油脂溶液からの溶媒の蒸発熱

草 野 一 仁*

Heats of Vaporization of Solvent from Fatty Oil Solutions

Kazuhito KUSANO

1. 緒 言

油脂抽出工業において、ミセラから溶媒を分離しこれを回収するのは、主としてミセラの蒸留によるのであるから、抽出に使用する溶媒の蒸発熱とともに、ミセラから溶媒を蒸発するに要する熱量を知ることは、工業上はなほ重要なことである。一般に溶液からその成分が蒸発するに要する熱量は、純成分の蒸発熱の値とは異なるのであって、油脂溶液の場合も例外ではない。けれども抽出工業において従来問題にされてきたのは、純溶媒の蒸発熱の大小のみであって、ミセラから溶媒を蒸発させるに必要な熱量については、全く考慮されていなかった。

蒸発熱を知るには、測定すべき液体（または固体）の蒸気圧の温度変化を測り、これからクラウジウス-クラペイロンの式を使って計算する間接法と、被測定液の一定量を蒸発するに要する熱量を、熱量計で測定する直接法との二つがある。純溶媒の蒸発熱の値は、古くから多くの人々によって測定されてきたが、それらの大部分は間接法によるものであり、直接法による測定値は、前者に比べると比較的少ない。また混合溶液からその成分が蒸発するときの蒸発熱を測定した報告は、純成分のそれよりはるかに少なく、しかもこれらの大部分は間接法によるものであって、直接法によるものは、わずかに Dan Tyrer らの報告¹⁾があるに過ぎない。

さらに油脂溶液からの溶媒の蒸発熱は、直接法、間接法を問わず、今までほとんど測定された例がなく、わずかに著者の大豆油溶液についての間接法による値²⁾があるだけである。しかし上記の測定においては、特に油脂濃度の大きい領域において、蒸気圧測定値の誤差が大きく、したがって計算した蒸気圧の値にも大きな誤差のいることが避けられなかった。そこで著者は、油脂溶液からの溶媒の蒸発熱を、熱量計によって直接に測定することを企て、新しい測定方法を考案した。そしてまず準備として、この装置を使って数種の純溶媒の蒸発熱を測定したところ、満足すべき結果が得られた³⁾。そこで本報では、この装置を使って油脂溶液からの溶媒の蒸発熱

を測定した結果と、これにいくぶんの考察を加えた結果とを報告する。

2. 実験装置および方法

実験装置ならびに実験方法は前報³⁾と全く同様である。すなわちジュワービンで作った熱量計に、試料である油脂溶液を入れ、Coon, Daniels ら⁴⁾が行なったと同様に、試料溶液中に不溶性のキャリアーガス（本実験の場合は乾燥精製した窒素ガス）を通じて、溶液中の溶媒を蒸発させる。溶媒の蒸発に伴う温度降下は、これを電熱器電流による温度上昇で精密に補償し、熱量計は常に恒温、かつ定常状態を保つように運転する。キャリアーガスに伴われて熱量計を出た溶媒蒸気は、シリカゲルをつめた正または擬似吸着管のいずれかに吸着される。実験を始めてから、熱量計中における溶媒の蒸発が定期的に行なわれるようになるまでは、キャリアーガスは擬似吸着管を通すが、定常状態に達すればこれを正吸着管に切り替えて測定を開始する。適当な時間蒸発を行なわせたならばキャリアーガスを止め、正吸着管の重量増加、すなわち溶液から蒸発した溶媒の量 W と、その間に熱量計に注入した電気エネルギー E とから、蒸発熱 Q を次式によって算出する。

$$Q = \frac{E}{W} = \frac{e_{ST} \cdot R_H}{4.1833 R_{ST}} \cdot \frac{t}{W} \text{ (cal/g)} \quad (1)$$

ここで、 R_H および R_{ST} はそれぞれ電熱器および電熱器に直列に入れた標準抵抗の抵抗値、 e_{ST} は標準抵抗による電圧降下、 t はキャリアーガスを正吸着管に通した時間、4.1833 は熱の仕事当量である。

