

通常拡散による混合ガスの分離 第1報

2成分系における濃度分布および蒸発速度について

長坂 實上*, 白毛 宏和**

(昭和54年9月8日受理)

Separation of Gaseous Mixture by Ordinary Diffusion.

Part 1 Concentration Distribution and Evaporation Rate in Binary System.

MINORU NAGASAKA* and HIROKAZU SHIRAGE**

Abstract:— The experiments for binary systems, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}\text{-H}_2$, and $n\text{-C}_5\text{H}_{12}\text{-N}_2$, were carried out in a batchwise operation and a continuous extracting operation by use of the diffusion cell similar to Stefanian evaporation tube. The pressure and the temperature were 1 atm. and 30°C , respectively. The evaporation rate and concentration at the end of the diffusion cell were measured.

The convenient method of calculating approximately a evaporation rate of the liquid, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, was discussed. If the lowering of interfacial temperature due to evaporation was corrected, the values of the mass transfer rate obtained from the Stefan-Maxwell equation agreed well with the experimentals. The end effect became smaller by use of the diffusion cell with an improved upper flange.

1. 緒言

混合ガスの分離法として、吸収、吸着などを利用した方法があるが、拡散による分離法はまだ実用例が少ない。特に通常拡散（質量拡散）による分離法は特別な拡散膜を必要とせず、常温常圧下で操作出来るという利点を持っていないながら研究例はあまり報告されていない。⁽¹⁾⁻⁽³⁾ そこでこの研究の基礎実験として単段階操作について実験を行なった。系としては三成分系の分離実験の基礎となる二成分系について回分式操作と連続式操作の両方について実験した。さらに、今後実験を進めるうで大きな問題となることが予想される拡散セルの上部フランジにおける端効果（end effect）について検討するために熱線流速計により流速分布を測定し、上部フランジを改良した。

2. 理論

モデルとしてはFig. 1のような定常状態の流れを考える。すなわち、セルの上部にガス（BまたはC）が速度 N_1 で供給される。そのガスの一部が速度 N_3 でセル中を

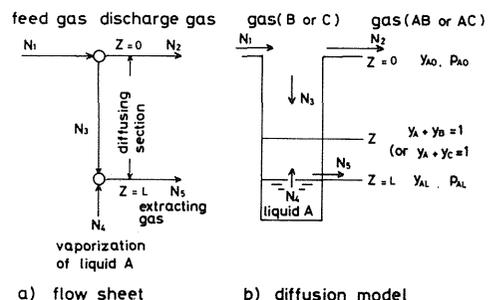


Fig. 1 Schematic diagram of mass flow.

* 茨城大学工学部工業化学科（日立市中成沢町）
 ** 三協オイルレス工業KK（東京都府中市日新町）

下方に拡散する。これに対し蒸発したガス(A)は上方に N_4 だけ拡散により移動する。このような状態のときセルの下端から N_5 の速度で混合ガス(A, BまたはA, C)を引き抜く。またこの系について、シリンダー内(実験装置では中部フランジに相当する。)の濃度分布を求めるために以下の仮定を行なう。

1. この系は定常状態にある。
2. この気体は理想気体とする。
3. 蒸発にともなう熱効果は考えず、温度は一定とする。
4. 拡散速度は断面に対して一様であり、器壁からの伝熱の影響は無視し、対流は起こらないものとする。
5. 液体に気体は溶解しないものとする。

以上の仮定をすることによって、一般の n 成分系理想気体について、Stefan-Maxwellの式は次のように示されている⁽⁴⁾。

$$\frac{dy_i}{dz} = v y_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{c D_{ij}} (y_i N_j' - y_j N_i') \quad (1)$$

- N' : 物質移動速度 [$g\text{-mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$]
- D_{ij} : 拡散係数 [cm^2/sec]
- c : 全モル濃度 [$g\text{-mol}/\text{cm}^3$]
- y : モル分率 [-]

