

平成21年3月31日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18560725

研究課題名（和文） ガス膨張液体中の拡散係数の測定と相関

研究課題名（英文） Measurement and correlation of diffusion coefficients in gas expanded liquids

研究代表者

船造 俊孝（FUNAZUKURI TOSHITAKA）

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60165454

研究成果の概要：

ガス膨張液体中の各種溶質の拡散係数の測定と相関を目的とし、動的光散乱装置により二酸化炭素加圧による、ヘキサン、メタノール、エタノールの膨張液体中のナノ粒子の拡散係数を測定した。既往の相関式の有効性を検討した結果、流体力学相関式により測定値をよく表せた。また、常圧の液体から超臨界流体中まで、各種溶質の拡散係数を過渡応答法を用いて測定し、これらの値を用いて、広範囲な溶媒密度領域において流体力学相関式の有効性を実証した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,000,000	0	2,000,000
2007年度	900,000	270,000	1,170,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,500,000	450,000	3,950,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：拡散係数，ガス膨張液体，高圧，輸送物性，相関式，超臨界

## 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素などの気体を加圧した溶剤（ガス膨張液体）は液体状態のまま体積が数倍にも膨張し、液体なみの溶解力を保ったまま、気体に近い低粘性、高拡散性を示す。この特異な物性を有する溶液は有機溶剤のみの場合と比べて、高い反応性や高選択性が期待できる反応場と考えられる。近年、このガス膨張液体の諸物性が注目され、粘性などの測定が始まっているが、拡散係数についての測定

は非常に少なく、また、推算方法も確立されていない。ガス膨張液体中の種々の溶質の拡散係数のデータの蓄積と推算法が求められている。

## 2. 研究の目的

ガス膨張液体中の種々の溶質について、拡散係数を測定し、拡散係数の温度、圧力依存性を調べ、推算のための相関式を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

ガス膨張液体は超臨界流体と液体の間での密度を持つので、ガス膨張液体だけでなく、超臨界流体や液体溶媒中の拡散係数を合わせて測定することにより、低密度から高密度まで、拡散係数の密度依存性やガス膨張液体の特異性などが明らかにできる。そこで、下記の3項目について、研究を行なった。

#### (1) 耐圧セル装備の動的光散乱装置(DLS)による測定

ガス膨張中の種々のナノ粒子の拡散係数を、温度、圧力、CO<sub>2</sub> モル分率を変えて測定し、種々の条件が拡散係数に及ぼす影響を調べた。

#### (2) 過渡応答法による拡散係数の測定

超臨界流体や高圧液体中の拡散係数を信頼性の高い過渡応答法で測定した。具体的には比較的極性の低い溶質については、Taylor法により、極性溶質については CIR (Chromatographic impulse response) 法を用いて測定した。

#### (3) 相関式の作成

本測定による測定データと既往の文献データを用いて、種々の相関式の有効性を調べ、特に流体力学相関式を用いて、その係数を決定した。

### 4. 研究成果

#### (1) 動的光散乱装置によるナノ粒子の拡散係数の測定

図1に25°Cで、広範囲なCO<sub>2</sub> モル分率についてのCO<sub>2</sub> 膨張ヘキサン中の金ナノ粒子の測定結果を示す。CO<sub>2</sub> モル分率が0.46 (P=3.2MPa)まではモル分率の増加(圧力の増加)に伴って、拡散係数はわずかに増加するが、それ以上のモル分率では、急激に拡散係数値が減少し、それに伴って粒径は増大した。これは粒子の凝集のためだと考えられる。CO<sub>2</sub> モル分率の増加に伴い、密度や粘度は連続的に変化するので、モル分率の増加に伴う急激な凝集の始まりの原因は不明である。いずれの粒子についても凝集の程度などは異なるが、類似の傾向を示した。

#### (2) 過渡応答法による超臨界二酸化炭素および液体溶媒中の拡散係数測定

図2に本研究で測定した、313.2 K, 11.0MPaで、二酸化炭素中における各種溶質の拡散係数値について、溶質分子量の影響を示す。直鎖脂肪酸やそのエステル、円板状のクラウンエーテルなど分子形状が大きく異なる溶質について、拡散係数は一義的には分子量の $-0.5$ 乗に比例して減少することがわかる。図3には比較のために、DLSで測定したCO<sub>2</sub> 膨張メタノール、エタノール及び有機溶

