

cis-および *trans*-デカリンの蒸気圧

早田 匡孝*, 岩井 芳夫*, 荒井 康彦*
 迫口 明浩**, 上岡 龍一**, 加藤 康夫**

(平成元年7月3日受理)

Vapor Pressures of *cis*-and *trans*-Decalins

Masataka Sohda*, Yoshio Iwai*, Yasuhiko Arai*,
 Akihiro Sakoguchi**, Ryuichi Ueoka**, Yasuo Kato**

The vapor pressures of *cis*-and *trans*-decalins were measured in the temperature range from 288 to 400K using a flow-type apparatus. The data obtained are believed to be correct within 0.5% margin of error from error analysis. The present results are in good agreement with those reported in the literature in the high temperature region, though significant discrepancies are found in the low temperature region.

1. 緒言

現在、石炭液化油中に含まれる多環芳香族やヘテロ化合物は、スペシャリティケミカルズとして注目されている¹⁾。液化油中には数多くの成分が含まれているため、有用成分の選択的分離技術が必要とされるが、超臨界抽出法もその一つとして期待されている²⁾。これら分離プロセスの設計においては、液化油成分の蒸気圧が基礎データとして重要となる。そこで、流通法に基づく蒸気圧測定装置を試作し、これまでにナフタレンの蒸気圧測定を試み測定原理の異なる文献値とも良好に一致することを確認した³⁾。さらに、測定例の見られない温度域を中心にテトラリン、1-ナフトールおよびビフェニールの蒸気圧を測定し報告した⁴⁾。ここでは、*cis*-および *trans*-デカリンの蒸気圧を測定したので報告する。

2. 実験

蒸気圧の測定法には、静置法、沸点測定法や流通法などがある。ここでは、構造が比較的簡単で、操作も容易な流通法に基づいた測定装置を使用した。

2.1 測定原理

詳細は前報³⁾で述べてあるので、簡単に原理のみを述べる。試料に対する溶解度が無視できる不活性なキャリアガスを平衡セル中の試料と接触させながら、連続的に流通させる。流出するキャリアガスは試料蒸気で飽和しているとすれば、飽和蒸気を理想気体と近似することで、次式により蒸気圧を得ることができる。

$$P^* = \pi y \quad (1)$$

$$y = \frac{n}{n + n_g} \quad (2)$$

ここで π は平衡セル内の全圧、 n は一定時間内にトラップされた試料の物質質量 (mol) であり、 n_g は流量計を通過したキャリアガスの量 (mol) である。

2.2 試料ならびに測定法

cis-および *trans*-デカリンは、東京化成製の特級試薬であり、純度はそれぞれ98%以上(ガスクロマトグラフィーによる分析結果は99%以上)である。実験には、キャリアガスとしてヘリウムを使用し、圧力は大気圧計で0.1 mm Hg 以内、試料の質量は直示天秤で0.1 mg 以内、キャリアガスの体積は湿式ガスメータで0.1 ml 以

*九州大学工学部化学機械工学科：福岡市東区箱崎6-10-1 〒812

**熊本工業大学工学部工業化学科：熊本市池田4-22-1 〒860

* Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan.

** Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The Kumamoto Institute of Technology, 4-22-1, Ikeda, Kumamoto 860, Japan.

内、温度は白金測温抵抗体で0.01 K以内でそれぞれ測定した。流通法では、平衡セル出口で試料とキャリアガスが平衡状態になっていなければならない。そのため、測定結果にキャリアガス流速の影響が生じない範囲で測定を行った。

3. 結果および考察

得られた結果を Table 1 および Table 2 に示す。誤差解析より、本研究で得られた蒸気圧データの確度は、0.5 %以内と推定される。デカリンの蒸気圧はすでに、Seyer, Mann⁵⁾ および Camin, Rossini⁶⁾ によって報告されている^{*}。Seyer らは広い温度域にわたる測定結果を報告しているが、Camin らの測定結果は高温域に限定されている。高温域での両者の一致はほぼ良好であるが、低温域での Seyer らの測定結果は、 $\log P^*$ 対 $1/T$ のプロットを試みた場合に直線からずれる傾向があり、疑問が持たれる。両者の測定結果および本研究での測定値を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。また本実験温度において両者の蒸気圧を内挿により求め、本測定値と比較した結果を Table 1 および Table 2 に示す。高温域での Camin らの測定値と本測定値は良好に一致しているが、Seyer らの測定結果は低温域において、本測定値との間で著しい偏差を示している。前述したように Seyer らの測定結果は、

