メタノール～エタノール～*n*-プロパノール三成分系の気液平衡関係*

平 田 光 穂**・松 林 徹***

東京都立大学工学部 工業化学科

緒 言

蒸留塔の段効率など、蒸留操作上の諸問題を実測を基にして研究するとき、比較的理想的に近い系の気液平衡デ

ータがあると便利である。これに適する系の実測は、二成分系では数多く発表されているが、三成分系の場合はあまりない。そこで、組成の分析が比較的容易であり、

Table 1 Observed values of vapor-liquid equilibrium data for ternary system Methanol (1) -Ethanol (2) -*n*-Propanol (3) at 1 atm

No.	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	$t(^{\circ}\text{C})$
1	0.811	0.112	0.077	0.903	0.073	0.024	67.3
2	0.760	0.103	0.137	0.889	0.068	0.043	68.6
3	0.759	0.176	0.065	0.852	0.128	0.020	70.0
4	0.657	0.117	0.226	0.813	0.094	0.093	70.3
5	0.683	0.183	0.134	0.803	0.147	0.050	70.1
6	0.638	0.277	0.085	0.762	0.202	0.036	69.1
7	0.549	0.120	0.331	0.752	0.103	0.145	72.6
8	0.541	0.205	0.254	0.734	0.170	0.096	71.6
9	0.578	0.270	0.152	0.737	0.209	0.054	71.3
10	0.530	0.380	0.090	0.676	0.291	0.033	70.5
11	0.494	0.117	0.389	0.720	0.102	0.178	75.2
12	0.462	0.200	0.338	0.663	0.177	0.160	74.0
13	0.474	0.280	0.246	0.658	0.238	0.104	73.1
14	0.496	0.346	0.158	0.657	0.284	0.059	72.4
15	0.478	0.436	0.086	0.608	0.356	0.036	71.5
16	0.334	0.111	0.555	0.582	0.120	0.298	78.8
17	0.393	0.207	0.420	0.601	0.208	0.191	77.4
18	0.330	0.306	0.364	0.491	0.274	0.235	77.1
19	0.365	0.394	0.241	0.584	0.319	0.097	74.7
20	0.328	0.500	0.172	0.480	0.450	0.070	74.3
21	0.324	0.562	0.114	0.455	0.497	0.048	73.9
22	0.264	0.112	0.624	0.490	0.136	0.374	82.2
23	0.212	0.217	0.571	0.406	0.246	0.348	81.6
24	0.246	0.321	0.433	0.445	0.331	0.224	79.7
25	0.228	0.408	0.364	0.389	0.417	0.194	78.5
26	0.220	0.500	0.280	0.362	0.495	0.143	77.3
27	0.156	0.599	0.245	0.336	0.564	0.100	76.5
28	0.222	0.695	0.083	0.314	0.647	0.039	75.8
29	0.126	0.096	0.778	0.346	0.126	0.528	87.5
30	0.097	0.216	0.687	0.228	0.285	0.487	86.3
31	0.118	0.322	0.560	0.233	0.407	0.360	83.7
32	0.105	0.425	0.470	0.224	0.492	0.264	82.6
33	0.124	0.503	0.373	0.215	0.561	0.224	81.2
34	0.145	0.603	0.252	0.233	0.633	0.134	79.8
35	0.131	0.687	0.182	0.209	0.702	0.089	78.8
36	0.110	0.801	0.089	0.166	0.790	0.044	80.4
37	0.074	0.115	0.811	0.177	0.181	0.642	90.0
38	0.070	0.232	0.698	0.123	0.298	0.579	89.4
39	0.067	0.334	0.599	0.138	0.434	0.428	88.0
40	0.072	0.426	0.502	0.137	0.543	0.320	85.0
41	0.071	0.524	0.405	0.121	0.619	0.260	84.9
42	0.065	0.625	0.310	0.111	0.687	0.202	83.5
43	0.069	0.712	0.219	0.112	0.766	0.122	80.5
44	0.059	0.792	0.149	0.091	0.829	0.080	81.3
45	0.069	0.880	0.051	0.100	0.875	0.025	79.4

