400 Kの温度範囲において10 K 間隔および398.44 Kにおいて、圧力15 kPa~524 kPaにわたる実測値を計27点得た。これらの結果を表1に示す。

表1 エタノールの飽和蒸気圧の測定結果

T / K	P_s / kPa	T / K	P_s / kPa
309.997	15.10	370.000	201.73
320.001	25.31	370.001	201.97
320.001	25.06	380.001	283.07
330.001	40.83	380.000	282.91
329.999	40.81	380.000	283.15
340.000	63.52	390.001	388.89
340.000	63.31	390.000	388.92
350.001	95.95	390.000	388.95
350.000	95.82	398.442	501.31
350.001	95.63	398.440	501.21
360.001	140.72	400.000	524.34
360.000	140.64	400.000	524.35
360.002	140.79	400.001	524.41
369.999	201.81		

測定は一定温度場でベローズの変位を変えて行なった。同一温度における本実測値は0.3 kPa以内の偏差で一致した。また、表1に示した本実測値に基づいて、飽和蒸気圧の相関式(1)を作成した。式(1)は本実測値を

±0.3 kPa以内の偏差で表している。

$$\ln(P_s / \text{MPa}) = 8.32094 - 1.82708 \times 10^3 \times (T / \text{K})^{-1} - 6.40651 \times 10^4 \times (T / \text{K})^{-1.6} \quad \dots(1)$$

4. 従来報告されている実測値との比較

本実測値と従来報告されている実測値とを比較するために、図2に各実測値の式(1)からの偏差を本実測値の偏差とともに示した。

図2 式(1)を基準とした本実測値と従来報告されている実測値との比較

本研究の測定範囲において従来、Ramsayら⁽⁶⁾、Merriman⁽⁷⁾、Price⁽⁸⁾、Louderら⁽⁹⁾、Scatchardら^(10,11)、Kretschmerら⁽¹²⁾、Barkerら⁽¹³⁾、Singhら⁽¹⁴⁾、Counsellら⁽¹⁵⁾、Ambroseら^(16,17)、Pembertonら⁽¹⁸⁾、Maherら⁽¹⁹⁾、Muthuら⁽²⁰⁾、Connemannら⁽²¹⁾、Holderbaumら⁽²²⁾が蒸気圧の測定を行なっている。Ramsayら⁽⁶⁾は温度313.13 K～353.12 Kにおいて測定しており、本実測値と0.3 kPa以内で一致している。しかしながら本相関式に対して系統的に低い値を示している。Merriman⁽⁷⁾は温度271.10 K～372.88 Kにおいて測定しており、361 K以下の範囲で本実測値と0.1～0.2 kPa以内で一致している。それ以上の温度範囲については温度の上昇にともない、式(1)に対して偏差が大きくなる傾向を示している。Price⁽⁸⁾は温度293.14 K～343.12 Kにおいて測定しており、一点を除いて本実測値と0.1 kPa以内で一致している。

Louderら⁽⁹⁾は温度273.15 K～323.13 Kにおいて測定しており、本実測値と0.1 kPa以内で一致している。Scatchardら^(10,11)は温度278.15 K～348.12 Kにおいて測定しており、式(1)に対して若干系統的に低い値を示しているが、本実測値と0.2 kPa以内で一致している。Kretschmerら⁽¹²⁾は温度273.15 K～351.68 Kにおいて測定しており、本実測値と0.15 kPa以内で一致している。Barkerら⁽¹³⁾は温度318.13 K～351.41 Kにおいて測定しており、本実測値と0.1 kPa以内で良く一致している。Singhら⁽¹⁴⁾は温度293.14 K～323.13 Kにおいて測定しており、本実測値と0.1 kPa以内で一致している。しかしながら、温度の上昇にともない本実測値より低い値を示す傾向にある。Counsellら⁽¹⁵⁾は温度320.02 K～351.42 Kにおいて測定しており、本実測値と0.1 kPa以内で一致している。Ambroseら^(16,17)は温度292.76 K～513.88 Kにおいて測定しており、366 K以下の温度域においては、本実測値と0.1～0.2 kPa以内で一致している。それ以上の温度域では、最大で本実測値より0.8 kPa高い値を示している。しかしながら、大きくばらついている379、383、393 Kの3点を除くと0.3 kPa以内で本実測値と一致している。Pembertonら⁽¹⁸⁾は温度303.14 K～363.12 Kにおいて測定しており、本実測値と0.2 kPa以内で一致している。Maherら⁽¹⁹⁾は温度313.14 K～386.64 Kにおいて測定しており、本実測値と0.1 kPa以内で良く一致している。Muthuら⁽²⁰⁾は温度293.15 K～393.12 Kにおいて測定しており、343 Kにおいては本実測値と0.1 kPaの偏差で一致しているが、393 Kでは本実測値より1.3 kPa高い値を示している。Connemannら⁽²¹⁾は温度333.08 K～338.08 Kにおいて測定しており、本実測値と0.2 kPa以内で一致している。しかしながら、本実測値より系統的に低い値を示している。Holderbaumら⁽²²⁾は温度298.44 K～345.63 Kにおいて測定しており、本実測値と0.1 kPa程度で一致している。