本研究で考えている二成分系について(1)式は次のように書ける。

$$\frac{dy_A}{dz} = \frac{1}{c D_{AB}} (y_A N_B' - y_B N_A') \quad (2)$$

ここで、物質移動速度の単位を [$g\text{-mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$] から実験に都合のよい [cm^3/min]へ変換すると

$$N_A' = \frac{c N_A}{60 \cdot S}, \quad N_B' = \frac{c N_B}{60 \cdot S} \quad (3)$$

となる。また、(2)、(3)式中の文字は本実験において使用するものに対応させると次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} y_A &= y_{3A}, \quad y_B = y_{3B}, \quad y_{3A} + y_{3B} = 1 \\ N_A/S &= N_{3A}/S, \quad N_B/S = N_{3B}/S \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

(3)、(4)より(2)式は次のようになる。

$$\frac{dy_{3A}}{dz} = \frac{1}{60 S D_{AB}} \{ y_{3A} (N_{3A} + N_{3B}) - N_{3A} \} \quad (5)$$

一方、境界条件は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} Z = 0 : \quad y_{3A} &= y_{2A}, \quad y_{3B} = y_{2B} \\ Z = L : \quad y_{3A} &= y_{5A}, \quad y_{3B} = y_{5B} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ここで、シリンダー上端および下端における物質収支をとると次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} N_1 - N_3 &= N_2 \\ N_{1B} - N_{3B} &= N_{2B} \\ &- N_{3A} = N_{2A} \\ N_3 + N_4 &= N_5 \\ N_{3A} + N_{4A} &= N_{5A} \\ N_{3B} &= N_{5B} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

(7)式および境界条件(6)式より(5)式を解くと次のようになる⁽⁵⁾。

$$y_{5A} = \frac{N_4 P}{1 + N_5 P} \quad (8)$$

$$P = \left(\frac{1}{N_1 + N_4 - N_5} + \frac{1}{N_5 - N_4} \right) \exp(N) - \frac{1}{N_5 - N_4} \quad (9)$$

$$N = \frac{L (N_5 - N_4)}{60 S D_{AB}} \quad (10)$$

これが二成分系における濃度分布および流束を与える解である。ここで、回分式操作の場合は、 $N_5 = 0$ の時に相当するので、(8)、(9)、(10)式は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} y_{AL} &= 1 - y_{2B} \exp\left(-\frac{L N_4}{60 S D_{AB}}\right) \\ y_{2B} &= \left(\frac{N_1}{N_1 + N_4}\right) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

3. 実験

3.1 二成分系分離実験

二成分系($n\text{-C}_5\text{H}_{12}\text{-H}_2$ 系および $n\text{-C}_5\text{H}_{12}\text{-N}_2$ 系)の分離実験を行なうに当たってFig.2のような装置を使用した。また、拡散セル全体(上部フランジ、中部フラン

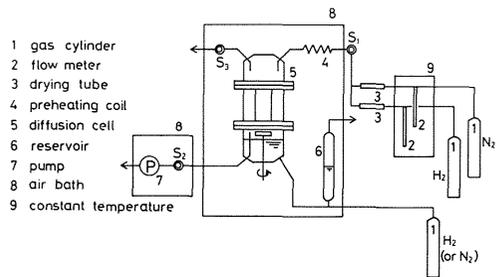


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus.

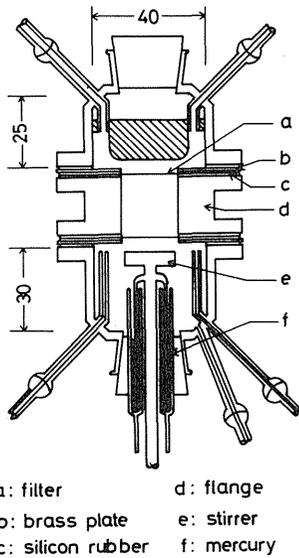


Fig. 3 Diffusion cell.

