高圧下における水溶液系の 相平衡と溶解度

Phase Equilibria and Solubilities of Aqueous Mixtures under High Pressure

森吉 孝

Takashi Moriyoshi

The properties of aqueous mixtures containing organic liquids vary uniquely with composition in a manner depending on the nature of the solute molecules; the behavior is responsible for producing several kinds of phase separation and has received much attention in solution chemistry. Information on the phase equilibria of the aqueous mixtures is particularly important in development of industrial separation techniques such as distillation, absorption, extraction, crystallization etc. The purpose of this review is to describe briefly the phase equilibria under high pressure for some cases of aqueous binary and ternary mixtures with organic liquids. Comments are given about the effects of temperature and pressure on the critical solution properties, solubilities, and ability of extraction.

1. はじめに

水溶液は最も一般的な混合物で、生体内を含めた自然界に広く存在し、物質の保存系、輸送系、あるいは反応系として重要な役割を果たしている。水分子がプロトン受容体と供与体の両面の働きをし、大きな双極子モーメントを有すること、更に、その集合体である水に構造的な特異性のあることは、水の溶媒としての特徴を構成する。水がこれらの特性に起因して、無機物質及び有機物質のいずれに対しても優れた溶解性を示すことから、種々の水溶液が実験室的にも工業的にも様々な形で使用されている。

有機物質の中で、分子内に疎水性の部分と親水性の部分をもつ両親媒性の物質では、各部分の水分子との相互作用が異なるため、両者の割合が溶解性に大きく影響する。また、その溶液性質は、溶質の本性を反映して様々な組成依存性を示し、温度と圧力の効果の点からも非水溶液に比べて複雑である。更に、不均一相を形成する系に対しては、種々のタイプの相平衡が観測され、学術的な興味も加わり古くから数多く研究されているが、相平衡に関する情報は、工業的には蒸留、吸収、抽出、晶析などの分離プロセスの開発に必要であり、推算を含めた理論的

アプローチの研究も発展している。

水溶液の性質及び相平衡に関するこれまでの研究結果については、既に多くの総説、解説、成書などにまとめられているので、ここではその一部を挙げて参考にしておく[1-6]。

膨大な研究が蓄積されているこの分野で、限られた領域の研究内容をまとめて紹介することは容易でない。本稿では、特に有機液体を含む二成分系と三成分系における液液平衡を取り上げ、相平衡性質、溶解度、抽出能などに及ぼす温度と圧力の影響について、最近の研究の概要を述べる。

2. 二成分系の相平衡

多成分系に対する相平衡測定は、平衡状態にある系の温度 T 、圧力 P 及び共存相の組成 x (モル分率) を決定することであり、分析的方法と合成的方法に分けられる[7]。前者は、一定の温度、圧力における各相の組成を適当な物理化学的手段を用いて *in situ* で直接測定するか、または試料を採取して分析することによって求める方法で、共存相の組成が得られるので等温または等圧下のタイラインを求めたり、臨界溶解点を決定するのに適している。

徳島大学工学部化学応用工学科 Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, University of Tokushima

〒770 徳島市南常三島町2-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770

Fig.1は攪拌機を装備した高圧平衡セルの一例で、我々が200 MPaまでの相平衡実験[8]に使用したものである。一方、後者は組成既知の試料混合物の温度と圧力を変化させて、不均一相から均一相に、あるいはその逆方向に転移する状態を検知し、その時の温度、圧力を求める方法である。一般には高圧光学セルを用いて等組成線が決定される。測定装置については他に詳しい解説[9-11]があるので参照されたい。いずれの方法によっても一連の T - P - x データが得られ、これによって相平衡図の全体像を把握することができる。

Fig.1. High-pressure equilibrium cell: H, pressure vessel; I, stirrer; J, thrust bearing; K, Bridgman's seal; L, loading tube; M, sampling tube.

二成分系の相平衡の中で、液液平衡に対しては、Kohnstamm、Timmermansら多数の研究者によって古くから測定されているが、特に高圧下における最近の研究は、主としてSchneiderら[5, 6, 12]によって行われている。数多くの異なった混合系に対する測定結果から、不溶解現象に関して新しいタイプのものが見出され、相分離に対する圧力効果が、 T - P - x 座標を使った模式図で系統的に分類[12]されている。その中で水溶液系に対して観測されている液液平衡のタイプ[5, 6]をFig.2に示す。細線で示した部分が不溶解領域で、曲線の外側は均一相の領域である。aとbでは、一定圧力下で不溶解領域が消失する極限温度である上部臨界溶解温度 T_c^u と下部臨界溶解温度 T_c^l の圧力依存性の違いで分類されている。cとdは、 T - x 等圧線が閉じたループ

