二成分系の気液平衡関係の相関*

中西 浩 一 郎**

信州大学 工学部

ま え が き

気液平衡に関する研究は種々の角度から行なわれているが、問題を二成分、低圧（1気圧程度またはそれ以下）に限定しても、なお理論的にも実験的にも解決を要する課題がすくなくない。本報では、それらの課題の一つとして、ある一定の条件、ここでは1気圧における気液平衡関係の知識、 t_b^0-x-y が得られているとき、他の任意条件におけるそれを推算する経験的な方法について述べる。熱力学の立場からいえば、この問題は結局のところ、活量係数の温度と濃度依存性を同時に表現する一般的な関係を導くことに他ならないが、純理論的な正攻法によってこの問題を解決することが、現状ではほとんど、絶望的に困難であり、一方経験的な方法として

は、非共沸系にのみ適用できる Ho と Lu の方法⁹⁾が知られているのみであるから、共沸系に対しても適用できる一般的な方法を確立することが望ましい。以下述べるのはそのための一つの試みである。

本報で提案する気液平衡関係の相関は著者が先に発表した蒸気圧曲線の推算法¹⁰⁾を二成分系に拡張したものであって、ある一定モル組成 x の二成分溶液を仮想的な液体とみなし、その蒸気圧（全圧）—温度（沸点）関係を二つのパラメーター n_0^* と $s^{10)}$ で表わし、 s と x の相関関係が、 $x-y$ 関係に類似していることに着目したものである。

1. n^*-P-t 線図の作製

まず準備として新しい一般的な蒸気圧線図を作製する。これは先に発表したノモグラム¹⁰⁾と同じ原理に基づくものであるが、より正確なよみとりが可能なように、共線型の線図に変えたものである。この図では有効炭素数 n^* ¹⁰⁾ をたて軸、圧力 P の対数 $\log P$ を横軸に選び、炭素数が1から20までの n -パラフィンの外圧10 mmHg から1500 mmHg までの沸点のデータ¹¹⁾を用いて、等温線を描く。原図はたてよこ各60 cmの図表四面から成っているがここには最もひんばんに用いられると思われる n_0^* が5から10、標準

Fig. 1 n^*-P-t chart

* <Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium Relationship in Binary Systems>
Received on March 1, 1965

化学工学協会第28年会（昭和38年）にて講演発表
** Koichiro Nakanishi (Dept. of Ind. Chem., Shinshu University, Nagano, Japan)

沸点 t_b° に換算しておおよそ $+35^\circ\text{C}$ から 175°C 程度までを含む一面を Fig. 1 として示す。前報¹⁰⁾ に示したごとく、すべての有機化合物液体（あるいは一般にすべての液体のといってもよい）の蒸気圧曲線は、この図の上で直線で与えられるか、またはきわめてよく近似されるので、その n^* は

$$n^* = n_0^* + s \log P \quad (1)$$

で表現される。ここに n_0^* は標準沸点における n^* の値であり、 s は定数である。 n^* の定義より n -パラフィンでは $n^* \equiv n_0^*$ であって、その蒸気圧曲線はたて軸の座標が整数である点を通る水平線で与えられる。

2. 二成分系における

s - x 関係

上に述べたようにモル組成 x なる二成分溶液を一つの液体とみなしたとき、その P - t 関係が n_0^* と s で指定できるかどうか、もしできるとすれば、次に n_0^* と s が x とどんな関係にあるかを調べてみよう。 n_0^* についてはわれわれは、それが x に対して簡単な関係を有するというのを期待できない。何故ならば n_0^* は定義より明らかなごとく t_b° を別の表現でおきかえたものにすぎず、 t_b° は一般に x の複雑な関数であるからである。したがって、興味の対象は s - x 関係に限定される

ことになる。そこで1気圧およびそれ以外の条件で気液平衡関係のデータがよく揃っている二成分系のなかから7種を選び、 s を x の関数として求めてみた。

その方法は、1) まず等温における P - x 、または減圧下における t_b - x をグラフにとり、モル分率 0.1 おきに P または t_b の値をよみとり、各モル分率における (P, t) の値の組を求める。2) 次にこれら (P, t) を (P, n^*) の値に換算する。これには Fig. 1 をそのまま利用すればよい。等圧のデータで、測定されたときの圧力の値が適当であれば n -パラフィンの t_b - n のプロットを利用できる。3) これら (P, n^*) の値を Fig. 1 または類似の半対数プロットして、直線関係が得られるならば、その勾配が s である。4) 上記2と3の手続きを選んだ各 x について行ない、 s を x に対してプロットする。

