

# エタノール+1-ブタノール+2-ブタノール 3成分系混合液体の熱伝導率の測定

荻原 宏二郎

## Measurement of Thermal Conductivities for Ethanol+1- Butanol+2-Butanol Ternary Mixtures

Kojiro OGIWARA

(平成元年10月30日受理)

The thermal conductivities of liquids are important as fundamental data in the engineering calculations of heat transfer rates. But, there are few data for liquid mixtures although a number of thermal conductivity data have been reported for pure liquids.

The author have previously measured the thermal conductivities of seven liquid hydrocarbons(n-paraffins and aromatics), ten normal and branched alcohols and further eleven of their binary mixtures(hydrocarbon+hydrocarbon systems, hydrocarbon+alcohol systems and alcohol+alcohol systems) under atmospheric pressure by using a relative horizontal parallel-plate method(steady-state type). Measurements for pure liquids were carried out at temperatures from 20 to 70°C and for binary mixtures at 25.0 and 50.0°C.

In the present study, the thermal conductivities of ethanol+1-butanol+2-butanol ternary mixtures were measured by use of the same method as the previous studies under atmospheric pressure at temperatures 25.0 and 50.0°C. The precision of present thermal conductivity data is believed within 2%.

### 1. 緒 言

液体の熱伝導率は熱移動を伴う各種装置の設計、解析ならびに運転のための基礎データとして工学上不可欠な物性である。さらに、熱伝導の機構を分子論的に考察することにより、液体の内部構造を解析する手懸かりにもなる重要な物性値である。ところが、液体の熱伝導率の測定には高度の測定技術が必要とするため、これまで多くの研究者によって測定されてきたにもかかわらず、発表された測定値には研究者による相違がみられる。例えば、現在液体の熱伝導率の標準物質の一つとして広く使用されているトルエンの熱伝導率の測定値を発表された年代ごとと比較すると、1923年のBridgman<sup>1)</sup>の測定以来、測定値は年代とともに小さな値となり、現在のトルエンの熱伝導率の値はBridgmanの測定値の約80%である<sup>2)</sup>。これは測定に使用した試料の純度、測定装置からの熱損失の防止法、測定技術の進歩等の結

果であると考えられる。この事実より測定年代の古い測定値に対しては、データの信頼性について配慮する必要があるものと思われる。

工学上必要とされる熱伝導率は多くの場合混合物のデータであるが、現在までに報告されている混合物の熱伝導率データは極めて少ない。このような現状から、純液体および混合液体の精度のよい熱伝導率データの蓄積が強く望まれるところである。また、同時に熱伝導率の推算法あるいは少数のデータより広範囲の熱伝導率を予測できる相関法の開発が工学上重要なことである。

そこで、著者はこれまで炭化水素類およびアルコール類の純液体ならびにこれらの系統的な組み合わせによる2成分系混合液体の熱伝導率を測定し、さらに液体模型として有力であると考えられる空孔理論を用いて純液体および2成分系混合液体の熱伝導率の推算法を提案した<sup>3~8)</sup>。

本研究では、これまであまり測定例の多くない3

エタノール+1-ブタノール+2-ブタノール 3成分系混合体の熱伝導率の測定

成分系混合液体（エタノール+1-ブタノール+2-ブタノール）の熱伝導率の測定結果を報告する。

2. 測定装置および方法

2・1 測定装置

本研究で採用した測定装置は抜山ら<sup>9)</sup>の装置を参考にした平行平板型定常比較法である。この装置の特長は、

- (1) 熱流束を直接測定する必要がないので装置からの熱損失に起因する誤差は小さい、
- (2) 液体試料の対流が起こりにくい装置である、
- (3) 装置の構造が簡単で測定は容易である、
- (4) 均一な温度場での測定であるので精密測定に適する、

等である。

測定装置の概略を図1に示す。平行平板型の熱伝導率セルは、熱伝導率が精密に求められている2枚の平行な標準ガラス板（大きさ260×260mm）①と試料注入口③よりなる。液体試料は2枚の標準ガラス板に囲まれた試料層②に試料注入口③より注射器により注入される。2枚のガラス板の間に幅20mm、厚さ約5mmのスペーサを挿入、接着してあるので液体試料の受熱面積は220×220mmである。

