Nomenclature

- x_1 = wt. fraction of isoprene in solvent phase
 x_2 = wt. fraction of monoolefine in solvent phase
 x_3 = wt. fraction of dimethylsulfoxide in solvent phase
 y_1 = wt. fraction of isoprene in hydrocarbon phase
 y_2 = wt. fraction of monoolefine in hydrocarbon phase
 y_3 = wt. fraction of dimethylsulfoxide in hydrocarbon phase

phase

Literature cited

- 1) Kase, N.: *Kagaku to Kogyo*, 22 (5), 487 (1969)
- 2) Nakamura, A.: *Kogyo Kagaku Zasshi*, 71, 319 (1968)
- 3) Nakamura, A.: *Kagaku Kōgaku*, 33, 349 (1969)
- 4) Waksmundzki, A., T. Wolski, K. Stelmach, and K. Jurkiewicz: *Przemysł Chem.*, 43, 548 (1964)
- 5) Waksmundzki, A., K. Stelmach and T. Wolski: *ibid.*, 43 (4), 194 (1964)

技術報告

減圧遠心機による粒度測定*

井伊谷 鋼一**・田 中 善之助***

高 井 宏 明***

京都大学工学部 化学工学教室

結 言

遅れ角による減圧ガス遠心分級機については、先に²⁾報告したが、この方法を粒度測定に適用し、他の測定法と比較した結果、サブシーブ領域の粒度測定機として十分利用し得る結果を得たので報告する。本測定法は乾式法であり、その特徴は、増分型あるいは累積型の沈降法とは異なり、粒子はローター壁に粒子径の大きさの順序に堆積するため、データ処理に際して、他の方法のように面倒な切線を引く作業や手間のかかる計算の必要がなく、あらかじめ計算した粒子径に対して、その粒子径間の重量が直接求まることである。したがって積算分布を求めるには単純な加算のみを行なうにすぎない。また操作手順も非常に簡単で、測定に必要なサンプル量も0.5 g以下である。なお測定に際して、遠心機の運転条件(圧力および回転数)および粒子径を決定するための計算は、汎用性のあるように無次元パラメーターで整理

し、粒子の運動方程式である非線形連立積分微分方程式の数値解を測定のたびごとに求めなくても、グラフから簡単に算出できる方法を考案したので併せて報告する。

1. 理論計算

減圧下(20 mmHg以下)においては、単一球形粒子の運動に対して、ストークスの抵抗則が十分成立し、加速運動による見かけ質量、および積分項が無視できるので²⁾、Cunninghamの補正のみを考慮すればよい。したがって遠心力の場における運動方程式は、極座標を用いて次式で与えられる。

$$\begin{cases} \frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{18\mu}{D_p^2 \rho_p C_c} \cdot \frac{dr}{dt} - r \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 = 0 \\ r \frac{d^2 \theta}{dt^2} + \frac{18\mu}{D_p^2 \rho_p C_c} \cdot r \left(\frac{d\theta}{dt} - \frac{d\phi}{dt} \right) + 2 \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} = 0 \end{cases} \quad (1)$$

$$(2)$$

ただし

$$C_c = 1 + \left[2.46 + 0.82 \exp \left(-\frac{0.44 D_p}{\lambda_m} \right) \right] \frac{\lambda_m}{D_p} \quad (3)$$

$$\lambda_m = 0.653 \times 10^{-6} \times \frac{760}{P} \quad [\text{cm}] \quad (\text{空気}) \quad (4)$$

ここで Eqs.(1) および (2) を無次元化すればつぎのようになる。

* <Particle Size Analysis with a Gas Centrifuge at Reduced Pressures>

Received on December 25, 1970

化学工学協会第36年会(1971年4月)にて発表

** Koichi Iinoya, Zennosuke Tanaka (Dept. of Chem. Eng., Kyoto Univ., Kyoto, Japan)

*** Hiroaki Takai (山之内製薬(株) Yamaouchi Pharmaceutical Co., Ltd.)

Fig. 1 Variation of deposition angle with parameter S in terms of radius R

Fig. 2 Variation of the slip factor "Cunningham correction" with pressure for air

Fig. 3 Nomograph of $C_c D_p^2$ vs. D_p with pressure P

Fig. 4 Comparison of experimental and computed results

$$\begin{cases} \frac{d^2 R}{d\tau^2} + \frac{1}{S} \frac{dR}{d\tau} - R \left(\frac{d\theta}{d\tau} \right)^2 = 0 & (5) \\ R \frac{d^2 \theta}{d\tau^2} + \frac{1}{S} R \left(\frac{d\theta}{d\tau} - \frac{d\phi}{d\tau} \right) + 2 \frac{dR}{d\tau} \frac{d\theta}{d\tau} = 0 & (6) \end{cases}$$

