

「超臨界 CO₂系の状態・物性・相平衡」

東北大学 未来科学技術共同研究センター

猪股宏

1. はじめに

物質は、温度・圧力により、固体・液体・気体となるが、このような物質の相状態は、定性的な表現でいえば物質を構成する分子間力(ここでは凝縮力とよぶ)と熱運動による分子の拡散しようとする力(拡散力)のバランスで決まると考えられる。凝縮力は分子間距離により変化するので密度の高い固体や液相では気相に比べてずっと大きく、気相では高压条件になるほど大きくなる。一方、熱運動による拡散力は温度とともに増加する。これらの大小関係と相状態を温度-圧力線図上に模式的に示したのが $P-T$ 線図(図1)である。理想気体では、拡散力(熱運動)のみなので液体、固体という相は存在しない。図には、気固平衡、固液平衡、気液平衡の共存線、三重点、それに気液平衡の終点に位置する臨界点を示したが、これらはすべての物質に存在し、相当する温度-圧力の値は分子サイズや分子間引力に依存して変化する。

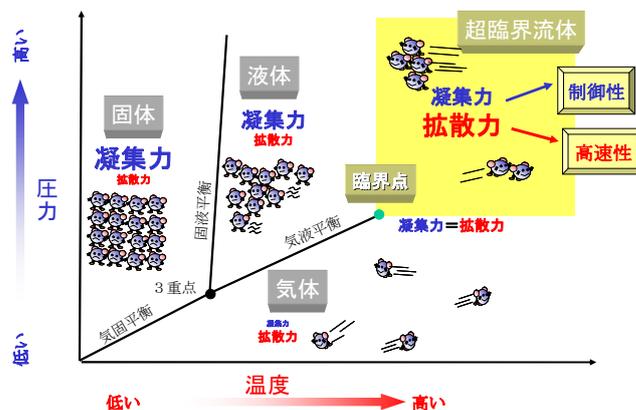


図1 拡散力と凝集力の相対的大きさと純物質の状態図

超臨界流体は、臨界点以上の温度・圧力領域にある物質の存在状態の一つとして定義され、すべての物質が超臨界流体となり得るが、学術的にも産業的にも重要な研究対象となっているのは水と二酸化炭素と言える。その理由は、水と二酸化炭素が、環境に調和した持続可能な社会システム構築の基盤技術創生のための基本的物質として考えられること、また我々の身近に豊富に存在する熱力学的に安定な物質であることにある。周知のように、この二つの物質はこの地球上の物質生成に何らかの関与をしており、自然界に存在ゆえに環境に優しい成分である。換言すれば、超臨界流体の特性を理解することにより、この地球上に豊富に存在し、熱力学的にも安定で安価な水、二酸化炭素が、種々の反応・分離・エネルギー変換プロセスの溶媒として広く利用できる可能性を有する機能性溶媒とみなせる。本基礎セミナーでは、この CO₂ と水について、別々にその特徴・応用技術の解説・説明がなされるが、本章では CO₂ の特徴と基礎物性の特徴、相平衡について取り上げ、基盤事項と留意点などを説明する。

2. 超臨界 CO₂ の状態・物性

超臨界流体は臨界温度を超えているため分子の熱運動が激しく、しかも密度を理想気体に近い希薄な状態から液体に対応する高密度な状態まで連続的に変化させることが可能であり、密度の関数として表せる多くの平衡・輸送物性の制御が可能である。CO₂ は常温大気圧下では気体であるが、圧縮すると分子間引力による分子間凝集から液化・凝縮が誘起される。超臨界領域では、非凝縮気体として連続的に圧縮され、35°Cでは 40~50 MPa において同温の水よりも高密度となり、気体よりはむしろ流体と認識するのが適切である。この密度変化に対応して、粘度、拡散係数、誘電率、界

面張力などの物性も連続かつ大幅に変化することになる。超臨界流体の代表的な物性値を気体・液体と比較すると、表1のようになる。

表 1. 気体, 液体, 超臨界流体のマクロ物性の比較

物性	Gases	Supercritical Fluids	Liquids
密度 [kg/m ³]	0.6~2.0	300~900	700~1600
拡散係数 [10 ⁻⁹ m ² /s]	1000~4000	20~700	0.2~2.0
粘度 [10 ⁻⁵ Pa·s]	1~3	1~9	200~300
熱伝導率 [10 ⁻³ W/mK]	1	1~ 100	100
動粘度[10 ⁻⁷ m ² /s]	100	1~10	10

