結 言

$\log X_C/Y_C - \log X_C/(1-X_C)$ をもって $\log - \log$ 紙上にプロットすることにより、多くの三成分液液平衡値は一本の直線あるいは折れ曲りのある直線をもって表示することができる。従って Othmer らによって従来提案されてきた方法と併用することにより、2組の、もしくは数組の液液平衡値を測定することにより、他の液液平衡値を容易に推定することができる。

%について計算し Table 2 が得られる。この計算で求められた平衡値と実測値を三角図上に示せば Fig. 5 となる。

2) Thiophen-Ammonia-*n*-Heptane 系

Fig. 1 および Fig. 4 を用い $X_C=3.5, 4.0, 5.0, 7.0, 9.0, 13.0, 17.0\%$ について計算し Table 3 が得られる。これを実測値と対比して図示すれば Fig. 6 となる。

Nomenclature

X_A = Wt fraction (or percentage) of solute in solvent phase
 X_B = Wt fraction (or percentage) of solvent in solvent phase
 X_C = Wt fraction (or percentage) of non-solvent in solvent phase

Y_A = Wt fraction (or percentage) of solute in non-solvent phase
 Y_B = Wt fraction (or percentage) of solvent in non-solvent phase
 Y_C = Wt fraction (or percentage) of non-solvent in non-solvent phase

Literature cited

- 1) Bachman, I.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **12**, 38 (1940)
- 2) Beach, D. G. and Glasstone, S.: *J. Chem. Soc.*, 57 (1933)
- 3) Campbell, J. A.: *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 1158 (1944)
- 4) Chang, Y. and Moulton, R. W.: *ibid.*, **45**, 2350 (1953)
- 5) Hand, D. B.: *J. Phys. Chem.*, **34**, 1961 (1930)
- 6) Heric, E. L. and Rutledge, R. M.: *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 272 (1960)
- 7) Hirata, M. and Fujita, S.: *Kagaku Kōgaku*, **21**, 201 (1957)
- 8) Ishida, K.: *Bull. Chem. Soc., Japan*, **33**, 693 (1960)
- 9) Izmailov, N. A. and Franke, A. K.: *J. Phys. Chem. (U. S. S. R.)*, **29**, 120 (1955)
- 10) Jones, J. H. and McCant, J. F.: *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1956 (1954)
- 11) Major, C. J. and Swenson, O. J.: *ibid.*, **38**, 834 (1946)
- 12) Mueller, A. J., Pugsley, L. I. and Ferguson, J. B.: *J. Phys. Chem.*, **35**, 1341 (1931)
- 13) Nakamura, A.: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **71**, 319 (1968)
- 14) Nakamura, A.: *ibid.*, **71**, 1577 (1968)
- 15) Othmer, D. F. and Tobias, P. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 693 (1942)
- 16) Othmer, D. F., Chudgar, M. M. and Levy, S. L.: *ibid.*, **44**, 1872 (1952)
- 17) Robert, J. B. and Cecil, C. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 282 (1944)
- 18) Simonsen, D. R. and Washburn, E. R.: *ibid.*, **68**, 235 (1946)
- 19) Treyball, R. E.: *Liquid Extraction*, Mc-Graw-Hill Book Co., 35 (1963)

アルコール類と水よりなる三成分系気液平衡について*

越 智 健 二**・小 島 和 夫**

日本大学理工学部 工業化学科

は じ め に

アルコール類と水よりなる三成分系は理想系よりの偏倚が大きい非理想溶液であるが、構成二成分系に関する限りアルコール類よりなる二成分系（以下アルコール～

アルコール系と記す）は理想系とみなし得る溶液である。本研究はアルコール類と水よりなる三成分系、メタノール～*n*-プロパノール～水系、メタノール～イソプロパノール～水系、およびエタノール～*n*-プロパノール～水系の 760mmHg における気液平衡を測定し、構成二成分系であるアルコール～アルコール系が理想系であることに着目して、著者ら¹³⁾が先に提案した三成分系の Q 関数式の適用を検討し、構成二成分系の一つが理想系である三成分系非理想溶液の気液平衡の計算法を論じたものである。

* <On the Vapor-Liquid Equilibria for Ternary System consisting of Alcohols and Water>

Received on September 11, 1968

昭和 43 年 4 月化学工学協会第 33 年会（京都）にて発表

** Kenji Ochi & Kazuo Kojima (Dept. of Ind. Chem., Nihon Univ., Tokyo, Japan)

Table 1 Properties of materials used

Component	Methanol		Ethanol		<i>n</i> -Propanol		<i>iso</i> -Propanol	
	exp.	lit.	exp.	lit.	exp.	lit.	exp.	lit.
Density d_4^{25} [g/cm ³]	0.7867	0.7867 ¹⁷⁾	0.7856	0.7862 ²³⁾	0.8001	0.8000 ⁷⁾	0.7810	0.7810 ¹¹⁾
Ref. Ind. n_D^{25}	1.3265	1.32652 ²³⁾	1.3595	1.35941 ¹¹⁾	1.3833	1.3833 ¹¹⁾	1.3746	1.3750 ¹¹⁾
B. P./760 mmHg [°C]	64.6	64.6 ¹¹⁾	78.46	78.4 ¹¹⁾	97.2	97.2 ¹¹⁾	82.39	82.40 ⁴⁾

