

気相における3成分系の拡散係数について*

長 坂 実 上**

(1971年9月7日受理)

Diffusion Coefficients in Ternary Gaseous System

Minoru NAGASAKA

Abstracts : — The investigation was made of the diffusion of vapour into a stagnant binary gas mixture. Theoretical diffusion rates were obtained from the Stefan-Maxwell diffusion equations. The values of diffusion rate, however, were approximately derived from the diffusion equation of one gas through a stagnant gas, where the diffusion coefficients were calculated by the Wilke's equation for multicomponent gas mixtures. The differences between theoretical and estimated diffusion rates were discussed.

緒 言

気相における2成分系の拡散係数については理論的にも実験的にも広く行われ推算式も多数提出されて、実測値ともかなり良く一致するようになっている⁽¹⁾。しかし、多成分系の拡散係数については3成分系の拡散係数についてさえ研究はほとんどなされていない。理論的には Curtiss ら⁽²⁾および Hsu ら⁽³⁾による研究、実験的には Wilke ら^{(4),(5)}、Toor ら^{(6),(7)}および Walker ら⁽⁸⁾により行なわれている。

Wilke らは多成分系の拡散係数に対して現在広く用いられている次式を提出した。

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

上式は拡散係数を推算するためには便利な式ではあるが、その適用範囲については十分な検討がなされていない。そこで(1)式から得られる拡散係数を用いた物質移動速度と理論的に Stefan-Maxwell 式を解いて得られる物質移動速度を比較検討し(1)式の適用限度を明らかにした⁽⁹⁾。また、この差の原因の1つであると考えられる位置による濃度の比の変化についても計算を行なった。

* この報文を「気相における拡散係数の研究(第1報)」とする。

** 茨城大学工学部工業化学科

理 論

後で実験により実証する場合の事も考慮し、検討のためのモデルは Fig. 1 に示すものを考えた。すなわち静止した2成分混合ガス(B および C) 中を他の1成分 (A) の蒸気が上方に拡散して行く。上端 ($z=0$) では蒸気分圧は $p_{A0}(=0)$ であり、また気液界面での蒸気分圧は p_{AL} で一定に保たれる。式の導出のために次のような仮定を行なう。

1. 定常状態である。
2. 理想気体である。
3. 蒸発に伴う熱効果は考えず温度は一定である。
4. 拡散速度は断面に対して一様である。すなわち器壁の影響は無視し対流は考えない。

n 成分素の理想気体に対して、Stefan-Maxwell 式は次のように書かれる。⁽¹⁰⁾

$$\nabla y_j = \sum_{i=1}^n \frac{1}{cD_{ij}} (y_i N_j - y_j N_i) \dots\dots\dots(2)$$

したがって、静止した B, C 2成分混合気体中を A 成分が拡散する場合、B, C の物質移動速度は $N_B=N_C=0$ となり、各成分に対して(2)式は次のようになる。

$$\frac{dy_A}{dz} = \frac{-1}{cD_{AB}} y_B N_A - \frac{1}{cD_{AC}} y_C N_A \dots\dots\dots(3)$$

$$\frac{dy_B}{dz} = \frac{1}{cD_{AB}} y_B N_A \dots\dots\dots(4)$$

$$\frac{dy_C}{dz} = \frac{1}{cD_{AC}} y_C N_A \dots\dots\dots(5)$$

また、境界条件は

$$z=0, y_A=y_{A0}=0, y_B=y_{B0}, y_C=y_{C0} \dots\dots\dots(6)$$

$$z=L, y_A=y_{AL}, y_B=y_{BL}, y_C=y_{CL} \dots\dots\dots(7)$$

であり、定常状態であるので

$$N_A = const. \dots\dots\dots(8)$$

となる。さらに任意の点 (z) において次式が成り立つ。

$$y_A + y_B + y_C = 1 \dots\dots\dots(9)$$

(3), (4) および (5) 式を解き、さらに

$$\frac{LN_A}{cD_{AB}} = N, \quad \frac{D_{AB}}{D_{AC}} = r \dots\dots\dots(10)$$