を形成し、 T_c^u と T_c^l の両方をもつ場合である。cは不溶解領域が圧力増加と共に縮小するタイプで、dは逆に拡大するタイプで、共に超臨界溶解点HPを有する。eは圧力増加によってcとdの二つの不溶解領域が現れたり、また、その両者が融合して圧力の中間領域で縮小する連続した変化を示す場合である。このような不溶解領域の移行は、二成分系に少量の塩を添加した系で観測されている。

相分離に対する温度効果は、Fig.2の各タイプの相図から得られる一定温度における P - x 投影図、すなわち等温線の形が温度軸に対して如何に変化するかを見れば理解できる。

Fig.2. Liquid-liquid equilibria of water+organic compound systems: T_c^u and T_c^l upper and lower critical solution temperatures; x_c^u and x_c^l upper and lower critical compositions; HP, hypercritical solution point. a: 1, water+phenol; 2, water+3-methylpiperidine; 3, water+acetonitrile, water+1-butanol. b: 4, water+triethylamine; 5, water+4-methylpiperidine, water+nicotine; 6, water+2, 4, 6-trimethylpyridine. c: 7, water+methyl-ethylketone, water+2-butanol. d: 8, water+2-methylpyridine, water+3-methylpyridine. e: 9, heavy water+2-methylpyridine, water+3-methylpyridine+sodium sulfate; 10, heavy water+3-methylpyridine, water+3-methylpyridine+sodium sulfate.

3. 液液平衡の臨界溶解性質

Fig.2の T - x 投影図に見られる T_c^u 、 T_c^l に対応して、 P - x 投影図でも不溶解領域が消失する極限圧力として上部臨界溶解圧力 P_c^u と下部臨界溶解圧力 P_c^l が観測される。また、これらの温度、圧力にお

ける組成は臨界組成 x_c と言い、普通モル分率で表される。

一定温度下で共存する二液相の溶液組成(モル分率)を x' , x'' とすると、圧力に関して次式で表される直径線の法則が経験的に成り立つ。

$$\frac{x' + x''}{2} = x_c + k|P_c - P| \tag{1}$$

ここで、 k は定数で、 P_c は P - x 等温線で見出される臨界溶解圧力である。この関係が臨界溶解点まで適用できると仮定すると、定温下における P - x データを最小自乗法を用いて式(1)に適合させることにより、 x_c が求められる[13]。定圧下の T - x データに対しては、式(1)の P の代わりに T を用いた式が同様に適用できる。このような方法で相平衡データから臨界溶解性質(T_c , P_c , x_c)が決定される。

臨界溶解性質に対する圧力と温度の効果は、熱力学的に次の諸式で表される[13]。

$$\frac{dT_c}{dP} = \lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ P \rightarrow P_c}} \left\{ \frac{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_{T,P}} \right\} = \lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ P \rightarrow P_c}} \left\{ \frac{T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} \right)_{T,P}} \right\} \tag{2}$$

$$\frac{dx_c}{dT} = \lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ P \rightarrow P_c}} \left\{ \frac{\left(\frac{\partial^3 S}{\partial x^3} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^3 V}{\partial x^3} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^4} \right)_{T,P}} \right\} \tag{3}$$

$$\frac{dx_c}{dP} = \lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ P \rightarrow P_c}} \left\{ \frac{\left(\frac{\partial^3 S}{\partial x^3} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^3 V}{\partial x^3} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^4} \right)_{T,P}} \right\} \tag{4}$$

これらの式が極限式の形をとっているのは、体積 V とエンタルピー H の組成 x に関する二次導関数 $(\partial^2 V / \partial x^2)_{T,P}$, $(\partial^2 H / \partial x^2)_{T,P}$ の値が、共に臨界点において消失するからである。

一例として水+ブタノール系[13-15]について得られた結果をみると、 T_c^u に対しては $dT_c/dP < 0$ で、水+2-ブタノール系の T_c^l に対しては $dT_c/dP > 0$ である。また、 $dx_c/dT < 0$ で、 $dx_c/dP > 0$ である。従って式(2)より、これらの系では $(\partial^2 V / \partial x^2)_{T,P} > 0$ で、 T_c^u 付近では $(\partial^2 S / \partial x^2)_{T,P} < 0$, $(\partial^2 H / \partial x^2)_{T,P} < 0$ であり、 T_c^l 付近では逆に $(\partial^2 S / \partial x^2)_{T,P} > 0$, $(\partial^2 H / \partial x^2)_{T,P} > 0$ であることが分かる。また、物質の安定性の基準から $(\partial^4 G / \partial x^4)_{T,P} > 0$ であるので、

式(3)、(4)から臨界点付近で

$$\left(\frac{\partial^3 S}{\partial x^3} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{T,P} < \left(\frac{\partial^3 V}{\partial x^3} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_{T,P} \tag{5}$$