ただし

$$S = D_p^2 \rho_p C_c \omega / (18 \mu) \quad (7)$$

$$R = r/r_0 \quad (8)$$

$$\tau = \omega t \quad (9)$$

粒子は $r=r_0$ からローター内を外向きに運動し、ローター内部の気体はローターと一体で剛体回転するため、初期条件および境界条件はつぎのとおりである。

初期条件 $\tau=0$ において

$$R=1, \quad \theta=0, \quad \frac{dR}{d\tau}=0, \quad \frac{d\theta}{d\tau}=1 \quad (10)$$

境界条件 $\tau \geq 0$ において

$$\frac{d\phi}{d\tau} = 1 \quad (11)$$

したがって、分級室壁面への堆積角 $(\phi - \theta)$ は、すべての外部条件（粒子径、粒子密度、圧力、回転数、および気体粘度）を含んだパラメーター S と分級室入口と分級室壁面の半径比 R との関数として求めることができる。Fig. 1 に R をパラメーターとした上記の計算結果を示す。また Fig. 2 は Eq.(3) による Cunningham の補正係数を示し、Fig. 3 には P をパラメーターとして D_p と $C_c D_p^2$ の関係の計算図表を示す。この図表は後述のように、遠心機の実作条件の決定および任意の堆積角における粒子径を求める計算を容易にする。つぎに Fig. 1 の実験上の精度を検討するために、本実験装置の場合 ($r_0=1.19$ cm, $r_w=9.5$ cm, $R=8$) について、先の

報告²⁾のデータを用いて実験値と理論計算値の比較をFig. 4に示す。実線は計算線を示すが、堆積角とパラメーター S とは十分な精度で関係づけられており、粒子径決定に利用できることがわかる。粒度測定を行なうに当たっては、試料の特性によって遠心機の実験条件を定め、堆積角と粒子径の関係を知らねばならない。このためには、Fig. 1およびFig. 3を用いてつぎのように定める。まず本装置では、 $R=8$ であるので、Fig. 1から堆積角は約 150° 以下が適当で、 $S_{\max}=1.27$ となる。つぎに試料中の最大粒子径 $D_{p\max}$ を顕微鏡などで大体定め、 $D_p=D_{p\max}$ において $S=S_{\max}$ になるよう、Fig. 3を用いて圧力 P とローターの回転速度 ω を定めるのである。すなわちEq.(7)よりつぎの関係が得られるから右辺を計算し

$$C_c D_p^2 \max \omega = 18 \mu S_{\max} / \rho_p \quad (12)$$

つぎに、Fig. 3を用いて、20mmHg以下の圧力 P で、 $C_c D_p^2 \max$ を求め、上式より ω を決定する。このように操作条件を定めれば、Fig. 1から任意の堆積角における S を読みとり、Eq.(7)に代入すれば、 $C_c D_p^2$ の値が定まるのでFig. 3を用いて容易に粒子径を求めることができる。

2. 実験装置および方法

装置の概略をFig. 5に示し、Fig. 6にローターおよび

び粒子供給部を示す。供給部は粒子の分散を良くするために、アクリル製の試料容器の底面とガラス製気密供給器の出口管の2個所に325#あるいは1000#の金網を取り付けてある。分級室周壁には、粒子捕集用に長さ25cm、幅1.5cmの透明プラスチックテープ（粘着剤のないもの）をはり付ける。つぎに試料容器に約0.3~0.5gの試料を入れ、遠心機にセットし、外気と遮断してから、あらかじめ計算した圧力および回転速度に調整する。所定の条件に達したのち、パイプレーターにより気密供給器に振動を与え、粒子を分散供給すれば、粒子は分級され、分級室周壁に大きさの順序に数ミリから数百ミリグラム堆積する。ローターの停止後遠心機内の圧力を徐々に大気圧にもどし、分級室のプラスチックテープを取り出して粒度測定を行なう。粒度測定には、重量法、個数法、および光学的濃度法などがあり、本装置ではそ

① Centrifuge ④ Recorder for vacuum
② Rotor ⑤ Strobeoscope
③ Vacuum gauge ⑥ Vacuum pump

Fig. 5 Scheme of the experimental apparatus

Fig. 6 Schematic design of the rotor and feeding device

のいずれも可能であるが、簡単で確実な重量法により行なった。重量の測定は、粒子の堆積したプラスチックテープを堆積角 20° に相当する長さ (33.2mm) に切断し、テープとともに化学天秤で秤量する。その後テープのみ

の重量をさし引いて、堆積粒子の正味重量を求める。これにより、各セクションの重量が求められるが、両端の粒子径は前に述べた方法であらかじめ計算しておく。したがって、簡単な加算のみで重量積算分布が求まる。本

Fig. 7 Particle size distribution of glass beads

Fig. 9 Particle size distribution of WA 4000 (Alumina)

Fig. 8 Particle size distribution of CaCO_3

Fig. 10 Particle size distribution of WA 2500 (Alumina)

