

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 16 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04756

研究課題名(和文) 高圧混合流体の粘度と流体中の拡散係数の測定と推算式の開発

研究課題名(英文) Measurement and correlation of viscosity and diffusion coefficient for dense fluid mixtures

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

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)：高圧二酸化炭素(CO₂)とアルコールの混合溶媒は組成を変えることで、溶媒極性を調整でき、幅広い応用が期待されている。このプロセス設計に不可欠な物性値、特に輸送物性の測定や推算法の研究は少ない。本研究は、高圧混合流体中における溶質の拡散係数と混合流体の粘度の測定と推算法の確立を目的とした。具体的には、高温scCO₂中の金属錯体と高圧CO₂+ethanol混合流体中のvitamin K₃の拡散係数を広範囲な条件下で測定し、その推算法を確立した。また、CO₂+ethanolの混合流体粘度を充填層の圧力損失より求め、Eyring理論とPC-SAFT状態方程式を用いた高精度の推算法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超臨界二酸化炭素(CO₂)、特に、CO₂を主成分とする混合溶媒は温度、圧力、組成を変化させることで物性を広範囲に調整できるので、その利用についてさかんに研究・開発されている。しかし、そのプロセス設計には、混合溶媒の物性値が不可欠であるが、物性値の測定報告は少なく、特に輸送物性はごく僅かで、その推算法も確立されていない。高圧下のCO₂と有機溶媒の混合流体は圧縮性流体であり、物性値の非線形性が強く、精度のよい推算が難しい。本研究は、これまで測定データが不足している広範囲な条件下における拡散係数と粘度の測定データを提供し、推算法を開発した。これらの成果は実際のプロセス設計に寄与するものである。

研究成果の概要(英文)：By changing the composition of a fluid mixture of high-pressure carbon dioxide (CO₂) and alcohol, the polarity of the mixture can be adjusted, and it is expected to have a wide range of applications. There is little research on methods for measuring and estimating physical properties, especially transport properties, which are essential for process design. The purpose of this study was to establish a method for measuring and estimating the diffusion coefficient of solutes in high-pressure fluid mixtures and the viscosity of fluid mixtures. Specifically, we measured the diffusion coefficients of metal complexes in high temperature scCO₂ and those of vitamin K₃ in a high-pressure CO₂+ethanol mixture under wide ranges of conditions, and established a method for estimating it. In addition, we determined the viscosity of a CO₂+ethanol fluid mixture from the pressure drop in a packed bed, and developed a highly accurate estimation method using Eyring theory and the PC-SAFT equation of state.

研究分野：化学工学

キーワード：拡散係数 粘度 混合流体 二酸化炭素 推算

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超臨界二酸化炭素(CO₂)はすでに半世紀前より天然物の抽出溶媒として実用化されていたが、その特異な物性のため、現在でも多方面の産業分野への応用が期待され、さかんに研究・開発されている。CO₂は微極性のため、極性有機溶媒を添加した混合溶媒とすることで、より広範囲に溶媒物性を調整することができる。初期において天然物の抽出溶媒であったので、必要とする物性値は温和な条件であった。しかし、化学反応や材料加工など応用分野の広がりに伴い、必要とする物性値の条件が拡大している。その操作条件に対応する種々の実測値が不足し、そのため、既往の推算法の推算精度の検証も十分ではない。また、輸送物性は平衡物性に比べて測定研究が少なく、特に混合溶媒系はごく僅かで、溶媒組成全域での測定データはほとんどない。よって、より広範な条件、特に 70°C以上の高温域や混合溶媒の全組成における実測値の蓄積と、有効な推算法の開発が急務となっている。

2. 研究の目的

拡散係数と粘度について、より広範囲な測定条件における実測データを蓄積し、その推算法の確立を目的とした。具体的には、材料加工で必用とする、scCO₂中における、より高温(70°C以上)での金属錯体の拡散係数の測定、scCO₂+decane 中における vitamin K₃の拡散係数の測定、広範囲な温度、圧力下での CO₂+ethanol の全組成における粘度の測定により実測データを蓄積し、それらのデータをもとに拡散係数と粘度の推算法の確立を目的とした。