の関係が成り立つことが推定される。

正則溶液や簡単な混合液では、モル過剰関数 V^E 及び H^E はモル分率 x に対して同じような依存性を有する。臨界領域における V^E と H^E が、近似的に

$$V^E = af(T, x), \\ H^E = bf(T, x)$$

の関数形で表される場合には、式(2)は次のように簡略化される[16]。

$$\frac{dT_c}{dP} = T_c \frac{a}{b} = T_c \left(\frac{V^E}{H^E} \right)_{T_c, x_c} \tag{6}$$

臨界点において V^E と H^E の二次導関数は消失しても、過剰関数 V^E , H^E 自身は存在する。膨張計を用いた測定と熱測定から求めた式(6)の右辺の値と (dT_c/dP) の値を比較した結果、水+トリエチルアミン系及び数種の非水混合系で妥当な一致が見られている。

メチル二置換ピリジンと水または重水との混合系[17, 18]は、 T_c^u を有し、Fig.2のb-5のタイプに属する。定温下では P_c^u と P_c^l があり、 $P_c^u < P_c^l$ の関係があるので、温度の変化によって二つの臨界点が接近して一致する点、すなわち二重臨界点(Double critical point)が観測される。このような系に対して熱力学的相似性[18]が検討されており、興味をひく。

二成分系の液液平衡における T_c^u と T_c^l に対する圧力効果 (dT_c/dP) に関して、臨界点近傍における熱力学的性質との関係はTable 1のようにまとめられる。

Table 1. Thermodynamic properties and critical solution temperatures.

Property	T_c^u	T_c^l
$(\partial^2 H / \partial x^2)_{T,P}$	< 0	> 0
$(\partial^2 H^E / \partial x^2)_{T,P}$	< 0	> 0
$(\partial^2 S / \partial x^2)_{T,P}$	< 0	> 0
$(\partial^2 S^E / \partial x^2)_{T,P}$	$< R/x(1-x)$	$> R/x(1-x)$
H^E	> 0	< 0
S^E	$> 0 \sim < 0$	< 0
G^E	> 0	> 0
dT_c/dP	$V^E > 0$	> 0
	$V^E < 0$	< 0

臨界点に対する熱力学的条件から、次式が導かれる。

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,P} = \frac{RT}{x(1-x)} + \left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x^2}\right)_{T,P} = 0 \quad (7)$$

過剰関数を用いて表すと

$$T\left(\frac{\partial^2 S^E}{\partial x^2}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^2 H^E}{\partial x^2}\right)_{T,P} = \frac{RT}{x(1-x)} > 0 \quad (8)$$

となる。もし、

$$H^E = A_h x(1-x),$$

$$TS^E = A_s x(1-x)$$

のような関数形で与えられる場合には、式(8)は

$$A_h - A_s = \frac{RT}{2x(1-x)} > 0 \quad (9)$$

となる。従って T_c^E の場合には、Table 2 から $H^E > 0$ であるので、 $A_h > A_s$ の条件が成り立ち、相分離はエネルギー効果に支配されていることを示す。これに対して T_c^E の場合には、 $H^E < 0$, $S^E < 0$ であるので、 $|A_h| < |A_s|$ となり、相分離はエントロピー支配であると言える[19]。

4. 溶解度の熱力学的解析

高圧下の液液平衡に関する研究は、そのほとんどが相図と臨界溶解性質の特徴を明らかにする目的で行われており、成分の溶解度の観点から考察した例は非常に少ない。以下に二成分系の相互溶解度のデータを用いて熱力学的に解析する方法について述べる。

溶解平衡にある水相を“'”、有機相を“''”で示し、添字1, 2でそれぞれ水、有機成分を表すと、各相における定温下の溶解度 x_2 (モル分率)の圧力依存性は、熱力学的に次式で表される[20]。

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta v_1 x_1'' + \Delta v_2 x_2''}{\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} \Delta x_2} \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta v_1 x_1' + \Delta v_2 x_2'}{\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} \Delta x_2} \quad (11)$$

ここで、 Δv_1 と Δv_2 は成分1と2の二相間における部分モル体積の差で、 $\Delta v_1 = v_1' - v_1''$, $\Delta v_2 = v_2' - v_2''$ で与えられ、また、 $\Delta x_2 = x_2' - x_2''$ である。 g は各相の溶液のモルGibbsエネルギーで、組成に関する二次導関数は次式で与えられる。

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} = \frac{RT}{x_1' x_2'} - RT \left\{ \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2}\right)_{T,P}' - \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}\right)_{T,P}' \right\} \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} = \frac{RT}{x_1'' x_2''} - RT \left\{ \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2}\right)_{T,P}'' - \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}\right)_{T,P}'' \right\} \quad (13)$$

ここで、 γ_1, γ_2 は成分1と2の活量係数である。また、定圧下の溶解度 x_2 の温度依存性は次式で表される。

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_P = - \frac{\Delta h_1 x_1'' + \Delta h_2 x_2''}{T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} \Delta x_2} \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_P = - \frac{\Delta h_1 x_1' + \Delta h_2 x_2'}{T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} \Delta x_2} \quad (15)$$

