— 一 般 論 文 —

高 圧 下 に お け る メ タ ノ ール へ の ガ ス 溶 解 度

(昭 和 44 年 4 月 30 日 受 理)

頼 実 正 弘・定 本 省 三・舛 岡 弘 勝・江 藤 祐 一^{*1}

メタノールに対する炭酸ガス、硫化水素、水素および硫化水素と水素の混合物の溶解度を温度 0, -15, -25, -30°C, 圧力 50 atm 以下で測定し、熱力学的解析によって次の結果をえた。(1) 炭酸ガス, 硫化水素, 水素がメタノールに溶解する場合および水素が硫化水素に溶解する場合のヘンリー定数の値を各温度について求めた。(2) メタノールに対する炭酸ガスの無限希釈における溶解熱は 4.1 kcal/g-mol, 硫化水素のそれは 4.6 kcal/g-mol であった。(3) メタノールに対する炭酸ガス, 硫化水素の溶解度は本実験の範囲では van Laar の 2 定数の式で工業的に満足すべき精度で表現できる。

1 緒 言

合成ガスに含まれている炭酸ガス, 硫化水素, 有機イオウなどを除去する方法の一つとして, ドイツの Lurgi 社で開発された Rectisol Process がある。このプロセスは低温でメタノールへの炭酸ガスおよび硫化水素の溶解度が圧力により大きく変化することを利用している。メタノールへの炭酸ガスの溶解度については測定値¹⁾が発表されているが, 硫化水素の溶解度については文献がみあたらない。そこで, 著者らは高圧低温下におけるガス溶解度測定装置(気相循環型)を製作して, メタノールへの炭酸ガス, 硫化水素, 水素の溶解度を測定し実験データの解析を行なった。また, メタノールへの硫化水素と水素の混合ガス溶解度も測定した。なお, 測定した温度, 圧力範囲は -30~0°C, 50 atm 以下である。

2 実 験

2.1 実験装置および方法

実験装置の概略を図1に示す。装置全体をあらかじめ真空にしておき, 低温溶液③に沈漬した平衡セル①に脱気したメタノールを漏斗⑨より導入し, 真空ポンプでさらに脱気する。次に, ガスは高圧ポンプ⑤からシリカゲルを充填した乾燥管⑥を通して, 内容積約 150 ml のストレージタンク⑦を経て平衡セルに送入する。平衡セルは内容積 95 ml, 耐圧 100 kg/cm² で, セルシリンダー④に圧縮空気を送ってマグネチックポンプ②を作動させ, 気相の一部を液相中に循環させて平衡の到達を早めた。約 2~3 時間経過して, 温度, 圧力が一定となり平衡に到達したことを確認した後, さらに1時間運転する。試料採取後約 30 分前に, 試料採取回路とサンプルびん⑩, ⑪は試料を数回パージさせて洗浄し, 試料採取の直前まで真空に引き続ける。試料採取の際, 平衡状態がくずれないように, また系の圧力降下のため液相がフラッシュしないように注意しなければならない。この点は検証実験により保証されている²⁾。試料採取管は dead space をできるだけ

図 1 実験装置の概略

①: 平衡セル, ②: マグネチックポンプ, ③: 低温溶液, ④: セルシリンダー, ⑤: 高圧ポンプ, ⑥: 乾燥管, ⑦: ストレージタンク, ⑧: かきまぜ機, ⑨: 漏斗, ⑩: 気相サンプルびん, ⑪: 液相サンプルびん, ⑫: 冷却用蛇管, ⑬: ヒーター, ⑭: 電子管式温度調節器, ⑮, ⑯: 温度計, ⑰: 精密圧力計, ⑱, ⑲: 連成計, ⑳: ヒーター

