

トレーサー応答法による超臨界二酸化炭素中におけるフェノールの 無限希釈相互拡散係数と分配係数の測定

Measurements of Infinite Dilution Binary Diffusion Coefficients and Partition Ratios for Phenol in Supercritical Carbon Dioxide by Tracer Response Technique

船造俊孝¹, 孔昌一², 影井清一郎²

Toshitaka FUNAZUKURI¹, Chang Yi KONG², and Seiichiro KAGEI²

Abstract

Binary diffusion coefficients, D_{12} , and partition ratios for polymer layer to supercritical fluid, k , for phenol in supercritical carbon dioxide were measured in the ranges of temperatures from 308.15 to 328.15 K and pressures from 8.7 to 30 MPa, by using a tracer response technique with a polyethylene-glycol coated capillary column. The values of two parameters, D_{12} and k , were determined by fitting in the time domain the calculated response curve with assumed values of the two parameters to that measured experimentally, instead of the moment method which has been used commonly. The D_{12} and k values at each temperature decreased simply with increasing pressure. The D_{12} values were well correlated with the Schmidt number correlation. The parameter sensitivities in the D_{12} and k values were also examined.

要旨

ポリエチレングリコール薄膜を内壁にコーティングしたキャピラリーカラムを用いたトレーサー応答法により、二酸化炭素中のフェノールの無限希釈相互拡散係数 D_{12} と分配係数 k を温度 308.15–328.15K、圧力 8.7–30MPa の範囲で測定した。2つのパラメータ値はこれまで多く用いられているモーメント法ではなく、カーブフィッティング法を用いて決定した。カーブフィッティング法とはパラメータの値を仮定して計算より得られる応答曲線と、実験から求めた応答曲線とを時間域でフィッティングさせ、その誤差を最小にするようにパラメータ値を決定する方法であり、モデルの妥当性も同時に検証される点でモーメント法より優れている。一定温度下では D_{12} および k とともにその値は減少した。 D_{12} と k のパラメータ感度についても検討した。

¹ 中央大学理工学部, 理工学研究所 (112-8551 東京都文京区春日 1-13-27)

² 横浜国立大学工学研究科 (240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

¹ Institute of Science and Engineering

Chuo University

1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan

Tel : +81-3-3817-1914

Fax : +81-3-3817-1895

e-mail : funazo@apchem.chem.chuo-u.ac.jp

² Graduate School of Engineering

Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

Tel : +81-45-339-4396

Fax : +81-45-339-4396

e-mail : kagei@ynu.ac.jp

1. はじめに

超臨界流体中における各種有機化合物の相互拡散係数は、超臨界流体を用いた反応装置の設計や反応機構の究明の上で必要な物質移動量の算出に不可欠な物性値である。これまで、超臨界流体中における各種有機化合物の相互拡散係数の測定について数多くの報告 [1-42] があるが、それらの値は必ずしも一致しておらず、また、多種多様な溶質や、幅広い温度・圧力条件下における値を必要とする装置設計には十分とは言えない。これまでの測定報告のほとんどが Taylor 法によるもの [4-6,10-12,14-30,32-35,37,40-42] である。同方法は比較的短時間で測定が可能で、高い測定精度を有すると指摘されている [43]。Taylor 法 [44,45] による測定はキャピラリー管内を一定流速の溶媒が層流で流れているところにトレーサーとして溶質成分をパルス状に注入し、下流でこの溶質の濃度応答を測定するものである。注入地点から応答測定地点までのトレーサー濃度の分散から分散係数を求め、それより相互拡散係数を算出する。この方法は無極性あるいは微極性の溶質に対して適しているが、極性溶質については溶質がキャピラリー細管内壁に吸着するため誤差が大きい。Shenai ら [28] は通常用いられているステンレスカラムの代わりにフューズドシリカカラムを用いて、吸着の寄与を減らしている。

溶媒が超臨界流体の場合の Taylor 法は固体溶質についても適さない。固体溶質の場合、通常ヘキサンなどの有機溶媒に溶かして、この溶液をトレーサーとして注入した研究が多い。この場合、2成分と仮定しているが、現実には超臨界流体、有機溶媒、溶質の3成分系であり、溶質を溶かした有機溶媒の影響がある。この影響をなくすために、固体溶質を超臨界流体に溶解させ、この超臨界混合溶媒をトレーサーとして注入する試み [11,17,19,22,24,30,32] がある。この場合、広い圧力範囲での測定では溶質の溶解度が大きく変わるため、注入量を調節するのは難しい。

極性溶質や固体溶質について、Lai and Tan [31] は吸着や溶媒の効果を取り除くために、ポリエチレングリコール薄膜を内壁にコーティングしたキャピラリーカラムを用いた。液膜コーティングキャピラリーカラムは最初に Golay [46] が常圧のガスクロマトグラフィーに用いたものである。溶質は有機溶媒に溶かすが、この有機溶媒と溶質の分配係数の違いによりキャピラリーカラム内で両者は分離され、溶媒効果を減じることができる。また、溶質成分が少量のため、コーティングされた薄膜と超臨界流体相との間での平衡は線形となると仮定でき、超臨界相とポリマー相との間で溶質についての物質収支が記述できる。

本研究では、相互拡散係数と超臨界相とポリマー相における溶質の分配係数を求めた。また、カーブフィッティング法を用いた際のパラメーター感度を調べ、さらに拡散係数推算のための相関式について言及した。

2. 理論

断面が円のキャピラリーカラムの中を層流で流れている溶媒中にデルタショットで注入したトレーサー溶質濃度は (1) 式で表される [44,45]。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{12} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right\} - 2u_a \left\{ 1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right\} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