ここで、 $\Delta h_1 = h_1' - h_1''$, $\Delta h_2 = h_2' - h_2''$ は、成分1と2の二相間における部分モルエンタルピーの差である。

式(10), (11)と式(12), (13)あるいは式(14), (15)と式(12), (13)を用いて、各相の溶解度に対する圧力効果または温度効果を解析するためには、組成の関数で表された活量係数が必要である。液相の活量係数を組成の関数で表す式として、van Laar式、Margules式、Scatchard-Hamer式などがあり、いずれも極性液体から成る混合系にも適用することが知られている[21-23]。なお、Scatchard-Hamer式は、特別な条件の場合に van Laar式と Margules式に簡略化される性質をもつ、より一般的な式である。これらの式は、二定数を有する比較的簡単な式であるので、液相系の溶解度に関する解析に便利に使用できる。高圧下でも、これらの式が適用できると仮定すると、式(10), (11)及び式(14), (15)は、それぞれ次のように書き換えられる[20, 24]。

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial P}\right)_T = \frac{x_1'(\Delta v_1 x_1'' + \Delta v_2 x_2'')}{RT F' \Delta x_2} \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial P}\right)_T = \frac{x_1''(\Delta v_1 x_1' + \Delta v_2 x_2')}{RT F'' \Delta x_2} \quad (17)$$

$$\left\{\frac{\partial \ln x_2}{\partial (1/T)}\right\}_P = \frac{x_1'(\Delta h_1 x_1'' + \Delta h_2 x_2'')}{R F' \Delta x_2} \quad (18)$$

$$\left\{\frac{\partial \ln x_2}{\partial (1/T)}\right\}_P = \frac{x_1''(\Delta h_1 x_1' + \Delta h_2 x_2')}{R F'' \Delta x_2} \quad (19)$$

ここで、一例として van Laar 式を適用した場合には、

$$F' = 1 - \frac{2A^2 B^2 x_1' x_2'}{(A x_1' + B x_2')^3}$$

$$F'' = 1 - \frac{2A^2 B^2 x_1'' x_2''}{(A x_1'' + B x_2'')^3}$$

となり、二相の組成(溶解度)と van Laar 定数 A, B によって与えられる[20]。溶解度等温線に対して式(16), (17)を、また溶解度等圧線に対して式(18), (19)を、それぞれ適用すると、溶解度に及ぼす圧力と温度の効果を見積ることができる。相互溶解度 (x_1'', x_2'') が非常に小さくて、溶液が理想溶液とみなされる場合には、式(16)~(19)は簡略化される。すなわち、水+炭化水素系のように、各相への成分の溶解度が小さい場合 $(x_1' \approx 1, x_2' \approx 0; x_1'' \approx 0, x_2'' \approx 1)$ には、上記の4式を簡略化した次の2式が適用できる[25]。

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta v_2}{RT} \quad (20)$$

$$\left[\frac{\partial \ln x_2}{\partial (1/T)}\right]_P = -\frac{\Delta h_2}{R} \quad (21)$$

5. 熱力学量の相間移動量

式(16)~(19)に基づく解析によって得られる Δv_1 , Δv_2 および Δh_1 , Δh_2 は平衡にある二相間の熱力学的移動量で、有機相から水相へ成分が移動する際の部分モル体積と部分モルエンタルピーの変化を表す。活量係数に対して van Laar 式と Scatchard-Hamer 式を用いて、数種の系に対して上記の式を適用して得られた結果を Table 2 に示す[20, 24, 26]。 Δv_1 はアルコール系で零に近い正值、 Δv_2 は負値、一方、 Δh_1 は零に近い値で、 Δh_2 は温度上昇と共に負値から正值に変わる。水+1-ブタノール系について van Laar 式と Scatchard-Hamer 式による結果を比較[24]すると、絶対値はほぼ同じか、あるいは前者の方が僅かに小さい程度で大差は認められない。これらの値は、両相における成分の部分モル量が求まれば直接決定できるので、部分モル量から求めた移動量を溶解度の解析から得られた値と比較することにより、適用した活量係数に関する式の妥当性が調べられる。Table 2 で、水+1-ブタノール系について両者の値を比べると、 Δv_1 に関してはほとんど差はみられないが、水+i-ブタノール系の結果[24]を含めると Δv_2 に関しては Scatchard-Hamer 式による計算値の方が、やや実測値に近い値を示しており、これらの系に対しては、van Laar 式に比べて Scatchard-Hamer 式がより満足に適用できることが分かる。

有機水溶液における成分の部分モル性質(v_i , h_i)の組成による変化は、Figs.3, 4 にみられるような形を示す[27, 28]。図では、部分モル量とモル量

Table 2. Values of Δv_i and Δh_i for water + organic compound systems.

