

気相における 3 成分系拡散係数の推算法について*

長 坂 實 上**

(1972年 8 月25日受理)

The Estimation of the Diffusion Coefficients in Ternary Gaseous System

Minoru NAGASAKA

Abstract:— The investigation was made of the diffusion of vapour into a stagnant binary gas mixture. Diffusion rates were theoretically estimated from the Stefan-Maxwell diffusion equations of a ternary gaseous system. Approximate diffusion rates were conventionally calculated from the binary diffusion equation of one gas through a stagnant gas. However, the effective diffusion coefficients used here were calculated by modified Wilke's equation for multicomponent gas mixtures. Errors remained in most cases less than 10%.

緒 言

多成分系の有効拡散係数の推算法として Wilke 式がある¹⁾。この推算式を静止した 2 成分混合ガス中を他の 1 成分が拡散するという 3 成分系に適用した時、その拡散速度が Stefan-Maxwell 式より得られる真の拡散速度とかなり大きな差の生ずる場合のある事がわかった。²⁾このような 3 成分系の有効拡散係数の推算法について検討した。

理 論

静止した 2 成分混合ガス (B, C) 中を他の 1 成分 (A) が拡散するという 3 成分系の物質移動機構について考える。このような 3 成分系において移動速度 (吸収速度または蒸発速度) を求めようとする時、2 成分系における移動速度の式で近似するのが普通である。すなわち、次式が用いられる。

$$[N_A]_1 = \frac{D'_A P}{LRT} \cdot \frac{p_{AL} - p_{AO}}{p_{BCM}} = \frac{c D'_A}{L} \cdot \frac{p_{AL} - p_{AO}}{p_{BCM}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 D'_A は有効拡散係数である。また、無次元化した式では次のようになる。

* この報文を「気相における拡散係数の研究 (第 2 報)」とする。

** 茨城大学工学部工業化学科

$$N_1 = \frac{L[N_A]_1}{cD_{AB}} = \frac{D'_A}{D_{AB}} \ln \frac{p_{BCO}}{p_{BCL}} \dots\dots\dots(2)$$

(1), (2) 式中の有効拡散係数を求める式として次に示す Wilke 式がある。¹⁾

$$D'_A = \frac{1-y_A}{y_B/D_{AB} + y_C/D_{AC} + y_D/D_{AD} + \dots} \dots\dots\dots(3)$$

これを 3 成分系について書けば、

$$D'_A = \frac{1-y_A}{y_B/D_{AB} + y_C/D_{AC}} = \frac{D_{AB}(1+y_C/y_B)}{1 + (y_C/y_B)(D_{AB}/D_{AC})} \dots\dots\dots(4)$$

となる。2 成分系の拡散係数は濃度によりほとんど変わらないことを考えると (4) 式から、もし、 (y_C/y_B) の値が変化すれば D'_A は変り、 y_B および y_C が変化しても (y_C/y_B) の値が一定ならば D'_A の値は一定となることが予想される。

拡散モデルは Fig. 1 に示す。このような 3 成分系の拡散の理論解は Stefan-Maxwell 式から求められる。Fig. 1 のような両端の条件において位置における濃度 (分率) y_A, y_B および y_C は次のように表わされる。²⁾

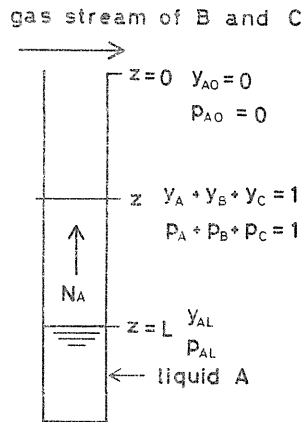


Fig. 1 Diffusion of A through B and C in steady state with B and C not in motion

$$y_A = 1 - y_{B0} \exp\left(N \cdot \frac{z}{L}\right) - y_{C0} \exp\left(Nr \cdot \frac{z}{L}\right) \dots\dots\dots(5)$$

