- 10) Suzuki, M. and S. Maeda: *J. Chem. Eng. Japan*, 1, 26 (1968)
11) Suzuki, M., A. Endo and S. Ohtani: *Kagaku Kōgaku*, 34, 299 (1970)

- 12) Toei, R., S. Hayashi, J. Hasegawa, T. Kai and S. Tanaka: *ibid.*, 28, 458 (1964)
13) Toei, R., S. Hayashi and T. Fujitani: *ibid.*, 28, 771 (1965)
14) Wakabayashi, K.: *ibid.*, 28, 33 (1964)

静 止 液 液 界 面 に お け る 物 質 移 動*

——界面攪乱の移動促進効果とその抑制——

駒 沢 勲**・斎 藤 次 雄***

大 竹 伝 雄**

大阪大学 基礎工学部**

緒 言

液液界面は可動な二次元相であり、界面張力、界面弾性、界面粘度などの属性を備えている。この界面を第三物質が通過する際には一般に種々の異常現象が発生する。これらの中で、特に物質移動速度に影響を与えるものとして、界面攪乱と自然乳化現象があげられる。

界面攪乱現象を対象とした研究としては藤羅らによるものがある^{5,6,10}。彼らは界面攪乱の発生形態や発生状況を連続写真撮影その他により詳しく検討した。また理論的にはSternlingとScriven²³をはじめ、RuckensteinとBebente²¹、GrossとHixson⁹が検討を行なっており、実験的にその適否が種々議論されている^{2,10}。

界面攪乱が移動速度に及ぼす影響についてはLewis¹⁴、OlanderとReddy²⁰は攪拌槽で、MaroudasとSawistowski¹⁶、Bakkerら¹¹は平行流で測定し、移動速度は浸透説で計算したものの2~3倍になるという結果を得た。しかし、界面攪乱は装置特性を多分に受けるので、これらの装置で得た結果は普遍性に乏しい。

液液が静止した平界面で接触する測定系における移動速度に関する研究としてはWardとBrooks²⁴、DaviesとWiggill³、星野と佐藤¹⁰のものがある。これらは液液が接触後時間が十分たって初期界面攪乱が終息してから、あるいは界面攪乱が無視できる状態で測定したものである。界面攪乱が物質移動に及ぼす影響を対象としたものではない。

界面攪乱は移動速度を上昇させる現象であるが、物質移動機構、不均一相反応機構を検討する際には攪乱は抑制されねばならない。抑制法としては従来、界面活性剤を界面に吸着、展開させ、界面上の微小流動に対抗させる方法がある。しかし界面を変性させるので、物質移動に対する障壁、化学反応に対する影響などの問題がある^{9,17}。

そこで本研究では液相を増粘することによって界面攪乱を抑制する方法について検討した。攪乱現象が顕著な接触開始直後の液液三成分系を対象とした。まず、シュリーレン円筒レンズ法およびシュリーレン・フーコ法によって界面近傍の濃度分布を追跡し、移動量の測定値と、浸透説にもとづく計算値との比較から界面攪乱の移動促進効果を評価した。つぎに同一液系で、化学的に安定な増粘剤として、高分子物質を添加した系で行ない、これが界面攪乱に対する抑制効果、さらに添加による物質移動機構に及ぼす影響について検討した。

1. 実 験

1.1 試 料

水相から有機相に溶質を移動させる系として水-アセトン-モノクロルベンゼン系を、有機相から水相へ移動させる系としてトルエン-アセトン-水系を相互溶解度、密度、屈折率、分配係数の点から選択した。

アセトン、モノクロルベンゼン、トルエンは試薬特級を、水は脱イオン水を蒸留して使用した。

また各アセトン溶液の屈折率 n_D —濃度 C [g/100 cc] 関係は測定範囲内でほぼ直線とみなすことができ、20°Cにおいて次のようにあらわせた。

アセトン水溶液 (クロルベンゼン飽和)

* <Mass Transfer across the Liquid-Liquid Interface—
Interfacial Turbulence and its Elimination—>
Received on August 6, 1970

** Isao Komazawa and Tsutao Otake (Dept. of Chem. Eng.,
Osaka Univ., Japan)

*** Tsugio Saito (ニチバン株式会社 Nichiban Co., Ltd.)

A: mercury lamp
F: interference filter
C: diffusion cell
S₁: horizontal slit
S₂: aperture slit
S₃: inclined slit
L₁: collimating lens
L₂: Schlieren lens
L₃: photo lens
L₄: cylindrical lens
M: collimator line
G: screen

Fig. 1 Diagram of Schlieren cylindrical lens system

Fig. 2 Schlieren photograph for the homogeneous system (3 g-acetone+2 g-natural rubber)/100 cc-chlorobenzene solution — 2 g-natural rubber/100 cc-chlorobenzene solution, at 2.5 min after contact of two liquids

Fig. 3 Diffusion coefficients of acetone and toluene in organic liquid containing natural rubber

$$n = 1.3327 + 0.00071C$$

アセトン・クロロベンゼン溶液 (水飽和)