T K	P MPa	Δv_1 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	Δv_2 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
Water + t-Pentanol(2)			
332.65	0.1~248.2	0.8~0.4	-3.8~-2.6
401.75	"	0.5~0.4	-3.0~-2.1
Water(1) + 1-Buthanol(2)			
302.95	0.1~202.6	0.8~0.6	-5.8~-3.1
	"	0.8~0.6 ^a	-6.2~-3.3 ^a
	"	0.2~0.2 ^b	-6.4~-6.1 ^b
322.75	"	1.0~0.4	-7.0~-2.3
	"	1.0~0.4 ^a	-7.4~-2.4 ^a
	"	0.2~0.4 ^b	-6.7~-5.6 ^b
Water(1) + Methylacetate(2)			
298.15	0.1~100	5.8~1.7	-8.0~3.7
333.15	0.1~50	4.7~2.3	-10.7~-6.0

- a, From an analysis by use of the Scatchard-Hamer equation.
b, From values of partial molar volumes.

T K	P MPa	Δh_1 kJmol^{-1}	Δh_2 kJmol^{-1}
Water(1) + t-Pentanol(2)			
332.65	0.1~248.2	1.8~0.3	-5.5~-3.1
401.75	"	-0.9~-0.2	6.4~1.8

Fig.3. Excess partial molar volumes for aqueous ethanol mixtures at 298.15 K: v_i , partial molar volume; v_i^0 molar volume; x_1 , mole fraction; $i=1$, water; $i=2$, ethanol.

Fig. 4. Excess partial molar enthalpies for aqueous ethanol mixtures at 0.1 MPa: h_i , partial molar enthalpy; h_i^0 , molar enthalpy; x_i , mole fraction; $i=1$, water; $i=2$, ethanol.

(v_i^0 , h_i^0)の差で与えられる過剰部分モル量(v_i^E , h_i^E)で表されている。 v_i と h_i に関する有機相($x_2 \rightarrow 1$ の領域)から水相($x_2 \rightarrow 0$ の領域)への移動量(Δv_i , Δh_i)を図の曲線から推算すると、各値の大きさと符号に関して、Table 2の溶解度の解析結果と定性的に一致する。

芳香族炭化水素の水に対する溶解度の結果から、式(20)に基づいて算出されている Δv_2 は、100 MPa付近までの圧力範囲で $\Delta v_2 = 0 \sim -8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であり、圧力増加と共に絶対値は減少している[25, 29]。この結果は、アルコールやエステルの場合と同様に、有機相に比べて水相における炭化水素の部分モル体積の圧力による減少が小さいことに起因している。

6. 三成分系の相平衡

三成分系の相平衡は学術的興味だけでなく、工業的な抽出分離プロセスにおける技術的基礎となるので、様々な系に対して測定が行われている。特に発酵法で得られるエタノール水溶液から、エタノールを溶剤で抽出分離する共沸蒸留によるエタノールの精製、自動車燃料のガソール((Gasohol)の製造などのプロセス開発において、水+エタノール+有機化合物系の相平衡関係は必要であり、古くから数多

く研究されている。

Fig.5に、極性の異なる有機化合物を溶媒とする種々の系に対する相平衡図[8, 30-33]を示す。溶解度曲線で囲まれた不溶解領域は、有機化合物の極性(誘電率)が大きくなるに従って縮小している。この傾向は、近似的に正則溶液理論[34]を適用すれば溶解度パラメータ δ の値[35]から定性的に理解することができる。298.15 Kにおける $\delta/\text{MPa}^{0.5}$ の値は、水とエタノールに対して、それぞれ47.9と26.0で、ここに示した有機化合物の値は14.9~21.1の範囲にあり、エタノールの δ 値に近い溶媒ほど不溶解領域は小さくなっている。

Fig. 5. Liquid-liquid equilibria of water(1)+ethanol(2)+organic compound(3) systems at 298.15 K and 0.1 MPa: x , mole fraction; 1, *n*-hexane; 2, 2, 6-dimethyl-4-heptanone; 3, benzene; 4, trichloromethane; 5, 1-octanol.

Fig.6は、水+エタノール+有機化合物系の相平衡に対する温度効果と圧力効果を模式的に示したものである。定圧下で温度が上昇すると共存相の溶解度が増加し、不溶解領域は縮小する。これは、2., 3.で述べたように水+有機化合物系が、吸熱溶解型($H^E > 0$)の場合には、温度増加によって相互溶解度が増加する溶解度等温線を示すので、この系にエタノールが存在すると、水相と有機相へ分配溶解する結果、両相の組成の接近が早まることになる。また、高温では水相に比べて有機相でのエタノールの溶解度が増加するためにタイラインの勾配が負で大きくなり、プレイトポイントは水相側に移動する。一方、定温下での圧力増加は*n*-ヘキサン系[8]で僅かに不溶解領域を拡大させるが、他の極性溶媒系[30-32]では溶解度曲線にほとんど影響を及ぼさな

Fig.6. Effects of temperature and pressure on the liquid-liquid equilibrium of water(1)+ethanol(2)+organic compound(3) systems: PP, Plait point.