$\log P^*$ 対 $1/T$ の関係が直線よりかなりずれており、液相領域(均一相)の蒸気圧対温度の関係を正しく表現しているとは思われない。蒸気圧測定に Camin らは沸点測定法を、Seyer らは静置法を採用している。低温域では蒸気圧が小さくなるため、静置法の場合、マノメーターの読みなど誤差が伴いやすいものと思われる。

Table 2 Vapor pressures of *trans*-decalin

T / K	P* / k Pa		
	This Work	Camin and Rossini ⁶⁾	Seyer and Mann ⁵⁾
400.16	19.55	19.36 ^a (1.0) ^b	21.10 ^a (-7.4) ^b
379.59	9.577	9.502(0.8)	10.76 (-11)
365.51	5.596	5.530(1.2)	6.722 (-17)
348.15	2.654	—	3.662 (-28)
328.16	1.001	—	1.864 (-46)
308.14	0.317	—	0.950 (-67)
288.25	0.0861	—	0.430 (-80)

^a Obtained by interpolation.
^b The values in parentheses denote deviation :
Dev. (%) = $100 \times \{P^*(\text{This work}) - P^*(\text{Lit.})\} / P^*(\text{Lit.})$

Table 1 Vapor pressures of *cis*-decalin

T / K	P* / k Pa		
	This Work	Camin and Rossini ⁶⁾	Seyer and Mann ⁵⁾
400.12	15.04	14.97 ^a (0.5) ^b	15.55 ^a (-3.3) ^b
379.58	7.154	7.157 (-0.04)	7.559 (-5.4)
365.49	4.046	—	4.349 (-7.0)
348.12	1.879	—	2.122 (-11)
328.15	0.687	—	0.892 (-23)
308.13	0.205	—	0.421 (-51)
288.24	0.0532	—	0.213 (-75)

^a Obtained by interpolation.
^b The values in parentheses denote deviation :
Dev. (%) = $100 \times \{P^*(\text{This work}) - P^*(\text{Lit.})\} / P^*(\text{Lit.})$

^{*} *trans*-デカリンに対しては、高温域のみの測定が D. S. Robinson, A. J. Kidnay, V. F. Yesavage, *J. Chem. Thermodyn.* 17, 855 (1985) に報告されており、若干外挿になるが Camin らのデータとよく一致している。また、393.15 K の値が M. Rogalski, K. Chyliński, B. Wiśniewska, *J. Chem. Thermodyn.* 19, 57 (1987) に報告されているが、本測定値と良好に一致している。

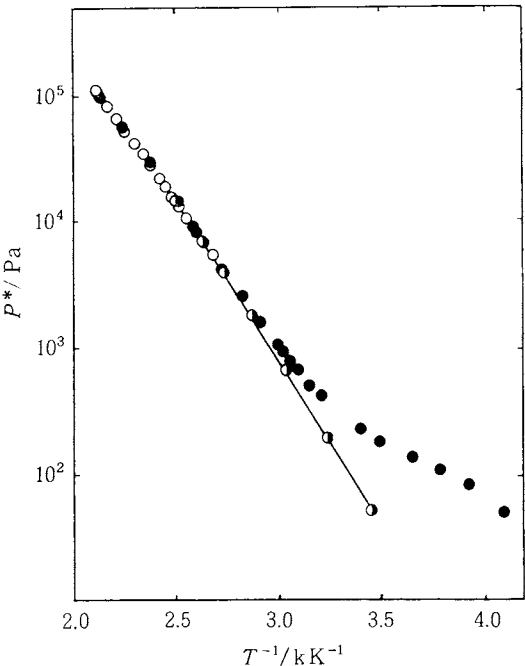


Fig. 1 Vapor pressures of *cis*-decalin: (●), Seyer and Mann⁵⁾; (○), Camin and Rossini⁶⁾; (◐), This work; (—), Antoine eqn.

