

# 法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-09-03

## 臨界点近傍における相互拡散係数の異常挙動

久保田, 寿宣 / KUBOTA, Toshinori

---

(発行年 / Year)

2007-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2007-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2006年度 修士論文

指導教員 西海 英雄 教授

## 臨界点近傍における相互拡散係数の異常挙動

ANORMALOUS BEHAVIOR OF MUTUAL DIFFUSION COEFFICIENTS  
NEAR THE CRITICAL POINT

法政大学大学院 工学研究科 物質化学専攻修士課程

05R2111

クボタ トシノリ  
久保田 寿宣

Toshinori KUBOTA

## Abstract

Binary diffusion coefficients of benzene,  $D_{12}$ , in carbon dioxide were measured by the Taylor dispersion technique at temperatures from 313.15 to 333.15 K and pressures from 2 to 15 MPa including the critical point. In our previous work, we observed anomalous phenomenon that diffusion coefficients approached zero near the critical point of a mixture. However, diffusion coefficients were not measured below a critical point. In this work, we could measure the diffusion coefficients below the critical point with  $1\mu\text{l}$  injection. As a result, we could show the minimal of the diffusion coefficients near the critical point. The results are consistent with the calculations based on irreversible thermodynamics from the BWR and the Peng-Robinson equation of state and from the molecular dynamics.

# 要旨

これまで当研究室では超臨界二酸化炭素中におけるベンゼンの拡散係数を測定し、臨界点近傍において拡散係数が0に落ち込むことを明らかにした。しかし今までは臨界点以下の高圧気体領域においては測定されてこなかった。

そこで本研究では、高圧ガス領域から超臨界領域におけるベンゼンの相互拡散係数を調べるために、温度を 313.15K ~ 333.15K、圧力を 2 ~ 17MPa と変化させて実験を行った。その結果、超臨界領域では注入量を 1 ~ 21.9  $\mu$  と変化させてみたところいずれの場合も、拡散係数は二酸化炭素 - ベンゼン系混合物の臨界点近傍で最小となった。また 1  $\mu$  という微小の溶質注入において臨界点以下での測定が可能となり、臨界点の前後領域での拡散係数の挙動を示すことができた。

また Taylor 法では拡散係数は組成に独立で、無限希釈溶液を仮定しているが、実際は混合物として扱う必要があることを示唆している。この現象は BWR 状態方程式、Peng-Robinson 状態方程式を用いて化学ポテンシャルの組成勾配を計算することで定性的に一致することがわかった。

# 目次

Abstract	
要旨	
目次	
緒言	1
<b>第 1 章 導入</b>	<b>2</b>
1.1 超臨界流体について	2
1.2 物性値	5
1.3 拡散	6
1.4 化学ポテンシャル	8
1.5 既往研究	12
<b>第 2 章 実験理論</b>	<b>13</b>
2.1 Taylor 法	13
2.2 実験原理	20
2.3 実験方法	22
2.4 解析例	27
<b>第 3 章 実験結果</b>	<b>29</b>
3.1 測定出力データ比較	29
3.2 注入量による影響	30
3.3 温度による影響	31
3.4 検討	32
<b>第 4 章 拡散係数の推算</b>	<b>35</b>
4.1 有限濃度における相互拡散係数の計算	35
4.2 無限希釈下における拡散係数の計算	36
4.2.1 Wilke-Chang 式を用いた相関	36
4.2.2 Tyn and Calus 式を用いた相関	37
4.2.3 Hayduck and Minhas 式を用いた相関	37
4.2.4 Funazukuri-Wakao の式(シュミット数)を用いた相関	38
4.3 分子間相互パラメータ $m_{ij}$ の決定	39
4.4 熱力学因子 $Q$ の計算結果	40
4.4.1 組成依存性	40
4.4.2 温度依存性	42
4.5 無限希釈拡散係数	44
4.6 相互拡散係数の推算結果	46
4.6.1 無限希釈式の影響(組成)	46
4.6.2 無限希釈式の影響(温度)	54
4.7 実験結果と推算結果との比較	62
結言	64
APPENDIX	65

A. 一般化 BWR 状態方程式を用いた $\partial\mu_1/\partial x_1$ 計算方法 .....	65
B. Peng - Robinson 状態方程式を用いた $\partial\mu_1/\partial x_1$ 計算方法 .....	70
C. Experimental data.....	73
参考文献 .....	75
謝辞 .....	76

# 緒言

拡散係数とは、拡散しやすさを表す物性値である。

等温下で圧力を増加させていくと、無限希釈では単調に減少していく。これは超臨界流体でも同じことが言える。しかし当研究室では、注入量を多くしていくと超臨界流体での拡散係数は圧力に対して最大値を持ち、臨界点近傍において0に落ち込むことを明らかにした。(Nishiumi et al.)

