

Period (ed. vol. no. yr.)	OR	Author (title/publisher)	Date Requested	6/8/71
author, title, page no.s		Yr. of book	Date Needed	RUSH-6/11/71
KOGYO KAGAKU ZASSHI/62/ 385-8 J Chem Soc Japan Ind Chem (1959)/HIROSHI ISHII KATSUYA NAKAYAMA/ A SIMPLE METHOD OF VAPOR-PRESSURE MEASUREMENT FOR HIGH BOILING LIQUID SUBSTANCES / 385-8			Source of Reference	Footnote Index ☐ CA 57:10542e
			FOR (Name of Requestor) KENNETH E. BOUCHER	
Location		Mail Zone	Phone	
W41C			87 568	
Charge No.			2-03-91370	

LIBRARY COPY

INFORMATION CENTER
MONSANTO COMPANY
800 NORTH LINDBERGH BLVD.
ST. LOUIS, MISSOURI 63166
PHONE: 694-4737

Monsanto

SLP
WU
WUM
SLC
CRL
IAAS
JC
LCMIT
NCRS
NYP
OKS
UI
UMI
UMN
UMO
USDA

FOR LIBRARY USE ONLY

6/9
Rush phone
Verified6/9 Celeste
LIBRARY REQUEST FORMR-103
REV. 4-70

高沸点液状物質の蒸気圧簡易測定法

(昭和33年9月27日受理)

石井 博・中山 勝矢*

高沸点液状物質の蒸気圧測定は種々考案されているが、比較的高い温度における蒸気圧を手軽に絶対測定する方法の研究は少ない。著者らはU字管型圧力計に試料の液状物質をそのまま用い、かつ蒸発蒸気を小孔より噴出させて後、凝縮器を流れることを特長とする新しい簡便な蒸気圧測定装置を試作した。これによれば蒸気圧の絶対値が液柱の頭差から直ちに求められるばかりでなく、試料の蒸気が圧力計の作動液に溶解したり反応したりして誤差が生ずるという心配もない。そして可動部分がなくて入るものは試料だけであるから、試料の入替えの取扱いも容易である。また蒸気が逆流しているので多成分系の混合蒸気圧測定が可能で、しかもたえず排気しているので熱分解生成ガス等の不純物が除去される利点がある。エステル系、石油系、シリコン油系、塩化ジフェニル系、アルキルナフタリン系、ポリモノクロトリアル、オルニチレン油系などを温度 100~300°C、圧力 0.5~20 mmHg の範囲で測定して満足な結果を得た。

摘 要

高沸点液状物質の蒸気圧測定については、古くから研究が行われている。温度の低い領域では蒸気圧も低くなるので、露点法¹⁾、スプリングバランス法²⁾など多くの測定法³⁾が工夫されてきた。

* 工業技術院電気試験所：東京都千代田区永田町。

- 1) S. F. Kapll, R. B. Jacobs, *Rev. Sci. Instr.* 18, 591 (1947); A. C. Werner, *Ind. Eng. Chem.* 44, 2736 (1952).
- 2) たとえば F. M. Brusberger, H. W. Pitman, *Rev. Sci. Instr.* 26, 584 (1955).
- 3) G. Milazzo, *Chem. Ing. Tech.* 28, 646 (1956).

0.5 から 20 mmHg 付近は工業的に重要であるにもかかわらず、簡易に測定する方法が少ない⁴⁾。

平衡状態で蒸気相に対して完全気体の取扱いができるものとする、圧力 P と温度 T との関係式は、熱力学から

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

と書かれる。いま ΔH が温度に関係なく一定であるとするならば、(1) 式は $\log P$ と T^{-1} との 1 次関数となるのであるが、

- 4) K. C. D. Hickman, *J. Franklin Inst.* 221, 383 (1936); H. S. Myers, *Penske, Ind. Eng. Chem.* 47, 1652 (1955).