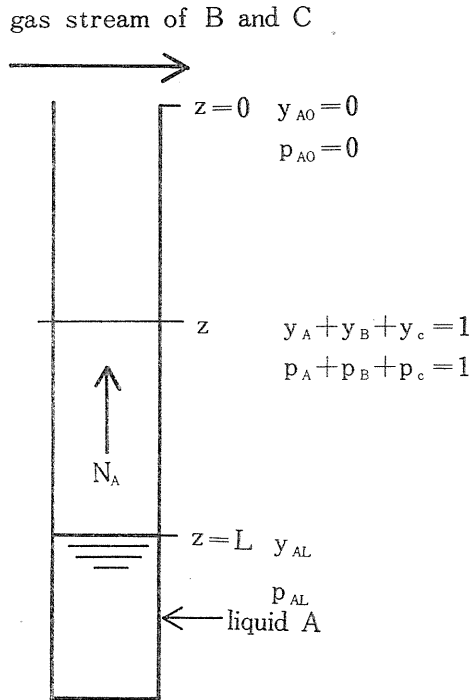


Fig. 1 Diffusion of A through B and C in steady state with B and C not in motion

と置くとき次式のようになる。

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

$$y_B = y_{B0} \exp\left(N \cdot \frac{z}{L}\right) \dots\dots\dots(12)$$

$$y_C = y_{C0} \exp\left(Nr \cdot \frac{z}{L}\right) \dots\dots\dots(13)$$

また、 $z=0$ においては次のようになる。

$$y_{AL} = 1 - y_{B0} \exp(N) - y_{C0} \exp(Nr) \dots\dots\dots(14)$$

$$y_{BL} = y_{B0} \exp(N) \dots\dots\dots(15)$$

$$y_{CL} = y_{C0} \exp(Nr) \dots\dots\dots(16)$$

(14)式から無次元移動速度 N がさらに(10)および(11)式から物質移動速度 N_A および任意の距離 z における濃度 y_A が得られる。

気相における多成分系の拡散係数の式として Wilke 式が用いられる。この式を3成分系について書くと

$$D_{A-BC} = \frac{1 - y_A}{y_B/D_{AB} + y_C/D_{AC}} \dots\dots\dots(17)$$

となる。静止気体の B および C の混合物を BC という一成分の理想気体であると仮定する。このように仮定すると A, B および C という3成分系でなくて A および BC という2成分系となる。この2成分系において、静止した BC 成分を通しての A 成分の物質移動速度 $[N_A]_1$ はいわゆる一方拡散における移動速度となり次式で得られる。

$$[N_A] = \frac{D_{A-BC}P}{LRT} \cdot \frac{p_{AL} - p_{AO}}{p_{BCM}} \dots\dots\dots(18)$$

また、理想気体法則より

$$c = \frac{P}{RT} \dots\dots\dots(19)$$

であるので(18)式は(6), (10), (17)および(19)式を用いて次のように書くことが出来る。

$$N_1 = \frac{L[N_A]_1}{cD_{AB}} = \frac{1 + \frac{y_C}{y_B}}{1 + \frac{y_C}{y_B} \cdot r} \cdot \ln \frac{p_{BCO}}{p_{BCL}} \dots\dots\dots(20)$$

さらに仮定から(20)式において

$$\frac{y_C}{y_B} = \frac{y_{C0}}{y_{B0}} \dots\dots\dots(21)$$

であり、(22)式のようになる。

$$N_1 = \frac{1 + \frac{y_{C0}}{y_{B0}}}{1 + \frac{y_{C0}}{y_{B0}} \cdot r} \ln \frac{p_{BCO}}{p_{BCL}} \dots\dots\dots(22)$$

3成分系の拡散に対して、Stefan-Maxwell 式を適用して得られる物質移動速度 N_A と拡散係数に対して Wilke 式を用いて近似的に計算した物質移動速度 $[N_A]_1$ との比 K_1 は次のように表わされる。

$$K_1 = \frac{[N_A]_1}{N_A} = \frac{\frac{L}{cD_{AB}} \cdot [N_A]_1}{\frac{L}{cD_{AB}} \cdot N_A} = \frac{N_1}{N} \dots\dots\dots(23)$$

(23)式により物質移動速度の近似値と真の値との比 K_1 を計算した。なお、計算のためには次のような値を使用した。

$$\left. \begin{aligned} y_{CO} &= 1 - y_{BO} \\ p_{BCO} &= 1 \\ p_{BCL} &= 1 - p_{AL} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(24)$$