本研究ではさらに臨界圧力より低い圧力において拡散係数を測定し、BWR 状態方程式、Peng-Robinson 状態方程式より求めた相互拡散係数の推算結果と比較を行う。そして拡散係数の温度依存性、組成依存性について考察していくことを目的とする。

# 第1章 導入

## 1.1 超臨界流体について

温度が臨界温度よりも高く、圧力が臨界圧力よりも高い状態の流体は、いくら高密度に圧縮しても液化しない。この流体のことを超臨界流体という。

臨界点は、分子が分子間力によって凝縮し、クラスターを作ろうとする力と、分子が衝突して、分子のクラスターを破壊しようとする力が均衡を保っている点である。臨界点近傍では、温度や圧力のわずかな変化により、体積が著しく変化するので、超臨界流体では、低密度から高密度まで連続的圧力変化が可能であり、その熱力学的性質を理想状態から液体に近い状態まで、連続的に変えることができる。

流体中への物質の溶解度は、おおむね流体の密度に依存するので、超臨界流体は、密度変化の挙動や粘性率、拡散係数などの値の大きさについては気体的である。しかし、種々の物理的・化学的操作では液体と同様に、溶媒として優れた能力を持っている。このように超臨界流体は単なる圧力伝達流体としての気体とは異なり、その溶媒特性を抽出・除去などの分離技術や、反応媒体として利用する、一種の機能性材料とみなすことができる。

しかし、それらに利用するためには、以下の条件を満たす必要がある。

- ・ 臨界圧力があまり高くないこと (CO<sub>2</sub> については  $P_c=7.38\text{MPa}$ )
- ・ 密度の温度圧力依存性が鋭敏であること
- ・ 臨界温度が操作しやすい範囲にあること (CO<sub>2</sub> については  $T_c=304.25\text{K}$ )
- ・ 化学的に安定であること
- ・ 大気中に放出しても問題がない
- ・ 低価格で純度が高い
- ・ 保存状態を考慮する必要がない
- ・ 不活性ガスで爆発性、化学反応性がない
- ・ 無極性有機溶媒と似た性質を持っている (n-ヘキサン)
- ・ 高分子親和性が高い

これらの条件を考え、本実験では最も汎用されている超臨界 CO<sub>2</sub> を用いた。



## 臨界蛋白光(反射光)

低温あるいは高温のいずれの側からでも臨界点に近づくと流体は透明さを失って、ミルクのようになり、かつ、チラチラと光る。この現象は臨界蛋白光と呼ばれる。

蛋白光を発するのは光の波長に匹敵する程度のわずかな距離の差で流体の密度が異なるためである。これを密度ゆらぎという。通常の気体や液体の密度ゆらぎは小さく、その媒体は光に対して均一で透明である。臨界領域では分子のクラスターが存在するため、密度のゆらぎが大きく、光学的に不均一で、光をあらゆる方向に散乱させてしまう。蛋白光はこの散乱の結果である。臨界蛋白光はクラスターの大きさが光の波長( $6 \times 10^{-5}$ cm)とほぼ等しい時に発生する。この臨界蛋白光によって、流体は透過光に対して光を散乱させてしまい、流体が黒く見える。

## 臨界点近傍での特異な特性<sup>21)</sup>

1. 高密度であるが、低粘性、高拡散性を有する。
2. 圧縮率や膨張率が極大を示す。
3. 熱容量、熱伝導度、粘度に極大が生じる。
4. 相互拡散係数が減少する。
5. 音速が極小となる。
6. 臨界点での表面張力や蒸発潜熱が0となる。
7. 大きな溶解度差が得られる。
8. 反応速度定数が増大することがある。

通常の液体溶媒では温度や圧力を変化させても密度がほぼ同じであり、すなわち分子間距離がほとんど変化しないため、大幅に物性値は変化しない。これに対して、超臨界流体では、その密度を理想気体に近い低密度から、液体に相当する高密度まで連続的に変化させることができる。このため物性値の大幅な制御が可能となり、新しい分離・反応溶媒として大きな期待を集めている。