3. 研究の方法

拡散係数の測定については、参照データとしての常温・常圧における有機溶媒中の測定は Taylor 法を用い、高圧 scCO₂ および CO₂ 混合流体中の拡散係数については、筆者らが開発した Chromatographic Impulse Response (CIR)法を用いた。両装置とも、市販のポンプ、検出器等を組み合わせ自作した。粘度の測定については、既往の研究では、落球法や回転円板法や中空キャピラリー管の圧力損失より混合流体の粘度を求めた研究があるが、これらは精密測定であるが測定条件が狭い。本研究では、中空キャピラリー管ではなく充填カラムの圧力損失から、圧力損失の装置定数を温度と圧力の関数とすることで粘度を決定した。粘度の測定装置は、市販のポンプや圧力センサーを用いて自作した。推算法については、既往の推算式の推算精度を検討し、筆者らが提案している流体力学相関式と Schmidt 数による相関式をベースに、両推算式を改良し、推算精度を比較した。粘度推算法として Eyring 理論と PC-SAFT 状態式を用いた推算モデルを提案した。

4. 研究成果

(1) 金属錯体の拡散係数 [1,4,5,7]

Taylor 法により有機溶媒中を、また CIR 法により scCO₂ 中における金属錯体の拡散係数を測定した。測定した金属錯体は acetylferrocene [1], 1,1'-diacetylferrocene [1], Cr(acac)₃ [4], Pt(acac)₂ [5], Zr(acac)₄ [7]である。筆者らがこれまで測定に使用した CIR 法測定装置は比較的低温(70 以下)での測定用に製作したものを高温(70 以上)の scCO₂ 中の測定ができるように改良した。測定の信頼性を確認しながら、順次測定最高温度を上げていき、acetylferrocene と diacetylferrocene では 313-373K, 11-26 MPa, Cr(acac)₃ は 343-423 K, 10-22MPa, Pt(acac)₂ については 323-454 K, 11-25 MPa の高温域まで測定した。

これまで流体力学相関(HD)式は、一つの溶質に対し、溶媒が液体溶媒でも、超臨界流体でも、また、混合溶媒でも溶媒の種類や相状態によらず有効であったが、scCO₂ 中の gas-like 領域のデータについては低密度(低粘度)になるほど、偏差が大きくなった。これは HD 式の元となる Stokes-Einstein 式が液系について有効であるが、gas-like 領域では気相なみの密度に近づくので、偏差が大きくなったと考えられる。

したがって、比較的高密度域での超臨界領域では HD 式は有効であるが、高温(低密度)域では誤差が大きくなる。そこで、筆者らが以前提案した Schmidt 数による相関式の有効性を検討した。この式は調整パラメータを全く含まず、scCO₂ 中における CO₂ の自己拡散係数及び種々の有機化合物の相互拡散係数について常圧から高圧まで有効であることを実証した。しかし、金属錯体については、中心金属が高密度であり、一般の有機化合物のように分子量と分子径が一律に相関せず、scCO₂ 中での精度の高い分子径が不明である。そこで、精度の高い金属錯体の分子径を