Table 2 Vapor-liquid equilibrium data for binary systems at 760 mmHg

Methanol (1)~ <i>n</i> -Propanol (2)			Methanol (1)~ <i>iso</i> -Propanol (2)			Ethanol (1)~ <i>n</i> -Propanol (2)		
Temp.	Mole fraction		Temp.	Mole fraction		Temp.	Mole fraction	
[°C]	x_1	y_1	[°C]	x_1	y_1	[°C]	x_1	y_1
97.2	0.000	0.000	82.4	0.000	0.000	97.16	0.000	0.000
88.3	0.155	0.437	79.9	0.135	0.205	93.85	0.126	0.240
83.5	0.265	0.595	79.7	0.140	0.210	92.66	0.188	0.318
81.6	0.310	0.660	79.4	0.165	0.255	91.60	0.210	0.339
78.8	0.386	0.725	78.3	0.215	0.315	88.32	0.358	0.550
72.6	0.610	0.872	78.0	0.220	0.327	86.25	0.461	0.650
67.2	0.860	0.965	77.6	0.255	0.380	84.98	0.546	0.711
66.5	0.895	0.975	73.7	0.467	0.637	84.13	0.600	0.760
64.6	1.000	1.000	73.1	0.490	0.665	83.06	0.663	0.799
			71.2	0.597	0.755	80.59	0.844	0.914
			70.2	0.665	0.808	78.38	1.000	1.000
			69.5	0.700	0.835			
			66.4	0.910	0.958			
			64.6	1.000	1.000			

1. 実験装置および方法

実験装置 実験装置は Othmer 改良型平衡蒸留器¹²⁾を使用した。温度の測定はあらかじめ検定した $\pm 1/10^\circ\text{C}$ 目盛の水銀温度計を使用した。

実験方法 仕込量は約 450 ml である。平衡状態は液相部の温度が一定となることによって確認したが、平衡到達後さらに 30 分運転を続けて液相と気相の試料をそれぞれ 10 ml 採取した。試料採取後直ちに密度と屈折率とを測定 (25°C または 30°C) して組成を決定した。組成の決定にはあらかじめ作成した密度対組成、屈折率対組成線図¹⁴⁾を用いた。

試料 試料であるメタノール、エタノール、*n*-プロパノールおよびイソプロパノールは市販特級品を蒸留精製したものを使用した。水は蒸留水を用いた。実験に用いた試料の密度、屈折率ならびに正常沸点を Table 1 に示す。

2. 実験結果

二成分系 アルコール~アルコール系の 760 mmHg における気液平衡実測値を Table 2 に示す。実測値のうちメタノール~イソプロパノール系は Ballard らの値¹¹⁾、エタノール~*n*-プロパノール系は Gay の値⁹⁾と良好な一致を見た。メタノール~*n*-プロパノール系については Hill ら⁹⁾の測定値があるが、沸点データが S 字型を示しており、本測定値に比べると信頼性が乏しいように思う。

Fig. 1 Binary Q function for alcohol~alcohol system

三成分系 三種の三成分系、メタノール~*n*-プロパノール~水系、メタノール~イソプロパノール~水系、エタノール~*n*-プロパノール~水系の 760 mmHg における気液平衡実測値を Tables 3, 4, 5 の 1 から 5 欄に示す。

3. 実験結果の整理および熱力学的考察

気液平衡より i 成分の液相活量係数、 $\gamma_i = \pi y_i / p_i x_i$ を

Table 3 Vapor-Liquid equilibrium data for Methanol (1)~*n*-Propanol (2)~Water (3) at 760mmHg