## 超臨界領域

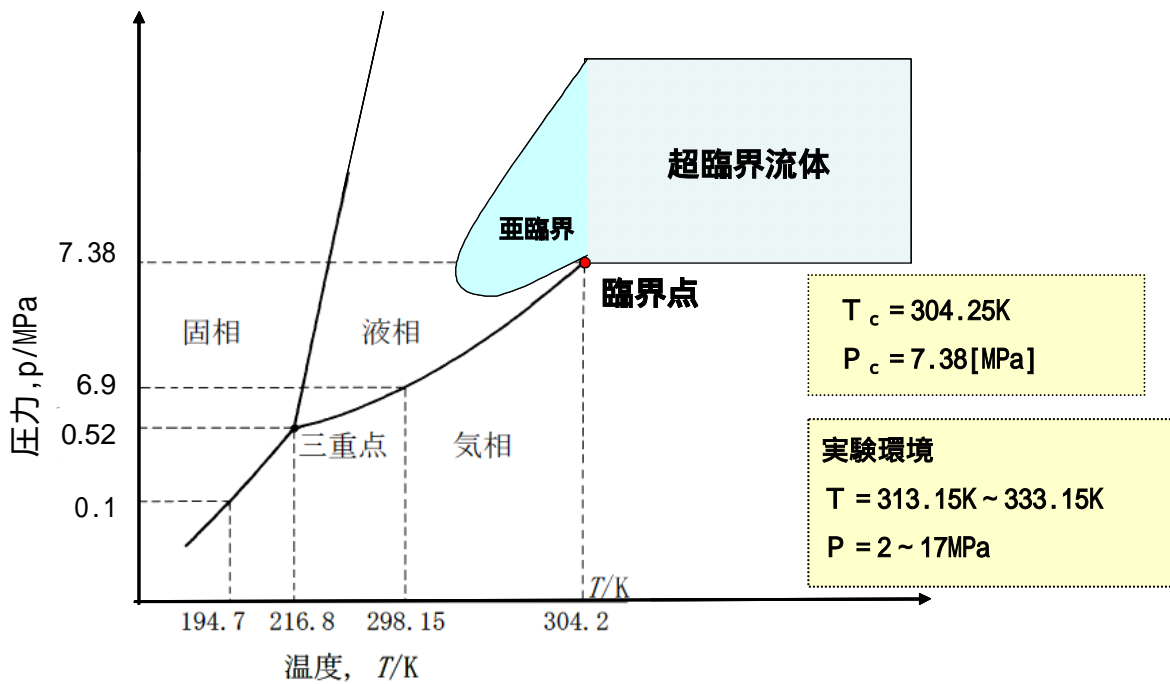


Fig.1-1 Phase Diagram of Carbon dioxide

二酸化炭素の状態図を上図に示した。

超臨界流体は臨界温度  $T_c$  に近づくにつれて臨界密度付近での圧縮率  $\kappa_T^*$  が急速に大きくなる。

超臨界流体を溶媒として用いて溶質の性質や反応を研究する場合、 $T_c$  にあまり近い温度を選ぶと溶媒自体の分子クラスターの性質が強くなり、溶媒 - 溶質間の相互作用を解析する際に複雑になってしまう。

これを避けるために臨界温度からやや離れた 313.15K 以上で今回の実験を行うことにした。

(\*) 等温圧縮率

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial n}{\partial P} \right)_T$$

$n$ : モル数

$V$ : 体積

$P$ : 圧力

## 1.2 物性値

実験に用いた溶質のベンゼンと溶媒の二酸化炭素の物性値を Table1-1 に示した。拡散係数の推算にはこれらの数値を用いた。

Table1-1 Property of Carbon dioxide and Benzene

	溶質(ベンゼン)C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	溶媒(二酸化炭素)CO <sub>2</sub>
分子量 M[g/mol]	78.108	44.01
臨界温度 Tc[K]	562.16	304.2
臨界圧力 Pc[MPa]	47.63	7.14
臨界体積 Vc[ /mol]	0.259	0.0944
偏心因子 [-]	0.210	0.225
双極子モーメント u	0	0
Association factor k	0	0
沸点 Tb[K]	353.24	194.7
沸点分子容 Vb	96	29.6
表面張力に依存するパラメータ Pa[cm <sup>3</sup> g <sup>1/4</sup> /s <sup>1/2</sup> ]	147.8	49.0

### 1.3 拡散

相互拡散係数とは二分子以上の物質中で位置により濃度の不均一性がある場合に起こる。すなわちそれぞれの位置において、濃度を均一にしようとする力が働き、物質の移動が起こる。この現象が相互拡散である。よって相互拡散係数とは二成分の混合性を表す尺度である。その駆動力は以下で詳しく述べるが化学ポテンシャルの組成勾配である。これに対し、トレーサ拡散係数は、混合物中での着目成分の動きを追ったものである。分子の動きやすさを表す尺度であり、その駆動力は熱運度である。

#### 拡散の定義

相互拡散係数のプロセスは濃度勾配によって引き起こされている。また、二成分系において、濃度勾配がある一次元フラックスに関する相互拡散係数  $D_{12}$  は以下のように定義できる。

$$J_1 = -D_{12} \frac{\partial C_1}{\partial z} \quad (1-1)$$

ここで、 $z$ : 距離[m]、 $J_1$ : 単位面積あたりの拡散流束[molecules/sec・m<sup>2</sup>]、 $C_1$  物質濃度[molecules/m<sup>3</sup>]、下添字 1 は成分 1 を表す。 $D_{12}$ : 相互拡散係数[m<sup>2</sup>/sec]

(1-1) 式は Fick の第一法則と呼ばれる。第一法則は定常状態拡散、すなわち拡散による濃度が時間に関して変わらない時に使われる。また相互拡散係数が濃度と位置が定数のときは、物質収支から方程式が成り立つ。