標準ガラス板と液体試料層の温度測定のため、図の●印の部分に合計12本の銅-コンスタンタン熱電対（直径0.07mm）をガラス板両面に接着した。すなわち、熱電対の温接点がガラス板の中央に位置するようにし、これより左右に30mm離れた位置に2本の合計3本の熱電対をガラス板の同一面に接着した。これはガラス面の温度が一樣であることを確認するためである。各熱電対の熱起電力を切り換えスイッチ⑦を介して高精度デジタル電圧計（横河、2501）⑧により測定した。熱電対は水晶温度計（Hewlett Packard, 2804 A）を用いて10~85℃の温度範囲について検定した。検定精度は0.02℃以内である。

熱伝導率セルの側面からの熱損失を抑制するために保温材（発泡スチロール）⑩で側面を覆い、さらに測定装置全体を測定温度に制御（約±0.1℃以内）した空気恒温槽内に設置した。

熱伝導率セルに一定の温度勾配をつけるために、熱伝導率セルの上部および下部に恒温水を循環するためのジャケット⑤を設置した。ジャケットはステンレス鋼と温度を均一化するための銅板（大きさ310×310×10mm）④よりなる。この銅板とガラス板に接着した熱電対との接触を避けるためにシリコ

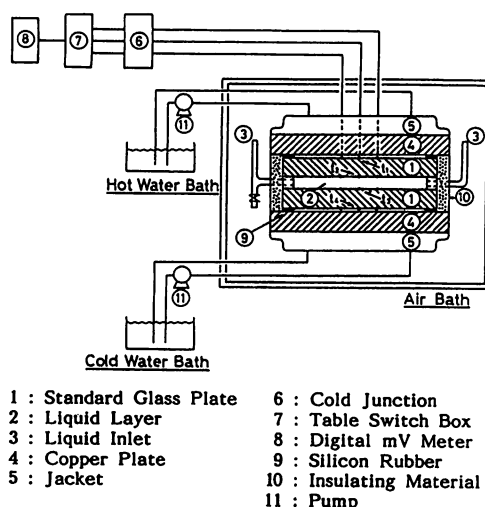


図1 実験装置

ンゴム板（厚さ1mm、幅20mm）⑨を挿入した。ジャケットには恒温水槽より所定温度に制御（0.01℃以内）した恒温水を小型ポンプ⑩により、約25ℓ・min<sup>-1</sup>の流量で循環させた。なお、液体試料の対流を防ぐために上部ジャケットには高温水を、下部ジャケットには低温水を循環させ熱流束を下向きに与えた。

2・2 測定方法

測定中に試料内で気泡が発生しないように予め沸騰させて十分に脱気した液体試料を、試料注入口より熱伝導率セルの液体試料層に注入する。つぎに所定の温度に調節した恒温水を上部および下部ジャケットに循環させる。約2時間経過すると各点の温度はほぼ定常に達する。その後さらに各点の温度変動が0.01℃以内になってから1時間を経て液体試料内の各温度が定常状態にあることを確認した後、各点の温度を測定する。なお、同一ガラス面での3本の熱電対により測定される温度が0.01℃以内で一致することを確認し、同時に試料層の上下におかれた標準ガラス板の温度勾配が0.5%以内で一致することを確認した。

液体試料の熱伝導率  $\lambda$  [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ] は、図1に示す標準ガラス板の中央部の温度  $t_1$ ,  $t_2$  および  $t_3$  より(1)式を用いて求めた。

$$\lambda = \lambda_0 (d/d_0) (t_1 - t_2) / (t_2 - t_3) \quad (1)$$

ここで、 $\lambda_0$  [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ] は標準ガラス板の熱伝導率である。本研究においては標準ガラス板の温度差 ( $t_1 - t_2$ ) を約6.3℃、試料層の温度差 ( $t_2 - t_3$ ) を約1.6℃とした。試料の温度は  $t_2$  と  $t_3$  の算術平均とした。dおよび  $d_0$  は試料

層および標準ガラス板の中央部の厚さで、熱電対の太さを含めてそれぞれ4.840 mmおよび10.171 mmである。

本測定法による熱伝導率の再現性は1%以内、また測定誤差は標準ガラス板の熱伝導率の誤差を含めて2%以内と推定される。

### 3. 標準ガラス板の熱伝導率の決定

本研究で採用した測定法では熱伝導率の標準としてガラス板を用いているので、このガラス板の熱伝導率を精密に定める必要がある。そのため液体の熱伝導率の標準物質について検討した。すなわち、標準物質として要求される条件として、