* このような接触角が90°に近い状態になると、濡れ現象は大きなヒステリシスを示す。液液界面はガラス面上で水平になり難く、なにかの原因で凸凹になるとその形が持続する。この現象が実験効率をかなり低下させた。

$$n = 1.5238 - 0.00197C$$

アセトン水溶液 (トルエン飽和)

$$n = 1.3327 + 0.00076C$$

アセトン・トルエン溶液 (水飽和)

$$n = 1.4962 - 0.00166C$$

有機相に添加する高分子としては、素練した天然ゴム・クレープ1号 (NR) を使用した。その粘度平均分子量は 7.4×10^5 であった。

1.2 実験装置

シュリーレン円筒レンズ法装置の配置

図を Fig. 1 に示す。光源には100 Wの超高圧水銀ランプを使用し、546 mμの干渉フィルターで単色化した。シュリーレンレンズ、コリメーティングレンズ、写真レンズは80 mmφ、 $f = 554$ mmのアクロマートレンズを用いた。Fig. 1において斜方スリット S₃ と円筒レンズ L₄ を取りはずして S₂ の位置に半遮蔽スリットを置き屈折しない光線を除けば、きわめてすみやかにシュリーレン・フーコ法に変換できる。

拡散セルは内部サイズが幅45 mm、高さ70 mm、厚さ6.5 mmのステンレススチール製であり、DaviesとWiggill¹⁾ が用いたものと類似している。光透過面はパイレックス製光学平面ガラスを使用し、厚さ0.05 mmのテフロンシートでシールした。また液液界面のメニスカスを除去するためにジメチルジクロルシランを室温で約2.7 min (トルエン-アセトン-水系) ないし3.0 min (水-アセトン-クロロベンゼン系) 蒸着した。得られたメニスカス幅は0.1~0.4 mmであった*。

1.3 実験操作

最初、界面形成後ごく初期から測定するため、水平な界面をつくりやすくするために、拡散セルの側面の液抜出口を使用していたが、界面液を抜くことは人為的に界面近傍の濃度勾配をつくっていることになり物質収支に影響を与えるので、その使用を停止した。実験結果はすべて側面の液抜出口を使用していないものである。

a) 均一相系の場合 拡散係数の測定は均一相系で行なった。液液系の供給方式は、まず溶質を含有した液を上部液入口から8 cc供給し、次に下部液入口から溶質を含有しない液を0.7~1.2 cc/minの低速で供給した。得られたシュリーレン曲線はNRを添加した場合も添加しない場合と同様、ほぼガウス分布を示した。この1例を Fig. 2 に示す。有機相中における拡散係数に及ぼすNR添加の効果を図3に示す。Fig. 3からNR添加による拡散係数の変化は、1 gNR/100 ccの程度では、きわめて小さいことがわかる。この傾向は星野と佐藤¹²⁾、LiとGainer¹³⁾ の報告と一致する。なお水相中におけるアセトンの拡散係数は 1.11×10^{-5} cm²/sec となり、文献値^{12, 13)} と一致した。

b) 不均一相系の場合 液供給方式は均一相系の場

(a) Schlieren photograph, 9 min after contact of phases

(b) Foucault photographs, left, 4 min after contact of phases right, 6 min after contact of phases

Fig. 4 Schlieren photographs for the system 9.3 g-acetone/100 cc-aqueous solution —chlorobenzene, showing the continual occurrence of interfacial turbulence

合と同一である。界面攪乱は液供給速度にも影響されるが $0.7 \sim 1.2 \text{ cc/min}$ の流速ならば無視できることをあらかじめ確認した。また 1 g NR/100 cc トルエン溶液-アセトン-水系では重液である水を下部液入口から供給して NR トルエン溶液を押し上げると、NR 溶液は粘度が高いのでメニスカス幅の小さい界面が形成できなかった。そこでこの系では重液である水を先に供給しておいて、次に NR トルエン溶液を壁から静かに注入した。

溶液粘度はウェローデ型粘度計により、界面張力は円環法およびシュリーレン装置を利用した懸滴法により測定した。なお測定はすべて $20 \pm 0.2^\circ \text{C}$ で行なった。

2. 実験結果

2.1 シュリーレン曲線とフーコ写真法による観察結果

* Fig. 4 の界面の上, 下の横線, および Fig. 6 の左端の縦線は指標線として写真乾板直前に挿入した毛髪である。

(a) 6 min after contact of phases, showing the presence of interfacial turbulence (small scale eruptive movements of liquid at interface)

(b) 12 min after contact of phases, showing the reduction of interfacial turbulence

Fig. 5 Schlieren photographs for the system 7 g-acetone/100 cc toluene solution — water

得られたシュリーレン曲線とそのフーコ写真を Figs. 4~6 に示した。Fig. 4 は水-アセトン-クロロベンゼン系である。シュリーレン曲線で界面付近が異常な濃度分布を示していることがわかるが、そのフーコ写真* からさらに、界面近傍が小さく振動しており攪乱が移動していることがわかった。また攪乱は水相の方がクロロベンゼン相よりも顕著に現われ、その領域も大きかった。

Fig. 5 はトルエン-アセトン-水系である。この系も界面攪乱が発生した。Davies⁹⁾ は 4% アセトン・トルエン溶液-水系で界面が小さく運動すると報告しているが、本実験では 7 g アセトン/100 cc トルエン溶液-水系では接触開始後 6, 9, 24, 28 min と間欠的に 28 min 位ま

