

JAN 3 1967

DATE K 43 0728

高圧気体の圧縮率に関する研究(第2報)

エチレン-水素混合系の圧縮率

伊達 蕙 昆布谷五郎 岩崎広次

Studies on the Compressibilities of Gases at High Pressure. II.
Compressibilities of Mixtures of Ethylene and Hydrogen

Kaoru DATE, Goro KOBUYA and Hiroji IWASAKI

昭和38年3月

東北大学非水溶液化学研究所報告

第12巻 第1-2号

Bulletin

of

The Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions

Tohoku University

Vol. 12, No. 1-2, March 1963

Sendai, Japan

高圧気体の圧縮率に関する研究 (第2報)

エチレン-水素混合系の圧縮率*

伊達 蕙 昆布谷五郎 岩崎広次

Studies on the Compressibilities of Gases at High Pressure. II.

Compressibilities of Mixtures of Ethylene and Hydrogen

Kaoru DATE, Goro KOBUYA and Hiroji IWASAKI

Synopsis

Compressibilities of ethylene and hydrogen mixtures have been measured by the same method as described in the previous paper, under the following conditions

$$\left. \begin{array}{l} 76.6\% \text{ C}_2\text{H}_4 - 23.4\% \text{ H}_2 \text{ system} \\ 46.8\% \text{ C}_2\text{H}_4 - 53.2\% \text{ H}_2 \text{ system} \\ 27.5\% \text{ C}_2\text{H}_4 - 72.5\% \text{ H}_2 \text{ system} \end{array} \right\} : 25^\circ \text{ and } 50^\circ\text{C, up to } 700 \text{ atm.}$$

Results were given in tables and the equations of state of this ethylene and hydrogen system were presented in the power series of density at each temperature. In the region up to 200 Amagat density, the equations developed in the form of $PV = A + B\rho + C\rho^2$ reproduce the measured values within the experimental error. The experimental values of the second virial coefficients of the mixtures mentioned above were compared respectively with the calculated assuming Lennard-Jones (12-6) potential. Fugacity coefficient of each pure gas and activity coefficient of each component in the mixture were calculated graphically using the experimental PV values and given in graphs.

(Received December 28, 1962)

1. 緒 言

本報は前報¹⁾にひきつづき、二成分混合気体としてエチレン-水素系をえらび、エチレンと水素のモル比約 3:1, 1:1, 1:3 の3種の混合系について 25° および 50°C において 700 atm までの実測を行なった結果である。

2. 測 定 法

測定装置および測定法は前報¹⁾に詳細に記した定体積法であり、まったく前報と同様である。試料水素は保土谷化学株式会社製の純度 99.99% のもの、エチレンは日本石油株式会社製の純

* 第3回高圧討論会(昭和36年11月)において講演。

1) 伊達, 昆布谷, 岩崎, 本報告 10, 67 (1961).

度 99.9 % のものを用い、これを高压容器に所定の割合で充填し、十分均一に混合したことをたしかめたのち使用した。組成の決定は発煙硫酸吸収法により 0.2 % 以内の誤差で決定した。

なお、各測定変数 P , V および T の検定誤差が圧縮率測定値にもたらす誤差は前報¹⁾ 同様 0.2 % 以内であり、組成の誤差が圧縮率値にもたらす誤差は最大約 0.6 % (25°C, 圧力約 80 atm 附近においてエチレン分率 90 % 以上のガス組成の場合) である。

3. 実験結果

実測 PV の平滑値を Table 1 に対圧力値として、また Table 2 に対密度値として示す。実測値と平滑値間の偏差はすべて 0.2 % 以内である。なお、各純成分系の値は各温度各圧力におい

Table 1. Compressibilities of ethylene, hydrogen and their mixtures.

