モル分率による3成分系液液平衡の相関*

井 口 昭 洋**

武蔵工業大学 工学部

緒 言

気液平衡のデータは、ふつうモル分率であらわされる が、液液平衡では重量分率が用いられる。

重量分率による相関法としては,先に,高濃度範囲に 対するもの⁷¹ と低濃度範囲に対する方法⁸¹ とを提出し た。それらの相関関係を,平衡相の組成をモル分率に直 して検討した。

1. 低濃度範囲に対する相関法

相関 相関を試みた系は Table 1 の 22 である。 こ れらの大部分は、さきに重量分率による相関⁸⁾ を行なっ た系である。このなかで、水相内の溶質濃度(モル分率) の方が小さい系は、

> 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 16 18 19 20

の14であり、重量分率の場合(26の系のなかで7)に 比べて水相濃度の小さい系の割合が多くなっている。

これらの系に対して,分配曲線を描いて平滑値を内挿 した。低濃度のデータで曲線からはずれるものが見られ た。その内挿値と(曲線上の)実測値とを用いて平衡比 を計算し,

$\log K \colon x$

のプロットを行なって,直線関係を得た。水を含まない 系では,平衡比の値が1以上になるように変数を決め た。

この相関法は,変数の値が約10mol%以下の範囲で 成り立つが,系によっては約30mol%(プレイトポイ ント近くの濃度)まで良く相関される。Figs. 1,2に, その例を示す。

無限希釈平衡比の算出 相関直線を濃度0まで外挿 すると無限希釈状態における平衡比が得られる。その最 大値は1の系の11.0で、19の系の0.078が最小である。 平衡比が1以下の系に対して、変数を水相内の溶質モ ル分率にかえても、Fig.3のように直線関係が成り立 ち,その相関直線を外挿して無限希釈時の値が求まる。 それは,変数が有機溶媒相内の溶質モル分率のときの値 と,ほとんど一致する。

相関性の検討 無限希釈平衡比が4以上の系は,相 関関係の成り立つ濃度範囲がせまい。平衡比が1以下の 系には,濃度減少に伴って平衡比のふえるものと減る系 とがある。平衡比の減る系は,分配曲線の形が単調であ り,相関性も良好である。逆に,傾きの正である系は, データがややばらつく。Table 1の

12 18

11

がその相関性の悪い例である。11 と12 の系は溶質がプ ロピオン酸で、18 の系は 2-プロパノールが 溶質成分で ある。また、15 も系も相関性が悪い。その無限希釈平 衡比の値は 4.7 である。

濃度を重量分率であらわした場合に比べると、モル分 率を用いた方が平衡比の値が小さくなり相関の成り立つ 範囲が広くなる。たとえば、15の系では約4wt%以下 の5点がほぼ直線にのるのに対して、約7mol%以下の

Table 1Systems examined the correlation: $\log K$ vs. x

Numbe	r System	Temp. [°C]	Reference
1	Acetic acid $+ n$ -Hexance $+$ Water	25	9
2	Acetic acid+Toluene+Water	25	10
3	Acetic acid+Carbon tetrachloride+Wate	er 25	9
4	Acetic acid+1,2-Dichloroethane+Water	25	4
5	Acetic acid+Methyl ethyl ketone+Wate	r 25	10
6	Acetic acid+Diisobutyl ketone+Water	25	10
7	Acetic $acid + n$ -Butyl $acetate + Water$	25	10
8	Acetic acid+Isoamyl acetate+Water	25	10
9	Acetic acid $+ n$ -Butanol $+$ Water	25	10
10	Acetic acid+Isoamyl alcohol+Water	25	10
11	Propionic acid+Benzene+Water	25	11
12	Propionic acid+Carbon tetrachloride+ Water	25	11
13	Methanol + Phenol + Water	25	13
14	Ethanol+Ethyl ether+Water	25	6*
15	Ethanol+Benzene+Water	25	16
16	Ethanol+Ethyl-3-Methyl butanoate+ Water	25	1
17	Ethylene glycol+1-Pentanol+Water	20	12
18	2-Propanol+Isopropyl ether+Water	25	3
19	Acetone+1,1,2-Trichloroethane+Water	25	15
20	Acetone + Heptane + Water	25	14
21	Ethanol+Propylene glycol+Benzene	30	2
22	Benzene+Cyclohexane+Furfural	25	5