小さくするように気・液相とも外径 1.5 mmφ, 内径 0.8 mmφ のステンレス製のマイクロチューブを使用した。液相サンプルびん⑪はびんの中で試料を完全に気化させておくために空気恒温槽内に格納し, 槽内の温度は 100~130°C とした。サンプルびんの圧力計⑯が槽内温度における飽和蒸気圧よりも大きい値を示せば試料は完全に気化していることが確かめられる。低温用恒温槽は内容積約 60 l のデュワーびんで, 低温溶液はメタノールまたは氷水 (0°C の実験の場合) である。温度制御は冷凍機から冷媒のメタノールを蛇管⑫に流す流量と電子管式温度調節器⑭によりヒーター⑬を on-off させて, ±0.2°C に制御した。温度の測定は標準温度計で検定したメタノール温度計⑮を用いた。圧力の測定は荷重圧力計で検定したブルドン管式精密圧力計⑰を用いて行ない, 圧力範囲によって最大目盛 20 kg/cm² (直径 300 mmφ, 最小目盛 0.1 kg/cm²) と最大目盛 75 kg/cm² (直径 300 mmφ, 最小目盛 0.25 kg/cm²) の圧力計を使用した。

2.2 分 析

平衡組成の分析にはガスクロマトグラフを用いた。キャリアーガスはメタノール-炭酸ガス系, メタノール-硫化水素系では水素を用い, 水素を含む系には窒素を用いた。水素を含む系ではキャリアーガスとしては一般にヘリウム, 窒素, ネオン, アルゴン等が考えられる。しかし, Messner ら³⁾によれば水素-ヘリウム系

^{*1} Masahiro YORIZANE, Shozo SADAMOTO, Hirokatsu MASUOKA, Yuichi ETO 広島大学工学部化学工学科: 広島市千田町。

1) I. R. Krichevsky, E. S. Leveva, Zh. Fiz. Khim., 21, 715 (1947).

2) 頼実正弘, 定本省三, 吉村尚真, 舛岡弘勝, 志岐紀明, 木村隆志, 外山 昭, 化学工学, 32, 257 (1968).

では水素濃度約 8 mol% で熱伝導度が極小値を持ち、約 12 mol% で応答が 0 となる。したがって、試料との熱伝導度差を考えると、ネオンが最適で次が窒素であるが、価格などを考慮して窒素をキャリアガスとして選んだ。なお、窒素-メタノール系は熱伝導度が極大値を持つ

と言われているが、検量線はわずかにカーブする程度で十分使用できるものであった。カラム充填剤はメタノール-炭酸ガス系では TCP (トリクレジルホスフェート) を用い、他の系では DOP (ジオクチルフタレート) と TCP の両者を用いたが、この両者の間には有意差はなく良好な一致がみられた。

検量法は絶対検量法によった。これは常温で気体 (炭酸ガス、硫化水素、水素) と液体 (メタノール) の混合物について組成既知の試料を作ることは困難なので、内部標準法等が用いられないからである。

2.3 試料

メタノールは市販の特級試薬を脱気して用いた。また、ガスは炭酸ガス 99.5% 以上、硫化水素 99.0%, 水素 99.9% 以上の純度のガスをシリカゲル乾燥管を通して使用した。

3 実験結果および考察

実験結果を表 1~5 に示す。表 1~3 では、気相中のメタノール濃度は極めて小さく測定できないので液相濃度のみに示した。また、表 3, 4 より明らかのように、メタノールや硫化水素に対す

表 1 メタノールに対する炭酸ガスの溶解度

$\% \text{CO}_2$: 液相における炭酸ガスのモル分率

温度 [°C]	圧力 [atm]	$\% \text{CO}_2$	温度 [°C]	圧力 [atm]	$\% \text{CO}_2$	温度 [°C]	圧力 [atm]	$\% \text{CO}_2$
0	5.0	0.059	-15	4.0	0.072	-30	2.0	0.048
	10.0	0.114		8.0	0.145		2.5	0.290
	15.0	0.174		12.0	0.219		3.0	0.327
	20.0	0.249		16.0	0.333		3.4	0.465
	25.0	0.320		20.0	0.471		4.0	0.582
	30.0	0.462					4.3	0.733
	31.8	0.563					4.5	1.000
	32.9	0.748						