ジおよび下部フランジ)の詳細はFig. 3に示した。この拡散セルは上部フランジにおける端効果を改良するためにアルミニウム部品を挿入した場合の図である。そして下部フランジには濃度分布を一様にするための攪拌羽根が取り付けられている。また、各フランジ間にはフィルター、パッキン、真鍮板が挿入されているため、高さ40mmのセルを使用した場合拡散路長は46mmとなる。拡散セルは30℃に温度調節されたエアバス中に置く。一方、引抜ポンプ(ミニポンプ, ローラーポンプ)はn-C₅H₁₂(液A)の凝縮を防止するために若干高目の33℃に温度調節された別のエアバス中に置いた。実験開始前に拡散セルが垂直になっているかどうか、攪拌羽根はスムーズに回転するかどうかについてチェックを行なった。実験は拡散セル内の残留空気をH₂(ガスB)またはN₂(ガスC)で置換した後に供給速度(N₁)および引抜速度(N₅)の設定を行ない、そしてあらかじめ溶存空気をH₂で置換したn-C₅H₁₂を下部フランジへ注入して開始した。

供給速度(N₁)は100 cm³/minおよび200 cm³/minで、引抜速度(N₅)は、0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0および50.0 cm³/minについて実験した。使用した拡散セルは高さ40mmで内径10mmと20mmの二種類である。実験開始1時間後にサンプリングを行なった。予備

実験により1時間あれば十分定常になっていることはあらかじめ確かめられた。サンプリングはS₁~S₃のサンプリング点より3.0 ccずつガスシリンジでサンプリングし、ガスクロにかけて定量を行なった。また、n-C₅H₁₂の凝縮を防ぐためにガスシリンジは33℃のエアバス中に置き加温したものを使用した。

3.2 流速分布測定実験

Fig. 1に示したようなモデルと実験の装置の間の近似的程度を知るために、上部フランジ近くにおける流速分布の測定を行なった。使用したセルは、中部フランジには内径10mmおよび20mmのものを用い上部フランジには原型(Fig. 4のb)と改良型(Fig. 4のa)を用いた。これら計4種の組合せに対して、それぞれフィルターの有無の合計8種について測定を行なった。上部フランジはFig. 4に示すようになっており、改良型はセル下端

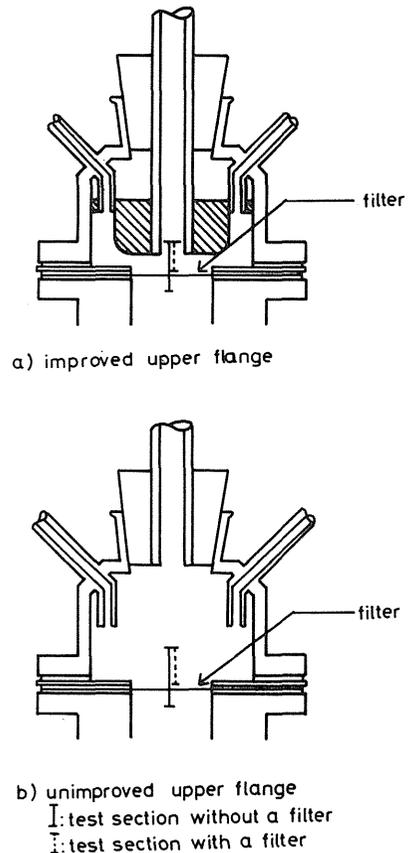


Fig. 4 Upper flange.

より3mmのところまでアルミニウムが挿入され空間体積を小さくしている。測定区間はFig.4に示してある通りである。改良型フランジについてフィルターのある位置を基準線(±0mm)としてフィルターの上8mm,下4mmであり,改良前型フランジも同様の基準線に対し,上10mm,下4mmの間を測定した。いずれのセルの場合もフィルターを挿入した時にはフィルターの上1mmまで測定した。測定に当たってあらかじめ流速の測定に使用した熱線流速計の(流速)対(出力電圧)の検量線を作製しておき,その検量線に基づいて測定を行なった。実験に使用したガスは N_1 として N_2 ガスで,下部供給ガス(N_4)として $n-C_5H_{12}$ の蒸発の代わりに N_2 ガスを供給した。厳密には,ガスが異なれば物性値も異なり流れの様子も多少変ることも考えられるが本実験では, N_2 ガスで測定を行なったが本質的な誤りはないと考える。流速計のセンサーとしてはタングステン製で直径 $5\mu\phi$,長さ1mmのものを使用した。