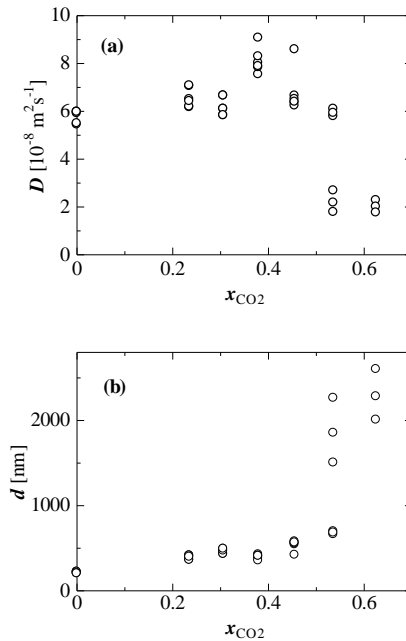


図1. 25°C、CO<sub>2</sub> 膨張ヘキサン中における金ナノ粒子の拡散係数(a)と対応する粒子径に及ぼすCO<sub>2</sub> モル分率の影響

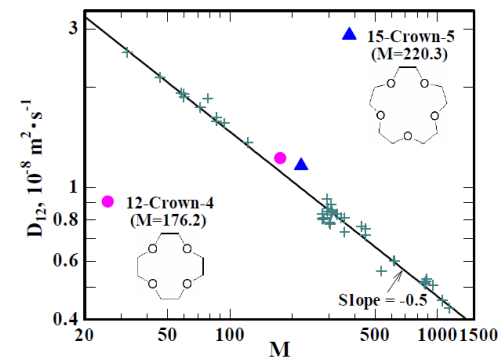


図2. 313.2K, 11.0MPaでCO<sub>2</sub> 中における種々の溶質の拡散係数に及ぼす溶質分子量の影響

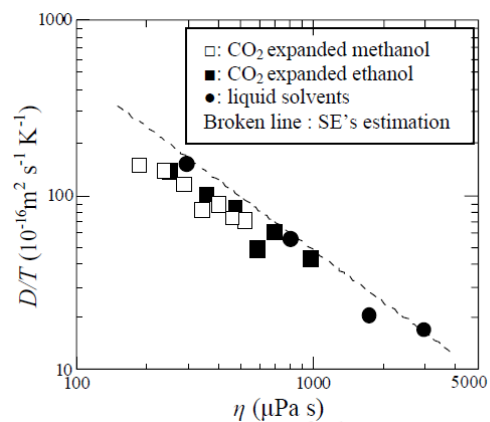


図3. DLS法による種々の溶媒中におけるポリスチレン粒子の拡散係数測定値についての流体力学相関式の有効性

媒中におけるポリスチレン粒子の拡散係数についての流体力学相関式の有効性を示したものであるが、CO<sub>2</sub> 膨張液体についても、超臨界流体中や液体溶媒の場合と同じく、流体力学相関式は有効であった。

### (3) 相関式

図4に流体力学相関式によるクラウンエーテル 15-crown-5 の自己拡散係数(文献値)、種々の有機溶媒中の相互拡散係数(文献値)および超臨界二酸化炭素の相互拡散係数(本測定)についてのプロットを示す。非常に広範囲な溶媒粘度域において、自己および相互拡散係数値とも溶質が固定されていれば、溶媒の種類によらず、一つの相関式で表されることがわかる。