選んだ7つの系のうち最もデータの豊富なメタノール・水系について上記 n^* と $\log P$ のプロットを Fig. 2 に示す。図より各 x において直線関係がみられ、溶液

Fig. 2 n^* vs. $\log P$ relationship in methanol-water system: circle shows estimated value from experimental data¹⁵⁾

Fig. 3 Comparison of s vs. x relationship with atmospheric x - y curve^{4,15)}: — x - y , |—○—| estimated s value with accuracy indication

の P - t 関係も n_0^* と s を使って表現できることを示している。さらに得られた s - x の関係はのこりの6つの系について Fig. 3 に示されている。図中の○印は実測値から求められた s の値、|—| はその誤差範囲を示す。両成分の s の値については文献 10, 11 を参照されたい。当然ながら誤差範囲は両成分の s の差が小さければ大きくなる。

さて、もしここで得られた s - x 関係が他の既知の何らかの関係と相関づけられるか、または理論的に誘導できればきわめて有用であろう。いま試みに s - x 関係を1気圧における x - y 関係と比較してみると、Fig. 3 に併記したように、明瞭な対応関係が存在することがわかる。すなわち x_1, y_1 を低沸点成分1の液、気相における平衡組成とすると、 $y_1=0$ を s_2 , $y_1=1$ を s_1 なるように y と s を目盛れば、 s - x と x - y は極端な共沸系たとえばベンゼン・メタノール系などの場合をも含めて、ほぼ完全に一致することがわかる。

Fig. 4 n-Heptane-benzene system

Fig. 5 Carbon tetrachloride-acetone system

Fig. 6 Benzene-carbon tetrachloride system

3. P - x または t_b - x 関係の計算法

前節で得た相関は、簡単に

$$s = s_2 + K \cdot y_1 \quad (2)$$

と書ける。ここに K は $ds \equiv s_1 - s_2$ である。この関係を用いると 1 気圧における t_b^0 - x - y のデータが既知で、かつ両成分の蒸気圧のデータがあれば、任意の条件に拡張して任意の温度における P - x または任意圧力下における t_b - x を計算し、さらに y の計算も可能となる。

3.1 計算法

Eq. (2) を利用して 1 気圧における t_b^0 - x - y データを拡張するための計算の順序は結局前節で説明した解析の逆を行なうことであるが、以下簡単に要約すると、

1) 両成分の n_0^* と s を評価する。

もし蒸気圧のデータがあれば Fig. 1 を用いてプロットし、求めることができる。また一部の代表的な化合物または同族体については文献 10 に与えられている。 s の推定方法についても文献 10 を参照されたい。

2) 1 気圧における x - y 関係を描き、Eq. (2) に従って s 目盛を記入する。

3) x を適当な間隔にとり、それぞれの x に対応する s を求める。

非共沸系で両成分の相対揮発度がたいして大きくないときは x を 0.1 ごとにとればよいが、一部の極端な共沸系の場合のごとく、 y が x の変化とともに急激に変化しているときは、その領域でもっとこまかくとることが望ましい (計算例参照)。

4) t_b^0 を x に対してプロットし、上と同じ x の値での t_b^0 の値をよみとり、Fig. 1 を用いて n_0^* に換算する。

5) Fig. 1 上で勾配が s で、 n_0^* を通る直線を引く。その直線と温度 t の等温線との交点における P の値が所要の温度における全圧であり、また圧力 P の等圧線 (たて軸に平行な直線) との交点における t の値がその圧力における沸点 t_b を与える。この操作を x の種々の値において行なえばよい。