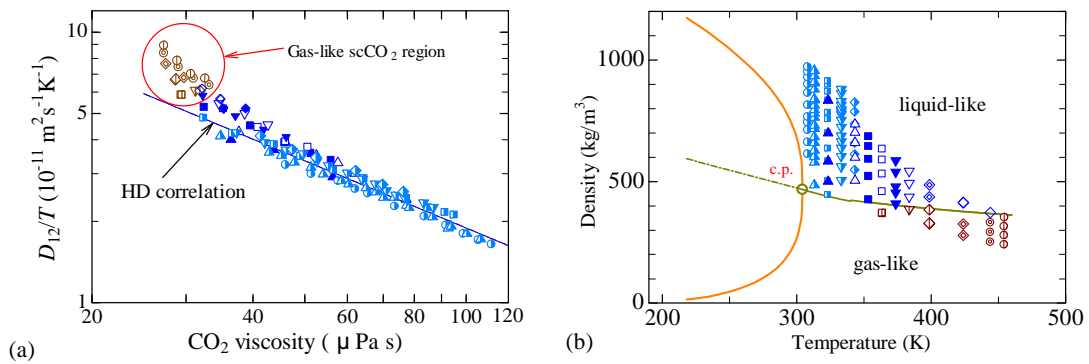


図1. scCO_2 中における $\text{Pt}(\text{acac})_2$ の拡散係数について、(a)流体力学相関式によるプロット、(b) 密度 vs. 温度の相図における測定条件。実線は密度揺らぎの尾根線を表す。本研究 gas-like 領域: 363 K (□), 384 K (▽), 399 K (◇), 424 K (◇), 444 K (⊙), 454 K (⊙); 本研究 liquid-like 領域: 323 K (▲), 343 K (△), 353 K (■), 363 K (□), 374 K (▼), 384 K (▽), 399 K (◆), 424 K (◇); Kong et al. [J. Chemical and Engineering Data, 2013, 58, 2919] liquid-like 領域: 308 K (●), 313 K (▲), 323 K (□), 333 K (▼), 343 K (◇).

必要とする低圧の Schmidt 数 Sc^* を調整パラメータとして実測値より決定することで、精度の高い推算が可能となった。(AARD = 6.20 %, 136 条件)

(2) CO_2 +decane 中における Vitamin K_3 の拡散係数 [6]

筆者らがこれまで種々の溶媒系において測定し、多くのデータがあるので、溶質に vitamin K_3 を選んだ。装置の健全性の確認として、比較的分子量の大きな triolein の相互拡散係数を測定した [3]。本研究は CO_2 +decane 混合溶媒について、313-343 K, 10-30 MPa において、decane モル分率 0~1 の組成全域で CIR 法により測定した。図 2 に HD 式による本測定データと筆者らがこれまで測定してきた種々の溶媒系のデータを合わせて示す。図に示すように、純溶媒では、 scCO_2 、や各種有機溶媒及び、混合溶媒では本測定の CO_2 +decane、また文献の CO_2 +hexane、ガス膨張液体の CO_2 +methanol のいずれの場合も両対数プロットで単一の直線で表され、HD 式によるプロットは一つの溶質について溶媒によらないことがわかる。従って、混合溶媒についても混合溶媒のデータがなくても、liquid-like 領域であれば、純溶媒のデータのみでもその溶質についての拡散係数を推算できることがわかる。

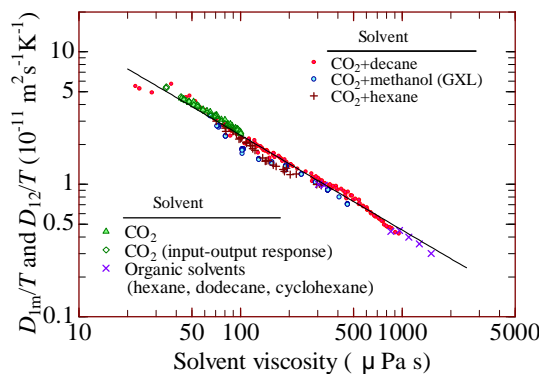


図2. HD 式による種々の溶媒系における測定データのプロット。

(3) CO_2 +ethanol 混合溶媒の粘度測定と相関 [2,8]

これまで高圧下の混合溶媒の粘度測定は落球法、回転円板法、層流下の圧力損失から求める方法などがあるが、落球法や回転円板法で得られる粘度は絶対値ではないので、標準物質による検定が必要である。よって、広範囲な測定条件を網羅するのは非常な労力を要し、既往の測定範囲は限られており、特に測定溶媒組成範囲は限定的である。層流下の圧力損失より求める方法は、層流条件下なので、流量が低く一般に圧力損失は小さく、 CO_2 リッチあるいは有機溶媒リッチに限られ、組成全域での測定は難しい。そこで、本研究は中空管の代わりに充填層を用い、その圧力損失から粘度を測定した [8]。圧力損失の相関に、Ergun 式を用いたが、式に含まれる 2 つのパラメータはもとは定数であるが、本研究では、それぞれ温度、圧力の関数として決定した。