Temp.	Liquid mole fraction		Vapor mole fraction		Q
[°C]	x_1	x_2	y_1	y_2	
86.2	0.050	0.233	0.130	0.338	0.1522
86.4	0.050	0.408	0.126	0.362	0.1624
86.3	0.054	0.330	0.117	0.363	0.1657
89.7	0.055	0.006	0.288	0.088	0.0139
85.9	0.070	0.345	0.156	0.345	0.1605
86.1	0.070	0.403	0.134	0.358	0.1616
92.2	0.075	0.896	0.183	0.724	0.0065
86.1	0.079	0.118	0.154	0.305	0.1101
86.1	0.094	0.621	0.198	0.419	0.1104
85.1	0.100	0.145	0.226	0.266	0.1240
84.4	0.100	0.187	0.247	0.287	0.1331
85.2	0.102	0.173	0.207	0.282	0.1344
85.1	0.109	0.112	0.255	0.256	0.0992
86.4	0.110	0.682	0.234	0.458	0.0867
85.4	0.115	0.561	0.225	0.394	0.1221
83.7	0.126	0.226	0.277	0.278	0.1442
83.8	0.126	0.488	0.256	0.352	0.1480
87.3	0.128	0.779	0.298	0.567	0.0585
84.5	0.135	0.548	0.239	0.387	0.1300
84.4	0.136	0.577	0.265	0.383	0.1189
85.4	0.139	0.671	0.269	0.445	0.0883
83.3	0.140	0.153	0.308	0.246	0.1259
84.1	0.147	0.550	0.261	0.373	0.1253
83.3	0.154	0.447	0.296	0.320	0.1421
83.2	0.171	0.506	0.317	0.331	0.1246
84.5	0.176	0.673	0.376	0.409	0.0646
82.0	0.183	0.413	0.359	0.292	0.1427
82.6	0.185	0.377	0.320	0.318	0.1516
81.0	0.208	0.049	0.482	0.118	0.0864
81.7	0.208	0.139	0.401	0.201	0.1179
83.1	0.230	0.650	0.462	0.375	0.0536
81.8	0.239	0.586	0.450	0.349	0.0871
82.8	0.253	0.672	0.501	0.398	0.0464
80.3	0.274	0.473	0.446	0.286	0.1133
81.4	0.289	0.618	0.542	0.353	0.0535
79.1	0.297	0.368	0.507	0.220	0.1201
80.8	0.298	0.572	0.534	0.320	0.0645
78.7	0.304	0.314	0.503	0.206	0.1315
77.6	0.345	0.253	0.548	0.165	0.1282
78.0	0.363	0.381	0.559	0.217	0.1036
76.5	0.375	0.188	0.606	0.137	0.1196
77.0	0.378	0.285	0.585	0.168	0.1157
76.1	0.408	0.228	0.621	0.139	0.1141
76.0	0.418	0.166	0.671	0.087	0.0936
75.0	0.452	0.122	0.714	0.061	0.0855
74.9	0.475	0.165	0.684	0.097	0.0971
75.4	0.459	0.297	0.676	0.142	0.0859
74.4	0.524	0.197	0.729	0.097	0.0739
72.5	0.583	0.045	0.784	0.029	0.0733
70.8	0.652	0.301	0.841	0.106	0.0387
71.8	0.661	0.058	0.820	0.032	0.0519
71.0	0.687	0.070	0.850	0.036	0.0445
69.6	0.752	0.137	0.896	0.050	0.0272
68.6	0.806	0.106	0.922	0.038	0.0196

Table 4 Vapor-Liquid equilibrium data for Methanol (1)~*iso*-Propanol (2)~Water (3) at 760mmHg

Temp.	Liquid mole fraction		Vapor mole fraction		Q
[°C]	x_1	x_2	y_1	y_2	
80.8	0.050	0.900	0.070	0.850	0.0207
80.1	0.057	0.379	0.134	0.502	0.1455
80.7	0.070	0.850	0.095	0.820	0.0284
79.3	0.076	0.594	0.121	0.584	0.1207
80.0	0.078	0.834	0.137	0.749	0.0326
79.7	0.082	0.483	0.121	0.535	0.1386
79.9	0.084	0.428	0.140	0.507	0.1405
81.0	0.085	0.170	0.180	0.400	0.1198
79.8	0.087	0.515	0.156	0.521	0.1222
79.7	0.091	0.490	0.150	0.528	0.1281
79.2	0.092	0.730	0.150	0.650	0.0705
79.3	0.095	0.594	0.126	0.588	0.1126
79.1	0.095	0.725	0.175	0.650	0.0688
80.6	0.100	0.190	0.205	0.385	0.1270
79.6	0.100	0.799	0.157	0.719	0.0390
79.0	0.120	0.700	0.165	0.640	0.0703
79.2	0.140	0.160	0.298	0.325	0.1238
78.1	0.150	0.544	0.237	0.499	0.1082
78.5	0.171	0.318	0.272	0.391	0.1356
79.5	0.174	0.085	0.377	0.240	0.0981
78.2	0.176	0.408	0.264	0.429	0.1262
77.8	0.182	0.524	0.276	0.475	0.1003
78.6	0.186	0.195	0.324	0.314	0.1313
79.1	0.190	0.108	0.384	0.244	0.1074
77.7	0.197	0.606	0.306	0.504	0.0661
77.2	0.240	0.420	0.360	0.390	0.1012
77.0	0.245	0.435	0.395	0.375	0.0909
76.9	0.270	0.640	0.370	0.525	0.0294
76.7	0.290	0.415	0.410	0.365	0.0845
76.1	0.315	0.585	0.415	0.470	0.0333
75.9	0.323	0.595	0.472	0.442	0.0191
75.2	0.356	0.434	0.478	0.351	0.0674
75.1	0.358	0.289	0.498	0.275	0.1007
75.3	0.365	0.548	0.511	0.405	0.0205
74.6	0.385	0.285	0.537	0.256	0.0928
74.7	0.385	0.415	0.516	0.326	0.0627
74.6	0.388	0.522	0.537	0.362	0.0229
74.5	0.395	0.205	0.560	0.205	0.1038
74.0	0.408	0.482	0.562	0.337	0.0346
74.2	0.410	0.228	0.582	0.208	0.0937
74.2	0.416	0.361	0.556	0.288	0.0662
73.8	0.445	0.351	0.592	0.266	0.0573
73.5	0.464	0.222	0.639	0.175	0.0781
73.3	0.482	0.319	0.641	0.232	0.0493
73.2	0.500	0.351	0.645	0.251	0.0352
72.8	0.501	0.247	0.660	0.192	0.0656
72.5	0.540	0.215	0.705	0.160	0.0537
72.1	0.562	0.309	0.701	0.208	0.0300
72.0	0.570	0.215	0.727	0.156	0.0464
71.6	0.615	0.175	0.750	0.140	0.0416
71.3	0.630	0.180	0.780	0.110	0.0342
71.2	0.640	0.165	0.770	0.130	0.0372
69.1	0.762	0.115	0.852	0.080	0.0238
68.6	0.791	0.096	0.889	0.064	0.0133
68.1	0.811	0.093	0.888	0.060	0.0191
67.1	0.887	0.065	0.936	0.038	0.0023

