加圧下における液液3成分系の新測定法*

野田 勝嗣**・石田 清春**

静岡大学工学部 化学工学科

緒 言

一般に液体に対する溶解度を測定する方法は大別して

(1) 既知組成の混濁点の出現または消失する温度を測定する方法

(2) 一定温度である成分をその系の混濁点の出現または消失するまで他の成分または混合物に加えてゆき、その量より組成を決定する方法

(3) 一定温度で平衡にある各液相を系外に取り出し、その組成を分析する方法
 の三つの方法があり、それぞれ長所および短所をもっている。

3成分系液液平衡では、溶解度曲線ばかりでなくタイラインをも求める必要があるの、それらを同時に決定できる(3)の方法で測定するのが直接的かつ確実な方法であるが、プレートポイント付近の溶解度曲線を求めることが非常に困難である。一般には(2)の方法で溶解度曲線を求め、(3)の方法を併用してタイラインを求めるのが普通のものである。(2)の方法だけで組成分析を行わずに溶解度曲線とタイラインとを同時に決定する方法はまだ見当たらないようである。

Gibbs の相律より、自由度 f は $f=c-p+2$ である。いま3成分系で2液相に相分離する場合を考えれば、成分の数 $c=3$ 、相の数 $p=3$ であるので、自由度は2となる。定温系を考えれば自由度は1となり全圧が与えられれば各液相(気相も)の組成が完全に決まってしまう。また、組成が与えられれば全圧は定まってしまう。このことより、(2)の方法において、混濁点における圧力を測定しておけばタイラインをも同時に決定できることになる。

そこで、この方法を用いて3成分系液液平衡について分析的な手段を用いることなく溶解度曲線およびタイラインを、ベンゼン-水-アンモニア系について、 0°C および 20°C において測定したので報告する。

1. 実験装置および方法

本研究に使用した液液平衡測定装置の概略を Fig. 1 に示す。ここにEは耐圧ガラス製の平衡セルで、常圧の場合のフラスコに相当するもので、内容積は約 100 cc である。A, B は 0.01 cc まで読める目盛つきのビューレットで、その先は注射針を用いておのおのの液が滴下できるようにしてある。A は蒸気圧の低い物質(ここでは水またはベンゼン)用のビューレットで、A 内の試料は水銀を通して F に加圧した窒素ガスの圧力で E 内に入れる。このさい F の圧力は平衡セル内の圧力より 2~3 atm 以上高くしておく必要がある(さもないと E の圧力が F の圧力より大になって逆流する心配がある)。一方 B は自圧で E に入るアンモニア用に使用した。A, B ともに温度による容積変化を少なくするため外套管をつけて水を満たし一定温度に保った。

本研究では、E には蒸気圧の小さいベンゼンまたは水を入れて A, B のビューレットから加圧した液体を滴下したが、もし E に蒸気圧の高い成分を入れて測定する必要がある場合には、B のビューレットも A のようにして水銀留を介して加圧する必要がある。

A, B: Buret
 D: Benzene (or water) reservoir
 F: Mercury reservoir
 P: Bourdon gauge
 C: Ammonia reservoir
 E: Equilibrium cell
 M: Magnetic stirrer

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

* <A New Method for the Determination of Ternary Liquid-Liquid Equilibria under Pressure>

Received on September 27, 1972

化学工学協会東北大会(仙台, 1972年8月25日)にて研究発表

** Katsuji Noda (正会員) and Kiyoharu Ishida (正会員) Dept. of Chem. Eng., Shizuoka Univ., Hamamatsu, Japan

Fig. 2 Phase diagram for the system cyclohexane-benzene-ammonia at 20°C, wt. fraction

Fig. 3 Pressure-composition relations on the solubility curves for cyclohexane-benzene-ammonia system