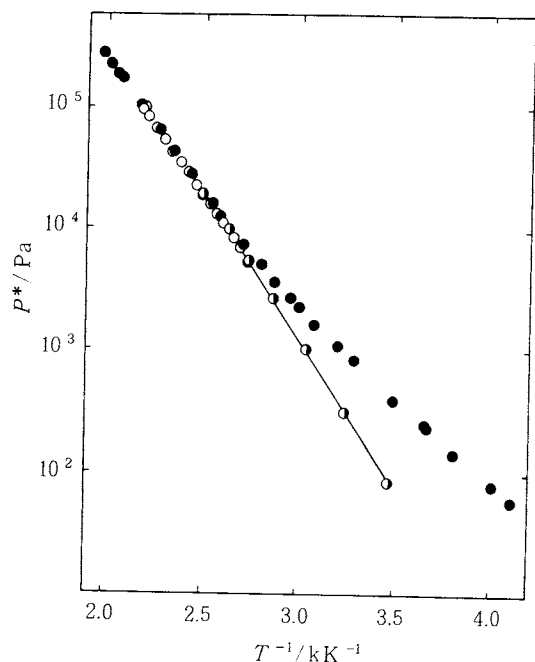


Fig.2 Vapor pressures of *trans*-decalin: (●), Seyer and Mann⁵⁾; (○), Camin and Rossini⁶⁾; (◐), This work; (—), Antoine eqn.

Table 3 Antoine constants of *cis*- and *trans*-decalins in the liquid state

Substance	Antoine constants *			Temperature range/K	Dev.**
	A	B	C		
<i>cis</i> -decalin	6.23761	1733.14	-57.603	288-400	0.67
<i>trans</i> -decalin	6.13862	1656.06	-58.434	288-400	0.51

* $\log_{10} P^*/\text{kPa} = A - B / (T/\text{K} + C)$

** Dev. (%) = $(100/N) \sum |P^*(\text{calc.}) - P^*(\text{this work})| / P^*(\text{this work})$

N = No. of data points.

4. 相 関

蒸気圧を表現するために、種々の相関式が提出されているが、広く用いられているものに次に示す Antoine 式がある。

$$\log P^* = A - \frac{B}{T + C} \quad (3)$$

ここで A , B , C は定数である。本実験で得られた *cis*-および *trans*-デカリンの蒸気圧を用いて、定数 A , B , C を Marquardt 法により決定し、Table 3 に示す。表および図に見られるように、本測定値は Antoine 式で良好に相関できた。

5. 結 言

流通法に基づき、288~400 K の温度域にて、*cis*-および *trans*-デカリンの蒸気圧を測定した。得られた結果は、高温域で Camin らの測定値と良好に一致したが、低温域では Seyer らの測定値との間に大きな偏差がみられた。本研究により低温域でも良好な直線関係が得られたため、信頼できるデカリンの蒸気圧が提出されたものと思われる。

(謝辞) 本研究は昭和60・61年度文部省科学研究費補助金(一般C: No. 60550670)の援助を受けた。ここに記して謝意を表します。また論文作成にご協力いただいた米澤節子教務員に感謝いたします。

文 献

- 1) 吉富末彦, 野部芳郎, 請川孝治, 燃料協会誌 **67**, 2 (1988).
- 2) 荒井康彦, 岩井芳夫, 山本寛, 燃料協会誌 **67**, 822 (1988).
- 3) 迫口明浩, 岩井芳夫, 服部慶子, 荒井康彦, 石油学会誌 **30**, 203 (1987).
- 4) 迫口明浩, 岩井芳夫, 竹中淳, 荒井康彦, 化学工学論文集 **15**, 166 (1989).
- 5) W. F. Seyer, C. W. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 328 (1945).
- 6) D. L. Camin, F. D. Rossini, *J. Phys. Chem.* **59**, 1173 (1955).