ここで D_{12} はトレーサーの相互拡散係数、 R はキャピラリーカラムの内半径、 u_a は溶媒平均流速、 t は時間、 r と x は半径方向および軸方向距離である。管内壁と管軸における境界条件は

$$2 \frac{D_{12}}{R} \frac{\partial C}{\partial r} = -k \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{at} \quad r=R \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{at} \quad r=0 \quad (3)$$

さらに解の収束条件として

$$C=0 \quad \text{at} \quad x=\pm\infty \quad (4)$$

ここでトレーサー成分は瞬時にポリマー相と超臨界相と平衡となり、ポリマー相内のトレーサー濃度は軸方向距離のみの関数と仮定する。初期条件は

$$C = \frac{m}{\pi R^2} \frac{\delta(x)}{1+k} \quad \text{at} \quad t=0 \quad (5)$$

k は分配係数、 m はトレーサー注入量である。ここで、トレーサー物質の管断面の面積平均濃度 C_a は次式で表される。

$$C_a(x, t) = \frac{2}{R^2} \int_0^R C(r, x, t) r dr \quad (6)$$

トレーサー物質の応答曲線は (7) 式となる。

$$C_a(x, t) \approx \frac{m}{\pi R^2} \frac{\exp[-\{x - u_a t / (1+k)\}^2 / (4at)]}{(1+k)\sqrt{4\pi at}} \quad (7)$$

$$a = \frac{D_{12}}{1+k} + \frac{1+6k+11k^2}{(1+k)^3} \frac{u_a^2 R^2}{48D_{12}} \quad (8)$$

この解は分配係数 $k=0$ とすると (9) 式と (10) 式で表される Taylor 法の解となる。

$$C_a(x, t) = \frac{m}{\pi R^2 \sqrt{4\pi at}} \exp\left(-\frac{(x - u_a t)^2}{4at}\right) \quad (9)$$

$$a = D_{12} + \frac{u_a^2 R^2}{48D_{12}} \quad (10)$$

(11) 式で定義される二乗平均誤差 ε を最小にする D_{12} と k の値が求めるパラメーター値となる。

$$\varepsilon = \left[\frac{\int_{t_1}^{t_2} \{C_{a, \text{exp}}(L, t) - C_{a, \text{cal}}(L, t)\}^2 dt}{\int_{t_1}^{t_2} \{C_{a, \text{exp}}(L, t)\}^2 dt} \right]^{1/2} \quad (11)$$

t_1 , t_2 は実測曲線の応答がピーク値の 10% になるときのトレーサーを注入してからの時間である。

3. 実験装置および方法

実験装置は Taylor 法による測定の場合 [41,42] と使用する拡散管を除いてほぼ同じである。拡散管をステンレスキャピラリーカラムの代わりにポリエチレングリコールコーティングカラム (Frontier Laboratories Ltd 社製, UACW-15W-1.0F, 内径 0.515 mm, 長さ 15.86 m, コイル径 215.5 mm, 液膜厚さ 1 μ m) を用いた。管内径は管両端を x-線マイクロアナライザー (日本電子, Model JXA) により測定した。

フェノールはベンゼンに溶かしてインジェクター (Rheodyne 7520, ローター容積 $0.2\text{-}\mu\text{L}$) より注入した。応答曲線の測定は UV-VIS のマルチ検出器 (JASCO, MD-1510) を用い、波長域 195 から 650 nm の範囲でスキャンしながら 1.6 秒ごとにパーソナルコンピュータに信号を取り込んだ。予熱カラム、インジェクター、キャピラリーカラムは $\pm 0.05\text{ K}$ の精度で温度制御された恒温水槽中に水平に、そしてほぼ同一水平面上に設置されている。インジェクターのすぐ上流側と検出器出口に圧力計 (Heise) が取り付けられている。また、シリンジポンプ (ISCO, 100DM) と背圧弁 (JASCO, Model 880-91) に装備されている圧力センサーにより、連続して圧力を記録した。両圧力センサーをこの 2 つの Heise 圧力計 (最高圧 10 MPa と 50 MPa) を用いて検定した。系内の圧力変動は 2 kPa 以下で、入口と出口の圧力損失は 10 kPa 以下である。二酸化炭素の流量は大気圧まで減圧された配管出口において石鹼膜流量計により測定した。

