固相を含む系の相平衡計算とナフタレン- 超臨界流体 2 成分系の 3 次元相図†

新田友茂・池田一史*・片山 俊

大阪大学基礎工学部 化学工学科††

コンピュータグラフィックスによる相図の 3 次元表現は高压流体の相挙動を理解するのに優れた方法である。本研究では、固相を含む系の相平衡計算アルゴリズムを提案し、それを用いて計算したナフタレンと超臨界流体（エチレン、二酸化炭素、フッ化フルオロメタン、クロロトリフルオロメタン）の 2 成分系相図の特徴を報告する。計算には SRK 状態式を用い、ナフタレンの昇華圧、融解曲線を表わすために、昇華エンタルピー、気体と固体のモル熱容量差および固体モル体積を最小 2 乗法で決定した。また固体ナフタレンの溶解度を相関するために、SRK 式の定数 a , b に対して 2 成分定数 k_{ij} , c_{ij} を用いた。状態方程式と固体のフガシティー計算に必要なパラメータが与えられたとき、正しい相図を描くには、気相、液相、固相の組合せの中から熱力学的に最も安定な解を得るような計算手順が必要である。このために 2 分法の原理に基づく区間縮小と相の安定性解析を用いた相平衡計算アルゴリズムを開発した。

緒 言

高压における 2 成分系の相挙動は気液、液液の臨界軌跡と気液液の 3 相共存線の相対的關係によって 6 つのタイプに分けられている (Rowlinson と Swinton²⁰)。固体を含む系の相挙動はさらに複雑であり、臨界軌跡と気液固 3 相共存線の位置関係によって上の 6 つのタイプがさらに枝分かれするものと思われる (Schneider²², McHugh と Krukons¹², Luks¹⁰)。2 成分系の相平衡関係を表すのに等温線、等圧線、等組成線などのグラフが用いられているが、圧力、温度、組成を軸とする 3 次元グラフ表現は全体像を把握するのに適している。相図を実験データに基づいて表すのは一番信頼できる方法であるが、全体像を描くだけの実測値を集めることは一般に困難であり、特徴的な領域のデータをもとに内挿・外挿によって相図に必要な点を増やしてゆく方法が必要となる。

Charos¹¹ は状態方程式に SRK 式を用いて気液・液液を含む 2 成分系の相平衡関係を計算し、大型コンピュータのグラフィックス機能を利用して 5 つのタイプの混合物の 3 次元相図を報告した。著者らはコンピュータ・グラフィックスによる相図の 3 次元表現が持つ分かりやすさと教育的効果に着目し、相図を正しく描くための相平衡計算アルゴリズムの検討とパーソナル・コンピュータ

のグラフィックス機能を用いたプログラムの開発を行い、その結果の一部を報告した¹⁸。本稿では、固体を含む系の相図を計算するためのアルゴリズムを説明し、ナフタレンと超臨界流体 2 成分系に対する SRK 式および固体ナフタレンのパラメータの決定法とそれにより計算された相図の特徴を報告する。

1. 状態方程式と固体のフガシティー

相平衡の必要条件は各相におけるフガシティーが等しいことである。気体、液体、超臨界流体を含む流体相のフガシティーの計算には Soave による修正 Redlich-Kwong 状態方程式 (SRK 式)²³ を用いた。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} a &= \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \\ b &= \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \end{aligned} \quad (2)$$

Eq.(2) 中の a_{ij} , b_{ij} は 2 成分定数 k_{ij} , c_{ij} を用いて次のように表される。

$$\begin{aligned} a_{ij} &= (1 - k_{ij})(a_{ii} \cdot a_{jj})^{1/2} \\ b_{ij} &= (1 - c_{ij})(b_{ii} + b_{jj})/2 \end{aligned} \quad (3)$$