表 2 メタノールに対する硫化水素の溶解度

$\% \text{H}_2\text{S}$: 液相における硫化水素のモル分率

温度 [°C]	圧力 [atm]	$\% \text{H}_2\text{S}$	温度 [°C]	圧力 [atm]	$\% \text{H}_2\text{S}$	温度 [°C]	圧力 [atm]	$\% \text{H}_2\text{S}$
0	2.0	0.092	-15	2.0	0.165	-25	2.0	0.203
	4.0	0.199		3.0	0.231		2.5	0.290
	6.0	0.329		3.4	0.298		3.0	0.327
	7.5	0.453		4.2	0.367		3.4	0.465
	8.0	0.484		4.4	0.403		4.0	0.582
	9.1	0.608		5.0	0.490		4.3	0.733
	9.8	0.743		5.4	0.585		4.5	1.000
	10.0	0.840		5.8	0.662			
	10.2	1.000		6.4	1.000			

表 3 メタノールに対する水素の溶解度

$\% \text{H}_2$: 液相における水素のモル分率

温度 [°C]	圧力 [atm]	$\% \text{H}_2$	温度 [°C]	圧力 [atm]	$\% \text{H}_2$	温度 [°C]	圧力 [atm]	$\% \text{H}_2$
0	11	0.005	-15	10	0.005	-30	10	0.003
	31	0.011		20	0.007		20	0.005
	51	0.015		30	0.009		30	0.006
				50	0.013		40	0.007
							50	0.008

表 4 硫化水素に対する水素の溶解度

$\% \text{H}_2, \% \text{H}_2\text{S}$: 液相、気相における水素のモル分率

温度 [°C]	圧力 [atm]	$\% \text{H}_2$	$\% \text{H}_2\text{S}$	温度 [°C]	圧力 [atm]	$\% \text{H}_2$	$\% \text{H}_2\text{S}$
0	30	0.012	0.588	-15	10	0.003	0.322
	50	0.020	0.741		20	0.006	0.628
					30	0.008	0.763
					50	0.016	0.855
				-30	10	0.002	0.647
					20	0.003	0.872
					30	0.005	0.865
					40	0.008	0.902
					50	0.010	0.990

表 5 メタノールに対する硫化水素・水素の溶解度

$\% \text{H}_2, \% \text{H}_2\text{S}$: 液相、気相における水素のモル分率

$\% \text{H}_2\text{S}, \% \text{H}_2$: " " 硫化水素 " "

温度 [°C]	圧力 [atm]	$\% \text{H}_2$	$\% \text{H}_2\text{S}$	$\% \text{H}_2$	$\% \text{H}_2\text{S}$
0	10	0.003	0.043	0.925	0.075
		0.006	0.107	0.813	0.187
		0.002	0.205	0.702	0.298
		0.003	0.379	0.400	0.600
		0.002	0.617	0.237	0.763
		0.002	0.688	0.163	0.837
		0.007	0.043	0.974	0.026
		0.007	0.161	0.928	0.072
	30	0.007	0.195	0.924	0.076
		0.009	0.197	0.904	0.096
		0.007	0.327	0.781	0.219
		0.009	0.409	0.760	0.240
		0.010	0.685	0.672	0.327
		0.012	0.050	0.988	0.012
		0.014	0.149	0.962	0.038
		0.014	0.194	0.945	0.055
-30	50	0.010	0.221	0.945	0.055
		0.013	0.353	0.868	0.132
		0.015	0.401	0.854	0.146
		0.018	0.675	0.796	0.204
	10	0.003	0.397	0.813	0.187
		0.010	0.668	0.692	0.308
		0.004	0.721	0.702	0.298
		0.006	0.776	0.655	0.345
	30	0.006	0.397	0.813	0.187
		0.005	0.652	0.896	0.104
		0.006	0.704	0.971	0.030
		0.010	0.333	0.977	0.023
	50	0.013	0.621	0.941	0.059
		0.012	0.813	0.929	0.071