(a) Foucault photograph at 3.3 min after contact of phases

(b) Schlieren photograph at 9 min after contact of phases

Fig. 6 Schlieren photographs for the system (7 g-acetone +1 g-natural rubber)/100 cc toluene solution — water, showing the elimination of the interfacial turbulence

で攪乱が噴出のように発生し、液相内部まで影響した。また界面付近に自然乳化現象が観察された。この自然乳化は液をあらかじめ他相液で飽和させない場合には水相にもトルエン相にも発生したが、飽和させた場合にはトルエン相にのみ発生して、水相には自然乳化現象による変化は観察されなかった。この現象は7 g アセトン/100 cc トルエン溶液-水系でもっとも明らかに観察され、接触後5 min で界面から上(トルエン相)約4 mm が白濁し、40 min 後には白濁範囲は約6 mm に達した。このためトルエン相の屈折率は濃度勾配によるだけでなく、自然乳化による変化も生じたが、水相にはこの自然乳化による変化がないことが界面濃度の測定からも確認された。そこで移動量の測定は水相のみのシュリーレン曲線で行なった。

つぎに有機相に増粘剤として天然ゴム(NR)を添加して実験を行なった結果、いずれの系でも界面攪乱現象は観察されなかった。結果を Fig. 6 に示したが、シュリーレン曲線はほぼガウス分布曲線であらわせた。なおNRを添加した系は長時間水相と接触させておくと、界面が白濁し、その白濁範囲はしだいに有機相全体に拡が

っていった。

2.2 移動量

アセトン-水-クロルベンゼン系では界面攪乱は前述(Fig. 4 (b) 参照)のように、界面付近に局在し連続的に生じたが、そのシュリーレン曲線は Fig. 4 (a) のようになり解析可能であった。またアセトン-トルエン-水系では界面攪乱は Fig. 5 (a) のごとく噴出のように断続的に発生したが、攪乱の休止時には Fig. 5 (b) のようなシュリーレン曲線が得られ、これは解析が可能である。したがって界面を通る移動量 q_{00} はシュリーレン曲線から得られる濃度勾配曲線 $(\partial C/\partial x \text{ 対 } x)$ を2度積分して求めた。

$$q_{00} = \int_{-\infty}^0 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) dx dx \quad (1)$$

一方、拡散理論(浸透説)によると Fick の拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

を次の境界条件 Eq.(3) のもとで解くと、方程式の解は Eq.(4) となる。

$$\left. \begin{aligned} m &= C_b/C_a; D_a \partial C_a / \partial x = D_b \partial C_b / \partial x, x=0 \\ C_a &= C_0 (x>0); C_b = 0 (x<0), t=0 \\ C_a &= C_0, x \rightarrow \infty; C_b = 0, x \rightarrow -\infty \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} C_a &= \frac{C_0}{1+m\sqrt{D_b/D_a}} \left\{ 1+m\sqrt{D_b/D_a} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right\} \\ C_b &= \frac{mC_0}{1+m\sqrt{D_b/D_a}} \operatorname{erfc} \left(\frac{|x|}{2\sqrt{D_b t}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

したがって移動量 q_{1h} は

$$\begin{aligned} q_{1h} &= \int_{-\infty}^0 C_b dx = \frac{mC_0}{1+m\sqrt{D_b/D_a}} \cdot 2\sqrt{\frac{D_b t}{\pi}} \\ &= 2C_{b1} \sqrt{\frac{D_b t}{\pi}} \end{aligned} \quad (5)$$

となり、 q は $\sqrt{t}$ に比例し、その勾配は $2C_{b1}\sqrt{D_b/\pi}$ となる。

Eq.(1) から得られた結果を $\sqrt{t}$ に対してプロットしたのが Figs. 7, 8 である。推進力(総括濃度差 C_0)が大きくなると q は $\sqrt{t}$ に比例しなくなる。これは界面攪乱によって Eqs.(2)~(4) であらわされる浸透説が成立しなくなるためである。

つぎにそれぞれの有機相に NR を 1 g/100 cc 添加して液粘度を増加させた場合の移動量の測定結果を Fig. 9 に示す。 q/C_{b1} 対 $\sqrt{t}$ をプロットすると、原点を通るほぼ一本の直線が得られた。なお界面濃度 C_{b1} は時間に依存せず一定であり、界面抵抗は検出されなかった。そしてこの直線の勾配から拡散係数 D_b を計算すると、水-アセトン-1 g NR/100 cc クロルベンゼン溶液系における NR クロルベンゼン溶液中のアセトンの拡散係数は $1.89 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 1 g NR/100 cc トルエン溶液-アセト

Fig. 7 Correlation of the amount of solute (acetone) transferred from aqueous phase to chlorobenzene phase and the root of contact time

ン-水系における水相中のアセトンの拡散係数は $1.13 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となり、均一相系での拡散係数の測定結果 $1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $1.11 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ とそれぞれ一致する。したがって増粘剤を添加しても物質移動機構は浸透説にしたがう。

界面攪乱を成長させる因子として液粘度、拡散係数比、界面張力などがあげられている²³⁾。そこで NR 添加による抑制効果の主因を検討するため、これらの物性値の変化を調べた。溶液粘度は 1g/100cc NR 溶液では 9.2cp となり NR を添加しない場合と比較して約 12 倍となる。一方、拡散係数は Fig. 3 に示したようにほとんど変化しない。また Marangoni 効果に大きな寄与をする界面張力は 1g NR/100cc クロルベンゼン溶液-水系で 28.1 dyne/cm となり、NR を添加しない系の測定値 32.3 dyne/cm に対して約 4 dyne/cm 低下しただけであった。したがって NR を 1g/100cc 添加しても液粘度は大きく変化するが他の物性には大きな変化はみられない。したがって界面攪乱の抑制は液粘度の増大によると考えられる*。