6) y を求めるには、等温の場合は全圧より分圧を計算する Boissonnas の方法²⁾ を用いて逐次計算を行なえばよい。また等圧の場合は Hala ら³⁾ の誘導した一般式に経験的な近似を加えた次式

$$y = \frac{x - x(1-x) \frac{dt_b}{dx} \cdot \frac{\Delta H_2}{RT_2^2} \cdot \frac{1}{1 + K'x(1-x)}}{1 + x(1-x) \left[\frac{\Delta H_1}{RT_1^2} - \frac{\Delta H_2}{RT_2^2} \right] \frac{dt_b}{dx} \cdot \frac{1}{1 + K'x(1-x)}} \quad (3)$$

によって計算すればよい。ただし、 K' は次のごとくである。

$$K' = -\log \left[\left(\frac{dt_b}{dx} \right)_{x=1} - \left(\frac{dt_b}{dx} \right)_{x=0} \right]$$

Table I 13 Binary systems tested

Component 1	Component 2	s_1	s_2	Type ^{a)}
n-Heptane	Benzene	0	-0.02	Z
Carbon tetrachloride	Acetone	+0.02	-0.08	A
Benzene	Methanol	-0.02	-0.42	A
Ethanol	Methanol	-0.52	-0.42	Z
Methanol	Acetone	-0.42	-0.08	A
Carbon tetrachloride	Methanol	+0.02	-0.42	A
Pyridine	Acetic acid	-0.05	-0.20	A
Cyclohexane	Carbon tetrachloride	+0.04	+0.02	Z
Benzene	Carbon tetrachloride	-0.02	+0.02	Z
Ethyl acetate	Ethanol	-0.19	-0.52	A
Benzene	Ethanol	-0.02	-0.52	A
Water	1-Propanol	-0.33	-0.47	A
Toluene	2-Propanol	+0.03	-0.40	A

a) Z: non-azeotrope, A: azeotrope

Table II Carbon tetrachloride-methanol system : example of estimation

Mole % of Methanol	0	1	3	5	10	20	30	50	70	80	90	100
$t_b(^{\circ}\text{C})$	76.8	68.4	62.0	59.4	57.3	56.5	56.1	55.7	55.9	56.6	58.7	64.7
n_s^*	6.25 _s	5.99 ₄	5.78 _s	5.70 _s	5.64 ₀	5.61 _s	5.60 _s	5.58 _s	5.59 ₈	5.61 ₆	5.68 ₀	5.87 ₀
s	+0.02 ₀	-0.06 ₄	-0.14 ₉	-0.17 ₉	-0.19 ₉	-0.20 ₇	-0.21 ₃	-0.22 ₀	-0.23 ₅	-0.25 ₅	-0.29 ₅	-0.42 ₀
P_{10}	Calc.	90.1	114.5	137.6	148.9	161.0	164.8	166.3	169.4	164.8	157.3	137.6
	Obs. ^{a)}	90	—	—	149	155	158.5	159.5	160.0	157.5	152	136
P_{15}	Calc.	173.3	221.2	272.2	295.7	318.3	325.7	330.2	336.4	330.2	318.8	287.6
	Obs. ^{a)}	—	—	277	293	310	321	324	325	322	311	284
P_{35}	Calc.	374.0	481.8	598.2	649.9	699.6	719.1	729.1	744.7	732.5	719.1	665.0
	Obs. ^{a)}	—	—	596	652	699	726	738	747	740	720	660

a) Interpolated value from experimental data^{5,14)}

a. determination of n_s^* and s from atmospheric x - y - t_b^0 data

c. x - y curve at 55°C

b. comparison of calculated ΔG^E with literature values

Fig. 7 Carbon tetrachloride-methanol system

この式の詳細は付録に与えられている。

7) 等温において、分圧 p がわかれば、 ΔG^E を次式によって計算できる

$$\Delta G^E = x_1 RT \ln \frac{y_1 P}{x_1 p_1^0} + x_2 RT \ln \frac{y_2 P}{x_2 p_2^0} \quad (5)$$