$$y_B = y_{B0} \exp\left(N \cdot \frac{z}{L}\right) \dots\dots\dots(6)$$

$$y_C = y_{C0} \exp\left(Nr \cdot \frac{z}{L}\right) \dots\dots\dots(7)$$

ただし、 $N = \frac{LN_A}{cD_{AB}}$, $r = \frac{D_{AB}}{D_{AC}}$

また、 $z=L$ においては次のようになる。

$$y_{AL} = 1 - y_{B0} \exp(N) - y_{C0} \exp(Nr) \dots\dots\dots(8)$$

$$y_{BL} = y_{B0} \exp(N) \dots\dots\dots(9)$$

$$y_{CL} = y_{C0} \exp(Nr) \dots\dots\dots(10)$$

したがって、 y_C/y_B および y_{CL}/y_{BL} は (6), (7) 式および (9), (10) 式より得られる。

$$\frac{y_C}{y_B} = \frac{y_{C0}}{y_{B0}} \exp\left\{N(r-1) \cdot \frac{z}{L}\right\} \dots\dots\dots(11)$$

$$\frac{y_{CL}}{y_{BL}} = \frac{y_{C0}}{y_{B0}} \exp\{N(r-1)\} \dots\dots\dots(12)$$

または

$$\frac{y_C/y_B}{y_{C0}/y_{B0}} = \exp\left\{N(r-1) \cdot \frac{z}{L}\right\} \dots\dots\dots(13)$$

$$\frac{y_{CL}/y_{BL}}{y_{CO}/y_{BO}} = \exp\{N(r-1)\} \dots\dots\dots(14)$$

となる。(14) 式より計算される値は y_{AL} (または p_{AL}), y_{BO} および r の値によって 10^{-2} 以下と非常に小さな値となる。

Stefan-Maxwell 式より得られる理論的移動速度 N_A と Wilke 式から得られる有効拡散係数を用いて算出される移動速度 $[N_A]_1$ との比 $K_1(=K_{10})$ は次式によって得られる。

$$K_1 = \frac{[N_A]_1}{N_A} = \frac{\frac{L}{cD_{AB}} \cdot [N_A]_1}{\frac{L}{cD_{AB}} \cdot N_A} = \frac{N_1}{N} \dots\dots\dots(15)$$

ここで、 N_1 は (2), (4) 式より得られる値であり、 N は (8) 式より計算される。これらの詳しいことは前報で述べた²⁾。

K_1 の値が拡散係数の比 (r), 濃度 (y_{BO} および p_{AL}) の値により 1 よりはずれる。また、このような現象が (4) 式中の (y_C/y_B) の値に関係するものと考えられる。そこで (y_C/y_B) の値として次のような場合について (15) 式の K_1 のを考えた。

a) y_{CO}/y_{BO} で一定

$$\frac{y_C}{y_B} = \frac{y_{CO}}{y_{BO}} \dots\dots\dots(16)$$

$$K_{10} = \frac{N_{10}}{N} \dots\dots\dots(17)$$

$$N_{10} = \frac{1 + \frac{y_{CO}}{y_{BO}}}{1 + \frac{y_{CO}}{y_{BO}} \cdot r} \cdot \ln \frac{p_{BCO}}{p_{BCL}} \dots\dots\dots(18)$$

b) 算術平均値

$$\left(\frac{y_C}{y_B}\right)_{av} = \frac{1}{2} \left(\frac{y_{CO}}{y_{BO}} + \frac{y_{CL}}{y_{BL}}\right) \dots\dots\dots(19)$$

$$K_{11} = \frac{N_{11}}{N} \dots\dots\dots(20)$$

$$N_{11} = \frac{1 + \left(\frac{y_C}{y_B}\right)_{av}}{1 + \left(\frac{y_C}{y_B}\right)_{av} \cdot r} \cdot \ln \frac{p_{BCO}}{p_{BCL}} \dots\dots\dots(21)$$

