$\kappa = k_{er}/Gc_p R w$	[—]
$\lambda^I = 4 \kappa t_0 / \alpha \bar{R} = (4 \kappa t_0 \beta / \alpha R w) (dL / d f_m)$	[—]
$\lambda_s^I = 4 \kappa t_0 / \alpha \bar{R}_s$	[—]
ξ_i : root of transcendental equation, $\xi_i f_i(\xi_i) = h f_0(\xi_i)$	[—]
ρ_B : bulk density of catalyst bed	[kg/m ³]
ρ_f : density of fluid	[kg/m ³]
ϕ^I : reaction coefficient for heat transfer in fixed bed (model reactor, Type 1)	[—]

ϕ_s^I : reaction coefficient in consideration of axial
dispersion of heat and mass [—]

Subscript

av.: average value in longitudinal increment, dL
c: central axis of reactor
m: mean value in cross section of reactor
w: inner wall of reactor

気液平衡に対する統計力学的一理論*

平 沼 充 安**・久 郷 昌 夫***

北海道大学工学部応用化学科***

ま え が き

液相の成分の活量係数を液組成の関数で表わした式は Margules の式¹⁾をはじめ古くから数多くあるが²⁾, それらの式からわかるように, 一般に suffix の次数を大きくすれば式の精度を高めることができるが定数の決定がはん雑となり, 適用に際して往々不便を伴う。そこで筆者らは熱力学的にとかれた Wohl の式³⁾を始め, 他の多くの式を検討したのちその代表的な van Laar⁴⁾, Margules の 3 次式に対して正則溶液論⁵⁾をもとにした統計力学的解釈を与え, さらにこれに含まれている配位数に対する近似を良くして精度を高めるよう試みた。しかしこの方法で多成分系に拡張すると多成分定数が入ってくる。ところが多成分定数をきめるには多成分系気液平衡の実測値を必要とするが, 実測値のない場合には, 従来 Margules の式の 3 成分定数を 2 成分定数より仮定するか³⁾, あるいは 3 成分定数を無視する方法¹²⁾がとられている。しかし, 山田ら¹³⁾および錠ら⁷⁾の理論構成でわかるように 3 成分定数を入れて初めて 3 成分系の式が 2 成分系の式と同じ基盤が成り立つものであるから, これを仮定したり, 無視することは好ましいことではない。したがってできるなら 2 成分定数のみで多成分系気液平衡関係を精度よく予知することが望ましい。そ

れには, 2 成分系気液平衡関係を在来の式の精度と同等またはそれ以上正確に予知し, しかもその式を多成分系に拡張したとき, それ以上の仮定も入らずその上多成分定数が含まれてこない理論式が導かれてほしい。このような考え方で式の導出を試みた。以下にその考え方を述べる。

§1. 分子の大きさを考慮した理論-0 次近似法

まず液相に対して分子のある配位を考え, その配位エネルギーを E^c とすると, 配位の分配関数は

$$(P, F.) = \sum_i g_i \exp(-E^c/kT) \quad (1)$$

で表わされている^{5, 11)}。ただし, g_i は i 分子 N_i 個 ($i=1, 2, \dots, n$) から $i-j$ の組が全部で $Q_{\phi_{ij}}$ 個できるように配列するしかたの数であり, k は Boltzman の恒数である。それゆえ配位の自由エネルギーがつぎの式から求められている¹¹⁾。

$$F^c = -kT \ln(P, F.) \quad (2)$$

また, この式より混合による過剰配位自由エネルギー ΔF を導くこともできる。

さて, Guggenheim ら³⁾は鎖状分子からなる 2 成分溶液に対して液相成分の活量を表わす式を求めている。筆者らの理論においても形式上はそれと同様な取り扱い方をそのあとの展開に必要であり, とくに従来の Guggenheim らの考えと筆者らの考えの相違点を比較する上に大切なところであるので, Guggenheim らの導き方をそのまま多成分溶液に拡張したものをつぎの節にわたって述べる。

いま分子をいくつかの要素に分離し, そのおのおのが

* <A Theory from Statistical Mechanics on Vapor-liquid Equilibria>

Received on September 1, 1964

(講演発表) 化学工学協会第 30 年会 (昭和 40 年 4 月)

** Mitsuyasu Hiranuma (北海道大学工業教員養成所 Training Institute for Engineers Teachers, Hokkaido Univ., Sapporo, Japan)

*** Masao Kugō (Dept. of Applied Chem., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan)

準結晶格子の点をしめると考え、配位ポテンシャルエネルギーをその隣りある要素の組合わせから生ずるエネルギーの和として考える。そうして自分自身の要素同志でない組合わせに対しては接触 (contact) という言葉を用いる。また i 分子の数を N_i とし、 i 分子はこのよう格子点を r_i 個しめるものとする、それらの格子点はおのの最近接点 z をもつ、ところがその z の中には注目している i 分子自身の要素がしめる格子点も入っているので、一つの格子点は i 分子の要素でもう一方が他の分子の要素であるような対の数を zq_i とする。鎖状分子では分枝の有無にかかわらずこの関係が成り立つ、

$$z(r_i - q_i) = 2(z - 1) \quad (3)$$

また、分子の一端を固定して選択できる並べ方を ρ_i とする。分子が線型で剛体のように考えられるときは当然 $\rho = z$ となるが分子が屈曲できるときは複雑である。しかし幸いに、 ρ_i の値は ΔF をきめるときに入っていない、したがってそれから導かれる熱力学的諸量に関係しない。また注目の i 分子 1 個が占める格子点の対称数を σ_i とすると無秩序な混合によって得られる可能な配位数 $g(N_i)$ はつぎのように与えられる⁵⁾、

$$g(N_i) = \left\{ \Pi_i \left(\frac{\rho_i}{\sigma_i} \right)^{N_i} \right\} \frac{(\Sigma_i r_i N_i)!}{\Pi_i N_i!} \left\{ \frac{(\Sigma_i q_i N_i)!}{(\Sigma_i r_i N_i)!} \right\}^{\frac{1}{2}z} \quad (4)$$

