Literature cited

- 1) Kunii, D., T. Kunugi, O. Yuzawa and N. Kunii: *Kagaku Kōgaku*, 37, 949 (1973)
- 2) Kunii, D., T. Kunugi, T. Ishida and T. Ise: *Kagaku Kōgaku*, 38, 68 (1974)
- 3) Kunugi, T., D. Kunii, H. Tominaga, T. Sakai, S. Mabuchi and T. Takeshige: *J. Japan Petrol. Inst.*, 16, 232, 238, 241 (1973)
- 4) Levenspiel, O., D. Kunii and T. Fitzgerald: *Powder Technology*, 2, 87 (1968/69)

寄 書

インバール合金による PVT 用定容セルの試作*

荒 井 康 彦*** · Walter Ruska**
Riki Kobayashi**

ライス大学 化学工学科**

物質の PVT 測定において、等温線 (Isotherm) あるいは等密度線 (Isochore) の測定が広く行われている。測定に用いるセルの材料として、ステンレス鋼が広く用いられているが、温度変化によりセル容積が多少変化し、等密度線の場合真の値を得ることが困難である。ステンレス鋼の線膨張係数は約 $5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であり、80 cc 程度のセルの場合、 100°C の温度変化に対して約 0.4 cc の変化が見込まれる。事実ステンレス鋼を使用した場合、同程度の容積変化が報告されている¹⁾。これに対してインバール合金を考えると、その材質は Table 1 のようであり、線膨張係数より見込まれる容積変化は 80 cc のセルについて、 $0.02 \text{ cc}/100^{\circ}\text{C}$ である。前者のステンレス

鋼の場合に比して、きわめて容積変化の少ないことが期待される。そこで、ここではインバール合金を用い、定容セルを試作しその容積変化を、広範囲の温度域 ($-100^{\circ}\text{C} \sim +50^{\circ}\text{C}$) にて実測した。さらに検証のため若干のプロパンの等密度線の実測をも行った。その結果インバール合金によるセルの容積は、予想どおり温度変化がきわめて少なく、得られたプロパンの PVT データも既報のものと同様一致したので、ここに報告し資料とした。なお以下に述べる実験方法などは Vennix らの方法^{4,5)} に準拠しているもので、詳細はそれらを参照されたい。

製作されたセルの寸法はほぼ内径 2 インチ (外径 4.5 インチ) であり、実験装置図の概略は Fig. 1 に示すとおりである。セル容積の決定は He ガスを用い、バーネット膨張法にて行った。バーネット膨張法による容積決定法⁴⁾ を以下に簡単に述べる。Fig. 1 において、セル中 (バルブ A までのチューブおよび DPI の容積も含む¹⁾) に圧力 P_j まで気体を導入すると、そのモル数 n は

$$n = \frac{P_j V_1}{Z_{j,1} R T_1} \quad (1)$$

ここで Z は圧縮係数である。ついでバルブ A の右側、すなわちチューブおよび膨張シリンダーまでを真空に引き、ここへバルブ A の左側、つまりセル中の気体を膨張させ、その時の圧力が P_{j+1} とすると

$$n = \frac{P_{j+1} V_1}{Z_{j+1,1} R T_1} + \frac{P_{j+1} V_1'}{Z_{j+1,1} R T_1} + \frac{P_{j+1} V_3}{Z_{j+1,3} R T_3}$$

Table 1 Properties for Invar "36" alloy⁵⁾

Carbon	0.21%
Manganese	0.35%
Silicon	0.30%
Nickel	36.00%
Other elements	Iron balance
Specific gravity	8.05
Specific heat	0.123
Coefficient of thermal expansion (25~100°C)	$1.18 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$

* <Invar Alloy Cell for Isochoric Measurements>

Received on July 14, 1973

** Walter Ruska and Riki Kobayashi Dept. of Chem. Eng., Rice Univ., Houston, Texas, U.S.A.

*** Yasuhiko Arai (正会員) 東北大学工学部 化学工学科 Dept. of Chem. Eng., Tohoku Univ., Sendai, Japan

† チューブの部分はインバール合金を用い、その容積がきわめて小さいため DPI はステンレス製のものを用いた。

$$+ \frac{P_{j+1} V_2'}{Z_{j+1,2} R T_2} + \frac{P_{j+1} V_2}{Z_{j+1,2} R T_2} \quad (2)$$