4. 計算

二成分系の理論値を求めるために $n-C_5H_{12}$ の蒸発速度(N_4)を求める必要がある。しかし,この実験においては蒸発速度(N_4)は一定とはならない。なぜなら,蒸発速度(N_4)はフランジの大きさおよび引抜速度(N_5)に大きく依存する。それゆえ蒸発速度(N_4)は正確に求めることが出来ないために次のような仮定を行なった上で理論値の計算を行なった。

仮定I:引抜速度(N_5)が変化しても $n-C_5H_{12}$ の蒸発速度(N_4)は変化せず気-液界面の温度低下も起こらない。

仮定II:引抜速度(N_5)にともなって $n-C_5H_{12}$ の蒸発速度(N_4)が変化しその変化の割合が引抜速度(N_5)に比例して増加する。

最初に仮定Iの条件下で理論値を求めることにする。例としてセル高さ40mm,内径10mm, $N_1=100\text{ cm}^3/\text{min}$, H_2 の場合について計算例を示す。

1atm, 30°C における $n-C_5H_{12}$ の界面蒸気圧 p_{AL} は次に示すAntonieの式⁽⁶⁾より求められる。

$$\log p_{AL} = 6.85221 - \frac{1064.630}{t + 232.00}$$

t : 温度[$^\circ\text{C}$]

p_{AL} : 蒸気圧[mmHg]

30°C では

$$p_{AL} : 614.8\text{ mmHg}$$

$$y_{AL} : \frac{614.8}{760} = 0.8090$$

となる。また拡散係数は次のような値を用いる。⁽⁷⁾

$$D_{AB} = 3.53 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{AC} = 9.13 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

回分式操作($N_5=0$)の時の $n-C_5H_{12}-H_2$ 系での N_4 を求めると(11),(12)式より

$$0.8090 = 1 - y_{2B} \exp\left(\frac{-4.6 \times N_4}{60 \times 0.7854 \times 3.53 \times 10^{-1}}\right)$$

$$y_{2B} = \frac{100}{100 + N_4}$$

上式から N_4 および y_{2B} を求めると次のようになる。

$$N_4 = 5.78 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$y_{2B} = 0.945$$

この N_4 を用いて各引抜速度(N_5)に対する y_{5A} を(8),(9),(10)式より求めることが出来る。

次に仮定IIの条件下で理論値を算出するのに, $N_5=50\text{ cm}^3/\text{min}$ における実測値を用いることにする。

$N_5=50\text{ cm}^3/\text{min}$ における実測値より,

$$y_{5B} = 0.356$$

と得られる。(8),(9),(10)式よりこの時の N_4 を求めると,

$$N_4 = 3.22 \text{ cm}^3/\text{min}$$

となる。ここで $n-C_5H_{12}$ の蒸発速度(N_4)が引抜速度に比例して $N_5=0$ のときの $5.78\text{ cm}^3/\text{min}$ から上記の $3.22\text{ cm}^3/\text{min}$ まで増加すると仮定して,その変化率を求めると

$$\frac{3.22 - 5.78}{50} = 0.5284$$

となる。それゆえ次式

$$N_4 = 5.78 + 0.5284 \times N_5$$

によって各引抜速度における $n-C_5H_{12}-H_2$ 系での $n-C_5H_{12}$ の蒸発速度が推算出来る。このようにして推算した N_4 を用いて, y_{5B} を(8),(9),(10)式より求めることが出来る。また, $n-C_5H_{12}-H_2$ 系についても,同様にして N_4 を,さらに y_{5C} を求めることができる。

5. 実験結果と考察

5.1 二成分系の分離実験について

二成分系連続引抜操作における実験結果をFig.5およびFig.6に示した。Fig.5は $n-C_5H_{12}-H_2$ 系で, Fig.6は $n-C_5H_{12}-N_2$ 系のものである。ここで理論線Aは