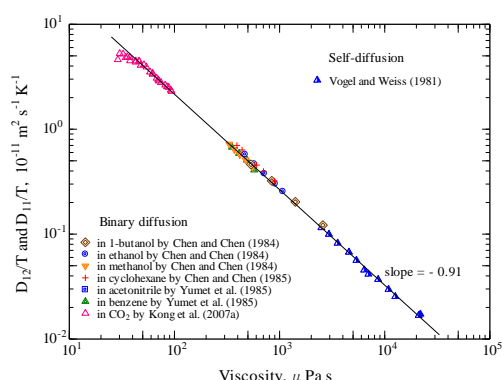


図4. 15-crown-5 についての流体力学相関式によるプロット

以上のように、ガス膨張液体中の粒子の拡散係数も超臨界流体中および液体溶媒中の種々の溶質の拡散係数値と同様、流体力学相関式で相関できた。しかしながら、用いた粒子が厳密には単分散ではなく、粒径分布を有することや、凝集・膨潤などの影響もあり、過渡応答法による超臨界流体や液体溶媒の場合の測定値と比べると測定精度が劣る。現在、ガス膨張液体に関する研究は始まったばかりであるが、今後、ガス膨張液体中の拡散係数の測定精度をさらに向上させる必要があることと、ガス膨張液体の溶液構造の解明が不可欠である。ガス膨張液体の物性研究は反応場の特性を理解する上で重要であるだけでなく、超臨界流体と液体溶媒の中間の物性を有する新しい流体と見なせ、拡散係数をはじめ輸送物性の理論構築あるいは推算モデルの検証など、重要な知見が得られると考えられる。

## 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 11 件)

- ① T. Funazukuri, C. Y. Kong, S. Kagei, Predictive correlation of binary diffusion and self-diffusion coefficients under supercritical and liquid conditions, *J. Supercritical Fluids*, 46, 280-284 (2008) 査読有
- ② 船造 俊孝, 孔 昌一, 影井 清一郎, 超臨界クロマトグラフィーを用いた極性溶質の相互拡散係数の測定—Langmuir 吸着等温式を用いた解析, *JASCO レポート*, 5-8 (2008) 査読無
- ③ T. Funazukuri, C. Y. Kong, S. Kagei, Reliability of binary diffusion coefficients determined from tailing response curves measured by the Taylor dispersion method in the near critical region, *J. Supercritical Fluids*, 44, 294-300 (2008) 査読有
- ④ T. Umecky, S. Omori, T. Kuga, T. Funazukuri, Effects of hydroxyl groups on binary diffusion coefficients of  $\alpha$ -amino acids in dilute aqueous solutions, *Fluid Phase Equilibria*, 264, 18-22 (2008) 査読有
- ⑤ N. Mogi, E. Sugai, Y. Fuse, T. Funazukuri, Infinite dilution binary diffusion coefficients for six sugars at 0.1 MPa and temperatures from (273.2 to 353.2) K, *J. Chemical and Engineering Data*, 52, 40-43 (2007) 査読有
- ⑥ T. Funazukuri, C. Y. Kong, S. Kagei, Simultaneous determination of binary diffusion coefficients from multiple response curves by chromatographic measurements, *J. Chromatography, A*, 1150, 105-111 (2007) 査読有
- ⑦ C. Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei, Measurement of binary diffusion coefficients and retention factors for dibenzo-24-crown-8 and 15-crown-5 in supercritical carbon dioxide by chromatographic impulse response technique, *Fluid Phase Equilibria*, 257, 223-227 (2007) 査読有
- ⑧ C. Y. Kong, M. Mori, T. Funazukuri, S. Kagei, Measurements of binary diffusion coefficients, retention factors and partial molar volumes for myristoleic acid and its methyl ester in supercritical carbon dioxide, *Analytical Sciences*, 22, 1431-1436 (2006) 査読有

- ⑨ T. Funazukuri, C. Y. Kong, S. Kagei, Binary diffusion coefficients in supercritical fluids: Recent progress in measurements and correlations for binary diffusion coefficients, *J. Supercritical Fluids*, 38, 201-210 (2006) 査読有
- ⑩ C. Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei, Binary diffusion coefficients and retention factors for polar compounds in supercritical carbon dioxide by chromatographic impulse response method, *J. Supercritical Fluids*, 37, 359-366 (2006) 査読有
- ⑪ T. Umecky, T. Kuga, T. Funazukuri, Infinite dilution binary diffusion coefficients of several  $\alpha$ -amino acids in water over a temperature range from (293.2 to 333.2) K with the Taylor dispersion technique, *J. Chemical and Engineering Data*, 51, 1705-1710 (2006) 査読有