ここで Eqs.(1) および (2) のモル数 n は変化がないから、両式を等置し、

$$\begin{aligned} \left(\frac{P_j}{P_{j+1}} \right) \frac{V_1}{T_1} &= \frac{Z_{j,1}}{Z_{j+1,1}} \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_1'}{T_1} \right) \\ &+ \frac{Z_{j,1}}{Z_{j+1,1}} \left(\frac{V_2}{T_2} \right) \\ &+ \frac{Z_{j,1}}{Z_{j+1,1}} \left(\frac{V_2'}{T_2} + \frac{V_2}{T_2} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

Eq.(3) において、十分な低压つまりゼロ気圧での状態を考えると、 $Z \rightarrow 1$ であるから

$$\begin{aligned} N_0 \left(\frac{V_1}{T_1} \right) &= \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_1'}{T_1} \right) + \frac{V_2}{T_2} \\ &+ \left(\frac{V_2'}{T_2} + \frac{V_2}{T_2} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

ついで逆に、膨張シリンダーからセルに膨張させた場合は同様な手続きにより

$$N_0' \left(\frac{V_2}{T_2} \right) = \left(\frac{V_2'}{T_2} + \frac{V_2}{T_2} \right) + \frac{V_3}{T_3} + \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_1'}{T_1} \right) \quad (5)$$

を得る。Eqs.(4) および (5) より

$$V_1 = \frac{N_0'}{N_0} \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot V_2 \quad (6)$$

ここで N_0 , N_0' はそれぞれの膨張におけるセル定数と呼ばれ圧力比 (P_j/P_{j+1}) である。したがって両セル定数および標準になる膨張シリンダーの温度 T_2 における容積 V_2 を知るによって、温度 T_1 におけるセル容積 V_1 が求まる。ここではアルミニウム製の膨張シリンダーを製作し、水を用いて 0°C において容積を決定した。この膨張シリンダーのおよその容積はセル容積とのかね合い、つまり P_j/P_{j+1} の値により決めるが、この場合は 0°C において 101.175cc であった。セル定数は低压域まで数回膨張を続け、圧力ゼロへ外挿して求めることができる。本実験での一例を Fig. 2 に示す。 $+50^\circ\text{C}$, 0°C , -50°C および -100°C 付近の温度において、容積測定を行いセル容積として $64.484 + 0.000646t(^\circ\text{C})\text{cc}$ を得た。なおこの容積には最大誤差として、 0.015cc が見込まれる。容積変化の温度係数はステンレス鋼の場合の約 $1/6$ と、きわめて小さいことがわかる。

本セルを用いて若干のプロパンの等密度線を得た。Fig. 1 に見られるごとく、アルミニウム製の容器に試料のプロパン (純度 99.99% 以上, Phillips 社製) を導入し、セルに取り付ける。セル側のみ温度を低く保ち、蒸気圧の差を利用してセル内にプロパンを導入する。導入後バルブを閉じ配管内のプロパンを液体窒素にてトラップする。導入された重量は導入前後の重量差によって求められる。導入後、蒸気圧線に沿って温度を上昇させ、液側の等密度線を得た。気相の場合は、セル温度を高く保ちプロパン蒸気を導入し、その温度を下げることによ

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Fig. 2 Forward and reverse expansions at -49.19°C (O and Δ denote different Runs)

って得た。この結果を示したのが Table 2 である。上記バーネット膨張法にて得た容積は圧力ゼロでのものであるから、圧力効果によるセルの膨張をも次式により考慮した^{2,4)}。

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{P}{E} \left[\frac{b^2 + 2a^3}{2(b^3 - a^3)} (1 - \mu) + \mu \right] \quad (7)$$

