

令和 4 年 9 月 5 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14040

研究課題名(和文) 溶液のメソスコピック構造を考慮したEyring理論による粘度推算法の構築

研究課題名(英文) Development of viscosity estimation method based on Eyring's theory considering mesoscopic solution structure

研究代表者

小野 巧 (Ono, Takumi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

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)：溶媒特性を柔軟に調整可能な新規溶媒の開発と、分子構造が水溶液の物性に与える影響を解明することを目的として、473.2 K、40 MPaまでの高温・高圧における2価アルコール水溶液の密度・粘度を測定した。既往の1価アルコール水溶液のデータと組み合わせ、過剰量や分子シミュレーションを用いることで、高温・高圧のアルコール水溶液物性に与える分子構造の影響を評価した。また、常温・常圧から、高温・高圧までの密度・粘度に対し、CPA(Cubic-Plus-Association)状態式とEyring理論を組み合わせたモデルを構築することで、密度・粘度の挙動を良好に相関・推算できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

373 K以上における、2価アルコール水溶液の密度・粘度データを世界で初めて報告するとともに、1価アルコール水溶液との比較から、ヒドロキシ基の数の違いが低アルコール組成での物性挙動に大きな影響を与えることを明らかにした。また、これまでEyring理論に含まれるパラメータの高温での適用性については評価されていなかったが、臨界温度を利用することで、高温条件まで拡張できる可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：In order to develop new solvents that can control physical properties and to elucidate the influence of molecular structure on aqueous solution properties, the densities and viscosities of aqueous dihydric alcohol solutions at high temperatures and pressures up to 473.2 K and 40 MPa were measured. Combined with previous data of aqueous monohydric alcohol solutions, the effects of molecular structure on solution properties at high temperatures and pressures were evaluated by using excess properties and molecular simulations. Moreover, correlation model was developed by combining the Cubic-Plus-Association (CPA) equation of state and Eyring theory. The model was clarified that the behavior of density and viscosity could be well correlated and estimated from ambient condition to high temperatures and high pressures.

研究分野：化学工学、溶液化学

キーワード：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 CPA状態式 Eyring理論

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高温高压アルコール水溶液は、溶媒特性を柔軟に調整可能な新規溶媒としての可能性があり、また分子構造(親水基・疎水基のバランス)が水溶液の物性に与える影響を解明するためのモデル物質としても重要である。このような溶媒やモデル物質としての利用には、密度・粘度などの基礎物性データ、およびその相関・推算手法の構築が重要となるが、高温下では熱分解の影響があるため、これまではその報告例は僅少であった。このような背景から、これまで研究代表者は高温高压流体に対応した密度・粘度測定装置の開発および1価アルコール水溶液を対象とした密度・粘度の測定を行うと共に、Eyring理論に着目し、状態式と組み合わせた密度・粘度の相関・推算モデルの構築を実施してきた。これまでの検討を通して、非理想性が大きいアルコール水溶液系であっても Patel-Teja 状態式や、volume translated Peng-Robinson 状態式などの状態式と、Eyring理論を用いることで密度・粘度を組成依存性まで良好に相関できることを報告してきた[1、2]。しかし、密度・粘度の相関・推算モデルに含まれるフィッティングパラメータの温度依存性は連続的ではなく、物理的な意味も明確ではないことから、より広い温度・圧力への拡張や、異なる水溶液系への拡張は困難であった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、これまでに報告例が無い 373.2 K 以上の条件における2価アルコール水溶液の密度、粘度データを測定・蓄積し、既往の1価アルコール水溶液のデータと比較することで、分子構造の違い、すなわちヒドロキシ基の数が、密度・粘度挙動に与える影響を明らかにすることである。さらに、これまでに検討してきた Eyring 理論、状態式と混合測と組み合わせた密度・粘度の相関・推算モデルを、1価、2価アルコール水溶液系に適用することで、このモデルに含まれるフィッティングパラメータの物理的な意味の検討を行う。