気相および液相のフガシティー係数 ϕ_i^g , ϕ_i^l は Eq.(1) を解いて得られる気相および液相のモル体積 V_m^g , V_m^l を代入して計算する。なお、Eqs.(1),(2) に基づくフガシティー係数式はすでに報告されており (たとえば文献⁷)、ここでは省略する。

温度 T 、圧力 p における純粋固体のフガシティー係数

† 1989 年 6 月 22 日受理

†† 〒560 豊中市待兼山町 1-1

* 現在、田辺製薬 (株)

ϕ_i^{os} は、固体および理想気体の化学ポテンシャル μ_i^s , μ_i^{id} を用いて次のように表される。

$$\ln \phi_i^{os}(T, p) = \frac{\mu_i^s(T, p_0) - \mu_i^{id}(T, p_0)}{RT} + \frac{V_i^s(p - p_0)}{RT} - \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (4)$$

ここに p_0 は基準圧力 (1 気圧) であり、固体は非圧縮性と仮定した。

温度 T における理想気体と固体とのエンタルピー差を表すのに融点における昇華エンタルピー $\Delta H_{i,sub}$ および気体と固体のモル熱容量差 $\Delta C_{p,sub}$ を使い、さらに融点 T_m 、圧力 p_0 において固体と液体のフガシティーが等しいという条件を用いれば、 ϕ_i^{os} に対する計算式として次式を得る。

$$\begin{aligned} \ln \phi_i^{os} = & \frac{\Delta H_{i,sub}}{RT_m} \left(1 - \frac{T_m}{T}\right) - \frac{\Delta C_{p,sub}}{R} \\ & \times \left[1 - \frac{T_m}{T} + \ln\left(\frac{T_m}{T}\right)\right] + \ln \phi_i^{ol}(T_m, p_0) \\ & + \frac{V_i^s(p - p_0)}{RT} - \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \end{aligned} \quad (5)$$

温度 T における純粋固体の昇華圧 $p_{i,sub}$ は $\phi_i^{os}(T, p) = \phi_i^{ol}(T, p)$ を解くことにより、また、圧力 p における融解温度 T は $\phi_i^{os}(T, p) = \phi_i^{ol}(T, p)$ を解くことにより、いずれも SRK 式と Eq.(5) から計算できる。

以下の相平衡計算では、固相を純粋固体、流体相を混合物として扱い、前者のフガシティーは Eq.(5) から、後者は Eq.(1) の SRK 式から計算する。

2. 相の安定性解析と相平衡計算

状態方程式を用いた相平衡計算において、フガシティーが等しいという条件式を満たす解のうち、熱力学的に最も安定な (正しい) 解を得ることが重要である。とくに相図のグラフ表現では不安定解の存在が容易に検出されるので、相平衡計算アルゴリズムの検討ができる。

2.1 相の安定性解析

温度 T 、圧力 p 、組成 z の相 (以後点 z と略記する) が与えられたとき、その相の熱力学的安定性を判定することを相の安定性解析と呼ぶ。いま T, p 一定のもとで組成軸に対する Gibbs エネルギー面を考え、点 z における接平面をひく。任意の試行点 y における Gibbs エネルギー面上の点と点 z の接平面との距離を $D(y)$ とすれば、フガシティー係数 $\phi_i(z)$, $\phi_i(y)$ を用いて $D(y)$ が次式で表される。

$$D(y) = RT \sum_i y_i \left\{ \ln\left(\frac{y_i}{z_i}\right) + \ln\left[\frac{\phi_i(y)}{\phi_i(z)}\right] \right\} \quad (7)$$

Gibbs エネルギー面の接平面判定法 (Michelsen¹⁴⁾) によると、系があらゆる試行点 y に対し $D(y) \geq 0$ である場合

に限り点 z は安定である。 $D(y) = 0$ のとき点 z と点 y は相平衡関係にあるが、もし $D(y) < 0$ となる点 y があれば点 z は不安定で相分離がおこる。さらに拡張すると、相平衡条件をみたとす 2 相 ($\bar{x}, \bar{y}$) が熱力学的に安定であるのは、2 点 $\bar{x}, \bar{y}$ の共通接平面との距離があらゆる試行点 y に対し $D(y) \geq 0$ である場合に限る。数値計算の手順としては、あらゆる試行点を調べる代わりに $D(y)$ の勾配が零になる点 (停留点) y^* をすべて見つければよく、探索した $D(y^*)$ のすべてが正または零ならば系は安定である (Michelsen¹⁴⁾)。