ここで a (内半径) = 1 inch, b (外半径) = 2.25 inch, E (弾性率) = 20.5×10^5 psi, μ (ポアソン比) = 0.3 および P (内圧) psi である⁶⁾。Table 2 に見られるごとく、密度変化はきわめて小さく、 0.08% 以内ではほぼ真の等密度線と考えられる。この等密度線を蒸気圧線に外挿することによって、飽和時の蒸気および液密度が求められる。参考のためここでの結果を、飽和密度については Sliwinski

Table 2 Isochores for propane

d [g/cc]	T [°K]	P [psia]	Z [—]
Vapor			
0.01795	292.303	117.91*	0.82171
0.01795	297.311	123.41	0.84557
0.01795	302.050	126.31	0.85189
0.01795	307.401	129.47	0.85806
0.01795	312.463	132.38	0.86319
0.01795	314.785	133.72	0.86554
0.01795	320.439	136.95	0.87086
Liquid			
0.49421	278.122	80.31*	0.02137
0.49414	292.603	120.27*	0.03042
0.49410	298.239	261.65	0.06493
0.49406	303.107	633.12	0.15460
0.49402	307.682	981.97	0.23624
0.49397	312.849	1,376.20	0.32565
0.49393	317.283	1,712.17	0.39952
0.49388	322.426	2,101.85	0.48267
Liquid			
0.50952	271.664	66.40*	0.01754
0.50949	277.586	79.35*	0.02052
0.50946	283.081	93.11*	0.02361
0.50942	288.261	278.99	0.06948
0.50937	292.984	685.66	0.16801
0.50927	303.600	1,582.25	0.37422
0.50918	312.143	2,306.11	0.53058
0.50910	321.022	3,057.31	0.68408

* Vapor pressure data

Table 3 Saturated densities of propane for vapor and liquid [g/cc]

T [°K]	Present	Sliwinski ³⁾	Dev. [%]
Vapor			
293.1	0.01795	0.01800	-0.28
Liquid			
296.6	0.4941	0.4945	-0.08
286.1	0.5094	0.5101	-0.14

の結果³⁾と、液相の圧力については、Reamer らの結果¹⁾と比較した。Tables 3 および 4 に見られるごとく

Table 4 Liquid phase pressures for propane at 100°F [psia]

d [g/cc]	Present	Reamer <i>et al</i> ¹⁾	Dev. [%]
0.4941	1,225.	1,208.	+1.41
0.5094	2,200.	2,190.	+0.46

満足すべきものである。

Nomenclature

a	= inner radius	[inch]
b	= outer radius	[inch]
d	= density	[g/cc]
E	= modulus of elasticity	[psi]
n	= number of mole	[g-mol]
N_0, N_0'	= cell constant	[—]
P	= pressure	[psi]
R	= gas constant	[psi·cc/g-mol·°K]
T	= temperature	[°K]
V	= volume	[cc]
Z	= compressibility factor	[—]
μ	= Poisson's ratio	[—]

Literature cited

- 1) Reamer, H.H., B.H. Sage and W.N. Lacey: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 482 (1949)
- 2) Roarck, R.J.: "Formulas for Stress and Strain", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (1954)
- 3) Sliwinski, P.: *Z. phys. chem.*, N.F., **63**, 263 (1969)
- 4) Vennix, A.J.: Ph. D. thesis in Chem. Eng., Rice Univ. (1966)
- 5) Vennix, A.J., T.W. Leland, Jr. and R. Kobayashi: *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 238 (1970)
- 6) Catalogue for Alloys of Carpenter Technology Corporation, Houston, Texas, U.S.A.