3・2 実測値との比較：計算例

この方法は Table I に示す 13 の二成分系について実測値と比較してみた、この場合、非共沸系については、Ho と Lu⁸⁾ の方法が利用できる、共沸系に重点をおいて行なった、Figs. 4~6 は結果の一部を示す、必要なデータはすべて文献 15 よりとった、計算値と実測値の

$$\left(\frac{dt_b}{dx} \right)_{x=1} > \left(\frac{dt_b}{dx} \right)_{x=0} \text{ の場合} \\ = +\log \left[\left(\frac{dt_b}{dx} \right)_{x=0} - \left(\frac{dt_b}{dx} \right)_{x=1} \right] \quad (4) \\ \left(\frac{dt_b}{dx} \right)_{x=0} > \left(\frac{dt_b}{dx} \right)_{x=1} \text{ の場合}$$

Fig. 8 Prediction of azeotropic condition: — calc'd from $x-y-t_b^0$, ○ azeotropic data, ● boiling point data; all the data are taken from reference 15

Fig. 9 Schematic diagram of $P-n^*-x$ space

一致は系によって異なり、共沸系であるから誤差が大いこととはない。全体として傾向は一致するが、明らかに系統的な誤差があるとみられるものもある（ピリジン—酢酸または低圧におけるベンゼン— CCl_4 の場合）。このような場合を除けば一般に誤差は沸点では $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 、また全圧では $\pm 3\sim 5\text{ mmHg}$ 程度をこえない。

次に計算例として $\text{CCl}_4\text{—MeOH}$ の場合を以下に示す。この系は会合性の溶液で極端な共沸系であり、最も複雑な系の一つといえる。大気圧下における $t_b^0\text{—}x\text{—}y$ データは Hipkin と Myers²⁷⁾ によって与えられており、両成分の s は $+0.02$ と -0.42 と評価されるから、Fig. 7a 中の矢印で示されるような順序で Table II の 3, 4 行目に与えられているように n_0^* と s を適当に選んだ x において求めることができる。次に Fig. 1 を用いて 20, 35 および 55°C における全圧 P をよみとり、実測値から内挿した値と比較したものが表の下半部に示されている。これによって、こうした極端な共沸系でも $t_b^0\text{—}x$ から $P\text{—}x$ への換算はほぼ完全であることがわかる。次に 55°C の場合、Boissonnas の方法で分圧 p を求め、 ΔG^E および $p=yP$ の関係を利用して y を計算したものを Fig. 7b および 7c に実測値と比較して示す。

この例に示すように、ある一つの温度での y および ΔG^E の推算もほぼ満足すべき精度で行なうことができる。しかし、最初に述べた γ の温度依存性を正しく求めること、換言すれば、混合熱をも推定することは、きわめて困難な課題であって、この方法でも十分満足な結果は得られなかった。

4. 共沸点について

Eq. (2) の仮定は、少なくとも圧力が 1 気圧以下における場合の $P\text{—}t\text{—}x$ に関するすべての知識を含んでいるはずである。そうだとすれば、共沸条件の変化についての既知のデータ²⁹⁾ を再現しうるか否かを調べることは、この方法によって、上述の活量係数 γ の温度依存性につ

いてのそれと同じく、きわめてきびしいテストであるといえる。Fig. 8 には三つの例を示すが、たとえば第一例の $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{—CH}_3\text{OH}$ 系は常圧では最低共沸（約 55°C ）を示し、圧力が低下すると、非共沸になり、その限界は 20°C 付近である³¹⁾ ことがわかっているが、計算値もこの事実を再現することに成功している。他の二例についても、共沸点の変化の追跡はほぼ完全である。

共沸現象に関連して、Eq. (2) で与えられる相関の図的な表現を示しておこう。任意の二成分系溶液は $n^*\text{—}P\text{—}x$ の三次元空間における一つの曲面として図示することができる。ただし x は 0 から 1 までの範囲に限定される。もし系が共沸であれば、この曲面の形はたとえば Fig. 9 に示されるごとくなるであろう。そして Eq. (2) は曲面の P -軸に対する勾配が、大気圧における $x\text{—}y$ データから決定されることを仮定している。共沸点はこの曲面を折り曲げた線の軌跡 (Fig. 9 の鎖線) として与えることができる。図によると、共沸組成は $\log P$ に比例して変化すべきことになるが、これは実験的にも確かめられた事実である¹²⁾。