純溶媒の蒸発熱を測定する場合は、熱量計中に入れる溶媒の量は任意でよく、かつまた定常状態に達して正吸着管に切り替えるときまでに蒸発する溶媒の量も任意でよかった。しかし溶液の蒸発熱を測定するときは、溶媒が蒸発するにつれて、溶液の濃度が次第に変化することを考慮する必要がある。すなわち熱量計には濃度既知の溶液の一定量を入れて全装置を組み立て、キャリアーガスを熱量計に通ずるのであるが、熱量計の温度が一定になって定期的な蒸発が行なわれるようになるまでは、キャリアーガスは擬似吸着管を通るから、この間の溶液濃度の変化を考慮にいれるべきである。したがってこの

* 宮崎大学工学部 工業化学教室（宮崎市西丸山町）
Faculty of Engineering, Miyazaki University

実験においては、擬似吸着管も正吸着管と同様に測定開始前にヒョウ量しておき、測定開始時、すなわち正吸着管に切り替える瞬間までに擬似管に吸着された溶媒量を求める。そして最初に熱量計に入れた溶液中の溶媒の量からこれを差し引いて、測定開始時における溶液の濃度とする。また測定終了後、正吸着管に吸着された溶媒量もわかるから、そのときの溶液の濃度も求められる。ゆえに蒸発熱を測定したときの溶液の濃度としては、正吸着管にキャリアガスを通わせる前後の濃度の平均をとった。

実際に使用した油脂溶液は毎回 100.0 cc であり、測定終了までに蒸発した溶媒の量は、溶液の濃度の大小によって異なるけれども、普通 0.05~1.0 g の範囲内にあった。それで、たとえば今仮に油脂の濃度が 90%，その密度が 0.91 g/cm³ であったとし、測定終了時までに蒸発した溶媒の量が、0.05 g であったとすれば、溶液の濃度は、最初に熱量計に入れたときよりも、約 5% ほど増したことになる。

またこのように、油脂溶液にキャリアガスを通じて蒸発を行なわせるときは、溶媒のみが蒸発して、油脂は全く蒸発しないと考えるてよいから、上のようにして求められた蒸発熱 Q は、大量の油脂溶液から溶媒 1 g を蒸発するに要する熱量、つまり油脂溶液からの純溶媒の偏比蒸発熱 $4v\bar{h}_1$ を与えることになる。

3. 試 料

試料油脂は前報と同様に代表として大豆油を使った。その特数はヨウ素価 134.9 (ハヌス法)、ケン化価 189.6、酸価 0.02, n_D^{20} 1.4755, ρ^{20} 0.9138 g/cm³ のものである。溶媒はベンゼン, *n*-ヘキサンおよび四塩化炭素で、純溶媒の蒸発熱を測定したときに用いたものと同一のものである。溶液は油脂および溶媒を有セン三角フラスコにはかり込み、マグネチックスターラーで充分かきまぜて後、毎回 100.0 cc をピペットでとって熱量計中に封入した。

4. 実験 結果

実験の結果を 図-1 に示す。ここで油脂濃度 $w=0$ における蒸発熱の値は、既報の純溶媒の蒸発熱の値³⁾ を用いた。測定温度はすべて 30.0°C である。純溶媒の蒸発熱の測定のとときは異なって、測定の性質上、同一濃度における繰り返しができないので、ある特定の濃度での誤差分散を知ることは不可能であるけれども、ある濃度の付近におけるいくつかの測定値や、全体の測定値を比べてみると、油脂濃度が重量分率で 0~70% の範囲では 3% 以内、70% を越える部分では最大 10% 以内の誤差であると考えられる。

図-1 大豆油を溶質とする溶液からの溶媒の蒸発熱 (30.0°C)

5. 考 察

まず油脂溶液から溶媒が蒸発する過程は、つぎのように考えればよい。すなわち、いま溶液中にある溶媒の分子に注目すれば、この分子は他の溶媒分子や油脂分子によってとり囲まれ、そこには平均して $z\bar{\epsilon}_1$ の接触エネルギーを持っているであろう。そこでこの溶媒分子が、液相中から、溶液と平衡にある気相、すなわち溶液中の溶媒の蒸気圧 p_1 の気相中に跳び出すためには、まず周囲の分子との結合を断ち切るだけのエネルギー、つまり $z\bar{\epsilon}_1$ 以上のエネルギーを供給しなければならない。さらにまた、溶媒分子が液相から気相に移るためには、容積の膨張が必要であるから、系は外界に向かって仕事をすることになり、これらの過程が一定温度で起こるのであるならば、両者に要するエネルギーは、ともに外界から供給されなければならない。これがすなわち油脂溶液からの溶媒の蒸発熱であって、大量の油脂溶液から溶媒の 1 モルが蒸発して気相に移るに要するエネルギー $4v\bar{H}_1$ は