c) 対数平均値

$$\left(\frac{y_C}{y_B}\right)_{ln} = \frac{\frac{y_{CO}}{y_{BO}} - \frac{y_{CL}}{y_{BL}}}{\ln\left(\frac{y_{CO}/y_{BO}}{y_{CL}/y_{BL}}\right)} \dots\dots\dots(22)$$

$$K_{12} = \frac{N_{12}}{N} \dots\dots\dots(23)$$

$$N_{12} = \frac{1 + \left(\frac{y_C}{y_B}\right)_{ln}}{1 + \left(\frac{y_C}{y_B}\right)_{ln} \cdot r} \cdot \ln \frac{p_{BCO}}{p_{BCL}} \dots\dots\dots(24)$$

d) 積分平均値

$$\left(\frac{y_C}{y_B}\right)_{int} = \frac{1}{L} \int_0^L \left(\frac{y_C}{y_B}\right) dz \dots\dots\dots(25)$$

$$K_{13} = \frac{N_{13}}{N} \dots\dots\dots(26)$$

$$N_{13} = \frac{1 + \left(\frac{y_C}{y_B}\right)_{int}}{1 + \left(\frac{y_C}{y_B}\right)_{int} \cdot r} \cdot \ln \frac{p_{BCO}}{p_{BCL}} \dots\dots\dots(27)$$

a) の場合、すなわち $y_C/y_B = y_{CO}/y_{BO}$ として計算した場合についてはすでに報告した²⁾。d) の場合については y_C/y_B に (11) 式を代入して計算すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{y_C}{y_B}\right)_{int} &= \frac{1}{L} \int_0^L \frac{y_{CO}}{y_{BO}} \exp\left\{N(r-1) \cdot \frac{Z}{L}\right\} dz \\ &= \frac{y_{CO}}{y_{BO}} \cdot \frac{1}{N(r-1)} [\exp\{N(r-1)\} - 1] \dots\dots\dots(28) \end{aligned}$$

一方、 y_{CO}/y_{BO} と y_{CL}/y_{BL} の対数平均値を (12) 式を用いて計算してみると次のようになる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{y_C}{y_B}\right)_{ln} &= \frac{y_{CO}}{y_{BO}} \cdot \frac{1}{N(r-1)} [\exp\{N(r-1)\} - 1] \\ &= \left(\frac{y_C}{y_B}\right)_{int} \dots\dots\dots(29) \end{aligned}$$

従って、 $K_{12} = K_{13}$ となり計算する必要のあるのは b) および c) の場合、すなわち、 K_{11} および K_{12} の値である。

結果および考察

濃度比の値として拡散路(境膜)の両端の値の算術平均値および対数平均値を用いる K_{11} および K_{12} の値は (12), (19)~(24) 式より計算されうる。計算結果をプロットすると、Fig. 2a~Fig. 9b のようになる。計算には HIPAC 103 を使用した。