アンモニア-ベンゼン-水系の測定では、まず平衡セルにベンゼンを入れ秤量し、融点以下に冷却し試料を固化する。この固化した試料の入っている平衡セルを Fig. 1 のようにセットし系内を脱気する。一定の測定温度にしてから、まずBより少量のアンモニアを加えておく。ついで水をごく少量づつ注意深く滴下し混濁点の出現する組成と圧力を測定する。このさい十分な溶解平衡に達しないうちは圧力が徐々に変動するので、圧力の変動のなくなったところをもって平衡に達したとした。このような操作を順次繰返してベンゼンの多い方の溶解度曲線と圧力の関係をもとめる。同様に平衡セルに水を入れ、アンモニア、ベンゼンを交互に滴下し混濁点の組成および圧力を測定して水の多い方の溶解度曲線と圧力の関係をもとめる。原理的には、混濁点の消失する組成とそのときの圧力を測定することによっても同様に、溶解度曲線と圧力の関係を求めることが可能であるが、実験上混濁点の消失して透明になる点を正確に求めることは非常に困難であるので、本実験では識別の容易な混濁点の出現する点の測定を行なった。混濁点の出現の識別はプレートポイント付近より離れるにつれ困難になるが、ほぼ±0.01 cc の範囲で確認できた。

なお、圧力測定は0.01 atm まで精度よく読みとれるブ

Fig. 4 Pressure-composition relations on the solubility curves for benzene-water-ammonia system

Fig. 5 Phase diagram for the system benzene-water-ammonia at 20°C, wt. fraction

ルドン管を使用した。また平衡セルの温度は二重管のデュアピンを用い $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内に制御した。

水およびベンゼンは滴下液量をそのまま液相重量とした。しかし、低沸点成分であるアンモニアは常温でも蒸気圧がかなり高いので、気相重量が液相重量に比べて無視しうるほど小さくはない。そこで系路およびセル中の気相部分はすべてアンモニアであるとして、系の圧力・気相部分の容積およびアンモニアの密度⁵⁾より気相部分のアンモニアの量を求め、アンモニアの滴下液量よりその気相部分の量を差し引いて液相のアンモニアの量とした。液相の量は通常 20~40 cc 位で行なった。

試料として、ベンゼンは特級試験を脱水したものをそのまま使用した ($n_D^{20} = 1.5011$)。水は蒸留水を、アンモニアは市販のものを3回蒸留して用いた。

2. 測定結果および考察

まず、本装置とその方法の健全性を確かめるため、シクロヘキサン-ベンゼン-アンモニア系 (20°C) について

Table 1 Cloud point and total pressure data for benzene-water-ammonia system, wt. fraction

Temp.	Total pressure				Cloud point			
	[atm]	Benzene	Water	Ammonia	[atm]	Benzene	Water	Ammonia
20°C	1.00	0.005	0.676	0.319	6.31	0.572	0.055	0.373
	2.11	0.011	0.550	0.439	6.30	0.615	0.047	0.338
	3.01	0.016	0.485	0.499	6.28	0.658	0.039	0.303
	3.92	0.025	0.412	0.563	6.26	0.691	0.032	0.277
	4.56	0.040	0.359	0.601	6.21	0.709	0.031	0.260
	5.14	0.057	0.307	0.636	6.16	0.740	0.025	0.235
	5.53	0.084	0.263	0.653	6.12	0.757	0.024	0.219
	5.94	0.128	0.212	0.660	5.78	0.844	0.014	0.142
	6.15	0.194	0.168	0.638	5.10	0.907	0.007	0.086
	6.27	0.355	0.107	0.538	4.51	0.940	0.004	0.056
	6.29	0.390	0.093	0.517	4.08	0.951	0.004	0.045
	6.30	0.460	0.080	0.460	3.10	0.972	0.002	0.026
	6.30	0.511	0.068	0.421	1.84	0.985	0.001	0.014
0°C	0.65	0.006	0.611	0.383	3.48	0.529	0.045	0.426
	1.10	0.010	0.521	0.469	3.49	0.584	0.039	0.377
	1.33	0.012	0.492	0.496	3.49	0.629	0.035	0.336
	1.75	0.017	0.425	0.558	3.49	0.637	0.032	0.331
	2.23	0.025	0.355	0.620	3.48	0.685	0.028	0.287
	2.35	0.031	0.341	0.628	3.47	0.714	0.025	0.261
	2.87	0.056	0.259	0.685	3.42	0.781	0.019	0.200
	3.03	0.075	0.221	0.704	3.40	0.792	0.018	0.190
	3.12	0.092	0.201	0.707	3.30	0.842	0.014	0.144
	3.29	0.139	0.156	0.705	3.16	0.869	0.011	0.120
	3.34	0.189	0.126	0.685	2.75	0.912	0.007	0.081
	3.44	0.351	0.073	0.576	2.45	0.934	0.005	0.061
	3.46	0.439	0.059	0.502	1.97	0.958	0.003	0.039
	3.47	0.479	0.054	0.467