[学会発表] (計 27 件)

- (1) 中村雅人, 孔昌一, 船造俊孝, 影井清一郎, 超臨界二酸化炭素中におけるフェロセンの相互拡散係数の測定, 化学工学会第 74 会, 2009 年 3 月 20 日, J305, 横浜
- (2) 澤村 勇介, 由井 和子, 船造 俊孝, CO<sub>2</sub> 膨張液体中における微粒子の拡散係数の測定, 化学工学会第 74 年会, 2009 年 3 月 20 日, J303, 横浜
- (3) 鳥海 秀, 由井 和子, 船造 俊孝, 分子動力学法によるメタノール+CO<sub>2</sub> ガス膨張液体中の溶質の拡散係数計算, 化学工学会第 40 回秋季大会, 2008 年 9 月 24 日, C107, 仙台
- (4) 鳥海 秀, 由井 和子, 船造 俊孝, 孔昌一, 影井 清一郎, 超臨界二酸化炭素中における相互拡散係数に及ぼす溶質分子形状の影響, 化学工学会第 40 回秋季大会, 2008 年 9 月 24 日, C105, 仙台
- (5) K. Yui, N. Yoshida, Y. Sawamura, T. Funazukuri, Diffusion coefficients of nano particles in CO<sub>2</sub> expanded liquids, ISHA2008 (International Conference on Solvothermal and Hydrothermal Reaction, 2008 年 9 月 9 日, Nottingham
- (6) 渡辺 泉, 由井 和子, 船造 俊孝, 水中のアミノ酸の拡散係数の濃度依存性の測定, 化学工学会第 73 年会, 2008 年 3 月 19 日, G302, 浜松
- (7) 影井 清一郎, 孔 昌一, 船造 俊孝, Langmuir 型吸着のあるキャピラリーカラムを用いた拡散係数の推算 II, 化学工学会第 73 年会, 2008 年 3 月 17 日, K202, 浜松
- (8) 吉田 直司, 由井 和子, 船造 俊孝, 動的光散乱法によるガス膨張液体中の微粒子の拡散係数測定, 化学工学会第 73 年会, 2008 年 3 月 17 日, K202, 浜松
- (9) 孔 昌一, 影井 清一郎, 船造 俊孝, 臨界点近傍における二酸化炭素中のベンゼンの拡散係数, 化学工学会第 73 年会, 2008 年 3 月 17 日, K201, 浜松
- (10) 孔 昌一, 船造 俊孝, 影井 清一郎, 超臨界二酸化炭素中の相互拡散係数測定における非線形吸着等温式を用いた解析, 第 48 回高圧討論会, 2007 年 11 月 21 日, 2A03, 倉吉
- (11) 船造 俊孝, 孔 昌一, 影井 清一郎, 超臨界流体から液体中における自己および相互拡散係数の Hydrodynamic 式による相関, 第 48 回高圧討論会, 2007 年 11 月 21 日, 2A02, 倉吉
- (12) 大宜見 菊野, 孔 昌一, 影井 清一郎, 船造 俊孝, Langmuir 型吸着のあるキャピラリーカラムを用いた拡散係数の推算, 化学工学会第 39 回秋季大会, 2007 年 9 月 15 日, P315, 札幌
- (13) T. Funazukuri, C. Y. Kong, S. Kagei, Predictive correlation of binary diffusion and self-diffusion coefficients in supercritical and liquid fluids, The 5th International Symposium on High Pressure Processes Technology and Chemical Engineering, 2007 年 6 月 26 日, FUND-0045, Segovia, Spain
- (14) C. Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei, Reproduction of peaks distorted and tailing in supercritical fluid chromatography with capillary column, The 30th International Symposium on Capillary Chromatography, 2007 年 6 月 7 日, Dalian, China
- (15) 船造 俊孝, 孔 昌一, 影井 清一郎, 超臨界領域から液体領域における拡散係数の