4. 結果および考察

4.1 波長の影響

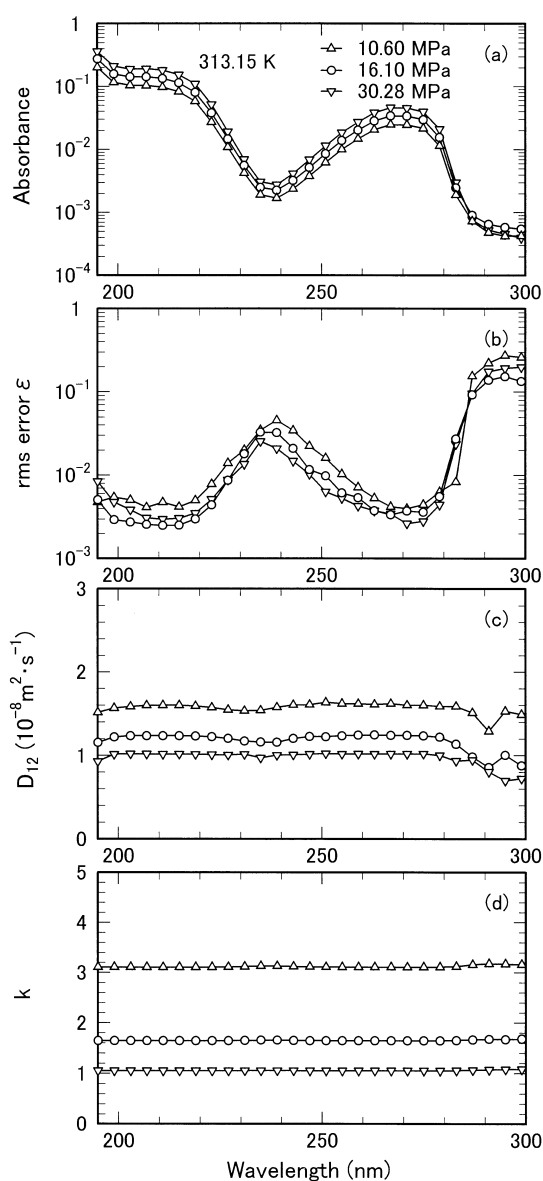


Figure 1 Effects of wavelength on (a) peak absorbance, (b) root-mean-square fitting error, (c) D_{12} values and (d) k values, at 313.15 K and three different pressures of 10.60, 16.10 and 30.28 MPa.

図1に313.15Kで3つの異なる圧力でのa) 応答曲線の頂点における吸光度, b) (11)式で定義される二乗平均誤差, c) 相互拡散係数 D_{12} , d) 分配係数 k のそれぞれについての波長依存性を示す. どの圧力とも吸収スペクトルは類似しており, 吸光度が0.01以上であれば二乗平均誤差の値は小さい. しかし, 240nm付近では吸光度は小さく, 二乗平均誤差の値は大きくなっている. 従って, 240nmにおける D_{12} の値は250–280nmや200–220nmの D_{12} の値に比べて若干小さくなっているが, 分配係数 k の値についての波長依存性はほとんど認められない. 本研究では2つのパラメーター D_{12} と k を算出するのに271nmの波長の応答曲線を使用した.

4.2 パラメーター感度

図2aに313.15K, 16.10MPaにおける実測と計算による応答曲線を示す. 溶質はフェノールをベンゼンに溶かし, このベンゼン溶液をトレーサーとして注入した場合である. 計算値は分配係数 $k=1.645$ と一定とし拡散係数 D_{12} 値をいろいろ変えた場合である. 最もフィットがよい場合は $\varepsilon=0.0034$ であり, $\varepsilon<0.01$ のときフィットは良いといえる. 図2bには計算による応答曲線の実測値からの偏差を表す. $\varepsilon=0.01$ のとき最大偏差でも0.001以下であり計算値と実測値がよく一致している.

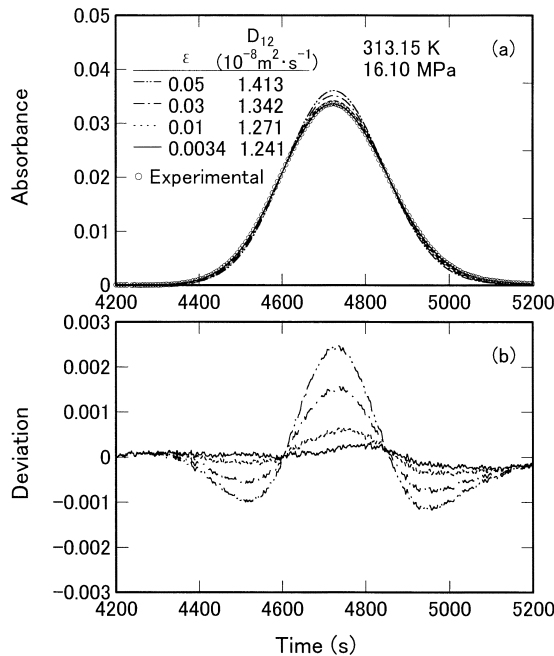


Figure 2 (a) Response curves calculated and measured experimentally at 271 nm, and (b) deviations at 313.15 K and 16.10 MPa.

図3に図2に示すデータについての D_{12} 対 k の誤差等高線図を示す. この図で同じ ε 値を示す D_{12} と k の値の組み合わせならば, どれでも同じフィッティング程度を示す. この系はパラメーターとして D_{12} , k , u_a の3つがある. このうち平均流速 u_a は石鹼膜流量計で実測できるので, 決定するのは D_{12} と k の2つとなる. Taylor法による測定 [41,42] では, 流速 u_a の測定誤差は $\pm 2\%$ であったので, コーティングキャピラリーカラムでも同様とすると, それぞれ実測流速 u_a の100%, 101%, 102%の値に対応する誤差曲線はIからIIIが描ける. 図に示すように, 有効な ($\varepsilon<0.01$ に対応) D_{12} の値の範囲はIからIIIの誤差曲線に対し 1.241×10^{-8} から $1.284 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ となる. これに対応する最もフィットのよい k 値の範囲は1.645から1.698である. 従って, 流速 $\pm 2\%$ の誤差はそれに対応して D_{12} については $\pm 3.5\%$, k については $\pm 3.2\%$ である.

