

3成分系気相拡散係数について*

— CCl₄—H₂—N₂系 —

長坂 寶上**, 平井 洋**

(1973年8月14日受理)

Diffusion Coefficients in Ternary Gaseous System

— CCl₄—H₂—N₂ System —

Minoru NAGASAKA, Hiroshi HIRAI

Abstract: — An experimental study was made of the diffusion of vapor into a stagnant binary gas mixtures by vaporization of liquid in the Stefanian diffusion cell. Theoretical diffusion rate was obtained from the Stefan Maxwell diffusion equations. The experiments were carried out for CCl₄-H₂-N₂ system. The agreement between experimental and theoretical rates was satisfactory.

It was experimentally confirmed that the effective diffusivities for ternary gas mixtures were satisfactorily estimated from Wilke's equation by using logarithmic mean of the concentration ratio, $(y_C/y_B)_{lm}$. Diffusion coefficients for CCl₄-H₂ and CCl₄-N₂ were measured between 20 and 50°C at 1 atm.

結 言

気相における多成分系有効拡散係数の推算式として Wilke 式がある¹⁾。この推算式も静止した2成分混合ガス中を他の1成分が拡散するという3成分系に適用したとき、その推算値より得られる拡散速度が Stefan-Maxwell 式より得られる真の拡散速度とかなり大きな差が生ずる場合がある²⁾。このようなときにも、平均濃度を使用して計算することにより、十分精度良く拡散速度を推算しうることを前報で報告した³⁾。水素、窒素混合ガス中を四塩化炭素の蒸気が拡散する場合について、Stefan 型拡散セルを用いて実験した⁴⁾。それらの値を検討し、良い結果を得たので報告する。

* この報文を「気相における拡散係数の研究(第3報)」とする。

**茨城大学工学部工業化学科(日立市中成沢町)

理論

静止した2成分ガス(B, C)中を他の1成分(A)が拡散するという3成分系について考える。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 式を解くことによって得られる。Fig. 1 のような条件のもとでの濃度分布は次のようになる。

$$y_A = 1 - y_{BO} \exp(N \cdot \frac{z}{L}) - y_{CO} \exp(Nr \cdot \frac{z}{L}) \dots\dots\dots (1)$$

$$y_B = y_{BO} \exp(N \cdot \frac{z}{L}) \dots\dots\dots (2)$$

$$y_C = y_{CO} \exp(Nr \cdot \frac{z}{L}) \dots\dots\dots (3)$$

ただし, $N = \frac{L N_A}{c D_{AB}}$, $r = \frac{D_{AB}}{D_{AC}}$

したがって、濃度の比は次のようになる。

$$\frac{y_C}{y_B} = \frac{y_{CO}}{y_{BO}} \exp \left\{ N(r-1) \cdot \frac{z}{L} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

または、

$$\frac{y_{CL}/y_{BL}}{y_{CO}/y_{BO}} = \exp \left\{ N(r-1) \cdot \frac{z}{L} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

となる。(5) 式より得られる値は y_{AL} (または p_{AL}), y_{BO} および r の値により 10^{-2} 以下と非常に小さな値となる。

3成分系の移動速度(拡散速度)は擬2成分系として移動速度を求めるのが普通である。すなわち次式が用いられる。

$$[N_A]_1 = \frac{D'_A P}{LRT} \cdot \frac{p_{AL} - p_{AO}}{p_{BCM}} = \frac{c D'_A}{L} \cdot \frac{p_{AL} - p_{AO}}{p_{BCM}} \dots\dots\dots (6)$$

ここで D'_A は有効拡散係数である。また、無次元化すれば次のようになる。

$$N_1 = \frac{L [N_A]_1}{c D_{AB}} = \frac{D'_A}{D_{AB}} \cdot \ln \frac{p_{BCO}}{p_{BCL}} \dots\dots\dots (7)$$

(6), (7) 式中の有効拡散係数を求める式として Wilke 式がある。¹⁾

$$D'_A = \frac{1 - y_A}{y_B/D_{AB} + y_C/D_{AC} + y_D/D_{AD} + \dots\dots} \dots\dots\dots (8)$$

これを3成分系について書けば、

$$D'_A = \frac{1 - y_A}{y_B/D_{AB} + y_C/D_{AC}} = \frac{D_{AB}(1 + y_C/y_B)}{1 + (y_C/y_B)(D_{AB}/D_{AC})} \dots\dots\dots (9)$$

