

JAN 3 1967

DATE K 63 0729

高圧気体の圧縮率に関する研究(第3報)

アルゴン-エチレン混合系の圧縮率

伊達 蕙 昆布谷五郎 岩崎広次

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

Compressibilities of Mixtures of Argon and Ethylene

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3報)

アルゴン-エチレン混合系の圧縮率*

伊達 蕙 昆布谷五郎 岩崎広次

Studies on the Compressibilities of Gases at High Pressure. III. Compressibilities of Mixtures of Argon and Ethylene

Kaoru DATE, Goro KOBUYA and Hiroji IWASAKI

Synopsis

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

77.1% Ar—22.9% C ₂ H ₄ system	} : 50°C, up to 700 atm.
57.0% Ar—43.0% C ₂ H ₄ system	
47.6% Ar—52.4% C ₂ H ₄ system	
39.1% Ar—60.9% C ₂ H ₄ system	
23.6% Ar—76.4% C ₂ H ₄ system	

Results were given in tables and the equations of state of this argon and ethylene system were presented in the power series of density. 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

高圧気体の圧縮率に関する研究の一環として、前報^{1),2)}にひきつづき、二成分混合気体としてアルゴン-エチレン系をえらび、アルゴン-エチレンモル比約 8 : 2, 6 : 4, 5 : 5, 4 : 6, および 2 : 8 の 5 種の混合系につき 50°C において 700 atm までの圧縮率の測定を行なつたので報告する。

2. 測 定 法

測定装置および測定法は前報^{1),2)}とまったく同様の定体積法によつた

* 第4回高圧討論会(昭和37年10月)において講演。

1) 伊達, 昆布谷, 岩崎, 本報告 10, 67 (1961).

2) 伊達, 昆布谷, 岩崎, 本報告, 12, 25 (1963).

試料アルゴンは高千穂化学株式会社製の純度 99.99% 以上のもの、エチレンは日本石油化学株式会社製の純度 99.9% 以上のものを用い、これら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。

なお測定変数 P , V および T の検定誤差が圧縮率測定値におよぼす誤差は前報^{1),2)}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 0.25% (圧力約 100 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圧力において数点実

Table 1. Compressibilities of argon, ethylene and their mixtures. 50°C

P atm	Mix. 1		Mix. 2		Mix. 3		Mix. 4		Mix. 5				
	C ₂ H ₄ Ar	0.0% 100.0%	C ₂ H ₄ Ar	22.9% 77.1%	C ₂ H ₄ Ar	43.0% 57.0%	C ₂ H ₄ Ar	52.4% 47.6%	C ₂ H ₄ Ar	60.9% 39.1%	C ₂ H ₄ Ar	76.4% 23.6%	C ₂ H ₄ Ar
0	1.1842		1.1860		1.1875		1.1882		1.1889		1.1901		1.1919
1	1.1837		1.1849		1.1857		1.1858		1.1861		1.1865		1.1867
20	1.1748		1.1647		1.1505		1.1405		1.1337		1.1442		1.0802
40	1.1672		1.1449		1.1136		1.0942		1.0765		1.0354		0.9560
60	1.1607		1.1269		1.0789		1.0505		1.0208		0.9559		0.8146
80	1.1556		1.1120		1.0488		1.0105		0.9711		0.8810		0.6599
90	—		—		—		—		—		—		0.5991
100	1.1523		1.1001		1.0236		0.9768		0.9291		0.8182		0.5617
105	—		—		—		—		—		—		0.5528
110	—		—		—		—		—		—		0.5480
115	—		—		—		—		—		—		0.5477
120	1.1507		1.0912		1.0039		0.9506		0.8963		0.7726		0.5503
130	—		—		—		—		—		0.7593		0.5609
140	1.1506		1.0851		0.9898		0.9333		0.8747		0.7521		0.5764
150	—		—		—		—		0.8688		0.7506		—
160	1.1521		1.0822		0.9818		0.9249		0.8665		0.7539		0.6150
170	—		—		0.9805		0.9240		0.8672		0.7608		—
180	1.1557		1.0831		0.9810		0.9252		0.8705		0.7704		0.6593
200	1.1611		1.0871		0.9865		0.9331		0.8834		0.7963		0.7054
225	1.1699		1.0968		1.0012		0.9515		0.9083		0.8360		0.7642
250	1.1807		1.1107		1.0223		0.9768		0.9400		0.8811		0.8237
300	1.2098		1.1478		1.0762		1.0426		1.0159		0.9773		0.9427
400	1.2870		1.2523		1.2158		1.2012		1.1909		1.1797		1.1762
500	1.3815		1.3764		1.3717		1.3707		1.3725		1.3814		1.4044
600	1.4859		1.5079		1.5305		1.5428		1.5546		1.5810		1.6261
700	1.5952		1.6440		1.6914		1.7138		1.7330		1.7765		1.8440

