

氏名	長田 勇 なが た いさむ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第47号
学位授与の日付	昭和37年6月19日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科工業化学専攻
学位論文題目	Chemical Engineering Studies on Vapor-Liquid Equilibria (気液平衡の化学工学的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 田村 幹雄 教授 吉田 文武 教授 永田 進治

論文内容の要旨

この論文は気液平衡の実験に関する章(第1, 2, 3章)と推算に関する章(第4, 5, 6, 7章)からなっている。

第1章では気液平衡の実験的研究の方法について述べている。先ずこれまでに提案されている種々の方法を比較検討した結果、本研究の目的には蒸気循環型が適当であるとして Colburn 型の装置を採用している。また平衡状態に達したかどうかを判定する方法などについて詳しく述べている。

第2章ではまず定温および定圧それぞれの条件下における実験結果の熱力学的解析についてこれまでに発表された方法を総括している。定圧条件下の二成分系に適用される Chao により提案された方法を著者は三成分系にまで拡張することに成功して、次章で述べる実験結果の解析に使用した。

第3章では12種類の二成分系および3種類の三成分系について著者の行なった実験結果を示し、それを上述の方法で解析している。クロロホルム-メタノール-エチルアセテート三成分系およびそれらの二成分系はいずれも Margules および van Laar 型の式によりよく関係づけられ三成分定数は前者の式では $C^+ = 0.42$ であり後者の場合には $C = 0.943$ であることを決定した。ほかの9つの二成分系および2つの三成分系の実験結果はそれぞれ Chao により修正された Redlich-Kister 式とこれを三成分系に拡張した著者の式により関係づけられた。クロロホルム-ベンゼン系では計算値と実験から求めた活量係数との一致は良好でないがすでにクロロホルムを含む三成分系で認められているように恐らく気相における非理想性によるものと考えられる。メチルアセテート-クロロホルム-ベンゼン系では三成分定数は零であるが、メチルアセテート-ベンゼン-シクロヘキサン系では0.102であった。三成分系についてはアルコールを含んだ正負両方の偏倚を示す二成分系よりなる三成分系では Margules 式の三成分定数は零でないことが Severns などによって認められているがクロロホルム-メタノール-エチルアセテート系について著者の行なった実験の結果はこのことを確かめている。van Laar 型の式を三成分系に拡張して使用する場合にはいわゆる van Laar の制約として知られている条件を満足しなければならない。従来の実験結果による

と van Laar の条件が十分であるかのような感じを受けるが著者はそれが誤りであることを指摘している。本研究における蒸気組成の計算値は実測値より大体0.006モル分率のずれを示し、また沸点は 0.4°C 程度の誤差を示した。これらはいずれも通常の実験誤差内にあるものと考えられる。なおメチルアセテートはベンゼン-シクロヘキサン共沸系を共沸蒸溜によりそれぞれの純成分に分離するのに適していると述べている。

第4章ではアルケンの沸点を相当するアルカンの沸点より推算する方法を示している。有効炭素数を使ってアルケンの沸点を推算する方法があるが、著者は簡単なアルカンとアルケンの有効炭素数の差を二重結合にもとづく構造パラメーターを使って計算する式を提出した。このようにして求めた有効炭素数を用いて190種のモノアルケン ($\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$) の標準沸点を計算した結果約90%は実験値との差が 5°C 以内であった。37種のジアルケン ($\text{C}_5\sim\text{C}_{10}$) の標準沸点を計算した結果はモノアルケンの場合にくらべて誤差が大であったが、ここで述べた方法は実用上十分有用であると考えられる。

第5章は二成分系の気液平衡におよぼす圧力の効果の推算に関するものである。多くの測定値は主として大気圧かまたはこれに近い圧力下で求められたものであるが、これらの値を使って他の圧力下での x - y 関係を推算する簡単な方法を見出すことは工学的立場から重要と考えられる。熱力学的取り扱いによってももちろんこの問題は解決できるが計算が面倒になる。著者は工学上有用な代数式を使って容易に計算できる経験的方法を提出している。6種の炭化水素系と1種の水溶液系について、いずれも大気圧またはこれに近い条件の測定値よりこの式を用いて計算を行ない全圧が $50\sim 3000\text{mmHg}$ にわたる範囲内ですこぶる満足すべき結果を得た。

第6章は炭化水素の二成分系の気液平衡の推算をとりあつかったものである。著者は Lu と Graydon により提案された方法を改善して x - y 関係を簡単に計算する方法を提出した。Lu らは Clark 式を使い芳香族炭化水素のみを含む系を考えたが、著者はさらにパラフィン-ナフテンの組み合わせも正確に取り扱うことができるように改良した。3種類の定温系に対する実験結果と比較したが、気相のモル分率の平均誤差は0.003であって実用上十分正確なものであることが分った。

第7章では混合溶液の沸点の推算について述べている。著者は Prahl の式から出発して二成分溶液および三成分溶液の沸点を容易に計算できる式を導いた。42種類の二成分系および6種類の三成分系について計算した結果は実測値とよい一致を示した。しかしクロロホルム-メタノール-エチルアセテート系および2-ブタノン-ベンゼン-シクロヘキサン系では三成分定数を含んだ式が必要であるとしてさらに一歩進めた式を提出している。

論文審査の結果の要旨

気液平衡関係に関する基礎的な実験結果と理論は蒸溜による溶液の分離精製に欠くことのできないものである。特に三成分系の気液平衡をそれを構成する各二成分系の平衡関係と関連づけることは理論的にも実用上にも重要なことである。また限られた実測値を基として未知の系の平衡関係を推算することも重要である。本論文の著者はまず多数の二成分系および三成分系の気液平衡を実測した。次に二成分系についてはこれらの実験結果より従来の式にでてくる定数の数値を決定した。三成分系については著者は新しい式を提出しこれがよく実験結果を表わすことを確かめている。またメチルアセテートはベンゼン-シクロ