い。エタノールの存在しない二成分系の相互溶解度が、圧力によって増加する場合でも、エタノールを含む三成分系になると、有機相に比べて水相へのエタノールの分配溶解が圧力によって促進され、それに伴う有機成分の溶解が増加しないために、不溶解領域は圧力に依存しない結果となっている。加圧によるエタノールの有機相から水相への移行は、麻酔作用の圧拮抗現象の原因とも共通している。相平衡におけるこのような圧力効果は、タイラインの勾配を負で小さくし、プレイトポイントの有機相側への移動に導く[30, 31]。すなわち、エタノールの分配平衡に対する温度と圧力の効果は、結局タイラインに対して相反する変化をもたらす訳である。

7. 有機溶媒の抽出能力

エタノール水溶液からエタノールを抽出する有機溶媒の能力は、エタノールの分配係数 D_2 と抽出における選択性を表す分離因子 α によって評価される。 D_2 は溶媒によるエタノールの抽出容量を表し、エタノールの有機相中の濃度 x_2'' に対する水相中の濃度 x_2' の比(x_2'/x_2'')として定義され、濃度 x_2 にはモル分率または質量分率が用いられる。また、 α はエタノールと水のそれぞれの分配係数の比(D_1/D_2)で与えられる。エタノールの抽出溶媒としては、 D_2 が小さくて α が大きいものほどよい。与えられた溶媒では、一般にエタノールの抽出容量が増加する(D_2 が小さくなる)と、 α は減少し、分離が悪くなるので、最適の操作条件を決定することは容易で

ない。各種の有機液体についてエタノールの抽出容量を比較すると、炭化水素=ハロゲン化炭素<エーテル<ケトン<アミン<エステル<アルコール=アルキルリン酸塩の順に増加することが知られている[36]。一般にアルコールは抽出容量を低下せずに、抽出に対する良い選択性を示す。また、OH基が一級のC原子に結合したアルコールが最大の抽出容量を有する。更に、抽出容量と選択性の両面からみると、ルイス酸がルイス塩基に比べて優れており、カルボン酸やアルコールでは、分岐したものほど高い α 値を示すことなどが認められる[37]。

x_2 と α に対する温度と圧力の効果は次のように要約される[30-33]。6.で述べたように、水+エタノール+有機化合物系のタイラインに及ぼす温度効果は圧力効果と逆向きに現れる。この観測結果は、一つの有機溶媒についてみると、温度上昇に伴って D_2 は減少し、 α は増加することを示しており、エタノールの抽出分離には高温が有利であると言える[33]。一方、圧力効果から抽出溶媒としての能力は、高圧よりも低圧において優れていることが分かる[32]。

三成分系の低圧下における相平衡データの相関は、普通式, NRTL(Non Random Two Liquid)式[38], UNIFAC(Universal Functional Activity Coefficient)式[39], UNIQUAC(Universal Quasi Chemical Activity Coefficient)式[38, 40, 41]などを用いて行われており、エタノール水溶液を含む三成分系に対しても良好な結果が得られている。

8. おわりに

二成分及び三成分からなる有機水溶液系の相平衡と溶解度について、主に温度と圧力の効果の観点から概括した。二成分系の相平衡は、状態式や流体理論を適用した相平衡計算により、異なるタイプの平衡関係を再現したり、定性的に予測することができる[7, 42]。その中で液液平衡は、広範囲に亘る実験的研究により種々のタイプのものが見出されているが、溶解度の考察に使用できる詳細な相平衡データが得られている系は比較的少ない。また、溶解度に対する温度と圧力の効果を熱力学的に考察する方法を述べたが、高圧下の溶液にも十分適用できる活量係数に関する式が必要であり、その開発が望まれる。一方、現在使用されている式の高圧系への適用性は、独立に求めた部分モル量によって検討されなければならないが、この種の研究は極めて少ない。複雑な

三成分系に対しては、NRTL 式、UNIFAC 式、UNIQUAC 式などを用いた相平衡データの相関が低圧下で行われているが、溶解度の解析による定量的理解までには至っていない。水溶液は身近な溶液でありながら、その性質は複雑であり、適用できる精密な理論の開発が遅れている。理論に基づいた完全な理解は、非電解質水溶液が最後になるのかも知れない[43]。この分野の研究の発展が切望される。