つぎに隣接した要素の組合わせがもつエネルギーの寄与については、 $i, j \dots$ 分子の要素がすべてエネルギー的に均一であるとする、1 組の $i-i$ の接触による寄与を $2w_{ii}/z$ 、1 組の $j-j$ の接触による寄与を $2w_{jj}/z$ 、さらに $i-j$ による寄与がつぎのように表わされるように w_{ij} を定義する。

$$\frac{1}{z}(w_{ii} + w_{jj} + w_{ij})$$

計算の便宜上つぎのようにかく。

$$Q = \frac{1}{2} z \Sigma_i N_i q_i, \quad \phi_i = N_i q_i / \Sigma_i N_i q_i$$

ここで接触の対の数および配位エネルギーを Table 1 にまとめる。Table 1 から配位エネルギーは

$$E^c = \Sigma_i N_i q_i w_{ii} + \Sigma_{i,j} \frac{Q}{z} \phi_i \phi_j w_{ij} \quad (i \neq j)$$

となるので、無秩序な配位数と Eq (1) とから混合による過剰自由エネルギーはつぎのようになる。

$$\Delta F = \Sigma_j \left\{ k T N_j \ln \frac{r_j N_j}{\Sigma_i r_i N_i} + \frac{1}{2} z k T q_j N_j \ln \frac{q_j \Sigma_i r_i N_i}{r_j \Sigma_i q_i N_i} \right\}$$

Table 1

Kind of contact	Number of contact		Energy of contact
	a	b	
$i-i$	$Q\phi_i^2$	$Q(\phi_i - \Sigma_j \phi_j)$	$2/z w_{ii}$
$i-j$	$Q\phi_i \phi_j$	$Q\phi_j$	$1/z (w_{ii} + w_{jj} + w_{ij})$

a: completely random distribution

$$+ \Sigma_{i,j} \frac{Q}{z} \phi_i \phi_j w_{ij} \quad (5)$$

したがって N_j で微分すると分圧 (正しくはフガシチ) の式が得られる。

$$\frac{P_j}{P_j^0} = \frac{r_j N_j}{\Sigma_i r_i N_i} \left\{ \frac{q_j \Sigma_i r_i N_i}{r_j \Sigma_i q_i N_i} \right\}^{\frac{1}{2} z q_j} \exp \left\{ \frac{q_j}{k T} \left(\Sigma_k \phi_k (1 - \phi_j) w_{jk} - \frac{1}{2} \Sigma_{k,l} \phi_k \phi_l w_{kl} \right) \right\} \quad (j \neq k, l) \quad (6)$$

ただし、 $w_{ij} = w_{ji}$ とする。この式がエネルギー的に均一な鎖状分子からなる多成分溶液に対して無秩序な配位数を仮定して解いた式である。

§2. 高次近似法

さて、§1 では無秩序な配位数を考えていたがここでは配位数に対して、準化学平衡の取扱いをする方法^{5,11)} をこころみる。接触の対の種類と数を Table 1 に示すように定義すると配位エネルギー

$$E^c = \Sigma_i N_i q_i w_{ii} + \Sigma_{i,j} \frac{Q}{z} \phi_i \phi_j w_{ij} \quad (i \neq j)$$

が得られる。これらの配列のしかたはすべての対が独立であるとする

$$\frac{Q!}{\Pi_i \{Q(\phi_i - \Sigma_j \phi_j)\}! \Pi_{ij} \{Q\phi_{ij}\}!} \quad (i \neq j)$$

となり、またつぎの式が成立する必要がある⁵⁾。

$$\Sigma Q\phi_{ij} g(N_i, Q\phi_{ij}) = g(N_i)$$

そこで上の条件が成立するように、 $Q\phi_{ij}$ に無関係な係数 $h(N_i)$ を用いると

$$g(N_i, Q\phi_{ij}) = h(N_i) \times \frac{Q!}{\Pi_i \{Q(\phi_i - \Sigma_j \phi_j)\}! \Pi_{ij} \{Q\phi_{ij}\}!}$$

のように補正される。和はその最大項で置きかえ得るので^{5,11)} 係数の値がきまる。すなわち、上式を ϕ_{ij} で微分して得られる最大項中の ϕ_{ij} を ϕ_{ij}^* とすると

$$\phi_{ij}^{*2} = (\phi_i - \Sigma_k \phi_{ik}^*) (\phi_j - \Sigma_l \phi_{jl}^*) \quad \left(\begin{matrix} i \neq k \\ j \neq l \end{matrix} \right)$$

したがって

$$\phi_{ij}^* = \phi_i \phi_j \quad (7)$$

となり、それゆえ結局つぎの式が得られる。

$$g(N_i, Q\phi_{ij}) = \left\{ \Pi_i \left(\frac{\rho_i}{\sigma_i} \right)^{N_i} \right\} \frac{(\Sigma_i r_i N_i)!}{\Pi_i N_i!} \left\{ \frac{(\Sigma_i q_i N_i)!}{(\Sigma_i r_i N_i)!} \right\}^{\frac{1}{2}z} \times \frac{\Pi_i \{Q(\phi_i - \Sigma_j \phi_j^*)\}! \Pi_{ij} \{Q\phi_{ij}^*\}!}{\Pi_i \{Q(\phi_i - \Sigma_j \phi_j)\}! \Pi_{ij} \{Q\phi_{ij}\}!} \quad (8)$$

さて配列の数がわかったので分配関数 ($P.F.$) は

$$(P.F.) = \Sigma Q\phi_{ij} g(N_i, Q\phi_{ij})$$

$$\exp \left\{ - \left(\Sigma_i N_i q_i w_{ii} + \Sigma_{i,j} \frac{Q}{z} \phi_i \phi_j w_{ij} \right) / k T \right\}$$