成分 i の固相を含む場合に拡張すると、流体組成 y の点が純粋固体 i に対して安定である必要条件是点 y における接平面から固体への距離 $D(s)$ が正となることである。

$$D(s) = RT[-\ln y_i + \ln \phi_i^{os} - \ln \phi_i(y)] \quad (10)$$

前に述べた安定性解析によると、フィード点 z において $D(s) > 0$ であっても、固体 i が析出しないという保証はない。たとえば Fig. 1 の点 z は $D(s) > 0$ であるが、気液間の相分離の結果得られた 2 点 (x, y) の共通接平面からの距離 $D(s)$ は負になっている。したがって最終的には固気平衡 $S-y_1$ を計算するようなアルゴリズムが必要である。

2.2 フラッシュ計算

Michelsen¹⁵⁾ および Nghiem と Li¹⁶⁾ は、気液フラッシュ計算に対して前項で述べた安定性解析に基づくアルゴリズムを提案した。その概要は、(1) フィード点 z の安定性解析を行い、不安定点であれば 2 相フラッシュ計算を行う。(2) 計算された 2 相の共通接平面に対して安定性解析を行い、2 相が不安定であれば新しい相を含む多相フラッシュ計算を再開するというものである。しかしながら、停留点 y^* をすべて求めることができるのか、熱力学的に一番安定な解が他に存在しないような保証を得るにはどうすれば良いのかという点については充分解明されていない。我々はこの問題に対して、Gibbs エネルギー面を各成分の組成座標の上に考え、エネルギー面の外側にある解をまず求め、次に内側にある停留点の探索範囲を 2 分法の原理に基づいて縮小するという手順を考えた¹⁸⁾。2 成分系に対しては外側にできる共存相が 2 相に限られ、かつ内側に停留点を見つけた場合の処理方法が相律から自動的に決定される。

本研究で開発した 2 成分系フラッシュ計算アルゴリズムの概要を以下にまとめる。

(1) 固相がフィード点 z より不安定であれば固-流体 (SF) フラッシュ計算、安定であれば流体-流体 (FF) フラッシュ計算を行う。ただし、FF フラッシュ計算のあとで平衡組成 x, y の共通接平面と固相との安定性解析を行い、

Fig. 1 An illustrative diagram on Gibbs energy surface. The point S (solid) is above the point a on the tangent plane of a feed point z; however, it is below the point b on the co-plane of liquid(x) and gas(y) phases. The true solution for z is the solid(S)-gas(y_1) phase equilibrium.

固相が不安定であればSF計算に移る。

(2) FFフラッシュ計算における停留点の探索は各成分の純粋状態から出発する。自明でない停留点 $y^*(\neq z)$ が存在するとき、 $D(y^*) < 0$ となればフラッシュ計算を行って平衡組成 x, y を得る。次に区間 x, y の中で新しい停留点を探す。 $D(y^*) > 0$ の場合は z と y^* の区間で新しい停留点を探す。自明な停留点しか得られないとき z は安定である。

(3) 区間 x, y の中の停留点 y^* の探索は中点 $(x+y)/2$ から出発し、 y^* が自明な解 x に収束すれば探索区間を中点と y の間に縮小する。 $D(y^*) > 0$ となれば探索区間を2つに分割して探索を続ける。 $D(y^*) < 0$ となれば、内積 $(y-z) \cdot (y^*-z)$ を計算し、正ならば2点 x と y^* (負ならば y と y^*)を初期値とするフラッシュ計算を行う。