Fig. 6 Phase diagram for the system benzene-water-ammonia at 0°C, wt. fraction

Fig. 7 Schematic diagram for the system benzene-water-ammonia at 0°C, wt. fraction

予備実験を行なった。その結果を Fig. 2 に示す。図の実線は平衡にある 2 相を系外に取り出し、各相を分析して求めた文献値³⁾を示す。Fig. 2 中の破線と◎印は本装置を用いて行なった測定結果である。溶解度曲線もほとんど一致している。また本方法によって求めたタイラインの実測値は Fig. 3 に示すように、溶解度曲線上のベンゼンの組成と全圧とをプロットし全圧の等しいベンゼンの組成を読みタイラインしたもので、よく一致していることが認められる。この結果より、本装置で溶解度曲線を求め、同時に圧力との関係よりタイラインを求めることは、従来の 2 相を系外に取り出し分析してタイラインを求める方法と同様に、十分よい精度でかつ比較的容易

に求められることがわかった。

なおシクロヘキサン-ベンゼン-アンモニア系のように全体として圧力変化の小さい系、またはその上に共沸点をもつような系では、圧力測定を非常に正確に行なわないと誤差が入ってくる場合があるので、温度制御・平衡到達時間などに十分注意する必要があると思われる。

Table 1 にベンゼン-水-アンモニア系の 20°C および 0°C における測定結果を示す。Fig. 4 に全圧と溶解度曲線上のアンモニアの組成との関係をプロットした。Fig. 4 より Fig. 3 と同様にして各圧力に対してタイラインを求めて 20°C および 0°C において図示したのがそれ

Table 2 Tie line data for benzene-water-ammonia system, wt. fraction

Temp.	Total pressure [atm]	Benzene layer			Inorganic layer		
		Benzene	Water	Ammonia	Benzene	Water	Ammonia
20°C	1.00	0.994	0.0005	0.006	0.005	0.676	0.319
	2.00	0.985	0.001	0.014	0.009	0.569	0.422
	3.00	0.973	0.002	0.025	0.016	0.483	0.501
	4.00	0.956	0.003	0.041	0.026	0.406	0.568
	5.00	0.916	0.006	0.078	0.052	0.320	0.628
	5.50	0.876	0.010	0.114	0.075	0.273	0.652
	6.00	0.799	0.018	0.183	0.125	0.216	0.659
0°C	1.48	0.972	0.002	0.026	0.014	0.464	0.522
	2.00	0.954	0.004	0.042	0.020	0.392	0.588
	2.50	0.932	0.006	0.062	0.031	0.321	0.648
	3.00	0.894	0.009	0.097	0.069	0.232	0.699
	3.20	0.865	0.012	0.123	0.115	0.175	0.710
	3.40	0.792	0.018	0.190	0.250	0.100	0.650