数値は、オーダーであり、目安と考えたし。

大概の物性は気体と液体の中間の物性を示すことがわかるが、特徴的な性質としては以下が挙げられる。

- 1) 低粘性、高拡散性で、界面張力も非常に小さいため、多孔質固体・微細構造への浸透性に優れている。
- 2) 臨界点近傍では熱伝導率がきわめて大きく高い熱移動速度が得られる。また、動粘性が小さいため、わずかの温度差により自然対流が起きやすい。
- 3) 溶質分子周囲に局所的溶媒和構造が形成され、それが温度・圧力により変化する。
- 4) 固体には溶解しないが、ポリマーへは溶解し、可塑性・膨潤させる。

これらを生かした利用技術として、抽出、分画、乾燥、洗浄、含浸、ポリマー発泡などが活発に検討されている。

3. 超臨界 CO₂ 系の相平衡

超臨界 CO₂ の利活用技術の設計のためには、関係する混合系の相平衡の理解が必須である。相平衡のなかでも、対象とする成分の超臨界 CO₂ への溶解度は、種々の応用範囲でも共通する基盤的データである。一般に、対象物は複雑混合物で単一成分系とみなすことは難しいが、多くの場合の基盤データとしては単一成分としての溶解度データが使われる。この時の対象相平衡は、超臨界流体も含めた混合系に対して以下になる。

気固平衡 2成分系 / 多成分系

気液平衡 2成分系 / 多成分系

条件によっては気相が気液2相となり、全体として3相平衡になる可能性も存在する。助溶媒を添加した場合には、溶媒が気相あるいは液相の判断が必須となる。ここで気固平衡、気液平衡に関する熱力学的条件を整理してみる。平衡にある相間に多用される近似

固相には超臨界 CO₂ が溶解しない

固相物性の圧力依存性は無視できるほど小さい

を前提としたい。T, P 一定下においては以下のように、着目成分の各相での化学ポテンシャルあるいはフガシティーが

等しいことが平衡条件となる。

気固平衡(成分 j=溶質成分)

$$P y_j \phi_j = f_j^{Solid}(T, P) = P_j^{sat} \exp \left[\frac{(P - P_j^{sat})}{RT} v^{Solid} \right]$$

気液平衡

$$P y_k \phi_k^{vap} = P x_k \gamma_k^{Liq}(T, P) \quad k=1, \dots, j..n$$

気固平衡では、気相中の溶質濃度も希薄のため複数溶質が共存した場合でも、相互作用が小さいことから単一の固体溶質の溶解度を混合溶質系にも転用することが少なくない。例外は一方の成分がエンレーナ効果を示す場合である。超臨界流体に助溶媒添加する場合は相互作用の影響により2成分系のデータから大きく変化することになり、別途の測定が必須である。

これに対して気液平衡の場合には、超臨界流体も液相に溶解するため、溶質に加えて超臨界成分の平衡条件が考慮される。ここで、2成分系と3成分系以上では相律からの独立変数数にも留意が必要となり、物質収支も含めた解析を要する。

物質収支: $F = V + L; \quad F z_i = V y_i + L x_i$

これに、上記の平衡条件を組み合せ、

$$K_k = \frac{y_k}{x_k} = \frac{P_k^{sat} \gamma_k^{Liq}(x_{j=1..n})}{\phi_k^{vap}(y_{j=1..n})} \quad \text{となるので}$$

収支式 $F z_k = V y_k + L x_k = V K_k x_k + L x_k \Rightarrow$

$$x_k = \frac{F z_k}{V K_k + L} = \frac{(V + L) z_k}{L + V K_k} = \frac{(1 + V/L) z_k}{1 + (V/L) K_k} = \frac{y_k}{K_k}$$

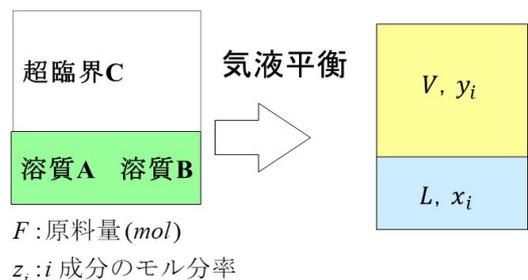


図2 3成分系の気液平衡のイメージ

平衡組成は T・P、Feed 組成のほか気液相量比 V/L に依存し、3成分系ではこれが気液組成で定まらないため、その指定が要求されることに注意が必要である。このことは、計算上では理解しやすいが、測定においては忘れやすい因子であり、留意が必要である。また、超臨界 CO₂ の対象とする混合系は、非対称性が大きく相分離する組成範囲が広いが、混合物の臨界点近傍ではわずかな T, P 変化でこの相分離領域が大きく変化することを認識されたい。その意味でも、いくつかのパターンに分類されている臨界軌跡の挙動をよく理解していることは重要である。

4. まとめ

以上、平衡物性について述べたが、これに速度論も利用して、是非新たな応用技術へ展開してもらいたい。