(4) SFフラッシュ計算においては、液体成分の純粋状態を初期値として溶解度 y を求め、点 y に対する安定性解析を行う。 $D(y^*) < 0$ となる停留点があれば、 $(y-z) \cdot (y^*-z)$ の正、負によりSF計算、FF計算の選択を行う。

(5) 気液あるいは液液平衡の臨界軌跡はHeidemannとKhalilの方法⁷⁾から計算する。この解 y_c は局所的臨界条件¹⁸⁾なので、点 y_c に対する安定性解析を行う。

3. パラメータの決定と実測値の相関結果

SRK式から流体のフガシティー係数を計算するには、純成分の臨界定数 T_c, p_c と偏心因子 ω および2成分定数 k_{12}, c_{12} が必要である。いっぽう固体のフガシティー係数の計算にはモル昇華エンタルピー ΔH_{sub} 、気体と固体のモル熱容量差 $\Delta C_{p,sub}$ および固体のモル体積 V_m^s が必要である。

3.1 固体ナフタレンの物性値と融解曲線

本研究では固体ナフタレンに対する3つの物性値をパラメータとして扱い、昇華圧データ(Fowlerら⁵⁾, Macknickら¹¹⁾)と高圧融解温度データ(Deffetら³⁾)に合わせるよう

Fig. 2 Melting curve for naphthalene; ○: Deffet and Vlerick (1942)³⁾; —: calculated from fitting V_m^s to the experimental melting pressure; ---: calculated by use of the experimental value for V_m^s

Table 1 Physical constants of pure components used in the calculation

Component	T_c [K]	p_c [MPa]	ω [-]
Carbon dioxide	304.2	7.38	0.225
Chlorotrifluoromethane	302.0	3.87	0.198
Fluoroform	299.3	4.86	0.260
Ethylene	282.4	5.04	0.085
Naphthalene	748.4	4.05	0.302
Naphthalene $T_m = 353.4$ K, $\Delta H_{sub}/RT_m = 23.01$ $\Delta C_{p,sub}/R = -11.91$, $V_m^s/b = 1.015$			

The values for T_c, p_c , and ω are taken from Reid et al.¹⁹⁾ The melting point for naphthalene is from Kagaku benran¹⁷⁾. The values for ΔH_{sub} , $\Delta C_{p,sub}$ and V_m^s were determined from fitting to experimental data of the sublimation pressure^{5,11)} and the melting pressure³⁾

に最小2乗法で決定した。なお、 V_m^s の温度依存性は無視した。超臨界流体への固体の溶解度の相関では V_m^s に固体の密度の実測値から求めたモル体積がよく使われているが(Kurnikら⁹⁾, Haselowら⁶⁾)、本研究では V_m^s をSRK式に付随するパラメータとして扱う。この違いを説明するために、ナフタレンの融解曲線の実測値と2つの V_m^s の値にもとづく計算線との比較をFig. 2に示した。図中の点線は V_m^s に実測値($=125.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)を用いた場合であるが、融解曲線の実測値をうまく表すことができない。この理由は、融解曲線を決定する主な因子が液体と固体のモル体積の差($V_m^l - V_m^s$)であるのに対し、SRK式が液密度の実測値を正しく表せないことによる。なお昇華圧データの相関に関しては、 ΔH_{sub} および $\Delta C_{p,sub}$ の値が重要であり、昇華圧が低いため V_m^s の値にはほとんど依存しない。本研究で用いた純物質の物性値をTable 1に示す。

Table 2 Binary parameters determined from solubility of naphthalene (component 1) in supercritical fluids.

second component	k_{12}	c_{12}	No. of data pts., n	av.dev.* [%]	Data source
Carbon dioxide	0.061	-0.084	51	18.2	(13)
Chlorotrifluoromethane	0.020	-0.154	21	8.5	(21)
Fluoroform	0.016	-0.178	18	11.5	(21)
Ethylene	0.007	-0.034	54	32.2	(4)