5. 考察と結語

Eq. (2) が熱力学的に厳密に成立する正しい式であるという証明は、現在のところない。定性的に言えば、いま気相に着目して考えると、この仮定はある一定組成 y の気相の露点線の勾配 dP/dt (またはそれに相当するもの) が y に比例して変化することを主張しているとみてよい。気相では、液相と異なって、少なくとも常圧またはそれ以下では強い分子間相互作用がないので、このような準理想的な挙動を期待してよいと思われる。したがって Eq. (2) はすべての型の溶液に対して一般的に適用しうるわけである。

前報¹⁰⁾ でも指摘したように、 n^* の圧力依存性は、たとえばアルコール類の場合 s のみでは完全に表現できないし、一般には、今一つのパラメーターを導入した方が

精度はよい。このように計算値の精度をあげることや、 x - y 関係の圧力変化をこれらパラメーターを使って説明することも可能かもしれないが、実用上では、この程度の精度で十分と思われ、かつ熱力学的根拠も不完全であるので、これ以上こまかい議論はあまり意味がないと思われる。

電子計算機の発達と正確な等温気液平衡データの集積によって任意の条件における気液平衡関係を推算することは可能となったが、大多数の気液平衡データが大気圧下においてのみ得られている現状では、本報で述べたような常圧のデータを他の条件に換算する方法も有用である。

〔付 記〕 本研究にあたり、ノモグラムの作製、計算に協力された長尾信（現長野県立池田工業高校）矢沢文雄（現東洋綿花）白石玄三雄（現東邦ガス）の諸氏に感謝する。

付 録

Eq. (3) の誘導

Hala ら（文献 6 の p. 124）は熱力学的考察により次式を得た。

$$\frac{-\Delta H_0}{RT^2} \cdot \frac{dt_b}{dx} \left/ \left\{ 1+x(1-x) \left[\left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial x} \right)_{T,P} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\ln \frac{v_1}{v_2} \right) \right] \right\} \right. = \frac{\alpha-1}{1+x(\alpha-1)} \quad (\text{A } 1)$$

ここで α は相対揮発度であるから、式の右辺は $(y-x)/x(1-x)$ となる。そして溶液のモル当りの蒸発熱 ΔH_0 については本文の議論から考えて

$$\frac{\Delta H_0}{RT^2} = y \frac{\Delta H_1}{RT_1^2} + (1-y) \frac{\Delta H_2}{RT_2^2} \quad (\text{A } 2)$$

とおいてよく、一方 Eq. (A 1) の左辺の分母、特に中括弧 [] の中は複雑な関数であるが何れにしても α の x による変化を補正するためのパラメーターとみられるから、いま t_b - x 曲線の両端における傾斜より本文中の Eq. (4) の K' のごとくおいてみる。

(A 2), K' を (A 1) に代入し整頓すると本文中の Eq. (3) を得る。

減圧下において Eq. (3) を用いる場合、標準沸点以外での蒸発熱の値を必要とするが、これには標準沸点での値を知って Watson の式¹⁰⁾を使うのが最も簡単であろう。

なお Eq. (3) は極端な共沸系たとえば、 CCl_4 - MeOH のとき場合には完全には適用できない。

Nomenclature

K : constant in Equation 2	t_b : boiling point in $^{\circ}\text{C}$
K' : constant in Equation 3	t_b^0 : normal boiling point in $^{\circ}\text{C}$
n^* : effective carbon number	x : mole fraction of more volatile component in liquid phase
n_0^* : effective carbon number at normal boiling point	y : mole fraction of more volatile component in vapor phase
P : total pressure	ΔG^E : excess free energy of mixing in cal/mole
p : partial pressure	ΔH_0 : heat of vaporization in cal/mole
p^0 : vapor pressure of pure component	α : relative volatility
R : gas constant	γ : activity coefficient
s : polar number	ν : fugacity in vapor phase
T : temperature in $^{\circ}\text{K}$	
t : temperature in $^{\circ}\text{C}$	