求めると、溶液の Q 関数は次式で与えられる。

$$Q = \sum x_i \log \gamma_i \quad (1)$$

構成二成分系の Q 関数 Table 2 に示した三種のアルコール~アルコール系、メタノール~*n*-プロパノール系、メタノール~イソプロパノール系、エタノール~*n*-プロパノール系、および先に実測¹³⁾したエタノール~イソプロパノール系を含め四種のアルコール~アルコール

系について Eq.(1) で求めた Q 関数の値を Fig. 1 に示す。Fig. 1 よりアルコール~アルコール系の Q 関数は大略ゼロであり、理想系とみなしうることがわかる。なお以下で行なう計算において、構成二成分系のうちアルコール~水系であるエタノール~水系、イソプロパノール

Table 5 Vapor-Liquid equilibrium data for Ethanol (1)~*n*-Propanol (2)~Water (3) at 760mmHg

Temp. [°C]	Liquid mole fraction		Vapor mole fraction		Q
	x_1	x_2	y_1	y_2	
86.59	0.071	0.294	0.133	0.328	0.1690
87.34	0.076	0.576	0.126	0.406	0.1298
86.69	0.084	0.411	0.129	0.360	0.1648
86.47	0.088	0.308	0.152	0.319	0.1672
86.44	0.092	0.084	0.251	0.213	0.1038
87.43	0.094	0.600	0.162	0.413	0.1156
86.44	0.095	0.195	0.200	0.268	0.1472
86.86	0.097	0.505	0.146	0.380	0.1443
89.09	0.100	0.718	0.153	0.504	0.0701
86.61	0.102	0.390	0.155	0.341	0.1600
85.97	0.170	0.455	0.244	0.325	0.1333
85.27	0.179	0.319	0.243	0.286	0.1589
86.17	0.184	0.516	0.265	0.346	0.1133
85.46	0.199	0.403	0.265	0.301	0.1394
87.44	0.200	0.621	0.291	0.393	0.0618
84.85	0.205	0.304	0.282	0.262	0.1557
84.65	0.209	0.194	0.328	0.201	0.1510
83.68	0.228	0.084	0.414	0.128	0.1350
84.28	0.253	0.348	0.343	0.253	0.1413
83.84	0.257	0.215	0.365	0.195	0.1502
85.40	0.260	0.487	0.350	0.309	0.0973
83.10	0.275	0.112	0.456	0.112	0.1416
85.68	0.278	0.518	0.373	0.323	0.0794
87.51	0.279	0.609	0.396	0.405	0.0422
83.92	0.290	0.309	0.367	0.236	0.1400
84.48	0.295	0.406	0.381	0.274	0.1154
83.33	0.298	0.208	0.403	0.180	0.1486
86.87	0.321	0.573	0.437	0.375	0.0410
82.66	0.330	0.108	0.495	0.097	0.1374
83.72	0.338	0.372	0.444	0.229	0.1092
82.96	0.350	0.228	0.461	0.164	0.1337
82.46	0.381	0.214	0.495	0.150	0.1313
82.06	0.384	0.110	0.528	0.088	0.1352
83.19	0.385	0.309	0.466	0.208	0.1142
84.09	0.390	0.407	0.497	0.237	0.0756
84.07	0.420	0.416	0.521	0.245	0.0646
81.53	0.441	0.122	0.569	0.082	0.1268
82.20	0.448	0.253	0.548	0.148	0.1059
82.96	0.465	0.339	0.563	0.196	0.0769
81.13	0.487	0.109	0.593	0.080	0.1225
81.81	0.497	0.204	0.580	0.126	0.1027
80.82	0.540	0.118	0.629	0.073	0.1094
82.09	0.565	0.258	0.649	0.138	0.0614
80.41	0.566	0.111	0.653	0.067	0.1074
82.78	0.594	0.308	0.690	0.177	0.0370
81.47	0.595	0.215	0.672	0.114	0.0667
82.11	0.662	0.260	0.760	0.137	0.0198
80.02	0.680	0.129	0.734	0.066	0.0708
80.07	0.694	0.111	0.749	0.058	0.0674
81.34	0.707	0.205	0.787	0.102	0.0268
80.48	0.780	0.130	0.823	0.075	0.0301