それ Figs. 5, 6 である。その結果を Table 2 に示す。これらは Hand¹⁾, Ishida⁴⁾ の関係でかなりよく相関できた。

ベンゼンの融点は 5.5°C であるので、0°C においてはベンゼンは固体となる。したがって 0°C の相図において固相の出現する領域が存在する。いま固相域を誇張して Fig. 7 のように図示すれば、CBF 内はベンゼンの固相と BF 上の 1 液相, CEF 内はベンゼンの固相と E, F の 2 液相が共存する範囲と考えられる。この領域は、Gibbs の相律によれば自由度は 1 になる。このことは、CEF 内の 2 点の全圧を測定して一致することにより確かめた。Fig. 7 中の D 点はベンゼン-アンモニア系における 0°C における融点の組成²⁾ ($x_{\text{NH}_3} = 98 \text{ wt. } \%$) であり、EF 点は領域 CEF 内の全圧と等しい全圧をもつ溶解度曲線上の組成であり、Fig. 4 より求められる。この

値は Table 2 の 0°C の最初の値である。

結 言

3 成分系液液平衡においても気液平衡と同様、圧力を測定しておけば、平衡では各相の全圧が等しいことより、混濁点法だけでもタイラインを決定することができる。このようにして、液液平衡を測定することは試料も少なくすみ、また簡単であるので非常に有用な測定方法であると考えられる。

この新しい方法によって、ベンゼン-水-アンモニア 3 成分系液液平衡を 20°C および 0°C において測定した。

〔謝辞〕 本実験に協力された本研究室の鶴田実夫氏(現(株)寺岡製作所)、高橋正義氏(現(株)コピア)に感謝致します。

Literature cited

- 1) Hand, D.B.: *J. Phys. Chem.*, **34**, 1961 (1930)
- 2) Hirayama, K. and T. Toriumi: Bulletin of The Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions, Tohoku University, **10**, 29 (1961)
- 3) Ishida, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 612 (1957)
- 4) Ishida, K.: *ibid.*, **33**, 693 (1960)
- 5) "Landolt-Börnstein", Springer-Verlag (1960)

加圧下における液液3成分系新測定法(野田勝嗣・石田清春, 化学工学, 37, 577~580 (1973))

混濁点法を応用した新しい3成分系液液平衡測定法を提案した。この方法では、タイラインは混濁点における全圧を測定することにより求められる。この方法を用いて、ベンゼン-水-アンモニア3成分系液液平衡の測定を20°Cおよび0°Cにおいて行なった。

単軸スクリュウ押出し機内の流れ(伊藤四郎・梶内俊夫, 化学工学, 37, 581~587 (1973))

ニュートン流体および指数モデル流体のスクリュウ押出しについて、流れを定常、非圧縮性および等温と仮定して研究を行なっている。使用した押出し機は、一定ピッチ、一定溝深さの単軸スクリュウ押出し機である。流れの数値解析は、押出し機の運動方程式を無次元化し、電子計算機を使用して差分法で解析している。スクリュウ溝内の流動状態を、スクリュウ溝方向の成分と溝に垂直な流れ方向に分けて示している。前者の成分は押出し流量に関係し、横断流れと呼ばれる後者の成分は、流体の渦線や、内部の熱伝達に影響を与える。また、実験および数値解析の両面から、種々の運転条件の下で押出し流量に検討を加え、無次元化したスクリュウ特性を与えている。

イオン交換樹脂による難溶性硫酸塩の溶解(笹倉寿介・大井信一, 化学工学, 37, 587~593 (1973))

攪拌槽中に懸濁する難溶性硫酸塩(Ca, Sr, Ba, Pb)をH⁺型カチオン交換樹脂(Dowex 50 W)を用いて、温度30°Cで溶解する場合について、平衡ならびに速度論的検討をおこなった。硫酸塩の溶解度および全酸濃度(H⁺+HSO₄⁻)がイオン交換によって生ずる水素イオンによって影響をうけるので、樹脂量と液相容積の比に対する水素イオン濃度(C_H)の関係およびイオン交換率にあたるC_Hの影響をそれぞれ検討し、その結果を図で示した。