図 2 P - x_2 線図 (メタノール-炭酸ガス系)

●印は 0°C における Krichevsky らのデータ

図3 $P-x_2$ 線図 (メタノール-硫酸水系)

る水素溶解度は温度が下がるにつれて減少するいわゆる逆溶解性を示している。溶解度と圧力との関係を表わす $P-x$ 線図をメタノール-炭酸ガス系, メタノール-硫化水素系について図 2, 3 に示す。図 2 には Krichevsky らりのデータも同時にプロットしてあるが, 著者らのそれとよく一致している。

3.1 溶解度の圧力による変化

Krichevsky ら⁴⁾によれば, 気相における溶媒濃度が無視できる場合には, 溶解度は次式で表わされる。

$$\ln \frac{f_2^{0V}}{x_2} = \ln K + \frac{v_2^L}{RT} (P - p_1^0) \quad (1)$$

ここで, 下添字 1 は溶媒, 2 は溶質ガスを表わす。

f_2^{0V} : 純粋ガスのフガシティー, R : ガス定数, x : 液相モル分率, T : 絶対温度, K : 圧力 p_1^0 におけるヘンリー定数, p_1^0 における液相フガシティーを f_2^L とすれば $K = \lim_{x_2 \rightarrow 0} f_2^L/x_2$ となる。 P : 圧力, v_2^L : 無限希釈における液相の偏分子容, p_1^0 : 溶媒の飽和蒸気圧

本実験では気相におけるメタノールの濃度は無視できる (メタノールの蒸気圧は 0°C で 27 mmHg, -30°C で 2 mmHg であるから, 例えば 0°C , 10 atm においても気相のモル分率は 0.0035 に過ぎない)。したがって, f_2^{0V}/x_2 対 $(P - p_1^0)$ を片対数方眼紙

図4 f_2^{0V}/x_2 対 $(P-p_1^0)$ 線図 (メタノール-炭酸ガス系)

4) I. R. Krichevsky, J. S. Kasarnovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2168 (1935).

図5 f_2^{0V}/x_2 対 $(P-p_1^0)$ 線図 (メタノール-硫化水素系)

にプロットすると図 4, 5 に示すように, 各温度において溶質濃度が比較的小さい範囲では直線関係が成立する。なお, f_2^{0V} の値は Lydersen ら⁵⁾の一般化表から求めた (メタノール-炭酸ガス系について, f_2^{0V} の値を Benedict-Webb-Rubin の状態式⁶⁾から求めてみたが, 一般化表から求めた値よりわずかに小さい値であった。しかし, その差は最大 3.5%, 平均 2% で両者はよく一致した)。

(1)式より明らかなように, 図 4, 5 の切片と勾配からヘンリー定数 K と偏分子容 v_2^L が求められる。この方法で求めたヘンリー定数を表 6 に示す。

表6 ヘンリー定数

系	温度 $[\text{C}]$	ヘンリー定数 [atm/mol fraction]
MeOH- CO_2	25	182
	0	92
	-15	59
	-30	38
MeOH- H_2S	0	25.2
	-15	15.4
	-25	10.9
	-30	3600
MeOH- H_2	0	2100
	-15	2400
	-30	3600
	-30	4200
$\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$	0	1260
	-15	1870
	-30	4200
	-30	4200

3.2 溶解度の温度による変化

溶質ガスの気液相のフガシティーを f_2^V , f_2^L とする。無限希釈における液相フガシティーを $f_2^{\infty L}$ とすれば, ヘンリーの法則の成立する範囲では

$$f_2^L = x_2 f_2^{\infty L} \quad (2)$$

平衡状態では,

$$f_2^V = f_2^L (= f_2 \text{ とおく}) \quad (3)$$

$$\therefore f_2/x_2 = f_2^{\infty L} \quad (4)$$

一方, ヘンリー定数 K は定義より

$$K = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_2}{x_2} \quad (5)$$

(4), (5) 式より

- 5) A. L. Lydersen, et al, "Generalized Thermodynamic Properties of Fluids", Univ. Wisconsin Eng. Exp. Sta. Rept., 4 (1955).
- 6) M. Benedict, G. Webb, L. C. Rubin, *Chem. Eng. Progr.*, 47, 419 (1951).