ル~水系は前報¹³⁾の実測値を，メタノール~水系および
n-プロパノール~水系は Chu らのデータ集⁵⁾の値を使
用する。

三成分系の Q 関数 Table 3, 4, 5 に示した三種の
三成分系について Eq.(1) より求めた Q 関数の値をそ
れぞれ Table 3, 4, 5 の第 6 欄に示す。非理想溶液であ
るアルコール類と水よりなる三成分系の Q 関数はかなり
大きい値であり，最高 0.16 程度の値をもつ。

熱力学的考察 三成分系の Q 関数は三成分 (1, 2,

Fig. 2 Schematic diagram for illustrating the relation between Q and X_{12} at constant x_3

Fig. 3 ΔQ_{12} vs. x_3

3) のうち一つの成分組成 (たとえば x_3) を一定とする
条件下では次式¹³⁾で表わされる (Fig. 2 参照)。

$$Q = X_{12}(Q_{13})_{x_3} + (1 - X_{12})(Q_{23})_{x_3} + \Delta Q_{12} \quad (x_3 \text{ 一定}) \quad (2)$$

ただし $(Q_{13})_{x_3}$ = 1~3 二成分系の，組成 x_3 における
Q 関数

$(Q_{23})_{x_3}$ = 2~3 二成分系の，組成 x_3 における
Q 関数

$\Delta Q_{12} = (Q_{13})_{x_3}$ と $(Q_{23})_{x_3}$ とのモル分率 (X_{12}) へ
加算値からの Q の偏倚

$$X_{12} = x_1 / (x_1 + x_2)$$

Eq.(2) において ΔQ_{12} は X_{12} と x_3 の関数である。い
ま構成二成分系に着目して 1~2 二成分系が理想系とな
るように成分 3 を選ぶと， $x_3 = 0$ の極限条件下では ΔQ_{12}
= $Q_{12} = 0$ となる。したがって三成分系領域において
 ΔQ_{12} が x_3 に対してどのように変化するかを検討した。

Table 6 Comparison of calculated values with experimental ones for vapor compositions

System	Component	$ y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}} _{\text{av.}}$	$ y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}} _{\text{max}}$
methanol (1)~ <i>n</i> -Propanol (2)~Water (3)	1	0.012	0.054
	2	0.012	0.051
Methanol (1)~ <i>iso</i> -Propanol (2)~Water (3)	1	0.012	0.041
	2	0.009	0.043
Ethanol (1)~ <i>n</i> -Propanol (2)~Water (3)	1	0.011	0.034
	2	0.010	0.038
Ethanol (1)~ <i>iso</i> -Propanol (2)~Water (3)	1	0.008	0.027
	2	0.008	0.038

Table 3, 4, 5 に示した三つの三成分系と先に¹³⁾ 実測したエタノール~イソプロパノール~水系について, Eq.(2) より ΔQ_{12} を求め, x_3 に対してプロットした。Fig. 3 に示したようにアルコール~アルコール系を1~2系に選ぶと, 各三成分系について ΔQ_{12} は x_3 にかかわらずなく大略ゼロとなる。ここに ΔQ_{12} が x_3 にかかわらずゼロとなることの理論的証明はできないが, つぎの説明を補足しておきたい。すなわち前報¹³⁾ で述べたように ΔQ_{12} はつぎのように表わされる。

$$\Delta Q_{12} = X_{12} \left[(1-x_3) \log \frac{\gamma_1}{(\gamma_1)_{13}} + x_3 \log \frac{\gamma_3}{(\gamma_3)_{13}} \right] + (1-X_{12}) \left[(1-x_3) \log \frac{\gamma_2}{(\gamma_2)_{23}} + x_3 \log \frac{\gamma_3}{(\gamma_3)_{23}} \right] \quad (x_3 \text{ 一定}) \quad (3)$$