5. 従来提案されている蒸気圧相関式との比較

本研究では作成した蒸気圧相関式(1)について従来の蒸気圧相関式との比較を試みた。従来の蒸気圧相関式の式(1)からの圧力偏差を図3に示した。

従来、多くの蒸気圧相関式が作成されているが、本相関式の温度範囲においてKretschmerら⁽¹²⁾、Barkerら⁽¹³⁾、Ambroseら⁽¹⁷⁾、Wilhoitら⁽²³⁾、Smithら⁽²⁴⁾、Stephanら⁽²⁵⁾が相関を行っている。Kretschmerら⁽¹²⁾は温度範囲273.15～351.75 Kにおいて相関しており、式(1)と0.2 kPa以内で一致している。その偏差は300 K付近で0に近く、350 K付近で-0.2 kPaとなっており、360 K以上で

図3 従来報告されている相関式と式(1)との比較

は高温になるほど本相関式より高い値を示している。Barkerら⁽¹³⁾は温度範囲318.15～338.15 Kにおいて相関しており、式(1)と0.1 kPa程度で一致している。その偏差は318.15～338.15 Kにおいては若干低めの値を示している。360 K以上では高温になるほど本相関式より高い値を示している。Wilhoitら⁽²³⁾は温度範囲271.15～373.15 Kにおいて相関している。式(1)とは300～360 K付近において±0.1 kPa程度で一致している。360 K以上では高温になるほど本相関式より高い値を示している。Ambroseら⁽¹⁷⁾は温度範囲292～423 Kにおいて相関しており、式(1)とは400 K以下の温度では±0.3 kPa以内の偏差で一致している。400 K以上の温度範囲においては、式(1)に対して高温になるほど低い値を示しているが、Ambroseら⁽¹⁷⁾の実測値に対しては0.2 %程度の偏差で一致している。Smithら⁽²⁴⁾は温度範囲229～429 Kにおいて相関している。式(1)とは340 K付近より低温ではば一致しており、それ以上の温度では380 K付近を極大として0.3 kPa程度高い値を示す。400 K以上では本相関式に対して高温になるほど低い値を示すが、Ambroseら⁽¹⁷⁾の実測値に対して0.6 %程度で一致している。Stephanら⁽²⁵⁾は温度範囲158～513.92 Kにおいて相関している。本相関式とは400 K以下の温度で±0.2 kPa以内で一致している。400 K以上では本相関式に対して高温になるほど低い値を示すが、Ambroseら⁽¹⁷⁾の実測値に対しては0.1～0.2 %程度で一致している。

6. 標準沸点

本研究では式(1)から101.325 kPaとなる温度（標準

沸点）を計算し、式(2)に示す値を得た。

$$T_b / K = 351.42 \pm 0.10 \quad \cdots (2)$$

標準沸点に関しては古くから多くの研究報告例がある。従来報告されている主な標準沸点の値をITS-90に変換し、表2に示す。本実測値は表2に示した文献値と精度範囲内で一致している。

表2 従来報告されている101.325 kPaにおける飽和温度（標準沸点）

Author	Year	T_b / K
Kojima et al. ⁽²⁶⁾	1969	351.59
Ambrose et al. ⁽¹⁶⁾	1970	351.42
Wilhoit et al. ⁽²³⁾	1973	351.42
Dribika et al. ⁽²⁷⁾	1985	351.43
Ortega et al. ⁽²⁸⁾	1986	351.58
Aithal et al. ⁽²⁹⁾	1990	351
Hiaki et al. ⁽³⁰⁾	1992	351.42

