

論文の内容の要旨

高圧下における二酸化炭素 (CO₂) に有機溶媒を添加した混合流体は、圧力、温度、組成を変化させることで、その物性を大きく変化させることができ、物性の調節可能な溶媒として、天然物からの有用物質の抽出分離、有機溶媒に代わる反応溶媒、超臨界流体クロマトグラフィーの移動相など、様々な工業分野で使用され、盛んに研究・開発がなされている。しかし、高圧下における CO₂+有機溶媒の混合流体の種々の物性値はいずれも測定データが少なく、報告されている測定データも、そのほとんどが CO₂ リッチあるいは有機溶媒リッチの組成に限られている。また、PVT や溶解度など平衡物性に比べて、輸送物性についての測定例は非常に少なく、そのため、その提案されている推算法も限られており、実測データの少なさから、推算法の精度の検証がなされていない。本論文は高圧下における CO₂+有機溶媒の混合流体について、粘度と拡散係数について、実測データの蓄積と推算法の確立を目指すものである。

第1章は序論として、高圧下の CO₂+有機溶媒の混合流体の有用性と、その種々の物性値の文献データと推算法の問題点を論じ、本論文の目的を述べた。

第2章では充填層の圧力損失から粘度を求める混合流体の粘度測定装置を開発し、装置の健全性を検証した。

第3章は前章で述べた粘度測定装置を用いて、広範囲な条件下、有機溶媒として炭素数 1~6 のモノアルコールを選び、CO₂ との混合流体の粘度測定について述べた。

第4章では CO₂+有機溶媒混合流体における粘度を Eyring 理論と PC-SAFT 状態方程式を用いて推算・相関モデルを構築し、本論文での測定値および文献値を用いて、推算精度を比較し、既往の推算法より優れていることを示した。

第5章では Taylor 法による高圧下における混合流体中における拡散係数の測定装置を開発し、その健全性を検証した。

第6章では前章で自作した拡散係数測定装置を用いて CO₂+decane 混合流体中における benzene と vitamin K₃ の拡散係数の測定について述べ、測定値を提示した。

第7章では上記両溶質についての測定値と文献値を用いて、流体力学相関式による混合流体中の拡散係数を相関し、既往の推算法との比較により、その優位性を実証した。

第8章は結言として、CO₂+有機溶媒の混合流体の粘度測定と推算、および混合流体中の拡散係数測定と相関について、成果をまとめ、今後の展望について論じた。

本論文では高圧下の CO₂+有機溶媒の混合流体の粘度について、これまで実測データの不備を補う実測データを提示し、既往の推算モデルより優れた推算法を提案した。拡散係数については、混合流体の全域の組成について benzene と vitamin K₃ の拡散係数を測定し、実測データを蓄積し、流体力学相関式による推算法を提案した。以上の成果は、高圧下の CO₂+混合流体の重要な輸送物性である粘度と拡散係数についてのデータの蓄積と精度のよい推算を可能とするもので、プロセス設計やスケールアップについて大きく貢献するものである。

最終試験の結果の要旨

1. 論文の主題

高圧条件下における二酸化炭素＋有機溶媒混合流体の粘度・拡散係数の測定法の開発とその相関

2. 当該研究分野における位置づけ

高圧下における二酸化炭素（CO₂）と有機溶媒との混合流体は、圧力、温度、その組成を変化させることで、その物性を大きく変化させることができ、天然物からの有用物質の抽出や分離、有機溶媒に代わる反応溶媒、超臨界流体クロマトグラフィーの移動相など、様々な工業分野で使用され、盛んに研究・開発がなされている。しかし、高圧下における CO₂＋有機溶媒の混合流体の物性値は測定データが少なく、報告されている測定データも、CO₂ リッチあるいは有機溶媒リッチの組成についてであり、混合流体の組成全域ではない。また、PVT や溶解度など平衡物性に比べて、輸送物性についての測定例は非常に少なく、そのため、その提案されている推算法も限られており、実測データの少なさから、推算法の精度の検証がなされていない。輸送物性のなかで、混合物の熱伝導率については、それぞれの成分について、ほぼ加算性が成り立つので問題は小さいが、粘度と拡散係数については、過剰量が大きく、実測値が必要である。