* <Vapor-Liquid Equilibrium of the Ternary System Methanol-Ethanol-*n*-Propanol at 1 atm>

Received on April 1, 1965

** Mitsuho Hirata (Dept. of Chem. Eng., Tokyo Metropolitan Univ., Tokyo, Japan)

*** Tōru Matsubayashi (帯人株式会社 Teijin Ltd., Iwakuni, Japan)

Fig. 1 Ternary x - y data at 1 atm

Fig. 2 Ternary boiling temperature at 1 atm

理想系にも近いメタノール・エタノール・*n*-プロパノールの三成分系を選び、大気圧における気液平衡関係の測定を行なった。

§1. 実験方法

気液平衡測定装置には、Othmer 改良型および Smith-Bonner 型を用いた。試料の仕込量は 300 cc とし、気相側が液相側の温度より 5°C 程度高い温度で定常状態に達してから約 1 時間後に試料を採取し、気相および液相組成の分析を行なった。分析は、ガスクロマトグラフィーによって行なった。(セパチン酸とセパチン酸デオキシルとを 1 対 3 で混合したものを Neosorb NF に吸着させ充填剤とした) なお、使用した試料は市販の特級試薬をそのまま用い、その物性値は次のとおりである。

	d_4^{20}	文献値 ²⁾	n_D^{20}	文献値 ²⁾
メタノール	0.78337	0.7820	1.3242	—
エタノール	0.78159	0.7809	1.3567	1.3599
<i>n</i> -プロパノール	0.79615	0.7961	1.3813	1.3817

§2. 実験結果および検討

気液平衡組成の測定結果を Table 1 に示す。液の沸

Fig. 3

x - y data of methanol in ternary mixtures

Table 2 Smoothed values of vapor-liquid equilibrium data for ternary system Methanol (1) — Ethanol (2) — *n*-Propanol (3) at 1 atm

No.	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	$t(^{\circ}\text{C})$
1	0.100	0.100	0.800	0.249	0.145	0.606	87.6
2	0.100	0.200	0.700	0.225	0.270	0.505	86.3
3	0.100	0.300	0.600	0.204	0.383	0.413	85.6
4	0.100	0.400	0.500	0.187	0.485	0.328	83.9
5	0.100	0.500	0.400	0.174	0.577	0.249	82.6
6	0.100	0.600	0.300	0.163	0.659	0.178	81.3
7	0.100	0.700	0.200	0.147	0.730	0.123	79.9
8	0.100	0.800	0.100	0.144	0.803	0.053	78.2
9	0.200	0.100	0.700	0.423	0.127	0.450	81.9
10	0.200	0.200	0.600	0.389	0.235	0.376	81.5
11	0.200	0.300	0.500	0.355	0.332	0.313	81.0
12	0.200	0.400	0.400	0.330	0.420	0.250	80.3
13	0.200	0.500	0.300	0.312	0.505	0.183	79.0
14	0.200	0.600	0.200	0.300	0.580	0.120	77.4
15	0.200	0.700	0.100	0.284	0.660	0.056	76.3
16	0.300	0.100	0.600	0.562	0.113	0.325	79.7
17	0.300	0.200	0.500	0.511	0.206	0.283	79.1
18	0.300	0.300	0.400	0.470	0.288	0.242	78.0
19	0.300	0.400	0.300	0.448	0.371	0.181	76.5
20	0.300	0.500	0.200	0.431	0.447	0.122	75.4
21	0.300	0.600	0.100	0.415	0.530	0.055	74.6
22	0.400	0.100	0.500	0.659	0.100	0.241	78.1
23	0.400	0.200	0.400	0.609	0.185	0.206	76.5
24	0.400	0.300	0.300	0.573	0.262	0.165	74.5
25	0.400	0.400	0.200	0.551	0.330	0.119	73.5
26	0.400	0.500	0.100	0.531	0.402	0.067	72.8
27	0.500	0.100	0.400	0.740	0.091	0.169	75.5
28	0.500	0.200	0.300	0.690	0.167	0.143	73.1
29	0.500	0.300	0.200	0.664	0.235	0.101	71.9
30	0.500	0.400	0.100	0.646	0.300	0.054	71.2
31	0.600	0.100	0.300	0.804	0.086	0.110	72.4
32	0.600	0.200	0.200	0.762	0.158	0.080	70.9
33	0.600	0.300	0.100	0.734	0.220	0.046	69.9
34	0.700	0.100	0.200	0.556	0.078	0.336	69.0
35	0.700	0.200	0.100	0.818	0.143	0.039	68.8
36	0.800	0.100	0.100	0.900	0.070	0.030	67.7