### 3. 研究の方法

密度および粘度の測定はこれまでに開発した流通式密度・粘度同時測定装置を用いた[1、2]。密度測定には振動管法、粘度測定には毛細管法を用いており、それぞれの装置定数の決定には水、メタノール(密度)および水(粘度)を用いた。密度・粘度の相関・推算には、Eyring理論と状態式を組み合わせたモデルを使用した。

### 4. 研究成果

#### (1) 高温・高压条件下における2価アルコール水溶液の密度・粘度測定[3]

本研究で測定した 373.2 K、473.2 K におけるエタノール水溶液、プロピレングリコール水溶液、1,3-プロパンジオール水溶液の密度・粘度を図1~3に示す。本研究では、密度、粘度をそれぞれ  $3.4 \sim 8.3 \text{ kg/m}^3$ 、 $0.1 \sim 0.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  の不確かさで測定することに成功した。検討した2価アルコール水溶液の密度は、それぞれ低アルコール組成で急激に増加し、高アルコール組成ではその変化量が小さくなった。また、粘度は組成に対し直線的に増加し、特に 473.2 K では高アルコール組成下で圧力依存性が見られた。

1価アルコール水溶液と、2価アルコール水溶液の体積挙動を比較するために、既往の密度データと、本研究で得られた密度データから過剰モル体積を算出し、解析を行った。図4に、293.2 K、0.1 MPa と 473.2 K、10 MPa におけるエタノール水溶液と、エチレングリコール水溶液の過剰モル体積を示す。293.2 K、0.1 MPa では、エタノール水溶液とエチレングリコール水溶液ともに過剰モル体積は全組成条件で負となるのに対し、473.2 K、10 MPa では、低アルコール組成条件でエチレングリコール水溶液のみ過剰モル体積が正、つまり相対的に系が斥力的になっていることが示された。

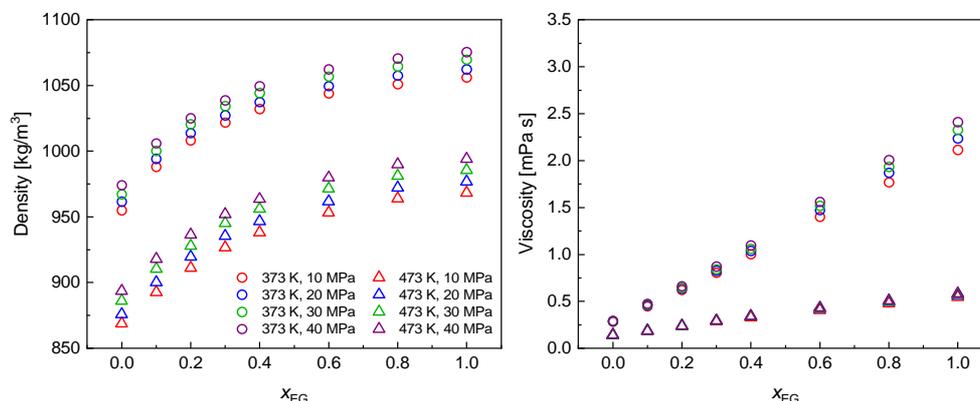


図1 エチレングリコール(EG)水溶液の密度・粘度測定結果(373.2 K、473.2 K)

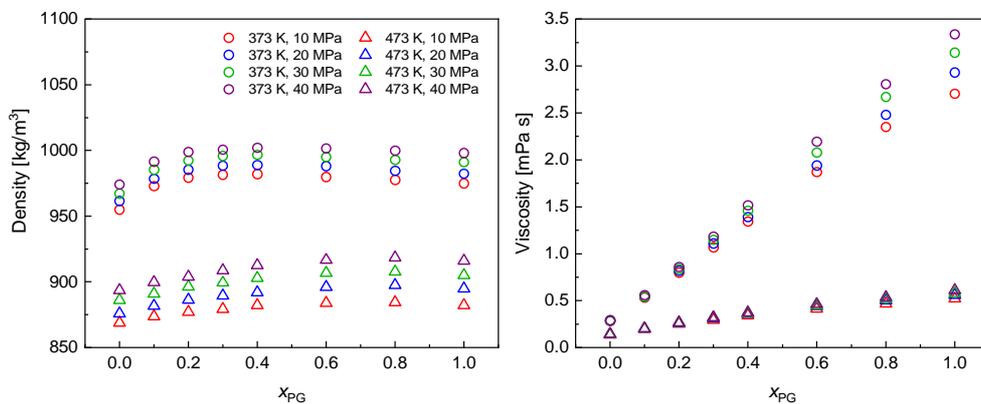


図2 プロピレングリコール (PG)水溶液の密度・粘度測定結果(373.2 K、473.2 K)