7. 脱水処理法の検討

エタノールの飽和蒸気圧は他の物質同様、残留不純物の影響を受け、特に残留水分の影響は大きい。そのため、エタノール試料の精製処理には細心の注意を払う必要がある。主な従来の研究報告例における脱水処理法を表3に示す。

表3 従来の実験的研究に報告されているエタノール試料の脱水処理法

Author	Year	Purified Method
Ambrose et al. ⁽¹⁶⁾	1970	molecular sieve 5A
Pemberton et al. ⁽¹⁸⁾	1978	molecular sieve 3A
Maher et al. ⁽¹⁹⁾	1979	molecular sieve 4A
Muthu et al. ⁽²⁰⁾	1986	molecular sieve 3,4A
Kubota et al. ⁽³¹⁾	1987	molecular sieve

本研究では、まず各種アルコールの飽和蒸気圧を系統的に精度良く測定しているAmbroseら^(16,17)の脱水処理方法に注目し、彼らの使用したモレキュラーシーブ5Aを用いて脱水処理を行い、脱水剤であるモレキュラーシーブを試料に滞留させる時間による蒸気圧の測定値への影響を検討した。モレキュラーシーブに通しただけの試料、2.5日間および18日間滞留させた試料の計3種類の試料を用いて、それぞれ398.44 Kにおける蒸気

図4 モレキュラーシーブ4Aおよび5Aにより脱水処理をした試料による飽和蒸気圧の測定結果

図5 400 Kにおけるモレキュラーシーブ4Aおよび5Aにより脱水処理をしたエタノールの飽和蒸気圧の測定結果

圧の測定を行った。3種類の試料による測定値の間には、ばらつきおよびその平均値について顕著な差は見られず、滞留時間の蒸気圧測定値に対する影響は少ないものと判断した。

次に、モレキュラーシーブの種類による蒸気圧の測定値への影響を検討するために、細孔径の異なる5Aと4Aによりそれぞれ脱水処理した2種類の試料を用意し、310～400 Kの温度範囲において蒸気圧の測定を行った。その結果を図4に式(1)からの圧力偏差で示す。図4に示した破線は、表1に示した4Aによる測定結果の測定精度

±0.4 kPaに対応するものである。4Aを用いた測定結果のばらつきは測定した全温度に対して±0.15 kPa程度であり、測定精度範囲内である。一方、5Aを用いた測定結果の各温度におけるばらつきは0.2～1.1 kPa程度と大きく、そのばらつきの大きさは、高温になるにしたがい大きくなる傾向を示した。図4に示した各温度における測定結果は、共存する気液の割合を変化させて測定したものである。蒸気圧の測定結果に対する不純物（本研究の場合には残留水分）の影響は、同じ温度における測定結果の共存する気液の平均密度に対する依存性の有無により判断することができる。図5に400 Kにおける測定結果を共存する気液の平均密度に対して示した。4Aによる測定結果は密度範囲は狭いものの、密度依存性はほとんど認められない結果であるのに対し、5Aによる測定結果は密度の増加とともに明らかに蒸気圧の測定結果が高くなる傾向を示している。測定した各温度における4Aと5Aによる測定結果の平均値の差は0.4 kPa以下であるが、図5に示したように5Aの結果は4Aの結果に比べ明らかに残留水分の影響を受けているものと考えられる。したがって、本研究では4Aによる脱水処理を採用した。

8. 結論

本研究では、310～400 Kの温度範囲において±0.4 kPaの測定精度でエタノールの飽和蒸気圧を測定し、表1に示した実測値を得ることができた。また、それらの実測値を±0.3 kPaで再現可能な飽和蒸気圧相関式を作成し、101.325 kPaにおける飽和温度（標準沸点）を 351.42 ± 0.10 Kと決定した。

さらに、試料に残留する水分の飽和蒸気圧に対する影響を検討し、モレキュラーシーブによる脱水効果は滞留時間より、細孔径に依存することを明らかにした。本研究では、特級試薬を蒸留精製し、次にモレキュラーシーブ4Aによる脱水処理を行ない、さらに3～4回凝縮脱気を行なった試料を用いて測定した。

