

蒸気圧線図の作成とその利用法の開発

栃木勝己, 松田弘幸, 安藤悟, 大川慎司, 栗原清文

Katsumi Tochigi, Hiroyuki Matsuda, Satoru Ando, Shinji Ookawa and Kiyofumi Murihara

「要旨」

飽和蒸気圧とは、純物質がある温度において気液共存状態にあるときの圧力であり、その温度軌跡を飽和蒸気圧式、飽和蒸気圧を線図にしたものを蒸気圧線図とよぶ。蒸気圧線図は化学工学、機械工学において重要であり数多くの物質の飽和蒸気圧データが報告されている。飽和蒸気圧データをまとめた著書も Boublic ら、大江により刊行されているが、NIST Chemistry Data Series からの検索も広く使われている。一方、蒸気圧線図は一目で蒸気圧のおおよその値を知ることができるので、実用上、有用であろう。1960年代に幡野、三澤らが中心となって作成した化学工業データ蒸気圧線図は古いものではあるが、3,049物質、3,745データセットの線図があり、我が国ではその便利さにより継続的に利用されている。本研究は幡野、三澤らの蒸気圧線図の電子化を目的として、3,745データセットの飽和蒸気圧の数値と蒸気圧線図の再生、およびアントワン定数の決定と新規化合物の飽和蒸気圧の推定法について検討したものである。

Key words: PT diagram of vapor-liquid boundary, Saturated vapor-pressure data, Antoine constants, Prediction of saturated vapor pressure

1. 緒言

飽和蒸気圧とは、純物質がある温度において気液共存状態にあるときの圧力であり、その温度軌跡を飽和蒸気圧式、飽和蒸気圧を線図にしたものを蒸気圧線図とよぶ。蒸気圧線図は化学工学においては蒸留、ガス吸収などの相平衡分離プロセス¹⁻³⁾、機械工学においてはタービン、ヒートポンプなどの熱機関設計に不可欠であり数多くの物質の飽和蒸気圧データが報告されている。

飽和蒸気圧データをまとめた著書も Boublic ら⁴⁾、大江⁵⁾により刊行されているが、NIST Chemistry Data Series⁶⁾からの検索も広く使われている。一方、蒸気圧線図は一目で飽和蒸気圧のおおよその値を知ることができるので、実用上、有用であろう。蒸気圧線図としては、Yaws ら⁷⁾の線図および大江⁸⁾の線図があるが、Yaws らの蒸気圧線図には500物質の線図と DIPPR 蒸気圧式の定数が与えられている。また、1960年代に幡野、三澤らが中心となって作成した化学工業データ蒸気圧線図は古いものではあるが、新版蒸気圧線図⁹⁾には3,049物質、3,745データセットの線図があり、我が

* 日本大学理工学部物質応用化学科

Table 1 Numbers of data sets digitalized in this study

	Compounds	Number of data sets
1	hydrocarbons	552
2	halogenated hydrocarbons	504
3	Alcohols	344
4	aldehydes, ethers, ketones, aldehydes oxide	461
5	carboxylic acid, acid chlorides, acid unhydrides	261
6	Esters	428
7	nitrogen-containing hydrocarbons	372
8	Phenols	122
9	others (metal organic compounds (1))	446
10	others (metal organic compounds (2))	255
11	others (low temperature and low pressure range)	255
		3,745 (3,049 compounds)

Table 1 に示す。

2. 2 コンピュータによるデータの読み込みと蒸気圧線図の再生

2. 2. 1 デジタイザによる線図の読み取り

新版蒸気圧線図の電子データ化を目的として、先ず文献⁹⁾中の図からデジタイザを使用して蒸気圧線図から機械的に数値データ化した(付録1)。デジタイザを用いて読み取った実施例を Fig. 2 に示す。

読み取った数値データの一例を Table 2 に示す。

2. 2. 2 蒸気圧線図の再生

次にデジタイザで読み取った値から、蒸

気圧線図の電子データ化を行った(付録2)。処理した一例を Fig. 1 を示す。

3. アントワン定数の遺伝的アルゴリズム法による決定

新版蒸気圧線図から読み取った 3,756 データセットの飽和蒸気圧データ P^s を用いて、次のアントワン定数 AntA, AntB, AntC を決定した。

$$\log P^s [\text{mmHg}] = \text{AntA} - \text{AntB} / (t [^\circ\text{C}] - \text{AntC}) \quad (2)$$