(14), (22)および(26)式から, K_1 は $r(=D_{AB}/D_{AC})$, p_{AL} および y_{BO} を変数として計算することが出来る。その計算結果が Fig. 2-a~2-g に示してある。なお、計算は電子計算機 HIPAC-103 により行なった。

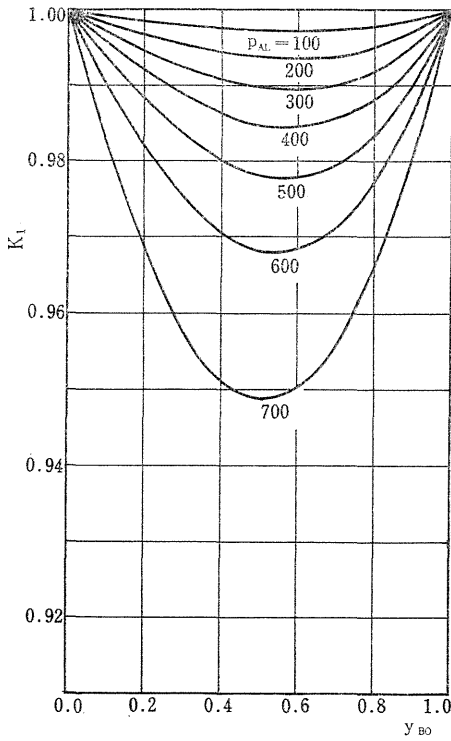


Fig. 2-a Variation of K_1 with the composition at $r=1.5$

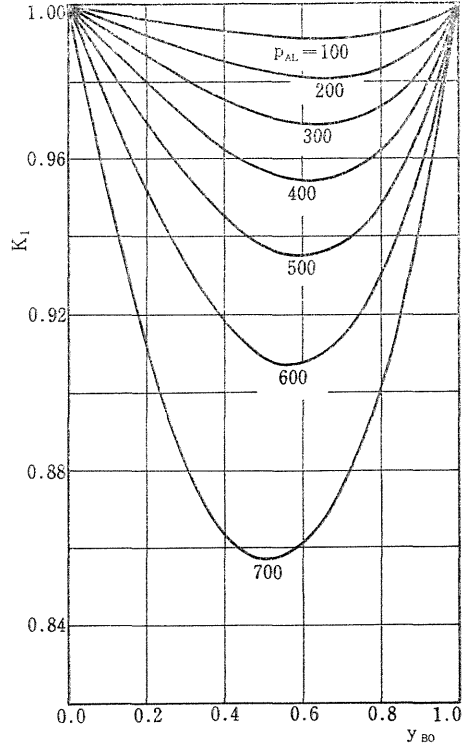


Fig. 2-b K_1 vs y_{BO} at $r=2$

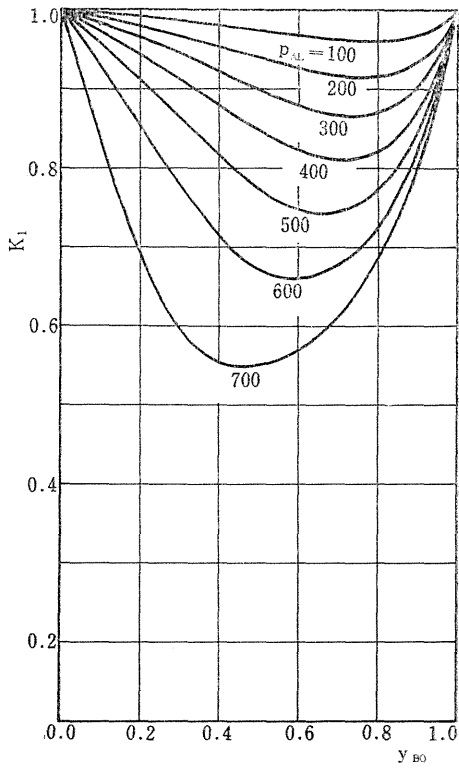


Fig. 2-c K_1 vs y_{B0} at $r=4$

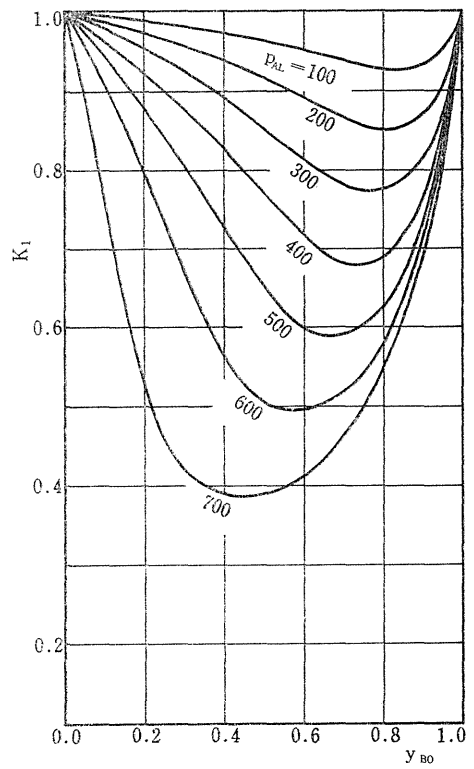


Fig. 2-d K_1 vs y_{B0} at $r=6$

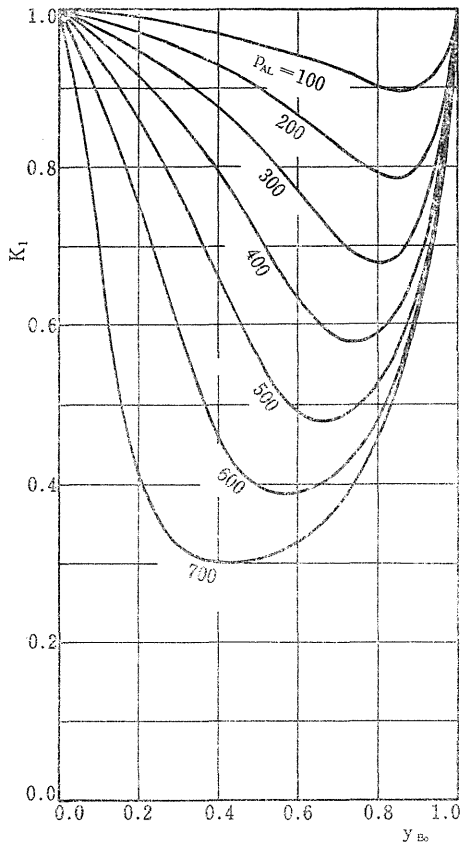


Fig. 2-e K_1 vs y_{B0} at $r=8$

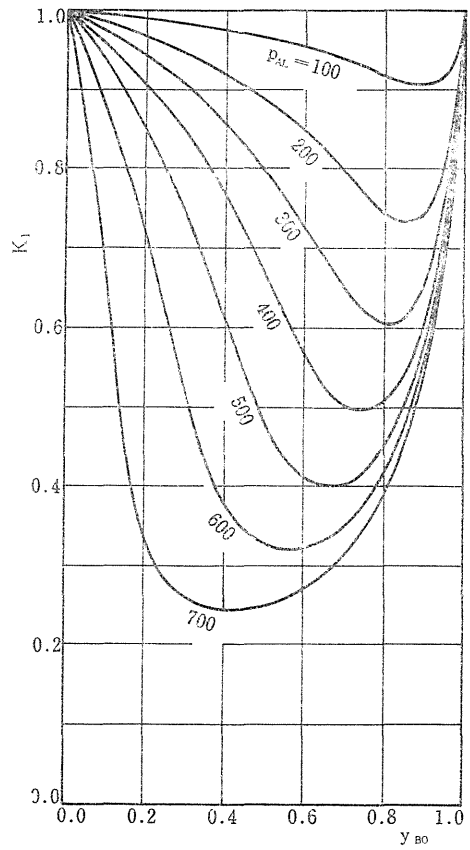


Fig. 2-f K_1 vs y_{B0} at $r=10$

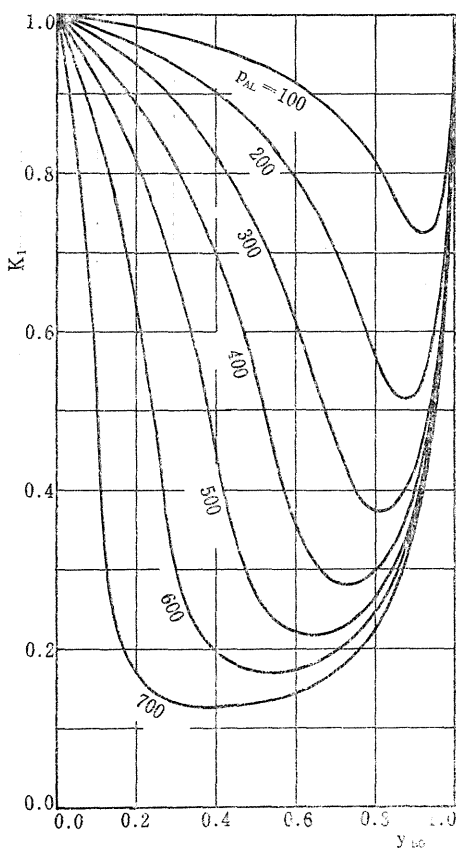


Fig. 2-g \$K_1\$ vs \$y_{BO}\$ at \$r=20\$