実験において粒度測定を行なった粒子は、ガラス球（3 M 製，No. 986， $\rho_p=2.2\text{ g/cc}$ ）， CaCO_3 （白石工業， $\rho_p=2.70\text{ g/cc}$ ），ホワイトアランダム WA 4000 および WA 2500（不二見研磨材，アルミナ， $\rho_p=3.91\text{ g/cc}$ ）であり，測定結果を他の粒度測定法による他の測定者のデータと比較できるよう粉体工学研究会粒度測定グループ会において使用した粉体試料¹⁾を用いた。

3. 測定結果と検討

ガラス球に対する測定結果を Fig. 7 に示し，Fig. 8 に CaCO_3 ，Figs. 9 および 10 に WA 4000 と WA 2500 の測定結果を示す。実線は本測定法によるもので，再現性については，Fig. 7 に示すように 3 回の測定はいずれも良好な一致を示しており，堆積粒子量（数ミリ～数百ミリグラム）の多少による誤差は顕著にはみられない。また他の測定法による結果との比較のため，計数法の代表として顕微鏡法（重量基準に換算），液相沈降法の代表としてアンドレアセンビベット法，および乾式沈降法の代表としてマイクロメログラフ法の測定結果を，それぞれ一点鎖線，二点鎖線，および破線で示してある。ただし使用した試料のうちガラス球および CaCO_3 は他の測定法で用いた試料と全く同一のものを使用したが，WA 4000 および WA 2500 は同一メーカーから新たに購入したものである。したがって，Figs. 9 および 10 の試料は購入時期が異なるので他の測定データと比較するのは必ずしも適切ではないが参考のために示した。また WA 4000 の結果は，他の測定法と比較して分布の幅がやや広く出ているが，他の測定法で用いた試料は酸処理による洗浄を行なっているため，微小粒子が流失している可能性があるからかもしれない。また，ガラス球は分散性が良いので問題はないが，他の試料の測定結果は，その他の測定法による結果（図示以外の測定法を含めて）と比べて少し粗く出るのは，分散法には，特に留意したにもかかわらず，乾式測定法の弱点ともいべき分散および凝集の影響が現われていると思われる。しかし，本測定では巨大凝集粒子は仕切板に堆積し，測定から除かれているので，他の乾式法に比べて，これによる誤差は少なくなるという利点がある。微小粒子の量が多少多めに出るのはつぎの二つの原因が考えられる。まず，粒子がローター入口から分級室の粒子入口に至る区間で，大きい粒子は小さい粒子よりもローターの中心底面

に堆積し易く，粒子が分級室に入る確率は，小さい粒子の方が大きい粒子の確率よりも高いことによるものと考えられる。また堆積粒子の全重量が少ない時には，切断片上の最小粒子重量は秤量の感度と同じ程度の値となるので，誤差を生じる。したがって，通常の化学天秤を用いる場合には，堆積重量は 50 mg 以上が望ましいといえよう。

本測定法を減圧，特に 20 mmHg 以下としたのは，粒子レイノルズ数を小さくして，Stokes の抵抗法則が成立する領域にし，計算に汎用性をもたせること，Cunningham の補正係数を増加させて，微小粒子の測定を可能にするためである。Fig. 4 に示したデーターの数値計算の結果では，すべて $Re < 1$ の領域にある。つぎに本測定法の適用範囲を示すと，粒子径および粒子密度に関しては，大体 $D_p^3 \rho_p < 0.25 \times 10^{-4} \text{ g/cm}$ であり，ローターの回転速度に関しては，速度が遅いと重力の影響が大きくなるので，本装置のサイズでは $N > 1500 \text{ rpm}$ が適当と考えられる。また，ローターの半径比 R に関しては，Fig. 1 に示すように R の増加とともに堆積角が増加し，分離性能が増すので，大きいほどよいと考えられる。しかし，ローターのバランスの点から考えると，分級室への粒子入口は，対称な位置で二箇所とするのが好ましい。したがって，堆積角は 180° 以下となり，仕切板の影響を除くための余裕を考えると，Fig. 1 から $6 < R < 10$ が適当であろう。

結 言

遅れ角を利用した減圧ガス遠心粒度分級機によって，粒度測定を行ないつぎの結果を得た。

- 1) サブシープ粒子（特に $1 \sim 30 \mu$ の間）に対する乾式粒度測定機として再現性もあり十分な精度がある。
- 2) 減圧（20 mmHg 以下）とすることにより加速度下でも常にストークス領域の運動となり，無次元パラメーター S のみを含んだ無次元式で粒子の運動を表わせるとともに，この式より求めた堆積角が実験値とよい精度で一致することを示した。
- 3) 二つの計算図表（Figs. 2 および 4）を与え，粒度測定の際の計算を容易にした。