DSW 297135

STLCOPCB4067048

番号	試料名	比重 d_4^{25}	測定温度 (°C)	測定圧力 (mmHg)	1		蒸気熱 (kcal/mol)	備考
					A*	B*		
E-1	フタル酸ジエチルエステル	1.118	110~170	1~18	9.14	3509	16.0	
E-2	フタル酸ジブチルエステル	1.016	142~190	0.85~7	9.24	3876	17.7	
E-3	フタル酸ジ-2-エチルヘキシルエステル	0.983	195~245	1.2~11	10.31	4808	22.0	
E-4	アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシルエステル	0.914	208~255	1.1~15	10.42	4975	22.8	
E-5	セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルエステル	0.912	208~250	0.7~5	10.02	4878	22.3	
A-1	アルキルナフタリン (固形炭素酸 13)	0.932	168~220	1.2~15	10.24	4464	20.4	ライオン油製
A-2	" (" 16~18)	0.903	208~250	0.7~5	9.84	4785	21.9	ライオン油製
H-1	炭化水素油 (純正油)	0.906	142~180	3~15	8.76	3436	15.7	市販純正油高質分
H-2	" (四滑油)	0.844	132~186	1.8~12	8.39	2433	11.1	松村石油製 W 50
H-3	" (ニセターボンプ油A)	0.853	132~197	1.2~15	7.92	3178	14.5	松村石油製 ME 250
H-4	" (" B)	0.872	171~242	0.8~14	8.95	4016	18.4	松村石油製 ME 300
H-5	" (" C)	0.844	168~230	1.2~12	7.61	3289	15.0	旭真空製 DE 油
H-6	" (炭酸ポンプ油A)	0.887	192~250	0.55~7.5	8.62	4132	18.0	松村石油製 MD 350
H-7	" (" B)	0.878	225~300	0.5~6	8.52	4367	20.0	松村石油製 MD 400
D-1	五酸化ジフェニル	1.52	170~235	1.7~20	8.67	3731	17.0	旭ケ潤化学製カネタロール 500 中質分
D-2	四酸化ジフェニル	1.454	145~192	1.2~9.6	8.60	3546	16.2	" カネタロール 400
D-3	三酸化ジフェニル	1.375	126~189	1.2~15.5	8.28	3278	15.0*	" カネタロール 300
S-1	シリコーン油	1.027	161~210	2~18	9.50	4000	18.5	ダウコーニング社製 DC-701 高質分
F-1	ポリモノクロトリフルオロエチレン油	1.78	126~185	3.7~27	8.13	3145	14.4	大塚金属製ダイフイル 30 中質分

* 測定点を式 $\log P = A - (B/T)$ であらわした時の定数を示す (P: mmHg, T: 絶対温度)。



図 3

温度の測定は、鉛とスズの融点および水の沸点で校正された銅コンスタンタン熱電対を測定管内に深く突込んで mV. メーターで直読したが、チューブの上部と中央部とでは、中央部が約 1°C 高く、液相とチューブ中央部とでは、液相の方が 3°C 高かった。チューブの上部と中央部との温度差が 1°C 以内の時、中央部の測定管で読んだ値をもって蒸気相の温度とした。

試料としては約 20 cc を仕込んだが、これで十分であった。

試料の比重は、秤で測定した。冷却用の水は比重測定を行った温度 25°C に近くなるように注意した。

蒸気量が少ないので、表面蒸発だけで十分であり、蒸気圧が高くなっても沸騰することはない。もしチューブの保温が十分でないと蒸発が激しく沸騰が起る。

測定は温度を下げながら順次行う方が時間的にも早く信頼度も高い。温度の読みが圧力の読みが遅れるようなことは認められなかったが、注意して 5°C 位下げて一定になるのをまって測定するようにした。50°C 位の範囲を、5°C の間隔で 10 点測定するのに 60 分位かかるのが普通であった。

測定しているところの写真を図 3 に示す。また以上のようにして得た結果を表 1 および図 4 にまとめた。

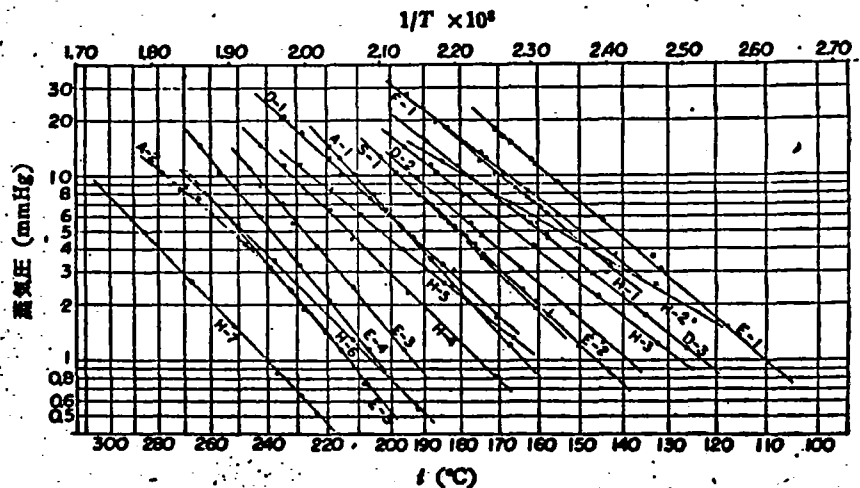


図 4 蒸気圧曲線

考 察

ここで誤差の原因になると考えられるものは次のようなものであろう。

- ① 気相内の温度の不均一および過熱の問題
- ② 蒸気の噴出に伴う蒸気の流れによる圧力勾配
- ③ U 字管両側の温度差による誤差

① に関しては、太いチューブ内を蒸気が適当な速度で流れていて器壁の影響を局部的に受けることが少ないので、気相内の温度差は小さいはずと考えることができる。実際にチューブ内においては、上部と中部で 1°C 位の温度差しかなく、しかもこの場合の温度測定の信頼度程度であったからほとんど問題にならないとしてよいであろう。

③ については、流体力学において導かれた式によって噴出量を計算し、ついでチューブ内部の蒸気の流れに対する抵抗から圧力勾配を推定できる。

いま、分子量 M 、温度 T_0 (°K)、圧力 P_0 (dyne/cm²) なる気体のつまっているタンクがあって、断面積 S (cm²) なる孔より真空中に気体が噴出しているとする。この時の単位時間当たりの噴出量 G (g/sec) は、