いて \$(K_1)_{min}=0.35\$, \$p_{AL}=700\text{mmHg}\$ においては \$(K_1)_{min}=0.25\$ と真の値の約 \$1/4\$ の値を与える。また, \$(K_1)_{min}\$ を与える \$y_{BO}\$ の値も \$p_{AL}\$ の小さい時にはかなり右方に片寄る。Fig. 2-a~2-g を見るに, \$p_{AL}\$ と \$r\$ の間で

$$\frac{p_{AL}}{760} < \frac{1}{r} \dots\dots\dots(25)$$

を満足する範囲内では

$$K_1 = \frac{[N_A]_1}{N_A} > 0.9 \dots\dots\dots(26)$$

が満足される。すなわち (25) 式を満足する範囲内においてはすべての B, C の混合割合に対して近似値の誤差の最大値は 10% を越えない。したがって (25) 式の関係を満足すれば Wilke 式を用いて拡散係数を求め物質移動速度を求めることも十分意味あることである。

Hsu⁽⁸⁾ は一般の 3 成分系の物質移動速度を求めるのに次のような方法を提出している。静止混合ガスの平均濃度 \$y_B^0\$ を使用する事である。ここで論じている場合に適用すれば

$$y_B^0 = \frac{\int_0^L y_B dz}{\int_A^L (y_B + y_C) dz} \dots\dots\dots(27)$$

考 察

