気液平衡関係について*

—第4報：相関関係および圧の影響—

平 田 光 穂**

沸点曲線（或いは全圧曲線）から気液平衡関係を求めるに當つて、XY 曲線の両端の直線の位置は容易に計算できるが、中央部の直線の傾斜を計算するには trial and error 法を用いねばならなかつた。この勞を省くために本報では両端の直線の位置と中央部の直線の傾斜との間に相関関係を求めた。また圧の平衡関係におよぼす影響と高壓の場合の計算法についてのべた。

§1. 相 関 関 係

沸点对液組成関係（或いは全圧対液組成関係）より気液平衡関係を求める計算法は前報および前々報⁴⁸⁾にのべた通りであるが、XY 曲線の中央部の直線の傾斜を計算するには、中央部に位置する二点に対する沸点データから trial and error 法を用いていた。その計算は簡単なものではあつても、実測値の誤差の影響等を考えれば缺點たるをまぬかれぬ。この缺點を除くためにも、また、XY 曲線のより深い知識を得るためにも、次のべる相関関係は有効なものであると信ずる。

XY 曲線を観察すれば容易にわかるように、上端の直線 $Y = \alpha_1 X$ の座標 α_1 が大になると、即ち直線の位置が高まると、（下端の直線の位置が同じならば）中央部の直線の傾斜 n も大となる。即ち傾斜が急になる。また下端の直線 $Y = \alpha_0 X^{0.935}$ の座標 α_0 が大になると、（上端の直線の位置が同じならば）中央部の直線の傾斜 n は小となる。従つて、大ざつぱに言えば n は α_1 に正比例し α_0 に反比例する。即ち、 n と α_1/α_0 との間には相関関係が成立つ筈である。筆者は Table 1 にみられる如く、両端の直線の位置がはつきりしている二成分系を得られる限り集めて α_1/α_0 と n とを求めた。その結果を対数方眼紙にプロットしたものが Fig. 1 であり、その中特に実測点も多く信頼されている系だけをひろいだしたのが Fig. 2 である。 $n=1$ の点は Raoult の法則に従う系のものであり、その α_0 はもちろん $Y = \alpha_0 X$ から求めた。また $n>1$ の諸点は最高共沸点を有する系およびそれに準ずる系に対するものであつて、これらに対しても α_0 は $Y = \alpha_0 X$ から計算した。即ちそれらの系の下端の直線は傾斜 1 なる直線であるとなしたわけである。

結果は図に見る如く見事な相関関係を示しているが、

n が小さい部分では両端の直線の開きが大きくなつてくるために点がみだれてきている。しかしそのような系は部分的にとけあう溶液の場合に近いのであつて、普通の系に対しては n は 0.1 よりも大となる。

なお、定圧における平衡関係も、定温におけるものも

Fig. 1

Fig. 2

(Correlation Curve between α_1/α_0 and n .)