ふたたび和は最大項で精度よく置きかえられる。最大項における ϕ_{ij} を混乱のおそれがないのでそのままかくと

$$(P.F.) = g(N_i, Q\phi_{ij})$$

$$\exp\left\{-\left(\sum_i N_i q_i w_{ii} + \sum_{ij} \frac{Q}{z} \phi_{ij} w_{ij}\right) / kT\right\}$$

となり、 ϕ_{ij} はつぎのようにして求められる。すなわち上式に Eq. (8) を代入して ϕ_{ij} で微分して 0 とおくのであるが、

$$\frac{\partial \ln(P.F.)}{\partial \phi_{ij}} = 0$$

上式を解いても同じく、

$$(\phi_i - \sum_k \phi_{ik})(\phi_j - \sum_l \phi_{jl}) = \phi_{ij}^2 \exp\left\{\frac{2w_{ij}}{zkT}\right\} \quad \left(\begin{matrix} i \neq k \\ j \neq l \end{matrix}\right) \quad (9)$$

となる。したがって配位の自由エネルギーは

$$F^* = -kT \ln \left[g(N_i, Q\phi_{ij}) \exp\left\{-\left(\sum_i N_i q_i w_{ii} + \sum_{ij} \frac{Q}{z} \phi_{ij} w_{ij}\right) / kT\right\} \right] \quad (10)$$

また直接 N_j で微分すると分圧を求めることができる。すなわち

$$\frac{P_j}{P_j^0} = \frac{r_j N_j}{\sum_i r_i N_i} \left(\frac{q_j \sum_i r_i N_i}{r_j \sum_i q_i N_i} \right)^{\frac{1}{2} z q_j} \left\{ \frac{Q(\phi_j - \sum_k \phi_{jk})}{Q(\phi_j - \sum_k \phi_{jk}^*)} \right\}^{\frac{1}{2} z q_j} \quad (11)$$

となる。これが配位数に対して準化学平衡の取り扱いを用いた場合の多成分系の式である。

§3. Margules, van Laar の 3 次式の解釈

さて、§1 の特別な場合としてすべての r_i が等しい場合を考える。2 成分系するとき Eq. (5) は従来と同様

$$\Delta F = w \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} + kT \left\{ N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right\} \quad (12)$$

となる。しかし正則溶液理論では w が N_A/N_B に関係なく一定であるとしているが、実在溶液ではこのような例は少なく、そのまま適用される系の数は限られてくる。そこで

1. 分子の大きさや形はちがうが、それぞれの分子の配位数 z にちがいが生じない。

2. w は液組成の関数である。

などの仮定を入れ、とくに w_A, w_B をそれぞれ $N_B \rightarrow 0$ および $N_A \rightarrow 0$ のときの w とし、つぎの関係が成り立つとして、

$$w = w_A \frac{N_A}{N_A + N_B} + w_B \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (13)$$

Eq. (13) を Eq. (12) に代入して N_A で微分したのち変数を x_A, x_B にかえると分圧は、

$$\frac{P_A}{P_A^0} = x_A \exp\{x_B^2 (2w_A x_A + w_B (1 - 2x_A)) / kT\} \quad (14)$$

となり、同様に $A \rightarrow B$ とすることによって P_B を求めることができる (以下 A の場合のみを示す)。この式は Margules の 3 次式に相当し、山田らが液相に “分子三角配置” を仮定して求めた式と一致している。

また w がつぎのような関係があるとする

$$w = \frac{N_A + N_B}{N_A/w_A + N_B/w_B} \quad (15)$$

つぎのような

$$\frac{P_A}{P_A^0} = x_A \exp\left\{\frac{w_B}{kT} \left/ \left(1 + \frac{w_B x_A}{w_A x_B}\right)^2\right.\right\} \quad (16)$$

Eq. (16) の関係が成り立ち van Laar 型の式となる。すなわち、Margules, van Laar の 3 次式は正則溶液理論に 1, 2 の仮定を入れて解かれた式とも解釈することができる。

§4. 高次近似法による Margules, van Laar 型の式

さて §2 の特別な場合としてすべての r_i が等しい場合を考える。 w を組成の関数とすると 2 成分系では

$$\frac{P_A}{P_A^0} = x_A \left(\frac{N_A - N_{AB}^*}{N_A - N_{AB}^*} \right)^z \exp\left\{\frac{1}{kT} N_{AB} \frac{\partial w}{\partial N_A}\right\} \quad (17)$$

のような関係が成り立つ。ただし、 $N_{AB}^* = N_A N_B / (N_A + N_B)$, N_{AB} はつぎの式から求められる。

$$(N_A - N_{AB})(N_B - N_{AB}) = N_{AB}^2 \exp\left(\frac{2w}{zkT}\right) \quad (18)$$

ここでわかることは Guggenheim らの理論式⁵⁾ では $\partial w / \partial N_A = 0$ であるから exp. の項がないことである。

$$\frac{N_{AB}}{N_A + N_B} = x_A x_B \frac{2}{\beta + 1}$$

として Eq. (18) に代入して

$$\beta = \left\{ 1 + 4 x_A x_B \left[\exp\left(\frac{2w}{zkT}\right) - 1 \right] \right\}^{1/2} \quad (19)$$