無次元物質移動速度の理論値 \$N\$ と拡散係数に Wilke 式を用いて得られた近似値 \$N_1\$ との比 \$K_1\$ の値は拡散係数の比 \$r\$, B 成分の濃度 \$y_{BO}\$, A 成分の分圧 \$y_{AL}\$ により大きく変化する。\$r=1.5\$ すなわち比較的拡散係数の等しい混合ガス中を他の 1 成分が拡散するような場合には Fig. 2-a ように \$K_1\$ の値は \$p_{AL}=700\text{mmHg}\$ においても 0.95 にとどまり, 物質移動速度は近似的計算法で十分である。しかし, たとえば混合ガスとして水素と窒素を使用するときには \$r=4\$ となる。この場合には Fig. 2-c のようになり \$p_{AL}=400\text{mmHg}\$ において \$K_1\$ の最少値 \$(K_1)_{min}\$ は 0.8 と約 20% の差が生ずる。さらに \$p_{AL}=700\text{mmHg}\$ においては \$(K_1)_{min}=0.5\$ となり, Wilke 式を用いた近似計算では真の値の約 \$1/2\$ となり, 近似式を使うことは適当ではない。また \$p_{AL}\$ の比較的大きな値のとき \$(K_1)_{min}\$ となる \$y_{BO}\$ の値はほぼ 0.5 である。さらに, 混合ガスの拡散係数の比の大きな場合, たとえば, \$r=10\$ の場合について言えば, \$p_{AL}=200\text{mmHg}\$ で \$(K_1)_{min}=0.73\$, \$p_{AL}=500\text{mmHg}\$ にお

