

高圧二酸化炭素+有機溶媒混合流体の粘度・拡散係数の測定と相関 Measurements and correlation on dynamic viscosity and diffusion coefficient for the fluid mixtures of carbon dioxide and organic solvents under high pressure

応用化学専攻 小野寺 庸大
ONODERA NORIHIRO

1. 研究背景

二酸化炭素(CO₂)と有機溶媒の混合流体は、圧力、温度、および流体組成を変化させることで、その物性値を幅広い範囲で調整可能であることから、抽出・分離分野^{1,2}および反応溶媒の代替³として重要な役割を果たすことが期待されている。実際に、CO₂+有機溶媒の混合流体は超臨界抽出^{4,5}においては溶解促進剤^{6,7}として使用され、超臨界流体クロマトグラフィー^{8,9}においては目的化合物の保持係数や分離度を調整するための modifier として使用されている。しかしながら、CO₂+有機溶媒混合流体における物性値の測定は限られており、その測定条件の多くが、気液平衡領域である。また、粘度や拡散係数といった輸送物性に関する報告は僅少である¹⁰。このような輸送物性データが不足しているため、抽出、クロマトグラフィー¹¹、およびコンピューター解析やシミュレーション^{12,13}における反応器の設計や操作条件の最適化が困難となり、応用における課題となっている。さらに、拡散係数に関する研究は、CO₂+有機溶媒混合流体の粘度に関する研究よりもはるかに少ない。CO₂+有機溶媒混合流体の特性を十分に理解し、輸送物性の予測・推算法を開発するには、CO₂+有機溶媒混合流体中における拡散係数の知識および他の輸送物性の知識が必須である。

これまで、CO₂+有機溶媒混合流体における粘度は、13種の系で調査されている。CO₂に混合される有機溶媒は主に alkane 類¹⁴⁻²⁴や 1-alkanol 類^{19,25-28}であるが、その報告のほとんどが気液平衡条件 (1 - 10

MPa) における測定であり、実際の応用条件とは異なるため、より高圧条件 (10 MPa 以上) における測定値が必要である。また、高圧条件下における CO₂+有機溶媒混合流体の粘度測定は混合流体の粘性が低いことから従来の測定手法では測定が困難であり、測定には高価な専用の装置が必要であることから、より簡便な測定法の開発が求められている。

CO₂+有機溶媒混合流体中における拡散係数は、これまで約 40 種の系で調査されている²⁹。調査された共溶媒は、methanol³⁰⁻³⁶、ethanol³⁷⁻³⁹、2-propanol³⁶、tetrahydrofuran³⁶、acetonitrile³⁶、および hexane^{34,40,41}である。しかしながら、測定は主に有機溶媒が豊富な領域または CO₂ が豊富な領域に限られている。CO₂+有機溶媒混合流体中における拡散係数についての精度の高い推算式や相関式の開発のためには、CO₂ と有機溶媒の全組成領域での測定が必須である。

2. 目的

本研究では、CO₂+有機溶媒混合流体における輸送物性の特性解明のために、単一相条件下における CO₂+有機溶媒の 2 成分系混合流体の粘度と拡散係数それぞれの測定装置の開発と測定を行い、輸送物性データを蓄積することを目的とした。また、測定データを基に、CO₂+有機溶媒混合流体の粘度・拡散係数に対する有効な推算・相関法を調査・開発することを目的とした。