参考文献

- [1] F. Franks, D. J. G. Ives: *Quart. Rev.*, **20**, 1-44 (1966), "The structural properties of alcohol-water mixtures."
- [2] D. Eisenberg, W. Kauzman: *The Structure and Properties of Water*, Oxford Press, New York, 1969.
- [3] F. Franks, D. S. Reid: *Water - A Comprehensive Treatise*, Vol.2, Chap.5, Ed. F. Franks, Plenum Press, London, 1973.
- [4] 鈴木啓三:「水および水溶液」, 共立出版, 1980 年
- [5] G. M. Schneider: *Water - A Comprehensive Treatise*, Vol.2, Chap.6, Ed. F. Franks, Plenum Press, New York, 1973.
- [6] G. M. Schneider: *Chemical Thermodynamics*, Vol.2, Chap.4, The Chemical Society, London, 1978.
- [7] 森吉孝:「高圧流体技術」, 蒔田董, 西原正夫編, 丸善, 1992 年, 第 9 章, "相平衡性質."
- [8] T. Moriyoshi, Y. Uosaki, H. Matsuura, W. Nishimoto: *J. Chem. Thermodyn.*, **20**, 551-557 (1988), "(Liquid+liquid) equilibria of (water+ethanol+n-hexane) from 0.1 to 200 MPa at 298.15 K."
- [9] D. S. Tsiklis: *Handbook of Techniques in High-Pressure Research and Engineering*, Translation Ed. A. Bobrowsky, Plenum Press, New York, 1968.
- [10] G. M. Schneider: *Experimental Thermodynamics*, Vol.2, Chap.16, Ed. Le Neindre, B. Vodar, Butterworths, London, 1975.
- [11] C. L. Young: *Chemical Thermodynamics*, Vol.2, Chap.3, The Chemical Society, London, 1978.
- [12] G. M. Schneider: *Fortschr. Chem. Forsch.*, **13**, 559-600(1970), "Gas-gas-gleichgewichte,"
- [13] T. Moriyoshi, S. Kaneshina, K. Aihara, K. Yabumoto: *J. Chem. Thermodyn.*, **7**, 537-545 (1975), "Mutual solubility of 2-butanol+water under high pressure."
- [14] T. Moriyoshi, Y. Aoki, H. Kamiyama: *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 495-502(1977), "Mutual solubility of i-butanol+water under high pressure."
- [15] Y. Aoki, T. Moriyoshi: *J. Chem. Thermodyn.*, **10**, 1173-1179(1978), "Mutual solubility of n-butanol+water under high pressure."
- [16] D. B. Myers, R. A. Smith, J. Katz, R. L. Scott: *J. Phys. Chem.*, **70**, 3341-3343(1966), "The effect of pressure on liquid miscibility."
- [17] M. Z. Faizullin, V. P. Skripov: *J. Chem. Thermodyn.*, **23**, 561-567(1991), "Investigation of the (T, p, x) surface of phase separation of $\{x\text{H}_2\text{O}+(1-x)\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CHCHCHC}(\text{CH}_3)\}$ in the vicinity of the line of lower critical points of dissolution."
- [18] M. Z. Faizullin, V. P. Skripov: *Z. Phys. Chem.*, **173**, 53-62(1991), "Thermodynamic similarity of phase-separation binary solutions with a lower critical temperature."
- [19] I. Prigogine, R. Defay: *Chemical Thermodynamics*, translated by D. H. Everett, Longman Green & Co., London, 1954.
- [20] T. Moriyoshi, Y. Aoki: *J. Chem. Eng. Japan*, **11**, 341-345(1978), "The effect of pressure and temperature on the liquid-liquid equilibrium of t-pentanol-water system."
- [21] P. L. T. Brian: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **4**, 100-101(1965), "Predicting activity coefficients from liquid phase solubility limits."
- [22] H. C. Carlson, A. P. Colburn: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 581-589(1942), "Vapor-liquid equilibria of nonideal solutions."
- [23] G. Scatchard, W. J. Hamer: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1805-1809(1935), "The application of equations for the chemical potentials to partially miscible solutions."
- [24] 森吉孝, 魚崎泰弘, 菊池雅彦: 化学工学論文集, **14**, 8-13(1988), "ブタノール+水系の液液平衡に対する圧力効果."
- [25] R. S. Bradley, M. J. Dew, D. C. Munro: *High Temp. - High Pressures*, **5**, 169-176(1973), "The solubility of benzene and toluene in water and aqueous salt solutions under pressure."
- [26] 南田高宏, 洪水治, 魚崎泰弘, 森吉孝: 第 32 回高圧討論会講演要旨集, 120-121(1991), "酢酸メチル+水系の高圧液液平衡."
- [27] T. Moriyoshi, Y. Morishita, Y. Inubushi: *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 577-586(1977), "Compressions of water+alcohol mixtures at 298.15 K and 1000 atm."
- [28] J. A. Larkin: *J. Chem. Thermodyn.*, **7**, 137-148(1975), "Thermodynamic properties of a-