$PV = 1.0000$ at 0°C, 1 atm

Table 2. Compressibilities of argon, ethylene and their mixtures. 50°C

ρ Am	Mix. 1		Mix. 2		Mix. 3		Mix. 4		Mix. 5				
	C ₂ H ₄ Ar	0.0% 100.0%	C ₂ H ₄ Ar	22.9% 77.1%	C ₂ H ₄ Ar	43.0% 57.0%	C ₂ H ₄ Ar	52.4% 47.6%	C ₂ H ₄ Ar	60.9% 39.1%	C ₂ H ₄ Ar	76.4% 23.6%	C ₂ H ₄ Ar
0	1.1842	1.1860	1.1875	1.1882	1.1889	1.1901	1.1919						
1	1.1836	1.1847	1.1852	1.1854	1.1856	1.1856	1.1856						
20	1.1734	1.1614	1.1451	1.1342	1.1267	1.1060	1.0720						
40	1.1647	1.1395	1.1058	1.0865	1.0684	1.0302	0.9648						
60	1.1580	1.1212	1.0720	1.0449	1.0178	0.9642	0.8706						
80	1.1533	1.1066	1.0441	1.0093	0.9754	0.9075	0.7892						
100	1.1508	1.0955	1.0213	0.9800	0.9407	0.8606	0.7205						
120	1.1505	1.0875	1.0036	0.9569	0.9126	0.8221	0.6636						
140	1.1527	1.0831	0.9904	0.9400	0.8903	0.7910	0.6180						
160	1.1572	1.0826	0.9826	0.9289	0.8748	0.7683	0.5833						
180	1.1642	1.0861	0.9807	0.9242	0.8670	0.7544	0.5598						
200	1.1739	1.0941	0.9855	0.9269	0.8681	0.7506	0.5484						
225	1.1902	1.1103	1.0017	0.9408	0.8821	0.7621	0.5547						
250	1.2115	1.1350	1.0294	0.9680	0.9118	0.7944	0.5905						
275	1.2381	1.1679	1.0697	1.0130	0.9598	0.8523	0.6672						
300	1.2708	1.2110	1.1253	1.0770	1.0315	0.9450	0.7996						
325	1.3100	1.2658	1.2023	1.1667	1.1340	1.0801	1.0069						
350	1.3566	1.3341	1.2995	1.2842	1.2730	1.2675	1.3132						
375	1.4114	1.4173	1.4259	1.4389	1.4584	1.5262	1.7433						
400	1.4752	1.5169	1.5870	1.6360	1.6926	—	—						
425	1.5492	1.6395	—	—	—	—	—						

$PV = 1.0000$ at 0°C , 1 atm.

測検討の結果が Michels らの値^{3),4)}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

(i) 加成体積則からの偏差ならびに文献値との比較: Fig. 1 にこの混合系の Amagat の加成体積則からの偏差を等圧線図として示す。偏差は圧力の上昇とともに増大し、エチレン分率約 70%、圧力 100 atm 附近で極大に達したのちは減少して約 200 atm を過ぎたのちは偏差の符号は逆転する。更に高圧になると偏差の絶対値は一様に減じ、加成体積則と一致していく傾向が知られる。

なおこの混合系の既測定値としては Masson ら⁵⁾の 25°C において 125 atm までの値があるのみである。測定温度が異なるため本報告値との比較は直接はできないが、Fig. 1 と同様の線図を彼らも提出しているのので、それを Fig. 2 に参考として示す。両図はよく一致した傾向を示

3) A. Michels, H. Wijker, H. K. Wijker, *Physica* **15**, 627 (1949).

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

5) I. Masson, L. F. G. Dolley, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 103**, 524 (1932).