3. 研究成果

3.1 CO₂+有機溶媒混合流体の粘度測定装置の開発

高圧条件における混合物の粘度測定法には、代表的な以下の4つの方法がある。1) 流体中での球体の落下速度から粘度を測定する落球式、2) 流体中での円盤などを回転させ、その回転トルクから粘度を測定する回転式、3) 流体に振動する物体を入れ、その振動の伝播を測定することで粘度測定する振動式、4) 流体を細管内に流通させ、その前後の圧力差から粘度測定する細管式である。本研究では、細管式を参考にし、新たな測定装置の開発を試みた。CO₂+有機溶媒の混合流体の粘度測定における細管式の問題は、混合流体の粘性が小さいために、層流状態で有効な圧力損失が生じないことである。この圧力損失と流れの状態の制約を解決するために、充填層と(1)式に示す Ergun 式を用いて粘度測定する方法を開発した。通常の Ergun 式の係数は $C_1 = 150, C_2 = 1.75$ であるが、粘度の測定精度の向上のために(2), (3)式による修正を行った。装置図を図1に示す。充填層を用いることにより効果的に圧力損失を生み出し、Ergun 式を用いることで流れの状態に関わらず、圧力損失と粘度の関係式が得られるため、分析装置レベルの小スケールでの測定に成功した。本研究で開発した測定法は、従来の細管式の 1/100 - 1/10 の送液量で測定が可能であり、文献値に対する本手法の測定精度は相対誤差 5%以下であった。

$$\frac{\Delta P}{L} = C_1 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 x_s^2} \eta u + C_2 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3 x_s} \rho u^2 \quad (1)$$

$$C_1 = a_0 + a_1 P + a_2 T \quad (2)$$

$$C_2 = b_0 + b_1 P + b_2 T \quad (3)$$

ここで、 P は圧力、 L は充填層長さ、 ε は空隙率、 x_s 有効充填剤粒子径、 η は粘度、 ρ は密度、 u は平均流速、 T は絶対温度を表す。

3.2 CO₂+有機溶媒混合流体の粘度相関法の開発

混合流体の粘度推算法には大きく分けて2つの方法がある。1) 対応状態原理と気体の分子運動論を用いた方法、2) 理想的な混合式に過剰自由エネルギーを導入する方法である。本研究では、(4)式に示す、Eyring 理論に基づく過剰自由エネルギーによる相関法を参考にし、新たな推算法の開発を試みた。過剰自由エネルギー G^E を用いる推算法の課題は、その過剰自由エネルギーの推算するためのパラメーターの決定に実際の測定結果を必要とするためである。つまり、実際に測定されていない組み合わせの化合物同士の混合流体には適用ができず、適用範囲が限られる。この問題を解決するために、本研究では、過剰自由エネルギーの算出を測定値から決定するグループ寄与法ではなく、状態方程式から算出することで解決した。状態方程式には PC-SAFT 状態方程式を用いた。Eyring 定数をフィッティングパラメーターとして使用し、本研究により測定された CO₂+1-alkanol (methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol) と CO₂+alkane (pentane, hexane, decane, hexadecane) の混合粘度の値との相関を行った。結果を図2に示す。相関精度の比較には、対応状態原理と Chapman-Enskog 理論に基づいた混合粘度の推算法である Chung らの方法、Rough-Hard-Sphere モデルに基づく Assael らの方法、ASOG 法と Eyring 理論に基づく ASOG-VISCO 法、および Eyring