2・3 界面攪乱による移動促進効果の評価

界面攪乱の移動速度に及ぼす効果を、移動量の測定値対浸透説にもとづく計算値の比、 F で定量的に評価した。

$$F = \frac{q_{ob}}{q_{th}} = \frac{q_{ob}}{2C_{0i}\sqrt{D_{0i}t/\pi}} \quad (6)$$

接触時間 t はこの測定法では任意にとれるが、攪乱の効果をあらわすためには小なる方がよい。そこで $t=4 \text{ min}$ の値をとって得られた結果を F 対総括濃度差 C_0 として Fig. 10 に示す。その結果 F は C_0 の増大にともない増

* 増粘剤添加による抑制効果は界面粘弾性の变化にもとづくとも考えられる²⁾が、本研究ではこれらの物性は測定していない。

Fig. 8 Correlation of the amount of solute (acetone) transferred from toluene phase to aqueous phase and the root of contact time

Fig. 9 Correlation of the amount of solute (acetone) transferred and the root of contact time in the presence of 1g natural rubber in 100cc organic solution

加し、2.1~2.3 にまで達した。 F に多少ばらつきがあるのは界面攪乱の強さが単に総括濃度差(推進力)だけではなく、液の供給操作が完全には統一できないなど、他の偶発的要因にも影響を受けるものであることを示している。この傾向は中池らの報告¹⁹⁾と一致する。また F の 2.1~2.3 という値は搅拌槽^{14,20)}や平行流^{1,18)}における測定結果と同程度である。

3. 考 察

Sterling と Scriven²³⁾, Gross と Hixson ら⁹⁾ は Marangoni 効果を界面動力学、水力学、拡散輸送の立場から総合的に解析して roll cell model を用いて展開し、界

Fig. 10 The effect of interfacial turbulence on the rate of transfer of solute (acetone)

面攪乱の発生基準に対する理論式を導出した。Sternling と Scriven の式に本実験に用いた液液系の拡散係数、溶液粘度、界面張力、分配係数の測定値を代入して計算すると、水-アセトン-クロルベンゼン系では界面攪乱が発生し、トルエン-アセトン-水系では発生しないとの結果が得られた。

このように理論と合致しない系があることは Maroudas と Sawistowski¹⁶⁾ (四塩化炭素-プロピオン酸-水系で四塩化炭素相から水相へプロピオン酸が移動する場合)、Berg と Morig ら²⁾ (ベンゼン、クロルベンゼン混合液体-酢酸-水系で有機相から水相へ酢酸が移動する場合) によっても指摘されている。また城塚ら²²⁾ はベンゼン-エタノール-水系でベンゼン相から水相へエタノールが移動する場合、界面近傍に液滴が析出し、その周囲に激しい攪乱の循環流線が現われたことを報告しているが、彼らの用いた系の諸物性値を Sternling と Scriven の式に代入すると、界面攪乱は発生しないことになる。

これら理論との不一致を示す系に共通していること

は、有機相から水相へ溶質が移動する系である。これは自然乳化をとまなうなど彼らの理論とは異なる機構によって攪乱が発生しているためであると考えられる。

次に増粘剤添加による界面攪乱の抑制について、界面攪乱は界面活性剤の添加によっても抑制されるが、界面活性剤が存在すると大きな界面抵抗が発生する^{9,17)}。界面抵抗の存在は界面の移動機構を検討する場合に障害となることが少なくない。その点、増粘剤の添加は大きな界面抵抗を示さないで界面攪乱を抑制した。これは界面の移動機構を検討の場合に有為な情報となるであろう。

結 言

静止液液界面における溶質の移動過程をジュリーレン法を用いて測定し、次の結果を得た。

1. 水相から有機相へ溶質を移動させる系として水-アセトン-クロルベンゼン系を、有機相から水相へ移動させる系としてトルエン-アセトン-水系を選択した。いずれの場合も界面攪乱が発生した。前者の系の場合は過程、状況が Sternling と Scriven の理論と合致していたが、後者の系の場合は彼らの理論的推論とは合致しなかった。これは理論とは異なる機構によって攪乱が発生しているためであると考えられる。

2. 界面攪乱の移動促進効果を移動量の測定値対浸透説にもとづく計算値の比を用いて評価した。この比は増粘剤を添加しない場合には総括濃度差の増大にともない上昇し、攪拌槽や平行流を用いて測定した場合と同じく 2.1~2.3 に達した。

3. 有機相に天然ゴムを添加すると液液系にかかわらずその増粘効果によって攪乱は抑制された。また増粘剤を添加しても溶質の移動機構は浸透説が適用できた。

【付 記】本研究は文部省科学研究費によって行なわれた。付記して感謝する。

Nomenclature

C	= concentration	[g/100 cc]	t	= time	[min]
C_0	= initial concentration of acetone at a -phase	[g/100 cc]	x	= perpendicular coordinate	[cm]
$\mathcal{D}$	= diffusion coefficient of acetone	[cm ² /sec]	<Subscripts>		
m	= distribution coefficient	[-]	a	= raffinate phase	
n	= index of refraction	[-]	b	= extract phase	
q	= total amounts of acetone migrated in the time t across the 1 cm ² of the interface	[g/cm ²]	i	= interface	

