

有機化合物の相互拡散係数の精密測定と推算法の確立

研究代表者 研究員 船造 俊孝 (中央大学理工学部応用化学科)

研究分担者 研究員 影井清一郎 (横浜国立大学大学院工学研究科)

研究分担者 研究員 西尾 匡弘 (工業技術院機械技術研究所)

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 D_{12} は反応器を設計する上で重要な物性値の一つである。さまざまな溶質について D_{12} の測定は数多く報告^[1-38]されているが、研究者によって必ずしも一致しておらず、また、測定データは十分とは言えない。いくつかの測定^[1-3, 7-9, 13, 31, 36, 38]を除いて、そのほとんどが Taylor 法によるものである。この方法は比較的精度が高く (1%程度)、また短い時間での測定が可能であると指摘されている^[39]。

Taylor 法での応答曲線の解析はほとんどがモーメント法によるものであるが、カーブフィッティング法 (FTD 法) を用いた研究^[12, 16, 18, 21, 26, 32, 33, 35, 40]もある。応答曲線がテーリングしている場合など、しばしばモーメント法では異常な値として算出される^[41]。圧力によってピークのゆがみの程度は異なるので、算出される D_{12} 値の精度についての圧力依存性を調べる必要がある。本研究は臨界点近傍を含む超臨界二酸化炭素中におけるアセトンの相互拡散係数を Taylor 法により測定し、応答曲線から FTD 法により D_{12} の値を求め、 D_{12} 値に及ぼすフィッティング誤差や測定波長依存性を調べた。また、 D_{12} 値の推算法についても論じた。

2 理論

円管内を十分発達した層流中にパルス状で注入したトレーサー物質の濃度は (1) 式で表される^[42, 43]。

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

ここで D_{12} は相互拡散係数、 R は管の内半径、 u_a は平均流速、 t は時間、 r と z は半径および軸方向距離である。

初期条件と境界条件は

$$C = \frac{m}{\pi R^2} \delta(z) \quad \text{at} \quad t=0 \quad (2)$$

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

$$C \text{ は有限} \quad \text{at} \quad z=\infty \quad (4)$$

ここで m はトレーサー注入量である。管断面における

面積平均濃度は

$$C_a = \frac{2}{R^2} \int_0^R C r dr \quad (5)$$

(1) 式は (6) 式と近似できる。

$$K \frac{\partial^2 C_a}{\partial z^2} - u_a \frac{\partial C_a}{\partial z} = \frac{\partial C_a}{\partial t} \quad (6)$$

初期条件と境界条件は次のようになる。

$$C_a = \frac{m}{\pi R^2} \delta(z) \quad \text{at} \quad t=0 \quad (7)$$

$$C_a \text{ は有限} \quad \text{at} \quad z=\infty \quad (8)$$

ここで

$$K = D_{12} + \frac{u_a^2 R^2}{48 D_{12}} \quad (9)$$

(6) 式の解は (10) 式で与えられる。

$$C_a = \frac{m}{\pi R^2 (4\pi K t)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(z-u_a t)^2}{4 K t} \right] \quad (10)$$

本研究では (11) 式で定義されるフィッティング誤差 ε を最小にするようにパラメーター D_{12} を求た。

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

ここでフィッティングの範囲はピーク高さの 10% 以上の応答曲線の部分とした。

3 実験

実験装置および方法

装置はシリンジポンプ (Model 100DX, ISCO), 予熱管 (0.817mm I.D.×5m long), インジェクター (Reodyne 7250), ステンレス製拡散管 (35.00m×0.80mm, コイル径 250mm), UV 検出器 (Multi 320, JASCO, Japan), 背圧弁 (JASCO, model 880-91), 恒温水槽からなる。純度 99.9950%, 水分 < 50ppm の二酸化炭素 (昭和炭酸製) を用いた。二酸化炭素を導入するシリンジポンプのタンク部分のジャケットに恒温水槽と同じ温度の温水を流し、温度を一定に保ってある。二酸化炭素はこのシリンジポンプによって、予熱管を経由して拡散管