* av.dev. = $[\sum (y_{cal} / y_{exp} - 1)^2 / n]^{1/2}$

3.2 2成分パラメータと溶解度の相関

超臨界流体への固体の溶解度を相関するために、1個の2成分定数 k_{ij} が用いられてきた (Kurnikら⁹⁾, Haselowら⁶⁾). しかしながら、 k_{ij} の他に2成分定数 c_{ij} を用いると広い圧力範囲の実測値を相関することができたので、本研究では溶解度の相対誤差が最小となるように k_{ij} と c_{ij} の2定数を決定した。最近岩井ら⁸⁾は、引力定数 a に対する2成分定数を2つ設定するよりは、 k_{ij} と c_{ij} のように a と b に対する2成分定数を適合パラメータとする方が超臨界流体への溶解度を相関するのに自由度が大きいと報告している。本研究での知見も同じ理由によるものと考えられる。ナフタレンを含む4つの系に対して決定した2成分定数の値と平均相対誤差および溶解度データの出典をTable 2に示した。

Figs. 3, 4はC₂H₄およびCO₂の超臨界流体領域における気液固3相共存曲線の実測値と計算値の p - T 投影図を示す。2成分定数 k_{ij} と c_{ij} の決定に3相共存曲線のデータは使われていないが、ナフタレンとC₂H₄系では3相共存線がうまく予測されている。いっぽう、ナフタレンとCO₂系の3相共存線の計算値は定性的に一致するという程度であるが、 p - T 投影図上で温度の極小値をもつというこの系の特徴は予測されている。

4. ナフタレンと超臨界流体2成分系の相関

前節で示したようにSRK式とTable 1, 2のパラメータを用いれば、ナフタレンの蒸気圧、融解曲線、昇華曲線および超臨界流体への溶解度がかなりよく相関できる。

そこで、それぞれの2成分系について250Kからナフタレンの臨界温度(748.4K)までの相平衡関係を計算して相図のデータファイルを作り、パーソナル・コンピュータを用いた3次元グラフィックスで表現した。本研究で計算した2成分系の相図は超臨界流体への固体の溶解平衡を表す典型的な3つの型を示していると考えられるので、それぞれの3次元図、 p - T 投影図、および断面図を説明する。

Fig. 3 Comparison of the gas-liquid-solid coexisting curve for naphthalene and ethylene mixtures; ○: van Gunst et al. (1953)²⁴⁾; —: calculated.

Fig. 4 Comparison of the gas-liquid-solid coexisting curve for naphthalene and carbon dioxide mixtures; ○: Cheong et al. (1986)²⁾; — and ---: calculated

Fig. 5 Phase diagram calculated for naphthalene(1) + ethylene(2) system ($T=250\sim 750$ K, $p=0\sim 40$ MPa); (a) p - T - x,y phase diagram; (b) p - T projection; (c) p - x,y cut, (c-1) $T_1=275$ K ($T_1 < T_{c2}$), (c-2) $T_2=325.634$ K ($T_2=T_{UCEP}$), (c-3) $T_3=345$ K ($T_{UCEP} < T_3 < T_{m1}$), (c-4) $T_4=360$ K ($T_{m1} < T_4 < T_{c1}$), (c-5) $T_5=600$ K ($T_4 < T_5 < T_{c1}$)