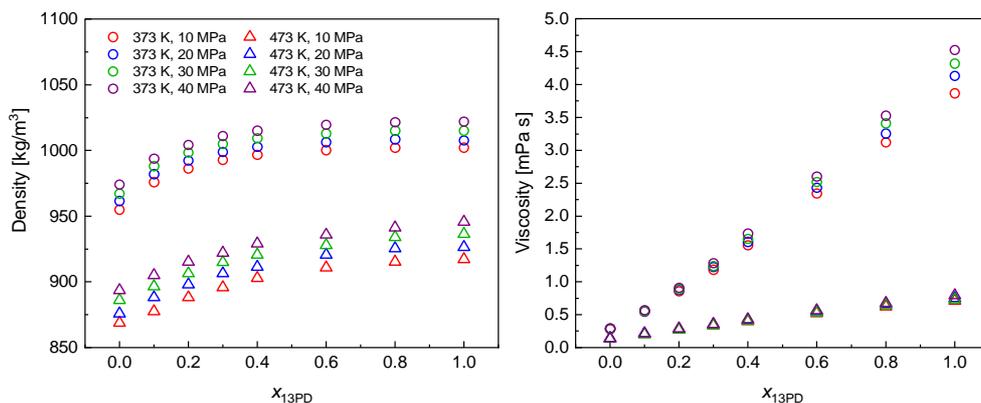


図3 1,3-プロパンジオール(13PD)水溶液の密度・粘度測定結果(373.2 K、473.2 K)