拡散係数の比 (r) の値の小さいときには K_{11} (算術平均値を使用) は K_{10} (y_{CO}/y_{BO} で一定としたとき) よりかなり 1 に近くなり、よい近似値を与える。しかし、 r が例えば 10 と大きくなると、 $p_{AL} = 500\text{mmHg}$, $y_{BO} = 0.50$ のとき $K_{10} = 0.48$, $K_{11} = 0.65$ とかなり値は 1 に近くなるが、近似的に 1 とすることは出来ない。これに対し、 K_{12} すなわち対数平均値を用いて算出した場合には、例えば、Fig. 7b において $r = 10$, $p_{AL} = 500\text{mmHg}$ の K_{12} の最小値は $(K_{12})_{min} = 0.91$ と理論的な値との差は 10% 以内となる。しかし、図に見るように蒸気圧 (p_{AL}) の値が 500mmHg より大きくなると、 K_{12} の値は急に低下する。しかし、 $r = 10$ というのは一方の拡散係数が他方の拡散係数の 10 倍ということであり起らず、一般には $r = 4$ 程度までと考えられる。これは例えばベンゼン-水素-窒素系において起る。そこで $r = 4$ について K_{10} , K_{11} および K_{12} を比較してみる。Fig. 10, Fig. 4a および Fig. 4b より、 $p_{AL} = 200\text{mmHg}$ におけるそれぞれの最小値は $K_{10} = 0.92$, $K_{11} = 0.99$, $K_{12} = 1.00$ であり、 $p_{AL} = 500\text{mmHg}$ におけるそれぞれの最小値は $K_{10} = 0.74$, $K_{11} = 0.89$, $K_{12} = 0.97$ となり、 $p_{AL} = 700\text{mmHg}$ と A 成分の値の非常に大きな場合には、それぞれの最小値は $K_{10} = 0.55$, $K_{11} = 0.68$, $K_{12} = 0.89$ となる。以上のことより、濃度比