4.1 ナフタレン+エチレン系

Fig. 5 にナフタレンと C_2H_4 の 2 成分系相図を示す。この系の特徴は、 p - T 投影図においてナフタレンの三重点から出発した気液固 3 相共存線が負の勾配を持ち、気液臨界軌跡との交点（上部臨界共溶点、UCEP）で消失するところにある。この系は溶質（ナフタレン）と溶媒（エチレン）が類似しており、いわゆる良溶媒の系の特徴を示しているといえよう。計算された UCEP は $T_{UCEP}=325.634$ K, $p_{UCEP}=19.83$ MPa, $x_{1,UCEP}=0.144$ である。また C_2H_4 の臨界点 ($T_c=282.4$ K, $p_c=5.04$ MPa) より少し上に気液臨界軌跡と低温側の気液固 3 相共存線がぶつかる下部臨界共溶点 (LCEP) がある。計算された LCEP は、 $T_{LCEP}=283.07$ K, $p_{LCEP}=5.09$ MPa, $x_{1,LCEP}=2.78 \times 10^{-4}$ であった。相平衡の等温線は、温度 T が特性温度 (T_{c2} , T_{UCEP} , T_{m1} , T_{c1}) で区切られる区間内のどこに入るかに応じてその形が変化する。それぞれの特徴を 5 つの断面図に示した。

4.2 ナフタレン+二酸化炭素系

ナフタレンと CO_2 の 2 成分系相図を Fig. 6 に示す。この系は、 p - T 投影図上でナフタレンの三重点から出た気液固 3 相共存線が負の勾配から正の勾配に変わり、下部臨界共溶点で消失するところに特徴がある。第 3 節で示したように、この系の T_{UCEP} , p_{UCEP} の計算値と実測値の一致はあまり良くないが、3 相共存線の極小温度と T_{UCEP} との間の温度で液窓と呼ばれる均一液相領域が存在している (Fig. 6c-2)。なお、融点より高い温度領域にお

Fig. 6 Phase diagram calculated for naphthalene(1) + carbon dioxide(2) system ($T=250\sim 750$ K, $p=0\sim 40$ MPa); (a) p - T - x,y phase diagram; (b) p - T projection; (c) p - x,y cut, (c-1) $T_1=300$ K ($T_1 < T_{c2}$), (c-2) $T_2=341.2$ K ($T_{min} < T_2 < T_{UCEP}$), (c-3) $T_3=341.323$ K ($T_3=T_{UCEP}$), (c-4) $T_4=344$ K ($T_{UCEP} < T_4 < T_{m1}$), (c-5) $T_5=600$ K ($T_{m1} < T_5 < T_{c1}$)

る相図の特徴はナフタレン+エチレン系とほとんど変わらない。

4.3 ナフタレン+フロロホルム系およびナフタレン+クロロトリフルオロメタン系

ナフタレンと CHF_3 系の相図を Fig. 7 に示した。この系は溶質と溶媒の類似性が少ない系、いわゆる貧溶媒の系の特徴を示している。すなわち、ナフタレンの気液臨界点から出発した気液臨界軌跡は、液液臨界軌跡に連続的に移行して高压領域へ伸びてゆく。液体ナフタレンと液体 CHF_3 は相互不溶解である。またナフタレンの三重点から出た気液固 3 相共存線は p - T 投影図上で正の勾配を持ち、純ナフタレンの融解曲線のすぐ左側を通る。また、 CHF_3 の臨界点 ($T_c=299.3$ K, $p_c=4.86$ MPa) から出た気液臨界軌跡は低温側の気液固 3 相共存線とぶつかる臨界共溶点 (CEP) で消失する。計算された CEP は $T_{CEP}=302.19$ K, $p_{CEP}=5.09$ MPa, $x_{1,CEP}=2.18 \times 10^{-3}$ であった。これらの特徴はナフタレンと CCl_4 系についてほとんど同様で、3 次元の相図では、 CHF_3 系と殆ど区別がつかないほどよく似ているため相図としては示さなかった。

結 言

固体および超臨界流体を含む系の相平衡計算法について検討し、相の安定性解析を用いて熱力学的に最も安定な解が得られるアルゴリズムを 2 成分系フラッシュ計算について提案した。また、SRK 式を用いて超臨界流体へのナフタレンの溶解度を相関し、得られたパラメータを

