



高压気液平衡における興味ある現象*

片山 俊* 大垣 一成**

われわれの研究室においては蒸留，吸収，抽出などの物質移動操作の基礎として気液平衡，液液平衡の研究を行っている。というのは，異相間の平衡関係は，これらの単位操作や，化学工業プロセスを考えると基礎データとしてまず第一に必要なものだからである。ここでは，ここ数年来行ってきた高压下の気液平衡関係の研究の中でえられた特異な現象についてのべる。

単一液体（たとえば純水）について液体温度と平衡蒸気圧との関係を考えると，液温の上昇にともなって平衡蒸気圧は増加をつづけ，気相の密度は次第に高くなっていく。そして遂には気体と液体は密度をはじめとして，あらゆる物性が全く等しくなってしまう。これが臨界点とよばれる状態で，液体として存在できる限界である。この臨界状態の温度，平衡圧力は，その物質の臨界温度，臨界圧力とよばれ，物質に固

有な物性であるが，純粋液体の場合には，これらは液体状態として存在できる最高温度であり，また最高の平衡蒸気圧でもある。図1は物質についての温度，圧力の関係を示した概略図であるが，図中における aC_1 線， bC_2 線が各純成分の温度対蒸気圧関係を与える曲線で，それぞれの物質に対する沸点曲線であり，また，露点曲線でもある。そして C_1 ， C_2 は純成分1，純成分2の臨界点である。

液体が混合物のときにも，気相と液相の物性が全く同じになったときを臨界状態と定義し，そのときの温度，圧力を，やはり臨界温度，臨界圧力とよぶ。図1中の dC_m 曲線は，成分1と成分2からなるある一定組成混合物に対する温度対圧力の関係を示したもので， dC_m はその組成の液の沸点曲線， C_m はその組成の蒸気の露点曲線であり， C_m はその混合組成での臨界点である。混合物においては，沸点曲線と露点曲線とが異なる曲線と与えられるため，一般には臨界温度，臨界圧力が，平衡を保ったままその組成として存在できる最高温度，最高圧力ではない。このことが混合物が特異な挙動を示す原因でもあり，その1つとして知られているのが“逆行現象”とよばれているものである。これは図1中において $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$ の変化をさせたときにみられる現象である。いま α の状態にあった混合ガスを一定温度に保ったまま加圧していくと β 点で露点に到達し，一部液化が生じはじめる。この液化は γ 点に到るまで増進されるが，それ以後は圧力を増加していくにつれて，液体の気化がおり， δ 点において再び完全に気化してしまう。この後半の過程は，常識とは全く反対方向に変化する現象で，そのために“逆行現象”と呼ばれているものである。

今までこのような逆行現象は1つの成分の臨界温度以上の温度でみられる現象といわれてい

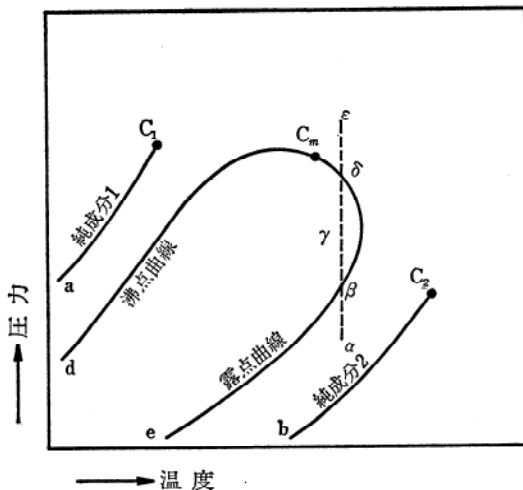


図1 温度—圧力線図

*片山 俊 (Takashi KATYAMA), 大阪大学基礎工学部化学工学科, 教授, 工学博士, 化学工学

**大垣一成 (Kazunari OHGAKI), 大阪大学基礎工学部化学工学科, 助手, 工学博士, 化学工学

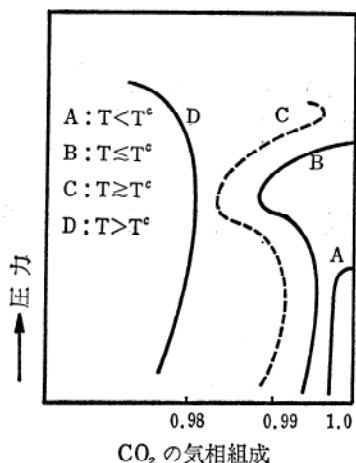


図2 CO₂-エタン系の露点曲線

たが、われわれが最近測定した炭酸ガス～メタノール系においては、低沸成分である炭酸ガスの臨界温度（約30℃）より少し低い温度においてもこのような逆行現象があらわれることがわかった。図2はこの系について一定温度のもとにおける蒸気組成対圧力の関係を定性的に示したもので、図中のB曲線がこの場合に相当する。すなわち、一定温度下において3つの露点を持つ蒸気組成範囲があるということで、われわれはこのことを "Subcritical Retrograde Vaporization" と名づけた¹⁾。図中のD線は露点を2つ持つ普通の逆行現象を生ずる場合に相当するものである。Chen ら²⁾の研究より推論すれば、この系では炭酸ガスの臨界温度よりごくわずかだけ高い温度においては、図中の破線Cで与えられるような2個所の領域で逆行現象を持つ（あるいは、時によっては4重の露点を持つ）場合もありうると思像できる。図中のB線、C線で表わされるような現象は、現在のところ十分には説明されていないが、定性的には、まず、平衡温度が溶質ガスの臨界温度に近く、従って小さな圧力変化が大きなモル容積変化を生じやすいこと、そして液相が理想溶液からのズレが大きいこと（活量係数が大きいこと）、また混合物のクロスのビリアル係数の絶対値が大きいこと、などがその原因として考えられる¹⁾。