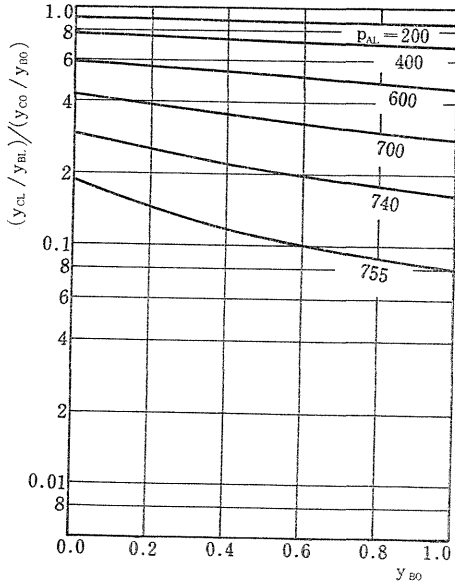


Fig. 3-a Variation of $(y_{CL}/y_{BL})/(y_{CO}/y_{BO})$ with the composition at $r=1.5$

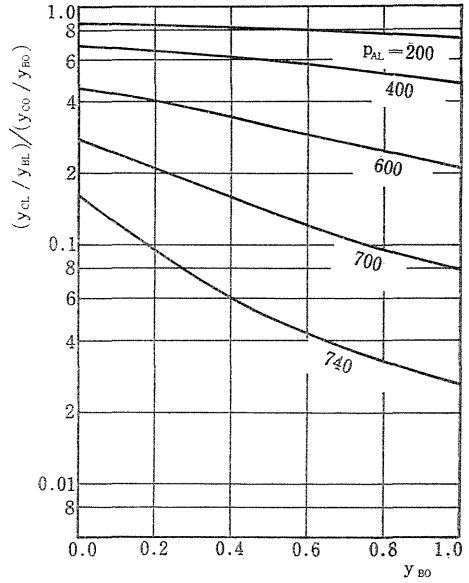


Fig. 3-b $(y_{CL}/y_{BL})/(y_{CO}/y_{BO})$ vs y_{BO} at $r=2$

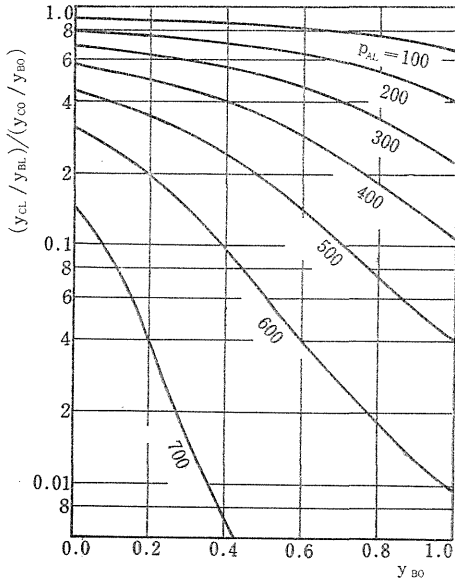


Fig. 3-c $(y_{CL}/y_{BL})/(y_{CO}/y_{BO})$ vs y_{BO} at $r=4$

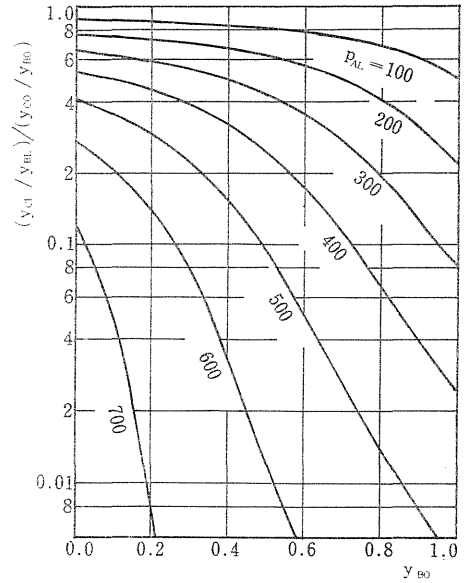


Fig. 3-d $(y_{CL}/y_{BL})/(y_{CO}/y_{BO})$ vs y_{BO} at $r=6$

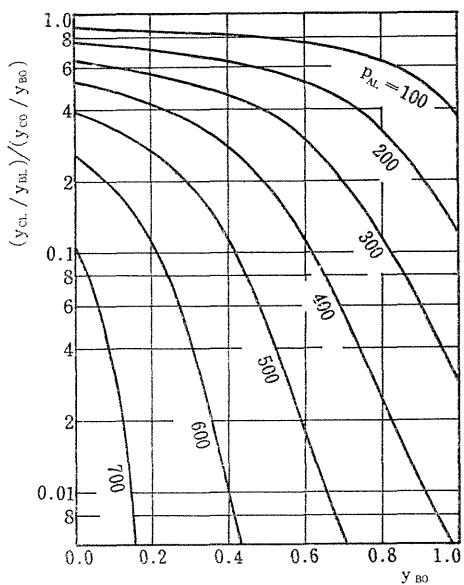


Fig. 3-e $(y_{cl}/y_{bl})/(y_{co}/y_{bo})$ vs y_{bo} at $r=8$

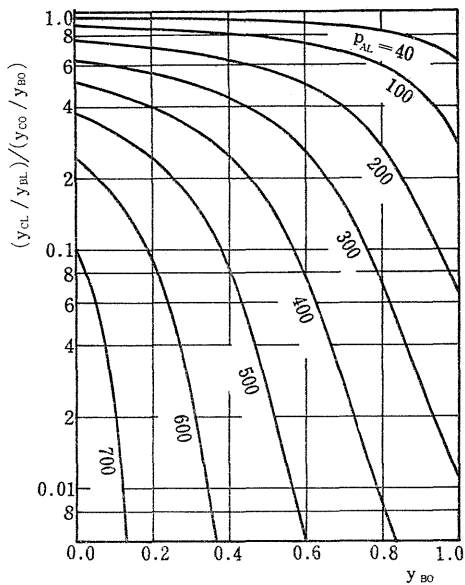