Fig. 7 Phase diagram calculated for naphthalene(1) + fluoroform(2) system ($T=250\sim 750$ K, $p=0\sim 40$ MPa); (a) p - T - x,y phase diagram; (b) p - T projection; (c) p - x,y cut, (c-1) $T_1=300$ K ($T_{c2} < T_1 < T_{CEP}$), (c-2) $T_2=350$ K ($T_{CEP} < T_2 < T_{m1}$), (c-3) $T_3=359$ K ($T_{m1} < T_3 < T_{c1}$), (c-4) $T_4=475$ K ($T_3 < T_4 < T_{c1}$), (c-5) $T_5=600$ K ($T_4 < T_5 < T_{c1}$)

用いて計算した 2 成分系の相図をパーソナルコンピュータによる 3 次元グラフィックスで表した。

状態方程式の応用とナフタレン-超臨界流体の 2 成分系相図に関する知見を以下にまとめる。

(1) ナフタレンの昇華圧および融解曲線の実測値を SRK 式で相関するために、 ΔH_{sub} 、 $\Delta C_{p,sub}$ および V_m^s を用いて固体のフガシティーを計算した。流体のフガシティー計算に SRK 式を用いる場合、 V_m^s をパラメータとして扱わなければ融解曲線をうまく相関できない。

(2) SRK 式を用いて、固体ナフタレンの溶解度を広い圧力範囲で相関するためには、 a と b に対する 2 成分パラメータ k_{ij} 、 c_{ij} を用いる必要がある。

(3) ナフタレンとその良溶媒であるエチレンあるいは二酸化炭素 2 成分系では、気液臨界軌跡が気液固 3 相共存曲線との交点で臨界終点となる。また、二酸化炭素の系では液窓の存在する様子が計算で示された。いっぽう貧溶媒であるフロン化合物では、気液臨界軌跡が気液固 3 相共存曲線と容易には交差せず、高压領域で相互不溶解の範囲が拡大する様子が示された。

〔謝 辞〕 本研究の溶解度の相関について佐野剛志氏(現ヤマハ株式会社)の協力を得た。ここに記して謝意を表します。

Nomenclature

a = energy constant in the SRK eq. [$J \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$]
 b = size constant in the SRK eq. [$m^3 \cdot mol^{-1}$]

$\Delta C_{p,sub}$ = molar heat capacity difference for sublimation [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]

c_{ij} = binary parameter for b_{ij} [-]

$D(y)$ = distance from the tangent plane at x (or z) to the Gibbs energy at y [$J \cdot mol^{-1}$]

ΔG_{mix} = molar Gibbs energy of mixing [$J \cdot mol^{-1}$]

ΔH_{sub} = enthalpy of sublimation [$J \cdot mol^{-1}$]

k_{ij} = binary parameter for a_{ij} [-]

p = pressure [Pa]

p_0 = reference pressure [=101325 Pa] [Pa]

R = gas constant [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]

T = temperature [K]

T_m = melting temperature [K]

V_m = molar volume [$m^3 \cdot mol^{-1}$]

x,y = mole fractions [-]

y^* = stationary point [-]

z = feed mole fraction [-]

μ = chemical potential [$J \cdot mol^{-1}$]

ϕ = fugacity coefficient [-]

<Subscripts>

c = critical

i = component i

ij = pair of components i and j

CEP = critical end point

LCEP = lower critical end point

UCEP = upper critical end point

<Superscripts>

g = gas phase

l = liquid phase

s = solid phase

id = ideal gas

o = pure state

Literature cited

- Charos, G.N., P. Clancy, K.E. Gubbins and C.D. Naik: *Fluid Phase Equilibria*, **23**, 59 (1985)
- Cheong, P.L., D.Zhang, K.Ohgaki and B.C.-Y.Lu: *ibid.*, **29**, 555 (1986)
- Deffet, L. and G. Vlerick: *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **51**, 237 (1942)
- Diepen, G.A.M. and F.E.C.Scheffer: *J. Phys. Chem.*, **57**, 575 (1953)
- Fowler, L., W.N.Trump and C.E.Vopler: *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 209 (1968)
- Haselow, J.S., S.J.Han, R.A.Greenkorn, and K.C. Chao: *ACS Symp. Ser.*, No. 300, p.156 (1986)
- Heidemann, R.A. and A.M.Khalil: *AIChE J.*, **26**, 769 (1980)