p atm	25°					50°				
	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄
	100% H ₂ 0%	76.6% H ₂ 23.4%	46.8% H ₂ 53.2%	27.5% H ₂ 72.5%	0% H ₂ 100%	100% H ₂ 0%	76.6% H ₂ 23.4%	46.8% H ₂ 53.2%	27.5% H ₂ 72.5%	0% H ₂ 100%
0	1.0997	1.0976	1.0950	1.0933	1.0909	1.1919	1.1896	1.1868	1.1849	1.1823
1	1.0935	1.0935	1.0935	1.0930	1.0915	1.1867	1.1870	1.1857	1.1849	1.1829
20	0.9638	1.0210	1.0648	1.0901	1.1038	1.0802	1.1305	1.1640	1.1863	1.1955
30	0.8840	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	0.7915	0.9452	1.0366	1.0905	1.1168	0.9560	1.0701	1.1435	1.1890	1.2090
50	0.6815	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	0.5335	0.8694	1.0119	1.0930	1.1299	0.8146	1.0144	1.1262	1.1933	1.2224
70	0.3748	—	—	—	—	—	—	—	—	—
75	0.3522	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	0.3486	0.7990	0.9914	1.0975	1.1433	0.6599	0.9632	1.1123	1.1992	1.2359
85	0.3523	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	0.3598	—	—	—	—	0.5991	—	—	—	—
100	0.3794	0.7437	0.9760	1.1032	1.1570	0.5617	0.9193	1.1022	1.2065	1.2498
105	—	—	—	—	—	0.5528	—	—	—	—
110	—	—	—	—	—	0.5480	—	—	—	—
115	—	—	—	—	—	0.5477	—	—	—	—
120	0.4256	0.7110	0.9660	1.1103	1.1709	0.5503	0.8890	1.0955	1.2148	1.2636
130	0.4752	—	—	—	—	0.5609	—	—	—	—
140	0.4752	0.7024	0.9616	1.1181	1.1847	0.5764	0.8720	1.0930	1.2240	1.2776
160	0.5250	0.7094	0.9623	1.1272	1.1986	0.6150	0.8676	1.0940	1.2345	1.2915
180	0.5750	0.7275	0.9671	1.1372	1.2124	0.6593	0.8740	1.0987	1.2455	1.3055
200	0.6256	0.7459	0.9757	1.1487	1.2264	0.7054	0.8877	1.1068	1.2573	1.3197
225	0.6874	0.7904	0.9914	1.1645	1.2440	0.7642	0.9132	1.1209	1.2733	1.3380
250	0.7488	0.8315	1.0112	1.1817	1.2620	0.8237	0.9475	1.1393	1.2900	1.3557
300	0.8692	0.9189	1.0623	1.2190	1.2982	0.9427	1.0262	1.1899	1.3271	1.3922
400	1.1025	1.1064	1.1897	1.3047	1.3704	1.1762	1.2024	1.3005	1.4118	1.4640
500	1.3294	1.2944	1.3277	1.4029	1.4431	1.4044	1.3842	1.4313	1.5074	1.5367
600	1.5492	1.4788	1.4715	1.5050	1.5159	1.6261	1.5687	1.5694	1.6058	1.6095
700	1.7639	1.6620	1.6128	1.6068	1.5880	1.8440	1.7490	1.7090	1.7085	1.6822

$PV = 1.0000$ at 0°C, 1 atm

Table 2. Compressibilities of ethylene, hydrogen and their mixtures.