図2中の曲線Aは、この炭酸ガス～メタノール系について炭酸ガスの臨界温度より約5℃低い温度における露点曲線で、この系のように各

成分の沸点差がかなりあるようなものにおいては、気相中の高沸点成分（いまの場合メタノール）の分率が、圧力が増加しても殆んど変化しないような現象を示すことがある。このことは、高沸点成分の高圧ガスへの混入が予想以上に大きい場合があることを意味しており、時には色々の工業プロセスにおいて、思いがけない障害になることも考えられ注意を要する現象である。

われわれはまた、臨界温度がほぼ等しいエタン～炭酸ガス2成分系の気液平衡関係を種々の温度で測定したが、ある温度域では2つの臨界点および1つの共沸点が共存するという珍しい現象を確認した²⁾。共沸点では気相と液相の組成が全く同じになるため、共沸点は蒸留による分離ができなくなる特異点である。図3はこの圧力—液相組成—気相組成 (p—x—y) の関係と臨界点軌跡とを示したものである。

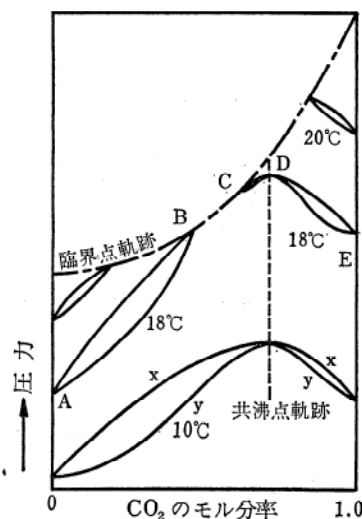


図3 CO₂-エタン系の圧力対組成関係

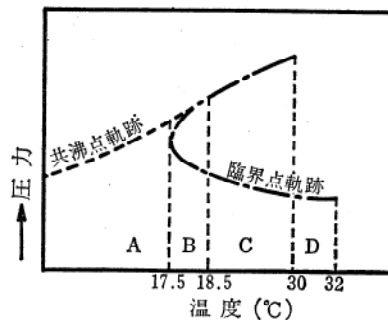


図4 CO₂-エタン系の共沸点軌跡と臨界点軌跡

この系の共沸点軌跡と臨界点軌跡とを温度と圧力とで描けば図4のようになる。すなわち、17.5°C以下（A領域）は共沸点のみが存在する範囲である。17.5°Cで最低臨界点が出現し、18.5°Cまでの範囲（B領域）では2つの臨界点と1つの共沸点が存在する。18.5°Cで共沸点が消滅し、炭酸ガスの臨界温度の30°Cまで（C領域）は2つの臨界点があり、30°Cからエタンの臨界温度の32°Cまで（D領域）では1つの臨界点のみが存在する。従って、両成分の18°Cにおける気液の組成比である $K_i (=y_i/x_i)$ の値を拡大して示すと図5のようになる（図3中の18°Cにおける $p-x-y$ 曲線参照）。

図5をみてわかるように、この系では18°Cにおいて両成分の K の値が同時に1となる圧力が3点存在している。まず、18°Cにおけるエタン

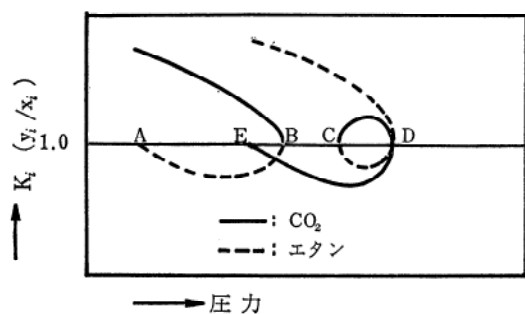


図5 CO₂—エタン系の K_i 対圧力関係

の飽和蒸気圧35.8気圧から、平衡を保ったまま炭酸ガスで加圧していくと、 K の値は図中Aから右に移動し、Bの点で両成分とも $K=1$ となる。この点Bは臨界点でありさらに炭酸ガスを追加すると、2相領域は消滅し均一相が出現する。さらに炭酸ガスを追加すると再び臨界点Cに達し気液両相が確認できる。なおも炭酸ガスを追加するとDの共沸点で最高圧力59.7気圧になり、その後平衡圧力は減少していき、炭酸ガスの飽和蒸気圧54.1気圧まで下ってEに到達する。従って全体としては、両成分とも同時に $K=1$ （すなわち、気相組成と液相組成が等しい）の状態が臨界点B、C、および共沸点Dで出現することになる。このような分離不能点が同一温度で3点も共存することを示したデータは今までになく、非常に珍しい実験例だと思っている。そして、このような現象をさらに詳しく解明することも今後の研究課題の1つと考えている。

参考文献

- 1) 片山 俊, 大垣一成: J. Chem. Eng. Japan, 8, 495 (1975).
- 2) 大垣一成, 片山 俊: Fluid Phase Equilibria, 1, 27 (1977).
- 3) Chen, R. J. J., P. S. Chappellear, and R. Kobayashi: J. Chem. Eng. Data, 19, 58 (1974).