点は760 mmHgに補正した値である。
 なおこれらのうちでNo. 19, 27, 29, 32
 および38の各測定値は、実験および分
 析における誤差が大であると思われる。

次に、これらの実測値に基づいて、メ
 タノールおよびエタノールの等気相組成
 曲線を液相組成を表わす三角図上に描い
 たものをFig. 1に、また第沸点組成曲
 線をFig. 2に示す。さらにこれらの図
 から各液組成における気相組成および沸
 点を読み取ったものをTable 2に示す。

なお、各二成分系の気液平衡関係およ
 び沸点は、次のデータを用いた。

メタノール・エタノール系

Amer, H. H., Paxton, R. R. & Van
 Winkle, M. (1953)¹⁾

メタノール・n-プロパノール系

Hill, W. D. & Van Winkle, M.
 (1952)¹⁾

エタノール・n-プロパノール系

Gay, L. (1927)¹⁾

さらに、等気相組成曲線を描く際に、
 次の方法を考えたので説明する。

i) メタノールの等気相線図の場合

三成分系を構成する三つの二成分系の
 うち、メタノールを含むものはメタノール・
 エタノール系およびメタノール・n-
 プロパノール系であり、メタノールにつ
 いてのx-y曲線はFig. 3の $x_2/(x_2+x_3)$
 $=1.0$ および 0.0 の曲線で示されるが、
 三成分系についても $x_2/(x_2+x_3)=0.1$,
 $0.2, \dots, 0.9$ の液組成に関してFig. 3の
 ように各二成分系に類似したx-y曲線
 になる。これらのx-yに関して、 $x_1/(1$
 $-x_1)=X_1$, $y_1/(1-y_1)=Y_1$ とおいた X_1 ,
 Y_1 を両対数目盛のグラフ上にプロット
 すると、二成分系の場合折れ目のある3本の直線とな
 る²⁾が、三成分系においてもFig. 4のように直線で表
 わされることがわかった。

このことから、 $y_1=0.1 \sim 0.95$ の各等気相曲線におい
 てスムーズが不自然なものはFig. 4に示した X_1 , Y_1 の
 プロットが直線からはずれることになる。したがって、
 それらの X_1 , Y_1 のプロットが直線上に乗るように直す
 ことにより、不自然な等気相曲線の修正を行なえるわけ
 である。

ii) エタノールの等気相線図の場合

この場合もメタノールの場合と同様に、 $x_1/(x_1+x_2)=$
 $0.1, 0.2, \dots, 0.9$ の液組成について x_2-y_2 曲線がFig.

Fig. 4 X-Y data of methanol in ternary mixtures

Fig. 5 x-y data of ethanol in ternary mixtures

5で示され、 $X_2=x_2/(1-x_2)$, $Y_2=y_2/(1-y_2)$ のプロ
 ットはFig. 6のように直線となる。したがって、Fig. 6に
 おける直線関係を利用すれば、エタノールの等気相曲線
 の修正を行なうことができる。

結 言

三成分系の実測値に基づいて等気相線図を作製する場
 合、Margulesの式等による推算結果を参考にすると、
 これらの式による推算が困難な場合は、ここに述べた方
 法を使うと便利である。この方法は、最初に行なう等気
 相線図のスムーズを何ら関係式を使わずに気液平衡組成