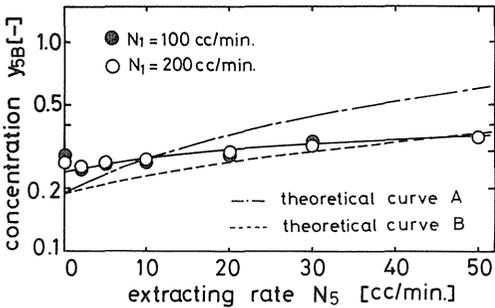
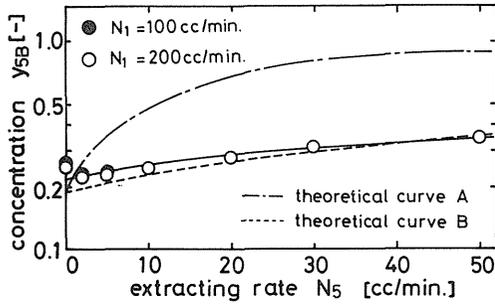


Fig. 5 Experimental and theoretical values for binary system, $n-C_5H_{12}-H_2$.

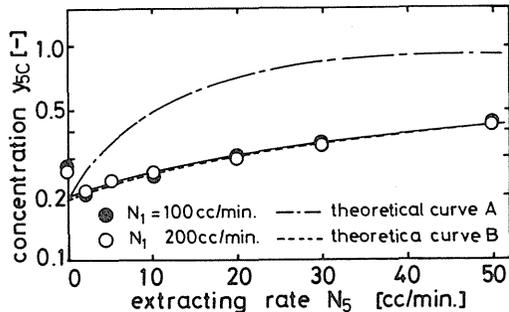
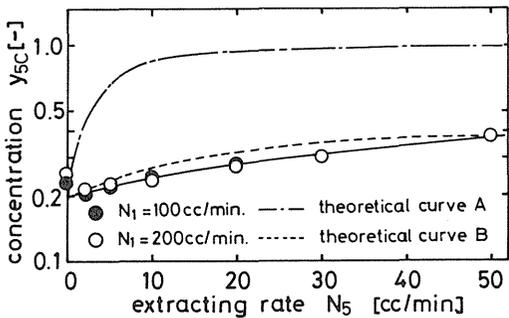


Fig. 6 Experimental and theoretical values for binary system, $n-C_5H_{12}-N_2$.

仮定 I の条件下での理論値を示し、理論線 B は仮定 II の条件下での理論値を示している。理論線 B と実測値のより一致が得られている。すなわち、仮定 II による方法で $n-C_5H_{12}$ の蒸発速度 N_4 を近似することは十分可能であると考えられる。

この実験結果からは供給速度 N_1 による差がほとんど見られないが、これは N_1 が蒸発速度 N_4 またはその変化に比し十分大きいためであると考えられる。また実験値より、 $n-C_5H_{12}$ 中における拡散係数が N_2 の方が小さく拡散量が少ないためである。Fig. 5 および Fig. 6 のいずれも $N_5 = 0$ cm^3/min における値が理論値より大きな値を取っているが、これは $n-C_5H_{12}$ の一部分が凝縮することによるものと考えられる。この場合、凝縮する絶対値は少なくとも大きな差となって現われる。また $n-C_5H_{12}-N_2$ 系に比べて蒸発速度 (N_4) が大きいため、気-液界面の温度低下も大きく、 $N_5 = 0$ への外挿値が $n-C_5H_{12}-N_2$ 系よりも大きくなっているものとする。