アントワン定数の決定にはマルカート法が広く使われているが、蒸気圧線図には各種の化合物を含んでおり、多くの物質の飽和蒸気

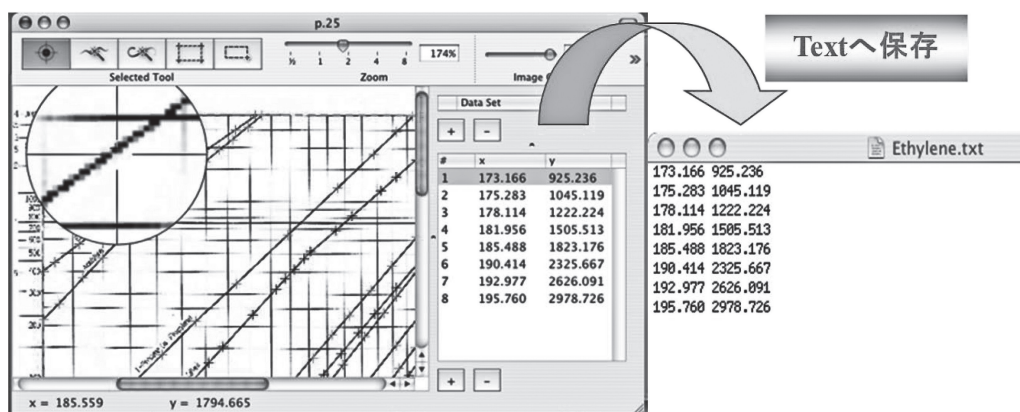


Fig. 2 Example for reading data from the graph by digitizer

Table 2 Example of vapor pressure data

T	P	T	P	T	P
[°C]	[mmHg]	[°C]	[mmHg]	[°C]	[mmHg]
Ketene		Dimethyl ether		hexafluoroacetone	
-99.83	33.86	-99.73	5.73	-99.95	5.61
-95.09	48.81	-95.99	8.12	-90.55	12.89
-88.35	81.12	-88.88	14.86	-87.55	16.53
-79.17	150.75	-82.11	25.10	-80.93	28.58
-70.36	262.85	-70.45	58.24	-71.66	56.89
-60.42	458.29	-58.17	128.83	-63.47	99.55
-48.17	851.40	-43.30	298.88	-51.17	213.51
-36.59	1460.56	-28.16	630.45	-37.90	440.87
-19.30	2937.16	-12.20	1267.59	-22.63	926.10
		-0.35	2008.81	-0.36	2333.29
1,2-epoxy-2-methylpropane		Ethyl propyl ether		Diisopropyl ether	
-69.39	1.02	-65.06	1.02	-56.73	1.04
-62.50	1.86	-59.06	1.67	-50.86	1.70
-54.83	3.46	-51.76	3.00	-44.00	2.91
-45.92	6.75	-43.95	5.40	-32.31	7.08
-36.26	13.14	-35.56	9.72	-21.41	14.70
-22.55	30.97	-24.19	19.86	-10.38	29.08
-10.75	59.37	-12.54	38.69	-1.21	49.11
-1.14	98.68	-0.70	73.00		

圧データを一括して取り扱うので、本研究ではアントワン定数の決定に遺伝的アルゴリズムを用いて行った¹⁸⁻²⁰⁾。遺伝的アルゴリズム法はマルカート法に比べて初期値に依存することなくアントワン定数を決定することが可能である²¹⁾。

初期値として、Boublicらのデータ⁴⁾より決めたAntBとAntCの正常沸点に対するプロットをFig. 3とFig. 4に示す。

Figs. 3と4から、AntBとAntCの正常沸点との次の関係を用いた。

$$\text{Ant B} = 23.987 + 3.4149T_b[\text{K}] \quad (3)$$

$$\text{Ant C} = 298.65 - 0.2328T_b[\text{K}] \quad (4)$$

AntAの初期値は、正常沸点から求めた次式を用いた。

$$\begin{aligned} \text{AntA} &= \log(760) \\ &- \text{AntB}/(T_b[\text{K}] - 273.15 + \text{AntC}) \end{aligned} \quad (5)$$

