

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18254

研究課題名(和文) 高温高压水-アルコール系のマクロ物性挙動の支配因子探索に基づく新規反応溶媒設計

研究課題名(英文) New reaction solvent design based on the search for controlling factors of macroscopic physical property of water-alcohol mixture at high temperatures and high pressures

研究代表者

小野 巧 (Ono, Takumi)

東北大学・工学研究科・教育研究支援者

研究者番号：20637243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：高温高压条件の水-アルコール混合系は新規反応溶媒としての利用が期待される。本研究では、プロセスの開発・設計に必要となる高温高压条件の密度・粘度データの測定を行った。これまでに当研究グループで開発した装置を改良し、350 - 40MPaまでの水-メタノール、水-エタノール、水-n-プロパノールの密度・粘度を高精度で測定することに成功した。また、測定した密度データを反映させた分子動力学計算を行い、密度・粘度を始めとするマクロ物性と、ミクロ物性との関係を明らかにした。さらに、Eyring理論に状態式および混合則を組み合わせることで、密度・粘度を高温高压条件まで連続的に相関することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Water-alcohol mixtures at high temperature and pressure are expected as a new reaction solvent. In this study, density and viscosity data, which are required for process development and design, were measured at high temperatures and pressures. The density and viscosity measurement system developed by our group were improved, and those of water-methanol, water-ethanol and water-n-propanol were measured with high accuracy at temperatures under 618 K and pressures under 40 MPa. Molecular dynamics simulation reflecting measured density data were performed and the relationship between macroscopic and microscopic properties were clarified. Moreover, densities and viscosities measured in this study and reported in the literature were correlated continuously up to high temperatures and high pressures using the combination of the Eyring's theory, equation of state and mixing rule.

研究分野：化学工学

キーワード：高温高压アルコール水溶液 密度 粘度 分子シミュレーション 水素結合 Eyring理論

1. 研究開始当初の背景

亜・超臨界領域を含む高温高压水を利用した反応では、通常の水や有機溶媒では得られない特性が得られるため、新規反応溶媒としての利用が検討・実用化されている。この高温高压水に第2成分(溶質)が加わった場合、溶質まわりの局所的な環境とバルクの環境の間で密度や組成が大きく異なるという溶媒和現象(クラスタリング)が観察されることが知られており、これは溶質と溶媒の大きさ、形、相互作用力、極性などの違いに起因する。この現象は、適当な共溶媒を超臨界水中に添加することにより、局所的な性質を調整することができる新規反応溶媒としての利用が可能であることを意味している。高温高压水に対する添加剤としては、高温下での安定性という観点から、主に低級アルコールが候補に挙げられる。

高温高压下における水-アルコール混合系を反応溶媒として使用する試みは数例存在しており(A. Chowdhury et al., J Supercrit Fluid, 2011)、純成分溶媒を用いるよりも好ましい結果が得られるケースがあることが報告されているものの、純成分を用いた検討と比較すると非常に僅少である。この理由としては、高温高压水-アルコール系の溶媒特性に関して未だ不明な点が多く、その制御手法まで検討が及んでいないためである。実際問題として、基本的な熱力学物性である密度でさえ組成依存性まで着目したものはメタノールでも250以上の温度域では報告は皆無であり、粘度においては75以下の温度域の報告に限られる。

このような背景から当研究グループは高温高压下における水-アルコール系のマクロ・ミクロ物性の挙動を明らかにするため、密度・粘度測定装置の開発および測定を行うと共に、分子動力学計算により溶液構造の解析を行ってきた。これまでに測定した水-メタノール系の体積挙動(過剰モル体積 V^E)を図1に示す。