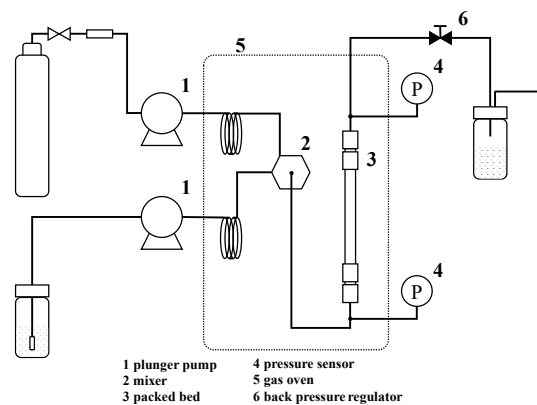


図1 粘度測定装置図

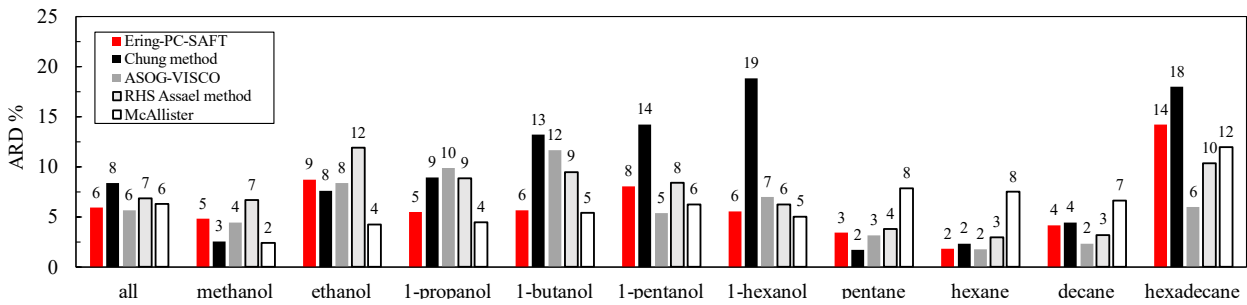


図 2 本相関モデルと従来の相関モデルとの比較

理論に基づく McAllister 式の 4 つ方法を用いた。図 2 より、Chung らの式と Assael らの方法は炭素鎖の伸長に伴い相関精度が大幅に低下することが分かる。これに対して、本モデル、ASOG-VISCO 法および McAllister 式は、炭素鎖の伸長に伴う相関精度の低下は見られたものの、その影響は小さいことが分かった。全ての系に対する平均相対誤差 (ARD) が最小となり、本相関モデルが最も有効であった。また、フィッティングパラメーターとした Eyring 定数は 1-alkanol、alkane それぞれの分子量に対して一定の傾向を示したため、本手法は推算モデルとしても適用可能であることが分かった。

$$\ln(\nu M_m) = \sum_{i=1}^N x_i \ln(\nu_i M_i) + k \frac{G^E}{RT} \quad (4)$$

ここで、 ν は動粘度、 R は気体定数、 T は絶対温度、 k は Eyring 定数、 N は成分数、 M は分子量、 G^E は過剰自由エネルギーを表す。

3.1 CO₂+有機溶媒混合流体中における拡散係数の測定装置の開発と測定

本研究では、Taylor 分散法に基づく高圧条件下での CO₂と有機溶媒の混合流体中の拡散係数の測定装置を作製した。装置の概略図を図 3 に示す。本装置は、CO₂・有機溶媒供給部、混合部、拡散カラム、検出部、圧力調整部から構成されている。本研究では、系内圧力の調整にシリンジポンプを用いることで、全組成領域において流路内の流れを安定化させることに成功した。CO₂・有機溶媒はそれぞれ別々のシリンジポンプより供給され、1/16 inch 配管用 T 字型接合部で混合され、予熱カラムにて昇温された後、インジェクターより測定試料をパルス注入し、拡散カラムにて分散させ応答曲線を得た。得られた応答曲線と (5), (6)式に示す理論応答曲線式に対する(7)式で定義されるフィッティング誤差 ε が最小になるように、拡散係数 D_{1m} と流速 U を同時に決定した。

ここで、 m は注入量、 t は時間、 L は拡散管長さ、 R は拡散管内径、 C は応答曲線、exp.は実測、cal.は計算値を表す。

$$C_{cal.} = \frac{m}{\sqrt{4\pi t K(U, D_{1m})}} \exp\left[-\frac{(L - Ut)^2}{4tK(U, D_{1m})}\right] \quad (5)$$

$$K(U, D_{1m}) = D_{1m} + \frac{R^2 U^2}{48D_{12}} \quad (6)$$

$$\varepsilon = \left[\frac{\int_{t_1}^{t_2} (C_{exp.}(t) - C_{cal.}(t))^2 dt}{\int_{t_1}^{t_2} (C_{exp.}(t))^2 dt} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

ここで、 m は注入量、 t は時間、 L は拡散管長さ、 R は拡散管内径、 C は応答曲線、exp.は実測、cal.は計算値を表す。

CO₂ + hexane, heptane, decane, methanol, ethanol の混合流体中における benzene, vitamin K₃ の拡散係数を測定した。代表的な結果として、CO₂+decane 混合流体中における vitamin K₃ の拡散係数は混合流体の組成が一定であれば、圧力の増加に伴い拡散係数は非線形的に減少した。これは、圧力の増加により流体の密度が増加することで、溶質である vitamin K₃ の平均自由行程が減少したためだと考えられる。したがって、拡散係数に対する密度の依存性を調査した結果、混合流体の組成が一定であれば、密度の増