に一定流速で送られている。拡散管の内径は x 線マイクロアナライザーにより両端を測定しその平均値を用いた ($0.817\text{mm} \pm 0.001\text{mm}$)。予熱管、インジェクター、拡散管は恒温水槽中に水平に、そしてほぼ同じ高さに設置されている。トレーサー物質のアセトン（特級、純正化学社製）はインジェクターにより拡散管に導入される。注入量は $0.5\mu\text{L}$ である。トレーサー濃度は拡散管出口の UV 検出器によって、波長域 195 から 350nm までスキャンしながら、 5nm おきにサンプリング間隔 1.6s で計算機に取り込まれる。拡散管の温度は検定済みの温度計で測定され、その変動は $\pm 0.05\text{K}$ 以下であった。系内の圧力は高周波数で開閉する電磁式背圧弁により圧力変動 0.1MPa 以下に制御されている。また、背圧弁の手前には微粉粒子を充填した充填カラムにより圧力変動をより小さくしている。2つの精密圧力計 ($1\text{--}50\text{MPa}$ 、と $1\text{--}10\text{MPa}$ 、Heise 社製) はインジェクターのすぐ上流と充填カラムのすぐ上流に設置され、また、圧力センサーに

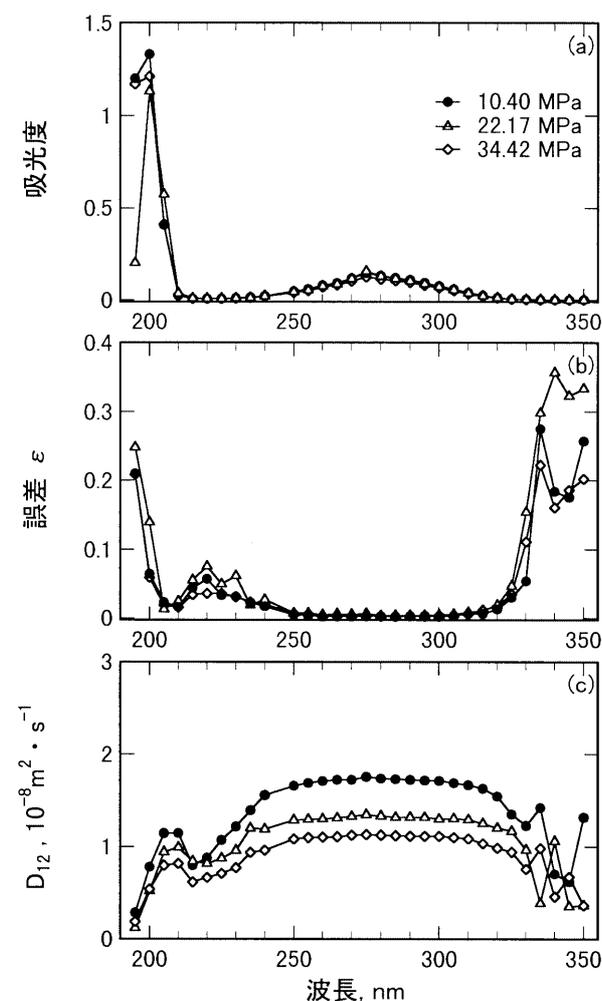


図1 308.2K, 10.40MPa(●), 22.17MPa(△), 34.42MPa(◇)における (a) 応答曲線ピーク頂点の吸光度, (b) フィッティング誤差, (c) D_{12} の値, のそれぞれについての波長依存性

より連続的に拡散管内の圧力は記録されている。

4 結果及び考察

測定波長依存性

図1に308.2Kにおける異なる3つの圧力10.40, 22.17, 34.42MPaについて, (a) 応答曲線のピーク頂点でのUV吸収スペクトル, (b) (11)式で定義されるフィッティング誤差, (c) 相互拡散係数 D_{12} のそれぞれに及ぼす測定波長依存性を示す。いずれの圧力の場合も, 190-210nmの領域を除いて275nmで最大の吸光度を示す。これに対応してフィッティング誤差は250-300nmで最小値を示し, 決定した D_{12} の値も波長に関係なくほぼ一定である。本研究では275nmを測定波長とした。