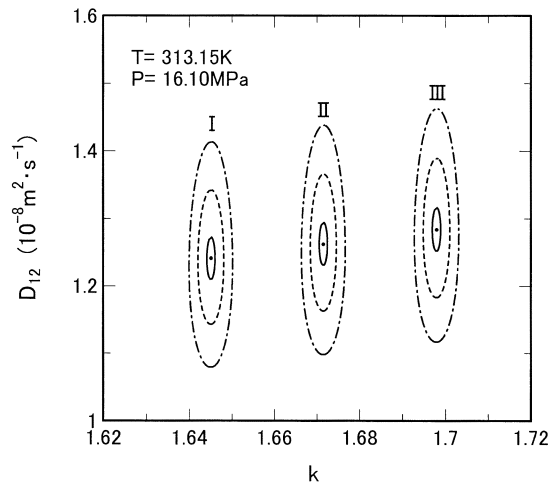


Figure 3 Error contour maps in plot of D'_{12} value vs. partition ratio k at 313.15 K and 16.10 MPa and three different flow rates, I : $u_a=8.700 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, ; II : $u_a=8.787 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, ; III : $u_a=8.874 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.3 2次流れの影響

Taylor 法における拡散管は温度制御の制約からコイル状にまかれている場合が多く、ある流速以上ではカラムがコイル状に巻かれていることに起因する2次流れの影響が無視できない。この影響についてポリマーコーティングされていない素管を用いる Taylor 法については詳しく検討されている [47,48]。しかし、ポリマーをコーティングしたカラムについての2次流れの影響は明確ではない。

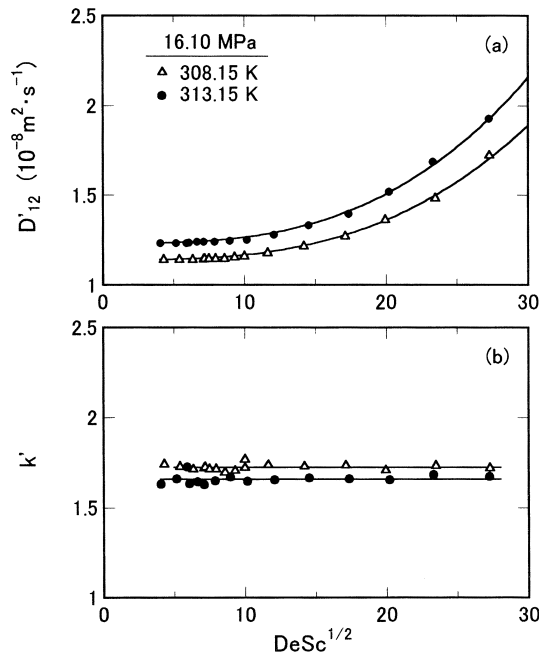


Figure 4 Effects of the secondary flow on (a) D'_{12} value, and (b) partition ratio k' at two temperatures of 308.15 and 313.15 K, and 16.10 MPa.

図4は16.10MPaにおける308.15Kと313.15Kにおけるa) D'_{12} とb) k' の値についての2次流れの影響を示す。ここで、 D'_{12} と k' は2次流れの影響を受ける見かけの値である。 D_{12} についてはこれまでTaylor法

で示されたように流速の影響を大きく受ける。Taylor 法の場合 [41] と同様、ポリマーコーティングカラムの場合も $DeSc^{1/2}$ の値の減少とともに D_{12} の値は減少し、一定となっている。Alizadeh ら [48] は Taylor 法で D_{12} に対する 2 次流れの影響を算出し、 $DeSc^{1/2}$ の値が 8 以下ならその影響は 1% 以下であることを示した。図 4a に示すようにコーティングカラムを用いた本研究でもおおよそ $DeSc^{1/2}$ の値が 8 以下なら D_{12} の値はほぼ一定になっている。一方、図 4b に示すように k の値については 2 次流れの影響はほとんど認められない。

4.4 D_{12} 測定値

図 5 に 308.15K から 328.15K における D_{12} の値とフィッティング誤差についての圧力依存性を示す。いずれの温度においても D_{12} の値は圧力の上昇に伴い、減少している。また各温度におけるフィッティング誤差も圧力の上昇に伴いほぼ減少している。図 6 に D_{12} についての相関として、(a) D_{12} 対 CO_2 密度、(b) D_{12}/T 対 CO_2 粘度、(c) D_{12} 対 $1/T$ のプロットを示す。ここで、 CO_2 密度と粘度はそれぞれ Pitzer らの状態方程式 [49]、Vesovic らの相関式 [50] より求めた。最も簡単な近似として $\rho D_{12} = \text{一定}$ の関係が知られているが、超臨界二酸化炭素中のフェノールの D_{12} 値についても成り立つことがわかる。しかし、傾きについて温度依存性はほとんどないが、切片については温度の上昇に伴って増大している。また、 D_{12} は溶媒粘度によっても相関できることが常圧の液体溶媒について知られている [51]。ここで、 η は二酸化炭素粘度、 α 、 β は溶質に依存する定数である。

$$D_{12}/T = \alpha \eta^\beta \quad (12)$$

Funazukuri ら [33,52] は高压有機溶媒中や超臨界二酸化炭素中などについても溶媒の種類によらず、溶質ごとに (12) 式で相関できることを示した。本測定値は (12) 式で相関できるが、 α の値は温度にも依存することがわかる。図 6c は Arrhenius 型の相関式で、これも狭い範囲では経験的に成り立つことが知られている。本測定値も直線で近似できるが、傾きおよび切片はともに圧力に依存する。以上 3 つの相関は成り立つが、相関式に含まれる定数は温度あるいは圧力に依存し、広範囲の測定条件における実測値をそれぞれの定数のみからなる単一の相関式で表すには限界があることがわかる。

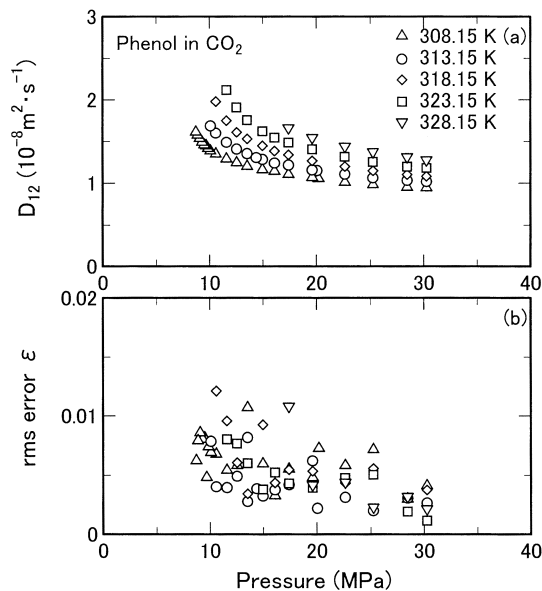


Figure 5 (a) D_{12} and (b) root-mean-square fitting error ϵ vs. pressure at temperatures from 308.15 to 328.15K.