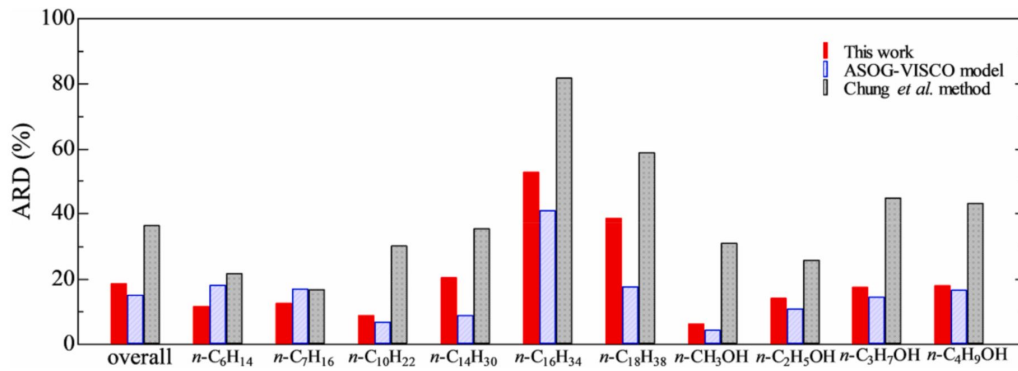


図3. CO₂+各有機溶媒の文献粘度データの推算精度の比較.

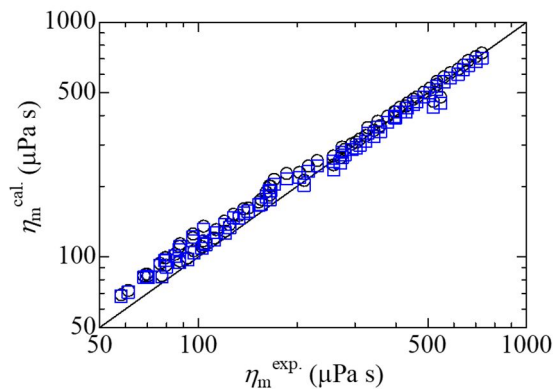


図4. CO₂+ethanol 混合流体について、温度 313-343 K, 圧力 15-30 MPa, ethanol モル分率=0 ~ 1 における Eyring+PC-SAFT 状態式モデルによる推算値 η_m^{cal} vs. 圧力損失から決定した粘度 η_m^{exp} パリティプロット(○: Eyring 設定値 $k = -1/2.45$, □: 本研究による設定値 $k = \square 0.2707$)

この手法を用い、CO₂+ethanol 混合溶媒の粘度について、313-343 K, 15-30 MPa, ethanol モル分率 0 ~ 1 の全組成領域で測定した。

高圧下における混合流体の粘度の推算法には種々のモデルが提案されているが、本研究では、Eyring 理論と PC-SAFT 状態式を用いて、混合物粘度の過剰量を求める混合溶媒の粘度の推算法を提案し[2]、その有効性を本研究による CO₂+ethanol 系の実測値[8]と文献値から比較検討した。

図4は本手法により、既往の混合溶媒についての粘度文献値を用いて、本手法と既往の代表的な手法との比較である。それぞれの系について相互作用パラメータを一つ導入することにより、精度が向上した(相互作用パラメータなしの場合、AARD = 19%、導入 11.5%)。

図4は Eyring+PC-SAFT 状態式から求めた推算値と本研究による実測値との比較であり、測定条件全域で精度よく推算できることを示した。(AARD = 8.7%、80 条件)