$$4v\bar{H}_1 = Nz\bar{\epsilon}_1 + p_1(V_1 - \bar{v}_1) \quad (2)$$

で与えられる。ここで N はアボガドロ数、 V_1 は気相における溶媒の分子容、 $\bar{v}_1$ は溶液中における溶媒の偏分子容であって、 $p_1(V_1 - \bar{v}_1)$ は蒸発に伴う外部仕事を表わす。

一方ある濃度の油脂溶液の大量に、1 モルの溶媒を加えるときに系が吸収する熱量、すなわち溶媒の偏分子混合熱 $4_m\bar{H}_1$ は、つぎのような過程によるものと考えることができる。まず溶液と同じ温度にある純溶媒からその 1 モルを飽和蒸気圧 p_1^* のもとで気化する。このとき

に要するエネルギーは純溶媒の蒸発熱 $4_V H_1^0$ であって、溶液の場合に考えたと同様にして液相中における溶媒分子相互間の結合エネルギー Nze_1 と、気化するとき外界になす仕事との和として

$$4_V H_1^0 = Nze_1 + p_1^0 (V_1^0 - v_1^0) \quad (3)$$

で与えられる。ここで e_1 は純溶媒の単位接触当たりのエネルギー、 V_1^0, v_1^0 はそれぞれその温度、圧力における気相ならびに液相の分子容である。

つぎに、純溶媒上の蒸気圧は p_1^0 で、溶液上のそれは p_1 であり、さらに $p_1^0 > p_1$ であるから、混合過程を可逆的に行なうためには、 p_1^0, V_1^0 の状態にある溶媒蒸気を p_1, V_1 まで等温膨張させなければならない。このときに外部から系に供給しなければならないエネルギー E は、膨張仕事に等しく $E = \int_{V_1^0}^{V_1} p dV$ で与えられるが、もし溶媒蒸気が理想気体であると近似されるときは

$$E = \int_{V_1^0}^{V_1} p dV = RT \ln \frac{V_1}{V_1^0} = -RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (4)$$

となる。

最後に、 p_1 の圧力になった溶媒蒸気を油脂溶液中に凝縮させれば、全部の目的を達するのであるが、このときには、ちょうど(2)式に等しいエネルギーを放出することになる。結局これら三つのエネルギーの代数和が、溶媒の偏分子混合熱 $4_m \bar{H}_1$ を与える。すなわち

$$4_m \bar{H}_1 = 4_V H_1^0 + E - 4_V \bar{H}_1 \\ = 4_V H_1^0 - RT \ln p_1/p_1^0 - 4_V \bar{H}_1 \quad (5)$$

いま上の逆の過程、すなわち大量の油脂溶液から溶媒の1モルを分離して、液相として回収する過程を考えるならば、このときに要するエネルギーは(5)の偏分子混合熱の符号を変えたものになる。実験によって求められる油脂溶液からの溶媒の蒸発熱は、前に述べたように(5)式の右辺第3項で表わされるから、

$$4_V \bar{H}_1 = 4_V H_1^0 - RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} - 4_m \bar{H}_1 \quad (5')$$

と書きなおされる。

(5')式の右辺第一項は純溶媒の蒸発熱であるから、温度が変わらぬ限り一定

図-2 油脂溶液からの溶媒の蒸発熱と純溶媒の蒸発熱、偏分子(または偏比)混合熱、および膨張仕事との相互関係 ($4_m \bar{H}_1 < 0$ の場合)

であるが、第二項と第三項とは溶液の濃度の関数となる。一般に $p_1 < p_1^0$ であるから $\ln(p_1/p_1^0) < 0$ となって、第二項全体は正であり、油脂の濃度が増すにつれて大きくなる。また第三項は、混合熱があれば、その絶対値は濃度とともに増加する。