ρ Am	25°					50°				
	C ₂ H ₄ 100%	C ₂ H ₄ 76.6%	C ₂ H ₄ 46.8%	C ₂ H ₄ 27.5%	C ₂ H ₄ 0%	C ₂ H ₄ 100%	C ₂ H ₄ 76.6%	C ₂ H ₄ 46.8%	C ₂ H ₄ 27.5%	C ₂ H ₄ 0%
	H ₂ 0%	H ₂ 23.4%	H ₂ 53.2%	H ₂ 72.5%	H ₂ 100%	H ₂ 0%	H ₂ 23.4%	H ₂ 53.2%	H ₂ 72.5%	H ₂ 100%
0	1.0997	1.0976	1.0950	1.0933	1.0909	1.1919	1.1896	1.1868	1.1849	1.1823
1	1.0928	1.0935	1.0933	1.0931	1.0915	1.1856	1.1862	1.1853	1.1850	1.1830
20	0.9677	1.0193	1.0631	1.0904	1.1051	1.0720	1.1232	1.1604	1.1869	1.1983
40	0.8490	0.9521	1.0348	1.0908	1.1200	0.9648	1.0626	1.1384	1.1906	1.2147
60	0.7439	0.8938	1.0113	1.0942	1.1354	0.8706	1.0122	1.1207	1.1968	1.2316
80	0.6525	0.8422	0.9922	1.0995	1.1516	0.7892	0.9694	1.1076	1.2050	1.2498
100	0.5750	0.7993	0.9776	1.1068	1.1684	0.7205	0.9330	1.0985	1.2153	1.2683
120	0.5107	0.7647	0.9675	1.1157	1.1860	0.6636	0.9049	1.0936	1.2278	1.2876
140	0.4581	0.7369	0.9624	1.1262	1.2043	0.6180	0.8848	1.0930	1.2421	1.3076
160	0.4160	0.7167	0.9615	1.1386	1.2234	0.5833	0.8722	1.0975	1.2581	1.3287
180	0.3836	0.7057	0.9653	1.1534	1.2432	0.5598	0.8677	1.1061	1.2762	1.3507
200	0.3610	0.7024	0.9732	1.1704	1.2639	0.5484	0.8714	1.1201	1.2967	1.3738
225	0.3486	0.7090	0.9896	1.1951	1.2910	0.5547	0.8875	1.1456	1.3255	1.4039
250	0.3597	0.7305	1.0145	1.2236	1.3194	0.5905	0.9195	1.1799	1.3588	1.4345
275	0.4055	0.7697	1.0496	1.2564	1.3493	0.6672	0.9750	1.2231	1.3974	1.4665
300	0.5015	0.8294	1.0963	1.2937	1.3807	0.7996	1.0536	1.2801	1.4425	1.5005
325	0.6674	0.9137	1.1574	1.3374	1.4136	1.0069	1.1620	1.3507	1.4925	1.5362
350	0.9278	1.0340	1.2344	1.3890	1.4482	1.3132	1.3067	1.4339	1.5480	1.5736
375	1.3082	1.2032	1.3223	1.4460	1.4845	1.7433	1.4982	1.5355	1.6095	1.6130
400	1.8377	1.4195	1.4313	1.5082	1.5225	2.3258	1.7474	1.6588	1.6792	1.6546

$PV = 1.0000$ at 0°C, 1 atm

て数点実測検討の結果が Michels らの値^{2), 3)} とよく一致したので彼らの値をそのまま用いた。

4. 結果の検討

(1) 加成体積則からの偏差: Fig. 1 にこの混合系の Amagat の加成体積則からの偏差を示す。図より知られるように偏差は圧力の上昇とともに増大するが、80~100 atm 近傍で極大に達したのちは減少し、200~300 atm 以上ともなると偏差の符号は逆転する部分を生ずるに至る。また等圧線の極大値は比較的低圧部ではエチレン分率の大なる方にあるが高圧になると水素分率の大なる方へ移動することが知られる。また偏差量は 25° の場合よりも 50° の場合の方が明らかに少ない。このことは温度が増大すると混合系が理想溶液に近づいて行くことを暗示している。

(2) ビリアル展開型実験式の作製および第2ビリアル係数の理論値との比較: 圧縮率 PV を密度 ρ (Amagat 単位) のべき級数に展開したいわゆるビリアル型状態式を実測値を用いて

2) A. Michels, M. Goudeket, *Physica* 8, 347 (1941).