図 7 は本測定値および文献値についての Schmidt 数による相関式 [26,41] を示す。ここで、 v と v_0 はそれぞれ二酸化炭素のモル体積と最密充填体積である。 v_0 は温度のみの関数であり、相関式 [21] より求めることができる。 Sc^+ は同じ温度における高压と常圧における Schmidt 数の比である。この Schmidt 数による相関式に基づくプロットについて、ごくわずが温度依存性が認められるが、本実測値をよく表すことがわかる (平

均絶対誤差=3.86%, データ数=64). Lai and Tan [31] は本測定と同じポリエチレングリコールコーティングカラムを用いたトレーサー応答法, Feist and Schneider [5] はヘキサンに溶かしたフェノールを未コーティングカラムに注入した通常の Taylor 法によるものである. 文献値のプロットは相関式よりやや大きな値を示すが (D_{12} 値については小さめ), ほぼ相関式で表せる. 低圧域 (v_0/v の値が小さいところ) で相関式との偏差が大きい. 同様の傾向はアセトンや他のケトン類についても認められている [41,42]. この領域での D_{12} データについては応答曲線の歪みが大きく, フィッティング誤差の値も大きい.

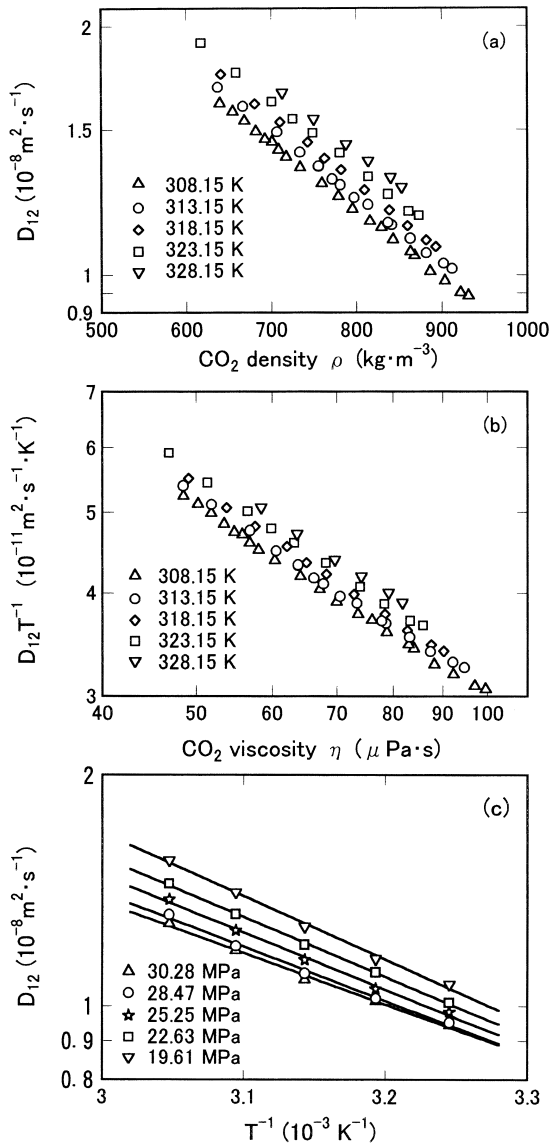


Figure 6 Plots of (a) D_{12} vs. CO_2 density, (b) D_{12}/T vs. CO_2 viscosity and (c) D_{12} vs. $1/T$ at all temperatures from 308.15 to 328.15K.

4.5 k 測定値

図 8 に 308.15K から 328.15K における k 値についての圧力依存性を示す. D_{12} と同様, 圧力の増加とともに k 値は減少している. 同じ圧力では温度の高い方が k 値は小さい.

図 9 に D_{12} と同様に k の測定値についての相関として, それぞれ a) k 対 CO_2 密度, b) k 対 CO_2 粘度, c)

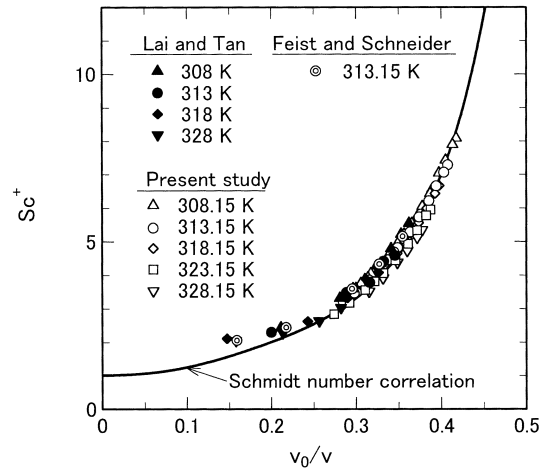


Figure 7 Schmidt number correlation for the present D_{12} data and those in the literature.