引用文献

- [1] Y. Okubo, C. Y. Kong, J. Sakabe, T. Funazukuri, "Measurements of infinite dilution binary diffusion coefficients of acetylferrocene and 1,1'-diacetylferrocene in supercritical carbon dioxide and in liquid organic solvents," *J. Supercrit. Fluids*, 177, 105321 (2021).
- [2] N. Onodera, J. Sakabe, T. Funazukuri, "Prediction of dynamic viscosities of carbon dioxide – organic solvent mixtures with combined equation of state and Eyring theory," *J. Supercrit. Fluids*, 177, 105345 (2021)
- [3] G. Cai, W. Katsumata, I. Okajima, T. Sako, T. Funazukuri, C. Y. Kong, "Determination of diffusivities of triolein in pressurized liquids and in supercritical CO₂," *J. Mol. Liq.*, 354, 118860 (2022).
- [4] M. Yamamoto, N. Onodera, J. Sakabe, C. Y. Kong, T. Funazukuri, "Measurements and correlation of infinite dilution binary diffusion coefficients for Cr(acac)₃ in high temperature supercritical carbon dioxide," *Fluid Phase Equil.*, 560, 113502 (2022).

- [5] E. Iwata, N. Onodera, J. Sakabe, C. Y. Kong, T. Funazukuri, "Measurements of binary diffusion coefficient for platinum(II) acetylacetonate in high temperature supercritical carbon dioxide by the chromatographic impulse response method," *J. Supercrit. Fluids*, 190, 105736 (2022).
- [6] N. Onodera, T. Funazukuri, "Measurement and correlation of diffusion coefficients of vitamin K₃ in a fluid mixture of carbon dioxide and decane at 313-343 K and 10-30 MPa," *J. Supercrit. Fluids*, 195, 105860 (2023).
- [7] Y. Fu, G. Cai, T. Funazukuri, C. Y. Kong, "Diffusion coefficients of zirconium (IV) acetylacetonate: Measurements and correlation in both pressurized liquid and supercritical fluid," *J. Mol. Liq.*, 397, 124149 (2024).
- [8] N. Onodera, T. Funazukuri, "Viscosity measurement and correlation for dense fluid mixture of carbon dioxide and ethanol at 313–343 K and 15–30 MPa," *J. Supercrit. Fluids* 209, 106237 (2024).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8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 G. Cai, W. Katsumata, I. Okajima, T. Sako, T. Funazukuri, C. Y. Kong	4. 巻 354
2. 論文標題 Determination of diffusivities of triolein in pressurized liquids and in supercritical CO ₂	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 118860
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.molliq.2022.118860	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 -
1. 著者名 M. Yamamoto, N. Onodera, J. Sakabe, C. Y. Kong, T. Funazukuri	4. 巻 560
2. 論文標題 Measurements and correlation of infinite dilution binary diffusion coefficients for Cr(acac) ₃ in high temperature supercritical carbon dioxide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria	6. 最初と最後の頁 113502
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.fluid.2022.113502	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 -
1. 著者名 E. Iwata, N. Onodera, J. Sakabe, C. Y. Kong, T. Funazukuri	4. 巻 190
2. 論文標題 Measurements of binary diffusion coefficient for platinum(II) acetylacetonate in high temperature supercritical carbon dioxide by the chromatographic impulse response method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 105736
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.supflu.2022.105736	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 -
1. 著者名 N. Onodera, J. Sakabe, T. Funazukuri	4. 巻 177
2. 論文標題 Prediction of dynamic viscosities of carbon dioxide and organic solvent mixtures with combined equation of state and Eyring theory	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 105345
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.supflu.2021.105345	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 -

1. 著者名 Y. Okubo, C. Y. Kong, J. Sakabe, T. Funazukuri	4. 巻 177
2. 論文標題 Measurements of infinite dilution binary diffusion coefficients of acetylferrocene and 1,1'-diacetylferrocene in supercritical carbon dioxide and in liquid organic solvents	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 105321
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2021.105321	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 -

1. 著者名 N. Onodera, T. Funazukuri	4. 巻 195
2. 論文標題 Measurement and correlation of diffusion coefficients of vitamin K3 in a fluid mixture of carbon dioxide and decane at 313-343 K and 10-30 MPa	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 105860
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2023.105860	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 -