パラメーター感度

図2に308.2K, 10.40MPaにおけるFTD法で最もよくフィットした場合とモーメント法の場合についてそれぞれ計算した応答曲線と実測の応答曲線との比較を示す。図2bはそれぞれの計算値についての実測値からの偏差を示す。応答曲線全域でFTD法のフィッティング誤差が小さくなっていることがわかる。

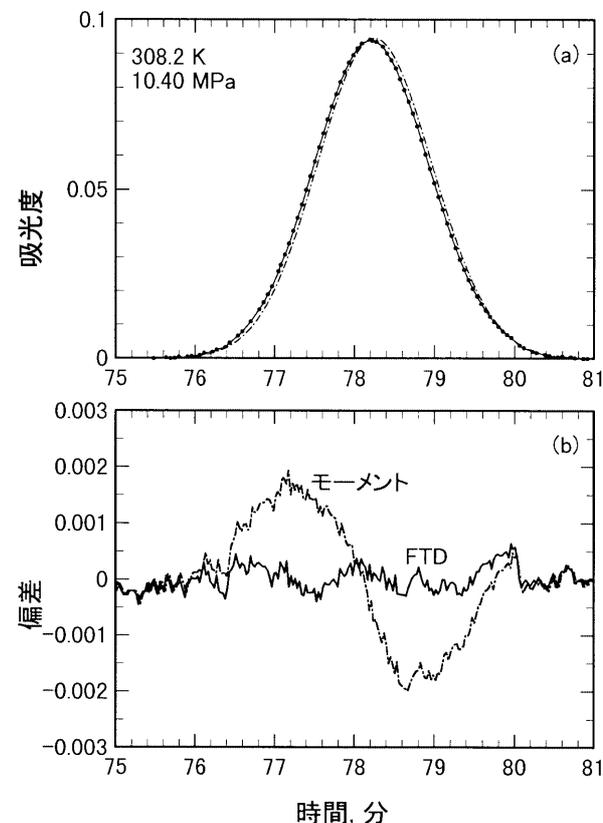


図2 308.2K, 10.40MPaにおける (a) 応答曲線, 実測値(●)と計算値(—FTD法, ---モーメント法), (b) 実測値からの偏差

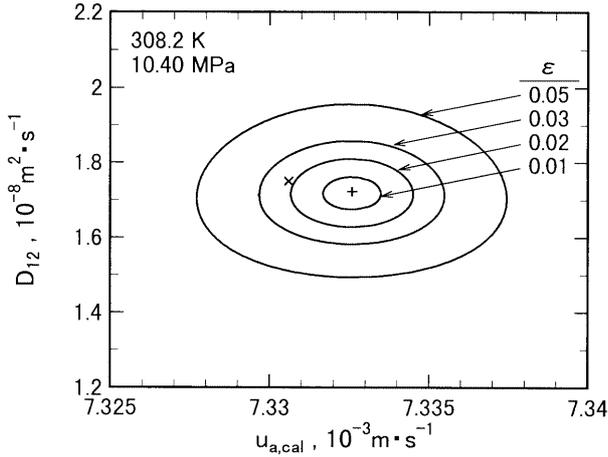


図3 308.2K, 10.40MPaにおける誤差等高線
+ : FTD法での最良のフィット値, × : モーメント法

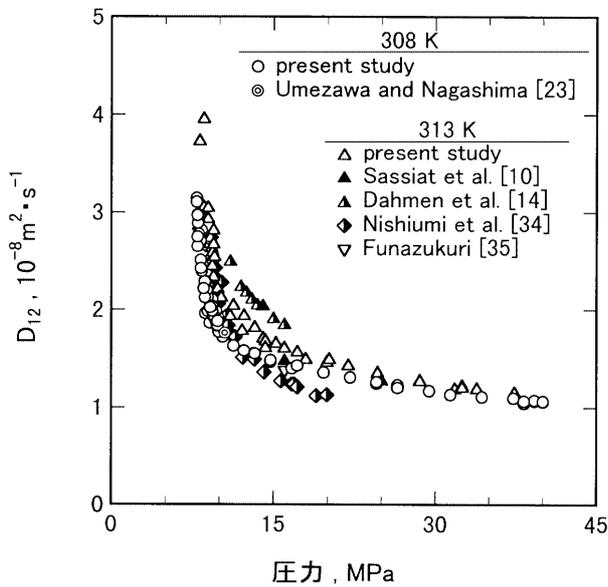


図4 本測定による測定値と文献値との比較

図3に同じく308.2K, 10.40MPaにおけるフィッティング誤差についての誤差等高線を示す。FTD法では D_{12} と u_a を調整パラメータとして選び、最もよくフィットした場合は $D_{12}=1.723 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ で、そのときのフィッティング誤差は0.0033であった。この図よりフィッティング誤差が0.01以下の有効な u_a の範囲は 7.3317×10^{-3} から $7.3335 \times 10^{-3} \text{m/s}$ である。一方、モーメント法からは $D_{12}=1.750 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$, $u_a=7.3306 \times 10^{-3} \text{m/s}$ でこの場合のフィッティング誤差を求めると0.021であった。

D_{12} の測定値

図4に本研究と既往の D_{12} の実測値と圧力との関係を示す。本研究を含めてこの図に示すすべての実測値は

Taylor法によるものである。 D_{12} の値は圧力の上昇とともに単調に減少している。本測定値と比べて314.3KにおけるNishiumiら^[34]のデータは低めに、また、313.2KのDahmenら^[14]のデータは高めになっている。313.2KのSassiatら^[10]のデータは本測定値とほぼ一致している。

Schmidt数による相関式