となる。ここで、2成分系の拡散係数は濃度によりほとんど変わらないと言われている。こ

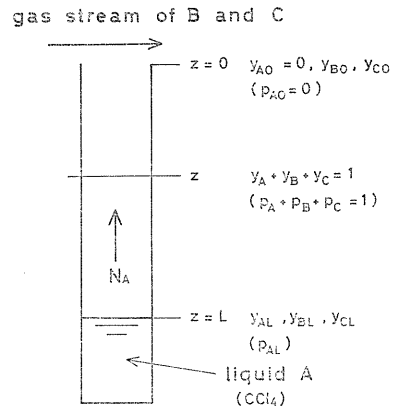


Fig. 1 Diffusion of A through B and C in steady state with B and C not in motion

れに対し, (y_C/y_B) の値は大きく変化する²⁾。

Stefan-Maxwell 式より得られる理論的拡散速度 (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) は次式によって計算される。

$$K_1 = \frac{[N_A]_1}{N_A} = \frac{\frac{L}{cD_{AB}} \cdot [N_A]_1}{\frac{L}{cD_{AB}} \cdot N_A} = \frac{N_1}{N} \dots\dots\dots (10)$$

ここで, N_1 は (7) および (9) 式より得られる, (9) 式中の (y_C/y_C) の値は (4) 式により変化する。そこで, (7) 式より N_1 を計算するための (y_C/y_B) の値として次の 3 種類を考えた。

a) y_{CO}/y_{BO} で一定。このときの K_1 を K_{10} とする。(以下同様に)

$$y_C/y_B = y_{CO}/y_{BO} \dots\dots\dots (11)$$

b) 算術平均値。 K_{11}

$$(y_C/y_B)_{av} = \frac{1}{2} \left(\frac{y_{CO}}{y_{BO}} + \frac{y_{CL}}{y_{BL}} \right) \dots\dots\dots (12)$$

c) 対数平均値。 K_{12}

$$(y_C/y_B)_{ln} = \frac{y_{CO}/y_{BO} - y_{CL}/y_{BL}}{\ln \left(\frac{y_{CO}/y_{BO}}{y_{CL}/y_{BL}} \right)} \dots\dots\dots (13)$$

なお, K_{10}, K_{11}, K_{12} については前報において詳しく述べてある³⁾。

実験より得られる移動速度 ($[N_A]_2$) は 3 成分系であるが擬 2 成分系と考えると, 2 成分系の方拡散の式にならない次式のようになる。

$$[N_A]_2 = \frac{D_{ABC}P}{LRT} \cdot \frac{p_{AL} - p_{AO}}{p_{BCM}} \dots\dots\dots (14)$$

ただし, D_{ABC} は 3 成分系での実測の有効拡散係数。
無次元化すると,

$$N_2 = \frac{L[N_A]_2}{cD_{AB}} = \frac{D_{ABC}}{D_{AB}} \ln \frac{p_{BCO}}{p_{BCL}} \dots\dots\dots (15)$$

となる。さらに理論値との比をとれば次のようになる。

$$K_2 = \frac{N_2}{N} = \frac{[N_A]_2}{N_A} \dots\dots\dots (16)$$

実験装置および方法

四塩化炭素は試薬特級をそのまま使用し, また, 水素および窒素は市販の高圧容器に入ったものをそのまま使用した。

実験装置の概略は Fig. 2 に, また, 拡散セルの詳細については Fig. 3 に示してある。拡散セルは Kohn らの使用した Stefan 型のものをさらに改良した。移動速度は液面の下降量すなわち蒸発量から計算され, 拡散係数は毛細管の液面から上端までの拡散路の変化