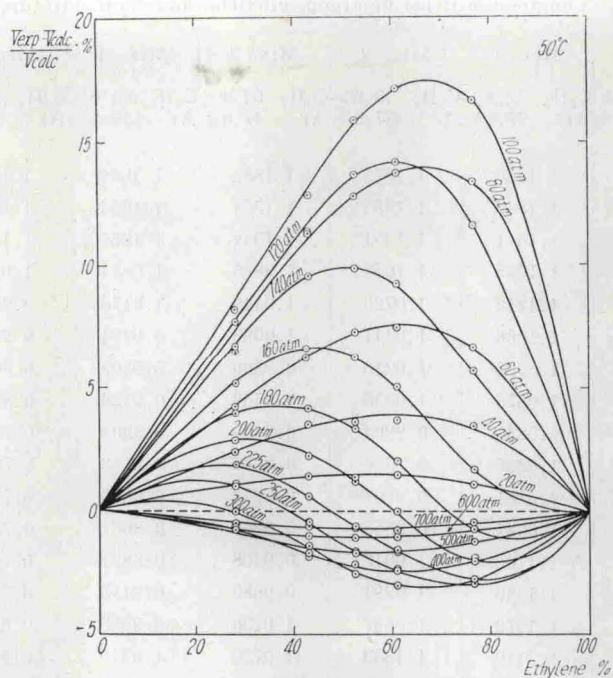


Fig. 1. Deviations from the law of additive volumes for argon-ethylene system at 50°C by present work.

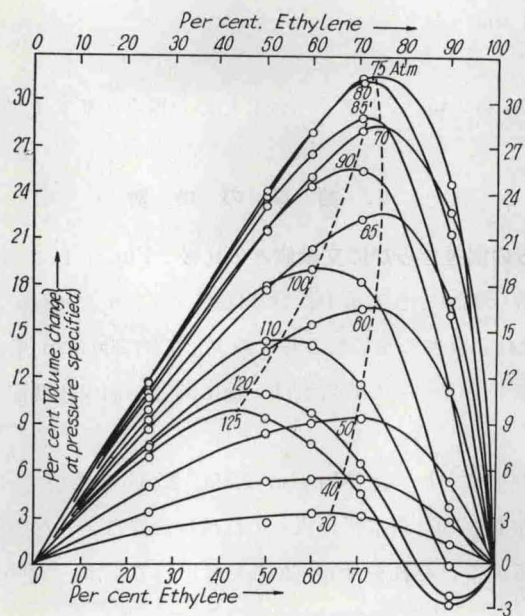


Fig. 2. Deviations from the law of additive volumes for argon-ethylene system at 25°C by Masson and Dolley.

していることが知られる。

(ii) 一般相関線図による推算値からの偏差: 圧縮率の工学的推算法としてよく用いられる一般相関線図のこの混合系に対する精度を本実測値を用い検討した。Nelson, Obert の PVT 一般相関線図⁶⁾ (線図の純成分に対する平均誤差はアルゴンについて0.7%, エチレンについて1.1%) を用い, Kay⁷⁾ のモル分率比例配分法による仮臨界定数を使用して計算した推算値精度は測定全範囲にわたり両単体に対する線図の精度とほぼ同程度であることが知られた。

(iii) 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えた。まず, 密度が 200 Amagat までの比較的 low density 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。

$$A_m = A_A y_A + A_E y_E \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$B_m = B_A y_A^2 + 2 B_{AE} y_A y_E + B_E y_E^2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$C_m = C_A y_A^3 + 3 C_{AAE} y_A^2 y_E + 3 C_{AEE} y_A y_E^2 + C_E y_E^3 \quad \dots\dots\dots(4)$$

y : mole fraction

subscript A, E, m: Argon, Ethylene, mixture

ついで, 測定全範囲について各等温線を次式

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

Ar % — C ₂ H ₄ %	A	B · 10 ³	C · 10 ⁶
100 — 0	1.1842	-0.6122	2.788
77.1 — 22.9	1.1860	-1.3510	4.433
57.0 — 43.0	1.1875	-2.3125	6.484
47.6 — 52.4	1.1882	-2.8553	7.730
39.1 — 60.9	1.1889	-3.3629	8.775
23.6 — 76.4	1.1901	-4.4067	11.058
0 — 100	1.1919	-6.2287	15.103

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

6) L. C. Nelson, E. F. Obert, *Northwestern Technological Institute, Eranston, Ill.*, (1953).
 7) W. B. Kay, *Ind. Eng. Chem.* **28**, 1014 (1936).