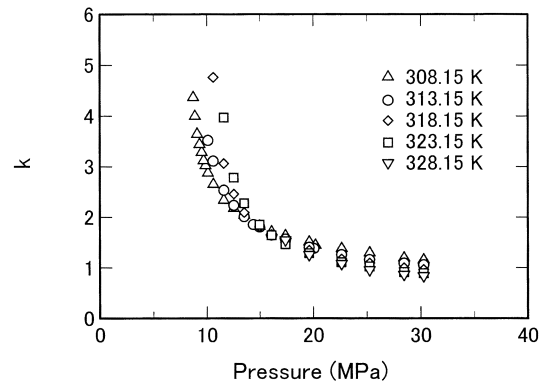


Figure 8 k value vs. pressure at all temperatures from 308.15 to 328.15K.

k 対 $1/T$ のプロットを示す。 k 値は各温度ごとにほぼ直線関係で表され、明らかに CO_2 密度と相関できる。 D_{12} は CO_2 密度よりも CO_2 粘度でよく相関できたが、 k については CO_2 粘度よりも CO_2 密度との相関の方がよい。 Arrhenius 型の式はそれぞれの圧力ごとに直線で表されるが、傾き、切片とも圧力に依存することがわかる。

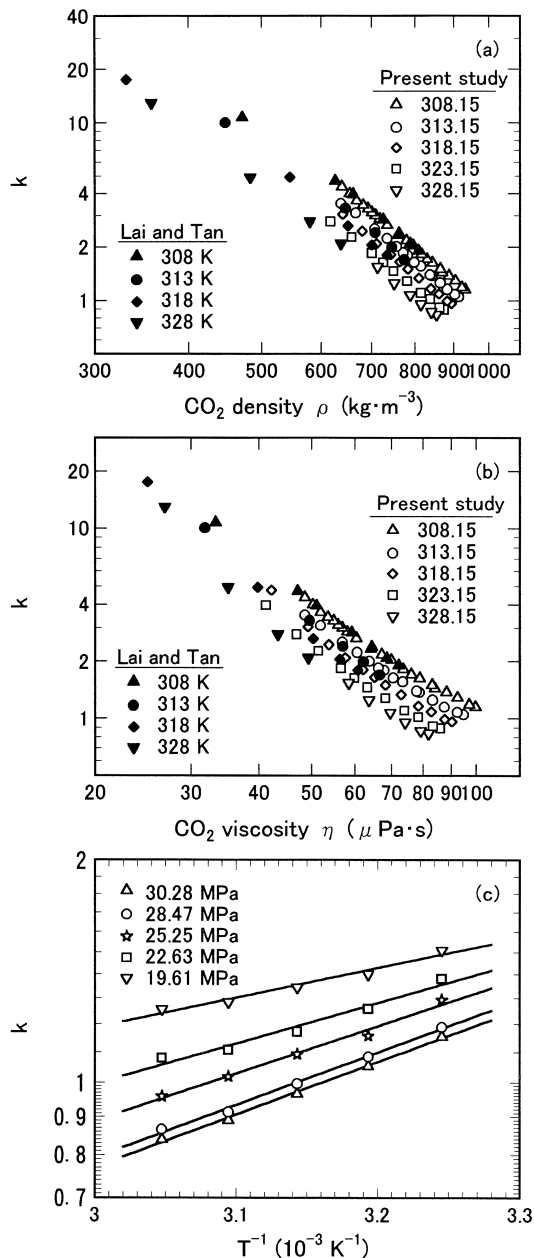


Figure 9 k value vs. (a) CO_2 density, (b) CO_2 viscosity, and (c) $1/T$ at all temperatures from 308.15 to 328.15K.

5. 結論

超臨界二酸化炭素中のフェノールについて無限希釈相互拡散係数と分配係数をポリエチレングリコールを内壁にコーティングしたキャピラリーカラムを用いたトレーサー応答法により測定した。測定条件は温度 308.15K から 328.15K、圧力 8.7MPa から 30MPa である。 D_{12} 値と k 値は圧力の上昇に伴い減少した。 Sch-

midt 数による相関式は実測 D_{12} 値をよく表せた。一方、分配係数 k は CO_2 密度とよく相関できた。

謝辞

本研究は中央大学理工学研究所の研究補助（1998–1999 年度，共同研究：相互拡散係数の精密測定と推算法の確立）により，また，測定装置の一部は文部省私学研究設備補助，および私学振興財団によるプロジェクト研究（代表 芳賀正明教授）の補助により行なわれました。ここに謝意を表します。また，x 線マイクロアナライザーによるキャピラリーカラム内半径の測定について，横浜国立大学工学部，機器分析センターの島田保昌氏に感謝いたします。

使用記号

C	トレーサー濃度
C_a	(6) 式で定義されるトレーサー平均濃度
D_{12}	相互拡散係数
D'_{12}	見かけ相互拡散係数
De	Dean 数 = $(\rho u_a d_{\text{tube}}/\mu)(d_{\text{tube}}/d_{\text{coil}})^{1/2}$; ρ : 二酸化炭素密度, u_a : 二酸化炭素流速, d_{tube} : 管内径, d_{coil} : 拡散管のコイル径
k	超臨界流体中に対するポリマー相中の溶質についての分配係数
k'	見かけ分配係数
L	拡散管長さ
m	トレーサー注入量
P	圧力
R	管内半径
r	半径方向距離
Sc	Schmidt 数
Sc^+	同じ温度における高圧での Schmidt 数と大気圧下における Schmidt 数の比
t	時間
u_a	溶媒平均流速
v	溶媒モル体積
v_0	剛体球最密充填体積
x	軸方向距離
ϵ	(11) 式で定義されるフィッティング誤差