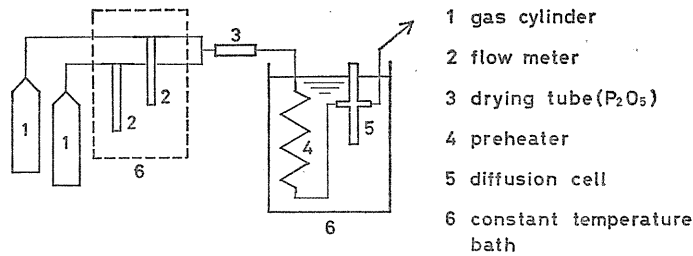


Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus

から計算される。拡散路の長さは恒温槽の外側から読取顕微鏡によって 0.01 mm の精度で測定された。それゆえに、拡散セルの毛細管および水槽の測定用窓ガラスには十分吟味されたものを使用した。毛細管は内径 1.0 mm, 外径 6.0 mm, 長さ 8 cm のパイレックスガラス製であった。ガスを一定温度、一定流量に保ち、拡散セルに流入した。ガス流量はあらかじめ 100 ~ 500 ml/min. の範囲内では拡散係数に影響しないことを確かめた上で 250 ml/min. にした。また、3 成分系の実験で混合ガスを流したときには、混合すべき各々のガス流量を ±0.5% の精度で調節して流し、混合ガス組成はガス分析により確めた。実験温度は 20.0 ~ 50.0 °C であり、各温度を ±0.05 °C 以内に制御した。実測時間は 1 ~ 12 時間であった。実験は全て大気圧のもとで行った。計算結果は 1 気圧に補正した値である。

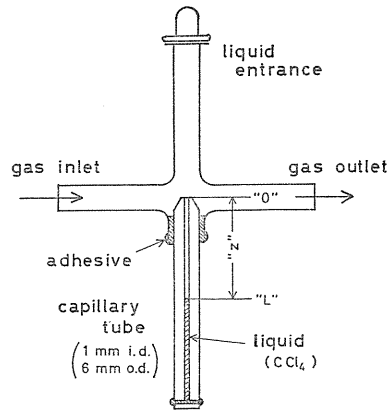


Fig.3 Diffusion cell

実験結果および考察

a) 四塩化炭素-水素系および四塩化炭素-窒素系

Stefan 型拡散セルで実測したときの拡散係数は次式より得られる。⁶⁾

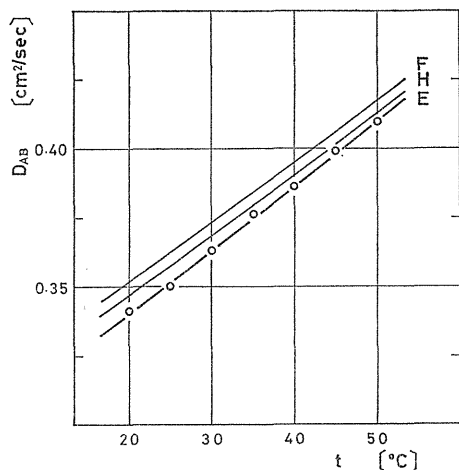
$$D_{AB} = \frac{z^2 - z_0^2}{2\theta} \cdot \frac{RT\rho_L}{PM_L} \cdot \frac{p_{BM}}{p_{AL} - p_{AO}} \dots\dots\dots (17)$$

実験結果は Fig. 4, Fig. 5 および Table. 1 に示してある。Fig. 4 は四塩化炭素-水素系⁷⁾であり、Fig. 5 は四塩化炭素-窒素系⁸⁾で各々に対し、 Fuller らおよび Hirschfelder らの推算式による計算値も書き入れた。任意の温度 (T) における拡散係数 (D) を求める式

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \cdot \frac{P_0}{P} \dots\dots\dots (18)$$

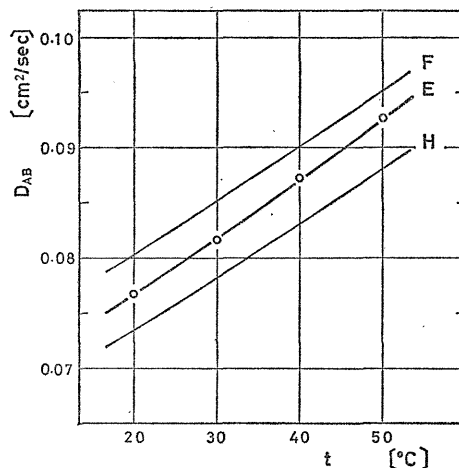
における温度指数 (m) の値は四塩化炭素-水素系では $m = 1.914 \pm 0.005$, 四塩化炭素-窒素系では $m = 1.938 \pm 0.004$ であった。これらの系で得られた温度指数を用いて再計算

した値は Table. 1 に記入してある。実験結果および再計算した値から考えると本研究に使用した Stefan 型拡散セルによる方法は、操作は簡単であるが信頼性の高いデータを与えている。