Literature cited

- 1) Bakker, C. A. P., F. H. F. van Vlissingen and W. J. Beek: *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1349 (1967)
- 2) Berg, J. C. and C. R. Morig: *ibid.*, **24**, 937 (1969)
- 3) Davies, J. T. and J. B. Wiggill: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 225**, 277 (1960)
- 4) Davies, J. T.: *Advances in Chem. Eng.*, **4**, 22 (1963)
- 5) Fujinawa, K., Y. Nakaike and T. Kurihara: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **22**, 420 (1968)
- 6) Fujinawa, K.: Motion pictures presented at the 25th Anniversary congress of the Soc. of Chem. Eng., Japan (1961)
- 7) Fujinawa, K.: Private Communication at the 4th Autumnal Meeting of the Soc. of Chem., Eng. Japan (1970)
- 8) Gross, B. and A. N. Hixson: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **8**, 288 (1969)
- 9) Harada, M., K. Huijiyoshi and W. Eguchi: Pre-prints of the 35th annual meeting of Soc. of Chem. Eng., Japan, C 313 (1970)
- 10) Hoshino, S. and K. Sato: *Kagaku Kōgaku*, **30**, 322 (1966)
- 11) Hoshino, S. and K. Sato: *ibid.*, **31**, 961 (1967)
- 12) Johnson, P. A. and A. L. Babb: *Chem. Rev.*, **56**, 387 (1956)
- 13) Kagaku Kōgaku Binran (Handbook of Chem. Eng., Japan) p. 62 (1968)
- 14) Lewis, J. B.: *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 248, 260 (1954)
- 15) Li, S. U. and J. L. Gainer: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **7**, 433 (1968)
- 16) Maroudas, N. G. and H. Sawistowski: *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 919 (1964)
- 17) Mudge, L. K. and W. J. Heideger: *A. I. Ch. E. Journal*, **16**, 602 (1970)
- 18) Nakaike, Y., Y. Tadenuma and K. Fujinawa: Pre-prints of the Autumnal meeting of Soc. of Chem. Eng., Japan, C 202 (1968)
- 19) Nakaike, Y. and T. Sato: Pre-prints of the 35th annual meeting of Soc. of Chem. Eng., Japan, C 312 (1970)
- 20) Olander, D. R. and L. B. Reddy: *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 67 (1964)
- 21) Ruckenstein, E. and C. Berbente: *ibid.*, **19**, 329 (1964)
- 22) Shiotsuka, T., N. Honda, N. Goto and T. Tonegawa: Abstract of the 1st general symposium of Soc. of Chem. Eng., Japan, p. 57 (1962)
- 23) Sternling, C. V. and L. E. Scriven: *A. I. Ch. E. Journal*, **5**, 514 (1959)
- 24) Ward, A. F. H. and L. H. Brooks: *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 1124 (1952)

微量のフルフラールを含むエタノール水溶液の単蒸留*

碓 醇**・遠 矢 周 子**

鹿児島大学工学部 化学工学科

結 言

フルフラールは、蒸留酒の中に微量含まれており、その風味を構成する一成分であるが、多すぎれば悪臭の原因となり、不良成分の一つである。このフルフラールは、蒸留のさいに生成されるものであるが、蒸留末期の留分を再留すると、初留部分に集まるといわれている。

本報では、エタノール水溶液を単蒸留するさいの、微量に含まれるフルフラールの挙動を明らかにするために、まず、水-エタノール系における、微量のフルフラールの平衡比の測定を行ない、つぎに、微量のフルフラールを含むエタノール水溶液の、単蒸留試験を行なった。そして、フルフラールの平衡比を用いて、前報²⁾の方法によって、留出液中のフルフラールの濃度曲線を計算し、実測値との比較を行なった。

1. 実験方法

フルフラールは、特級試薬を使用直前に蒸留したもの、エタノールは市販一級品を精留したもの、水は蒸留水を用いた。

気液平衡の測定は、オスマー型の装置で行なった。長時間加熱するので、この間におけるフルフラールの変質を防ぐため、初めに、装置内をピロガロールで洗浄した窒素で置換し、測定中は、常に水柱で約 28 mm の窒素ガスを掛けて運転した。

単蒸留試験の方法は、前報²⁾に記載したものと同等であるが、ここでは水蒸気吹き込みをしなかったため、この部分はつけなかった。

試料は、20℃の密度を測定したのもち分析をする。微量成分フルフラールの分析は、吸光度法(アニリン法)⁴⁾によって行なった。発色剤として、アニリン(特級試薬を蒸留したもの) 9.0 ml に氷酢酸(特級試薬) 5.7 ml を加え、その混合液 3 ml を 95% エタノールで 100 ml にうすめたものを用いた。試料を秤量し、適当

* <Simple Distillation of Aqueous Solution of Ethanol Containing a Minute Amount of Furfural>
Received on October 26, 1970

化学工学会第4回秋季大会(広島, 1970年10月)において講演
** Atsushi Ikari and Shuko Toya (Dept. of Chem. Eng., Kagoshima Univ., Kagoshima, Japan)