加に伴い拡散係数が線形的に減少することが分かった。 vitamin K_3 の拡散係数に対する温度の影響を調査した結果、混合流体の組成が一定であれば、温度の上昇に伴い拡散係数が増加した。流体密度の観点から、温度上昇に伴い流体密度が減少したため、拡散係数が増加したと考えられる。したがって、 D_{1m}/T に対する密度の影響を図4に示す。図4より、組成が一定であれば、圧力・温度の影響は密度によって整理可能であることがわかる。

本研究で測定した混合流体中における拡散係数に対して、純溶媒中の相互拡散係数の相関式として知られる流体力学相関式による相関を行った。相関式に使用する混合流体の粘度は、上記で開発した粘度の推算法により算出した。 vitamin K_3 における相関結果を図5に示す。実験に対する相関式の値は平均相対誤差5%以下で相関可能であり、流体力学相関式が混合流体においても適用可能であることが示された。また、純溶媒中における拡散係数のみを用いて決定した流体力学相関式のパラメーターを用いた場合、混合流体中における拡散係数の推算精度は平均相対誤差10%以下であった。

4 結言

本研究では、代表的な輸送物性である粘度と拡散係数について、高圧条件下 CO_2 +有機溶媒混合流体における測定法と相関法をそれぞれ確立した。

引用文献

- (1) Janzen, T.; Vrabec, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, 57 (48), 16508–16517. (2) Galicia-Luna, L. A. et al. *J. Chem. Eng. Data* 2000, 45 (2), 265–271. (3) Chatwell, R. S. et al. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021, 23 (4), 3106–3115. (4) Zúñiga-Moreno, A. et al. *J. Chem. Eng. Data* 2002, 47 (6), 1418–1424. (5) Zúñiga-Moreno, A. et al. *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52 (5), 1960–1969. (6) Silva-Oliver, G. et al. *Fluid Phase Equilibria*. 2002, pp 161–172. (7) Tassaing, T. et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39 (12), 4470–4475. (8) Zúñiga-Moreno, A. et al. *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51 (5), 1723–1730. (9) Smith, R. L. et al. *J. Chem. Eng. Data* 2002, 47 (3), 608–612. (10) Funazukuri, T. *Supercrit. Fluids* 2018, 134 (December 2017), 28–32. (11) Pöhler, H.; Kiran, E. *J. Chem. Eng. Data* 1997, 42 (2), 379–383. (12) Zúñiga-Moreno, A. et al. *J. Chem. Thermodyn.* 2008, 40 (2), 180–192. (13) Zabala, D. et al. *J. Phys. Chem. B* 2008, 112 (51), 16610–16618. (14) Cullck, A. S.; Mathis, M. L. *J. Chem. Eng. Data* 1984, 29 (4), 393–396. (15) Nourozieh, H. et al. *J. Fluid Phase Equilib.* 2013, 337, 246–254. (16) Moreau, A. et al. *J. Mol. Liq.*