本論文は、加算性が成り立たない、高圧下における CO₂＋有機溶媒の混合流体について、組成全域における粘度の測定とその推算法の確立、および拡散係数の実測と推算法の提案、さらに超臨界流体堆積プロセス設計に必要とされる、高温超臨界 CO₂ 中における金属錯体の拡散係数を測定し、推算のための相関式を提案した。いずれもさまざまな工業分野に応用されている超臨界流体プロセスで、大変重要であるが、全く不足している高圧混合流体の重要な輸送物性である粘度と拡散係数についての重要な知見を与えるものである。

3. 論文の構成

論文は、以下の 7 章で構成されている。

- 第 1 章 序論
- 第 2 章 高圧条件下における混合流体粘度測定装置の開発
- 第 3 章 高圧条件下における二酸化炭素＋有機溶媒混合流体の粘度測定
- 第 4 章 二酸化炭素＋有機溶媒混合流体における粘度推算・相関モデルの構築
- 第 5 章 混合流体中における拡散係数の測定装置の開発
- 第 6 章 混合流体中における benzene、vitamin K₃ の拡散係数の測定
- 第 7 章 流体力学相関式による混合流体中の拡散係数の相関
- 第 8 章 結言

4. 論文の独自性・成果

本論文の成果は高圧下における CO₂+有機溶媒の混合流体について、粘度の測定とその推算法を開発し、拡散係数については、高圧下で、全組成領域における CO₂+デカンの混合流体中のベンゼンとビタミン K₃の拡散係数を測定し、推算式を開発したことである。

粘度については、実測例が極めて少ない、高圧下における CO₂+有機溶媒 (C1~C6 のモノアルコール、C4~C12 のアルカン) について、自作による粘度測定装置を開発し、その装置を用いて広範囲な温度、圧力、組成について粘度測定を行い、Eyring 理論と PC-SAFT 状態方程式を組み合わせ、粘度推算を行った。既往の混合流体粘度の推算法はいずれも調整パラメータが多く、また、実測値を用いてパラメータを決めるので、実測値がないと推算できない。しかし、本論文では、調整パラメータは1つで、化学種ごとに炭素数と相関でき高い推算精度だけでなく、実測値がない系にも適用可能である。

拡散係数についてはベンゼン、ビタミン K₃を溶質として高圧下 CO₂+デカン混合流体中の溶質拡散係数を測定し、流体力学相関式で精度よく相関できた。ベンゼンとビタミン K₃のいずれについても、溶質を固定すれば、純 CO₂中、各種純有機溶媒中、CO₂と有機溶媒との混合流体中のいずれについても、溶媒種によらず同一の相関式で表せた。これは、溶質を固定すれば溶媒種によらず、また混合溶媒の場合は組成によらず相関でき、CO₂+有機溶媒を用いる高圧プロセス設計における拡散係数推算の指針になるものである。

5. 今後の課題

本論文では CO₂と有機溶媒の混合流体の粘度の実測データの蓄積とその推算法を提案したが、この混合溶媒はさまざまな産業プロセスに用いられており、さまざまな有機溶媒やその組成について、さらなる実測値が必要であり、粘度については、推算モデルに含まれる一つのパラメータの決定に、より広範囲な有機溶媒に適用できるよう物理的な意味の理解と実測データが必要である。拡散係数については、工業プロセスでは多種多様な溶質についての実測データとそれに基づく推算精度の検証が必要である。

6. 論文の評価

本論文は、実測データが非常に少なく、有効な推算法が確立されていない、高圧 CO₂+有機溶媒における、粘度については、(1)測定装置を自作し、それを用いて、広範囲な測定条件下において、多くの実測データを蓄積し、(2)既往の推算法よりも、高精度でかつ圧倒的に少ない1つのパラメータを含む推算法を開発したこと、拡散係数については、(1)混合流体の組成全域にわたり、拡散係数を精度よく測定し、(4) 溶媒種によらない推算のための相関式を開発したことである。これまで、高圧下の輸送物性とくに粘度と拡散係数について、実測値の圧倒的な不足と推算精度に問題があった各種推算法の問題を解決するものである。