Fig. 3-f $(y_{cl}/y_{bl})/(y_{co}/y_{bo})$ vs y_{bo} at $r=10$

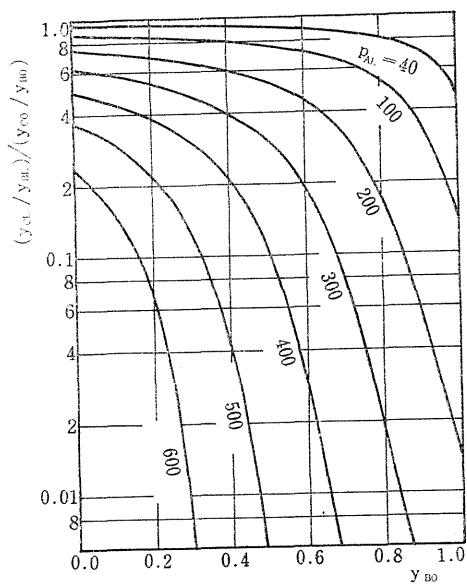


Fig. 3-g $(y_{cl}/y_{bl})/(y_{co}/y_{bo})$ vs y_{bo} at $r=15$

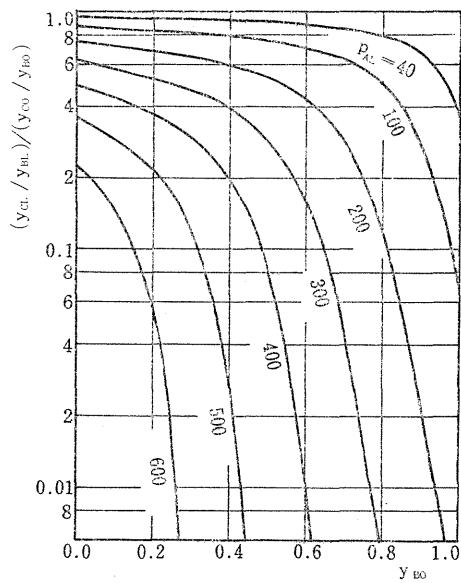


Fig. 3-h $(y_{cl}/y_{bl})/(y_{co}/y_{bo})$ vs y_{bo} at $r=20$

となり、 y_B および y_C に対しては(12)および(13)式を使用する。そして縦座標に無次元物質移動速度 N 横座標に平均濃度 y_B^0 をとり、拡散係数の比 $D_{AC}/D_{AB}(=1/r)$ および A 成分の修正無次元濃度 $(1-x_{AL})/(1-x_{AO})$ をパラメーターに用いて結果を現わしている。彼等の方法においては平均濃度 y_B^0 が簡単に算出されない。すなわち、(27)式において y_B および y_C は(12)、(13)式を見れば解るように無次元物質移動速度 N を含んでいる。言いかえれば、真の移動速度を求めると同様の計算をしなければ平均濃度が得られないということである。