なる関係が得られるので β をつかい、§3 の仮定をそれぞれ入れてつぎの式が導かれる。すなわち、Margules 型の式は

$$\frac{P_A}{P_A^0} = x_A \left\{ \frac{\beta - 1 + 2x_A}{x_A(\beta + 1)} \right\}^z \exp\left\{\frac{2}{kT} \frac{(w_A - w_B)x_A x_B^2}{\beta + 1}\right\} \quad (20)$$

$$w = w_A x_A + w_B x_B$$

となり van Laar 型の式についても同様

$$\frac{P_A}{P_A^0} = x_A \left\{ \frac{\beta - 1 + 2x_A}{x_A(\beta + 1)} \right\}^z \exp\left\{\frac{2}{kT} \frac{w_A w_B (w_A - w_B)x_A x_B^2}{(\beta + 1)(w_B x_A + w_A x_B)^2}\right\} \quad (21)$$

$$w = w_A w_B / (w_B x_A + w_A x_B)$$

となる。exp. の項のために液濃度 x に対する対称性がくずれて実在溶液を表わすことができる。錠らは別に “分子三角配置” の仮定を用い同等な精度をもつ式を導

Table 2

Methanol-Water					
x	y _{obs.}	V.	M.	H. M.	H. V.
0.1	0.418	0.421	0.454	0.414	0.427
0.2	0.579	0.579	0.619	0.576	0.583
0.3	0.665	0.668	0.707	0.666	0.670
0.4	0.729	0.732	0.766	0.729	0.731
0.5	0.779	0.784	0.811	0.780	0.781
0.6	0.825	0.830	0.850	0.825	0.826
0.7	0.870	0.874	0.866	0.868	0.870
0.8	0.915	0.917	0.923	0.911	0.913
0.9	0.958	0.958	0.960	0.955	0.957
J _y mean		0.0028	0.025	0.002	0.0029
J _y max		0.005	0.042	0.004	0.009

V.: van Laar, M.: Margules, H. M., H. V.: higher type
J_y: [yobs-ycal.]

いている。高次近似法によって得られた結果と実測値⁸⁾を比較したのが Table 2 である。以上の計算結果では、van Laar の式による値と筆者らの式による値とに大差がないが、van Laar および Margules の式ではよく実測値に一致するよう調整した定数^{6,9)}を用いているが筆者らのものは無限希釈の値をそのまま用いている。

§5. 相当分子容、混合による相当過剰エネルギーを用いる式

さて、まえがきでも述べたとおり、§3, 4 に述べた方法を多成分系に拡張すると、それに伴って多成分系気液平衡の実測データを必要とする定数が入ってくる。そこで精度がよくてかつ多成分定数を必要としない理論式を導くことが筆者らの試みである。§3, 4 の方法が多成分系の式を導くうちにわかったことは多成分定数を含めぬ理論式は、2 成分系の式で w が一定である必要があるということである。しかし w が一定であれば精度よく 2 成分系気液平衡を表わすことができない。そこで分子の大きさの違いも考慮に入れた式を用いる。多成分系の場合鎖状でない分子が含まれるときは現在の数学では配位数が計算できない。またたとえてきたとしても分子の要素はエネルギー的に均一でない。したがってにはなはだしく困難となるはずである。そこで §3, 4 に出て来た式はいずれもエネルギー的に均一であることを暗に仮定しているわけであるから、つぎのような仮定を導入した場合、それに基づく式がよく実測値と一致するならばこの仮定はあながち不当ではないと考えられる。

この仮定は

1. 分子はすべて鎖状であると考え、 $r_i < 3$ のときは鎖状などの区別が消失する。

2. 分子の大きさをほぼ一定とみなした理論では w が組成の関数として解いたが、ここでは分子の大きさの違いから生ずる接触面積によるみかけの変化で w は変化し

ない。

3. r_i を相当分子容とする。すなわち統計的確率的にしめるであろう格子点の数とする。したがって整数に限らない。

4. w をもって混合による相当過剰エネルギーとする。 w が組成全般にわたって十分または近似的に一定とみなしうる r_i をもつ。

以上の仮定を §1, 2 で導いた式に用い、とくに 2 成分系、3 成分系の場合について計算に都合のよい形にかき直した。

I. 0 次近似法

(i) 2 成分系

$$\frac{P_A}{P_A^0} = R_A \left(\frac{\phi_A}{R_A} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{q_A}{kT} w \phi_B^2 \right\} \quad (22)$$

(ii) 3 成分系

$$\frac{P_A}{P_A^0} = R_A \left(\frac{\phi_A}{R_A} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{q_A}{kT} \times \right. \\ \left. ((1-\phi_A)(w_{AB}\phi_B + w_{CA}\phi_C) - w_{BC}\phi_B\phi_C) \right\} \quad (23)$$

II. 高次近似法

(i) 2 成分系

$$\frac{P_A}{P_A^0} = R_A \left(\frac{1 - \kappa \phi_B}{R_A} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{q_A}{kT} \right\} \quad (24)$$

ただし、 $\kappa = 2/(\beta + 1)$, $\beta = \{1 + 4\phi_A\phi_B(\eta^2 - 1)\}^{1/2}$,
 $\eta = \exp(w/zkT)$

(ii) 3 成分系

$$\frac{P_A}{P_A^0} = R_A \left(\frac{\phi_A - \phi_{AB} - \phi_{CA}}{R_A \phi_A} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{q_A}{kT} \right\} \quad (25)$$

ただし

$$(\phi_A - \phi_{AB} - \phi_{CA})(\phi_B - \phi_{AB} - \phi_{BC}) = \phi_{AB}^2. \\ \exp\{2w_{AB}/zkT\} \quad (26)$$

すべて、 P_A/P_A^0 についてかいてあるが、2 成分系では、 $A \rightarrow B \rightarrow A$, 3 成分系では $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ と添字を順次送ることによって他の分圧を求めることができる。また $R_A = r_A x_A / \sum r x$, $\phi_A = q_A x_A / \sum q x$, $z(r_A - q_A) = 2(r_A - 1)$ とする。

§6. 推 算 法

A. 計算の仕方

1. r および w の求め方

a. 0 次近似法、高次近似法ともつぎの関係がなり立つ。(証明省略)

$$\gamma_A = \left(\frac{r_A}{r_B} \right) \left(\frac{q_A r_B}{q_B r_A} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{q_A w}{kT_B} \right\} \quad (\phi_A \rightarrow 0)$$

$$\gamma_B = \left(\frac{r_B}{r_A} \right) \left(\frac{q_B r_A}{q_A r_B} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{q_B w}{kT_A} \right\} \quad (\phi_B \rightarrow 0) \quad (27)$$