ついで、微細な塩粒子を大過剰に存在せしめ、塩粒子と液相間の液境界内物質移動抵抗が無視できる条件で、C_Hの時間的变化を測定し、溶解速度を検討した。速度式は平衡論的結果にもとづき、C_Hの関数としてあらわした。CaおよびSr系では溶解速度曲線が速度式にしたがい、操作条件と物質移動係数との間に相関関係が確かめられた。しかし、BaおよびPb系では過飽和現象にもとづき、推進力が過大になったものとみられ、妥当な結果を得ることができなかった。

溶液共重合反応速度への温度の影響(幡手泰雄・村里修二・中塩文行, 化学工学, 37, 593~598 (1973))

共重合反応速度に及ぼす温度の影響を調べるため、スチレン-アクリロニトリル溶液共重合反応を反応温度55°Cから80°Cの範囲で行なった。

先に提出した溶液共重合反応速度にしたがって、各反応温度における速度パラメータを決定し、各速度パラメータの見掛けの活性化エネルギーを求めた。

総括反応速度定数やf(x)の見掛けの活性化エネルギーは、モル組成xによらずほぼ一定でありそれぞれ約21 Kcal/mol, 約-39 Kcal/molであった。また、反応性比やφ_xの温度依存性は無視できた。

スチレン-アクリロニトリル塊状共重合反応速度(宮田隆夫・中塩文行, 化学工学, 37, 599~607 (1973))

アゾビスイソブチロニトリルを開始剤とするスチレン-アクリロニトリル塊状共重合反応を、70°Cで全反応領域にわたり検討した。

各時間における両単量体濃度はガスクロマトグラフィーにより測定されアゼオトロピック共重合体とスチレン単重合体の重量平均重合度は粘度法により測定された。共重組成成分より反応比が全重合領域にわたり一定とはならず、しかもこれは、溶液の単位質量当りの重合したモル数により関係づけられることがわかった。反応速度式中に補正係数γを導入して重合の後期にみい出されるゲル効果を定量的に表わした。この補正係数もまた溶液の単位質量当りの重合したモル数の関数となった。

実験結果、すなわち転化率と重量平均重合度はゲル効果を考慮した反応速度式から計算した結果とよく一致した。

スチレン-アクリロニトリル懸濁共重合反応速度(宮田隆夫・中塩文行, 化学工学, 37, 607~614 (1973))

アゾビスイソブチロニトリルを開始剤とするスチレン-アクリロニトリル懸濁共重合反応を70°Cで検討した。懸濁剤濃度、攪拌数や単量体相と水相の体積比を変化して重合速度におよぼす影響を調べた。

重合速度は懸濁剤濃度や攪拌数で変化せず両相の容積比により変わることがわかった。一方、スチレン単重合の実験結果はスチレン塊状単重合で得られた速度式から計算した結果とよく一致した。このことより両相の容積比が共重合速度におよぼす影響はアクリロニトリル単量体の水相への溶解性によるものと考えた。それでスチレン、アクリロニトリル、水3成分系液液平衡を70°Cで測定した。

懸濁共重合の全結果は平衡関係と塊状重合の速度式を用いればよく説明できた。

流通系反応器によるクロロホルムの気相光塩素化—管型反応器による動力学的検討—(菅原拓男・只木慎夫・前田四郎, 化学工学, 37, 614~621 (1973))

管型反応器を用いて23°Cないし100°Cの温度範囲でクロロホルムの気相光塩素化を行なわせ、管内光強度分布、濃度分布を考慮しながら動力学的検討を行なった。その結果、光源の性質を拡散性とみなして反応器内の光強度分布を求め、また、反応機構としてはトリクロロメチルラジカルの再結合反応を停止反応に加え、かつその反応速度定数を $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{sec}$ とすると実験結果がよく説明できること、さらに本実験条件下ではlong chainの仮定が成立しないことなどがわかった。

<寄書>

強電解質の高濃度水溶液中における拡散係数の推算法について(早川豊彦・松岡正邦, 化学工学, 37, 622~624 (1973))