- 8) Iwai, Y., B.C.-Y. Lu, H. Yamamoto and Y. Arai: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 676 (1989)
- 9) Kurnik, R.T., S.J. Holla and R.C. Reid: *J. Chem. Eng. Data*, **26**, 47 (1981)
- 10) Luks, K.D.: *Fluid Phase Equilibria*, **29**, 209 (1986)
- 11) Macnick, A.B. and J.M. Prausnitz: *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 175 (1979)
- 12) McHugh, M.A. and V.J. Krukons: "Supercritical Fluid Extraction, Principles and Practice", Butterworths (1986)
- 13) McHugh, M. and M.E. Paulaitis: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 327 (1980)
- 14) Michelsen, M.L.: *Fluid Phase Equilibria*, **9**, 1 (1982)
- 15) idem: *ibid.*, **9**, 21 (1982)
- 16) Nghiem, L.X. and Y.K. Li: *ibid.*, **17**, 77 (1984)
- 17) Nippon Kagaku Kai(ed.): "Kagaku Benran Kiso-hen", 3rd. ed., p. II - 273, Maruzen, Tokyo (1984)
- 18) Nitta, T., K. Ikeda and T. Katayama: *Fluid Phase Equilibria*, **53**, 105 (1989)
- 19) Reid, R.C., J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood: "The Properties of Gases and Liquids", 3rd. ed., McGraw-Hill, U.S.A. (1977)
- 20) Rowlinson, J.S. and F.L. Swinton: "Liquids and Liquid Mixtures", 3rd. ed., Butterworths, London (1982)
- 21) Schmitt, W.J. and R.C. Reid: *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 204 (1986)
- 22) Schneider, G.M.: "Extraction with Supercritical Gases", (ed. by Schneider, G.M., E. Stahl and G. Wilke), p.45, Verlag Chemie (1980)
- 23) Soave, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197 (1972)
- 24) van Gunst, C.A., F.E.C. Scheffer and G.A.M. Diepen, *J. Phys. Chem.*, **57**, 578 (1953)

Calculation of Equilibria between Solid and Fluid Phases and Three-Dimensional Phase Diagrams for Binary Systems of Naphthalene and Supercritical Fluids

Tomoshige Nitta, Kazufumi Ikeda* and Takashi Katayama

Dept. of Chem. Eng., Osaka Univ., Toyonaka 560

Key Words : Naphthalene, Supercritical Fluid, Carbon Dioxide, Ethylene, Fluoroform, Chlorotrifluoromethane, Solid-Fluid Equilibrium, Three-Dimensional Diagram, Phase Diagram

A three-dimensional phase diagram displayed by means of computer graphics techniques is a superior tool for understanding the phase behavior of fluids at high pressure. This paper describes methods of computing solid-fluid and fluid-fluid phase equilibria and characteristics of phase diagrams for binary mixtures of naphthalene and supercritical fluids (ethylene, carbon dioxide, fluoroform and chlorotrifluoromethane). The equilibrium points of the phase diagrams were calculated from the SRK equation of state. The sublimation enthalpy, the molar heat capacity difference for sublimation and the solid molar volume for naphthalene were determined from a fit to experimental data of the sublimation pressure and the melting curve. The binary parameters k_{ij} and c_{ij} for the SRK constants a and b respectively were determined from the solubilities of naphthalene in supercritical fluids. An algorithm for calculating phase equilibrium, based on the stability analysis and the contradiction of search-region by the bisection principle, is developed. It can be used to determine the true solution, which is the thermodynamically most stable among many combinations of phases including gas, liquid and solid.

* Present address : Tanabe Seiyaku Co., Ltd.