【付 記】本報告中の計算は京都大学大型計算機センターの FACOM 230—60 によった。

Nomenclature

C_c = Cunningham correction factor	[—]	P = pressure	[mmHg]
D_p = particle diameter	[cm]	R = dimensionless radius ($=r/r_0$)	[—]
N = revolution per minute	[rpm]	r = radius of gyration	[cm]

r_0	= radius of particle inlet ports	[cm]	λ_m	= mean free path of gas molecule	[cm]
r_w	= radius of rotor wall	[cm]	μ	= viscosity of gas	[g/(cm·sec)]
Re	= Reynolds number ($= D_p u \rho_g / \mu$)	[-]	ρ_g	= density of gas	[g/cm ³]
S	= dimensionless parameter ($= D_p^2 \rho_p C_c \omega / 18 \mu$)	[-]	ρ_p	= density of particle	[g/cm ³]
t	= time	[sec]	τ	= dimensionless time ($= \omega t$)	[-]
u	= relative velocity between particle and fluid	[cm/sec]	ϕ	= angular displacement of gas	[rad]
θ	= angular displacement of particle	[rad]	ω	= angular velocity of rotor	[rad/sec]

Literature cited

- 1) The Research Association of Powder Technology: "Funtai-ryudo-sokutei-ho" (Particle Size Measurement Methods), Ch. 19, p. 274 (1965), Yokendo
- 2) Tanaka, Z., H. Takai, N. Okada and K. Jinoya: *J. Chem. Eng. Japan*, 4, 167 (1971)

寄 書

毛管法による臭素分子の四塩化炭素中の拡散係数の測定*

中 西 浩一郎**・播 磨 幹 雄**

相 田 康 夫***

京都大学工学部 工業化学教室**

Hildebrand ら^{1,6)}は数種の溶媒、特に四塩化炭素(CCl_4)中における気体分子の拡散係数を測定し、特定の溶媒について考えた場合、量子効果の無視できる範囲では拡散分子の断面積が最も重要な因子であることを指摘している。彼らは有効隔板法と同一原理の測定方法を採用し、金属製のセルを用いたので、強度の腐食性を有する気体については測定していない。この種の気体のうち塩素やフッ素については、同じハロゲンに属するヨウ素(I_2)についての実測値が多く発表されている^{1,3,4,7)}という事情もあって、拡散係数の測定が望まれるものである。

液相拡散係数の測定方法は多数提案されているが^{5,8)}、上記の目的には毛細管セル法(以下毛管法と略す)が適当と考えられる。この方法を気体分子の拡散に適用する

に先立って、ここではまず既に文献値の存在する I_2 について CCl_4 中での拡散係数の追試測定を行なって毛管法適用上の問題点を整理検討するとともに、同じハロゲンである臭素分子(Br_2)の CCl_4 中における拡散係数を測定した結果について報告する。

実 験

毛管 拡散係数の測定に用いた毛管は内径約2mmの肉厚のもので、径の均一な部分を選び所定の長さ(60, 70または100mm)に切断し、一端を底部が平らになるように熔封したものである。毛管の他方の端、すなわち開口部は全く平らに仕上げたものと、先端を細くし鉛筆型としたものを用いた。毛管の長さは読取顕微鏡によって、容積は室温において毛管を満たす水銀または CCl_4 の重量と密度の値より求めた。この場合容積は用いた液体によって0.5~1%程度異なり、そのいずれを採用するかによって拡散係数の値は3%程度変動する。本測定では溶媒である CCl_4 により決定した値を使った。

毛管は5本宛ステンレスの針金で束ね、ステンレスの支持台に2組とりつけ、計10本1組(その全容積は

* <Determination of Diffusion Coefficient of Bromine Molecule in Carbon Tetrachloride by the Capillary-Cell Method>

Received on February 10, 1971

化学工学協会第34年会(1969年4月、東京)にて研究発表

** Koichiro Nakanishi and Mikio Harima (Dept. of Ind. Chem., Kyoto Univ., Kyoto)

*** Yasuo Aida (信州大学工学部 Faculty of Eng., Shinshu Univ., Nagano)

液相拡散に関する一理論 (平沼充安, 化学工学, 35, 997~1000 (1971))

充填物による流体の横方向の拡散係数に対する機構に、液相中の分子の平均速度を考えに入れて液相拡散に関する理論を導いた。すなわち、平均速度 ($u = \text{並進運動エネルギー} / (\text{粘度} \times \text{接触面積})$) をペクレ数 $uD/\mathfrak{D} = 11$ に入れて、

$$\mathfrak{D} = (3/2) DkT / (11\mu A) \quad (1)$$

の表式を得た。ここで、 D , μ はそれぞれ溶媒の分子直径 [cm] および粘度 [poise], A は溶質の接触面積である。

Eq. (1) が有機性物質を含む系にも適用できるよう会合パラメータ ϕ_s を入れて修正した。

$$\mathfrak{D} = \text{const.} \cdot (\phi_A v_A)^{1/3} T / (\phi_B v_B)^{2/3} \mu \quad (2)$$