そこでいま仮に $4_m \bar{H}_1 < 0$ として、すなわち油脂と溶媒とを混合することによって常に発熱するような系を例にとって、これらの関係を図示すれば、図-2 のように表わされるはずである。もし、溶媒 1g 当たりの蒸発熱、すなわち偏比蒸発熱 $4_V h_1$ が必要であれば、 $4_V \bar{H}_1$ を溶媒の分子量で割ればよい。

(5')式の右辺は、純溶媒の蒸発熱 $4_V H_1^0$ 、油脂溶液の蒸気圧 p_1/p_1^0 および油脂と溶媒との混合熱 $4_m \bar{H}_1$ の三つの独立した関数からなっている。しかもこれらの値は既に著者によって測定されているから、その値を使って溶媒の偏分子蒸発熱を計算することができる。図-1に示した実線は、このようにして計算した溶媒の偏比蒸発熱を、油脂の重量分率の関数として表わしたものであるが、直接熱量計で測定した値(○印)と良い一致を示している。このことはまた、いままでに測定してきた油脂溶液の蒸気圧や、混合熱の値に間違いの無かったことを意味する。

さて(5')式の両辺は、上に述べたように各項の実測値を使って比較することもできるが、この中で右辺の第二項および第三項は、溶液の格子模型理論からも導き出すことができる。すなわち油脂と溶媒との分子容の比 r 、溶液中における油脂分子の形をきめるパラメーター q 、交換エネルギー N_w および油脂のモル分率 x が与えられれば、(5')式右辺の第二項、第三項は、それぞれつぎのように表わされる⁵⁾。

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \ln \frac{1-x}{1+(r-1)x} + \frac{r-1}{r-q} \ln \frac{1+(r-1)x}{1+(q-1)x} \\ + \left\{ \frac{qx}{1+(q-1)x} \right\}^2 \frac{N_w}{RT} \quad (6)$$

$$4_m \bar{H}_1 = 4_m H_1 - x \frac{\partial 4_m H}{\partial x} = \left\{ \frac{qx}{1+(q-1)x} \right\}^2 N_w \quad (7)$$

ここに $4_m H$ は油脂と溶媒との混合熱であって

$$4_m H = \frac{qx(1-x)}{1+(q-1)x} N_w \quad (8)$$

である。したがって(5')式に(6),(7)を代入すれば

$$4_V \bar{H}_1 = 4_V H_1^0 - RT \left[\ln \frac{1-x}{1+(r-1)x} + \frac{r-1}{r-q} \ln \frac{1+(r-1)x}{1+(q-1)x} + \left\{ \frac{qx}{1+(q-1)x} \right\}^2 \frac{2N_w}{RT} \right] \quad (9)$$

となって、 r, q, N_w および $4_V H_1^0$ がわかれば $4_V \bar{H}_1$ が計算できることになる。 q は正しくは混合エントロピーから求むべきであるが、近似値は油脂溶液の粘性係数からも求められる^{5),6)}。 N_w は混合熱の測定値がわからないと知ることができないけれども、大豆油を溶質とする各種の溶液についての N_w の値は、 r および q の値とともに表にしておいた⁶⁾。

図-1に示したのは、各種の大豆油溶液の偏比蒸発熱 $4_V \bar{h}_1$ と大豆油と重量分率 w との関係であるから、これを偏分子蒸発熱 $4_V \bar{H}_1$ とモル分率 x とに計算しなお

図-3 油脂溶液中のベンゼンの蒸発熱 (30.0°C)

図-4 油脂溶液中の n-ヘキサンの蒸発熱 (30.0°C)

し、さらに既報⁹⁾の r, q, N_w の値を用いて (9) 式によって計算した結果を 図-3~5 に示す。これらの図中、実線は (9) 式による計算値、○印は実測値であって、両者の一致は満足すべきものと思われる。

以上のようにして、油脂溶液から溶媒を蒸発によって分離するに要するエネルギーは、純溶媒の蒸発熱 $Δ_v H_1^0$ 、 r, q 、および N_w が与えられれば、これらの数値を使って計算することができるのであるが、このようにして求められた溶媒の蒸発熱は、偏分子蒸発熱であるから、ある濃度の油脂溶液の一定量中に含まれる溶媒を、蒸留によって完全に除くために要するエネルギーは、つぎのようにして計算しなければならない。