- (1) 液体として存在する温度範囲が広いこと、
- (2) 熱による分解や変質を受けることなく安定であること、
- (3) 毒性や腐食性がなく取り扱い易いこと、
- (4) 高純度のものが得られ易いこと、

などの諸点があげられる。

現在どの物質を標準とするかについては統一されていないがIUPACでは液体の標準物質として水およびジメチルフタレートを採用している<sup>10)</sup>。そこで本研究では検討の結果、水を標準物質として定め水の熱伝導率 $\lambda_w$ の値として、(2)式で示されるTouloukianら<sup>11)</sup>の推奨値を用いることにした。

$$\lambda_w = -0.581798 + 6.35704 \times 10^{-3} T - 7.96625 \times 10^{-6} T^2 \quad (2)$$

ここで、 $\lambda_w$ は $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$ 、 $T$ は絶対温度 $[K]$ である。この式による熱伝導率の計算値の実測値からの偏差は平均0.24%、最大0.82%である。

標準ガラス板の熱伝導率 $\lambda_0$ を求める際に使用した水は、市販の蒸留水製造装置により製造した蒸留水をイオン交換樹脂で脱イオン処理した後、ガラス製分留管付蒸留装置で再蒸留したものである。 $\lambda_0$ の測定は、図1の試料層②に蒸留水を満たし、2項で述べたと同様の方法によった。

標準ガラス板の熱伝導率 $\lambda_0 [W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$ を約15~70°Cの温度範囲について測定した結果を温度 $t [^{\circ}C]$ に対してプロットした図を図2に示す。これらの結果より $\lambda_0$ は $t$ の1次式として(3)式で表される。

$$\lambda_0 = 0.9966 (1 + 0.00188 t) \quad (3)$$

図2に(3)式の計算値と±0.5%の偏差をそれぞれ実線および破線で示した。 $\lambda_0$ の実測値と(3)式の計算値の偏差は最大0.64%、平均0.21%である。

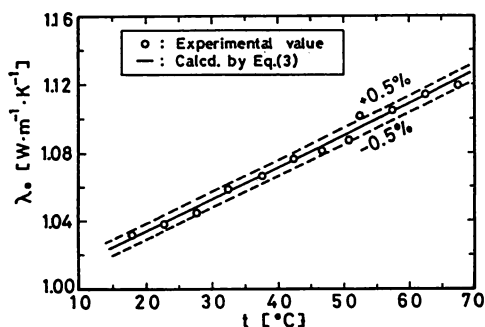


図2 標準ガラス板の熱伝導率

### 4. 試料

本研究で試料としたアルコールはいずれも半化学品の特級試薬で、純度はエタノールは99.9%、1-ブタノールは99.5%、2-ブタノールは99.8%である。これらのアルコールの純液体および2成分系混合液体の熱伝導率は著者らにより既に報告されている<sup>5)</sup>。そこで、本研究では3成分系混合液体としてエタノールモル分率( $x_1$ )、1-ブタノールモル分率( $x_2$ )および2-ブタノールモル分率( $x_3$ )がそれぞれ0.2、0.4、0.6となる組み合わせの6種類の溶液を調整した。

### 5. 測定結果

エタノール+1-ブタノール+2-ブタノールの3成分系混合液体の25および50°Cにおける熱伝導率の測定結果を表1および図3および4に示す。この図はエタノールのモル分率( $x_1$ )を横軸にとり、1-ブタノールのモル分率( $x_2$ )をパラメータとして3成分系混合液体の熱伝導率をプロットし、各点をスムーズカーブで結んだものである。図中の番号は表1に示した3成分系混合液体の番号を示す。なお、

表1 エタノール(1)+1-ブタノール(2)+2-ブタノール(3) 3成分系混合液体の熱伝導率

No.	mole fraction			$\lambda [W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$	
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	25.0 °C	50.0 °C
1	0.2	0.2	0.6	0.1408	0.1371
2	0.2	0.4	0.4	0.1422	0.1395
3	0.2	0.6	0.2	0.1453	0.1425
4	0.4	0.2	0.4	0.1451	0.1419
5	0.4	0.4	0.2	0.1478	0.1443
6	0.6	0.2	0.2	0.1495	0.1452