* Data given by Stephen and Stephen: Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Vol. 2 (1964)

 <Correlation of Liquid-Liquid Equilibrium by Mole Fraction for Ternary System> Received on May 6, 1972

^{**} Akihiro Iguchi (正会員) Faculty of Eng., Musashi Inst. of

Tech., Tokyo, Japan



Fig. 1 Plots of log K against x for lower concentration region (x < 0.08)



Fig. 2 Plots of log K against x for lower concentration region (x < 0.30)



Fig. 3 Plots of $\log K$ against y for lower concentration region (y < 0.16)

7点が一応相関されるということである。

重量分率からモル分率への換算のとき,有機溶媒相内 に含まれている少量の水がモル分率の精度に関係する。 約2mol%以下のものには疑わしいデータがある。 <u>分配律について</u> 溶質濃度が小さくなると液液平衡 比が一定になるといわれているが,濃度を重量分率であ らわすとかならずしも一定にならない⁸⁾。

モル分率を用いた場合も 同様である。 ただし, 14の 系は約 18 mol % 以下で平衡比 が一定とみなせる。 そし て,

2 4 6 7 8 16 17 20 22

の各系の平衡比も濃度による変化が小さい。すなわち, 近似的に分配律が成り立つとしてもよいであろう。

2. 溶解度の最大値を用いる相関法

相関 水を1成分とする3成分系の平衡相内の溶質 濃度は、重量分率であらわすと、水相内の方の値が高く 有機溶媒相内の濃度の方がひくい系が多い。その場合の 分配曲線の形としては最大値をもつ。

しかし、モル分率にかえると、水の分子量が溶質また は溶媒の分子量にくらべて小さいために、分配曲線の形 がかなりかわってくる。その最大値がプレイトポイント 近くまで移動するか、あるいは、濃度の関係が逆になっ て水相内の値の方が小さくなる。モル分率であらわした 場合に最大値の存在するのは、一般に、低濃度で平衡比 の値が大きい(約5以上の)系である。

Table 1 のなかにも 最大値 をもつ 系がいくつかある が,17の系は最大値 をこえるところまで 測られていな い。また,平衡比が約 0.2 以下のものは 19 の系だけで, その有機溶媒相内 の濃度に 最大値がある。そこで,17 の系のかわりに 19 の系を加えて,

1 3 15 19 21 の各系について相関を行なった。

最大値は分配曲線から内挿して求めた。これらの系の 実測値はほぼ 曲線にのるが,その間隔のやや広い部分 は,線上の値をよみ取って用いた。

濃度変数を

$$y' = \frac{y}{1 - y_m} \tag{1}$$

および

$$x' = \frac{x}{1 - x_m} \tag{2}$$

とかえて, さらに

$$\log \frac{y'}{1-y'} \colon \log \frac{x'}{1-x'}$$

のプロットを行なった。

その結果, **Fig. 4**のように一応良好な直線が得られた。その傾斜は系によってわずかに異なるが、1.0とした。したがって、相関関係は

$$\frac{y'}{1-y'} = \alpha \frac{x'}{1-x'} \tag{3}$$

であらわされる。(3) 式を微分して濃度を0にすると

$$K_{lim} = \alpha \frac{y_m}{x_m} \tag{4}$$

となるから無限希釈の平衡比が求められる。

相関性の検討 重量分率の場合に比べて、調べた系 の数が少ないけれども、相関性は劣るようである。系1 と19 と21 とが、濃度の高いところを除けば、Eq. (3) に従う。この相関で得られる無限希釈平衡比と前の方法 から求められる値とは、Table 2 のようにだいたい一致 する。15 の系には相関直線から離れる点があり、3 の系 は全体としてカーブするようである。

濃度をモル分率であらわすと,一般に最大値はプレイ トポイント近くに移るかプレイトポイントが最大値であ る系が多くなる。そのような系には,この相関法で無限 希釈値を求める利点はなく,