ここで v_s は温度 T における分子容である。また、会合パラメータ ϕ_s は溶解パラメータ δ_s と無極性溶解パラメータ δ_s^d から

$$\phi_s = \delta_s / \delta_s^d \quad (3)$$

と規定した。Eq. (2) は定数を 1.84×10^{-9} とおくことによって、溶質溶媒間に強い相互作用のある系に対しても実験値とよく一致する。

気相における3成分系の拡散係数について——ベンゼン—水素—窒素系——(恩田格三郎・佐田栄三・長坂実上, 化学工学, 35, 1000~1005 (1971))

ステファン拡散セルを用いて静止した2成分混合ガス中を蒸気が拡散していく場合について研究した。拡散速度の理論式を Stefan—Maxwell 式から導出し、Wilke の式の適用できない範囲を明示した。ベンゼン—水素—窒素系で実験を行ない、理論値と実測値は良く一致した。また、ベンゼン—水素およびベンゼン—窒素系の拡散係数として 30°C, 1 atm においてそれぞれ $0.389 \text{ cm}^2/\text{sec}$ および $0.0892 \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値を得た。

分子ふるいカーボンの吸着平衡 (河添邦太郎・V. A. Astakhov・川井利長・江口良友, 化学工学, 35, 1006~1012 (1971))

工業的に利用できる分子ふるいカーボンにおけるベンゼン、エタン、エチレン及び炭酸ガスの気相吸着平衡を測定した。その結果を整理したところ、通常の活性炭と異なり、Dubinin の吸着式よりもそれを一般化した Dubinin—Astakhov の式の方が適当であることが判った。炭化水素吸着の場合、後者の式におけるべき数 n の値は3であった。また n の値に及ぼす吸着の特性エネルギー及び細孔径の影響について論じた。

ポリスチレンを含む2成分系および3成分系高分子溶液の気液平衡測定 (片山 俊・松村建一・浦浜圭彬, 化学工学, 35, 1012~1017 (1971))

高分子を含む3成分系気液平衡が測定できる装置を作り、ポリスチレンを高分子とする3組の2成分系および2組の3成分系について気液平衡を実測した。

溶剤成分としてはトルエン、エチルベンゼン、シクロヘキサンを用いた。えられた結果を Flory—Huggins 式、Heil—Prausnitz 式で検討したところ、Heil—Prausnitz 式の方が適合性がよいが、シクロヘキサンを含む3成分系では満足すべきものではなかった。

塩析によるイソプロピルアルコール—水共沸混合物の分離

(飯野 正・中江 昭・須藤二郎・広瀬泰雄, 化学工学, 35, 1017~1021 (1971))

共沸組成より低い組成のイソプロピルアルコール—水混合物を塩析によって共沸組成を越えた組成の混合物まで濃縮するため、25種類塩をこの混合物に添加し、2液相を形成するかどうかを検討した。その結果、23種の塩が2液相を形成し、そのうちで上相が共沸組成を越え2液相を生ずる最良の塩は、炭酸カリウムであることを見出した。それゆえ、この塩析による分離のための基礎データとして、30°C におけるイソプロピルアルコール—水—炭酸カリウム3成分系溶解平衡を測定した。また、塩を含む溶液から塩を分離するための新しい蒸発乾固装置を考案した。これらの結果から、共沸組成より低い組成のイソプロピルアルコール—水混合物に炭酸カリウムを飽和まで添加すれば、常温で2液相に分離し、その上相のイソプロピルアルコールは、共沸組成 (イソプロピルアルコール 87.4 wt.%) を越えたイソプロピルアルコール 95.6, 水 4.4, 炭酸カリウム 0.0 wt.% まで濃縮されることがわかった。

アンモニア水溶液による炭酸ガスの吸収 (疋田晴夫・浅井悟・日昔吉紀, 化学工学, 35, 1021~1028 (1971))

液柱塔と濡れ壁塔を用いて純 CO_2 の NH_3 水溶液 (界面活性剤添加) による吸収実験を行ない、吸収速度の実測値を反応吸収理論 (浸透説) にもとづいて解析した。擬1次反応吸収域での吸収速度の実測値を用いて CO_2 の純 NH_3 水溶液に対する物理溶解度を算出し、その実験式を作製した。吸収速度の実測値は、 CO_2 の界面濃度が吸収の進行につれてしだいに変化することを考慮すれば、 $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2\text{COO}^-$ なる反応を伴う吸収に対する理論吸収速度と良好な一致を示した。

攪拌槽冷却コイルよりの乱流熱伝達 (永田進治・西川正史・滝本貴啓, 化学工学, 35, 1028~1034 (1971))

翼長、翼巾、羽根板角度、翼段数などの装置条件を包含した攪拌槽内冷却コイルよりの伝熱相関式を実験的に求めた。著者らの得た実験式によれば従来報告されている実験値の相関は良好であった。また従来の研究者による Re 数の指数の相違 (0.5, 0.62 および 0.67) は、翼による吐出流が冷却コイルに直接衝突する位置にあるか否かによることを明らかにした。なお邪魔板設置による伝熱係数の上昇は冷却コイル側ではわずかであった。