参考文献

- [1] M. B. Iomtev and Y. V. Tsekhanskaya, "Diffusion of Naphthalene in Compressed Ethylene and Carbon Dioxide," *Russ. J. Phys. Chem.* 38, 485-487 (1964).
- [2] Y. V. Tsekhanskaya, "Diffusion of Naphthalene in Carbon Dioxide near the Liquid-Gas Critical Point," *Russ. J. Phys. Chem.* 45, 744 (1971).
- [3] E. G. Vinkler and V. S. Morozov, "Measurement of Diffusion Coefficients of Vapours of Solids in Compressed Gases. II. Diffusion Coefficients of Naphthalene in Nitrogen and in Carbon Dioxide," *Russ. J. Phys. Chem.* 49, 1405-1406 (1975).
- [4] I. Swaid and G. M. Schneider, "Determination of Binary Diffusion Coefficients of Benzene and Some Alkylbenzenes in Supercritical CO_2 between 308 and 328 K in the Pressure Range 80 to 160 bar with Supercritical Fluid Chromatography (SFC)," *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 83, 969-974 (1979).
- [5] R. Feist and G. M. Schneider, "Determination of Binary Diffusion Coefficients of Benzene, Phenol, Naphthalene and Caffeine in Supercritical CO_2 between 308 and 333 K in the Pressure Range 80 to

- 160 bar with Supercritical Fluid Chromatography (SFC) ," *Sep. Sci. Technol.* 17, 261-270 (1982).
- [6] H. H. Lauer, D. McManigill, and R. D. Board, "Mobile-Phase Transport Properties of Liquefied Gases in Near-Critical and Supercritical Fluid Chromatography," *Anal. Chem.* 55, 1370-1375 (1983).
- [7] H. Saad and E. Gulari, "Diffusion of Liquid Hydrocarbons in Supercritical CO₂ by Photon Correlation Spectroscopy," *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 88, 834-837 (1984).
- [8] P. G. Debenedetti and R. C. Reid, "Diffusion and Mass Transfer in Supercritical Fluids," *AIChE J.* 32, 2034-2046 (1986).
- [9] G. Knaff and E. U. Schlünder, "Diffusion Coefficients of Naphthalene and Caffeine in Supercritical Carbon Dioxide," *Chem. Eng. Process.* 21, 101-105 (1987).
- [10] P. R. Sassi, P. Mourier, M. H. Caude, and R. H. Rosset, "Measurement of Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide and Correlation with the Equation of Wilke and Chang," *Anal. Chem.* 59, 1164-1170 (1987).
- [11] T. J. Bruno, "A Supercritical Fluid Chromatograph for Physicochemical Studies," *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* 94, 105-111 (1989).
- [12] T. Funazukuri, S. Hachisu, and N. Wakao, "Measurement of Diffusion Coefficients of C₁₈ Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters, Naphthalene, and Benzene in Supercritical Carbon Dioxide by a Tracer Response Technique," *Anal. Chem.* 61, 118-122 (1989).
- [13] D. M. Lamb, S. T. Adamy, K. W. Woo, and J. Jonas, "Transport and Relaxation of Naphthalene in Supercritical Fluids," *J. Phys. Chem.* 93, 5002-5005 (1989).
- [14] N. Dahmen, A. Kordikowski, and G. M. Schneider, "Determination of Binary Diffusion Coefficients of Organic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide by Supercritical Fluid Chromatography," *J. Chromatogr.* 505, 169-178 (1990).
- [15] N. Dahmen, A. Dülberg, and G. M. Schneider, "Determination of Binary Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide with Supercritical Fluid Chromatography (SFC) ," *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 94, 384-386 (1990).
- [16] C. Erkey, H. Gadalla, and A. Akgerman, "Application of Rough Hard Sphere Theory to Diffusion in Supercritical Fluids," *J. Supercrit. Fluids* 3, 180-185 (1990).
- [17] T. J. Bruno, "Thermophysical Property Data for Supercritical Fluid Design," *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*, T. J. Bruno and J. F. Ely, eds. (CRC Press, New York, 1991) , pp.293-324.
- [18] T. Funazukuri, S. Hachisu, and N. Wakao, "Measurements of Binary Diffusion Coefficients of C₁₆-C₂₄ Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 1323-1329 (1991).
- [19] K. K. Liong, P. A. Wells, and N. R. Foster, "Diffusion Coefficients of Long-Chain Esters in Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 1329-1335 (1991).
- [20] S. V. Olesik and J. L. Woodruff, "Liquid Mass-Transport Theories Applied to Molecular Diffusion Binary and Ternary Supercritical Fluid Mixtures," *Anal. Chem.* 63, 670-676 (1991).
- [21] T. Funazukuri, Y. Ishiwata, and N. Wakao, "Predictive Correlation for Binary Diffusion Coefficients in Dense Carbon Dioxide," *AIChE J.* 38, 1761-1768 (1992).
- [22] K. K. Liong, P. A. Wells, and N. R. Foster, "Diffusion of Fatty Acid Esters in Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 390-399 (1992).
- [23] S. Umezawa and A. Nagashima, "Measurement of the Diffusion Coefficients of Acetone, Benzene, and Alkane in Supercritical CO₂ by the Taylor Dispersion Method," *J. Supercrit. Fluids* 5, 242-250 (1992).
- [24] T. Wells, N. R. Foster, and R. P. Chaplin, "Diffusion of Phenylacetic Acid and Vanillin in Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 927-934 (1992).