液 滴 内 物 質 移 動 に つ い て*

恩 田 格 三 郎**・竹 内 寛**

前 田 喜 朗**・伊 藤 秀 夫***

名古屋大学工学部 化学工学科**

自由運動時における液滴を通しての物質移動は、液液界面現象に加えて液滴内外の流動が重要な役割を果たす

* <Mass Transfer Inside Drops>

Received on April 26, 1973

** Kakusaburo Onda (正会員), Hiroshi Takeuchi (正会員) and Yoshiro Maeda (学生会員) Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya, Japan

*** Hideo Ito ポリプラスチック (株) Polyplastics Co., Ltd.

と考えられるが、液滴の運動時に受ける異常運動や界面汚染などのために液滴の内部流動を理論的に把握することは不可能に近い。したがって自由運動時における研究においては液滴の内部流動を理想化したモデルが提案されている^{1,5,6)}。しかし滴内循環流が層流から乱流へ移行する遷移的な中間 Re 数領域については、滴内流動が複

Table 1 Physical properties of systems and diameter of drop

Systems	Density [g/cm ³]	Viscosity [cp]	Interfacial tension [dyn/cm]	Diffusivity [cm ² /sec]	Diameter of drop [cm]
Benzene	0.879	0.610	32.4	2.38×10^{-5}	0.210~0.480
Cyclohexane	0.778	0.883	47.0	1.89	0.193~0.365
Tetralin	0.972	1.982	28.9	1.06	0.425~0.731
Cyclohexane-Tetralin	0.892	1.281	22.1	1.41	0.310~0.470

雑となるため、理論的にも実験的にもあまり進んでいない。本研究ではその遷移的な領域における物質移動機構の解明を目的として既往のモデルと比較検討した。さらに液滴内物質移動現象を説明するために、有効拡散係数という実験的助変数により考察した。

実験装置および方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。抽出塔本体は内径 80mmφ のパイレックスガラス管で、装置下端に単一ノズルを、塔上部には液滴捕集用ロートが設けられている。液滴生成時・消滅時の端効果を求めるために、ノズル上端から滴捕集器内分離界面までの距離を変化させるために 4 種類の塔を用いた。ノズルは内径 0.002~0.19 cm の注射針およびガラス製ノズルを使用した。

抽出系は連続相として蒸留水、分散相としてベンゼン、シクロヘキサン、テトラリン、シクロヘキサン・テトラリン混合物（モル比 0.48 : 0.52）を相互に飽和させて使用した。抽質として 0.1N 酢酸を分散相から連続相へ移動させたが、分配係数はいずれも大きい（20 以上）ので連続相側物質移動抵抗は無視した。本研究に使用した系の物性値ならびに液滴径の範囲を Table 1 に示した。

実験は連続相を抽出塔に仕込み、分散相は単一滴化の状態で発生させ、滴生成時間は端効果を求める一連の実験においてほぼ一定に保った。液滴の上昇速度はストップウォッチにより測定した。液滴径は供給分散相流量と液滴発生周期から真球液滴として算出したが、別に写真撮影して得られた液滴径と比較し、 $d < 0.45$ cm では真球の仮定が正しいことを確認した。酢酸の分析は中和滴定法により求めた。物質移動実験では温度を 25 ± 0.5 °C に保ち、不純物の混入をできる限り防いだ。

結果と考察

実験により得られた抽出率は、滴生成時および消滅時の端効果を含んでいるため、これを Johnson ら⁴⁾の方法により推算した。また端効果を考慮した自由運動時の抽出率から分散相側物質移動係数 k_d を算出した。

得られた k_d の値と Re 数の関係を既往のモデルと比較した結果、粘度の比較的小さいベンゼンおよびシクロヘキサン系の実験結果は Handlos のモデル¹⁾によく一致した。例としてベンゼン-水系の結果を Fig. 2 に示す。Handlos のモデルは $Re \sim 1,000$ で成立するとされているが¹⁾、本実験結果によれば、系により Re 数の小さい領域 ($100 < Re < 500$) でも乱流循環モデルが適用できることが明らかとなった。Fig. 2 で $Re > 500$ で k_d の値が上昇しているのは液滴の振動によるものと考えられ、このことは液滴の上昇速度が最大値をとる液滴径よりも大きい液滴の場合、振動が起こるという原田ら²⁾の結果

Fig. 1 Experimental apparatus

Fig. 2 Effect of Re number on k_d for benzene-water system Fig. 3 Effect of Re number on k_d for tetralin-water system