<化学工学データ>

酢酸+水+酢酸エステル系の液液平衡 (井口昭洋・布施憲司, 化学工学, 35, 1035~1037 (1971))

酢酸+水+酢酸エステル (酢酸イソアミル, 酢酸 n -ブチル, 酢酸エチル) 系の25°Cの液液平衡を測定し、溶解度曲線とタイライソンのデータを得た。ブレイトポイントは Treybal の方法によって推定した。

液液平衡データは Hand のプロットや平田のプロットによって相関される。

同族列エステルをふくむ系としての共通性は得られなかった。

ジメチルスルホオキサイド—イソブレン—メチルブテン系の液々平衡 (榎本 稔・内田雅之, 化学工学, 35, 1037~1041 (1971))

ジメチルスルホオキサイド (DMSO) を選択溶剤としてイソブレンを含む C_5 モノオレフィン混合物中からイソブレンを抽出分離する可能性について研究した。このためにDMSO+イソブレン+2-メチル—2-ブテンおよびDMSO+イソブレン+2-メチル—1-ブテン系の温度 20, 30, 40°C における液々平衡線図を得た。これを基に溶剤に対するイソブレンの選択度と分配係数を計算した。DMSOの芳香族炭化水素に対する選択度と比較して、イソブレンの選択度はかなり低く、従って抽出溶剤としてDMSOを使うイソブレンの分離は実用性にとぼしいと考えられた。

<技術報告>

減圧遠心機による粒度測定 (井伊谷經一・田中善之助・高井安明, 化学工学, 35, 1041~1046 (1971))

遅れ角を利用した減圧ガス遠心分級機を粒度測定に応用し、他の測定法と比較検討した結果、サブミクロン領域の乾式粒度測定機として十分役立つ結果を得た。20 mmHg 以下の圧力では、粒子の運動方程式は無次元化でき、無次元数 S のみをパラメーターとする関数となり、堆積角の実験値と理論値がよい精度で一致することを示した。また測定に伴う計算を二枚の計算図表を用いて簡単に求められるようにした。

<寄 書>

毛管法による臭素分子の四塩化炭素中の拡散係数の測定 (中西浩一郎・播磨幹雄・相田康夫, 化学工学, 35, 1046~1048 (1971))

ヨウ素及び臭素分子の四塩化炭素中における 25°C での拡散係数を毛管法によって測定し、 1.45×10^{-5} 及び $2.04 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ なる値を得た。あわせて毛管法による測定上の若干の問題点について実験的検討を試みた。

イオン交換塔における樹脂相容量係数の簡易推算法 (片岡健・加藤大三郎, 化学工学, 35, 1048~1049 (1971))

イオン交換塔の樹脂相容量係数を推算する図表を作製した。すなわち平衡恒数が大きい場合、イオン交換塔の平均総括容量係数と液境膜容量係数の比と、樹脂相容量係数および液境膜容量係数の比の関係を、平衡恒数をパラメーターとして導き、1価—1価, 2価—1価, 3価—1価および3価—2価の交換の場合について数値計算を行なった。

<Technical Report>

Particle Size Analysis with a Gas Centrifuge at Reduced Pressures, K. Iinoya, Z. Tanaka and H. Takai (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1041~1046 (1971)

The continuous gradation of particle size which occurs on the rotor wall of a gas centrifuge was applied to the analysis of particle size. As a result of the comparison with other methods of size analysis, it is apparent that this type of centrifuge is an effective dry particle size analyzer. At pressures of less than 20 mmHg, the equations of motion can be expressed in terms of a dimensionless parameter S , and the computed values of the deposition angle coincided with the experimental results. Moreover, the calculating method of the size distribution has been simplified by the use of the two nomographs proposed here.

<Short Communications>

Determination of Diffusion Coefficient of Bromine Molecule in Carbon Tetrachloride by the Capillary-Cell Method, K. Nakanishi, M. Harima and Y. Aida (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1046~1048 (1971)

Diffusion coefficients of iodine and bromine molecules dilute in carbon tetrachloride solution at 25°C have been measured with capillary-cell method. They are 1.45×10^{-5} and 2.04×10^{-5} cm²/sec, respectively. Experimental conditions in capillary-cell technique were examined by several test runs in iodine diffusion.

Conventional Estimation of Resin Phase Capacity Coefficient in Ion Exchange, T. Kataoka and D. Kato (Univ. of Osaka Pref.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1048~1049 (1971)

The figure which is able to estimate the resin phase capacity coefficient in ion exchange column was prepared. Namely, the relations of the ratio of the average over-all capacity coefficient and the liquid film capacity coefficient in ion exchange column and the ratio of the resin phase capacity coefficient and the liquid film capacity coefficient were derived as a parameter of K or K' , and calculated by computer for the case of 1-1, 2-1, 3-1, 3-2 valences exchange system, respectively.