液体の熱伝導率の密度依存性 (乙竹 直・福津三徳, 化学工学, 35, 1109~1116 (1971))

液体は剛体粒子 (分子) の濃厚な分散系であるとの仮定から出発して, 液体の熱伝導率と密度の関係式を導いた。22種の液体について, 276点の推奨値, 実測値を用いて検討した結果, $0.45 \leq T_r \leq 0.9$ の温度範囲において, 実測値との偏差は最大 4.0% (但しアンモニアは 6.0%), 平均 0.8% で推算できることを確かめた。熱伝導率の式は二つのパラメータを含み, 次式で表わされる。

$$T_r^{1/2}/k = \alpha_1(1/\rho_r - b_{rk}^3) \quad (1)$$

ここに, $\alpha_1 = 1/K_1 \rho_c T_c^{1/2}$, $b_{rk}^3 = \rho_c / \rho_{0k}$ であり, それぞれ温度および圧力に関係なく, 同一物質では一定の値を与える。なお, b_{rk}^3 の値は物質の種類に関係なく, $0.76(\rho_c / \rho_m)$ に近い値となる。これを用いれば精度はやや下がるが, 一係数式としての表式が可能である。また, 熱伝導率の温度依存性についても考察した。

テイラー渦流の流動機構 (水科篤郎・伊藤竜象・片岡邦夫・中嶋義弘・福田昭博, 化学工学, 35, 1116~1121 (1971))

3次元的なテイラー渦運動に追従する微粒子の飛跡をストロボ光により互いに垂直な2方向から同時撮影する。1対のストロボ飛跡写真より渦の歪みおよびテイラー渦流の速度分布を解析できる。広い間隔幅に, 変動量に関する運動方程式と Stuart のエネルギー式を適用し, テイラー渦流の速度 (基波) の理論解を得る。その結果, 実験と理論は基波のみが重要であるテイラー数範囲においてよく一致する。

多孔質固体の乾燥速度に関する一考察 (中村正秋・杉山幸男, 化学工学, 35, 1122~1125 (1971))

多孔質固体の乾燥を, 表面および内部蒸発の両期間を通して, 熱・物質同時移動の見地から統一的に説明するため, 熱移動, 液状水移動, 水蒸気移動および局所蒸発速度の連立微分方程式をたて, 数値解析を行なった。実験結果と比較, 検討した結果, 両者はかなりの一致を示し, また乾燥進行中の特徴的な変化過程もよく説明できた。本解析法は一般の乾燥操作および装置設計にも役立つものと思われる。

静止液々界面における物質移動——界面攪乱の移動促進効果とその抑制—— (駒沢 勲・斎藤次雄・大竹伝雄, 化学工学, 35, 1125~1131 (1971))

水—モノクロルベンゼン (またはトルエン) 系の液々静止界面でアセトンを移動させ, これに伴う界面攪乱現象についてシュリーレン法によって検討した。攪乱の影響を移動量の測定値と浸透説にもとづく計算値との比で表現すると, この比は溶質濃度差とともに増大し, 2~3に達した。ここで有機相に高分子物質として天然ゴムを少量添加すると, 液粘度は著しく増大し, 攪乱は抑制されたが, 溶質の移動機構はなお浸透説にしたがうことが確認された。

微量のフルフラールを含むエタノール水溶液の単蒸留 (碓醇・遠矢周子, 化学工学, 35, 1131~1135 (1971))

微量のフルフラールを含む水—エタノール系の気液平衡を測定し, フルフラールの平衡比をエタノールのモル分率の関数として示した。微量のフルフラールを含むエタノール水溶液の単蒸留を行ない, 蒸留曲線を求めた。著者らが誘導した方法によって蒸留曲線を計算した。計算値は実験値とかなりよく一致している。エタノール水溶液の単蒸留におけるフルフラールの挙動を, その方法によって予知することができる。

トリオクチルアミンによる酸類の抽出の機構 (原田 誠・荒木仁之・江口 弥, 化学工学, 35, 1136~1144 (1971))

トリオクチルアミン—ベンゼン溶液による酸類の抽出機構を平衡論の立場から検討し, この結果をもとにして非平衡状態における酸抽出の機構を円筒レンズシュリーレン装置を用いて明らかにした。酸の抽出に係る反応の速度は大きく, 酸の移動は拡散により律速されている。一般に, 水相の酸は液—液界面で遊離 TOA もしくは TOA—酸錯体と反応し, TOA—酸錯体もしくは TOA—2 分子酸錯体の形態で有機相中に抽出される。TOA—2 分子酸錯体の形成をみる場合, 有機相中で TOA—2 分子酸錯体と遊離 TOA 間の瞬間反応面が形成される。瞬間反応面近傍では曲折率勾配は大きく変わるのでシュリーレン法により反応面の形成は容易に検出することができる。

粘塑性流体の球を過ぎる遅い流れについて (吉岡直哉・足立毅太郎・石村秀一, 化学工学, 35, 1144~1152 (1971))

Bingham 流体の球を過ぎる creeping flow を変分原理に基づいて近似的に解いた。その結果, 最大原理からは Eqs. (21) と (22) ならびに Table 1 に示される応力分布が得られ, 最小原理からは Eq. (43) ならびに Table 1 に示される速度分布が得られた。これらの結果を用いて算出した抗力を, 他者の実験結果ならびに迂回線解析から予測される結果とを比較した。最大原理から導かれた結果が, 非常に良い値を与えている。