3) A. Michels, M. Geldermans, *ibid.* 9, 967 (1942).

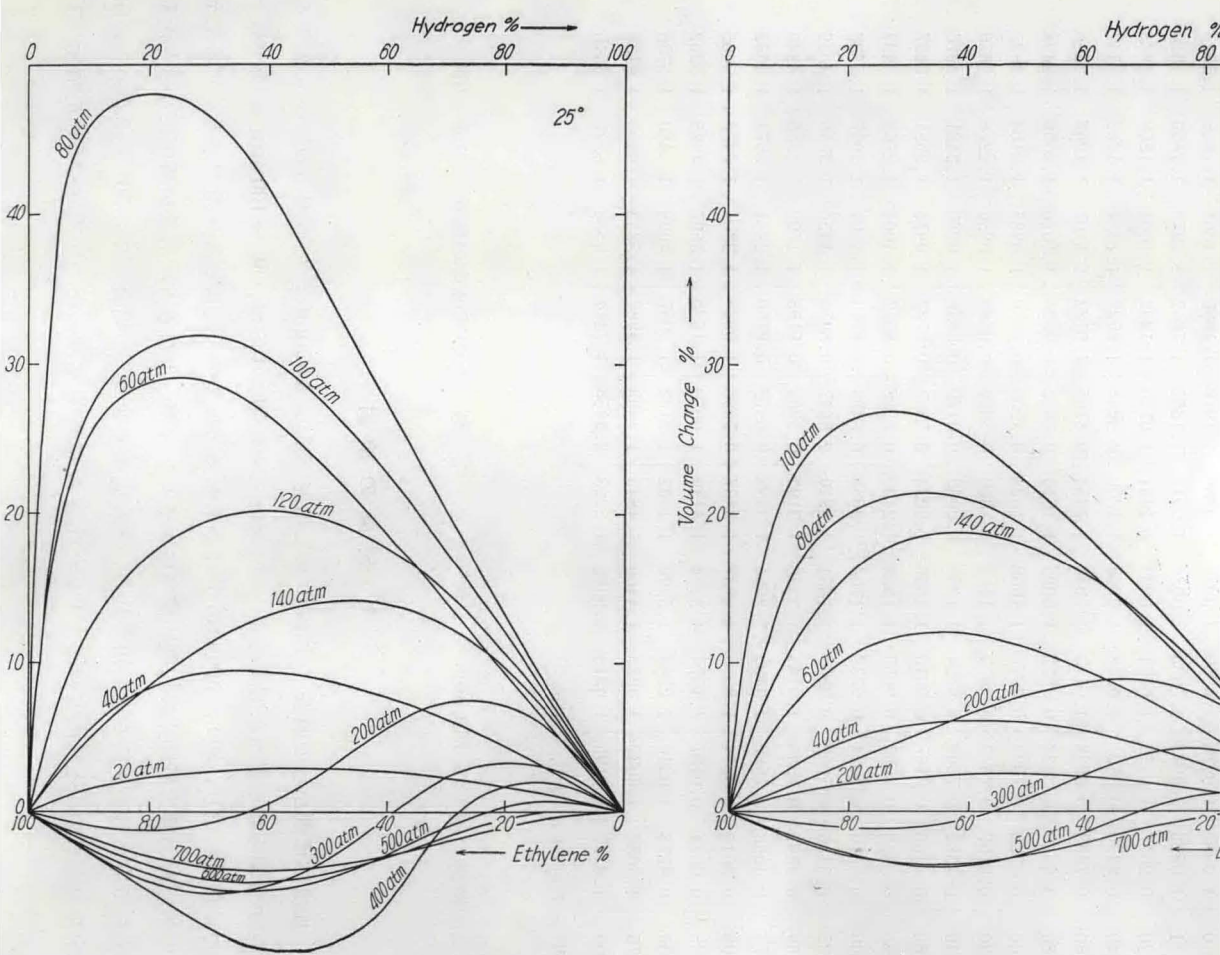


Fig. 1. Deviations from the law of additive volumes for ethylene-hydrogen system.