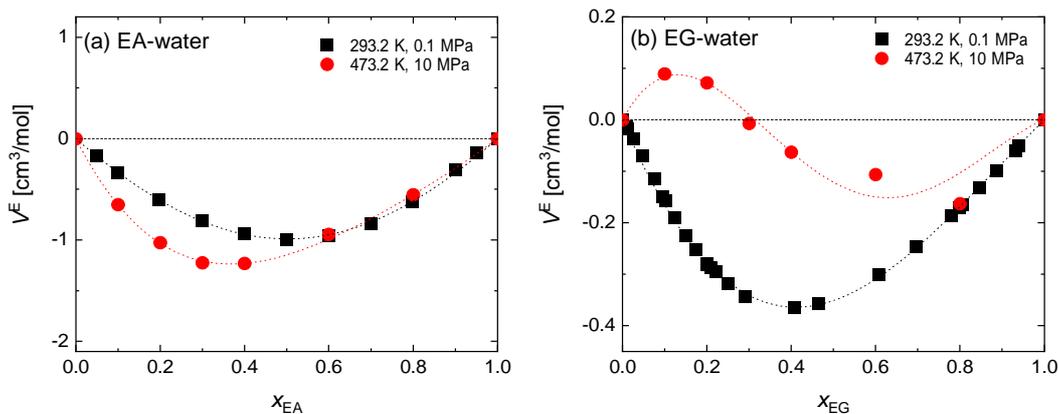


図4 (a)エタノール水溶液および(b)エチレングリコール水溶液の過剰モル体積

## (2) 分子動力学シミュレーションによる解析結果

1 価、2 価アルコール水溶液の過剰モル体積の挙動の違いを解析するため、293.2 K、0.1 MPa および 473.2 K、10 MPa におけるエタノール水溶液とエチレングリコール水溶液を対象とした分子動力学(MD)シミュレーションを行った。MD シミュレーションには GROMACS パッケージ[4] を用い、水およびアルコールの分子モデルには、伸縮・変角振動を与えた Flexible モデルである SPC/Ft[5]、OPLS-aa[6] をそれぞれ適用した。幾何学的定義に基づく動径分布関数と水素結合数の解析から、エタノール水溶液、エチレングリコール水溶液共に、473.2 K でも水素結合が残存していることを明らかにした。また、図5にエタノール水溶液およびエチレングリコール水溶液の水分子周囲における水分子(酸素原子)の存在確率の空間分布の算出結果を示す。図5のAに示すように、着目した水分子周囲には水素結合により存在確率が高くなる領域が確認され、これは両方のアルコール水溶液ともに、293.2 K、473.2 K で見られた。その一方で、エタノール水溶液では、A とさらに水素結合した水分子により存在確率が高くなる領域 B(3 次元的な水分子の水素結合ネットワークの広がり)が 293.2 K、473.2 K で確認されたが、エチレングリコール水溶液では 473.2 K になると確認できなかった。したがって、473.2 K の低アルコール組成におけるエチレングリコール水溶液では、エチレングリコールの両端の OH 基の存在により、水分子の 3 次元

的な水分子の水素結合ネットワークが阻害され、ミクロ的には隙間の少ない構造となることで、過剰モル体積が正となる可能性が示された。

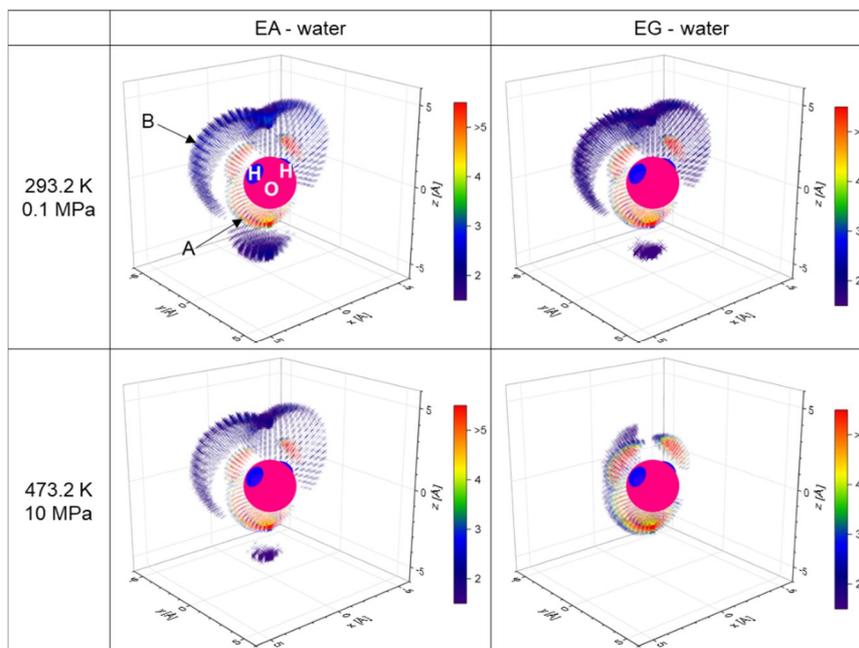


図 5 エタノール水溶液およびエチレングリコール水溶液の水分子周囲における水分子(酸素原子)の存在割合の空間分布

### (3) Eyring 理論と状態式を組み合わせたモデルによる密度・粘度の相関・推算結果

1 価、2 価アルコール水溶液の物性挙動を表現するにあたり、Eyring 理論((1、2)式)と組み合わせる状態式として、水素結合の寄与をより明確に表現可能な、Cubic Plus Association(CPA)状態式に着目した[7、8]。密度計算には CPA 状態式((3)式)と van der Waals one fluid(vdW1)混合則((4、5)式)を用い、密度との相関により分子間相互作用パラメータ  $k_{ij}$  を決定した。さらに Eyring 理論((1、2)式)中の密度  $1/v$  とフガシティー係数  $\phi_i$  を CPA 状態式から求め、(2)式中の比例因子  $\sigma$  は、粘度との相関により決定した。本手法により決定した分子間相互作用パラメータ  $k_{ij}$  と、比例因子  $\sigma$  の温度依存性を図 6 に示す。常温から高温にかけ、 $k_{ij}$  は連続的な温度依存性が確認できる一方で、1 価アルコール水溶液の  $\sigma$  は 473 K 付近から不連続に変化した。この理由としては、1 価アルコールの臨界点近傍であることから、物性の急激な変化が  $\sigma$  に反映されたものと推察した。そこで、 $k_{ij}$  および  $\sigma$  を(6)、(7)式のように表現することで推算モデルの構築を試みた。(7)式中の  $T^*$  は  $\sigma$  の閾値を表現するために、それぞれのアルコールの臨界温度を用いた。図 7 に(6)、(7)式を利用して決定した  $k_{ij}$  および  $\sigma$  を用いて、アルコール水溶液の密度・粘度を推算した結果を示す。図 7 に示すように、本研究で提案したモデルを利用することで、密度・粘度ともに良好に表現できることが確認できた。