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_{12} \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} \quad (1-2)$$

$t$ : 時間[sec]。(1-2) 式は Fick の第二法則と呼ばれている。第二法則は非定常状態拡散、すなわち、拡散における濃度が時間に関して変わる時に使われる。実際の拡散の状態は、非定常状態がほとんどである。また物質収支制限による両方の成分において二成分系における相互拡散係数が等しくなるので(1-3)式で表せる。

$$D_{12} = D_{21} \quad (1-3)$$

また拡散係数は自己拡散係数と相互拡散係数の二つに分けられる。

図に二成分混合物における自己・相互拡散係数を示した。拡散は物質移動と関連付けられるので、純粋流体では狭義の意味で拡散はない。しかし、異種混合物中にラベル表示された成分の拡散に関して、拡散プロセスがある。この拡散プロセスを自己拡散、またはトレーサ拡散と言う。無限希釈の場合を除いて、トレーサ拡散は相互拡散係数とは異なる。トレーサ拡散係数は成分の関数として表すことができる。もし成分 1 のトレーサ拡散が  $D_1$  と示されたなら、無限希釈において以下の(1-4),(1-5)式が示される。

$$D_1 = D_{12}^0 \quad (x_1 \rightarrow 0) \quad (1-4)$$

$$D_1 = D_{11} \quad (x_1 \rightarrow 1) \quad (1-5)$$

ここでの  $D_{12}^0$  は純物質 2 中における成分 1 の拡散係数そして  $D_{11}$  は純成分 1 中における成分 1 の自己拡散係数を意味している。Fig.1-2 を見ると、無限希釈状態における相互拡散係数は、無限希釈状態にある物質のトレーサ拡散係数に等しくなることがわかる。

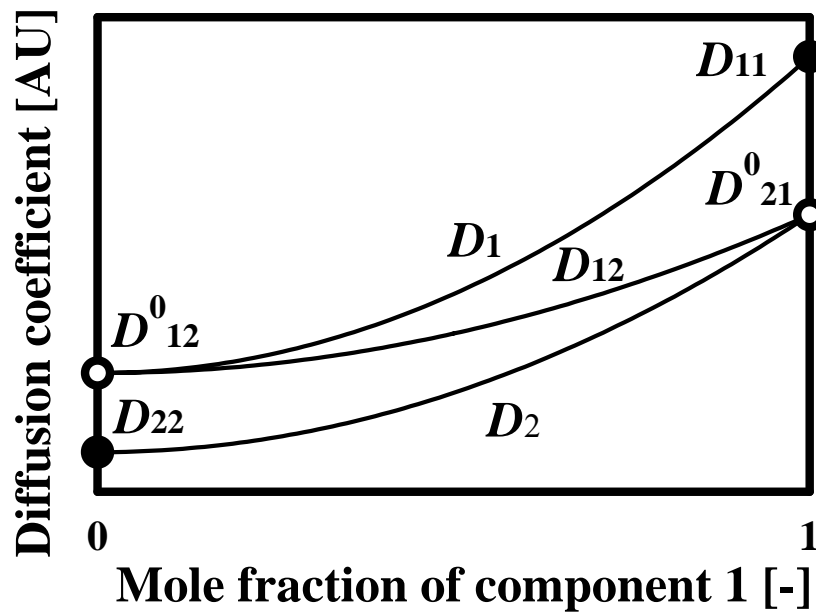


Fig.1-2 Self- and mutual diffusion coefficients in a binary mixture

また不可逆過程の熱力学<sup>17),19)</sup>から Onsager の輸送方程式は、 $\mu_i$  を成分  $i$  の化学ポテンシャルとして次の式のように表せる。

$$J_1 = - \left( \frac{L C_1}{R T} \right) \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial z} \right)_{P,T} = - \left[ \left( \frac{L C_1}{R T} \right) \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial C_1} \right)_{P,T} \right] \left( \frac{\partial C_1}{\partial z} \right) \quad (1-6)$$

(1-1),(1-6)式を比べると、 $x_i$  を成分  $i$  のモル分率として、相互拡散係数は、以下のように表せられる。

$$D_{1,2} = \frac{L x_1}{R T} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} = L \times Q \quad (1-7)$$

ここで  $L$  は Onsager の動的係数に相当する動的因子、 $Q$  は次式で定義される熱力学因子である。

$$Q = \frac{x_1}{R T} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \frac{x_2}{R T} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (1-8)$$

無限希釈の理想溶液では  $Q=1$  となる。

これらから拡散係数は化学ポテンシャルの組成勾配が推進力となっていることがわかる。

## 1.4 化学ポテンシャル

ここでは、拡散係数の推進力として重要な因子の化学ポテンシャルについて述べる。この化学ポテンシャルは熱運動をしている粒子の集団としての移動方向を支配している因子として重要な役割を担っている。