た。まず、密度が 200 Amagat までの比較的低密度範囲については各等温線は ρ^2 項までとつた次式

$$PV = A + B\rho + C\rho^2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

によつて十分実験誤差 0.2% 以内で実測値を再現できた。その係数値を Table 3 に示す。また (1) 式の各係数と組成の関係を求めるため次の (2), (3) および (4) 式を仮定し, Table 3 の値を用いてこれらの係数を決定し Table 4 に示した。

$$A_m = A_E y_E + A_H y_H \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$B_m = B_E y_E^2 + 2B_{EH} y_E y_H + B_H y_H^2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$C_m = C_E y_E^3 + 3C_{EEH} y_E^2 y_H + 3C_{EHH} y_E y_H^2 + C_H y_H^3 \quad \dots\dots\dots(4)$$

y : mole fraction

subscript E, H, m : Ethylene, Hydrogen, mixture

ついで、測定全範囲について各等温線を次式

$$PV = A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4 \quad \dots\dots\dots(5)$$

のように ρ^4 項まで展開したが、その係数値を Table 5 に示す。これによる計算値は 25° およ

Table 3. $PV = A + B\rho + C\rho^2$ up to 200 Am.

	$C_2H_4\% - H_2\%$	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$
25°	100 — 0	1.0997	-6.7398	15.294
	76.6 — 23.4	1.0976	-4.0032	10.151
	46.8 — 53.2	1.0950	-1.7386	5.650
	27.5 — 72.5	1.0933	-0.1476	2.684
	0 — 100	1.0909	0.6874	0.882
50°	100 — 0	1.1919	-6.2287	15.103
	76.6 — 23.4	1.1896	-3.5410	9.744
	46.8 — 53.2	1.1868	-1.4353	5.495
	27.5 — 72.5	1.1849	0.0511	2.540
	0 — 100	1.1823	0.7625	0.958

$PV = 1.0000$ at 0°C, 1 atm
 ρ = Amagat density

Table 4.

	A_E	A_H	$B_E \cdot 10^3$	$B_{EH} \cdot 10^3$	$B_H \cdot 10^3$	$C_E \cdot 10^6$	$C_{EEH} \cdot 10^6$	$C_{EHH} \cdot 10^6$	$C_H \cdot 10^6$
25°	1.0997	1.0909	-6.7398	-0.3854	0.6874	15.294	7.651	2.364	0.882
50°	1.1919	1.1823	-6.2287	-0.0080	0.7625	15.103	7.982	2.386	0.958

(Amagat Unit)

Table 5. $PV = A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4$ up to 700 atm

	C_2H_4 % - H_2 %	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$	$D \cdot 10^9$	$E \cdot 10^{12}$
25°	100 — 0	1.0997	-8.0031	41.837	-161.140	294.833
	76.6 — 23.4	1.0976	-4.5322	20.338	-57.873	101.118
	46.8 — 53.2	1.0950	-1.9939	9.836	-20.935	34.905
	27.5 — 72.5	1.0933	-0.1484	2.922	-2.691	6.943
	0 — 100	1.0909	0.6986	0.711	0.601	—
50°	100 — 0	1.1919	-7.3443	38.806	-148.788	288.212
	76.6 — 23.4	1.1896	-3.8555	16.531	-47.781	88.055
	46.8 — 53.2	1.1868	-1.4900	6.768	-9.506	23.163
	27.5 — 72.5	1.1849	0.0594	2.530	-1.371	6.012
	0 — 100	1.1823	0.7632	0.942	0.234	—

$PV = 1.0000$ at 0°C, 1 atm

ρ = Amagat density

び 50° の両場合ともエチレン分率50%以下の等温線については実験誤差 0.2% 以内で実測値をよく再現するが、エチレン分率がそれ以上となるにつれ計算値と実測値間の偏差は大となつていき、(最大偏差は純エチレン系の 25° における 3.5%, 50° における 1.4%) 実験式の精度はかなり低下して不満足なものとなる。