Fig. 4 Experimental R compared with theoretical models

Fig. 5 Effect of σ on R

と一致する。

粘度がベンゼン系などよりも大きいテトラリン、シクロヘキサン・テトラリン系では k_d の値は Re 数の増加に伴い層流循環モデルから乱流循環モデルへの遷移状態にあることがわかった。例としてテトラリン-水系の実験結果を Fig. 3 に示す。このことは液滴の上昇速度の増加につれて、滴内の混合がしだいに激しくなっていることを示している。

以上の結果から、粘度が大きくなると実験結果は乱流循環モデルと一致しなくなることがわかる。この不一致を説明する経験的な方法として有効拡散係数を考えると

Fig. 6 Correlation of R

き⁴⁾、有効拡散係数は分子拡散係数の R 倍の値をもつ。液滴の振動を伴わない時の補正係数 R を液滴内の修正ベクレ数 Pe' に対してプロットしたのが Fig. 4 である。滴内乱流モデルによれば $R = Pe' / 2,048$ であり⁴⁾、ベンゼン系、シクロヘキサン系がこれとよく一致していることは前述した。Fig. 4 には原田ら³⁾の n -ブタノール-水系、Johnson ら⁴⁾の n -ブタノール-水系、シクロヘキサン-水系のデータも示した。これらはいずれも本実験よりも粘度の大きい系であり、 R の値は層流循環モデルから乱流循環モデルへと移動しつつあることがわかる。Fig. 5 に示されるように R の値に対する σ の依存性は σ の大きい範囲においては 1 次である。したがって R の値を便宜上 $(dvp_d/\mu_d)\sigma \equiv \phi$ に対してプロットしたのが Fig. 6 であり、 R の値は次式で相関できた。

$$R = 2.25 + 5.5 \times 10^{-5} \phi^{1.4}$$

結 論

中間 Re 数領域における分散相側物質移動を 4 種の有機溶媒を用いて実験的に検討した。その結果、酢酸を溶質とするベンゼン-水系、シクロヘキサン-水系の粘度の比較的小さい系では、中間 Re 数領域 ($100 < Re < 500$) において分散相側物質移動係数は Handlos のモデルとよく一致した。またテトラリン-水系、シクロヘキサン・テトラリン-水系では中間 Re 数領域 ($200 < Re < 500$) において分散相側物質移動係数は Kronig のモデルと Handlos のモデルの中間に位置し、液滴内の循環流は層流から乱流へ移る遷移領域であることが明らかとなった。さらに液滴内物質移動に対して有効拡散係数を考えることによりその補正係数 R を相関した。これにより中間 Re 数領域における滴内物質移動係数の推算が可能である。

Nomenclature

D = molecular diffusivity

[cm^2/sec]

d	= drop diameter	[cm]	d	= dispersed phase
k	= mass transfer coefficient	[cm/sec]		
R	= ratio of effective diffusivity to molecular diffusivity	[—]		
Re	= Reynolds number $= dv\rho_c/\mu_c$	[—]		
Pe'	= modified Peclet number $= dv/D(1+\mu_d/\mu_c)$	[—]		
v	= velocity of free rise of a drop	[cm/sec]		
μ	= viscosity	[g/cm·sec]		
ρ	= density	[g/cm ³]		
σ	= interfacial tension	[dyn/cm]		
ϕ	= parameter $=(dv\rho_d/\mu_d)\sigma$	[dyn/cm]		
<Subscripts>				
	= continuous phase			

Literature cited

- 1) Handlos, A. E. and T. Baron: *AIChE J.*, **3**, 127 (1957)
- 2) Harada, M., A. Fujiki and W. Eguchi: *Kagaku Kōgaku*, **34**, 863 (1970)
- 3) Harada, M. and W. Eguchi: *Kagaku Kōgaku*, **35**, 85 (1971)
- 4) Johnson, A. I. and A. E. Hamielec: *AIChE J.*, **6**, 145 (1960)
- 5) Kronig, R. and J. C. Brink: *Appl. Sci. Res.*, **A-2**, 142 (1950)
- 6) Newman, A. B.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **21**, 203 (1931)
- 7) Shiotsuka, T., A. Hirata and A. Murakami: Preprints of 4th General Symposium of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, 70, Tokyo (1965)