さらに著者は、 r の大きい時および p_{AL} の大きい時に K_1 の値の小さくなる事の原因についても検討した。Wilke 式を使用し計算を簡単化する過程で(21)式のように y_B と y_C の比は一定であると仮定している。これに対し、実際の濃度の比は(12)、(13)、(15)および(16)式から次のように表わされる。

$$\frac{(y_C/y_B)}{(y_{CO}/y_{BO})} = \exp\left\{N(1-r) \cdot \frac{z}{L}\right\} \dots\dots\dots(28)$$

$$\frac{(y_{CL}/y_{BL})}{(y_{CO}/y_{BO})} = \exp\{N(1-r)\} \dots\dots\dots(29)$$

このように濃度の比は N 、 r および z/L の関数となる。(29)式の計算結果は Fig. 3-a ~ 3-h のようになる。この計算は電子計算機 HIPAC-103 で行なった。Fig. 3 においても Fig. 2 のときと同じように r の大きくなるほど p_{AL} の大きくなるほど $(y_{CL}/y_{BL})/(y_{CO}/y_{BO})$ の値が急激に減少することが解る。すなわち

$$\frac{y_C}{y_B} = \frac{y_{CO}}{y_{BO}} \dots\dots\dots(21)$$

の仮定が近似計算の誤差を大きくしている大きな要因であるといえよう。しかしながら、(21)式の代りに(28)または(29)式を用いて精度よく近似計算を行なうことは、Hsu ら⁽³⁾の計算の場合と同様に真の物質移動速度を算出しなければならないことになる。したがって、(21)式は非常に乱暴な近似ではあるが、そのことによる計算の容易さおよび単純さにより十分補われるものと考える。

結 論

気相における 3 成分系の拡散において、拡散係数に対し Wilke 式を用いて計算した物質移動速度 $[N_A]_1$ と真の物質移動速度 N_A との比を K_1 計算した。さらに

$$\frac{p_{AL}}{760} < \frac{1}{r} \dots\dots\dots(25)$$

の条件を満足する範囲内では、近似計算法による誤差が高々 10% である事を明らかにした。

本研究を行なうにあたり、御指導ならびに御援助いただいた名古屋大学工学部 恩田格三郎教授ならびに佐田栄三教授に深く感謝致します。

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_Y	= ratio of the mass transfer rates (Eq. (23))	—
L	= diffusion path	cm
N	= modified mass transfer rate (Eq. (10))	—
N_I	= modified mass transfer rate (Eq. (20))	—
N_A	= rate of diffusion of component A	g-mole/cm ² . sec
$N_{A,1}$	= approximate rate of diffusion (Eq. (18))	g-mole/cm ² . sec
P	= total pressure	atm
p_A	= partial pressure of component A	atm
p_{BCM}	= logarithmic mean of p_{ECO} and p_{BCL}	atm
R	= gas constant	cm ³ . atm/g-mole. °K
r	= ratio of diffusion coefficients (Eq. (10))	—
T	= absolute temperature	°K
y_A	= mole fraction of component A	—
z	= distance in direction of diffusion	cm

Literature cited

- 1) Reid, R. C. and T. K. Sherwood: "The Properties of Gases and Liquids", 2nd. ed. McGraw-Hill (1966)
- 2) Curtiss, C. F. and J. O. Hirschfelder: J. Chem. Phys., **17**, 550 (1949)
- 3) Hsu, H. and R. B. Bird: A. I. Ch. E. Journal, **6**, 516 (1960)
- 4) Wilke, C. R. : Chem. Eng. Progr., **46**, 95 (1950)
- 5) Fairbanks, D. F. and C. R. Wilke: Ind. Eng. Chem., **42**, 471 (1950)
- 6) Toor, H. L. : A. I. Ch. E. Journal, **3**, 198 (1957)
- 7) Duncan, J. B. and H. L. Toor: A. I. Ch. E. Journal, **8**, 38 (1962)
- 8) Walker, R. E., N. de Haas and A. A. Westenberg: J. Chem. Phys., **32**, 1314 (1960)
- 9) Onda, K., E. Sada and M. Nagasaka: presented at Tohoku meeting of S. C. E. J., Morioka, Iwate, October, 1970.
- 10) Bird, R. B., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot: "Transport Phenomena", Wiley (1960)