ここで界面温度の低下について補正を行なってみることにする。 $n-C_5H_{12}-N_2$ 系では、 $n-C_5H_{12}-H_2$ 系に比し N_4 は小さい。また、 $N_5 = 0$ への外挿値がほぼ理論値と一致している。このことから、 N_4 が大きい場合に界面温度低下が誤差の大きな要因となると考えられる。各系に対する界面温度の推算を次のようにして行なった。 $n-C_5H_{12}$ の蒸発潜熱 H [cal/g-mol] は $30^\circ C$ 付近で $\pm 5^\circ C$ 範囲内ではほぼ一定であるとする。また、 $n-C_5H_{12}$ の蒸発に必要な熱量 ($k \times N_4 \cdot H$) は伝熱量 q [cal/sec] と等しいので

$$q = k \times N_4 \times H \text{ [cal/sec]}$$

が成り立ち

$$N_4 = k \times q / H \text{ [g-mol/sec]}$$

となる。ただし、 k は有次元の定数である。 N_4 は伝熱量 q に比例する。一方外部からの伝熱量 q は

$$q = U \cdot A_{av} \cdot dt$$

U : 総活伝熱係数 [cal/cm²·sec·°C]

A_{av} : 伝熱面積 [cm²]

dt : 温度差 [°C]

と表わされる。($U \times A_{av}$) は一定と考えられるので q は dt に比例することになる。すなわち N_4 は dt に比例することになる。このことを利用して界面温度を推算することができる。基準となる点として、 $n-C_5H_{12}-N_2$ 系で、 $N_1 = 200$ cm^3/min 、セル高さ 40 mm、内径 10 mm の場合を利用することにす。この系の蒸発速度 (N_4) の実測値は $N_4 = 1.54$ cm^3/min であった。この系を選ん

たのは N_4 が最も小さくしたがって誤差が少ないと考えられるからである。Fig. 6で $N_5=0$ への外挿値より

$$y_{CL} = 0.194$$

となる。この値に対応する蒸気圧を示す温度をAntonie式より求めると 29.9°C となる。すなわち $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ が $N_4 = 1.54 \text{ cm}^3/\text{min}$ の速度で蒸発するときには、気-液界面温度と恒温槽の温度の間に 0.1°C の温度差があるということである。これを用いて他の系の界面温度を求める

5.2 流速分布について

種々な場合の上部フランジにおける流速分布が Fig. 7~11 に示してある。Fig. 7および Fig. 8より明らかなように、中部フランジ内径が 10mm から 20mm と大きくなると、かなり流速分布は異なってくる。これは中部フランジ断面積が大きくなったため線速度が小さくなり、また、フランジ径が大きくなり、流れ自体も下方へ広がりやすくなったためと考えられる。このことは Fig. 8よ

Table 1 Comparison of calculated concentrations, $(y_{BL})_{calc}$ or $(y_{CL})_{calc}$, with observed ones, $(y_{BL})_{obs}$ or $(y_{CL})_{obs}$, and the temperatures at the interface.

Cell size (mm)	n-C ₅ H ₁₂ -H ₂ system					n-C ₅ H ₁₂ -N ₂ system			
	N ₁ [cm ³ /min]	N ₄ [cm ³ /min]	Temp [°C]	(y _{BL}) _{obs} [-]	(y _{BL}) _{calc} [-]	N ₄ [cm ³ /min]	Temp [°C]	(y _{CL}) _{obs} [-]	(y _{CL}) _{calc} [-]
h = 40 φ = 10	100	5.78	29.6	0.203	0.218	1.53	29.9	0.194	0.195
	200	5.88	29.6	0.203	0.218	1.54	29.9	0.194	0.195
h = 40 φ = 20	100	21.2	28.6	0.231	0.240	5.98	29.6	0.203	0.200
	200	22.4	28.5	0.231	0.240	6.10	29.6	0.203	0.200

ことが出来、その界面温度における濃度 (y_{BL} および y_{CL}) を (1), (2) 式より求めた値 ($(y_{BL})_{calc}$ および $(y_{CL})_{calc}$) が Table 1 に示してある。これにより $n\text{-C}_5\text{H}_{12}\text{-H}_2$ 系においても $N_5=0$ の外挿値とよい一致が得られていることがわかる。Fig. 5 および Fig. 6 を見ればわかるようにこのようにして計算した値を用いればさらに実測値と理論値に良い一致が得られる。

り (中部フランジ内径 10mm の場合) 引抜速度 (N_5) に流速分布に差が生じているのに対して、内径 20mm の場合はほぼ同一になっている点からもわかる。同様に Fig. 9 および 10 では蒸発速度 (または吹き込速度) (N_4) による差が生じている。すなわち、中部フランジ内径が 20mm の場合には N_4 および N_5 によって流速分布