$\log K \colon x$

のプロットの方が簡単でもあり相関性もすぐれている。

3. 高濃度範囲に対する相関法

<u>相関</u> 溶質の約 10 wt % 以上の濃度範囲に対する相 関法ⁿ を, モル分率であらわした場合にも適用した。す なわち, 水相内の溶質濃度の大きい系については

$$\log x : \frac{y-x}{x}$$

のプロットを行ない,有機溶媒相内の濃度の方が大きい 系については,

$$\log y: \frac{x-y}{y}$$

のプロットを行なった。Fig.5に例を示す。

直線性の悪い系は濃度が 約 10 mol % 以下の 系を含めて,

4 5 7 9 13 17 20 22 であり、全体の約 1/3 である。

相関直線を両相の溶質濃度差0まで外挿すればプレイ トポイントの推定ができる。

<u>考察</u> この方法による プレイトポイントの 推定値 と, Treybal らの方法¹⁵⁾ による値との相対誤差は,約4 % である。一般に,両相の溶質濃度の 差が小さい系ほ ど相関性が悪く,溶解度曲線の最大値がプレイトポイン トの値と約4% しか違わない系では,その最大値をプレ イトポイントとしたり,ときには,それより大きくなる こともある。9の系がそうで,そのために,Fig.5 で相 関直線を0まで引いてない。そのような場合には,この 方法は用いないほうがよい。

しかし,重量分率であらわすと,最大値とプレイトポ イントとの差が比較的大きい系が多いので,この方法で プレイトポイントが推定できる。

モル分率を用いてプロットして,推定値の確からしい のは,



Fig. 4 Plots of $\log y'/(1-y')$ against $\log x'/(1-x')$ for higher concentration region



Fig. 5 Plots of log y against (x-y)/y for higher concentration region

Table 2	Liquid-liquid	equilibrium	ratio	at	in-
	finite dilution				

System No.	K_l	im
	Eq.(1)	Eqs.(3), (4)
1	11.0	11.9
3	8.0	5.4
15	4.7	3.7
19	0.078	0.074
21	5.6	6.2

 $1 \quad 6 \quad 10 \quad 11 \quad 12 \quad 14 \quad 16 \quad 18 \quad 21$

の各系である。Table 3 にその値を示す。文献値は重量 分率で与えられているものを モル分率 に直した 値であ る。1 の系は Treybal のブロットの相関性が悪くて推定 できなかった。11 と 12 の系のプレイトポイントは、モ ル分率を用いて推定した値が文献値である¹¹⁰。また、水 を含まない 21 の系にも成り立つ。

この相関法は,最大値とプレイトポイントの値との差 の大きい系に対して,濃度がモル分率でも重量分率で も,Treybalらの方法よりも簡単にプレイトポイントを

第37巻 第1号(1973)

Number	System	Lit.	Estm.		
			Ia>	Tb)	
1	Acetic acid $+n$ -Hexane $+$ Water	0.575	0.631	-	
6	Acetic acid+Diisobutyl ketone+Water	0.451	0.466	0.449	
10	Acetic acid+Isoamyl alcohol+Water	0.138	0.148	0.124	
11	Propionic acid+Benzene+Water	0.341	0.341	0.359	
12	Propionic acid+Carbon tetrachloride+Water	0.405	0.405	0.439	
14	Ethanol+Ethyl ether+Water	0.189	0.191	0.188	
16	Ethanol+Et3-Me. butanoate+Water	0.315	0.320	0.319	
18	2-Propanol + Isopropyl ether + Water	0.167	0.160	0.181	
21	Ethanol+Propylene glycol+Benzene	0.124	0.121	0.105	

Table 3 Concentration of solute at plait point [mole fraction]

a): estmd. value by author's plots

b): estmd. value by Treybal-Hand's plots

推定することができる。

結 曾

1. さきに提案した重量分率による相関法について, 濃度をモル分率にかえて検討した。

2. 低濃度の範囲に対して

 $\log K: x$

または

 $\log K: y$

のプロットが良好な直線となる。系によってはプレ イトポイント近くまで成り立つが、約10mol%以 下の実測値がよく相関される。重量分率の場合より も相関性はよいようである。