- [25] J. L. Bueno, J. J. Suárez, J. Dizy, and I. Medina, "Infinite Dilution Diffusion Coefficients: Benzene Derivatives as Solutes in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Chem. Eng. Data* 38, 344-349 (1993).
- [26] T. Funazukuri and N. Wakao, "Correlation for Predicting Binary Diffusion Coefficients of Organic Compounds in Dense Fluids," Preprint of the AIChE fall meeting, New Orleans (1993).
- [27] J. M. H. Levelt Sengers, U. K. Deiters, U. Klask, P. Swidersky, and G. M. Schneider, "Application of the Taylor Dispersion Method in Supercritical Fluids," *Int. J. Thermophys.* 14, 893-922 (1993).
- [28] V. M. Shenai, B. L. Hamilton, and M. A. Matthews, "Diffusion in Liquid and Supercritical Mixtures," ACS Symp. Ser. 514 *Supercritical Fluid Engineering Science*, E. Kiran and J. F. Brennecke, eds. (1993) pp.92-103.
- [29] J. J. Suárez, J. L. Bueno, and I. Medina, "Determination of Binary Diffusion Coefficients of Benzene and Derivatives in Supercritical Carbon Dioxide," *Chem. Eng. Sci.* 48, 2419-2427 (1993).
- [30] O. J. Catchpole and M. B. King, "Measurement and Correlation of Binary Diffusion Coefficients in Near Critical Fluids," *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 1828-1837 (1994).
- [31] C. C. Lai and C. S. Tan, "Measurement of Molecular Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide Using a Coated Capillary Column," *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 674-680 (1995).
- [32] A. Akgerman, C. Erkey, and M. Orejuela, "Limiting Diffusion Coefficients of Heavy Molecular Weight Organic Contaminants in Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 911-917 (1996).
- [33] T. Funazukuri and N. Nishimoto, "Tracer Diffusion Coefficients of Benzene in Dense CO₂ at 313.2 K and 8.5-30 MPa," *Fluid Phase Equil.* 125, 235-243 (1996).
- [34] H. Nishiumi, M. Fujita, and K. Agou, "Diffusion of Acetone in Supercritical Carbon Dioxide," *Fluid Phase Equil.* 117, 356-363 (1996).
- [35] T. Funazukuri, "Measurements of Binary Diffusion Coefficients of 20 Organic Compounds in CO₂ at 313.2 K and 16.0 MPa," *J. Chem. Eng. Japan* 29, 191-192 (1996).
- [36] H. Higashi, Y. Iwai, Y. Takahashi, H. Uchida, and Y. Arai, "Diffusion Coefficients of Naphthalene and Dimethylnaphthalene in Supercritical Carbon Dioxide," *Fluid Phase Equil.* 144, 269-278 (1998).
- [37] C. M. Silva and E. A. Macedo, "Diffusion Coefficients of Esters in Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 1490-1498 (1998).
- [38] D. Q. Tuan, M. E. Yener, J. A. Zollweg, P. Harriott, and S. S. H. Rizvi, "Steady-State Parallel Plate Apparatus for Measurement of Diffusion Coefficient in Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 554-561 (1999).
- [39] H. Higashi, Y. Iwai, Y. Nakamura, S. Yamamoto, and Y. Arai, "Correlation of Diffusion Coefficients for Naphthalene and Dimethylnaphthalene Isomers in Supercritical Carbon Dioxide," *Fluid Phase Equil.* 166, 101-110 (1999).
- [40] K. Ago, and H. Nishiumi, "Mutual Diffusion Coefficients of Benzene in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Chem. Eng. Japan* 32, 563-568 (1999).
- [41] T. Funazukuri, C. Y. Kong, and S. Kagei, "Binary Diffusion Coefficients of Acetone in Carbon Dioxide at 308.2 and 313.2 K in the Pressure Range from 7.9 to 40 MPa," *Int. J. Thermophys.* 21, 651-669 (2000).
- [42] T. Funazukuri, C. Y. Kong, and S. Kagei, "Infinite Dilution Binary Diffusion Coefficients of 2-Propanone, 2-Butanone, 2-Pentanone, and 3-Pentanone in CO₂ by the Taylor Dispersion Technique from 308.15 to 328.15 K in the Pressure Range from 8 to 35 MPa," *Int. J. Thermophys.* 21, 1279-1290 (2000).
- [43] W. A. Wakeham, A. Nagashima, and J. V. Sengers, *Measurement of the Transport Properties of Fluid* Blackwell Sci. Pub., Oxford (1991) , p.233.

- [44] G. Taylor, "Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube," *Proc. Roy. Soc. London* A219, 186-203 (1953).
- [45] R. Aris, "On the Dispersion of a Solute in a Fluid Flowing through a Tube," *Proc. Roy. Soc. London* A235, 67-77 (1956).
- [46] M. J. E. Golay, "Theory of Chromatography in Open and Coated Tubular Columns with Round and Rectangular Cross-sections," *Proceedings of the Second Symposium on Gas Chromatography*, Academic Press, New York, pp.36-55 (1958).
- [47] R. J. Nunge, T. S. Lin, and W. N. Gill, "Laminar Dispersion in Curved Tubes and Channels," *J. Fluid Mech.*, 51, 363-383 (1972).
- [48] A. Alizadeh, C. A. Nieto de Castro, and W. A. Wakeham, "The Theory of the Taylor Dispersion Technique for Liquid Diffusivity Measurements," *Int. J. Thermophys.* 1, 243-284 (1980).
- [49] K. S. Pitzer, and D. R. Schreiber, "Improving Equation-of-State Accuracy in the Critical Region; Equations for Carbon Dioxide and Neopentane as Examples," *Fluid Phase Equil.* 41, 1-17 (1988).
- [50] V. Vesovic, W. A. Wakeham, G. A. Olchowy, J. V. Sengers, J. T. R. Watson, and J. Millat, "The Transport Properties of Carbon Dioxide," *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19, 763-808 (1990).
- [51] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York (1987).
- [52] T. Funazukuri, N. Nishimoto, and N. Wakao, "Binary Diffusion Coefficients of Organic Compounds in Hexane, Dodecane, and Cyclohexane at 303.2-333.2 K and 16.0 MPa," *J. Chem. Eng. Data* 39, 911-915 (1994).