最後に測定に協力して頂いた田辺友二郎氏、川上直樹氏、山本祐輔氏（いずれも当時慶大生）、白金抵抗測温体の検定をお願いした工業技術院計量研究所に感謝の意を表します。また、本研究は、平成4年度文部省科学研究費補助金（重点領域研究『超臨界流体』〔課題番号 04238217〕）の援助によったことを付記し、感謝の意を表します。

文 献

- (1) 東, 冷凍, 98-792 (1993), 1087.
- (2) Iso, A. and Uematsu, M., *Physica A*, 156 (1989), 454.
- (3) Kamimura, T., Iso, A., Higashi, Y., Uematsu, M. and Watanabe, K., *Rev. Sci. Instrum.*, 60-9 (1989), 3055.
- (4) Fukuizumi, H. and Uematsu, M., *Int. J. Thermophys.*, 12-2 (1991), 371.
- (5) Kabata, Y., Yamaguchi, S., Takiguchi, Y. and Uematsu, M., *J. Chem. Thermodynamics*, 23 (1991), 671.
- (6) Ramsay, W. and S. Young, *J. Chem. Soc.*, 47 (1885), 640.
- (7) Merriman, R. W., *J. Chem. Soc.*, 103 (1913), 628.
- (8) Price, T. W., *J. Chem. Soc.*, 107 (1915), 188.
- (9) Louder, E. A., Briggs, T. R. and Browne, A. W., *Ind. Eng. Chem.*, 16 - 9 (1924), 932.
- (10) Scatchard, G., Raymond, C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938), 1278.
- (11) Scatchard, G. and Satkiewicz, F. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964), 130.
- (12) Kretschmer, C. B. and Wiebe, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 71(1949), 1793.
- (13) Barker, J. A., Brown, I. and Smith, F., *Discussions Faraday Soc.*, 15 (1953), 142.
- (14) Singh, J. A. and Benson, G. C., *Can. J. Chem.*, 46 (1968), 1249.
- (15) Counsell, J. F., Fenwick, J. O. and Lees, E. B., *J. Chem. Thermodyn.*, 2 (1970), 367.
- (16) Ambrose, D. and Sprake, C. H. S., *J. Chem. Thermodyn.*, 2 (1970), 631.
- (17) Ambrose, D., Sprake, C. H. S. and Townsend, R., *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975), 185.
- (18) Pemberton, R. C. and Mash, C. J., *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978), 867.
- (19) Maher, P. J. and Smith, B. D., *J. Chem. Eng. Data*, Vol.24, No.1 (1979), 16.
- (20) Muthu, OI, Maher, P. J. and Smith, B. D., *J. Chem. Eng. Data*, 25 - 2 (1980), 163.
- (21) Connemann, M., Gaube, J., Karrer, L., Pfenning, A. and Reuter, U., *Fluid Phase Equilibria*, 60 (1990), 99.
- (22) Holderbaum, T., Utzig, A. and Gmehling, J., *Fluid Phase Equilibria*, 63 (1991), 219.
- (23) Wilhoit, R. C. and Zwolinski, B. J., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2-1 (1973), 1.
- (24) Smith, B. D. and Srivastava, R., *Thermodynamic Data For Pure Compounds Part2*, (1986), 284, Elsevier.
- (25) Stephan, K. and Hildwein, H., *Recommended Data Selected Compounds and Binary Mixtures*, (1986), 96, Dechema.
- (26) Kojima, K., Ochi, K. and Nakazawa, Y., *Int. Chem. Eng.*, 9 - 2 (1969), 342.
- (27) Dribika, M. M., Rashed, I. G. and Biddulph, M. W., *J. Chem. Eng. Data*, 30 (1985), 146.
- (28) Ortega, J. and Pena, J. A., *J. Chem. Eng. Data*, 31 (1986), 339.
- (29) Aithal, U. S., Aminabhavi, T. M. and Shukla, S. S., *J. Chem. Eng. Data*, 35 (1990), 298.
- (30) Hiaki, T., Yamato, K. and Kojima, K., *J. Chem. Eng. Data*, 37 (1992), 203.
- (31) Kubota, H., Tanaka, Y. and Makita, T., *Int. J. Thermophys.*, 8 - 1 (1987), 47.