化学では混合物の系、特に反応系を取り扱い事が多い。このような系では、混合物中におけるある特定成分の挙動に注目する場合がよくある。例えば、希薄溶液の蒸気圧を論ずる時は、気相と溶液相における溶媒のギブスエネルギーを比較する。2成分 A,B 混合物（溶液でも混合気体でもよい）を考える。全系のギブスエネルギー  $G$  は各成分が  $n_A$  モル、 $n_B$  モルあるとすると

$$G = n_A G_A + n_B G_B \quad (1-9)$$

と書くことができる。 $G_A$ 、 $G_B$  は純粋な A や B のギブスエネルギーではなく、溶液中でこれら成分 1 モルに割り当てられるはずのギブスエネルギーである。これを普通  $\mu$  と表し、化学ポテンシャルと呼ばれる。

$$\mu_A = G_A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{n_B} \quad (1-10)$$

$$\mu_B = G_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{n_A} \quad (1-11)$$

一般的に、熱力学関数を物理量で偏微分した量を部分モル量と言う。化学ポテンシャルとは、物質の移動( $n$  の変化)によって生ずるギブスエネルギーの変化を表す量である。

また、成分  $i$  における化学ポテンシャルは  $U, S, H, F, G$  を用いて表すと(1-12)式のようになる。

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_i} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_i} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_i} \\ &= \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_i} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_i} \end{aligned} \quad (1-12)$$

(1-12)式の完全微分式は(1-13)式のように表せる。

$$d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dp + \sum_j \mu_{ij} x_j \quad (1-13)$$

ここで、温度と組成が一定の理想混合気体について考える。成分  $i$  のモル数が  $n_i$ 、モル分率が  $x_i$ 、濃度が  $c_i$  とすると、混合気体の全圧  $p$  は(1-14)式のようになる。

$$p = \left( \sum_{i=1}^r n_i \right) \frac{RT}{V} = \left( \sum_{i=1}^r c_i \right) RT \quad (1-14)$$

成分  $i$  の分圧  $p_i$  は

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = p x_i \quad (1-15)$$

温度と組成が一定の時は、(1-13)式より

$$d\mu_i = \bar{V}_i dp \quad (1-16)$$

また(1-14)式より

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \frac{RT}{p} \quad (1-17)$$

(1-16)、(1-17)式より

$$d\mu_i = RT \frac{dp}{p} \quad (1-18)$$

が得られる。組成が一定だから、式(1-15)の対数をとって微分すると

$$\frac{dp_i}{p_i} = \frac{dp}{p} \quad (1-19)$$

(1-18) (1-19)式を入れ替えて、温度一定の条件で積分すると、分圧を用いた成分  $i$  の化学ポテンシャルの式

$$d\mu_i = (\mu_i - \mu_i^*) = RT d \ln p_i \quad (1-20)$$

が得られる。 $\mu_i^*$ は積分定数を表している。また、圧力が一定の時、

$$d\mu_i = (\mu_i - \mu_i^0) = RT d \ln x_i \quad (1-21)$$

と書くことが出来る。 $\mu_i^0$ を標準化学ポテンシャルといい、純粋な気体  $i$  の化学ポテンシャルを示す量となる。また実在気体の化学ポテンシャルを表すために、分圧  $p_i$  を用いた理想気体の化学ポテンシャルと同形の式

$$d\mu_i = d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (1-22)$$

を用いる。 $\hat{f}_i$ をフガシチーといい、混合気体の全圧  $p$  がゼロに近づいた極限で、分圧  $p_i$  となるように定義している。(1-22)式のフガシチーは状態方程式を用いて求め、そして化学ポテンシャルの組成勾配を計算する。実際に BWR、PR 状態方程式を使用した計算方法については Appendix A.,B. で述べる。

### 混合物の相安定性と相分離

2成分系 A,B において、系が相分離を起こす時に、 $X_B$  の増加に伴って推移する系の状態と  $g_{AB}-X_B$  曲線および  $\mu_A-X_B$ ,  $\mu_B-X_B$  曲線の挙動をまとめて表と図に表した<sup>18)</sup>。この図からわかるように、ある成分の化学ポテンシャルが他方の成分を加えると減少する領域は、準安定状態を含めて溶液が安定な領域であり、増大する領域は完全に不安定な領域を表している。