ただし $(\gamma_i)_{ij}$ は $i \sim j$ 二成分系における成分 i の活量係数一方経験的に Scheibel¹⁵⁾ はエタノール(1)~メタノール(2)~水(3)系およびエタノール(1)~セロソルブ(2)~水(3)系を例として, 1~2二成分系を理想系に選んだ場合つぎの関係が成立することを指摘している。

$$\gamma_1 \simeq (\gamma_1)_{13}, \quad \gamma_2 \simeq (\gamma_2)_{23}, \quad \gamma_3 = (\gamma_3)_{13} \text{ と } (\gamma_3)_{23} \text{ との間} \quad (x_3 \text{ 一定}) \quad (4)$$

また Schubert¹⁶⁾ は1~2二成分系が理想系とみなしうる三成分系について次式が適用できることを指摘している。

$$\log \gamma_3 = X_{12} \log (\gamma_3)_{13} + (1-X_{12}) \log (\gamma_3)_{23} \quad (x_3 \text{ 一定}) \quad (5)$$

Eqs.(4) および (5) が成立する条件下では, Eq.(3) より ΔQ_{12} は x_3 にかかわらずゼロとなる。

x_3 にかかわらず ΔQ_{12} がゼロである場合には Eq.(2) は次式となり

$$Q = X_{12}(Q_{13})_{x_3} + (1-X_{12})(Q_{23})_{x_3} \quad (x_3 \text{ 一定}) \quad (6)$$

三成分系の Q 関数は二成分系1~3系および2~3系のデータだけで求まり, 気液平衡が計算できる。

4. 気液平衡の計算

Eq.(3) と次式とを用いると

$$\log \frac{\gamma_i}{\gamma_j} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x_i} \right)_{x_{jns}} \quad (7)$$

三成分系中の二つの成分の液相活量係数比は次式で与え

られる。

$$\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{(Q_{13})_{x_3} - (Q_{23})_{x_3}}{1-x_3} \quad (8)$$

$$\log \frac{\gamma_2}{\gamma_3} = X_{12} \log \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_3} \right)_{13} + (1-X_{12}) \log \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_3} \right)_{23} - \frac{X_{12}}{1-x_3} [(Q_{13})_{x_3} - (Q_{23})_{x_3}] \quad (9)$$

ただし $(\gamma_1/\gamma_3)_{13}$ は1~3二成分系の組成 x_3 における活量係数比

$(\gamma_2/\gamma_3)_{23}$ は2~3二成分系の組成 x_3 における活量係数比

Eqs.(8) および (9) を用いると三成分系気液平衡は二成分系のデータだけからつぎの順序で計算できる。

i) 二成分系1~3系中の成分1および成分3の液相活量係数 $(\gamma_1)_{13}$, $(\gamma_3)_{13}$ を液組成 x_3 に対して, また2~3系中の成分2および成分3の液相活量係数 $(\gamma_2)_{23}$, $(\gamma_3)_{23}$ を液組成 x_3 に対してプロットする。

ii) 1~3および2~3二成分系の Q 関数 Q_{13} , Q_{23} を液組成 x_3 に対してプロットする。

iii) 液組成 (x_1, x_2, x_3) を既知として $X_{12} = x_1/(x_1 + x_2)$ を求める。また ii) より x_3 における Q_{13} , Q_{23} ならびに i) より x_3 における $(\gamma_1)_{13}$, $(\gamma_3)_{13}$ および $(\gamma_2)_{23}$, $(\gamma_3)_{23}$ の値を知り, $(\gamma_1/\gamma_3)_{13}$, $(\gamma_2/\gamma_3)_{23}$ を求める。

iv) Eqs.(8) および (9) より (γ_1/γ_2) , (γ_2/γ_3) を計算する。三成分系中の二つの液相活量係数比が求まれば通常の方法^{6,10)} で気相組成が計算できる。

四種の三成分系について Eqs.(8) および (9) で計算した気相組成の計算値と実測値との比較を Table 6 に示す。平均誤差は約1モル%であり, 計算値と実測値との一致は良好である。

む す び

アルコール類と水よりなる三成分系, メタノール~*n*-プロパノール~水系, メタノール~イソプロパノール~水系, エタノール~*n*-プロパノール~水系の760mmHgにおける気液平衡を測定した。実測値にもとづいて三成分系の Q 関数を表わす Eq.(2) を検討し, 三成分系の Q 関数が, アルコール~アルコール系を除いた二つのアルコール~水二成分系の Q 関数だけを含む Eq.(6) で表わ

され、アルコール類と水よりなる三成分系の気液平衡は二成分系データだけで求められることを確かめた。四種の三成分系について三成分系中の二つの成分の活量係数

比を Eqs.(8) および (9) で求め、二成分系データだけから気液平衡を計算したところ、計算値と実測値とは気相組成について大略 1 モル%の誤差で一致した。

Nomenclature

p = vapor pressure	[mmHg]	π = total pressure	[mmHg]
Q = Q function, $= \sum x_i \log \gamma_i$	[-]	Subscript	
Q_{ij} = $i \sim j$ binary Q function	[-]	1, 2, 3, i, j, k = kind of component	
$ΔQ_{12}$ = property defined by Eq.(2)	[-]	av. = average	
X_{12} = $= x_1/(x_1+x_2)$	[-]	cal. = calculated	
x = liquid mole fraction	[-]	exp. = experimental	
y = vapor mole fraction	[-]	max. = maximum	
γ = activity coefficient in liquid phase	[-]		