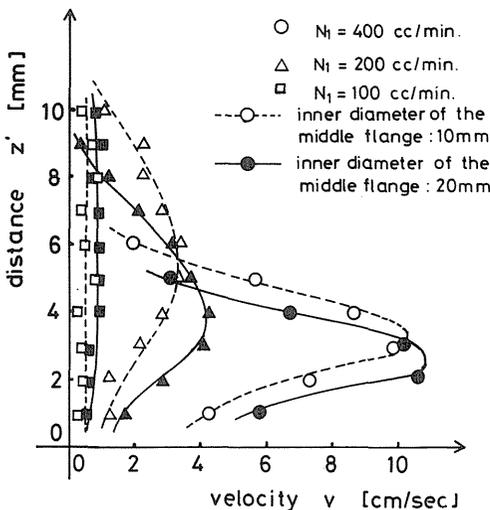


Fig. 7 Velocity profile in the unimproved upper flange with a filter, $N_4=N_5=25 \text{ cm}^3/\text{min}$.

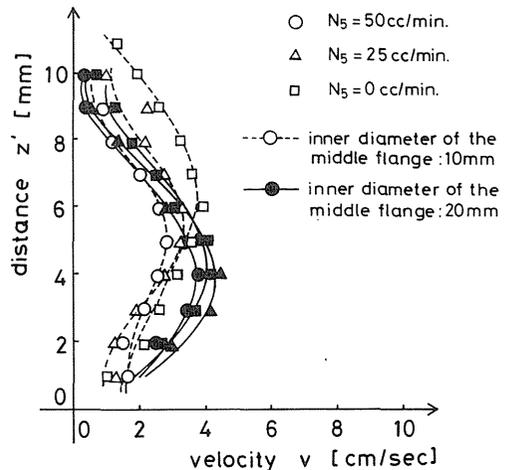


Fig. 8 Velocity profile in the unimproved upper flange with a filter, $N_1=200 \text{ cm}^3/\text{min}, N_4=25 \text{ cm}^3/\text{min}$.

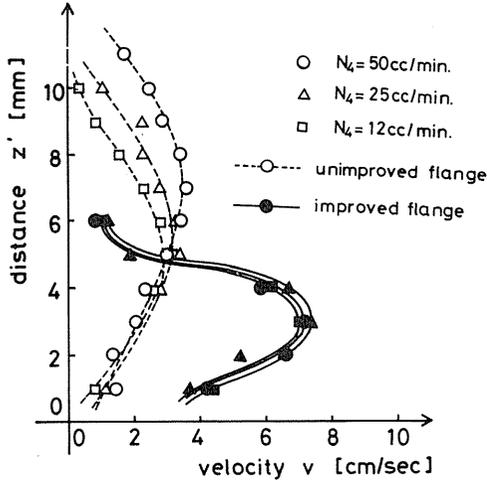


Fig. 9 Velocity profile in the upper flange with a filter, $N_1=200 \text{ cm}^3/\text{min}$, $N_5=25 \text{ cm}^3/\text{min}$, (inner diameter of the middle flange) $\phi=10 \text{ mm}$.

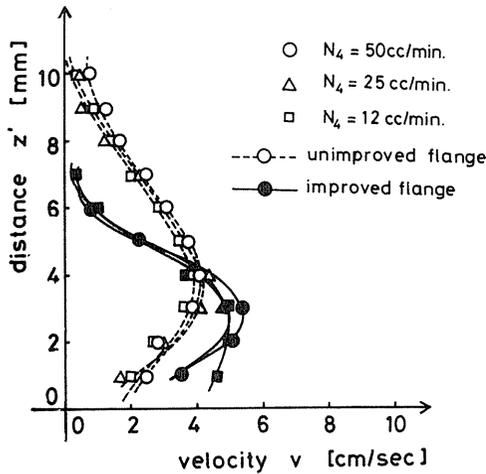


Fig. 10 Velocity profile in the upper flange with a filter, $N_1=200 \text{ cm}^3/\text{min}$, $N_5=25 \text{ cm}^3/\text{min}$, (inner diameter of the middle flange) $\phi=20 \text{ mm}$.