本実験では 20 ~ 30 Amagat 密度以上の圧縮率の測定を行ない、それ以下の低密度では測定を行なわなかつた。したがつてこの混合系における第 2 ビリアル係数も正確なものは得られず、これについて詳しく論ずることはできない。しかし、(3) 式で与えられる B_m は一応実験的にえられた第 2 ビリアル係数とみなされるので、これと理論的に計算される第 2 ビリアル係数とを比較してみた。

計算に当つては各単体には Lennard-Jones 型の分子間ポテンシャルを仮定し、それらの分子間力パラメーターは第 2 ビリアルの既実測値から求めて与えられている次の値⁴⁾を用い、

	r_0 (Å)	$b_0 = \left(\frac{2}{3} \pi N r_0^3\right)$, (cc/mol)	ϵ/k , (°K)
C_2H_4	4.523	116.7	199.2
H_2 [†]	2.928	31.409	36.77

$B = b_0 B^*(T^*)$, $T^* = kT/\epsilon$ の関係より T^* に応じて還元衝突積分関数 $B^*(T^*)$ を表⁴⁾より求め、それぞれの第 2 ビリアル係数を計算した。つぎに混合系に対しては $B_m = B_H y_H^2 + 2 B_{HE} y_H y_E + B_E y_E^2$ の式を用い、 B_H , B_E については上の計算値をそのまま使用し、 B_{HE} についてもやはり Lennard-Jones (12-6) 型のポテンシャルを仮定してその分子間力パラメータ

† 水素の場合は量子効果を考慮に入れて補正した値である。

4) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids" (1954), J. Wiley, New York.

一を各純成分の値から $v_{HE} = (v_H + v_E)/2$, $\epsilon_{HE} = (\epsilon_H \cdot \epsilon_E)^{1/2}$ の結合則⁴⁾を用いて出し, 純成分の場合と同様 T^* に応じた $B^*(T^*)$ を表より求めて B_{HE} を算出して B_m を求めた. 結果を Fig. 2 に同単位に換算した (3) 式の実験値とあわせて図示する. 計算値と実測値間には数 cc/mol の偏差がみられるが大体一致した曲線を与えている.

(3) 混合系のフガシチ: 本混合系について高圧平衡の問題に際し重要な関数であるフガシチを上記実測圧縮率の値を用いて計算した. まず純物質については

$$\ln \phi \equiv \ln f/p = \int_0^p [(Z-1)/p] dp \quad \dots\dots\dots (6)$$

ϕ : フガシチ係数 f : フガシチ p : 圧力 $Z = \frac{PV}{RT}$: 圧縮係数

の関係から式の右辺を実測値より図積分して求めた. 結果を Fig. 3 にフガシチ係数の対数対圧

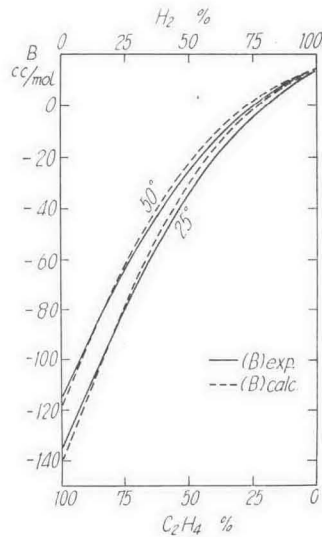


Fig. 2. The 2nd virial coefficients of ethylene and hydrogen mixtures.