Funazukuri-Wakao^[26]は低圧から高圧まで有効な自己拡散係数および相互拡散係数推算のためのSchmidt数による相関式を提案した。

$$Sc^+ = \frac{Sc}{Sc^*} = 1 + \exp \left[\sum_{i=1}^5 a_i \left(\frac{v_0}{v} \right)^i \right] \quad (12)$$

ここで

$$Sc^* = \frac{5}{6} \left[\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2\sigma_2} \right]^2 \left[\frac{2M_1}{M_1 + M_2} \right]^{1/2} \quad \text{相互拡散係数}$$

$$Sc^* = \frac{5}{6} \quad \text{自己拡散係数}$$

である。ここで係数 a_i は文献^[26]に示す。 Sc と Sc^* はそれぞれ同じ温度における高圧と低圧(1atm)でのシュミット数、 v は溶媒モル体積、 v_0 は細密充填モル体積、 σ_1 と σ_2 はそれぞれ溶質と溶媒の剛体球径である。ここで溶媒の σ_2 値は v_0 と温度の相関式から得られる^[21]。溶質の σ_1 値がわからないときは次式によって近似する。

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\sigma_{vw,1}}{\sigma_{vw,2}} \quad (13)$$

ここで $\sigma_{vw,1}$ と $\sigma_{vw,2}$ はそれぞれ溶質と溶媒のvan der Waals径で、Bondi^[44]の方法により推算される。

図5は本研究による D_{12} 測定値とSchmidt数による相関式を示す。ここで、Schmidt数による相関式は調整パラメータを一切含んでいない。実測値でフィッティング精度がよいもの($\epsilon < 0.01$ 白抜きの記号)は広範囲な圧力範囲(308.2Kで8.3-40MPa, 313.2Kでは9.1-40MPa)でよく相関式と一致している。一方フィッティング精度の低いデータ($\epsilon > 0.01$ 黒抜きの記号)は相関式からはずれることがわかる。Higashiら^[36]はSchmidt数による相関式は彼らが測定した二酸化炭素中のナフタレンの D_{12} 値をよく表せると指摘している。図6は文献値とSchmidt数の相関式と比較したものである。文献値はいずれも本測定値よりも相関式からの偏差は大きい。Sassiatら^[10]及びUmezawaとNagashima^[23]のデータは低圧域でほぼ相関式と一致している。