$g_{AB}$ : 混合物 AB の平均モル自由エネルギー

$\mu_A, \mu_B$ : 成分 A,B における化学ポテンシャル

$X_B$ : 成分 B のモル分率

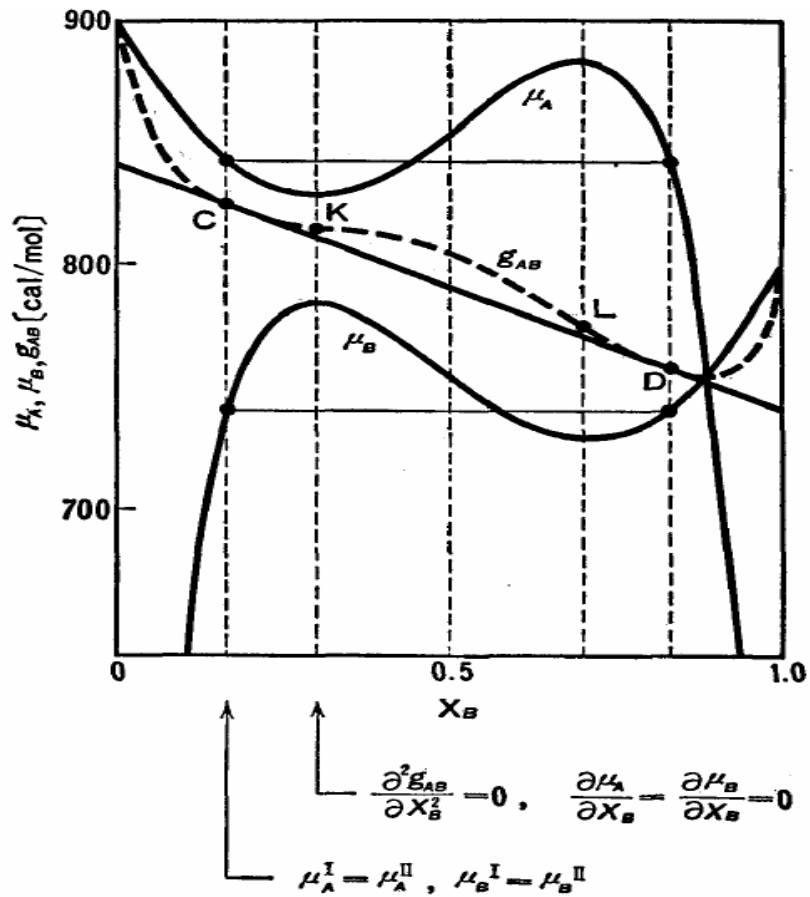


Fig.1-3 Relation of chemical potential and mole average free energy



Table1-2 Average mole free energy of phase separation system and chemical potential of component

系の状態	平均モル自由エネルギー	化学ポテンシャル		
		成分 A	成分 B	位置
安定状態 (均一な溶液)	$\frac{\partial^2 g_{AB}}{\partial X_B} > 0$	$\frac{\partial \mu_A}{\partial X_B} < 0$	$\frac{\partial \mu_B}{\partial X_B} < 0$	0-C D-1.0
2 相分離 (共液溶液)	—————	$\mu_A = \mu_A$	$\mu_B = \mu_B$	C,D 点
準安定状態 (過飽和溶液)	$\frac{\partial^2 g_{AB}}{\partial X_B^2} > 0$	$\frac{\partial \mu_A}{\partial X_B} < 0$	$\frac{\partial \mu_B}{\partial X_B} < 0$	C-K L-D
準安定 - 不安定 境界(臨界点)	$\frac{\partial^2 g_{AB}}{\partial X_B^2} = 0$	$\frac{\partial \mu_A}{\partial X_B} = 0$	$\frac{\partial \mu_B}{\partial X_B} = 0$	K,L 点
不安定状態	$\frac{\partial^2 g_{AB}}{\partial X_B^2} < 0$	$\frac{\partial \mu_A}{\partial X_B} > 0$	$\frac{\partial \mu_B}{\partial X_B} < 0$	K-L

これらより気液平衡では

$$\left( \frac{\partial G}{\partial x_i} \right)^{vapor} = \left( \frac{\partial G}{\partial x_i} \right)^{liquid}$$

臨界点では

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{T,p} = 0, \quad \left( \frac{\partial^3 G}{\partial x^3} \right)_{T,p} = 0$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_{T,p} = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial x^2} \right)_{T,p} = 0$$

となることが示される。

$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_{T,p} = 0$  は相の安定条件より、臨界点では 0 になるので、臨界点では拡散係数が 0 になることが

予想することが出来る。また、 $\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_{T,p} = 0$  を状態方程式から計算することによって、拡散係数の推算も可能となる。

## 1.5 既往研究

Fig.1-4 は吾郷ら<sup>8)</sup>による実験結果である。これによると 5.7、13.1  $\mu$  の注入量が大きい時には、臨界点近傍において拡散係数が0に向かって落ち込むことを示す。しかし、0.7、1.1  $\mu$  という少ない注入量では落ち込むことがなかった。また、臨界点近傍での拡散係数の測定は、臨界蛋白光による影響によって、暗くなり光を透過しないので吸光度計による測定は出来なかった。