上の式から (r_B/r_A) と $(q_B r_A / r_B q_A)^{1/2} \exp \{q_B w / kT_A\}$ がほぼ逆数関係にあるので、つぎのように考えて両式の w がほぼ一致するよう試算する。

$$\frac{q_A}{q_B} \cong \frac{T_B \log \gamma_A(\phi_A \rightarrow 0)}{T_A \log \gamma_B(\phi_B \rightarrow 0)} \quad (28)$$

b. Eq. (24) および P_B/P_B^0 の式より

$$\kappa = (1 - R_A(\lambda_1/R_A)^{2/zq_A})/\phi_B \quad \lambda_1 = P_A/P_A^0$$

$$\kappa = (1 - R_B(\lambda_2/R_B)^{2/zq_B})/\phi_A \quad \lambda_2 = P_B/P_B^0 \quad (29)$$

両者から求めた κ が一致するよう r を求める。 $x=0.5$ またはその近傍で求めるとよい。

2. ϕ_{ij} の求め方

2成分系では直接求めるが、高次近似法3成分系では3元2次方程式を解かなければならない。そこで筆者らはNewton-Raphsonの方法を採用し最初の ϕ_{ij} の値として ϕ_{ij}^* を与えた。その方法は

$$f_1 = \phi_{AB}^2 \eta_{AB}^2 - (\phi_A - \phi_{AB} - \phi_{CA})(\phi_B - \phi_{AB} - \phi_{BC})$$

$$f_2 = \phi_{BC}^2 \eta_{BC}^2 - (\phi_B - \phi_{BC} - \phi_{AB})(\phi_C - \phi_{BC} - \phi_{CA})$$

$$f_3 = \phi_{CA}^2 \eta_{CA}^2 - (\phi_C - \phi_{CA} - \phi_{BC})(\phi_A - \phi_{CA} - \phi_{AB})$$

$$a_1 = 2\phi_{AB} \eta_{AB}^2 + \phi_B - \phi_{AB} - \phi_{BC} + \phi_A - \phi_{AB} - \phi_{CA}$$

$$b_1 = \phi_A - \phi_{AB} - \phi_{CA} = b_3, \quad c_1 = \phi_B - \phi_{AB} - \phi_{BC} = c_2$$

$$a_2 = \phi_C - \phi_{BC} - \phi_{CA} = a_3$$

$$b_2 = 2\phi_{BC} \eta_{BC}^2 + \phi_C - \phi_{BC} - \phi_{CA} + \phi_B - \phi_{BC} - \phi_{AB}$$

$$c_3 = 2\phi_{CA} \eta_{CA}^2 + \phi_A - \phi_{CA} - \phi_{AB} + \phi_C - \phi_{CA} - \phi_{BC}$$

$$\eta_{AB} = \exp\{w_{AB}/zkT\}, \quad \eta_{BC} = \exp\{w_{BC}/zkT\}$$

$$\eta_{CA} = \exp\{w_{CA}/zkT\}$$

$$A = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

$$\Delta\phi_{AB} = A^{-1} \begin{vmatrix} -f_1 & b_1 & c_1 \\ -f_2 & b_2 & c_2 \\ -f_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

$$\Delta\phi_{BC} = A^{-1} \begin{vmatrix} a_1 & -f_1 & c_1 \\ a_2 & -f_2 & c_2 \\ a_3 & -f_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

$$\Delta\phi_{CA} = A^{-1} \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & -f_1 \\ a_2 & b_2 & -f_2 \\ a_3 & b_3 & -f_3 \end{vmatrix}$$

したがって

$$\phi_{AB}^I = \phi_{AB} + \Delta\phi_{AB}$$

$$\phi_{BC}^I = \phi_{BC} + \Delta\phi_{BC}$$

$$\phi_{CA}^I = \phi_{CA} + \Delta\phi_{CA}$$

となる。ただし ϕ_{AB}^I などは第1近似。

3. $2w_{ij}/zkT$ で T が少し変化しても $2w_{ij}/zkT$ の変化は少ないので ϕ_{ij} への影響はほとんど無視できる。

4. 最小の r_i を1とする。 $r_i < 1$ は許されない。仮定1の $r_i < 3$ で鎖状などの差が無視されることから1とおくことが望ましい。

B 計算精度の限界とその対策

第1の場合、この式で2成分系を精度よく表わすことができない場合。これは r, w と温度の関

数と考えられるから、純成分の沸点差のはなはだしい系にみられる場合で、 r, w をきめる場合には a. の方法を用い、よく調整すると精度は上がる。

第2の場合、これは多成分系に限って生ずる場合で、たとえば3成分系でおおの2組の2成分系では r を独立に選べるが残り1組の系の r は独立に選べない。したがって最初2組の系で選んだ r が残った1組の2成分系を精度よく表わすことができない場合である。この場合、 r と w は補償しあう性質があるので、ラウルの法則よりはずれがより大きい系について r を決定したのち、理想に近い系で操作するか、最初に決定した r を多少調整して、それぞれ3組の2成分系を精度よく表わすことができるようにすることがのぞましい。

計算例 アセトン A-メタノール B-水 C 系について。メタノール B-水 C 系では $\ln \gamma_B = 0.85$, $\ln \gamma_C = 0.53$ として $q_B/q_C \cong 1.8$ 。水を最小分子とみて $r_C = q_C = 1$, $z=6$ として $r_B = 2.2$ となるので w が等しくなるよう試算すると、 $r_B = 2.25$ で $w = 480$ と $w = 490$ となり平均して 485 cal/mol 。アセトン A-水 C 系では $x=0.5$ で r_A を算して1.8、したがって $w \cong 1100$ 。アセトン A-メタノール B 系は上の結果より $r_A = 1.8$, $r_B = 2.25$ を代入して w の平均値260とした。