Literature cited

- 1) Ballard, L. H. and Van Winkle, M.: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2450 (1952)
- 2) Battins, R., et al.: *J. Chem. Phys.*, **32**, 1389 (1960)
- 3) Brunjes, A. S. and Bogart, M. J. P.: *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 255 (1943)
- 4) "Bussei Teisu", Vol. 1, 315, Maruzen (1963)
- 5) Chu, J. C., et al.: "Distillation Equilibrium Data", Reinhold (1950)
- 6) Coul, J. and Stuart, E. B.: "Equilibrium Thermodynamics", John Wiley & Sons (1964)
- 7) Fowler, A. R. and Hunt, H.: *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 90 (1941)
- 8) Gay, L.: *Chimie and Industrie*, **18**, 187 (1927)
- 9) Hill, W. D. and Van Winkle, M.: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 205 (1952)
- 10) Hougen, O. A., Watson, K. M. and Ragatz, R. A.: "Chemical Process Principles, Part II, Thermodynamics", John Wiley & Sons (1959)
- 11) "International Critical Tables", Vol. 3, McGraw-Hill (1928)
- 12) Kojima, K. and Hirata, M.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng. Japan)*, **24**, 214 (1960)
- 13) Kojima, K., Ochi, K. and Nakazawa, Y.: *ibid.*, **32**, 441 (1968)
- 14) Kojima, K. and Ochi, K.: Preprints for the 28-30th annual meeting, Soc. of Chem. Eng. (Japan), Apr. (1963-1965)
- 15) Scheibel, E. G. and Friedland, D.: *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1329 (1947)
- 16) Schubert, H.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **231**, 259 (1966)
- 17) Uchida, S. and Matsumoto, K.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **22**, 570 (1958)

ス プ レ ー の 粒 径 分 布*

松 本 史 朗**・高 島 洋 一**

東京工業大学 原子炉工学研究所

緒 言

分散系における移動現象を解析するには、分散粒子の粒径分布を正確に知る必要がある。分布関数を取扱った代表的なものには、液体の微粒化によって生ずる液滴の粒径分布があり、今までに、抜山、棚沢の実験式^{1,4,14,16)} ロジン・ラムラーの式^{7,15)}、対数正規分布^{5,12,18)}、平方

根正規分布^{11,13,21)}が示されている。しかしながら、いずれも分布特性の物理的意味が不明であったり、または明らかにされていない¹⁹⁾。

筆者らは、先に Hollow cone type のスプレーノズルを用いた液体の微粒化実験によって、スプレーの粒径分布が対数正規分布で近似し得ることがわかったので¹⁸⁾、本報文では、対数正規分布となる確率過程を、ランダム・ウォークから示し、さらに限界粒子径(最大粒子径)を考慮した反射壁のあるランダム・ウォークから、補正対数正規分布を導き出した。その結果と実測値とはかなりよく合うのでここに報告する。

* <Droplet Size Distribution in Spray>
Received on August 17, 1968

** Shiro Matsumoto, Yoichi Takashima (Research Laboratory of Nuclear Reactor, Tokyo Inst. Tech., Tokyo, Japan)

本 号 の 研 究 論 文 要 旨

液液平衡における相関関係と三成分液液平衡値の予知法 (中村昭一, 化学工学, 33, 349~352 (1969)) 三成分液液平衡値を直線で表示するための相関方法が Bachman らによって提案されてきた。それらの方法においては、ある相の中の一成分の組成を与えることによって他相の中の一成分の組成を予知することは可能であるが、その他の成分との関係が関連づけられていないのでこれらの相関方法のみによって全成分を予知することはできなく、測定によって他の成分との関係を求めるか、あるいは溶解度曲線との併用が必要であった。著者は

$$\log \frac{X_c}{Y_c} \text{ vs. } \log \frac{X_c}{1-X_c}$$

をもってプロットするとき、多くの液液平衡値が直線で表わされることを見出した。したがって著者の相関関係と Bachman らの相関関係を併用することにより、特に溶解度曲線との併用や、各相関法間における成分の関係を測定によって求めることなく、2組ないし数組の液液平衡値より全ての液液平衡値を容易に予知することができる。

アルコール類と水よりなる三成分系気液平衡について (越智健二・小島和夫, 化学工学, 33, 352~357 (1969)) アルコール類と水よりなる三成分系、メタノール~*n*-プロパノール~水系、メタノール~*n*-イソプロパノール~水系、エタノール~*n*-プロパノール~水系の 760 mmHg における気液平衡を測定した。実測値にもとづいて三成分系の *Q* 関数を検討し、三成分系の *Q* 関数が、理想系であるアルコール~アルコール二成分系を除いた二つのアルコール~水二成分系の *Q* 関数だけで表わされ、二成分系データだけから三成分系気液平衡が求められることを確かめた。