Literature cited

- 1) American Petroleum Institute, Research Project 44, Data Sheets, Chemical Thermodynamic Research Center, A. and M. College of Texas, College Station, Texas.
- 2) Boissonnas, C. G. : *Helv. Chim. Acta*, **22**, 541 (1939)
- 3) Britten, E. C., Nutting, H. S., Horsley, L. H. : *Analyt. Chem.*, **18**, 601 (1947)
- 4) Chaiyavech, P., van Winkle, M. : *J. Chem. Eng. Data*, **4**, 53 (1959)
- 5) Fontell, N. : *Soc. Sci. Fennica, Comm. Phys.-Math.*, No. 15, 8 (1936)
- 6) Hala, E., Pick, J., Fried, V., Vilim, O. : "Vapor-Liquid Equilibrium" (translated by G. Standart), Pergamon, 1958
- 7) Hipkin, H., Myers, H. S. : *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2524 (1954)
- 8) Ho, J. C. K., Lu, B. C.-Y. : *Ibid.*, **53**, 384 (1961)
- 9) Horsley, L. H. : "Azeotropic Data", Advance in Chemistry Series, Nos. 6 & 35, *Am. Chem. Soc.*, 1952 & 1962
- 10) Nakanishi, K. : *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 355 (1963)
- 11) Nakanishi, K. : "Bussei Telsu, Vol. 1, 1963" (Edited by the Japan Soc. Chem. Engineers), I-1, Maruzen, 1963
- 12) Novikova, K. E., Natradze, A. G. : *Khim. Prom.*, **2**, 102 (1958)
- 13) Paraskevopoulos, G. C., Missen, R. W. : *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 869 (1962)
- 14) (a) Scatchard, G., Wood, S. E., Mochel, J. M. : *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1960 (1946); (b) Scatchard, G., Ticknor, L. B. : *Ibid.*, **74**, 3724 (1952)
- 15) Timmermans, J. : "Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions", Vols. I-N, Interscience, 1959-1961
- 16) Watson, K. M. : *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 398 (1943)

圧縮気体中の液体蒸気含量について (中原伯子・平田光穂, 化学工学, 29, 746~753 (1965)) 圧力下の蒸気圧は一般に Poynting の式で示される。しかし極性の液体の圧縮された気体中の蒸気圧は Poynting の式からの計算値よりはるかに大きい。この増加量は液体と気体の分子間の相互作用に基づくものであり、圧縮気体への液体の溶解度と考えられる。したがって、その溶解度 (α) を気相中の気体の分圧に対する Poynting 圧以上の液蒸気圧の比と定義する。 α は同一液体の系では温度と気体の物性との関数であり、全圧には依らない。液体アンモニアと水について α を計算する推算式を得た。これらの式を用いて分圧を求め、実測値および Krichewsky-Khazanova の式から計算した分圧との比較をおこなった。

臨界溶解温度とその組成 (平沼充安・久郷昌夫, 化学工学, 29, 753~759 (1965)) 筆者らは前報で, Guggenheim が導いた鎖状分子溶液における成分の活量の式の r (分子が占める格子点の数) および w (過剰配位エネルギー) を実測値より規定し、かつ成分系溶液にも拡張して、二成分定数のみを用いて多成分系気液平衡関係を精度よく予知しうることを示した。さて、臨界溶解温度およびその組成を予知する方法は正則溶液など特殊な場合をのぞき見当らない。そこで、これらの式をもちいて臨界温度とその組成を求めたところかなりよく実測値と一致した。さらに r および w の値と分子の水素結合能力との関係を比較した。

二成分系の気液平衡関係の相関 (中西浩一郎, 化学工学, 29, 760~765 (1965)) 二成分系について両成分の蒸気圧と大気圧における気液平衡関係のデータより、等温における全圧・モル組成関係または減圧下における沸点曲線を計算することのできる一相関法を提案する。この方法は共沸および非共沸いづれの場合にも適用でき、共沸条件についての既知のデータを正確に再現することができた。

移動床型半連続向流イオン交換塔における濃度分布の数値計算 (権藤晋一郎, 化学工学, 29, 766~771 (1965)) 移動床型半連続向流イオン交換塔の定常状態における濃度分布を、理想段における物質収支を表わす差分方程式にもとづいて算出する方法を提示した。