は影響されず, 主に N_1 にのみ影響されているということになる。このことは端効果が主に N_1 によって変化することであり, $\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{N}_2$ 系の分離研究⁽⁵⁾ において N_4, N_5 による端効果の差はないとしている点と一致している。

次に Fig. 9 および 10 より上部フランジを改良することによって大きく流速分布が変化していることがわかる。Fig. 9 からフランジ改良により, N_4 の影響がなくなっている。これは端効果が改良前より小さくなっているため

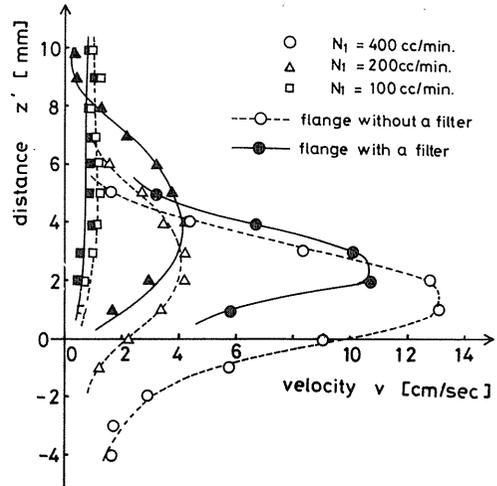


Fig. 11 Velocity profile in the unimproved upper flange with and without a filter, $N_4=N_5=25 \text{ cm}^3/\text{min}$, (inner diameter of the middle flange) $\phi=20 \text{ mm}$.

と考えられる。また, Fig. 11 よりフィルターを挿入することによって流速分布の形がやや上へ移動している。これに対しフィルターのない場合には, かなり中部フランジへ流れが広がっている。すなわち, これよりフィルターは中部フランジへの流れの浸入を防止する効果の大きいことを実証している。このフィルターの効果は供給速度 N_1 の大きい場合ほど顕著である。

6. 結 論

二成分系回分式および連続引抜操作における実験を行ない $n-\text{C}_5\text{H}_{12}$ の蒸発速度 (N_4) の近似計算法を明らかにすることができた。さらに界面温度の低下による補正を行なうことによって Stefan-Maxwell 式から計算した計算値と実測値は良く一致した。

上部フランジを改良することにより上部フランジ部分の流れが大巾に改良され端効果を大きく減少させることができた。

Nomenclature

- A_{av} : effective heat transfer area [cm²]
 c : total molar concentration [g-mol/cm³]
 D_{ij} : binary diffusion coefficient for i in j

		Literature cited
H	: heat of evaporation [cal/g-mol]	
L	: diffusion path [cm]	(1) Benedict, M. and A.Boas, <i>Chem. Eng. Progress</i> , 47, 51, 111 (1951)
N'	: mass transfer rate [g-mol/cm ² · sec]	
N	: mass transfer rate [cm ³ /min]	(2) Cichelli, M.T., W. D. Weatherford, Jr., and J.R. Bowman, <i>Chem. Eng. Progress</i> , 47, 63, 123 (1951)
p	: partial pressure [atm]	
S	: cross sectional area [cm ²]	(3) Schwertz, F.A., <i>Ind. & Eng. Chem.</i> , 45, 1592 (1953)
t	: temperature [°C]	(4) Bird, R. B., W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", p.570, John Wiley & Sons, Inc. New York (1960)
U	: overall heat transfer coefficient [cal/cm ² · sec · °C]	
y	: mole fraction [—]	(5) Kikuchi, K., M. S. Thesis, Ibaraki University (1978)
z	: distance in direction of diffusion [cm]	(6) Hála, E., I. Wichterle, J. Polák, and T. Boublik, "Vapour-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures", p.286, Pergamon Press, London (1968)
		(7) Nagasaka, M., <i>Journal Chem. Eng. Data</i> , 18, 389 (1973)