スプレーの粒径分布 (松本史朗・高島洋一, 化学工学, 33, 357~361 (1969)) スプレーノズル先端で形成される薄膜の微粒化過程をランダム・ウォークモデルから考察し、生成される液滴の粒径分布が対数正規分布となることを示した。さらに最大粒径を考え、反射壁のあるランダム・ウォークを用いて対数正規分布を補正すれば、実測値とよい一致を示すことが判った。平均粒径は、最大粒径と対数標準偏差とから容易に計算できる。

火災の安定限界—吹き消え— (城塚正・酒井清孝・又木登司, 化学工学, 33, 361~368 (1969)) 火災の安定性、特に吹き消えに対して現象論的考察を行ない、吹き消えの安定限界を理論的に求めて次式を得た。

$$K_M^* = -\frac{g_B \theta_0}{B u_0^2 \theta_m^{0.5}} = 1$$

そして $X < 1$ の場合活性粒子の拡散理論が、火災の安定限界の理論として成立することが分かった。また火災の安定限界に及ぼす予熱温度、圧力の影響についても考察した。

Fluid bed における循環流と反応への影響 (宮内照勝, 諸岡成治, 化学工学, 33, 369~376 (1969)) 79 mm 径の Fluid bed に軸方向温度勾配を与えた時の半径方向温度分布を測定し、濃厚相の循環流が存在し流動空気が同程度の速度を有することを検証した。更に下降濃厚相流中の気泡の存在が無視可能であることを考慮して 1 次不可逆反応時の反応収率計算を行い、実用可能な図表に整理した。気泡と濃厚相間物質移動係数はガスの反応吸収理論との相似性から八田数を導入し、物理的に健全に表示できることを明らかにした。

任意の反応次数に対する触媒層総括有効係数 (後藤繁雄・森田徳義, 化学工学, 33, 377~380 (1969)) 触媒粒子外表面の境膜の影響が無視でき、触媒層は等温栓法のとときの触媒充填層に対する一般化 Thiele modulus を導入し、触媒層総括有効係数を考察した。その結果、この一般化 Thiele modulus を用いれば、1 次、球形のとときの触媒粒子の有効係数を与える式と同一形の式によって、任意次数の反応速度式および任意形状の触媒に対する触媒層総括有効係数の近似解が得られることがわかった。さらに、触媒層全体の観点から触媒粒子内の物質移動抵抗が無視できる判定基準を求めた。

繊維充填層によるエアロゾルの戸過 全 *Re* 数領域における捕集効率について (古岡直哉・江見準・松村秀樹・安並正雄, 化学工学, 33, 381~386 (1969)) 繊維層によるエアロゾル戸過の解析には、慣性、さえぎり、拡散の三機構を考慮せねばならぬ。従って単一繊維捕集効率は繊維まわりの *Re* 数 (*Re*)、慣性パラメータ (Ψ)、粒子繊維直径比 (*R*)、拡散パラメータ (*D*) の複雑な関数となる。前報で *Re* < 1 の範囲の慣性さえぎり効率 η_{TI} が Ψ と *R* の関数として求められた。この結果と *Re* = 10 の Davies のデータおよび *Re* > 1000 のポテンシャル流域の理論値を組み合わせ、全 *Re* 域に対する η_{TI} を *Re*, Ψ , *R* の関数として求める内挿図を描いた。この η_{TI} に拡散さえぎり効率に対する Friedlander の半実験式の拡散項 η_D を加えることにより、広範囲の操作条件における信頼できる単繊維効率の値が推定できる。

リサイクルを伴う断熱管型反応器の安定性 (松山久義・西村肇・宮内照勝, 33, 386~393 (1969)) Recycle を伴う断熱管型反応器の安定性を判定する方法を示した。Recycle がある場合には、安定性を判定する時に現われる固有値問題を自己随伴な形に変換できないため、固有値が実数であるという保証がなくなるが、第 1 固有値が常に実数であることを証明し、それが負であるための必要十分条件を求めることができた。その結果、撹拌槽型反応器の場合に類似した安定性判別の方法を求めることができた。

炭化水素の熱分解反応の動力学モデル (富永博夫, 大島栄次, 安孫子寿朗, 大野利治, 上原勝也, 功刀泰碩, 化学工学, 33, 393~399 (1969)) 水素存在下のパラフィン炭化水素の熱分解反応の動力学モデルを、パラフィンの 1 次分解と初期分解生成物の逐次反応から成るものとして、構成した。これらの反応は従来多くの研究者によって独立に研究されている。これらの反応の速度定数の文献値を僅かに修正することによって実測値を満足に説明するモデルが得られた。計算にはディジタル・コンピューターを用いた。このモデルの各種炭化水素の熱分解への適用性について論じた。