

## 真空下熱重量測定による鎖状アルカン蒸発挙動の鎖長依存性評価

## Chain-length dependency of normal alkane evaporation under vacuum

神戸大院工<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>, °高橋大樹<sup>1</sup>, 堀家匠平<sup>1,2</sup>, 小柴康子<sup>1</sup>, 石田謙司<sup>1</sup>Kobe Univ.<sup>1</sup>, JST PRESTO<sup>2</sup>, °Daiki Takahashi<sup>1</sup>, Shohei Horike<sup>1,2</sup>, Yasuko Koshiba<sup>1</sup>, Kenji Ishida<sup>1</sup>

E-mail: kishida@crystal.kobe-u.ac.jp

## 1. 緒言

鎖状アルカン ( $C_nH_{2n+2}; C_n$ ) は最も単純な化学構造を持つ有機分子でありながら、原油の主成分として、また生体分子や有機半導体の官能基としてなど、様々な分野で重要な物質である。鎖状アルカンの相転移現象のうち、固液相転移は実験的、理論的に広く研究されているが、気液相転移 (蒸発) は主に原油蒸留の効率化に向けた実学方面で検証されてきた。その多くは大気圧下での蒸気圧評価にとどまり、真空での蒸発挙動を実測した例は少ない。原油の減圧蒸留プロセスのさらなる効率化のほか、含アルキル基化合物や鎖状分子の真空蒸着過程を最適化する目的において、鎖状アルカンの真空中蒸発挙動は基礎的な知見として重要である。

本研究では、蒸発現象を試料の重量減少として直接観測可能な手法である熱重量測定 (TG) に注目し、当該装置に排気ポンプを接続することで減圧雰囲気における鎖状アルカンの蒸発挙動を解析可能とした。今回、アルカンの蒸発挙動に対する①鎖長依存性ならびに②鎖長の異なるアルカン混合物の単離蒸発 (分離) を可能とする条件を見出したので報告する。

## 2. 実験方法

真空熱天秤装置を用い、1 Pa の減圧下でアルカンの TG 測定を行った。測定には C20–C54 の単体および鎖長の異なる 2 種のアルカンを重量比 1:1 で混合した等量混合物を用いた。

## 3. 結果と考察

Figure 1(a)に  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  の昇温速度にて測定

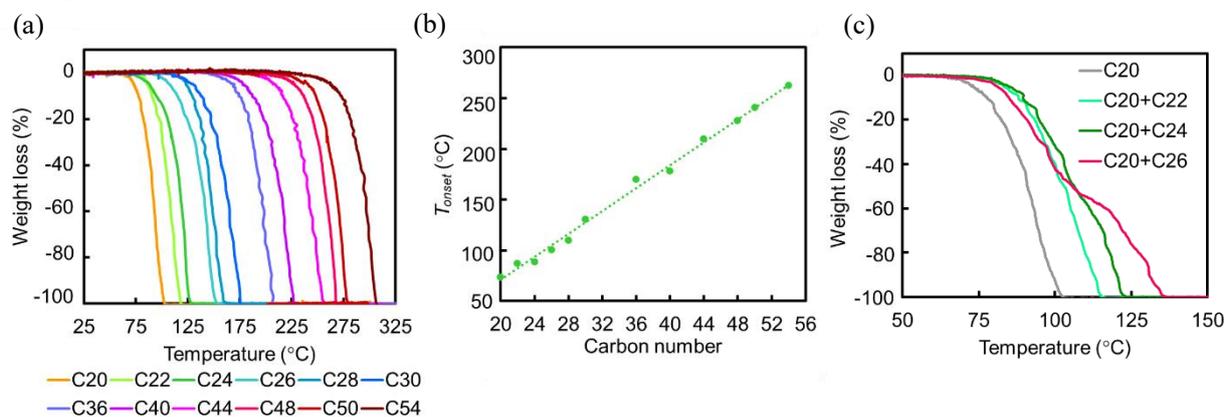


Fig. 1 (a) TG data for alkanes with varied chain lengths in vacuo ( $\sim 1$  Pa). (b) Correlation of evaporation onset temperature ( $T_{\text{onset}}$ ) of alkanes with the carbon number. (c) TG data of equal-mass mixtures of C20 with C22, C24, or C26 tested in vacuo

したアルカンの単体 12 種の TG データを示す。すべての試料について、融点以下の温度で重量減少が生じることから、各試料が真空下で蒸発することが分かる。また重量減少 (蒸発) 開始温度はアルカンの鎖長増加とともに高くなり、明確な鎖長依存性が認められる。Figure 1(b)のように、蒸発開始温度は炭素数  $n$  に対して良好な直線性を示し、以下の式で蒸発開始温度  $T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$  を予測できることが明らかとなった。

$$T_{\text{onset}} = 5.62n - 40.85 \quad (1)$$

式(1)は、真空蒸着における蒸着源温度や、原油の減圧蒸留温度設定への応用が期待される。

一方、C20 に C22、C24、C26 をそれぞれ等量で混合した場合、Fig. 1(c)のように温度掃引に対して 1 段階 (C20/C22、C20/C24 混合物) または 2 段階 (C20/C26 混合物) と、混合アルカンの鎖長差に応じて異なる重量減少挙動を示した。C20/C26 系における 2 段階重量減少の境界が初期重量の 50%に相当することから、蒸発開始温度の低い C20 単体の蒸発が先行し、その後 C26 が単体で蒸発したと考えられる。すなわち真空中での単離蒸発 (分離) が可能であることが明らかとなった。その他の鎖長分子についても同様の単離蒸発を検証した結果、炭素数  $n_1$ 、 $n_2$  ( $n_1 < n_2$ ) の 2 成分アルカン混合物においては、以下の式を満たす場合において単離蒸発が可能であることを経験的に見出した。

$$(n_2 - n_1)/n_1 \geq 0.3 \quad (2)$$

本研究の一部は科研費ならびに JST さきがけの助成を受けたものである。