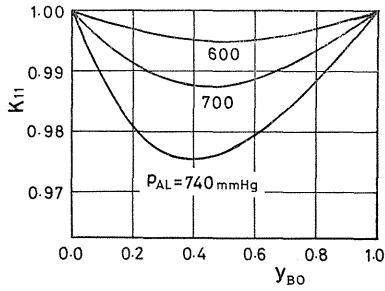


Fig. 2a Variation of K_{11} with the composition at $r=1.5$

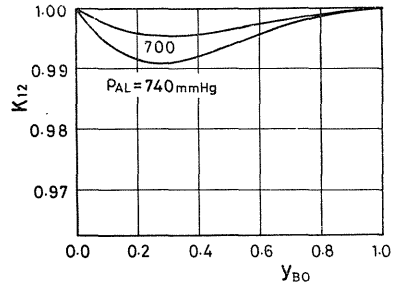


Fig. 2b Variation of K_{12} with the composition at $r=1.5$

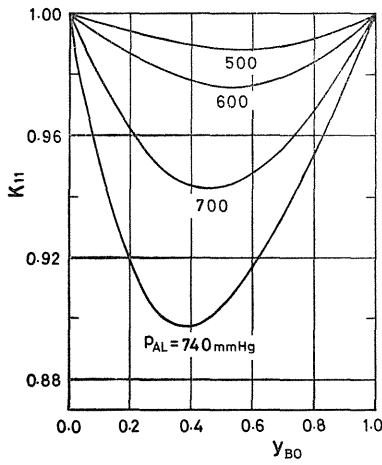


Fig. 3a K_{11} vs y_{B0} at $r=2$

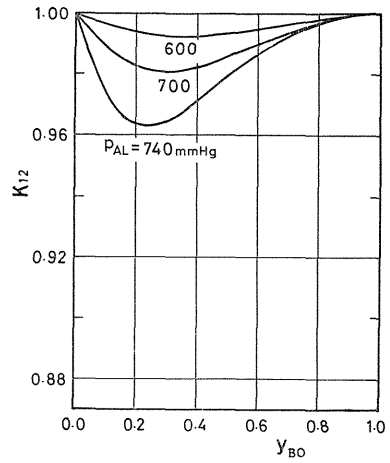


Fig. 3b K_{12} vs y_{B0} at $r=2$

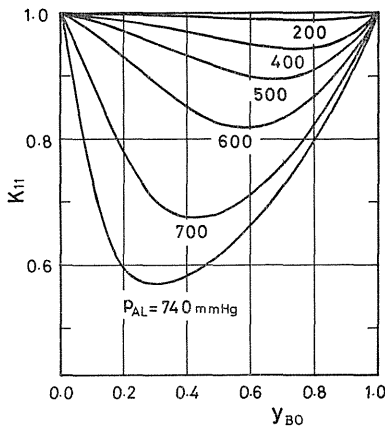


Fig. 4a K_{11} vs y_{B0} at $r=4$

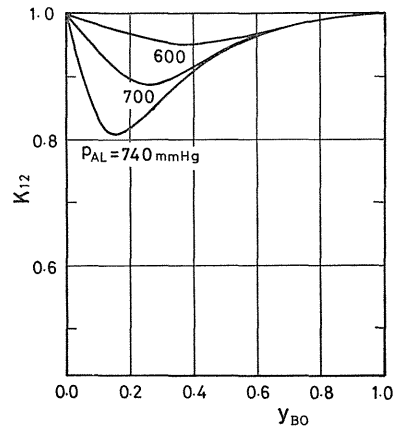


Fig. 4b K_{12} vs y_{B0} at $r=4$

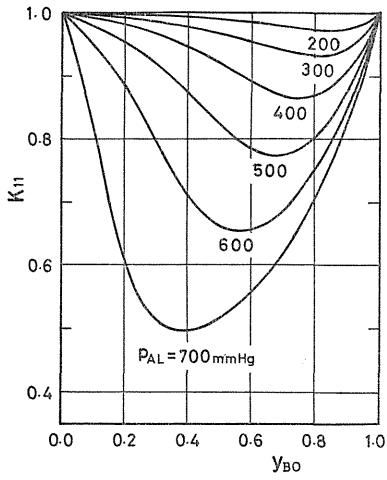