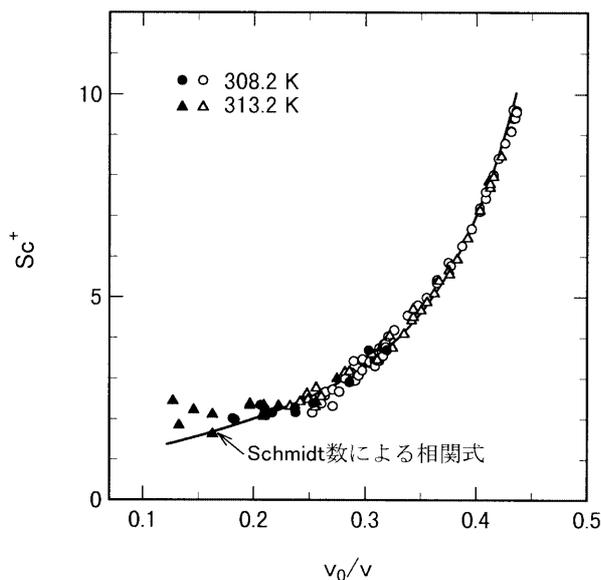


図5 Schmidt数による相関式(実測値)

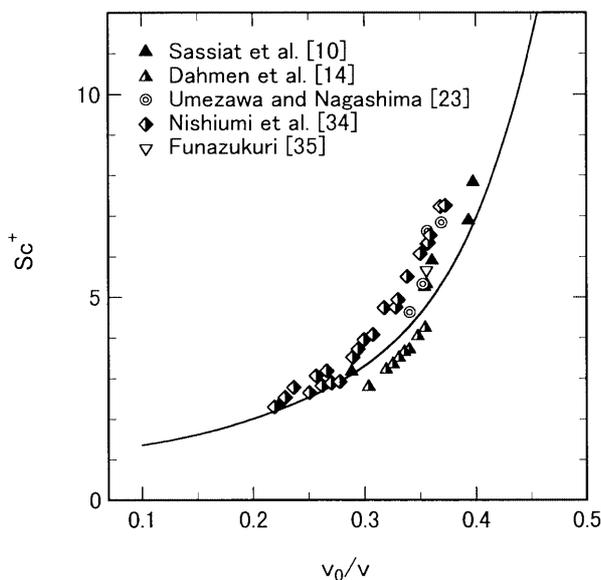


図6 Schmidt数による相関式(文献値)

5 結論

Taylor法により二酸化炭素中のアセトンの相互拡散係数を308.2Kと313.2Kで7.9MPaから40MPaまでの圧力範囲で測定した。FTD法はモーメント法より精度よく相互拡散係数を決定できた。308.2Kでは8.3MPa(CO₂密度572kg/m³)以下、313.2Kでは9.1MPa(510kg/m³)以下で、D₁₂測定値の精度は急激に圧力の減少とともに低下した。フィッティング精度の高いデータ(ε<0.01, 308.2Kで8.3MPa以上, 313.2Kで9.1MPa以上)はSchmidt数による相関式とよく一致した。

参考文献

- [1] Iomtev, M. B. and Tsekhanskaya, Y. V., *Russ. J. Phys. Chem.* 38 (1964) 485-487.
- [2] Tsekhanskaya, Y. V., *Russ. J. Phys. Chem.* 45 (1971) 744.
- [3] Vinkler, E. G. and Morozov, V. S., *Russ. J. Phys. Chem.* 49 (1975) 1405-1406.
- [4] Swaid, I. and Shneider, G. M., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 969-974.
- [5] Feist, R. and Schneider, G. M., *Sep. Sci. Technol.* 17 (1982) 261-270.
- [6] Lauer, H. H., McManigill, D. and Board, R. D., *Anal. Chem.* 55 (1983) 1370-1375.
- [7] Saad, H. and Gulari, E., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 834-837.
- [8] Debenedetti, P. G. and Reid, R. C., *AIChE J.* 32 (1986) 2034-2046.
- [9] Knaff, G. and Schlünder, E. U., *Chem. Eng. Process.* 21 (1987) 101-105.
- [10] Sassi, P.R., Mourier, P., Caude, M.H. and Rosset, R.H., *Anal. Chem.* 59 (1987) 1164-1170.
- [11] Bruno, T. J., *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* 94 (1989) 105-112.
- [12] Funazukuri, T., Hachisu, S. and Wakao, N., *Anal. Chem.* 61 (1989) 118-122.
- [13] Lamb, D. M., Adamy, S. T., Woo, K. W. and Jonas, J., *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 5002-5005.
- [14] Dahmen, N., Kordikowski, A. and Schneider, G. M., *J. Chromatogr.* 505 (1990) 169-178.
- [15] Dahmen, N., Dülberg, A. and Schneider, G. M., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 94, (1990) 384-386.
- [16] Erkey, C., Gadalla, H. and Akgerman, A., *J. Supercrit. Fluids* 3 (1990) 180-185.
- [17] Bruno, T. J. *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*, Bruno, T. J. and Ely, J. F. eds. (CRC Press, New York, 1991), pp.293-324.
- [18] Funazukuri, T., Hachisu, S. and Wakao, N., *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1323-1329.
- [19] Liong, K. K., Wells, P. A. and Foster, N. R., *Ind. Eng. Chem. Res.* 3 (1991) 1329-1335.
- [20] Olesik, S. V. and Woodruff, J. L., *Anal. Chem.* 63 (1991) 670-676.