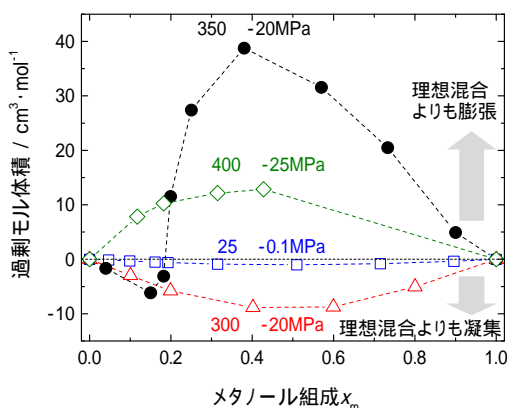


図1 水-メタノール系の過剰モル体積の組成依存性

350 に着目すると、 $X_m = 0.2$ 付近を境に V^E が負から正へと変化する傾向が確認できる。また分子動力学計算から同条件での自己拡

散係数 D を求めたところ、水、メタノール分子共に D は X_m の増加に伴い $X_m = 0.2 \sim 0.3$ 付近で急激に増加することを確認している。この現象は、常温常圧下で生じることが知られている籠状構造の崩壊が駆動力となり、高温高压に起因する分子間力と運動性の強い拮抗状態が崩れ、凝集性から膨張性への急激な変化が生じたものである可能性について報告した(T. Ono et al., Fluid Phase Equilib., 2011)。また高温高压条件の水-メタノール系の粘度に関しても $X_m = 0.2 \sim 0.3$ 付近で挙動が変化する、つまり溶液構造が大きく変化する組成の閾値が存在することを確認している。以上の結果は、高温高压条件での水-アルコール系は組成変化のみで溶媒環境が劇的に変化させることができる可能性を示しているが、この変化する領域は温度、圧力、アルコール種の違いによって、どのようにシフトしていくのか、またその時のミクロ的な溶液構造、変化のメカニズムに関しては不明である。

2. 研究の目的

亜臨界・臨界条件における水-アルコール系の密度・粘度データを温度・圧力・組成・アルコール種依存性まで考慮して蓄積し、分子動力学計算による解析を相補的に用いることで高温高压条件での特異的な物性挙動を明らかにする。さらに、高温高压条件の水-アルコール系を用いた新規プロセス開発に必要な密度・粘度相関手法の構築を行う。

3. 研究の方法

当研究グループがこれまでに開発した密度・粘度同時測定装置の改良を行い、測定精度を向上に取り組み。具体的には密度測定に用いている振動管の形状・熱処理の最適化および恒温槽の改良により温度分布を減少させる。その後、高温高压水-アルコール系を対象とした密度・粘度測定を行う。高温高压下で見られる過剰モル体積の正負の逆転が生じる領域に着目し、この現象の温度、圧力、アルコール種、粘度挙動との関係を整理する。さらに部分モル体積、分子動力学計算を用いた解析により、分子間相互作用に基づいたミクロ的な観点から解析を行う。最後に、測定した密度・粘度挙動を Eyring theory に状態方程式と混合則を組み合わせたモデルを用いて相関を行い、その適用性を評価する。

4. 研究成果

(1) 高温高压条件における密度・粘度測定

装置の改良を行うことで、350 高压条件において、密度および粘度の拡張不確かさをそれぞれ 3.5 kg/m^3 , $3.1 \text{ } \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ で測定することに成功した。測定した密度から算出した過剰モル体積は、アルコール組成の増加に伴い負から正に変化する傾向を示し、アルキル鎖長の増加に伴いより低い温度条件でこの傾向が表れることを示した(図2)。

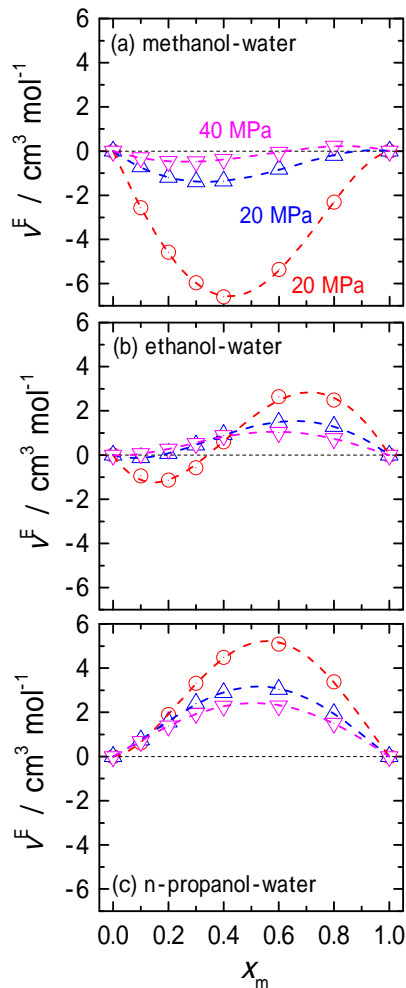


図 2 水-アルコール混合系の過剰モル体積の組成依存性(300 高压条件)