3. 分配律は、一般に成り立たない。ただし、濃度に

よる変化の小さい系の割合はモル分率の場合には多 くなる。

 最大値を用いる相関法は、モル分率であらわすと 相関性が劣る。

5. 高濃度の範囲について

$$\log x : \frac{y-x}{x}$$

または

$$\log y : \frac{x-y}{y}$$

のプロットからプレイトポイントを推定することが できる。ただし、系の最大値との差が約4%以下の ときは注意する必要がある。

水を含まない系にも、これらの相関法が適用できる。

Nomenclature

Κ	= liquid-liquid equilibrium ratio $(=y/x)$	У	= mole fraction of solute in water layer
Klim	= liquid-liquid equilibrium ratio at infinite dilution	\mathcal{Y}'	= reduced mole fraction of solute in water layer
x	= mole fraction of solute in organic layer		by maximum value $(=y/y_m)$
x'	= reduced mole fraction of solute in organic layer	\mathcal{Y}_m	= mole fraction of solute in water layer at
	by maximum value $(=x/x_m)$		maximum point on the distribution curve
xm	= mole fraction of solute in organic layer at	α	= constant in Eq. (3)
	maximum point on the distribution curve		

Literature cited

- Chang, Y.C. and R.W. Moulton: Ind. Eng. Chem., 45, 2350 (1953)
- Dagelessan, T.E. and G.S. Laddha: J. Appl. Chem., 12, 111 (1962)
- 3) Frere, F. J.: Ind. Eng. Chem., 41, 2365 (1949)
- Fuse, K. and A. Iguchi: Kagaku Kōgaku, 34, 328 (1970)
 Hentry, C. J., W. J. McManamey, R. G. H. Prince: J. Appl. Chem., 14, 148 (1964)
- 6) Horiba, S.: Mem. Coll. Sci. Eng.(Kyoto), 3, 63 (1911~12)
- 7) Iguchi, A.: Kagaku Kōgaku, 34, 41 (1970)
- 8) Iguchi, A.: ibid., 36, 1107 (1972)

- 9) Iguchi, A. and K. Fuse: ibid., 34, 1001, 1226 (1970)
- 10) Iguchi, A. and K. Fuse: ibid., 35, 107, 477, 801, 1035(1971)
- 11) Iguchi, A. and K. Fuse: *ibid.*, 36, 439,673 (1972)
- 12) Laddha, G.S. and J.M. Smith: Ind. Eng. Chem., 40, 494 (1948)
- 13) Prutton, C.F. and T.J. Walsh, A.M. Desai: *ibid.*, 42, 1210 (1950)
- Treybal, R.E. and O.J. Vondracek: *ibid.*, 41, 1761 (1949)
 Treybal, R.E. and L.O. Weber, J.F. Daley: *ibid.*, 38, 817 (1946)
- 16) Varteressian, K.A. and M.R. Fenske: ibid., 28, 928 (1936)

モル分率による3成分系液液平衡の相関(井口昭洋,化学工学, 37,47~50(1973))

先に提出した相関法を, 濃度をモル分率であらわした3成分系に ついて検討した。

溶質濃度が 10 mol% 以下の範囲に対しては,液液平衡比 (y/x) の対数と有機溶媒相内 の 溶質モル分率(x) とのブロットまたは木 相内の溶質モル分率(y) とのブロットがほぼ良好な直線となった。 重量分率による相関とくらべると,モル分率による方がより広い濃 度範囲で成り立った。

分配曲線上に最大値のある系については、そのタイラインデータ が Raoult 型の式であらわされた。しかし相関関係を示す線はわ ずかに上方に曲がった。

プレイトポイント近くの濃度範囲では, 筆者の相関が重量分率の 場合と同じくモル分率でもほぼ直線となった。

これらの相関は有機物質の3成分系にも適用できる。

球状物充填層での中和反応を伴う固液抽出(佐藤修一,杉田 治八郎,化学工学,37,64~68(1973))