また、目的関数は次式を用いた。

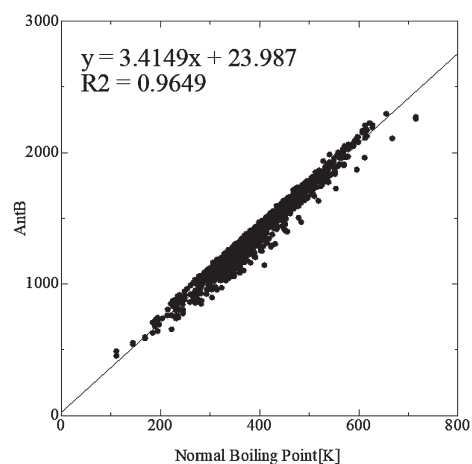


Fig. 3 Plots of new AntB against normal boiling point

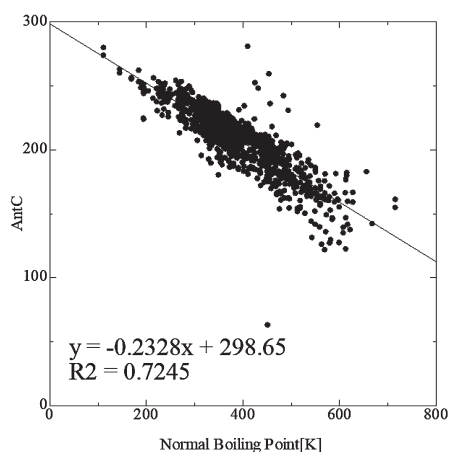


Fig. 4 Plots of new AntC against normal boiling point

$$F_{obj.} = \sum_{k=1}^{NDP} (\log P_{exp}^s - \log P_{calc}^s)_k^2 \quad (6)$$

遺伝的アルゴリズム法は次の条件で行った。
 個体数=25, 世代数=300, エリート保存数=5, 交差確率=0.7, 突然変異確率=0.1

決定したアントワン定数を付録3に示す。

また, 決定したアントワン定数の一例を Table 3 に示す。

4. 新規化合物の飽和蒸気圧データの推定

新規化合物の飽和蒸気圧の推定法として, 蒸気圧線図より類似化合物の傾向を参照しながら, 1点の飽和蒸気圧(例えば標準沸点)を知って, 概略の蒸気圧関係を推定できる。先ず, 類似化合物の飽和蒸気圧の対数値を $1/T$ で展開する。

$$\log P^s = a + b(1/T) + c(1/T)^2 + d(1/T)^3 + \dots \quad (7)$$

次に1点の蒸気圧データを用いて, 定数 a を次のように修正し, 線図を作成する。

$$\log P^s = a' + b(1/T) + c(1/T)^2 + d(1/T)^3 + \dots \quad (8)$$

推定結果の一例として, m-キシレンの飽和蒸気圧を類似化合物の o-キシレンの飽和蒸気圧から求めた結果を Fig. 5 に示す。

また, 正常沸点を通し, 新規化合物の蒸気圧曲線に平行に線を引くことによって, おお

Table 3 Examples of Antoine constants evaluated by Genetic Algorithm (P[mmHg])

	AntA	AntB	AntC	Tmin [°C]	Tmax [°C]	Dev.
methyl amine	11.0000	3120.59	256.29	33	85	1.422
N2O4	6.3272	1861.	273.09	8	155	0.635
NH3	5.5318	1351.77	277.97	-46	-1	0.187
1,2-(2-Biphenyloxy) ethanol	8.7010	3385.89	251.70	138	247	0.653
1,2,3,5-tetrachloro-4-ethyl benzene	7.8041	2575.89	252.06	100	344	1.118
1,2,3-trichlorobutane	7.4405	1842.30	242.43	5	1791	0.590
1,2-dibromo-2-methylpropane	7.6283	1968.11	262.30	39	179	0.242
1,3-dioxolane	8.0861	1843.95	280.23	0	82	0.287
1,6-hexanediol	8.7202	3042.25	270.68	240	250	0.172
1-nonanethiol	8.2460	2623.49	271.87	100	278	0.645
2,2,3-trimethylpentane	7.6551	1829.51	274.80	104	114	0.299
2,2-iminodiethanol (diethanol amine)	8.3717	2483.82	185.22	111	249	1.040
2,3-dimethylhexane	6.8503	1300.40	212.44	0	172	0.884
2,4-dichlorophenol	8.2099	2378.78	236.64	53	249	1.164
2,4-dimethylpentane	8.3650	1918.63	277.52	-48	0	0.509
2-chloro-1,1-difluoroethane	5.0803	1722.65	373.34	114	127	0.161

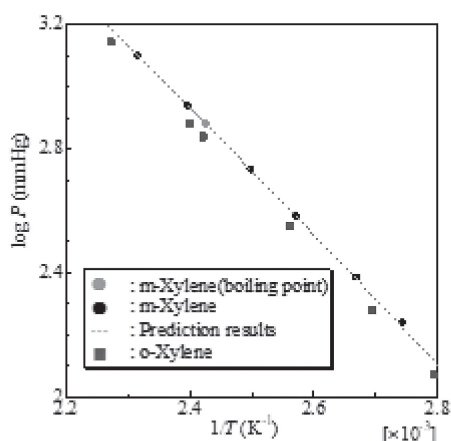


Fig. 5 Vapor pressures for m-xylene estimated by vapor pressures for o-xylene

よその値を知ることでもできよう。

5. まとめ

新版蒸気圧線図の電子化を目的として、デジタルタイザを用いて数値データを読み取り、蒸気圧線図を作成した。次に数値データよりアントワン定数を、遺伝的アルゴリズム法を用いて決定した。さらに、1点の飽和蒸気圧データを用いる新規化合物の飽和蒸気圧の推定法を示した。