E: experimental values (key: o)
 F: Fuller-Schettler-Giddings' equation
 H: Hirschfelder-Curtiss-Bird's equation

Fig. 4 Diffusion coefficients, CCl₄-H₂ system



E: experimental values (key: o)
 F: Fuller-Schettler-Giddings' equation
 H: Hirschfelder-Curtiss-Bird's equation

Fig. 5 Diffusion coefficients, CCl₄-N₂ system

Table 1 Experimental diffusion coefficients for carbon tetrachloride in gases at 1 atm

Temp. °C	No. of data	Diffusion coefficient cm ² /sec	
		exptl.	recalcd.
CCl ₄ -H ₂			
20.0	2	0.3411 ± 0.0003 ^a	0.3404 ^b
25.0	2	0.3501 ± 0.0002	0.3516
30.0	4	0.3629 ± 0.0008	0.3630
35.0	2	0.3758 ± 0.0001	0.3745
40.0	4	0.3861 ± 0.0005	0.3863
45.0	2	0.3987 ± 0.0001	0.3981
50.0	4	0.4095 ± 0.0008	0.4102
CCl ₄ -N ₂			
20.0	4	0.0768 ± 0.0001	0.0767
30.0	4	0.0817 ± 0.0002	0.0819
40.0	4	0.0873 ± 0.0002	0.0872
50.0	4	0.0927 ± 0.0001	0.0927

a Standard deviation. b Smoothed experimental data by use of the temperature exponent (m) for each system.

b) 四塩化炭素-水素-窒素系

水素および窒素混合ガス中への四塩化炭素蒸気の拡散における3成分系拡散係数の実験結果は Fig. 6 および Table 2 に示されている。図中 $H_2:100\%$ および $N_2:100\%$ の値は2成分系の値であり、Fig. 4 および Fig. 5 における実測値と同一である。 $H_2:85\%$ および $H_2:50\%$ での実線は(14)式により算出された3成分系有効拡散係数の実測値であり、

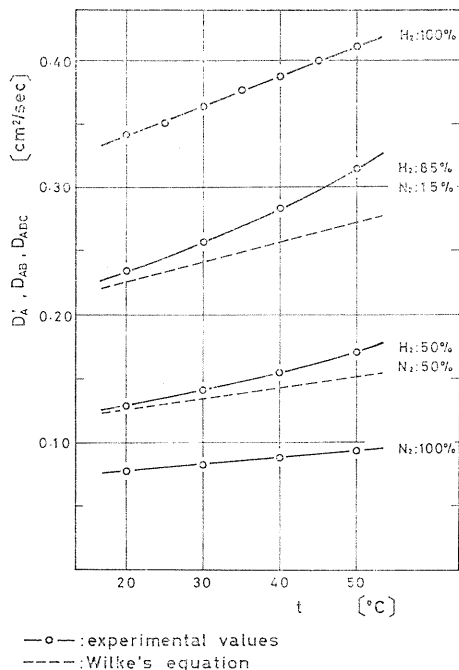


Fig. 6 Diffusion coefficients for ternary gaseous mixtures, CCl_4 - H_2 - N_2 system

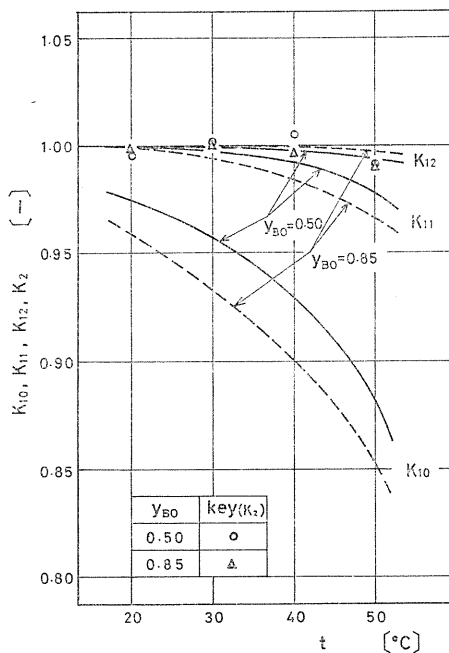


Fig. 7 Variation of K_{10} , K_{11} , K_{12} and K_2 with the temperature and the composition

Table 2 Ternary gaseous diffusion coefficients at 1 atm, H_2 - N_2 - CCl_4 system.