- queous non-electrolyte mixtures 1. Excess enthalpy for water+ethanol at 298.15 to 383.15 K.”
- [29] S. Sawamura, K. Kitamura, Y. Taniguchi: J. Phys. Chem., **93**, 4931-4935(1989), “Effect of pressure on the solubilities of benzene and alkylbenzenes in water.”
- [30] T. Moriyoshi, Y. Uosaki, T. Sakamoto: J. Chem. Thermodyn., **20**, 589-593(1988), “(Liquid-liquid) equilibria of (water+ethanol+trichloromethane) from 0.1 to 200 MPa at 298.15 K.”
- [31] T. Moriyoshi, Y. Uosaki, T. Sakamoto, Y. Hayashi: J. Chem. Thermodyn., **21**, 219-224(1989), “(Liquid-liquid) equilibria of (water+ethanol+2, 6-dimethyl-4-heptanone) from 0.1 to 200 MPa at 298.15 and 323.15 K.”
- [32] T. Moriyoshi, T. Sakamoto, Y. Uosaki: J. Chem. Thermodyn., **21**, 947-954(1989), “(Liquid-liquid) equilibria of (water+ethanol+a C₈ alkane) from 0.1 to 200 MPa at 298.15 K.”
- [33] T. Moriyoshi, Y. Uosaki, K. Takahashi, Y. Yamakawa: J. Chem. Thermodyn., **23**, 37-42(1991), “(Liquid-liquid) equilibria of (water+ethanol+cyclohexane) at the temperatures 298.15 K and 323.15 K.”
- [34] J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott: *Regular and Related Solutions*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
- [35] A. F. M. Barton: *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983.
- [36] J. W. Roddy: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **20**, 104-108(1981), “Distribution of ethanol-water mixtures to organic liquids.”
- [37] C. L. Munson, C. J. King: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **23**, 109-115(1984), “Factors influencing solvent selection for extraction of ethanol from aqueous solutions.”
- [38] J. M. Sørensen, W. Arlt: *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series*, Vol. V, Part 1-4, DECHEMA, Schön & Wetzel GmbH, Frankfurt/Main, 1979-1987.
- [39] H. N. Solimo, H. E. Martinez, R. Riggio: J. Chem. Eng. Data, **34**, 176-179(1989), “Liquid-liquid extraction of ethanol from aqueous solutions with amyl acetate, benzyl alcohol, and methyl isobutyl ketone at 298.15 K.”
- [40] F. Ruiz, V. Gomis, R. F. Botella: Ind. Eng. Chem. Res., **26**, 696-699(1987), “Extraction of ethanol from aqueous solution. 1. Solvent less volatile than ethanol: 2-Ethylhexanol.”
- [41] F. Ruiz, V. Gomis, R. F. Botella: Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 648-650(1988), “Extraction of ethanol from aqueous solution. 2. A solvent more volatile than ethanol: Dichloromethane.”
- [42] 森吉孝: 化学総説 No.22, 超高压と化学, 日本化学会編, p.92, 学会出版センター, 1979.
- [43] J. S. Rowlinson, F. L. Swinton: *Liquid and Liquid Mixtures*, 3rd Ed., Butterworths, London, 1982.

[1992年11月4日受理]

サロン

He(N₂)₁₁: 初の固体ヘリウム化合物

ヘリウムと窒素の史上初の固体化合物が室温・超高压下で作られた。He(N₂)₁₁なる組成の物質は共有結合をもたず、圧力、充填力、および弱い双極子の相互作用で保持されている稀ガスの van der Waals 化合物の第1号である。

Willem L. Vos ら (Carnegie Institution of Washington) が Nature[**358**, 46(1992)] にその詳細を発表した。彼らは diamond anvil cell を用いて、He と N₂ の混合物を室温で 7.7 GPa に加圧して、単結晶の成長を撮影し、X 線回折を行った。純粋な He や N₂ の高压相と異なることが判明している。

この化合物の安定領域はまだ決められていないが、低温ではもっと低い圧力で安定に存在するものと考えられている。

共有結合をもたない物質は、古典論的には化合

物でないという意見もある。大きさの異なる小球の蜜に詰まった集合体と言うべきかもしれない。He と N₂ の小球が 1:11 の割合でエネルギーが極小になるように配列しているものと考えられる。

Vos らは、He-Ar, He-Xe, H₂-Xe の系についても、同じような van der Waals 化合物の生成を検討している。また、フランスでは NeHe₂ なる高压化合物を発見しているようであるが未発表である。

これらの単純な van der Waals 化合物は外惑星とそれらの衛星の内部に豊富に存在すると言われ、その構造と性質は重要である。

[文献] R. Dagani: Chem. & Eng. News, July 6, 1992, “First Solid Helium Compound found.”

[TM]