$$\eta = \frac{(\eta v)_D}{v} \exp\left(\frac{G^{\neq E}}{RT}\right) \quad (1)$$

$$G^{\neq E} = -\sigma G^E - \sigma RT \sum_i x_i (\ln \phi_i - \ln \phi_i^0) \quad (2)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho}\right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (3)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (4)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (5)$$

$$k_{ij} = c + d/T \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{c(\rho)}{T^* - T} \quad (7)$$

$\eta$ : 粘度、 $v$ : モル体積、 $x$ : モル分率、 $\sigma$ : 比例因子、 $\phi$ : フガシティー係数、 $g$ : 動径分布関数、 $X$ : 活性サイト組成 【添字】0: 純物質、i: 成分、A: 活性サイト

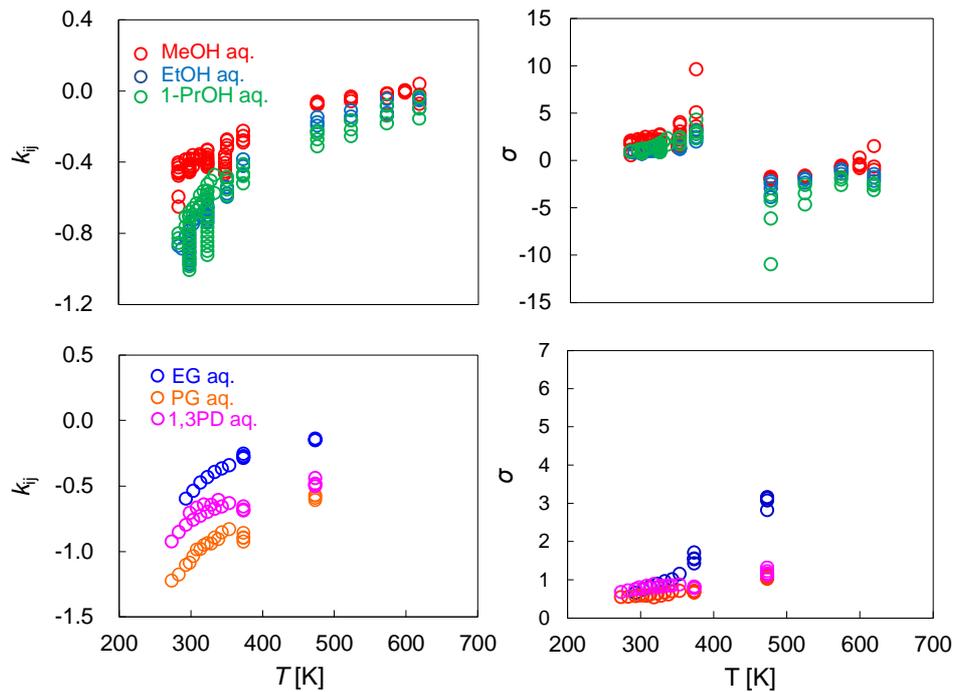


図6 分子間相互作用パラメータ  $k_{ij}$  と比例因子  $\sigma$  の温度依存性

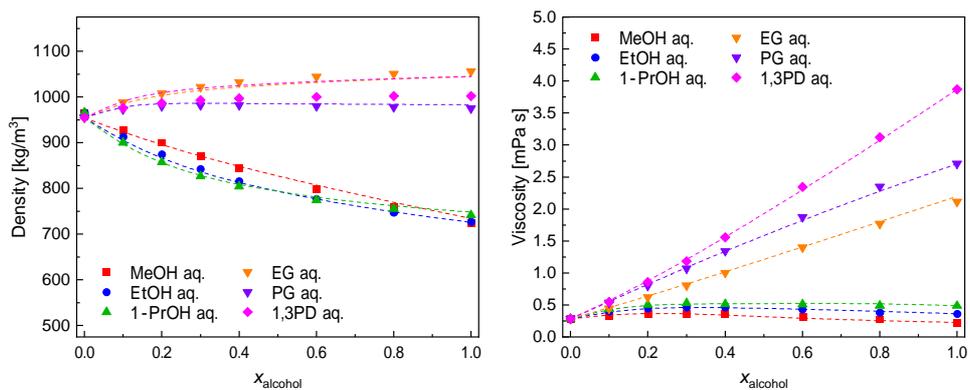


図7 1 価、2 価アルコール水溶液の(a)密度および(b)粘度推算結果(373.2 K)

- [1] T. Ono, R. Amezawa, A. Igarashi, M. Ota, Y. Sato, H. Inomata, *Fluid Phase Equilib.*, **407**, 198 (2016).
- [2] T. Ono, M. Kyoda, R. Amezawa, M. Ota, Y. Sato, H. Inomata, *Fluid Phase Equilib.*, **453**, 13 (2017).
- [3] T. Ono, Y. Komatsu, Y. Sasaki, M. Ota, Y. Sato, Y. Takebayashi, T. Furuya, H. Inomata, *J. Mol. Liq.*, **349**, 118096 (2022).
- [4] D. Van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A.E. Mark, H.J.C. Berendsen, *J. Comput. Chem.* **26**, 1701 (2005).
- [5] O. Teleman, B. Jonsson, S. Engstrom, *Mol. Phys.* **60**, 193 (1987).
- [6] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. TiradoRives, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11225 (1996).
- [7] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The theory of rate processes; the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena*, McGraw-Hill, New York and London, 1941.