また状態方程式を用いて組成依存性について計算した結果、定性的にはあるが臨界点近傍での濃度依存性について説明した。

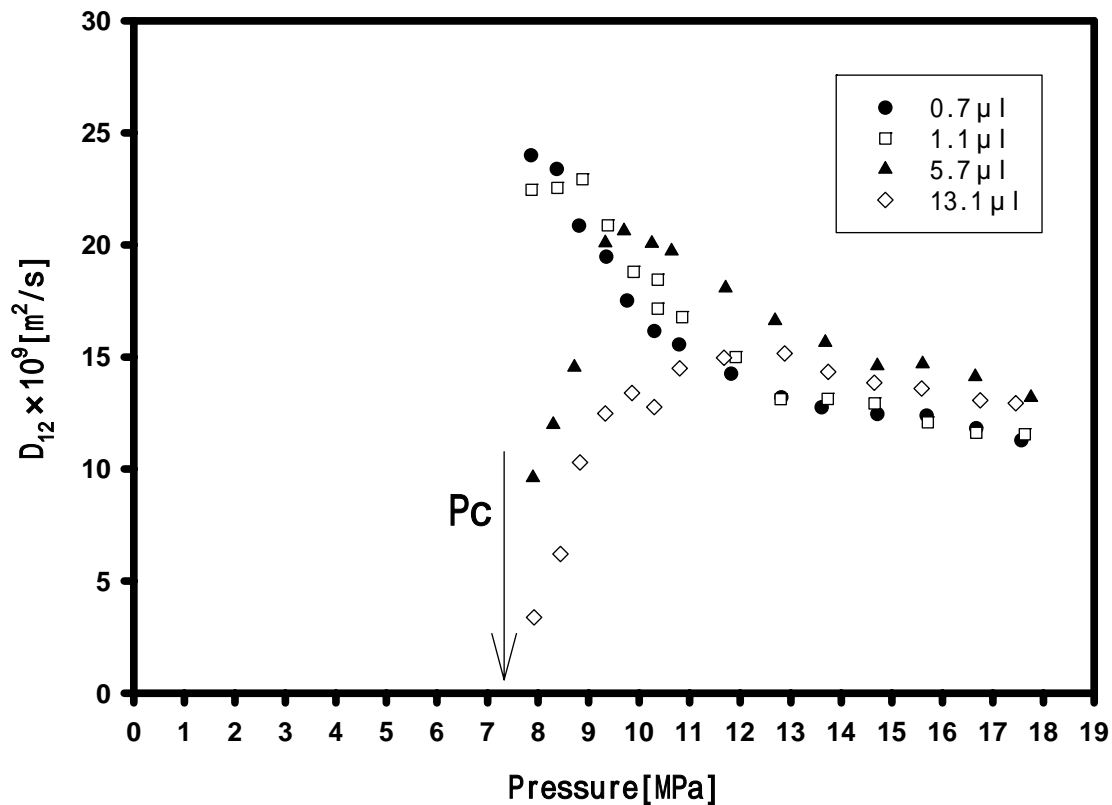


Fig.1-4 Effect of injection volume on diffusion coefficients of benzene in supercritical carbon dioxide at 313.15K<sup>8)</sup>

## 第2章 実験理論

### 2.1 Taylor 法

溶媒の円管内定常層流中である位置に溶質を加えると、全体が層流の平均流速で移動しながら、流速分布と半径方向の分子拡散の相互作用によって Fig.2-1 に示すような溶質の広がりを生じる。テイラー法はこのような濃度分散から見かけの拡散係数  $k$  を求め真の拡散係数  $D_{12}$  を求める方法である。