Heat Transfer to Helical Coils Immersed in Mixing Vessel, S. Nagata, M. Nishikawa and T. Takimoto (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1028~1034 (1971)

Heat transfer coefficients to helical coils immersed in a mixing vessel were measured with turbine and paddle impellers under various conditions. Pretty good correlations were made by the following equations containing impeller diameter (d), blade width (b), number of blades (n_p), impeller height (C), number of impellers (i), liquid height (H), blade angle (θ), coil loop diameter (D_c), outside diameter of coil tube (d_{co}) and vessel diameter (D).

(1) When the impellers locate inside the coil array under non baffled condition

$$Nu_c = 0.825 Re^{0.56} Pr^{1/3} Vis^{-0.14} (d/D)^{-0.25} (b/D)^{0.15} \times (n_p)^{0.15} (\Sigma C_i/iH)^{0.15} (\sin \theta)^{0.5} (d_{co}/D)^{-0.3}$$

(2) When the impellers locate outside the coil array under non baffled condition

$$Nu_c = 1.05 Re^{0.52} Pr^{1/3} Vis^{-0.14} (d/D)^{-0.25} (b/D)^{0.15} \times (n_p)^{0.15} (\sin \theta)^{0.5} (D_c/D)$$

(3) Under baffled condition

$$Nu_c = 2.68 Re^{0.56} Pr^{1/3} Vis^{-0.14} (d/D)^{-0.3} (b/D)^{0.3} \times (n_p)^{0.2} (\Sigma C_i/iH)^{0.15} (\sin \theta)^{0.5} (H/D)^{-0.5}$$

These equations are also valid for correlating data presented by previous authors.

Disagreement of the exponents for Reynolds number presented by previous authors (i.e. 0.5, 0.62 and 0.67) could be explained by the difference whether the discharge flow of the impellers strikes against the coil directly or not.

It was also observed that the attachment of baffles showed negligible effect on the heat transfer coefficient to cooling coils.

<Chemical Engineering Data>

Liquid-Liquid Equilibria of the Systems Acetic acid + Water + Alkyl Acetate, A. Iguchi (Musashi Inst. of Tech.) and K. Fuse (Tokyo Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1035~1037 (1971)

Solubility curve and tie-lines were determined for the systems acetic acid + water + alkyl acetate (ethyl acetate, *n*-butyl acetate, isoamyl acetate) at 25°C. The plait point was located by the method of Treybal, Weber and Daley.

The liquid-liquid equilibrium data were well correlated by Hand's plots and/or Hirata's plots.

Although alkyl acetate was a component of each ternary system, similarity of solubility characteristics was not found among the systems.

Liquid-Liquid Equilibrium of the Systems Dimethylsulfoxide-Isoprene-Methylbutenes, M. Enomoto (Resources Research Inst.) and M. Uchida (Shibaura Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1037~1041 (1971)

Ternary liquid-liquid equilibria of two systems containing dimethylsulfoxide (DMSO) and isoprene were measured in order to test potentiality of using DMSO as a solvent in extracting isoprene from its C₅-mono-olefine mixtures.

Equilibrium diagrams were presented for DMSO + isoprene + 2-methyl-2-butene and +2-methyl-1-butene at temperatures of 20, 30 and 40°C. The selectivity of DMSO for isoprene to other olefines and distribution coefficients were calculated from the data obtained. The separation factors of DMSO as a solvent for isoprene are much lower than those for aromatic hydrocarbons in the same raffinate and it may, therefore, be difficult to separate isoprene from its mono-olefine mixtures.

Measurement of Vapor-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Solutions Containing Polystyrene as a Component, T. Katayama, K. Matsumura and Y. Urahama (Osaka Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1012~1017 (1971)

An apparatus for measuring ternary vapor-liquid equilibrium of polymer solution was constructed and the equilibrium measurements were performed by the apparatus for three binary and two ternary systems which had polystyrene as a component.

The Flory-Huggins equation, which has one parameter for a binary system, was successful in expressing the experimental values for toluene-polystyrene and ethylbenzene-polystyrene systems, but the equation was not good for the solution of cyclohexane-polystyrene system which deviated considerably from athermal solution. On the other hand, the Heli-Prausnitz equation, which contains two parameters for a binary system, was able to express satisfactorily all these three binary systems.

Experimental values of activities for the ternary system of toluene-ethylbenzene-polystyrene were finely expressed by the Flory-Huggins equation, but the values for the ternary system of toluene-cyclohexane-polystyrene were not expressed satisfactorily even by use of the Heli-Prausnitz equation. The latter ternary system which was composed of polymer, good solvent and poor solvent may be too much non-ideal to be well expressed by these equations.