* 昭和 25 年 7 月 18 日受理

** 東京工業大学助手

Table 1

System	Lit.	a_0	a_1	a_1/a_0	n
Acetone-Water	27	28.0	1.35	0.048	0.19
Acetone-Methanol	42	1.9	0.85	0.447	0.72
Acetone-Ethanol	12	2.8	1.45	0.518	0.75
Acetone-n Butanol	4	10.0	17.0	1.70	1.21
Acetone-Benzene	25	2.6	1.4	0.539	0.77
Acetone-Chlorobenzene	25	10.0	2.2	0.220	0.50
Acetone-Acetic Acid	25	3.6	16.0	4.45	1.63
CS ₂ -Acetone	32	3.8	0.25	0.066	0.33
Benzene-Ethylendichloride	37	1.1	1.1	1.0	1.0
Benzene-Toluene	45	2.5	2.5	1.0	1.0
Benzene-Chlorobenzene	29	4.15	4.15	1.0	1.0
Ethanol-Benzene	40	3.1	0.26	0.084	0.24
Ethanol-Benzene	43	4.5	0.29	0.065	0.23
n Hexane-Benzene	39	1.8	1.02	0.567	0.78
Acetaldehyde-Benzene	25	8.1	3.3	0.408	0.69
Methylethylketone-Benzene	38	1.02	0.91	0.892	0.91
Toluene-n Octane	3	1.6	1.2	0.750	0.88
Toluene-Acetic Acid	25	2.8	0.4	0.143	0.45
CCl ₄ -Toluene	32	2.3	2.3	1.0	1.0
Ethylendichloride-Toluene	20	2.25	2.25	1.0	1.0
2,2,4 Trimethylpentane-Toluene	16	1.50	1.07	0.713	0.84
Methylethylketone-Toluene	38	2.75	1.83	0.665	0.85
n Heptane-Toluene	38	1.55	1.10	0.710	0.87
Acetic Acid-Methylcyclohexane	25	4.0	6.6	1.65	1.20
Acetic Acid-Xylene	25	6.8	0.56	0.083	0.39
Acetic Acid-Acetamide	25	12.0	23.0	1.9	1.3
Acetic Acid-iso Amylacetate	25	1.6	1.9	1.19	1.05
Acetic Acid-Butylacetate	25	1.35	1.35	1.0	1.0
Acetic Acid-Furfural	25	3.0	3.6	1.20	1.08
Acetic Acid-Methyl iso Amylketone	25	2.6	2.25	0.865	0.93
Water-Acetic Acid	9	1.65	1.35	0.820	0.935
Water-Acetic Acid	7	1.8	1.4	0.782	0.935
Ethylendichloride-Acetic Acid	25	3.0	4.6	1.53	1.2
Propylacetate-Acetic Acid	25	1.6	1.2	0.75	0.88
Formic Acid-Acetic Acid	1	1.4	1.25	0.892	0.935
Methyl iso butylketone-Acetic Acid	25	1.0	1.2	1.2	1.07
Water-Propionic Acid	25	4.4	0.7	0.159	0.47
Water-2 Methyl 3 Butyl 2 ol	7	3.0	0.05	0.017	0.08
Methanol-Water	41	6.0	2.4	0.40	0.68

System	Lit.	a_0	a_1	a_1/a_0	n
Methanol-Water	9	5.8	2.5	0.43	0.68
Ethanol-Water	5	8.1	0.9	0.111	0.41
Ethanol-Water	30	7.9	0.86	0.109	0.40
Ethanol-Water	9	8.5	0.87	0.102	0.38
n Propanol-Water	15	9.4	0.38	0.040	0.14
Ethylacetate-Ethanol	14	1.8	0.54	0.30	0.59
Ethylacetate-Ethanol	18	1.8	0.53	0.295	0.61
CCl ₄ -n Propanol	6	4.6	0.38	0.083	0.32
iso Propylether-iso Propanol	22	3.6	0.48	0.133	0.47
n Butanol-Acetaldehyde	8	25.0	7.0	0.28	0.60
Acetaldehyde-Furfural	25	1.9	19.0	10.0	2.14
CCl ₄ -Ethylacetate	36	1.2	0.77	0.642	0.89
CS ₂ -CCl ₄	32	2.5	2.1	0.84	0.935
Methylethylketone-Propionic Acid	25	3.4	9.9	2.91	1.45
Methylethylketone-n Heptane	38	4.2	0.56	0.133	0.48
β Picoline-Phenol	28	0.47	28.0	59.5	2.6
γ Picoline-Phenol	28	0.19	20.0	105.0	3.1
2,6 Lantidine-Phenol	28	0.33	29.0	88.0	2.3
n Pentane-iso Pentane	45	1.3	1.3	1.0	1.0
n Heptane-n Octane	3	1.5	1.1	0.733	0.88
n Heptane-Methylcyclohexane	3	1.09	1.09	1.0	1.0
2,2,4 Trimethylpentane-n Octane	3	2.1	2.1	1.0	1.0
2,2,4 Trimethylpentane-Methylcyclohexane	16	1.04	1.04	1.0	1.0
Nitrogen-Oxygen	11	4.0	4.0	1.0	1.0
Acetone-Methanol*	23	2.8	1.0	0.357	0.63
Acetone-Chloroform	46	0.56	2.3	4.10	1.45
CS ₂ -Acetone	46	4.3	0.27	0.063	0.29
Ethylether-Acetone	33	3.2	1.2	0.376	0.75
Benzene-Ethylendichloride	46	1.15	1.15	1.0	1.0
Benzene-iso Propanol	24	6.0	0.42	0.07	0.23
Benzene-Cyclohexane	35	1.1	0.7	0.636	0.85
Benzene-Toluene	31	2.6	2.6	1.0	1.0
CCl ₄ -Benzene	46	1.1	1.0	0.91	0.935
CS ₂ -Benzene	33	4.2	2.4	0.57	0.80
Methanol-Water	13	6.2	3.4	0.55	0.72
Methanol-Water	44	10.0	3.6	0.36	0.62
Ethanol-Water	10	3.6	0.45	0.125	0.37
Chloroform-Ethanol	34	4.2	0.52	0.124	0.44
Methylal-CS ₂	46	2.2	0.55	0.25	0.56
CCl ₄ -Ethylacetate	46	1.2	0.87	0.72	0.86
Ethyleneiodide-Ethylacetate	46	1.5	0.84	0.565	0.88