Table 4.

$A_A = 1.1842$	$B_A = -0.6122 \cdot 10^{-3}$	$C_A = 2.788 \cdot 10^{-6}$
$A_E = 1.1919$	$B_{AE} = -2.0244 \cdot 10^{-3}$	$C_{AAE} = 4.650 \cdot 10^{-6}$
	$B_E = -6.2287 \cdot 10^{-3}$	$C_{AEE} = 8.988 \cdot 10^{-6}$
		$C_E = 15.103 \cdot 10^{-6}$

(Amagat unit)

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

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エチレン分率 50% 以下の等温線については実験誤差 0.5% 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になるにつれ、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 1.4%）、実験式の精度はかなり低下する。

Table 5. $PV = A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4$ up to 400 Am.

Ar%—C ₂ H ₄ %	A	B · 10 ³	C · 10 ⁶	D · 10 ⁹	E · 10 ¹²
100 — 0	1.1842	-0.5942	2.658	-1.078	6.738
77.1— 22.9	1.1860	-1.3624	5.011	-6.161	18.355
57.0— 43.0	1.1875	-2.4347	9.206	-19.033	43.615
47.6— 52.4	1.1882	-3.1225	13.036	-33.336	68.128
39.1— 60.9	1.1889	-3.6091	14.502	-38.607	81.823
23.6— 76.4	1.1901	-4.8049	20.079	-60.740	127.131
0 —100	1.1919	-7.3443	38.806	-148.788	288.212

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

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いずれも、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。理論値の計算は前報⁷⁾同様、Ar—Ar 間、C₂H₄—C₂H₄ 間および Ar—C₂H₄ 間の二分子間力に Lennard-Jones (12-6) 型 potential を仮定して行なつた。使用した分子間力パラメーターの値⁸⁾を次に示す。

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

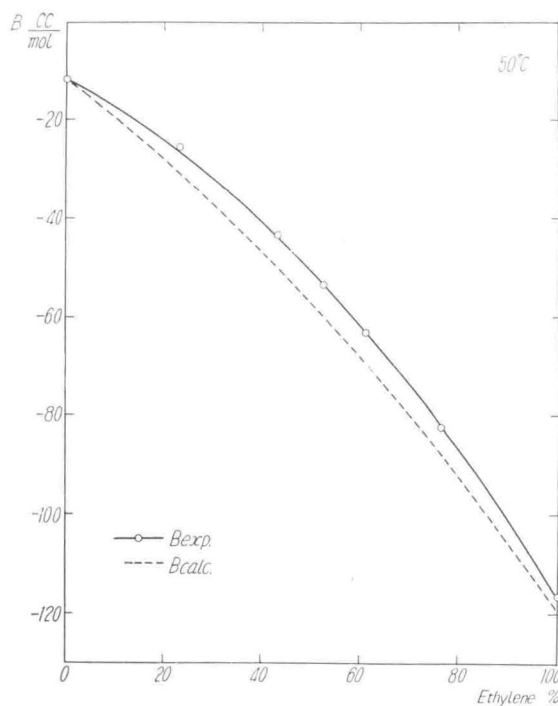


Fig. 3. The 2nd virial coefficients of argon and ethylene mixtures.

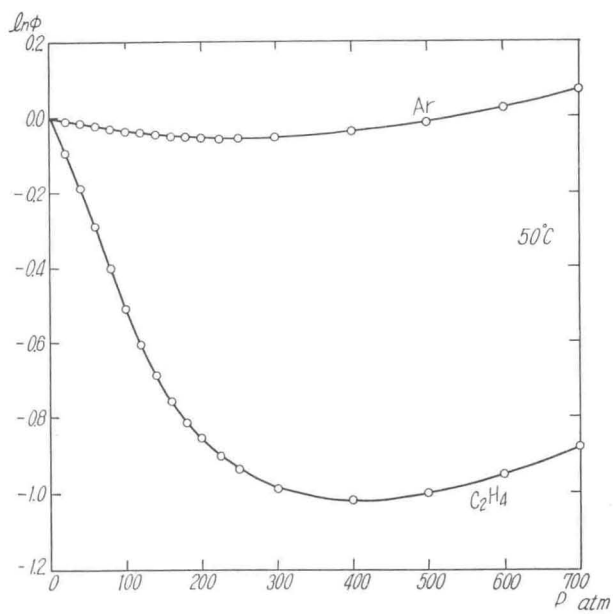


Fig. 4. Fugacity coefficients of argon and ethylene.