Separation of Isopropyl Alcohol-Water Azeotropic Mixture by Salting Out, M. Iino, J. Sudoh and Y. Hirose (Tokyo Metro. Univ.), A. Nakae (Toa Oil Co.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1017~1021 (1971)

Salting out was tried to separate isopropyl alcohol-water azeotropic mixture and the 25 salts were examined to observe the salt effect on this system. Effective salts are K₂CO₃, K₃P₂O₇, K₂S₂O₈, K₃PO₄, which are more soluble in water than the other salts. Among the four salts, the most effective one is K₂CO₃ on the standpoint of industrial interest. Therefore, as basic data for the application of K₂CO₃ to the industrial salting out process, liquid-liquid equilibrium for the isopropyl alcohol-water-K₂CO₃ system at 30°C was measured.

As a result, isopropyl alcohol-water mixture the concentration of which is less than 87.4 wt.% has been concentrated to 95.6 wt.% isopropyl alcohol.

Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Ammonia Solutions, H. Hikita, S. Asai and Y. Himukashi (Univ. of Osaka Pref.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1021~1028 (1971)

Absorption rates of pure carbon dioxide into aqueous ammonia solutions with a small amount of surface-active agent were measured in a liquid-jet column and a wetted-wall column. Experimental results were analyzed with the penetration theory for gas absorption accompanied by chemical reaction. Physical solubility of carbon dioxide in aqueous ammonia solutions was determined from the absorption rates measured in a pseudo first-order reaction regime and shown to be considerably larger than the physical solubility in water. The absorption rates obtained with ammonia solutions of which carbonation ratios were not so high, were in good agreement with the theoretical predictions for gas absorption accompanied by irreversible second-order reaction with a stoichiometric coefficient of 2, when the variation of the interfacial concentration of carbon dioxide with gas-liquid contact time was allowed for. On the other hand, absorption of carbon dioxide into highly carbonated ammonia solutions was treated as chemical absorption with a reversible reaction having a large value of equilibrium constant and the absorption rates observed agreed with those predicted from the theory.

Studies on Diffusion in Liquid, M. Hiranuma (Tomakomai Technical College)

Kagaku Kōgaku, 35, 997~1000 (1971)

A theory of molecular diffusion in liquid is developed on the mechanism for 'the diffusion coefficient' arising from the sidestepping effect caused by the packing, by taking the mean velocity of a molecule in liquids into consideration.

By introducing the mean velocity (u =energy of translation/(viscosity $\times$ area of contact)) for the Peclet number ($uD/\mathcal{D}=11$), the quantitative expression is obtained:

$$\mathcal{D} = (3/2) DkT / (11\mu A), \quad (1)$$

where D , μ is diameter [cm] and viscosity [poise] of a solvent, respectively, A [cm²] area of contact of a solute.

Eq. (1) is modified in order to apply for systems involving polar substances by use of the association parameter ϕ_i :

$$\mathcal{D} = \text{const.} (\phi^A v^A)^{(1/3)} T / ((\phi^B v^B)^{(2/3)} \mu) \quad (2)$$

where v_i is molar volume at T .

The association parameter ϕ_i is, also, specified from the solubility parameter δ_i and the nonpolar solubility parameter δ_i^d of a molecule by

$$\phi_i = \delta_i / \delta_i^d \quad (3)$$

Eq. (2) is in good agreement with experiment for strongly interacting solute-solvent systems, by using $\text{const.} = 1.84 \times 10^{-8}$.

Diffusion Coefficients in Ternary Gaseous System—C₆H₆-H₂-N₂ System—, K. Onda, E. Sada and M. Nagasaka (Nagoya Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 1000~1005 (1971)

An experimental study was made of the diffusion of vapor into a stagnant binary gas mixtures by vaporization of liquid in the Stefan diffusion glass tube apparatus. Theoretical diffusion rate was obtained from the Stefan-Maxwell diffusion equations. The limits in which Wilke's equation can be applied were expressed clearly. The experiments were carried out for C₆H₆-H₂-N₂ system. The agreement between experimental and theoretical values was satisfactory. Diffusion coefficients for C₆H₆-H₂ and C₆H₆-N₂ were 0.389 cm²/sec and 0.0892 cm²/sec at 30°C and 1 atm, respectively.

Adsorption Equilibrium on Molecular-sieving Carbon, K. Kawazoe, V. A. Astakhov, T. Kawai and Y. Eguchi (Inst. of Industrial Science, Univ. of Tokyo)

Kagaku Kōgaku, 35, 1006~1012 (1971)

Adsorption equilibria of benzene vapor, ethane, ethylene and carbon dioxide on commercially available molecular-sieving carbon were measured. Those results showed that Dubinin equation did not fit well but Dubinin-Astakhov equation was suitable for adsorption on molecular-sieving carbon.

Exponent n in Dubinin-Astakhov equation was determined to be 3 in the case of hydrocarbon adsorption and the effect of pore diameter on its value and characteristic energy of adsorption was discussed.