* Equilibria of the following systems were measured at constant temperature.

一樣に同じ相関曲線上にのことは、興味深いことである。

§ 2 中央直線の位置の決定

前節で得た相関関係を利用すれば、両端の直線の座標 a_1 と a_0 を計算すれば、それらから a_1/a_0 が求められ、Fig 2 によつて中央直線の傾斜 n が決定できる。 n が決定されれば、第 2 報の (6) 式即ち

$$\alpha = X^{1-n} \frac{n+k(1-x)}{n-kx} \quad (1)$$

から、一点の沸点データによつて中央直線の座標 α が求められる。特に共沸点のある系では、その組成に対応する X を X_m であらわせば、その点は $k=0$ となるから上式は簡単に次式のようにになる。即ち

$$\alpha = X_m^{1-n} \quad (2)$$

従つて、この場合には、両端の沸点上昇がわかりさえす

Table 2

x	T	k	$k(1-x)$ kx	n	α
0.9766	356.2	0.591	0.014 0.577	1	2.4
0.0291	106.2	3.65	3.544 0.106	0.935	4.3
0.4638	242.3	0.960	0.515 0.445	$\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = 0.56 \rightarrow 0.79 \rightarrow 3.67$	

Table 3

x	T	k	$k(1-x)$ kx	n	α
0.975	340.8	-1.23	-0.03 -1.20	1	0.441
0.025	353.1	3.19	3.11 0.08	0.935	3.65
$x_m = 3.6$	*	0	*	$\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = 0.12 \rightarrow 0.425 \rightarrow 2.08$	

Table 4

x	T	k	$k(1-x)$ kx	n	α
0.9471	351.2	-0.0535	-0.0032 -0.0503	1	0.95
0.0095	370.8	8.54	8.459 0.081	0.935	8.1
0.3619	354.1	0.431	0.275 0.156	$\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = 0.117 \rightarrow 0.42 \rightarrow 1.9$	

Table 5

x	T	k	$k(1-x)$ kx	n	α
0.97	329.0	-0.168	-0.005 -0.163	1	0.855
0.025	336.8	1.30	1.2675 0.0325	0.935	1.92
$x_m = 4.025$	*	0	*	$\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = 0.447 \rightarrow 0.72 \rightarrow 1.47$	

れば、中央の沸点データはなくとも（共沸点の組成は、Horsley の表 (Analytical Chem., 19, 508 (1947)), などからわかるので) α_1 , α_0 , n および α が求められて XY 曲線は決定され得るのである。

§3. 実 例

a) 二硫化炭素-ベンゾール 実測値は鯨島³³⁾ の 25°C におけるものである。計算結果は Table 2 の通りである。

b) イソプロピルエーテル-イソブチロール 実測値は Miller & Bliss²²⁾ による 760 mmHg におけるものである。計算結果は Table 3 の通りである。なお c の値は $c_1 = 5.5$, $c_2 = 4.9$ である。

c) エタノール-水 実測値は Carey & Lewis⁵⁾ による 760 mmHg におけるものである。計算結果は Table 4 の通りである。 $c_1 = 5.2$, $c_2 = 5.2$

d) アセトン-メタノール 実測値は内田・小川・山口⁴²⁾ による 760 mmHg におけるもので、計算結果は Table 5 の通りである。 $c_1 = 4.4$, $c_2 = 5.4$