晶析において特に重要な、高濃度水溶液中の強電解質の拡散係数について検討を加え、粘度、密度および活量係数から成るつぎの様な半理論式を導き既往の7種類の塩の実測値と比較したところ、±10%の精度で良好な一致を示した。実測値がない場合、

$$\left(\frac{D\mu}{T\rho}\right)_{T,x} = \left(\frac{D_0\mu_w}{T_0\rho_w}\right)_{T_0,x \rightarrow 0} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln x}\right)_{T,x}$$

実測値がある場合

$$\left(\frac{D\mu}{T\rho}\right)_{T,x} = \left(\frac{D\mu}{T\rho}\right)_{T',x'} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln x}\right)_{T,x} / \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln x}\right)_{T',x'}$$

Rate of Bulk Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile, Takao Miyata and Fumiya Naka-shio (Kyushu Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 599~607 (1973)

The bulk copolymerization of styrene and acrylonitrile at 70°C, with azobisisobutyronitrile as initiator, was studied over the complete course of the reaction.

The monomer concentrations for each reaction time were measured by gaschromatography and the weight-average degree of polymerization of azeotropic copolymer and styrene homopolymer was determined by viscometry.

Consequently, it was found from the copolymer composition diagram that copolymer reactivity ratio was not always constant over the complete course of polymerization, and that this was correlated with moles of polymerized monomers per unit mass. A factor $\bar{r}$ was introduced in the rate equations to represent quantitatively "gel effect" observed in final stage of polymerization. This factor was also correlated with moles of polymerized monomers per unit mass.

The experimental results, that is, the conversion and the weight-average degree of polymerization, agreed with the results calculated by the rate equations taking account of "gel effect".

Rate of Suspension Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile, Takao Miyata and Fumiya Naka-shio (Kyushu Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 607~614 (1973)

The suspension copolymerization of styrene and acrylonitrile at 70°C, with azobisisobutyronitrile as initiator, was studied. The effects of suspension agent concentration, stirring rate and the volume ratio of monomer to aqueous phase on the rate of polymerization were examined.

It was shown that the rate of copolymerization was not affected by suspension agent concentration and stirring rate, but by the volume ratio of two phases. The experimental results of suspension homopolymerization of styrene agreed with the results calculated by the rate equation obtained from bulk homopolymerization of styrene. It was suggested from these fact that the effect of volume ratio of two phases on the rate of copolymerization was attributed to the solubility of acrylonitrile monomer in aqueous phase. Ternary liquid equilibrium of styrene, acrylonitrile and water was measured at 70°C.

All experimental results of suspension copolymerization were well explained by using the equilibrium relation and the rate equation of bulk copolymerization.

The Photochlorination of Chloroform in Flow Reactors—Kinetic studies in a tubular reactor—, Takuo Sugawara (Akita Univ.), Teiriki Tadaki and Siro Maeda (Tohoku Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 614~621 (1973)

The kinetic studies of the vapor phase photochlorination of chloroform were carried out in a tubular, laminar flow reactor from 23°C to 100°C, with due consideration of the effect of radial variation in light intensity and concentration gradients. A kinetic model based upon the following discussions was found to fit the data: a pattern for the distribution of light intensity was assumed diffuse, and the recombination of trichloromethyl radicals was taken into account as a termination step whose rate constant was proposed as $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{sec}$. It was also found that the long chain approximation would not be possible under the experimental conditions studied.