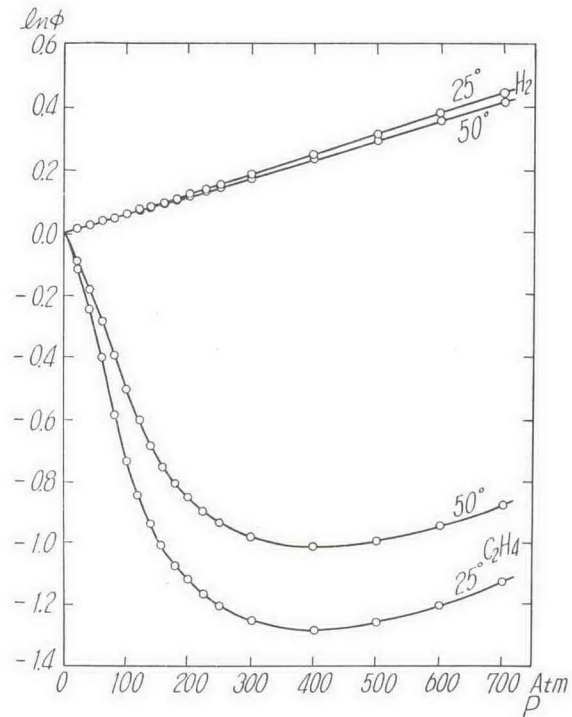


Fig. 3. Fugacity coefficients of ethylene and hydrogen.

力関係線図として示す. さらにこの二成分混合系における成分のフガシチについては

$$\begin{aligned} \ln \bar{\phi}_i &\equiv \ln \bar{f}_i/p y_i = \int_0^p [(Z_m-1)/p] dp + \int_0^p (1-y_i)(\partial/\partial y_i) [(Z_m-1)/p] dp \\ &= \ln \phi_m + (1-y_i)(\partial/\partial y_i) \ln \phi_m \quad \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

$\bar{\phi}_i$: 混合系中の i 成分のフガシチ係数

\bar{f}_i : 混合系中の i 成分のフガシチ

ϕ_m : 混合系のフガシチ係数

y_i : 混合系中の i 成分のモル分率

$Z_m = \frac{(PV)_m}{RT}$: 混合系の圧縮係数

の関係から実測値を用い図的方法によつて $\ln \bar{\phi}_i$ を算出し、次式で定義される活量係数 γ_i でもつて示した。

$$\gamma_i \equiv \frac{\bar{f}_i}{f_i y_i} = \frac{\bar{\phi}_i}{\phi_i} \dots\dots\dots (8)$$

結果を Fig. 4 に活量係数の対数対圧力線図として示す。 γ の精度はエチレン、水素両者とも高

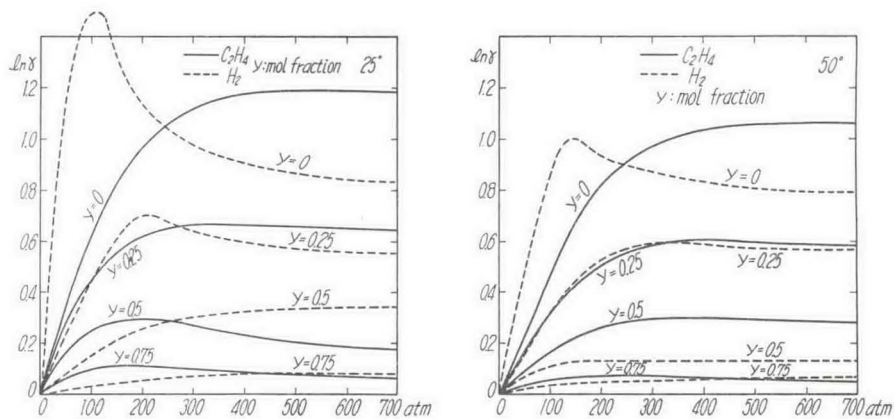


Fig. 4. Activity coefficients of ethylene and hydrogen in their mixtures.

濃度の所で 1~2%程度、最低濃度の所で10%程度の誤差と推察される。

(昭和 37 年 12 月 28 日受理)