Fig. 5a K_{11} vs y_{BO} at $r=6$

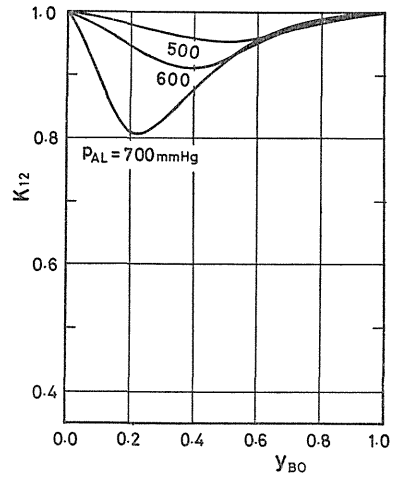


Fig. 5b K_{12} vs y_{BO} at $r=6$

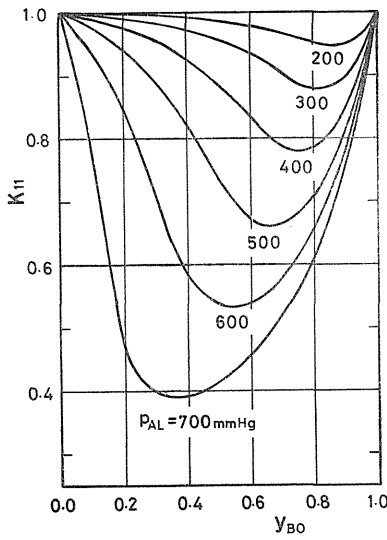


Fig. 6a K_{11} vs y_{BO} at $r=8$

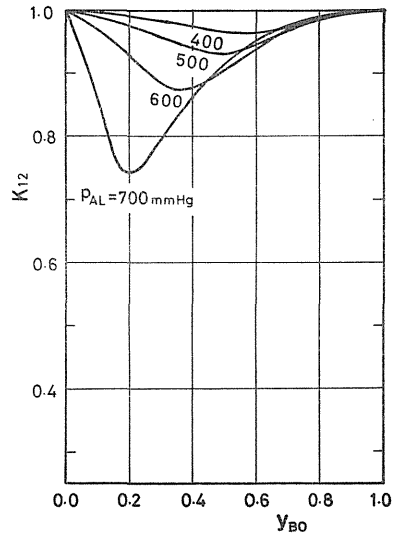


Fig. 6b K_{12} vs y_{BO} at $r=8$

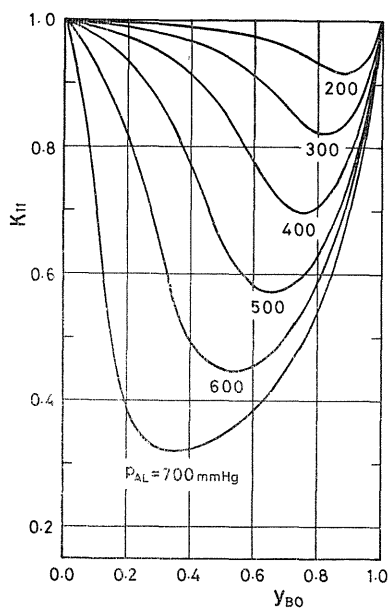


Fig. 7a K_{11} vs y_{B0} at $r=10$

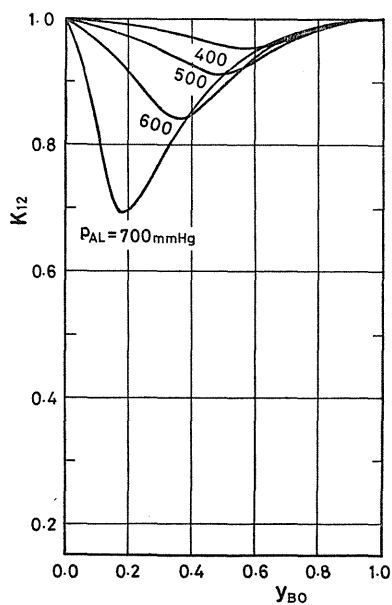


Fig. 7b K_{12} vs y_{B0} at $r=10$

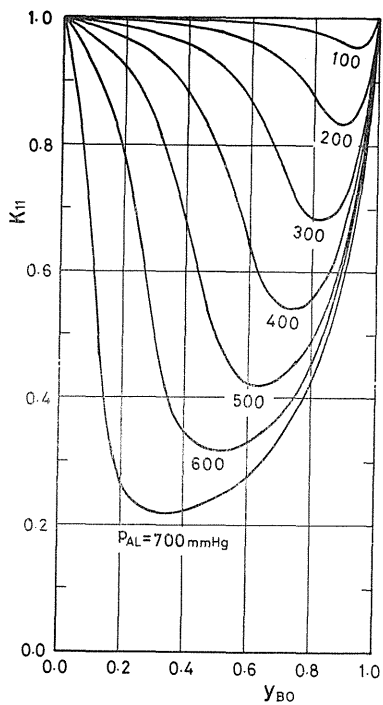


Fig. 8a K_{11} vs y_{B0} at $r=15$

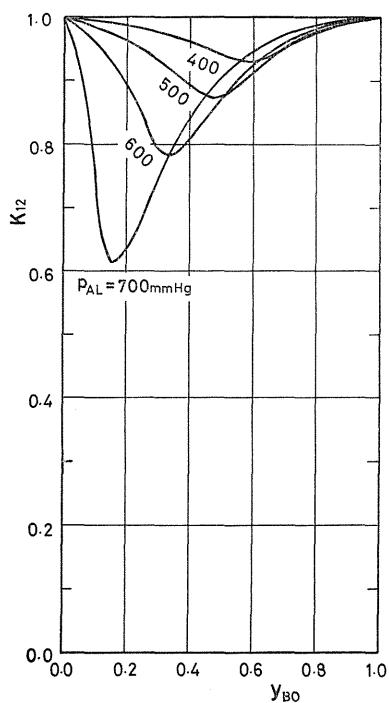