以上の計算結果を実測値と比較したのが、Fig. 3 それを xy 曲線に移したのが Fig. 4 である。計算値と実測値との間の一致は良好であり、計算は簡単になっている。なおエタノール-水系では、共沸点が丁度、曲り角にあるので、 α を計算するのに前節の (2) 式は用いることはできなかった。

§4. 平衡関係におよぼす圧の影響

前報では圧が平衡関係におよぼす影響については、ふれなかった。大気圧でない圧における気液平衡関係の信

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

頼しうる実測値は少いので、本報でも断定的なことはいえないのであるが、大体次のような結果が得られた。

まず、圧の変化が平衡曲線の形にどのような変化を與えるかについては、Fig. 5に見られる如くXY曲線の位置は、づれても形は変わらないことがわかつた。即ち相対応する直線部分は、大体において互に平行であり、圧

が高まるに従つて図上で下にさがつてくるものである。Fig. 5はOthmer & Benenati²⁶⁾の大氣圧以下の実測値とOthmer & Morley²⁷⁾の大氣圧以上のものと併記したものであつて、系はアセトン-水である。最低200mmHgより10320 mmHg (或いは200 lb./sq. in.)まで実測値である。なお、参考のために、温度の変化が定温の平衡關係におよぼす影響をみるために窒素-酸素の74.7°Kから125.0°Kまでの実測値をFig. 6に示した。こゝでも、互に平行な關係が成立していることがわかる。実測は、74.7°Kと79.07°KがInglis¹⁹⁾、99.94°K、110.05°K、119.92°Kおよび125.0°KがKritschewsky & Torotscheschnikow²¹⁾によるものである。

次に、圧の変化が前報で述べた計算方法にどのような変化を與えるかについてのべよう。まず計算の基礎になる式は前報の(8)式である。即ち

$$\left(\frac{x}{y} - \frac{1-x}{1-y} \right) \frac{dy}{dx} = (C \log T - 2.3 \log \pi) \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (3)$$

従つて k は次式で定義しなければならない。

$$(C \log T - 2.3 \log \pi) \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} = -k \quad (4)$$

これから先は、前報と全く同様である。簡単に例をあげて説明しよう。

a) 窒素-酸素 実測値はDodge & Dunbar¹¹⁾の3800 mmHg=5 atmにおけるものであつて、Raoultの法則に従つて、その α は2.64である。計算結果はTable 6の通りであり、 α は2.63とできて、殆んど完全に一致する。この際、 c_1 としては常圧における値4.9をそのまま用いている。

b) アセトン-水 実測値はOthmer & Morley²⁷⁾の、5150 mmHg=6.775 atmにおけるものであつて、XY曲線の上端の直線の α_1 は0.80である。

計算結果はTable 7の通りであつて、 α_1 は0.78とできて、対数方眼紙上では非常に一致であるといえる。この場合にも c_1 として常圧におけるのと同じ値4.4を用いている。

このようにして、さし当つては、高压においても常圧における c の値と同じ値を使用して、(4)式から k を計

Table 6

x	T	k	$\frac{k(1-x)}{kx}$	n	α
1.0	94.23		$\log \pi = 0.699$		
0.9	94.98				
(0.1)	(-0.75)		$C \log T - 2.3 \log \pi = 8.07$		
0.95	94.6	0.64	0.032 0.608	1	2.63

Table 7

x	T	k	$\frac{k(1-x)}{kx}$	n	α
1.0	125.1		$\log \pi = 0.831$		
0.95	124.5				
(0.05)	(0.6)		$C \log T - 2.3 \log \pi = 9.49$		
0.975	124.8		-0.007		
	273	-0.286		1	0.78
	397.8		-0.279		

算すればよいということができる。

最後に本報でのべた n と α_1/α_0 の相関関係は餘程圧が高くならない限り、常圧の場合と同様に使用できるものであることをつけ加えておく。非常に高い圧に対してはデータの不足からどの位誤差を生ずるか明らかでない(圖の平衡関係におよぼす影響については文献47参照)。

使用記号

C : $c_1x + c_2(1-x)$

k : (4) 式で定義されるパラメーター

T : 沸点 [$^{\circ}\text{K}$]