<Short Communications>

A New Method of Estimating Diffusivity of Strong Electrolyte in Highly Concentrated Aqueous Solution, Toyohiko Hayakawa and Masakuni Matsuoka (Tokyo Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, 37, 622~624 (1973)

Diffusivities of the strong electrolytes in a highly concentrated solution, which are of great importance especially in crystallization process, were discussed, and the following new semi-theoretical equations of estimating diffusivity were derived.

$$\left(\frac{D\mu}{T\rho}\right)_{T,x} = \left(\frac{D\mu_w}{T^0\rho_w}\right)_{T^0,x \rightarrow 0} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln x}\right)_{T,x}$$
$$\left(\frac{D\mu}{T\rho}\right)_{T,x} = \left(\frac{D\mu}{T\rho}\right)_{T',x'} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln x}\right)_{T,x} / \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln x}\right)_{T',x'}$$

Comparison of the calculated values from these equations with previously published data of seven different salts showed a good agreement within the accuracy of $\pm 10\%$.

A New Method for the Determination of Ternary Liquid-Liquid Equilibria under Pressure, Katsuji Noda and Kiyoharu Ishida (Shizuoka Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 577~580 (1973)

A new method modifying a cloud point technique is presented for the determination of ternary liquid-liquid equilibria. Tie lines are obtained by means of the measurement of total pressure at the cloud points. Ternary liquid-liquid equilibrium data for the system benzene-water-ammonia at 20°C and 0°C are determined by means of this method.

On Flow Characteristics in Single-Screw Extruder, Shiro Ito and Toshio Kajuchi (Tokyo Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, 37, 581~587 (1973)

The screw extrusions of Newtonian fluids and power-law model fluids of various rheological power n are studied, assuming the flow is taken as steady, incompressible and isothermal. The single-screw extruder designed constant screw pitch and constant groove depth is used.

The non-dimensional momentum equation on the extrusion is analysed by a finite difference method by means of an electronic computer. In showing the flow patterns of the fluids in the channel, the velocity is divided into two components: one of these acts on directly down the channel, and the other acts at right angles to it. The former component which is called drag velocity is related to the discharge rate from the extruder, and the latter component which is called transverse flow is related to neading and heat transfer in the channel.

The mass flow rate is studied with the experiments and the numerical analysis under various operating conditions, and the screw characteristics of the extruder are also given in the non-dimensional form.

Dissolution of Slightly Soluble Sulfates by Ion Exchange Resin, Toshisuke Sasakura and Nobuichi Ohi (Toyama Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 587~593 (1973)

Equilibria and kinetics of dissolution of slightly soluble sulfates (Ca, Sr, Ba and Pb) suspended in water by cation exchange resin in H^+ form (Dowex 50W) were studied in stirred vessel at 30°C.

Since the solubility of sulfate and total acid concentration in solution $(H^+ + HSO_4^-)$ vary with the hydrogen ion produced by the cation exchange, the relation between hydrogen ion concentration of liquid (C_H) and the ratio of weight of resin added to initial amounts of water and the effect of C_H on exchange ratio in the resin-phase were determined at equilibrium respectively and the results were shown in the diagram.

The rate of dissolution was determined by the variation of C_H with time in the presence of large excess of fine sulfate particles, so that the mass transfer resistance at the liquid-salt interface is negligible. The rate equation was represented in terms of the function of C_H on the basis of the equilibrium. It was found that the dissolution rate curve follows the rate equation and the operating conditions correlate to mass transfer coefficient for Ca and Sr except Ba and Pb sulfate which have extremely large driving force perhaps by the formation of supersaturation.

Effect of Temperature on the Rate of Copolymerization in Solution, Yasuo Hatate, Fumiya Naka-shio (Kyushu Univ.) and Shuuji Murasato Nippon Steel Chem. Co., Ltd.)

Kagaku Kōgaku, 37, 593~598 (1973)

Effect of temperature on the rate of copolymerization of styrene and acrylonitrile in dimethylformamide solution was examined at the temperature range between 55 and 80°C.

Each parameter in the rate equation proposed in a previous paper was determined at each temperature to obtain the apparent activation energy of each parameter.

Consequently, it was found that the apparent activation energies of the over-all rate constant and $f(x)$ were about 21 Kcal/mol and -39 Kcal/mol respectively, and that these values were not affected by monomer composition x . Furthermore it was shown that the effect of temperature on the reactivity ratio and ϕ_x was negligible.