Table 3 Ternary system

Acetone (1)-Methanol (2)-Water [mole %]

x_1	x_2	y_1	y_2	y_1^I	y_2^I	y_1^{III}	y_2^{III}
1.24	6.13	20.90	22.57	19.9	25.8	15.37	28.41
1.88	37.78	9.12	64.50	9.9	64.3	9.76	65.18
4.29	87.10	9.45	87.10	10.0	86.5	10.76	85.76
6.28	30.42	27.31	44.20	29.3	46.8	28.27	48.87
9.05	39.40	30.42	49.50	31.5	49.8	31.45	50.62
9.52	26.68	38.17	37.46	39.7	37.9	38.31	40.43
16.96	70.26	29.60	64.07	32.6	62.8	33.34	61.90
23.65	7.95	69.20	10.55	70.9	9.4	69.71	11.54
27.08	49.74	45.74	45.05	48.0	43.9	47.83	47.86
33.14	29.56	58.14	25.63	60.1	27.4	59.14	28.87
52.90	8.56	79.10	6.05	77.6	8.3	77.31	9.55
55.90	38.07	63.34	33.96	65.0	32.5	64.12	33.24
74.44	18.80	78.32	18.05	78.0	18.6	77.54	19.05
89.93	3.70	93.34	4.34	91.4	4.5	91.65	4.53
Δy_{mean}				1.5	1.22	1.66	2.23
Δy_{max}				3.0	3.23	5.53	5.84

y : obs., y^I : authors', y^{III} : Margules 3 order Eq.

Table 4 Value of r and w

System	1			2			3			Literature			
	1	2	3	r_1	r_2	r_3	w_{12}	w_{23}	w_{31}	1-2	2-3	3-1	
(1) Acetone-Methanol-Water				1.8	2.25	1.	260	485	1100	(8)	(8)	(8)	
(2) Acetone-Methanol-Ethanol				1.0	1.125	1.25	415	0	388	(8)	(9)	(8)	
(3) Ethanol-Ethylacetate Water				2.5	2.16	1.	304	1610	842	(8)	(8)	(8)	
(4) Ethanol-Benzene-Water				2.5	1.71	1.	738	3393	842	(8)	(4)	(8)	
(5) Acetone-Methylethyl-Water ketone				1.8	2.	1.	0	1600	1192	(10)	(10)	(8)	

Table 5 Comparison of calculated and experimental vapor-liquid equilibrium data for ternary system

System	Arithmetic-mean deviation				Lit.	
	T[°C]	Vapor composition mole%				
		1	2	3		
(1)	0.8	1.5	1.2	1.4	a.	(2)
	0.7	2.0	1.3	1.5	b.	
(2)	0.3	1.3	0.9	0.8	a.	(1)
	0.2	1.4	1.0	0.9	b.	
(3)	0.7	1.2	1.7	1.8	a.	(2)
(4)	not given	3.1	3.3	1.6	a.	(2)
(5)	2.1	2.4	2.5	1.0	a.	(10)
	3.7	3.6	3.5	2.8	b.	

a : calculated by Eq. (25), b : by Eq.(23)

この数値を用いて計算した結果を実測値²⁾および Margules の 3 次式で 3 成分定数を実測値より求めて用いた結果⁶⁾と比較したのが Table 3 である。

§7. 実測値との比較および考察

計算方法を一定とし個人差をさけ、さらに比較という点より

1. 方法 a. (計算例をのぞく) で算出した r および w をそのまま使用した。

2. 適用濃度範囲による精度の差をさけるため全域にわたるよう文献値より 14 点選び計算した。(ただしエタノール-ベンゼン-水系は個数不足のため全部)

1. の方法より構成 2 成分系の r および w を求めて、Table 4 に示した。またこれらの値を用いて数種の 3 成分系の気液平衡関係を推算した結果と実測値とを比較したのが Table 5 である。

この結果は多成分系における分析精度を考えるならばよい結果である。0 次近似法と高次近似法とを比較すると、0 次近似法では無秩序な配位数を仮定しているのだから、 w が比較的大きい場合、とくに相互溶解度に限度がある場合に高次近似法との差が現われる。

さて 2 定数 A, B の比が大きいときは Margules の 3 次式を用いると精度がおち、活量係数に極値が存在するときは van Laar の 3 次式を用いることができないが、筆者らの式では

1. 定数の数 (多成分定数に関係する) を増すことなく精度が高い。

2. 活量係数に極値が存在するときも、Margules の 3 次式の 2 定数、すなわち無限希釈における 2 つの活量係数の比の大なるときも精度がよい。

3. 無限希釈における活量係数が相当分子容と配位過剰エネルギーで表わされている。

しかし逆に

1. 活量係数を級数で表わした場合などと異なり限られた定数からの限界が生ずる場合があるかもしれない。

2. 高次近似法では計算がはな雑になる。

しかし、近年普及される傾向にある電子計算機を用いると多元連立方程式のサブルーチンが常設されているのでかえって成分数がふえた場合同様にあつかえるなどの利点が出てくる。

む す び

さて筆者らの式においては 2 成分系の分配関数を導びくにあたってはいくつかの仮定を用いたが、多成分系に拡張する過程ではそれ以上の仮定を用いていない。すなわちもし筆者らの 2 成分系の式が従来の Margules, van Laar の 3 次式と同等またはそれ以上の精度があるとすれば、それらの 2 成分系からなる組合わせの多成分系の気液平衡をも精度よく表わし得るはずである。また筆者らの式は 2 成分定数しか含んでいないことが式からわかるので当初の目的がある程度達成されたことになる。また無限希釈における活量係数という二つの定数を相当分子容の比と配位過剰エネルギーという定数に置きかえることによって従来法よりいささか推測しやすくなったように考える。