この方法を強酸性陽イオン交換樹脂によるナトリウムイオン-水素イオン系の交換に適用し、移動床における濃度分布を種々の両相容積接触比について求めた。

数値計算の結果を実験結果と対比し、この計算法によって移動床における交換帯長を推定する方法について論じた。

粒体および粉体材料層の減率乾燥速度解析 (桐葉良三・林信也・藤谷義, 化学工学, 29, 771~778 (1965)) 非吸着性の粒体及び粉体層の減率乾燥第1段の乾燥機構に対する既報の実験的研究より、材料層中に内部蒸発が起きている層が存在していることがわかっていく。本報においては、この層における物質移動を1種の擬定常状態の近似により解析して、乾燥速度式を求めた。この解析による乾燥速度の計算値は実測値とよく一致した。同じ考えに基づいて減率乾燥第2段の機構を解析し、乾燥速度、乾いた層と湿った層の境界面の温度との実験値を説明することができた。

被毒バナジウム触媒による亜硫酸ガスの酸化反応の工学的研究 (石井忠雄, 化学工学, 29, 779~784 (1965))

活性低下した工業用バナジウム触媒による硫酸製造用転化器の操業条件を解析する目的で、被毒した触媒により、 SO_2 の酸化反応速度を温度 400~600°C、転化率 0~ α_c の範囲で測定した。この値を用いて二段式断熱型転化器の解析を行ない新触媒の場合と比較した。Weller の実験式を使用して求めた被毒触媒の速度恒数は新触媒の40~60%に低下していたが、一般的操業指針にもとづく転化器の最終出口転化率は約2%低下する。

ニュートン流体およびビンガム流体の管内乱流 (北浦嘉之・長瀬洋一, 化学工学, 29, 784~790 (1965)) ニュートン流体の対数速度分布式とカルマン定数 κ_N の表式を2つの仮説、1. 乱流エネルギーの局所等方的消散。2. 乱流エネルギーと乱流応力との間の輸送機構の相似性、の下に預えきする。ビンガム流体に対しても上の仮説を用い、速度分布および断面の平均速度を表わす x の表式を導く。 κ_N と x の理論式は実験結果とよく一致し、また不完全ビンガム流体の $x = x_I$ は Fig. 5, 6 に示したごとく $x - dx$ に等しい。

一般化ニュートン流体の球のまわりの遅い流れについて (吉岡直哉・中村良, 化学工学, 29, 791~796 (1965))

毛管粘度計で測定した見かけ粘度を Eq.(1) で近似し、球の場合これを Eq.(4) で近似した。Eq.(4) を用いて球のまわりの遅い流れについて摂動法により近似解を求めた。見かけ粘度の実測値を Fig. 1 に示す。Eq.(23) の流れ関数 ψ_0, ψ_1, ψ_2 は Eq.(26), (35), (40) で与えられる。 Re と C_D を Eq.(49) で定義すると C_D と Re の関係は Eq.(50) で与えられる。抵抗係数 C_D の実測値と計算値の比較を Fig. 3 に示す。誤差は $\pm 5\%$ 以内である。

タービン型攪拌羽根の消費動力に対する吐出流の影響 (竹田邦彦・星野照彦, 化学工学, 29, 797~803 (1965))

攪拌羽根の回転抵抗力および消費動力を、一次回転流に起因するものと二次循環流に起因するものに分けて研究し、1) 混合作用および一次回転流をおこす主因は吐出流であることを指摘し、2) 二種類のトルク成分の測定装置をもちいて、インペラの羽根枚数と羽根幅をきめる実験的根拠を得、3) 二種類の成分の和として消費動力をあらわす式をつくり、攪拌装置の基礎的計画における型式・寸法の選定に対する理論的な考え方を導いた。

凝集性懸濁液の管内流動に関する諸因子 (北浦嘉之・長瀬洋一, 化学工学, 29, 804~806 (1965)) f_{loc} 内の水分による有効濃度に関する補正係数 λ を測定した。 λ は濃集程度に応じて大きく変化し、凝集性懸濁液の粘度に大きく影響する。露み液係数 e と単一粒子の形状係数 k_{1p} について考察した。懸濁液の降伏応力は Fig. 2 のごとく塑性粘度と関係する。管内流れにおける compaction concentration と管径の関係を Fig. 3 に示す。