Fig. 8b K_{12} vs y_{B0} at $r=15$

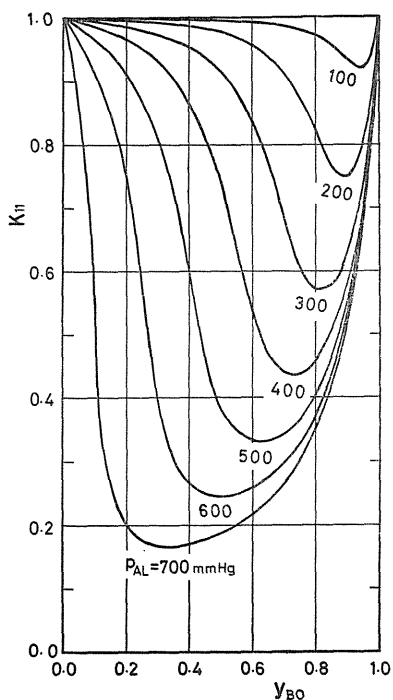


Fig. 9a K_{11} vs y_{B0} at $r=20$

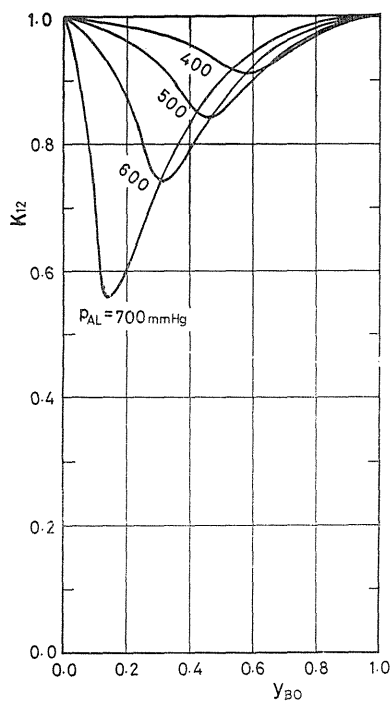


Fig. 9b K_{12} vs y_{B0} at $r=20$

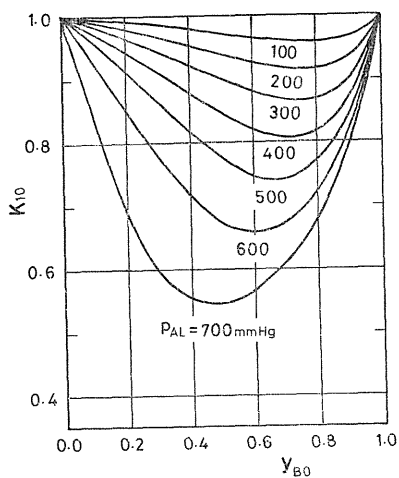


Fig. 10 Variation of K_{10} with the composition at $r=4$

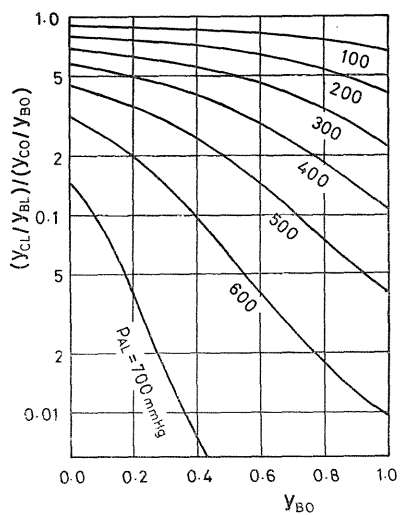


Fig. 11 Variation of $(y_{CL}/y_{BL})/(y_{CO}/y_{BO})$ with the composition at $r=4$

の対数平均値を用いて算出すれば、有効拡散係数（または移動速度）の値を約10%の誤差範囲内で推算することが可能である。また、以上のことを利用して有効拡散係数（または移動速度）を推算する手順は次のようになる。