Nomenclature

k : Boltzman's constant
 N : number of molecules [—]
 P : partial pressure (fugacity) in vapor phase [mmHg]
 P^0 : vapor pressure(fugacity) of pure component [mmHg]
 Q : $1/2z \sum_i N_i q_i$
 q : $1/2z(r-q)=r-1$
 r : equivalent molar volume [—]
 T : absolute temperature [°K]
 w_{ij} : equivalent energy gained by mixing $i-j$ [cal]

x : mole fraction of component in liquid phase [—]
 z : coordination number [—]
 r : activity coefficient
 ϕ_j : $N_j q_j / \sum_i N_i q_i$
 ϕ_{jk}^* : $\phi_j \phi_k$
 $Q\phi_{jk}$: number of jk contact [—]

Subscript

A, B, C, i, j, k, l : component

Literature cited

- 1) Amer, H. H., Paxton, R. R. and van Winkle, M.: *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 142 (1956)
- 2) Chu, J. C., Getty, R. J., Brennecke, L. F. and Paul, R.: "Distillation Equilibrium Data", Reinhold, New York (1950)
- 3) Colburn, A. P.: (in) *Chemical Engineers' Handbook*, 523~538, New York (1952)
- 4) Griswold and Klecke: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1246 (1950)
- 5) Guggenheim, E. A.: "Mixtures", Oxford (1952)
- 6) Hala, E., Pick, J., Fried, V. and Vilim, O.: "Vapor-Liquid Equilibrium", Pergamon Press (1957)
- 7) Ikari, A. and Sakai, W.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **27**, 239 (1963)
- 8) 'Kagaku Benran', Maruzen (1958)
- 9) 'Kagaku Kogaku Benran', Maruzen (1963)
- 10) Othmer, D. F., Chudgar, M. M. and Levy, S. L.: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1872 (1952)
- 11) Rushbrooke, G. S.: 'Introduction to Statistical Mechanics', Oxford
- 12) Severns, Sesonske, Perry and Pigford: *A. I. Ch. E. Journal*, **1**, 401 (1955)
- 13) Yamada, I., Yoshida, T. and Haruyama, S.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **25**, 158 (1961)

気液管内気液混相流の液ホールドアップおよび圧降下*

横 田 貞 治**

静岡大学工学部**

緒 言

管内の気液混相流についての研究は一成分系^{9,10,14)} および二成分系^{1-8,11-13,15,17)} を通じてかなり手広く行なわれており、そのうち水平管内二成分混相流における圧降下の研究がもっとも盛んに行なわれてきた。しかしその取り扱い方は研究者、実験範囲ごとにまちまちで未だ体系づけられていない。そのうちでも Martinelli¹³⁾ らの提案した圧降下の相関関係は基準的な整理方法と目されしばしば引用されているが、その適応性、合理性については検討の余地が多いようである。液ホールドアップについての研究は比較的少なく、Martinelli¹³⁾、Hoogendoorn⁸⁾ および Hughmar¹¹⁾ の結果が発表されているが、いずれもまとめ方は異なっている。Dukler⁷⁾ は既往の諸研究を比較検討して、ホールドアップの整理には Hughmark の方法¹¹⁾ が、圧降下の整理には Martinelli¹³⁾ の方法が精度の上ですぐれていると報告し、さらに摩擦圧損を解明するにはホールドアップに基く因子を使用する方法が有効であり、そのため、ホールドアップの検討が重要であることを指摘している。

またこれまで垂直管内流と水平管内流とを一貫して検討した研究はほとんどなく、両者の関連については不明な点が多い。筆者はさきに垂直管内上昇流について報

告^{16,17,19,20)} したが、これと並行して水平管内流についても実験して両者を一貫して取り扱うことを試みた。筆者の取り扱い方式¹⁶⁾ ではホールドアップに基づく因子を使用するので、ホールドアップの値はできるだけ高い精度で推定できることが望ましい。本研究ではまずホールドアップの整理をついで管摩擦係数による圧降下の検討を行なった。その結果、本実験および既往諸家^{12,13,15)} の実験結果が垂直管の場合と同一方式で取り扱い得ることを見出したので、その結果を報告する。

本報で検討した範囲は液レイノルズ数で 3~300,000、気体流速 0.01~40 m/s、管内圧力 1~3.5 atm および管径 16.5~154 mm である。

§ 1. 実験装置および方法

実験装置は Fig. 1 に示す。測定管路は内径 25.3 mm および 17.5 mm の全長約 3 m の水平におかれたガラス管で、気液混入口より約 80 cm 以上離れた安定流動区間で圧降下および液ホールドアップを測定した。気液混入口は図示のごとくで空気は中央ノズルから、液は外側の環状部から流出するが、流れがすみやかに安定するように両流体の流出口面積は十分広くしてある。気液混相流では気液の混合方式の影響がかなり下流にまでおよぶことがみとめられたので、この影響を除去するために測定部分の上流管内に Fig. 1-a のごとき薄板製の整流装置をつけた。圧降下は測定部分の中央部の 1 m 離れた 2 点間の静圧差をマノメータおよび微圧計で測定した。管内流体の静圧はガラス管壁に直角にあけた径 1 mm の孔か

* <Studies on Mixed Phase Flow of Gas and Liquid through Horizontal Pipe>

Received on July 3, 1964

昭和 35 年 4 月 5 日化学工学協会第 25 年会および昭和 36 年 10 月 26 日化学工学協会名古屋地方大会にて講演発表

** Teiji Yokota (Dept. of Chem. Eng., Shizuoka University, Hamamatsu, Japan)

充填層内の伝熱特性値（橋本健吉、鈴木登、寺本正明、永田進治、化学工学、29、672～676（1965））固体と液体の熱伝導度がほぼ等しい場合の円筒形充填層における伝熱特性値が測定された。

半径方向の有効熱伝導度および壁膜伝熱係数の実験結果が得られ、図非らの理論式と比較される。

反応を伴う場合の触媒充填層の総括伝熱係数（橋本健吉、山本成一、長木修身、永田進治、化学工学、29、676～681（1965））前報²⁾において、固定触媒反応装置内の総括伝熱係数に対する反応熱の影響を算出する簡便法を提出した。本報はベンゼンの水素添加反応管内の温度と濃度分布の実験データを解析することにより先に提出した方法の精度を確認するために行なわれた³⁾。