Fig. 6 X-Y data of ethanol in ternary mixtures

の実測値だけから行なうものであるが、この修正に使用する X , Y のプロットが直線で示されるので、操作が非常に簡単になるのが特徴である。

終りに、ここに行なった三成分系気液平衡関係の実測結果が、種々の蒸留操作における問題を解決するための

実験に利用されることを希望する。

【付 記】 本研究を行なうに当たり、実験を手伝って下さった日大理工学部足立菊平氏、ならびに分析を行なって下さった日立製作所中央研究所 高見康司氏はじめ研究所の方々に深く感謝いたします。

Nomenclature

d : density [Gram/Ml]
 n : refractive index
 t : boiling temperature [$^{\circ}\text{C}$]
 x : liquid mole fraction
 y : vapor mole fraction
 X : $x/(1-x)$

Y : $y/(1-y)$

Subscript

1: Methanol
 2: Ethanol
 3: n -Propanol

Literature cited

- 1) Chu, J. C., S. L. Wang, S. L. Levy & R. Paul: "Vapor-Liquid Equilibrium Data", New York (1950)
- 2) Hirata, M.: *Kagaku Kikai*, 14, 16 (1950)
- 3) Perry, J. H.: "Chemical Engineers' Handbook" 4th Ed. (1964)
- 4) Timmermans, J.: "Physico-Chemical Constant of Binary Systems", 2, 1095 (1959)
- 5) Kagaku Kōgaku Kyokai: "Bussei Teisu", 1, 299 (1963)

メタノール-エタノール-*n*-プロパノール三成分系の気液平衡関係 (平田光純・松林徹, 化学工学, 30, 29~33 (1966))
メタノール-エタノール-*n*-プロパノール系の大気圧における気液平衡関係の測定を行った。また、測定値に基づいて等気組成曲線および等沸点組成曲線を作成した。

非ニュートン流体の流動—球の抵抗係数— (佐藤忠正, 行山巖, 下河津一, 化学工学, 30, 34~38 (1966))
球径 0.77~10.3 mm, 円筒径 56, 75, 100, 140 mm の装置で、ニュートン流体として水、非ニュートン流体として三種のゴム-トルエン溶液 (polybutadiene-toluene および polyisoprene-toluene) を用いて、球の抵抗係数を測定した結果非ニュートン流体中の球に及ぼす管壁の影響はニュートン流体中のそれより小さく、また非ニュートン流体中の見かけ剪断速度は $\dot{\gamma}_0 = 0.6(v/d)$ であらわされることが分った。

溢流管のない多孔板塔の流動実験 (平塚幸哉・増田貞夫・橋本尚人, 化学工学, 30, 38~43 (1966))
溢流管のない多孔板塔について、空気-水系の流動実験を行なった。実験範囲は空塔速度 $U_t = 0.5 \sim 2.2$ m/sec, 液流量 $L = 2,400 \sim 19,000$ kg/m²·hr である。6 種類の棚、すなわち孔径 3 mm, 4 mm で開口比はそれぞれ 15, 20, 30% のものについて実験した。圧力損失を棚上の停留量との関係で求めた。飛沫同分量や単位容積当りの液ホールドアップの値を測定した。

水蒸気-空気混合気流中における単一水滴の蒸発 (桐葉良三・岡崎守男・久保田克之・大橋公司・片岡邦夫・水田浩二, 化学工学, 30, 43~49 (1966))
過熱水蒸気および水蒸気-空気混合気流中における単一水滴の蒸発実験を行なった。その蒸発速度より境界伝熱係数および境界物質移動係数を求め、それぞれに対して次の実験式を得た。

$$Nu = 2.0 + 0.65 Re_p^{1/2} Pr^{1/3}, \quad 9 < Re_p < 120$$

$$Sh(p_{Bm}/p_x)^{-0.20} = 2.0 + 0.65 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}, \quad 9 < Re_p < 120,$$