π : 全圧 [atm]

X : $x/(1-x)$

Y : $y/(1-y)$

文 献

- 1) Alpert & Elving, *J. E. C.*, **41**, 2864 (1949)
- 2) Bredig & Bayer, *Z. Phys. Chem.*, **A 133**, 1 (1927)
- 3) Bromiley & Quiggle, *J. E. C.*, **25**, 1136 (1933)
- 4) Brunjes & Furnas, *Ibid.*, **27**, 396 (1935)
- 5) Carey & Lewis, *Ibid.*, **24**, 882 (1932)
- 6) Carley & Bertelsen, *Ibid.*, **41**, 2806 (1949)
- 7) Conner, Elving, Benischek, Tobias & Steinglser, *Ibid.*, **42**, 106 (1950)
- 8) Conner, Elving & Steinglser, *Ibid.*, **40**, 497 (1948)

- 9) Cornell & Montonna, *Ibid.*, **25**, 1331 (1933)
- 10) Dobson, *J. Chem. Soc.*, **127**, 2866 (1925)
- 11) Dodge & Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 608 (1927)
- 12) Duffy, reported by Perry, "Chem. Eng. Handbook," 2nd. Ed. (1941)
- 13) Ferguson & Funnell, *J. Phys. Chem.*, **33**, 1 (1929)
- 14) Furnas & Leighton, *J. E. C.*, **23**, 709 (1937)
- 15) Gadwa, reported by Perry, "Chem. Eng. Handbook," 2nd. Ed. (1941)
- 16) Gehus, Marple and Miller, *J. E. C.*, **41**, 1757 (1949)
- 17) Gilmont & Othmer, *Ibid.*, **33**, 1061 (1944)
- 18) Griswold, Chu & Winsauer, *Ibid.*, **41**, 2352 (1949)
- 19) Inglis, *Proc. Phys. Soc.*, **20**, 152 (1906)
- 20) Jones, Schoenborn & Colburn, *J. E. C.*, **35**, 666 (1943)
- 21) Kritschewsky & Torotschesnikow, *Z. phys. Chem.*, **A 176**, 338 (1936)
- 22) Miller & Bliss, *J. E. C.*, **32**, 123 (1940)
- 23) Morton, *J. Phys. Chem.*, **33**, 3841 (1929)
- 24) Olsen & Washburn, *J. Phys. Chem.*, **41**, 457 (1937)
- 25) Othmer, *J. E. C.*, **35**, 614 (1943)
- 26) Othmer & Benenati, *Ibid.*, **37**, 299 (1945)
- 27) Othmer & Morley, *Ibid.*, **38**, 751 (1946)
- 28) Othmer & Savitt, *Ibid.*, **40**, 168 (1948)
- 29) Perry, "Chemical Engineer's Handbook," 2nd. Ed. (1941)
- 30) Rieder & Thompson, *J. E. C.*, **41**, 2905 (1949)
- 31) Rosanoff, Bacon & Schulze, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1993 (1914)
- 32) Rosanoff & Easely, *Ibid.*, **31**, 979 (1909)
- 33) 鯨島, *Ibid.*, **40**, 1482, 1503 (1918)
- 34) Scatchard & Raymond, *Ibid.*, **60**, 1275 (1938)
- 35) Scatchard, Wood & Mochel, *J. Phys. Chem.*, **43**, 119 (1939)
- 36) Schutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2691 (1939)
- 37) Smith & Matheson, *J. Research Natl. Bur. Standards.*, **20**, 641 (1938)
- 38) Steinhauser & White, *J. E. C.*, **41**, 2912 (1949)
- 39) Tongberg & Johnston, *Ibid.*, **25**, 733 (1933)
- 40) Tyrer, *J. Chem. Soc.*, **101**, 1104 (1912)
- 41) 内田・加藤, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **37**, 525 (1934)
- 42) 内田・小川・山口, 未発表
- 43) 内田・手塚, 化学機械年報 **2**, 18 (1938)
- 44) Wrewsky, *Z. Phys. Chem.*, **81**, 1 (1912)
- 45) Young, "Distillation Principles and Processes," (1922), p. 124.
- 46) Zawidzki, *Z. phys. Chem.*, **35**, 129 (1900)
- 47) 平田, 化学機械, **13**, 152 (1949) 昭24.
- 48) 平田, 化学機械, **13**, 138 (1949) 昭24; **14**, 16, 65 (1950) 昭25.