また、粘度の組成依存性は 300 以下では極大値を示すのに対し 350 では極小、つまり混合により粘度が低下することを示した。

(2) 分子動力学計算による水-アルコール混合系の解析

一般的に、粘性は粒子の集団としての運動を反映し、自己拡散係数は単粒子拡散輸送を反映する傾向があり、高温高压条件での粘度と拡散係数との関係は常温常圧条件とは大きく異なるものとなる。したがって、水和構造を形成する水溶液の動的性質の本質的な理解のためには広い温度圧力条件におけるミクロ物性を含めたいくつかの動的物性の関係を相補的に理解することが重要である。そこで本研究では、203 -40 MPa 以下の条件で分子動力学シミュレーションを行い、粘度および拡散係数の関係を調べた。本研究では密度の実測値をパラメータとして分子動力学シミュレーションに用いることで、実際の体積挙動を反映させた検討を行った。分子シミュレーションから粘度を決定する方法は、(i) 平衡シミュレーションと (ii) 非平衡シミュレーションの 2 種類に大別されるが、

本研究では収束性が高い非平衡シミュレーションの一つである Periodic Perturbation(PP)法を用いた。また、拡散係数の算出には Green-Kubo 法を用いた。PP 法ではセル内の分子に外力を加え、その応答から粘度を算出する。大きな外力を加えることで計算の収束性は向上するが、過剰な外力は水溶液中の溶液構造に影響を与える可能性がある。検討した系においては、 $4 \times 10^{13} \text{ m/s}^2$ 程度の加速度を外力として加えることで、計算精度と収束性を両立できることを明らかにした。

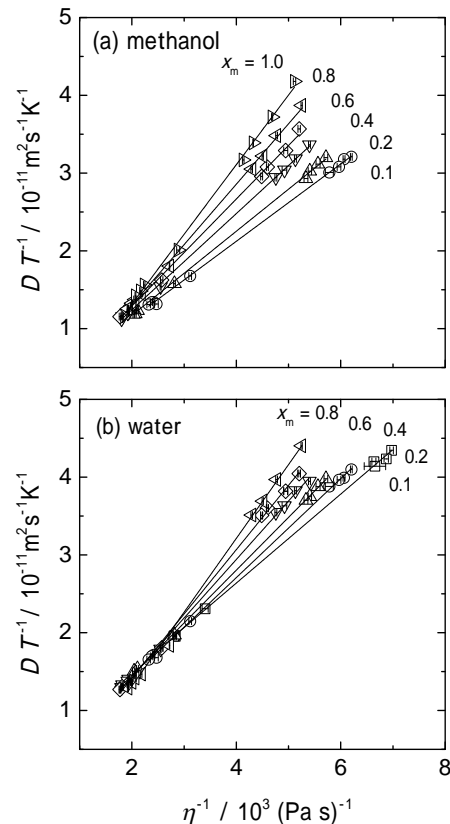


図 3 メタノール-水混合系における自己拡散係数 D /温度 T と $1/\text{粘度}$ の関係(77 ~ 203 , 10-40 MPa)

分子シミュレーションより得られた常温常圧条件におけるメタノール-水混合系の粘度および自己拡散係数は実験値ならびに既往の報告値を定性的に表すことができた。メタノール-水混合系の粘度と自己拡散係数の関係を議論するために、Stokes-Einstein 方程式を用いて、メタノールと水の両方の自己拡散係数 D /温度 T と $1/\text{粘度}$ の関係を求めた。Stokes-Einstein 方程式は元々粘性流体中のメソスコピック球体の拡散運動を記述するために提案されたものであり、粘性が組成に応じて変化する混合溶液中の拡散分子への適用は想定されていない。しかし、Walser らは分子への適用を試みており、メタノール-水混合系の動的特性の支配的因子を求めするため、 D/T と $1/\text{粘度}$ の傾きから各成分の流体力学的半径を評価している (Walser et al.,

Chem. Phys. Lett., 2001). 本研究ではこの結果に倣い, 77 -10 MPa 以上のメタノール-水混合系に対して Stokes-Einstein の関係を適用した. その結果, それぞれの組成条件において D/T と $1/\eta$ は線形関係を示した(図3). これは, 検討した温度圧力条件では, みかけの流体力学的半径の値はそれぞれの組成条件でほぼ一定と見なせることを意味している. またメタノールのみかけの流体力学的半径は水よりも大きくなることを示した. さらにみかけの流体力学的半径は組成の変化に対し線形に増加した. したがって, 粘度および拡散係数の組成依存性は, ice-berg に起因する極大および極小をそれぞれ有するが, みかけの流体力学的半径は ice-berg の影響を反映しないことを明らかにした.