さらに熱移動に対する反応係数に対する管軸方向の熱と物質の分散の影響を評価するための理論的な拡張が行なわれた。蛇行モデル反応管について計算された反応係数の値は実験反応管の値と良好に一致を示した。

気液平衡に対する統計力学の一理論（平沼充安、久郷昌夫、化学工学、29、681～687（1965））活量係数と組成に関しては van Laar, Margules, Wohl など多くの式が提出されている。これらの式は過剰自由エネルギーが組成関数で表わしうるとして導かれている。したがって融通がきくが一方これらの定数をきめるためにより多くの実験が必要であり、特に多成分定数の決定はわずらわしい。そこで著者らはこれらの式を統計力学的に解釈し、それに準化学平衡とよばれる取扱いを加えた。さらに Guggenheim らによって提出された式に相当分子容 v 、相当過剰エネルギー w を導入することによって、2成分定数のみをもつて表わし得る多成分系気液平衡理論式をみちびいた。

水平管内気液混相流の液ホールドアップおよび圧降下（橋田貞吉、化学工学、29、687～692（1965））内径17.5mm～25.3mm 管により、空気-水混相流の液ホールドアップおよび圧降下を求め、既往諸家の実験値をも併せて垂直上昇流の場合と同じ方式で検討した。液レイノルズ数3～100,000、空気量0.01～50 kg/m²・s の範囲の液ホールドアップは相関因子
$$\left(\frac{\rho_G \mu_G^2}{\rho_L \mu_L^2} \right)^{0.1} \frac{L^{0.4}}{\mu_L^{0.3}}$$
 で±20%以内の精度で一曲線上に相関され、管摩擦係数と液レイノルズ数との関係は、垂直上昇流の高流量域の相関係数とはほとんど重なる。

懸濁気泡塔における固-液間物質移動（川村健二、澁野忠久、御船昭、化学工学、29、693～697（1965））懸濁気泡塔における固-液間物質移動抵抗を粒子の水への溶解速度を測定することによって求めた。粒子は粉末触媒として実用されている程度の範囲、すなわち平均粒径5.3～60 μ 、密度1.27～6.16 g/cm³ のものを用いた。物質移動係数は気体みかけ速度とともに増加するが固体密度にはほとんど影響されない。実験された k_L の範囲は40～150 cm/h であった。固-液間物質移動は小さい渦と粒子との相互作用に支配されると考え単位体積当りの所要動力を用いてまとめると斎藤らのデータをも含めてよく整理できることを示した。

連続式分級層型晶析装置の塔高算出法について（城塚正、豊倉賢、関谷洋輔、化学工学、29、698～704（1965））連続式分級層型晶析装置の設計法として H, T, U の概念を拡張した H, CG, U を提出し、入口出口の溶液の過飽和度比および粒径比に基づいた塔高算出法を理論的に提出した。さらにこれらの関係式よりパイロットデータからの塔高算出に適用し得る簡易式を導いた。塩素酸ナトリウム系における筆者らの実験データおよび小久保らが報告した硫酸に関するデータにこの関係式を適用して比較的良好な一致を得た。

搅拌槽における混合モデル（谷山敏、佐藤忠正、化学工学、29、704～709（1965））四枚の完全邪魔板を持ちパドル等で中心搅拌を行なう搅拌装置の混合モデルを提案した。全循環流は羽根幅中心と邪魔板により八つの循環流に分割される。これらの全部が合流するのでなくその一部（合流循環流とよぶ）が合流混合する。循環流の混合特性は n 個の直列完全混合槽列のそれと表わす。このモデルによれば回分操作の巨視的混合速度は合流量比に律速され、連続操作の混合特性は混合時間と平均滞留時間の比および合流量比で表わされる。

回分搅拌槽における混合速度（谷山敏、佐藤忠正、化学工学、29、709～714（1965））回分搅拌槽での混合時間の測定より著者らの混合モデルの妥当性を実験的に検証した。ニュートン・非ニュートン流体を用いた。非ニュートン流体の吐出・循環流量はニュートン流体のそれらの0.8倍であり、合流量比はどちらの流体でも同じである。ニュートン流体での混合循環回数におよぼす装置寸法・レイノルズ数の影響はモデルよりの推定値とよく一致する。またニュートン流体と非ニュートン流体の混合循環回数は等しいになる。

充填層内の流通気相の半径方向のベクレ数の新しい求め方（河野尚志、坂井渡、化学工学、29、715～716（1965））充填層内の流通気相の半径方向のベクレ数の測定は、Wilhelm および Smith らにより報告されているが、彼等がトレーサーガスを、充填層中心軸上から点源として送入するのに対し、著者らは周辺壁面に設けた細隙（環状）から充填層内に送入した。その結果、解析が容易に実施できた。既報および本報の実験結果は、流通気相の半径方向のベクレ数におよぼす充填層の半径方向の質量速度分布の影響を検討する点からも興味深い。

脈動抽出塔におけるパルス波形の影響について（村田芳治、化学工学、29、716～718（1965））多孔板抽出塔で $H-TU$ に及ぼすパルス波形の影響の検討を行なった。MIBK 中の酢酸を水で抽出する実験で、 $\sin x$, $\sin x/2$, ax^2 、矩形波、梯形波の5種類の波形を検討した結果、パルス波形は物質移動に影響を及ぼしその影響は主としてアップストロークの形状に関係しダウンストロークの形状には関係しないことを明らかにした。矩形波と梯形波の場合、 $(HTU)_{oc}$ は周波数にはほとんど関係せず一定値を示した。梯形波の場合、アップストロークの停止期間は $(HTU)_{oc}$ に影響を与えるが、ダウンストロークのそれは影響を与えなかった。