まず濃度 x の油脂溶液の一定量中に、溶媒が N_1 モル、油脂が N_r モルはっているとすれば、これらの間には

図-5 油脂溶液中の四塩化炭素の蒸発熱 (30.0°C)

当然つぎの関係がある。

$$x = \frac{N_r}{N_1 + N_r}, \quad 1 - x = \frac{N_1}{N_1 + N_r} \quad (10)$$

さて大量の油脂溶液から溶媒の 1 モルを蒸発するに要する熱量が、さきに求めた 偏分子蒸発熱 $Δ_v \bar{H}_1$ であるから、 $N_1 + N_r$ モルの油脂と溶媒とを含む系から dN_1 モルの溶媒を蒸発させるに要する熱量は $Δ_v \bar{H}_1 dN_1$ となる。溶液から蒸発さすべき溶媒の量は、全部で N_1 モルであるから、これに要する熱量 Q はつぎのように与えられる。

$$Q = \int_0^{N_1} Δ_v \bar{H}_1 dN_1 \quad (11)$$

(11) 式中の $Δ_v \bar{H}_1$ は (9) 式のように、油脂のモル分率 x の関数として表わされているが、これを (10) 式を使って N_1 および N_r で表わせば

$$Δ_v \bar{H}_1 = Δ_v H_1^0 - RT \left[\ln \frac{N_1}{N_1 + rN_r} + \frac{r-1}{r-q} \ln \frac{N_1 + rN_r}{N_1 + qN_r} + \left(\frac{qN_r}{N_1 + qN_r} \right)^2 \frac{2N_w}{RT} \right] \quad (12)$$

となるから、 Q を求めるには (12) を (11) に代入して積分を実行すればよい。計算の結果は

$$Q = N_1 \left[Δ_v H_1^0 - RT \left\{ \ln(1-v) + \frac{\phi}{1-\phi} \ln \phi + \frac{r-1}{r-q} \ln \frac{1-\phi}{1-v} - \frac{q-1}{r-q} \cdot \frac{v}{1-v} \ln v \right\} - 2\phi N_w \right] \quad (13)$$

となる。ここで v および ϕ はそれぞれ溶液中における油脂の容積分率および表面積分率であって、つぎのように定義されるものである。

$$v = rN_r / (N_1 + rN_r) \quad (14)$$

$$\phi = qN_r / (N_1 + qN_r) \quad (15)$$

なお (13) 式の計算を行なうとき、 v および ϕ の値は、ともに最初の濃度 x を容積分率および表面積分率に換算

し、これを使えばよい。

従来、油脂溶液から溶媒を留去するに要する熱量を計算するに当たっては、(13) 式中の右辺第一項 $N_1 4_V H_1^\circ$ のみを考慮していたのであったが、上にみるように、第二項以下の補正を加えねばならぬ。第二項の $\{ \}$ の中は常にマイナスになるので、全体としてはプラスになり、 $N_1 4_V H_1^\circ$ よりも多くの熱量が必要となる。第三項、 $2\phi N_1 N_w$ は、混合熱による項であって、油脂と溶媒とよりなる系の場合は、特殊な系を除けばあまり大きくはないけれども、混合に際して発熱または吸熱が伴えば、 N_w はそれに従ってマイナスまたはプラスになるから、溶媒を蒸発するに要する熱量 Q は、混合によって発熱するような系ではより多く必要となり、吸熱する場合は少なくてすむことになる。

(13) 式では Q を求めるに当たって、 $4_V \bar{H}_1$ を r, q, v, ϕ の関数として計算するのであるが、蒸発熱の実測値を用いて Q を計算するには、つぎのようにすればよい。(11) 式の積分は溶媒のモル数 N_1 についてのものであるから、正直にこの積分をしようとすれば、図-3~5 はそのままは使えないで、横軸を溶媒の量 N_1 について目盛った図に書きなおした上で計算しなければならない。しかしこのようにすれば、油脂濃度の小さい溶液を取り扱うときは横軸が長くなって、結果が不精密になってくる。したがってつぎのように考えればよい。すなわち溶媒のモル数 N_1 と油脂のモル分率 x との間には (10) のような関係があるから、 dN_1 は、油脂の量 N_r を一定とすれば

$$dN_1 = N_r d(1/x) \quad (16)$$

となる。したがって (11) 式はつぎのように書きかえられる。

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^{N_1} 4_V \bar{H}_1 dN_1 = \int_1^x 4_V \bar{H}_1 N_r d(1/x) \\ &= \int_x^1 \frac{4_V \bar{H}_1 N_r}{x^2} dx \end{aligned} \quad (17)$$