(3) 密度・粘度相関方法の検討

密度・粘度の相関は Eyring 理論に Volume translate Peng-Robinson 状態式および Redlich-Kister 混合則を組み合わせたことで行った. Eyring 理論中に含まれる比例因子は既往の報告に倣って 1 とし, 混合則中に含まれる 2 つの相互作用パラメータ k_{ij} , k_{ji} を用いて密度・粘度を相関したところ, 200 以下では密度・粘度をそれぞれ 3.2 % および 6.4 % で相関できたが, 250 以上では相関精度は大幅に低下した(図4実線). 相互作用パラメータの温度依存性に注目すると, 200 以下では 0 に収束する傾向を示すのに対し, 200 以上ではその傾向が見られなかった. これは高温条件では Eyring 理論中の ΔG^\ddagger を 1 とすると過剰ギブズエネルギーを適切に表現できず, その影響が相互作用パラメータに波及することで, 200 以上で密度・粘度の相関精度が大幅に低下したと考えた. そこで, 相関方法を 200 を境に相互作用パラメータ k_{ij} , k_{ji} をフィッティングパラメータとして相関する方法から ΔG^\ddagger を用いて相関する方法に切り替えることで, 密度・粘度を 8.9 %, 4.6 % 以内で相関することに成功した(図4破線). また, この時の ΔG^\ddagger にはそれぞれのアルコール種ごとに温度依存性が見られたことから粘度の外挿推算の可能性を示すことができた

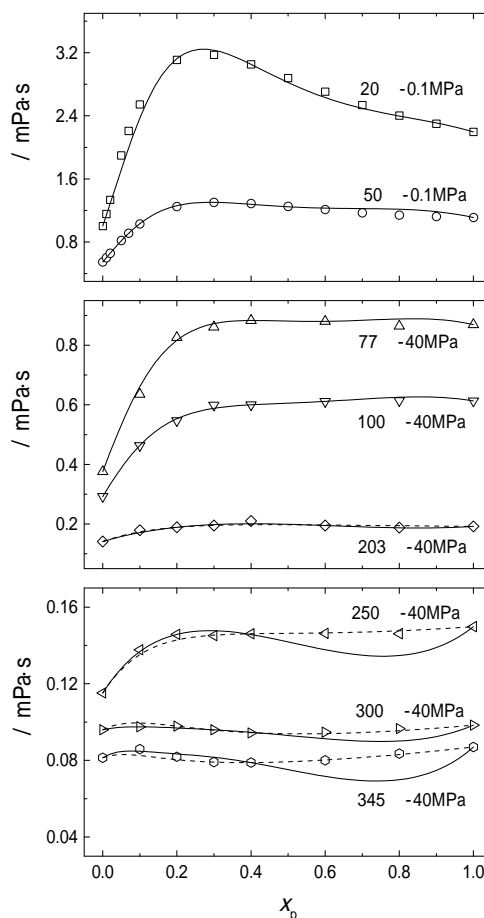


図4 n-プロパノール-水混合系の粘度の組成依存性および Eyring 理論 + Volume translate Peng-Robinson 状態式 + Redlich-Kister 混合則による相関結果(実線: 相互作用パラメータ k_{ij} , k_{ji} を使用, 破線: 比例因子 ΔG^\ddagger を相関パラメータとして使用)

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

(1) T. Ono, M. Kyoda, R. Amezawa, M. Ota, Y. Sato, H. Inomata, Measurement and Correlation of Density and Viscosity of n-Alcohol-Water Mixtures at Temperatures up to 618 K and at Pressures up to 40 MPa, Fluid Phase Equilibria, 査読有, 453, 2017, 13-23, DOI: 10.1016/j.fluid.2017.09.005