付録1：飽和蒸気圧数値データ

蒸気圧線図からデジタルタイザを用いて読み取った数値データを示す。

付録2：作成した蒸気圧線図 (PDF)

付録3：アントワン定数

付録1の飽和蒸気圧データを用いて決定したアントワン定数を示す。

付録1~3は、学会HP (<https://www.sspej.gr.jp/>) の分離技術誌バックナンバーの中で公開します。

謝辞

蒸気圧線図作成に貢献した学生(竹屋琴代氏, 昆野茉莉氏, 朝比奈佳史氏, 高橋洋治氏, ソフトについては山本博志氏, および新版蒸気圧線図の電子化を希望・依頼された三澤忠則氏(化学工業社)に感謝します。

参考文献

- 1) B. Poling, J. P. Prausnitz and J. O'Connell: "The Properties of Gases and Liquids, 5th ed.," McGraw-Hill, New York (2001)
- 2) 分離技術会編：“分離技術ハンドブック”，分離技術会 (2000)
- 3) 岩井芳夫, 滝島繁樹, 辻智也, 栃木勝己：“化学工学物性測定マニュアル”，分離技術会 (2015)
- 4) T. Boublic, V. Fried and E. Hala: "The Vapor Pressure of pure substances," Elsevier, Amsterdam (1984)
- 5) 大江修造：“電子計算機による蒸気圧データ”，データブック社 (1976)
- 6) NIST Chemistry WebBook, SRD69
- 7) C. L. Yaws: "Handbook of Vapor Pressure," vols. 1-3, Gulf Publishing Company, Houston (1994)
- 8) 大江修造：“Excel 蒸気圧データアントワン定数集一”，第2版，データブック出版社 (2012)
- 9) 「化学工業データ新版蒸気圧線図」：化学工業社 (1983)
- 10) T. E. Jordan: "Vapor Pressure of Organic Compounds," Interscience (1954)
- 11) "Landolt-Boernstein," II Band, 2-a Teil, 6 Aufl. (1960)
- 12) D. R. Stull; *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 517 (1947)
- 13) D. R. Stull; *J. Chem. Eng. Data*, **4**, 311 (1959)
- 14) "International Critical Tables," vol. III, McGraw-Hill (1928)
- 15) J. H. Perry: "Chemical Engineers' Handbook," 3rd ed., McGraw-Hill (1950)
- 16) E. R. Cox; *Ind Eng. Chem.*, **15**, 592 (1923)
- 17) G. Calingaert and D. S. Davis; *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 1287 (1925)
- 18) J. Gesteiger, T. Engel et al.: "Chemoinformatics," pp467-472, Wiley-VCH, Weinheim (2003)
- 19) K. Tochigi and H. Yamamoto; *J. Phys. Chem. C*, **111**, 15989 (2007)
- 20) H. Matsuda, Y. Takahashi, K. Kurihara and K. Tochigi; *J. Res. Inst. Sci. Tech., Nihon Univ.*, **129**, 1 (2011)
- 21) T. Yamagishi and K. Tochigi; *J. Chem. Eng. Japan*, **43**, 727 (2010)

(abstract)

Making of PT diagram of Vapor Pressure Boundary and Development of Its Usage Method

KatsumiTochigi, Hiroyuki Matsuda, Satoru Ando, Shinji Ookawa and Kiyofumi Murihara

Department of Materials and Applied Chemistry, Nihon University

The saturated vapor pressure is the physical property necessary for process design of distillation separation and environmental step. There are books on experimental vapor pressure data, that is, Boublic et al., Ohe and NIST Chemistry Data Series. The saturated vapor pressure can be checked using vapor pressure diagrams. At 1960 year, the new PT diagram of vapor-pressure boundary written by Hatano, Misawa et al. contains diagram for 3,049 compounds and 3,745 data sets. This paper deals with the electronic treatment of new vapor-pressure diagram by Hatano, Misawa and et al. Firstly vapor-pressure values for 3,745 data sets have been obtained using digitizer and vapor-pressure diagrams have been obtained. Secondly the Antoine constants have been evaluated using genetic method. Thirdly the vapor pressure for objective has been evaluated using the vapor pressure data for compound of same group with one vapor-pressure data of objective compound.