球状物充填層での中和反応を伴う固液抽出において、反応面、お よび固液界面の移動を、同時に考慮することによって、抽出の理論 解 Ecale を導いた。これを 単一細孔内に安息香酸を注入した樹脂 球と、水酸化ナトリウム水溶液との低層高での抽出実験に適用した 結果、N_{Re} 4.1 では理論解 Ecale とかなり良い一致が見られた。

連続培養による酵母の代謝反応の解析(井上一郎・違藤 勲, 化学工学, 37, 69~75 (1973))

反応を伴う固体の冷却効果(佐藤 厚・半井 潔・架谷昌信 ・杉山幸男, 化学工学, 37, 51~56 (1973))

高分子固体が加熱を受け熱分解を起こすことによって、それに隣 接する壁の温度上昇が抑制される過程を伝熱的見地より検討するた めに、ポリプロビレン-粘土混合試料について、球および2種の芯 (レンガおよびアルミニウム)のまわりに試料を 被覆した複合円柱 について、310~700°C の加熱温度範囲で熱分解実験を行なうとと もに、総括比熱の概念を用いて解析を行なった。その結果、試料内 温度分布を比較的よく説明することができ、吸熱反応による冷却の 効果が確かめられた。 酵母による好気酸酵の代謝機構を操作変数との関係を検討する目 的で,信号線図により生体内の代謝反応を簡単に表現し,実験値と の関係を考慮した。また、グルコースを唯一の炭素顔として連続培 養を行ない,種々の稀釈率に対して定常状態を実現し,実験的にも 検討を行なった。その結果,生体内の代謝と細胞群全体が示す反応 を関連づける実験整理法を得た。稀积率が小さい範囲では好気的代 謝が,大きい範囲では嫌気的代謝が主となることを代謝構造と稀积 率の関係から明らかにした。

回転乾燥機横断面内における 粒体の 挙動(広末英晴, 篠原 久, 化学工学, 37, 57~63 (1973))

回転乾燥機または冷却機橫断面内における粒体の挙動を正確に把 握することを試みた。まず, 搔上板上の粒体層上面の粒子のすべり 運動, 揺上板を離れたのちの落下運動などを考慮して, 粒体の見か けの落下軌跡を求めた。これと実測値とを比較したところ, 両者は よい一致を示した。

つぎに、粒体の落下終了回転角についても検討を加えた。さらに、 粒子の真の落下軌跡と、 孫上板上の落下すべき粒体層容積対回転角 との関係を用いて, 設計基準保有率を求め, 実測値と比較したとこ ろよい一致が得られた。 円筒沪面上圧縮性ケークの定圧沪過の解析(白戸紋平・小林 ー正・谷村正健,化学工学,37,76~82 (1973))

圧縮性ケーク内における濾液流速変化および粒子移動を考慮した 一般的な非一次元濾過の基礎式を求め、その基礎式から出発して、円 筒濾面上2次元定圧濾過におけるケーク内の濾液流速分布式、粒子 移動速度分布式、被圧分布式などを導くとともに、それらの数値解 析を行ない実測値との比較検討を試みた。静止土圧係数を1として、 従来の圧縮透過実験データをそのまま使って得られた理論値は全体 として実測値と良好な一致を示した。 Solid-Liquid Extraction Accompanied by Neutralization Reaction in Fixed Bed of Spheres, Shuichi Sato and Jihachiro Sugita (Muroran Inst. of Tech.) Kagaku Kōgaku, 37, 64~68 (1973))

In the solid-liquid extraction accompanied by neutralization reaction in fixed bed of spheres, reaction plane and solid-liquid interface would be considered to move simultaneously.

In this paper, the theoretical ratio of extraction, E_{calc} , has been derived in assuming those movement, and some experiments have been undertaken for extraction in packed bed of spheres to prove the validity of E_{calc} .

The system used is benzoic acid buried in a single pore in each resin sphere and aqueous solution of sodium hydroxide.

It was shown that the experimental results for N_{Re} 4.1 were in good agreement with the theoretical values, E_{calc} .

An Analysis of Yeast Metabolisms in Continuous Culture, Isao Endo (The Inst. of Phys. and Chem. Research) and Ichiro Inoue (Tokyo Inst. of Tech.) Kagaku Kõgaku, 37, 69~75 (1973))

In the continuous culture of yeast organisms, stable steady states are difficult to attain in the range of lower dilution rates because of our lack of knowledge about metabolic activities of organisms and their relations to the operational conditions of a reactor.