1. 著者名 Y. Fu, G. Cai, T. Funazukuri, C. Y. Kong	4. 巻 397
2. 論文標題 Diffusion coefficients of zirconium (IV) acetylacetonate: Measurements and correlation in both pressurized liquid and supercritical fluid	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 124149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2024.124149	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 -

1. 著者名 N. Onodera, T. Funazukuri	4. 巻 209
2. 論文標題 Viscosity measurement and correlation for dense fluid mixture of carbon dioxide and ethanol at 313 - 343 K and 15 - 30 MPa	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 106237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2024.106237	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17件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 船造 俊孝、孔 昌一
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素中における金属錯体の相互拡散係数の推算式
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 栃木 勝己、松田 弘幸、栗原 清文、船造 俊孝
2. 発表標題 2成分系液相互拡散係数の活量係数式による算出
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 小野寺 庸大、坂部 淳一、船造 俊孝、孔 昌一
2. 発表標題 Taylor法による高圧CO ₂ +ethanol混合流体中のbenzeneの拡散係数の測定と相関
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 Y. Onodera, T. Funazukuri
2. 発表標題 Measurement and correlation of diffusion coefficient of benzene mixture of carbon dioxide and methanol by Taylor dispersion method
3. 学会等名 7th ISHA (International Solvothermal and Hydrothermal Association) 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 栃木 勝己、松田 弘幸、栗原 清文、辻 智也、船造 俊孝
2. 発表標題 高压下における2成分系相互拡散係数の局所組成モデルによる推定
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 船造 俊孝、孔 昌一
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素中における金属錯体の拡散係数推算のための相関式
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野寺 庸大、坂部 淳一、船造 俊孝、孔 昌一
2. 発表標題 Taylor法による高压CO ₂ +heptane混合流体中のbenzeneの拡散係数の測定と相関
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 椿 香月、船造 俊孝
2. 発表標題 CIR法を用いた35 - 70 における超臨界二酸化炭素中でのpiperineの拡散係数の測定と溶解度の相関
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 采 国孝、岡島 いづみ、佐古 猛、船造 俊孝、孔 昌一
2. 発表標題 加圧流体中のトリオレインの無限希釈相互拡散係数の実測と相関
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 G. Cai, R. Umemura, I. Okajima, T. Sako, T. Funazukuri, C. Y. Kong
2. 発表標題 Using SCF chromatography to determine the PMV and solubility of lipid in supercritical CO2
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川上颯大, 小野寺庸大, 船造俊孝
2. 発表標題 CIR法による超臨界CO2中におけるanthraceneの拡散係数の測定と相関
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 G. Cai, 船造俊孝, 佐古 猛, 福原 長寿, 孔 昌一
2. 発表標題 MD simulation study on the density behavior of gas expanded liquid
3. 学会等名 化学工学会第88回年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 G. Cai, 福西 晃太, 佐古 猛, 船造 俊孝, 孔 昌一
2. 発表標題 Determination of the PMV values of OAME in supercritical carbon dioxide
3. 学会等名 化学工学会第88回年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 G. Cai, Y. Fu Yao, 茂木堯彦, 船造俊孝, 佐古 猛, 孔 昌一
2. 発表標題 Density estimation of CO2 expanded liquids by molecular dynamics simulation
3. 学会等名 化学工学会 第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小野寺 庸大、船造 俊孝、孔 昌一
2. 発表標題 高压CO2+有機溶媒混合流体中のvitamin K3の拡散係数の相関
3. 学会等名 化学工学会 第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小野寺 庸大、船造 俊孝
2. 発表標題 高压下における二酸化炭素とエタノール混合溶媒の粘度の測定と相関
3. 学会等名 化学工学会第89年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Y. Fu, G. Cai, 茂木 堯彦、船造 俊孝、孔 昌一
2. 発表標題 Measurements and Correlation of Diffusivities for Zirconium Acetylacetonate in Pressurized Fluids
3. 学会等名 化学工学会第89年会
4. 発表年 2024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
研究 分 担 者	孔 昌一 (Kong Chang Yi) (60334637)	静岡大学・工学部・教授 (13801)	

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
---------	---------