すなわち 図-3~5 で得られた $4_V \bar{H}_1$ を x^2 で割って、これを油脂のモル分率 x の関数として図示した後、図上積分を行ない、最後に N_r を掛ければよい。

また (17) は x についての積分であるから、 $4_V \bar{H}_1$ は (11) の積分を行なうときのように、 N_1 の関数として表わす必要はなく、 x で表わしたままでよい。つまり (17) の $4_V \bar{H}_1$ には (9) を代入して積分すればよいのであって、計算の結果は (13) 式と同様になる。このようにして、ある濃度の油脂溶液から溶媒を蒸発によって除くに必要な熱量を、溶液の蒸発熱の実測値および格子模型による溶液の理論の両方から計算することができるようになった。

6. 総 括

油脂溶液から溶媒を蒸発するに要する熱量を、熱量計による直接測定装置で、30.0°C 全濃度領域にわたって測定した。その結果は、溶液の蒸気圧の温度変化の測定値から計算した値よりも精度がよく、油脂の濃度が重量で 0~70% の範囲では測定誤差 3% 以内、70% 以上の領域で 10% 以内であった。

油脂溶液からの溶媒の蒸発熱は、油脂の濃度が増加するにつれて、次第に大きくなるが、これは主として溶媒の飽和蒸気圧と溶液上の蒸気圧の違いによる膨張仕事のためであって、この上にさらに混合熱による項が加わる。したがって既報の純溶媒の蒸発熱、油脂溶液の蒸気圧および油脂と溶媒との混合熱の三つの実測値から、各濃度における溶媒の蒸発熱が計算される。この計算値と本実験による直接測定値とは満足すべき一致を示した。

また蒸発熱の値は、油脂と溶媒との分子容の比 r 、溶液中における油脂分子の形を表わすパラメーター q 、および交換エネルギー N_w が与えられれば、溶液の格子模型の理論によってこれは計算することのできることを示した。そして既報の r, q, N_w 値を使って計算した値と、実測値とを比較したところ、よい一致を示すことがわかった。

熱量計によって直接測定された溶媒の蒸発熱は、その偏分子（または偏比）蒸発熱を与えるから、これを使ってある濃度の油脂溶液から溶媒を除去するに要する熱量を計算することができる。従来これは純溶媒の蒸発熱のみが考慮されていたのであるが、これに溶媒蒸気の膨張仕事および混合熱の項を加えねばならぬことを示した。そして全部の溶媒を除去するに要する熱量はまた、溶液の格子模型の理論および蒸発熱の実測値から計算されることを示した。

この研究を行なうに当たって宮崎大学工学部宮崎一教授に御指導御鞭撻をいただいた。記して厚く感謝の意を表す。また研究の一部は文部省科学研究費によった。

(昭和34年9月18日受理)

文 献

- 1) D. Tyrer, *J. Chem. Soc., (London)* **99**, 1633 (1911); *ibid.*, **101**, 81, 114 (1912); *ibid.*, **103**, 517 (1913); M.S. Wrewsky, *Z. phys. Chem.*, **A144**, 244, 359 (1929); M.S. Wrewsky, G.P. Faermann, *ibid.*, **A144**, 385 (1929); H. Geiger, K. Schel, "Handbuch der Physik" Vol.10. p. 422 (1926) Julius Springer
- 2) 草野, 本誌, **8**, 8 (1959)
- 3) 草野, 日化, **79**, 614 (1958)
- 4) E.D. Coon, F. Daniels, *J. Phys. Chem.*, **37**, 1 (1933)
- 5) 草野, 工化, **61**, 1246 (1958); 草野, 本誌, **8**, 107 (1959)
- 6) 草野, 本誌, **9**, 92 (1960)