<技術報告>

流動層を利用した固体の熱分解反応装置 (杉山幸男・架谷昌信・中村正秋・後藤宏樹, 化学工学, 35, 1152~1156 (1971))

固体の熱分解反応に対する流動層の効果を利用した熱分解炉として Fluidized-Packed Bed (F・P 層) に連続化の機能を与えたバスケットエレベーターを試作し, 天然石膏を用いて F・P 層およびバスケットエレベーターにおける脱水反応実験を行ない, その装置特性を検討した。その結果, F・P 層およびバスケットエレベーターにおいても単一粒子における流動層の効果がほぼ完全に生かされており, 今後このような形式の装置が固体の熱分解炉として応用されることがわかった。また, このような接触方式の熱分解炉のもっとも基本的なパラメーターである充填粒子—流動層間の伝熱係数を F・P 層において実測し, 便宜的な相関式をえた。

<寄書>

液状陰イオン交換体による塩酸の抽出 (片岡 健・西機忠昭・中谷武男・上山惟恒, 化学工学, 35, 1157~1159 (1971))

液状陰イオン交換体による塩酸の抽出機構を調べるため, 液々膜状液柱塔を用いて, アンバーライト LA-II(10 vol%)—ベンゼン溶液による塩酸の抽出速度を実測し, 理論との比較検討を行なった。この結果, 水相を拡散した塩酸は, 界面で瞬間的にイオン交換液と不可逆反応を起こし, イオン交換液相中をアミン塩として拡散することがわかった。

連続向流分別分離操作における助剤の影響 (江口 弥・上原秀夫, 化学工学, 35, 1159~1161 (1971))

連続向流分別分離操作における助剤の影響を, 分配係数が助剤濃度とともに直線的に変化すると仮定して考察した。助剤添加の場合において, 与えられた設計条件を達成しうる抽剤比および洗浄液量比の範囲を定める関係式を導き, 所要理論段数を最小にする最適流量比の計算例を示した。分配係数が一定の場合と異なり, 抽剤比のほかに洗浄液量比にも最適条件が存在する。また, 計算例を参考にして助剤としての好ましい性質についての知見が得られた。

<Technical Report>

Thermal Decomposition Apparatus of Solids Adapted Fluidized Bed, S. Sugiyama, M. Hasatani, M. Nakamura and K. Goto (Nagoya Univ.)
Kagaku Kōgaku, 35, 1152~1156 (1971)

In order to make good use of the effectiveness of a fluidized bed on thermal decomposition rate of solids, a basket elevator apparatus was manufactured for trial. A basket elevator is the improved apparatus of a fluidized packed (F.P. bed), having function of continuous operation. Dehydration experiments of natural gypsum were carried out in a F.P. bed and a basket elevator, and characteristics of each apparatus were examined. As a result, the style such as a F.P. bed or a basket elevator was confirmed to have practical application to industrial thermal decomposers of solids, having nearly same effectiveness as that for a single particle. Also, heat transfer coefficients (packed particle-fluidized bed), which is the most important parameter for such a contact style, were measured in a F.P. bed, and the conventional correlation was obtained.

<Short Communications>

Extraction of Hydrochloric Acid by Liquid Anion Exchanger, T. Kataoka, T. Nishiki, T. Nakaya and K. Ueyama (Univ. of Osaka Pref.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1157~1159 (1971)

In order to investigate the mechanism of extraction of hydrochloric acid by liquid anion exchanger, the rates of extraction of it by Amberlite LA-II(10 vol%)-benzene solution were measured and compared with the theory. Experiments were carried out with a jet apparatus wherein an organic phase was spread as a thin film on the surface of an aqueous jet.

The results indicated that hydrochloric acid existing in aqueous phase diffused to the interface and at there took place instantaneous irreversible reaction with liquid ion exchanger, and then diffused into ion exchange liquid phase as the salt of amine.

The Effect of an Auxiliary Agent on a Continuous Countercurrent Fractional Separation, W. Eguchi and H. Uehara (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1159~1161 (1971)

Some considerations for the effect of an auxiliary agent on a continuous countercurrent fractional separation have been performed under the condition of that the partition coefficients varies linearly with the concentration of an auxiliary agent.

The range of the practicable flow ratios of extractant and elution to feed, S/F and R/F , for the given design conditions was made clear, and the few calculated results at the optimum flow ratio which minimized the number of stages required were shown.

From those calculations, it was concluded that the optimum condition was not only extractant ratio S/F but the number of stages was minimized at a certain elution ratio R/F . And also, some informations for desirable auxiliary agent were obtained.

Mass Transfer across the Liquid-Liquid Interface—Interfacial Turbulence and its Elimination—

I. Komazawa, T. Saito and T. Otake (Osaka Univ.)
Kagaku Kōgaku, 35, 1125~1131 (1971)

Interfacial turbulence accompanying mass-transfer across the quiescent plane interface was studied for the systems water-acetone-mono-chlorobenzene and toluene-acetone-water using a Schlieren technique. The effect of turbulence on the rate of mass-transfer was estimated by the ratio of the amount transferred to that calculated by the penetration theory.