- [8] G.M. Kontogeorgis, E.C. Voutsas, I.V. Yakoumis, D.P. Tassios, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** 4310 (1996).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ono Takumi, Komatsu Yushi, Sasaki Yui, Ota Masaki, Sato Yoshiyuki, Takebayashi Yoshihiro, Furuya Takeshi, Inomata Hiroshi	4. 巻 349
2. 論文標題 Densities and viscosities of (ethylene glycol - water) and (1,3-propanediol - water) binary mixtures at high temperatures of 373.2 and 473.2 K and high pressures up to 40 MPa	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 118096 ~ 118096
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.molliq.2021.118096	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐々木結衣、小野巧、佐藤善之、大田昌樹、猪股宏
2. 発表標題 Eyring理論 + CPA状態式を用いた高温高圧アルコール水溶液密度・粘度推算への展開
3. 学会等名 分離技術会年会 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐々木結衣、小野巧、大田昌樹、猪股宏
2. 発表標題 高温高圧ジオール水溶液の密度・粘度測定およびEyring理論 + CPA状態式を用いた関連
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤優汰、小野巧、大田昌樹、猪股宏
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションによる1価および2価アルコール水溶液の水和構造解析
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小松 侑史、小野 巧、佐藤 善之、猪股 宏
2. 発表標題 高温高圧条件における水-ジオール系の密度・粘度測定およびCubic Plus Association状態式及びEyring理論による相関
3. 学会等名 熱物性シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野 巧
2. 発表標題 溶液系の密度・粘度挙動における温度および圧力の影響
3. 学会等名 第42回溶液化学プレシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 猪股 宏、小野 巧、佐藤 善之
2. 発表標題 高温高圧下におけるアルコール+水混合系の物性に対する 不均一構造の影響
3. 学会等名 第42回溶液化学プレシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古川 凌、小野 巧、大田 昌樹、佐藤 善之、猪股 宏
2. 発表標題 Kirkwood-Buff理論および水素結合クラスターに基づくメタノール水溶液の分子動力的解析
3. 学会等名 化学工学会 第84年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------