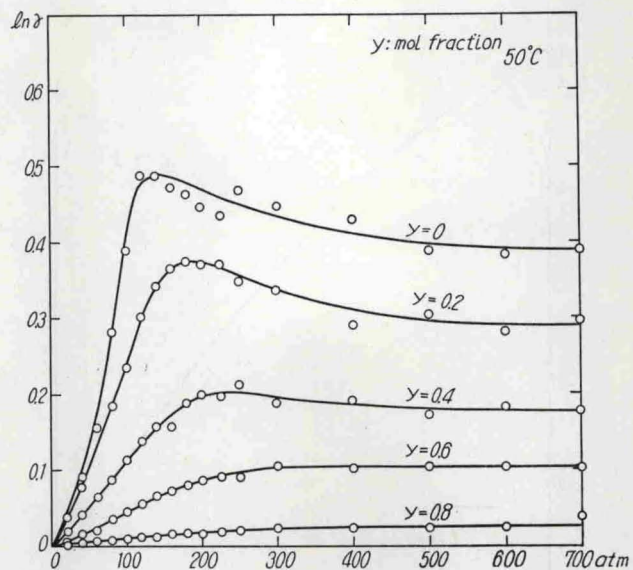


Fig. 5. Activity coefficients of argon in argon-ethylene mixtures.

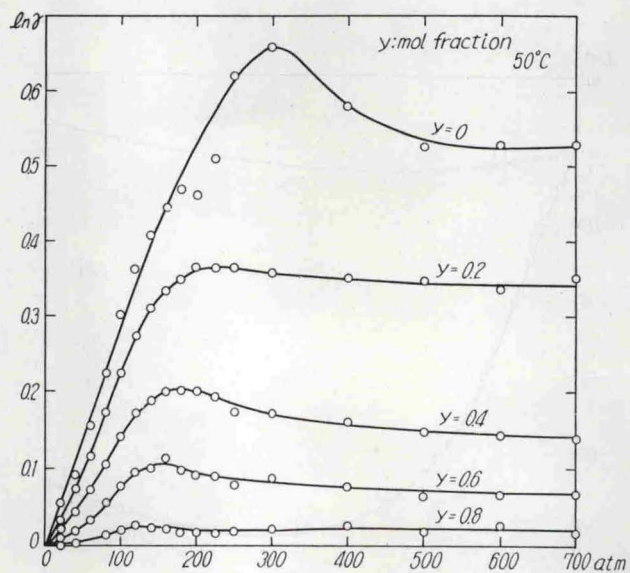


Fig. 6. Activity coefficients of ethylene in argon-ethylene mixtures.

	r_0 , (Å)	$b_0 = \left(\frac{2}{3} \pi N r_0^3 \right)$, (cc/mol)	ε/k , (°K)
Ar—Ar	3.405	49.80	119.8
C ₂ H ₄ —C ₂ H ₄	4.523	116.7	199.2
Ar—C ₂ H ₄	3.964	78.56	154.4

結果を Fig. 3 に同単位に換算した (3) 式の実測値とあわせて示す。計算値と実測値間には最大約 7 cc/mol の差がみられ、計算値は常に実測値より大きい絶対値を与えてはいるが、両者は大体一致した曲線である。

(iv) 混合系のフガシチ：実測値を用いこの混合系のフガシチを前報²⁾同様の方法で計算して示した。まず純成分系についての結果を Fig. 4 にフガシチ係数 ϕ の対数対圧力線図として示す。またこの二成分系における各成分の活量係数 γ を Fig. 5 および Fig. 6 に同様線図として示す。 γ の精度はアルゴン成分、エチレン成分両者ともそれぞれ高濃度の所で 1% 程度、最低濃度の所で 7~8% 程度の誤差と推察される。

(昭和 37 年 12 月 28 日受理)