$$0.38 < p_{Bm}/p_x < 0.98$$

多孔性固体・流体間反応に対する拡散の影響——総括速度式ならびに固体有効係数について—— (笠岡成光・阪田祐作, 化学工学, 30, 50~56 (1966))
流体の粒子外部物質移動、粒子内拡散および粒子内化学反応の 3 抵抗が共存する場合の、多孔性固体粒子 (球, 円柱, 平板) と流体との反応に対し、粒子内の拡散と化学反応が並列に起こると考える並列抵抗モデルに従って、等温総括反応速度式を導出し、さらに、これらに基づいて固体有効係数および総括固体有効係数を定義・導出し、上記各抵抗の一近似評価法を得、酸化タングステンの水素による還元速度データに適用を試み、満足すべき結果を得た。

無次元数による粒子運動方程式の解法——1 次元、外力に逆行する場合—— (森芳郎・菅沼彰, 化学工学, 30, 56~62 (1966))
無次元関数を用いて粒子運動方程式の数値解を得る方法を導いた。無次元外力 G に逆行する 1 次元運動の場合、無次元速度 (レイノルズ数) Re 、無次元時間 T 、無次元飛距離 S の関係は無次元関数 $T1(Re, G)$ 、 $S1(Re, G)$ で表わされ、近似関数 (31, 32), (37, 38) と Fig. 1~4 の補正係数から容易に計算できる。粒子速度が Re_A から Re_B まで変化するのに要する無次元時間 θ 、無次元飛距離 L は $T1$ または $S1$ の差として簡単に求められる。

多孔板塔の集塵効果に関する研究 (高松武一郎・平岡正勝・松野儀三・梅本 紘二郎, 化学工学, 30, 63~68 (1966))
多孔板塔の集塵効率を測定し、湿式集塵装置としての多孔板塔の性能を解析した。Fig. 1 (a), (b) に示す実験装置を用いて一段および多段スクラッパの集塵効率におよぼす因子と効率の関係を研究した。この実験の因子として堰高さ、ガス量、液量、液ガス比それに多孔板段数が選ばれた。その結果は Figs (4), (5), (6), (7), (8) に示すとおりで、多孔板塔をスクラッパとして使用する場合、液ガス比は 0.3 l/m³ gas 以上を必要としよう。実験結果を Fuks の理論を基にしたモデルにより解析した。

回転噴出孔からの液流による気液接触面積の考察 (高橋照男, 化学工学, 30, 68~69 (1966))
回転噴出孔からの液流とガスとの接触による物質移動現象の解明のため、二重円筒が形成する環状部に占める小孔からの連続液柱の単位容積当りの気液接触面積が理論的にならびに実験的に考察されている。その結果、噴出流体の粘性が大きい場合には、液表面に乱れがないとしてもめった理論値と実験値とはよく一致することが示されている。

石膏の熱分解反応機構に関する一考察 (杉本益規・竹内孜・田中達夫, 化学工学, 30, 70~71 (1966))
石膏の単一粒子の脱水反応・カニズムを研究するために、各種反応温度のもとで各種粒径の石膏の熱分解反応実験を行った。その結果、 $t = 160 \sim 200^\circ\text{C}$ では $2\text{H}_2\text{O}$ の脱水反応は反応生成物 CaSO_4 を通過する熱または物質の拡散速度によって律速され、 $t = 80 \sim 140^\circ\text{C}$ では $3/2 \text{H}_2\text{O}$ の脱水は化学反応速度に律速される。残りの $1/2 \text{H}_2\text{O}$ は拡散速度に律速されるようである。

熱媒体熱交換系の最適化 (此木恵三, 化学工学, 30, 71~72 (1966))
通常直接熱交換方式の方が熱媒体熱交換方式に較べて経済的であることを示し、高温流体側または低温流体側の境界伝熱係数が非常に小さく、直接熱交換方式の場合の伝熱面積単価が熱媒体方式の高温流体側または低温流体側の伝熱面積単価に較べて著しく高い場合は結論が逆になる。また最適熱媒体温度についても考察した。