エタノール+1-ブタノール+2-ブタノール 3成分系混合体の熱伝導率の測定

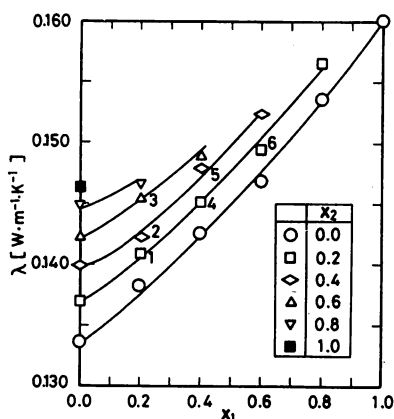


図3 エタノール+1-ブタノール+2-ブタノール 3成分系混合液体の熱伝導率 (25.0°C)

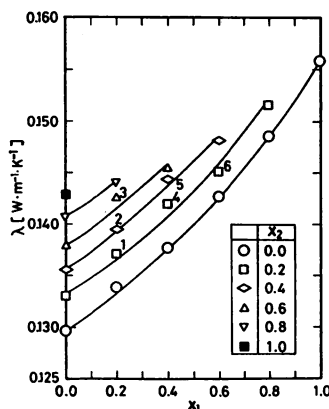


図4 エタノール+1-ブタノール+2-ブタノール 3成分系混合液体の熱伝導率 (50.0°C)

参考のために著者らが以前に測定したエタノール+1-ブタノール系 ( $x_3=0$ ) とエタノール+2-ブタノール系 ( $x_2=0$ ) の2成分系混合液体ならびに純エタノール ( $x_1=1.0$ ), 純1-ブタノール ( $x_2=1.0$ ) および純2-ブタノール ( $x_3=1.0$ ) の熱伝導率の値をも示した<sup>5)</sup>。

6. 結 論

本研究ではガラス板を標準とする平行平板型定常比較法によりエタノール+1-ブタノール+2-ブタノール3成分系混合液体の熱伝導率を25および50°Cについて測定した。3成分系混合液体の熱伝導率に関する研究はこれまで余りなされていないのが実状である。それゆえ、今後ますますこのような研究が重要になってくると考えられる。

〔謝 辞〕

本研究の遂行に当たり実験を分担して頂いた。昭和63年本校工業化学科卒業の金孝幸（現日本触媒化学工業㈱）および深井正喜（現大日精化㈱）の両君に感謝の意を表します。

使用記号

- d = 試料層の厚さ [ m ]
- d<sub>0</sub> = 標準ガラス板の厚さ [ m ]
- t = 温度 [ °C ]
- T = 絶対温度 [ K ]
- x<sub>1</sub> = エタノールのモル分率 [ - ]

- x<sub>2</sub> = 1-ブタノールのモル分率 [ - ]
- x<sub>3</sub> = 2-ブタノールのモル分率 [ - ]
- λ = 液体の熱伝導率 [ W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> ]
- λ<sub>0</sub> = 標準ガラス板の熱伝導率 [ W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> ]
- λ<sub>w</sub> = 水の熱伝導率 [ W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> ]

参考文献

- 1) Bridgman, P. W. :Proc. Am. Acad. Arts Sci., **59**, 141(1923).
- 2) 蒔田 董 : " 粘度と熱伝導率—データの検索と計算法 ", 培風館 (1975).
- 3) Ogiwara, K., Y. Arai and S. Saito : Ind. Eng. Chem. Fundam., **19**, 295 (1980)
- 4) Ogiwara, K., Y. Arai and S. Saito: J. Chem. Eng. Japan, **14**, 156 (1981).
- 5) Ogiwara, K., Y. Arai and S. Saito: J. Chem. Eng. Japan, **15**, 335 (1982).
- 6) Ogiwara, K., Y. Arai and S. Saito: J. Chem. Eng. Japan, **18**, 273 (1985).
- 7) 荻原宏二郎: 学位論文 (工学博士), 東北大学 (1985).
- 8) 荻原宏二郎, 荒井康彦: 熱物性, **1**, 52 (1987).
- 9) 抜山四郎, 吉沢幸雄: 日本機械学会誌, **37**, 347 (1934).
- 10) Marsh, K. N. :Pure & Appl. Chem., **53**, 1863 (1981)
- 11) Touloukian, Y. S. ,P. E. Liley and S. C. Saxena: "Thermophysical Properties of Matter", Vol. 3, IFI / Plenum(1970).