In the presence of a small quantity of natural rubber in organic phase, the viscosity of the liquid was increased to a great extent, and the turbulence was completely eliminated. In this case the solute was also transferred in accordance with the penetration theory.

Simple Distillation of Aqueous Solutions of Ethanol Containing a Minute Amount of Furfural, A. Ikari and S. Tōya (Kagoshima Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1131~1135 (1971)

The vapor-liquid equilibria of water-ethanol system containing a minute amount of furfural have been measured. The equilibrium ratio of furfural is presented as the function of the mol fraction of ethanol.

The simple distillation of the aqueous solutions of ethanol containing a minute amount of furfural has been carried out and the distillation curves have been obtained.

The distillation curves were calculated by the method, which had been derived by one of the authors. The calculated results are in fairly good agreement with the experimental ones.

The behavior of a minute amount of furfural in the simple distillation of the aqueous solution of ethanol can be predicted by this method.

Mechanism of Acid Extraction by tri-*n*-octylamine, M. Harada, H. Araki, W. Eguchi (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1136~1144 (1971)

Mechanism of acid extraction by tri-*n*-octylamine-benzene mixed solvent was studied on the standpoint of equilibrium, and the mechanism of acid transfer was clarified on the basis of the above results, using cylindrical lens Schlieren apparatus. The reactions accompanied with extraction are fast enough and the transfer of acid is controlled by diffusion step. Generally speaking, acid in aqueous phase reacts with TOA free from acid or TOA-HX complex on liquid-liquid interface and is extracted in the form of TOA-HX or TOA-(HX)₂. In case of the formation of TOA-(HX)₂, reaction plane is formed in organic phase; TOA-(HX)₂+TOA→2TOA-HX. Schlieren method is efficient for the recognition of reaction plane, since the gradient of refractive index varies steeply near the reaction plane.

On Creeping Flow of a Visco-Plastic Fluid past a Sphere, N. Yoshioka, K. Adachi and H. Ishimura (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1144~1152 (1971)

The creeping flow of a Bingham fluid past a sphere was analyzed by using variational principles. In consequence, the stress distribution which was represented in Eqs. (21), (22) and Table 1 was obtained from a maximum principle, and the velocity distribution which was represented in Eq. (43) and Table 1 was obtained from a minimum principle. The drag force deduced from these results was compared with the available experimental data and a result estimated by a slip lines analysis. It was found that the results obtained from a maximum principle gave a very good value.

The Density Dependence of Thermal Conductivity of Liquids, N. Ototake and M. Nezu (Univ. of Tokyo)

Kagaku Kōgaku, 35, 1109~1116 (1971)

From the simplified model in which the liquid is supposed as a dense phase dispersion system composed of rigid molecules, the equation of liquid thermal conductivities has been derived as the function of their densities. Standing to the argument, it is considered that the change of transport coefficients of liquids depends essentially on the variation of the free distance during molecules.

The equation derived here contains two parameters and can be written as,

$$T_r^{1/2}/k = \alpha_1(1/\rho_r - b_{rk}^3) \quad (1)$$

where, $\alpha_1 = 1/K_1\rho_r T_r^{1/2}$ and $b_{rk}^3 = \rho_r/\rho_{rk}$, respectively. Two parameters, α_1 and b_{rk}^3 , related to each substance are nearly independent of temperature and pressure.

The performance of the equation was examined on more than 276 points of data on 22 kinds of liquids and the deviation of its prediction from measured or recommended values was less than 4% with the exception of NH₃ and the average deviation was less than 0.8% for the range of $0.45 \leq T_r \leq 0.9$.

The numerical values of b_{rk}^3 are found so close to $0.76(\rho_r/\rho_m)$ independently of the kinds of substances that the equation (1) can be actually expected to be used as one parameter equation. The temperature dependence of thermal conductivity is also considered.

Velocity Distributions of Taylor Vortex Flow in an Annulus between Rotating Coaxial Cylinders, T. Mizushima, R. Ito, K. Kataoka, Y. Nakashima and A. Fukuda (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1116~1121 (1971)

The velocity distributions of Taylor vortex flow are studied experimentally by flow visualization method and theoretically by non-linear analysis.

Using stroboscopic illumination arrangements, the three-dimensional vortex flow paths by the suspended tracer particles can be observed with two simultaneous photographs, which are taken from two directions perpendicular to each other.

From these couples of stroboscopic motion pictures, the velocity distributions and distorted shapes of Taylor vortices are calculated.

Applying the disturbance equations by the linear theory and Stuart's energy balance method for the non-linear mechanics of supercritical disturbances to the case of wide annular gap, the theoretical velocity distributions in the equilibrium state of Taylor vortex flow are numerically obtained.

Theoretical results are in close agreement with the experimental data in the supercritical range of Taylor number in which only the fundamental mode is important.

A Consideration on the Drying Rate of Porous Solids, M. Nakamura and S. Sugiyama (Nagoya Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1122~1125 (1971)

From the viewpoint simultaneous heat and mass transfer, the drying rate of the wetted porous solid is represented through the all periods, that is the surface evaporation period and the internal evaporation period of the drying. The experimental data are consistent with the numerically calculated results of simultaneous equations, the rates of heat, water, and vapor-transfer and local evaporation. And also, the characteristic states of the drying process are well represented. This analytical method is generally available for the operation and the design of dryers.