- 相関, 化学工学会第 72 年会, 2007 年 3 月 21 日, E314, 京都
- (16) 孔 昌一, 趙 潮湧, 影井 清一郎, 船造 俊孝, 超臨界二酸化炭素中における 12-crown-4 と 15-crown-5 の拡散係数の測定, 化学工学会第 72 年会, 2007 年 3 月 21 日, E313, 京都
- (17) 荏原梢, 大森茂佳, 空閑智之, 梅木辰也, 船造 俊孝, 水中における疎水性アミノ酸の相互拡散係数, 第 29 回溶液化学シンポジウム, 2006 年 11 月 22 日, P132, 山形
- (18) 船造 俊孝, 孔 昌一, 影井 清一郎, Stokes-Einstein 式からみた拡散係数の臨界点異常, 第 47 回高压討論会, 2006 年 11 月 9 日, 1D03, 熊本
- (19) 孔 昌一, 影井 清一郎, 船造 俊孝, 臨界点近傍における極性物質の相互拡散係数の測定, 第 47 回高压討論会, 2006 年 11 月 9 日, 1D02, 熊本
- (20) C. Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei, Superiority of the CIR to the Taylor dispersion method for measuring binary diffusion coefficients in the near critical region, The 8th International Conference on Supercritical Fluids, 2006 年 11 月 7 日, OA-2-03, 京都
- (21) T. Funazukuri, C. Y. Kong, S. Kagei, Clustering in the near critical region from the aspect of the self- and binary diffusion data under supercritical conditions, The 8th International Conference on Supercritical Fluids, 2006 年 11 月 7 日, OA-2-01, 京都
- (22) 孔 昌一, 森 雅一, 影井 清一郎, 船造 俊孝, 超臨界二酸化炭素中における dibenzo-24-crown-8 とビタミン K1 の拡散係数の測定, 化学工学会第 38 回秋季大会, 2006 年 9 月 18 日, L303, 福岡
- (23) 船造 俊孝, 孔 昌一, 影井 清一郎, 分子径からみた臨界点近傍における溶質-溶媒間相互作用, 化学工学会第 38 回秋季大会, 2006 年 9 月 17 日, N221, 福岡
- (24) 梅木 辰也, 大森 茂佳, 空閑 智之, 荏原 梢, 船造 俊孝, アミノ酪酸異性体の水中における相互拡散係数, 化学工学会第 38 回秋季大会, 2006 年 9 月 17 日, N223, 福岡
- (25) T. Funazukuri, C. Y. Kong, S. Kagei, Simultaneous determination of binary diffusion coefficients from multiple response curves by impulse response measurements, The 29th International Symposium on Capillary Chromatography, 2006 年 5 月 29 日, A3, Riva del Garda, Italy
- (26) T. Umecky, S. Omori, T. Kuga, T. Funazukuri, Effects of hydroxyl group on binary diffusion coefficients of  $\alpha$ -amino acids in dilute aqueous solution, The 4<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation 2006, 2006 年 5 月 23 日, P26, 幕張
- (27) C. Y. Kong, N. Takahashi, T. Funazukuri, S. Kagei, Measurements of binary diffusion coefficients and retention factors for dibenzo-24-crown-8 and 15-crown-5 in supercritical carbon dioxide by chromatographic impulse response technique, The 4th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation 2006, 2006 年 5 月 23 日, P02, 幕張
- [図書] (計 3 件)
- ① 船造 俊孝 (分担), 丸善, 超臨界流体入門, 2009, 38-49
  - ② 船造 俊孝 (分担), 化学工業社, 最近の化学工学 58, 超臨界流体技術の実用化最前線, 2007, 145-151
  - ③ 船造 俊孝 (分担), 化学工業社, エンジニアのための流体物性データ, 2006, 145-150
- [その他]
- <http://tora2.tamacc.chuo-u.ac.jp/Profiles/0004/0000427/pblc1.html>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
船造 俊孝 (FUNAZUKURI TOSHITAKA)  
中央大学・理工学部・教授  
研究者番号: 60165454
  - (2) 研究分担者  
影井 清一郎 (KAGEI SEIICHIRO)  
横浜国立大学大学院・環境情報研究院・教授  
研究者番号: 20017966  
(平成 20 年度は連携研究者)
  - (3) 連携研究者  
なし