正 誤 表

- i. 14巻1號13頁の(9)式の分子の x を x_1 とする。
- ii. 14巻2號66頁(12), (13)式の[]内に n をかけ(13)式の一番前に0.935をかける。
- iii. 同67頁左側の下から5, 8, 9行で組合せの数を示す()の中の横線をとる。
- iv. 同頁右側のTable 2の中, n. Propyl alcoholの c の値4.7は5.0とする。

On the Vapor-Liquid Equilibrium—IV.

—A correlation and pressure effects—

M. Hirata.

In two foregoing parts, methods are indicated for determining the equilibrium relation indirectly, where a trial and error method is necessary to calculate the slope of the middle straight portion of XY curve. Relatively simple as it may be, the trial and error method is unadvisable. In this paper, a correlation is found between α_1/α_0 and n , where

α_1 : ordinate of the upper XY straight line

α_0 : ordinate of the lower XY straight line

and n : slope of the middle XY straight line, respectively,

and its application is informed by several examples. Effects of pressure on the equilibrium relation and the method of calculation are also discussed briefly.

* * * *

会員の声

* * * *

「どうも近頃の會誌はむづかしいばかりで面白くない」という感じを抱きはじめてのはいつ頃からだろうか。その点はつきりしないが、益々この感を深くしてきたことは事實である。このことは私一人ではないように思われるので、その由つて來るところを尋ね、これを卒直に陳べて、御参考に供したい。もちろん編集委員会の方でも常にこれに對し意を用いられており、既に世論調査までも行われたのであるから、蛇足にすぎない憾みもあるが、現に會誌が面白くないのだから繰返し申述べるのも無意義なことではないであろう。

會誌がむづかしいというのは主として報文から受ける感じである。これは協會が発足した當時からみれば化学工學自体が非常な發達を遂げ、研究課題も極めて専門的となり分科したことで、従つて余程自分の仕事に關係の深いもの以外は、ちよつと覗いた位ではさっぱり判らないためであるが、また一つにはその表わし方にも原因があると思う。すなわち報文の長さが中途半端で、研究過程の如きを比較的どたどたと述べたものが多く、その要旨が掴みにくいた

會誌の改善を望む

めであろう。紙数が制限されている今日、詳細は別冊なり著者の所屬機關の報告書なりに掲載することとし、會誌には單にその概要または要旨のみを紹介することにしてはどうか。この場合研究の動機、目的並びにその成果の應用範圍といったことが實は多くの讀者にとつて最も心ひかれる點であることを念頭に入れ、その論文が讀者にとつて利用出来るかどうかを讀者が容易に判斷出来るように、書いて頂けると幸である。如何に立派な研究でも、それが利用されなければつまらないし、また立派なもの程高度に利用されることが望ましいからである。

報文は會誌の中樞であり、そのレベルを判定する最も有力な資料ではあるが、そうかといつてそのすべてではない。従つて報文の占めるペー

ジ数の割合というものは會員層の構成割合と對比して自然きまつてくると思われる。そこで残された問題は報文以外のページをどのような内容のものにするかということになる。現在でも種々盛られているが、これらはなるべくやさしく親み易いものにしてほしい。そして次のようなものをも加えてみてはどうであろうか。

- 1) 連載講座 (初級, 中級向)
- 2) 内外ニュース, トピックス, 新製品紹介
- 3) 工場見學報告 (編集部)
- 4) 會員の聲または會員のページ (自由投稿)
- 5) 學校, 研究所, 工場だより
- 6) 學界, 業界展望
- 7) 苦心談, 失敗談, 回顧談

初級から高級まですべての層の會員に同じことがらで満足と興えらることは到底不可能であるから、それぞれの層に満足のいく記事をそれぞれ掲載するのがよいと思う。上に掲げた項目にはこのような考から出たものを相當入れておいた。「讀者」というものはどこか一部でも自分にほんとうにマッチするところがあれば大体満足するものである。」

(末澤 慶忠)