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P &= \frac{h_2^* - \bar{h}_2^{\infty L}}{RT^2} \\ \text{または} \quad R \left(\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right)_P &= -(h_2^* - \bar{h}_2^{\infty L}) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ここで、上添字*は理想気体状態、 ∞ は無限希釈状態を表わし、 $\bar{h}_2$ は溶質の偏分子エンタルピーである。

3.1 で求めたヘンリー定数を温度に対してプロットすると、図6に示すような直線を得る。したがって、この直線の勾配から無限希釈における溶解に伴うエンタルピー・偏倚 $h_2^* - \bar{h}_2^{\infty L}$ が得られる。この値は炭酸ガス-メタノール系では 4.1 kcal/g-mol、硫化水素-メタノール系では 4.6 kcal/g-mol であった。

図6 ヘンリー定数対温度

3.3 溶解度と活量係数との関係

溶媒成分の気相濃度が無視できる場合、溶質ガスの気相モル分率 y_2 はほぼ1であるから、純粋な溶質ガスのフガシティーを f_2^{0V} とすれば、

$$f_2^V = y_2 \cdot f_2^{0V} \approx f_2^{0V} \quad (7)$$

純粋な溶質成分の系の温度・圧力における仮想的な液状態におけるフガシティーを f_2^{0L} とすれば、活量係数 γ_2 は次式で示される。

$$\gamma_2 \equiv \frac{f_2^L}{x_2 f_2^{0L}} = \frac{f_2^{0V}}{x_2 f_2^{0L}} \quad (8)$$

ここで、

$$f_2^{0L} = f_2^{0L}(p_2^0) \exp [v_2^L(P - p_2^0)/RT] \quad (9)$$

$f_2^{0L}(p_2^0)$ は系の温度、その温度における飽和蒸気圧 p_2^0 でのフガシティーである。

溶解度の実測値を用いて(8)式より活量係数 γ_2 を計算して、 γ_2 対 x_2 の曲線を描くと、本実験の温度範囲では温度に無関係

表7 van Laar 式の定数

系	A	B
MeOH-CO ₂	1.242	0.580
MeOH-H ₂ S	1.046	0.389

に一本の曲線で近似的に表わすことができた。したがって、 $x_2 = 0$ と $x_2 = 0.5$ における γ_2 の値を用いて、van Laar 式(10)の定数 A, B の値を求め、その値を表7に示した。

$$\ln \gamma_2 = -\frac{B}{(1 + Bx_2^2/Ax_1)^2} \quad (10)$$

この定数を用いて(8)~(10)式により溶解度 x_2 を計算した結果を硫化水素-メタノール系について実測値(smoothed data)とともに図7に示した。相対誤差 $|x_{2cal} - x_{2smoothed}|/x_{2smoothed} \times 100(\%)$ は最大 6%, 平均 2.5% であった。また、炭酸ガス-メ

図7 溶解度の推算値と実測値の比較
(メタノール-硫化水素系)

—: 推算値, ○: 実測値 (smoothed data)

タノール系では最大 7%, 平均 3% であった。メタノールのような極性・会合性を有する液体に対するガス溶解度を溶質・溶媒の物性値だけから推算することは困難であるが、本実験の温度・圧力の範囲内では溶解度は van Laar 式で工業的に満足すべき精度で相関できることがわかった。

(1967 年 4 月, 化学工学協会第 32 年会; 同年 10 月, 化学工学協会第 1 回秋季大会で講演)

終りに本研究に協力された大学院学生光富博之君, 学部学生松浦明德, 山本俊彦, 菅田 孟, 谷上悦彦の諸君に感謝します。