(2) T. Ono, M. Ota, Y. Sato, H. Inomata, Hydrogen bond lifetimes in supercritical methanol-water mixtures via MD simulation, Molecular Physics, 査読有, 114, 2016, 2974-2982, DOI: 10.1080/00268976.2016.1213435

(3) T. Ono, K. Horikawa, Y. Maeda, M. Ota,

Y. Sato, H. Inomata, Dynamic properties of methanol-water mixtures at the temperatures up to 476.2 K and at high pressures via molecular dynamics simulation, Fluid Phase Equilibria, 査読有, 420, 2016, 30-35, DOI: 10.1016/j.fluid.2015.12.010

(4) T. Ono, R. Amezawa, A. Igarashi, M. Ota, Y. Sato, H. Inomata, Measurements and correlations of density and viscosity for short chain (C1-C3) n-alcohol-water mixtures in the temperature range from 350.7 K to 476.2 K at pressures up to 40 MPa, Fluid Phase Equilibria, 査読有, 407, 2016, 198-208, DOI: 10.1016/j.fluid.2015.07.012

〔学会発表〕(計 10 件)

(1) 洞俊貴, 古川凌, 小野巧, 大田昌樹, 佐藤善之, 猪股宏, 分子動力学を用いた Kirkwood-Buff 理論に基づく高温高圧アルコール水溶液の密度ゆらぎの解析, 化学工学会第 49 回秋季大会, 名古屋大学, 2017 年 9 月 21 日

(2) T. Ono, T. Hora, M. Ota, Y. Sato, H. Inomata, Local structural order analysis of methanol-water mixture at temperatures up to 618 K and at pressures up to 40 MPa via molecular dynamics, The 5th international symposium on Aqua Science and Water Resources, Fukuoka, Japan, 11 Aug. 2017

(3) 小野巧, 洞俊貴, 大田昌樹, 佐藤善之, 猪股宏, MD シミュレーションによる高温高圧下のメタノール水溶液周囲の配位構造解析, 分離技術会年会 2017, 明治大学, 2017 年 5 月 26 日

(4) 茂垣貴久, 経田萌, 小野巧, 大田昌樹, 佐藤善之, 猪股宏, 常温から水の臨界点近傍におけるアルコール水溶液の密度・粘度測定および温度・圧力・アルコール種依存性の検討, 分離技術会年会 2017, 明治大学, 2017 年 5 月 26 日

(5) T. Ono, M. Kyoda, R. Amezawa, M. Ota, Y. Sato, H. Inomata, Measurements and correlations of density and viscosity for normal and branched alcohol - water solutions at temperatures and pressures up to 618 K and 40 MPa, The 11th Asian Thermodynamics Properties Conference, Yokohama, Japan, 4 Oct. 2016

(6) 小野巧, 洞俊貴, 経田萌, 大田昌樹, 佐藤善之, 猪股宏, 高温高圧アルコール水溶液の密度・粘度挙動と自己・相互拡散係数の関

係, 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島大学, 2016 年 9 月 7 日

(7) 洞俊貴, 小野巧, 大田昌樹, 佐藤善之, 猪股宏, 分子動力学法による高温高圧メタノール水溶液の熱力学量算出に関する検討, 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島大学, 2016 年 9 月 7 日

(8) 小野巧, 雨澤亮介, 経田萌, 大田昌樹, 佐藤善之, 猪股宏, 高温高圧アルコール水溶液の特徴的な密度・粘度挙動の解析および相関手法の検討, 化学工学会第 81 年会, 関西大学, 2016 年 3 月 13 日

(9) 小野巧, 雨澤亮介, 経田萌, 大田昌樹, 佐藤善之, 猪股宏, 573 K, 40 MPa までのアルコール水溶液を対象とした振動管および毛細管法による密度・粘度同時測定, 第 36 回日本熱物性シンポジウム, 東北大学, 2015 年 10 月

(10) 雨澤亮介, 経田萌, 小野巧, 佐藤善之, 猪股宏, 高温高圧アルコール水溶液の密度粘度測定および Eyring theory による推算, 化学工学会第 47 回秋季大会, 北海道大学, 2015 年 9 月 10 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野 巧 (ONO TAKUMI)
東北大学・大学院工学研究科
教育研究支援者
研究者番号: 20637243