With a glucose-limited chemostat culture of Saccharomyces cerevisiae Hakken 1-go, the metabolic reaction mechanisms are related quantitatively to the dilution rate D by the signal flow diagram marking the flow of materials and energies in the organisms.

Those deduced metabolic matrices are checked up experimentally and led to confirm the oxidative growth is dominant in the region of lower dilution rates $(D \le 0.23 \, \text{hr}^{-1})$, the fermentative growth is dominant in the region of higher dilution rates $(D > 0.23 \, \text{hr}^{-1})$.

Analysis of Constant Pressure Filtration of Compressible Cakes on Cylindrical Surface, Monpei Shirato (Nagoya Univ.), Kazumasa Kobayashi (Gunma Univ.) and Masayasu Tanimura (Mitsubishi Chem. Ind., Ltd.)

Kagaku Kōgaku, 37, 76~82 (1973))

Correlation of Liquid-Liquid Equilibrium by Mole Fraction for Ternary System, Akihiro Iguchi (Musashi Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, 37, 47~50 (1973))

The previously proposed correlations were examined for ternary systems represented the unit of concentration in mole fractions.

In the region of solute concentration below about $10 \mod \%$, an almost straight line was obtained by the plots on logarithmic coordinate of liquid-liquid equilibrium ratio (y/x) against mole fraction of solute in organic layer (x) or in water layer (y). As compared with the proposed correlation in weight fraction, the correlation in mole fraction was hold wider concentration region.

For the system showed maximum value on the distribution curve the tie-line data was expressed by the Raoult-type equation. But the correlation line was slightly curved upward.

In the region of solute concentration near plait point, the author's correlation by mole fraction show nearly straight line as well as by weight fraction.

These correlations may be applied for ternary organic system.

A Cooling Effect of the Solid Accompanied with an Endothermic Reaction, Atsushi Sato, Sachio Sugiyama (Nagoya Univ.), Kiyoshi Nakarai (Kao Co., Ltd.) and Masanobu Hasatani (Gifu Univ.) Kogaku Kõgaku, 37, 51~56 (1973))

The cooling process of a wall adjacent to the polymer undergoing a pyrolysis was investigated from the viewpoint of heat tranfer.

The polymer sample was made of polypropylenekaoline mixture and castered into spheres and the composite cylinders of which cores were made both of bricks and of aluminums. These samples were pyrolyzed in the range of $310-700^\circ$ C and the temperature distributions were measured. The temperature distributions were agreed fairly well with the theoretical values based on the concept of an overall specific heat and the cooling effect of the solid accompanied with an endothermic reaction was verified.

The Behavior of Particles in the Cross Section of the Rotary Dryers, Hideharu Hirosue (Gov. Ind., Research Inst.) and Hisashi Shinohara (Kyushu Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 57~63 (1973))

The authors tried to analyze in detail the behavior of the particles in the cross section of the rotary dryers and coolers.

Firstly, the sliding motion of a particle on the particles layer in the flight and the falling motion in a dryer cross section were analyzed, and the apparent falling locus of the particles was calculated. The calculated loci fairly agreed with the experimental results.

Nextly, the critical rotational angle at which the last particle on the flight falled off the flight was also examined analytically and experimentally.

Lastly, the design load were obtained analytically, using the true falling locus of a particle and the relation between the particles volume being about to fall and the rotational angle. The calculated values of the design load fairly agreed with the experimental values.

A general flow equation through non uni-dimensional filter cake in which the flow variations of both liquid and solids are taken into account is presented. Starting from the basic equations—the mass balance equations of filtrate and solids, the flow equation, and the force balance equation for liquid pressure and cake compressive pressure, the distributions of filtrate flow, solids migration, liquid and solid pressure on a cylindrical filter surface are derived mathematically under the constant pressure condition. When the coefficient of earth pressure at rest is assumed to be unity, the calculated values by using the compression permeability cell data show good agreements with the experimental values as a whole.