Temp. °C	No. of data	Diffusion coefficient cm^2/sec	
		exptl.	estimated
$H_2:50\%, N_2:50\%$			
20.0	4	0.1279 ± 0.0005^a	0.1252^b
30.0	2	0.1405 ± 0.0008	0.1336
40.0	4	0.1539 ± 0.0002	0.1423
50.0	4	0.1699 ± 0.0003	0.1512
$H_2:85\%, N_2:15\%$			
20.0	3	0.2337 ± 0.0003	0.2246
30.0	4	0.2561 ± 0.0007	0.2396
40.0	4	0.2821 ± 0.0004	0.2551
50.0	4	0.3136 ± 0.0007	0.2710

a Standard deviation. b Estimated values from Wilke's equation (Eq. (9)) with assuming $y_C/y_B = y_{CO}/y_{BO}$.

破線は Wilke 式 (9式) で $y_C/y_B = y_{CO}/y_{BO}$ と仮定し, 2成分系拡散係数より算出した値である。温度の高くなるに従い, かなり大きなへだたりの生ずることがわかる。

Fig. 7 は濃度比 (y_C/y_B) の変化を考慮した (11), (12) および (13) 式より得られる K_{10} , K_{11} および K_{12} も示してある。 K_{12} の値はこの実験温度範囲では 0.99 以上であり, 対数平均濃度比 ($(y_C/y_B)_m$) を使用すれば移動速度は 1% 以内の誤差で推算可能である。これに対し, K_{10} は 50°C において 0.90 以下となり誤差が大きい。実験結果は図にあるように $20\sim 50^\circ\text{C}$ の $y_{BO} = 0.50, 0.85$ の全部の値が 1.00 ± 0.01 の範囲に入っている。すなわち実測値は Stefan-Maxwell 式より得られる理論値と非常に良く一致した。

結 論

Stefan 型拡散セルを用い, $20\sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲で再現性の良い実測結果を得た。

四塩化炭素—水素—窒素 3成分系の実験において 移動速度が Stefan-Maxwell 式より得られる理論的な移動速度と良く一致した。

濃度比 (y_C/y_B) として対数平均値を使用することにより, Wilke 式を用いて十分精度良く有効拡散係数が得られることを確めた。

四塩化炭素—水素および四塩化炭素—窒素の 2成分系拡散係数も $20\sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲で実測した。

Nomenclature

D_{AB}	= binary diffusion coefficient for A in B	cm ² /sec
D_{ABC}	= ternary diffusion coefficient for A in B and C	cm ² /sec
D'_A	= effective diffusion coefficient (Eq. (8))	cm ² /sec
K_1	= ratio of the mass transfer rates (Eq. (10))	—
K_2	= ratio of the mass transfer rates (Eq. (16))	—
L	= diffusion path	cm
m	= temperature exponent	—
N	= modified mass transfer rates	—
N_1	= modified mass transfer rates (Eq. (7))	—
N_2	= modified mass transfer rates (Eq. (15))	—
N_A	= rate of diffusion of component A	g-mole/cm ² · sec
$[N_A]_1$	= approximate rate of diffusion (Eq. (6))	g-mole/cm ² · sec
$[N_A]_2$	= observed rate of diffusion (Eq. (14))	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	—
$(y_C/y_B)_m$	= 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)
2. Nagasaka, M.: *Journal of the Faculty of Engineering Ibaraki University*, **19**, 165 (1971)
3. Nagasaka, M.: *ibid.*, **20**, 221 (1972)
4. Nagasaka, M., H. Hirai, K. Onda, E. Sada: presented at Tohoku meeting of S. C. E. J., Akita, October 1971.
5. Kohn, J. P., N. Romero: *J. Chem. Eng. Data*, **10**, 125 (1965)
6. Sherwood, T. K., R. L. Pigford: "Absorption and Extraction" p. 17, 2nd ed. McGraw-Hill, N. Y. (1952)
7. Fuller, E. N., P. D. Schettler, J. C. Giddings: *Ind. Eng. Chem.*, **58** (5), 19 (1966)
8. Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss, R. B. Bird: "Molecular Theory of Gases and Liquids," p. 539, Wiley, N. Y. (1954)