- [21] Funazukuri, T., Ishiwata, Y. and Wakao, N., *AIChE J.* 38 (1992) 1761-1768.
- [22] Liong, K. K., Wells, P. A. and Foster, N. R., *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 390-399.
- [23] Umezawa, S. and Nagashima, A., *J. Supercrit. Fluids* 5 (1992) 242-250.
- [24] Wells, T. Foster, N. R. and Chaplin, R. P., *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 927-934.
- [25] Bueno, J. L., Suárez, J. J., Dizy, J. and Medina, I., *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 344-349.
- [26] Funazukuri, T. and Wakao, N., Preprint of the AIChE fall meeting, New Orleans (1993).
- [27] Levelt Sengers, J. M. H., Deiters, U. K., Klask, U., Swidersky, P. and Schneider, G. M., *Int. J. Thermophys.* 14 (1993) 893-922.
- [28] Shenai, V. M., Hamilton, B. L. and Matthews, M. A., ACS Symp. Ser. 514 *Supercritical Fluid Engineering Science*, Kiran, E. and Brennecke, J. F., eds. (1993) pp.92-103.
- [29] Suarez, J. J., Bueno, J. L. and Medina, I., *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 2419-2427.
- [30] Catchpole, O. J. and King, M. B., *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1828-1837.
- [31] Lai, C. C. and Tan, C. S., *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 674-680.
- [32] Akgerman, A., Erkey, C. and Orejuela, M., *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 911-917.
- [33] Funazukuri, T. and Nishimoto, N., *Fluid Phase Equil.* 125 (1996) 235-243.
- [34] Nishiumi, H., Fujita, M. and Agou, K., *Fluid Phase Equil.* 117 (1996) 356-363.
- [35] Funazukuri, T., *J. Chem. Eng. Japan* 29 (1996) 191-192.
- [36] Higashi, H., Iwai, Y., Takahashi, Y., Uchida, H. and Arai, Y., *Fluid Phase Equil.* 144 (1998) 269-278.
- [37] Silva, C. M. and Macedo, E. A., *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1490-1498.
- [38] Tuan, D. Q., Yener, M. E., Zollweg, J. A., Harriott, P. and Rizvi, S. S. H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 554-561.
- [39] Wakeham, W. A., Nagashima, A. and Sengers, J. V., *Measurement of the Transport Properties of Fluid* (Blackwell Sci. Pub., Oxford, 1991), p. 233.
- [40] Funazukuri, T., Nishimoto, N. and Wakao, N., *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 911-915.
- [41] Wakao, N. and Kagueli, S. *Heat and Mass Transfer in Packed Beds*, (Gordon and Breach, New York, 1982), p.18.
- [42] Taylor, G., *Proc. Roy. Soc. London A*219 (1953) 186-203.
- [43] Aris, R. *Proc. Roy. Soc. London A*235 (1956) 67-77.
- [44] Bondi, A., *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441-451.

この報告書は発表論文 "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," International Journal of Thermophysics, 21 (2000) 651-669 をもとに作成した。