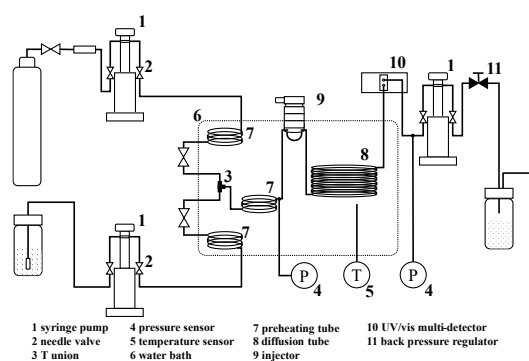


図3 拡散係数測定装置図

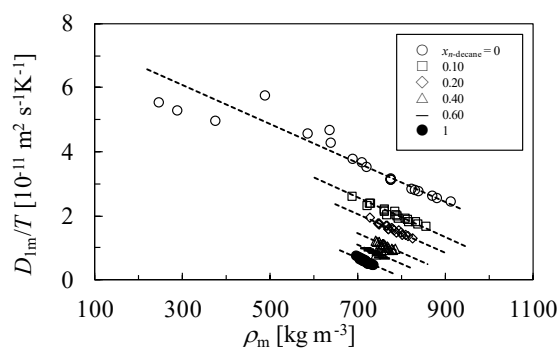


図4 D_{1m}/T に対する流体密度 ρ_m の影響

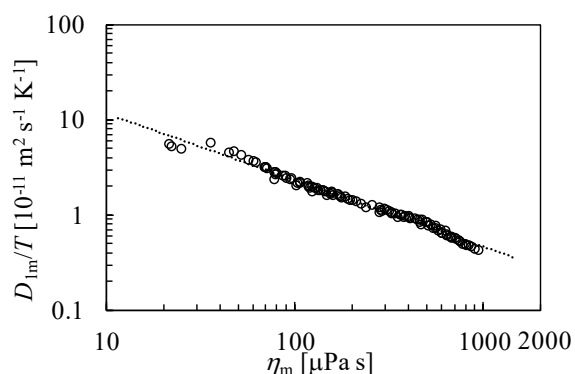


図5 流体力学相関式による相関

- 2022, 360. (17) Kariznovi, M. et al. *J. Chem. Thermodyn.* 2013, 57, 189–196. (18) Nourozieh, H. et al. *J. Chem. Eng. Data* 2013, 58 (5), 1236–1243. (19) Kariznovi, M. et al. *J. Chem. Thermodyn.* 2013, 57, 408–415. (20) Mohammed, M. et al. *J. P. M. J. Chem. Eng. Data* 2017, 62 (1), 422–439. (21) Kian, K.; Scurto, A. M. *J. Supercrit. Fluids* 2018, 133 (October 2017), 411–420. (22) Czubinski, F. F. et al. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2019, pp 3375–3384. (23) Yang, T. et al. *J. Mol. Liq.* 2021, 338, 116646. (24) Cui, J. et al. *J. Chem. Thermodyn.* 2021, 152, 106266. (25) Sih, R. et al. *J. Supercrit. Fluids* 2007, 41 (1), 148–157. (26) Sih, R.; Foster, N. R. *J. Supercrit. Fluids* 2008, 47 (2), 233–239. (27) Kariznovi, M. et al. *J. Chem. Thermodyn.* 2013, 67, 227–233. (28) Zhu, T. et al. *J. Chem. Eng. Data* 2020, 65 (8), 3820–3833. (29) Medina, I. *J. Chromatogr. A* 2012, 1250, 124–140. (30) Mantell, C. et al. *J. Supercrit. Fluids* 2003, 25 (1), 57–68. (31) Funazukuri, T. et al. *J. Supercrit. Fluids* 2016, 108, 19–25. (32) Lin, I. H.; Tan, C. S. *J. Supercrit. Fluids* 2008, 46 (2), 112–117. (33) Sassi, P. R. et al. *Anal. Chem.* 1987, 59 (8), 1164–1170. (34) González, L. M. et al. *J. Supercrit. Fluids* 2002, 24 (3), 219–229. (35) Smith, S. A. et al. *J. Supercrit. Fluids* 1990, 3 (4), 175–179. (36) Dong, X. et al. *J. Supercrit. Fluids* 2011, 58 (2), 216–225. (37) Zêzere, B. et al. *J. Supercrit. Fluids* 2018, 133 (October 2017), 297–308. (38) Dong, X. et al. *J. Supercrit. Fluids* 2010, 55 (1), 86–95. (39) Suárez-Iglesias, O. et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46 (11), 3810–3819. (40) Funazukuri, T.; Ishiwata, Y. *Fluid Phase Equilib.* 1999, 164 (1), 117–129. (41) Funazukuri, T. et al. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1991, pp 387–388.