- 1) 拡散係数の比 (r) を求める。
- 2) 蒸気圧 (p_{AL}) および本体濃度 (y_{BO}) を求める。
- 3) r, p_{AL}, y_{BO} からあらかじめ作っておいた図 (例えば (Fig. 11))を用いて $\left(\frac{y_{CL}}{y_{BL}}\right) / \left(\frac{y_{CO}}{y_{BO}}\right)$ の値を読みとる。
- 4) 濃度比の対数平均値 $(y_C/y_B)_{ln}$ を計算する。
- 5) (4)式の (y_C/y_B) に 4) で計算された $(y_C/y_B)_{ln}$ を代入し有効拡散係数 D'_A を求める。
- 6) (1)式に 5) で求めた D'_A を代入して移動速度を求める。

従って、以上の計算には 3) の (r, p_{AL}, y_{BO}) vs $[(y_{CL}/y_{BL})/(y_{CO}/y_{BO})]$ のグラフをあらかじめ適当に作図しておけば、十分な精度で有効拡散係数および移動速度をそれぞれ Wilke 式および 2 成分系の移動速度式から計算しうる。

結 論

2 成分混合ガス (B, C) 中を他の 1 成分 (A) が拡散 (吸収または蒸発) するという 3 成分系の有効拡散係数は拡散路 (境膜) の両端の濃度比 (y_{CO}/y_{BO} および y_{CL}/y_{BL}) の対数平均値 $[(y_C/y_B)_{ln}]$ を使用することにより (4') 式により得られる。

$$D'_A = D_{AB} \cdot \frac{1 + (y_C/y_B)_{ln}}{1 + (y_C/y_B)_{ln} \cdot r} \dots\dots\dots(4')$$

また、移動速度は (4') 式を (1) 式に代入した (1') 式により得られる。

$$[N_A]_1 = \frac{cD_{AB}}{L} \cdot \frac{1 + (y_C/y_B)_{ln}}{1 + (y_C/y_B)_{ln} \cdot r} \cdot \frac{p_{AL} - p_{AO}}{p_{BCM}} \dots\dots\dots(1')$$

有効拡散係数および移動速度はほとんどの場合誤差 10 %以内の精度で (4') および (1') 式より推算しうる。

Nomenclature

| | | |
|-----------|---|----------------------------|
| c | = total molar concentration | g-mole/cm ³ |
| D_{AB} | = binary diffusion coefficient for A in B | cm ² /sec |
| D'_A | = effective diffusion coefficient | cm ² /sec |
| K_1 | = ratio of the mass transfer rates (Eq. (15)) | — |
| K_{11} | = ratio of the mass transfer rates (Eq. (20)) | — |
| K_{12} | = ratio of the mass transfer rates (Eq. (23)) | — |
| L | = diffusion path | cm |
| N | = modified mass transfer rate | — |
| N_1 | = modified mass transfer rate (Eq. (2)) | — |
| N_A | = rate of diffusion of component A | g-mole/cm ² sec |
| $[N_A]_1$ | = approximate rate of diffusion (Eq. (1)) | g-mole/cm ² sec |

| | | |
|------------------|---|-----|
| p_A | = partial pressure of component A | atm |
| p_{BC} | = sum of the partial pressure of component B and C | atm |
| p_{BCM} | = logarithmic mean of p_{BCO} and p_{BCL} | atm |
| r | = ratio of diffusion coefficients(= D_{AB}/D_{AC}) | — |
| y_A | = mole fraction of component A | — |
| $(y_C/y_B)_{lm}$ | = logarithmic mean of (y_{CO}/y_{BO}) and (y_{CL}/y_{BL}) | — |
| z | = distance in direction of diffusion | cm |

Literature cited

- 1) Wilke, C. R.: *Chem. Eng. Progr.*, **46**, 95(1950),
Fairbanks, D. F. and C. R. Wilke: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 471 (1950)
- 2) Nagasaka, M.: *Journal of the Faculty of Engineering Ibaraki University*, **19**,
165 (1971)
- 3) Onda, K., E. Sada, and M. Nagasaka: *Kagaku Kōgaku*, **35**, 1000 (1971)