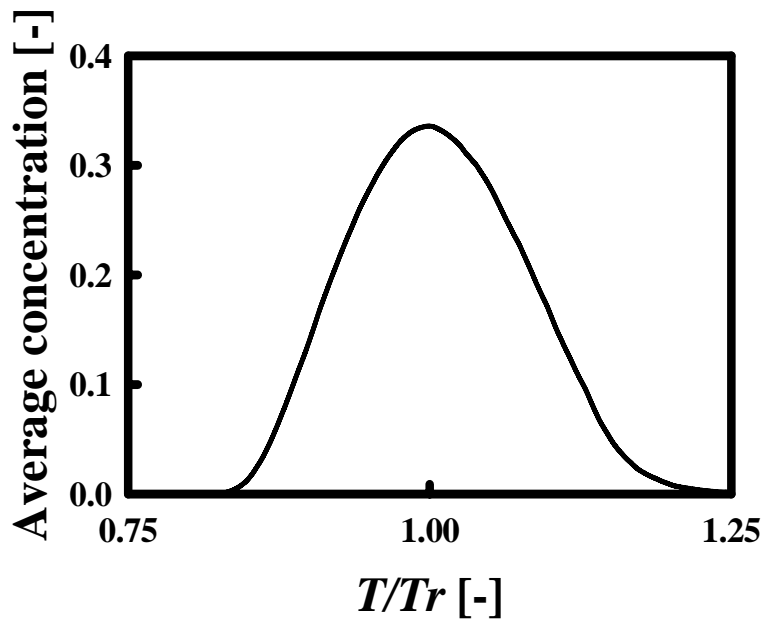


Fig.2-1 distribution of solute concentration

拡散管内を層流で流れる溶質の様子と吸光度系を用いて測定した時の溶質の広がりの様子を Fig.2-2 に示した。下のグラフでは横軸に時間、縦軸は濃度を表している。この図から早い拡散では濃度の広がりが小さく、遅い拡散では濃度の広がりが大きいことが分かる。その詳しい理由については Fig.2-3 で説明する。Fig.2-3 に拡散管内を溶質と濃度分布の様子を示した。実験では溶質の濃度分布を吸光度計を用いて測定し、拡散係数を求める。

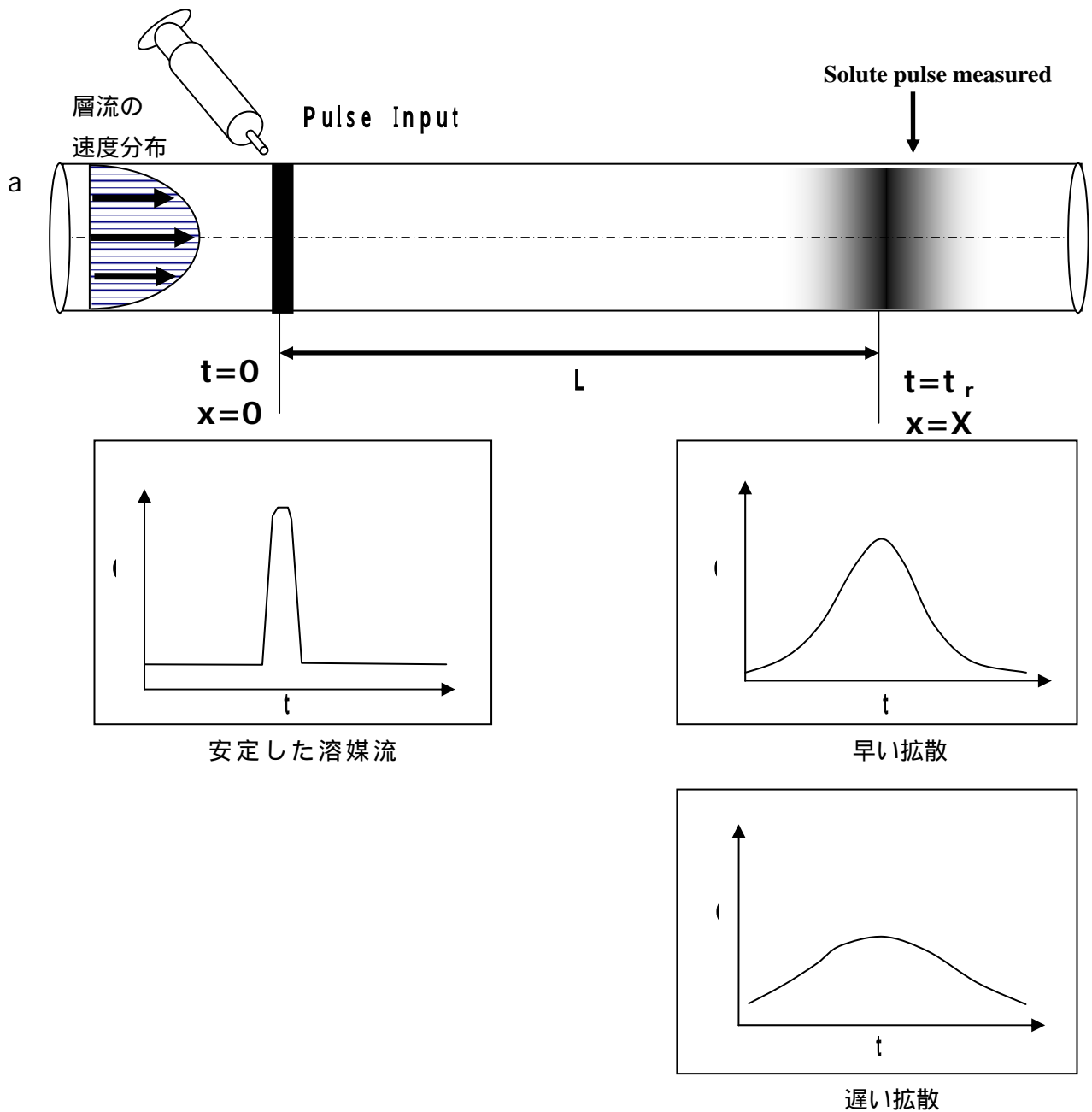


Fig.2-2. Taylor dispersion. In this case, solvent is passing in steady laminar flow through a long, thin tube. A pulse of solute is injected near the tube's entrance. This pulse is dispersed by the solvent flow, as shown.

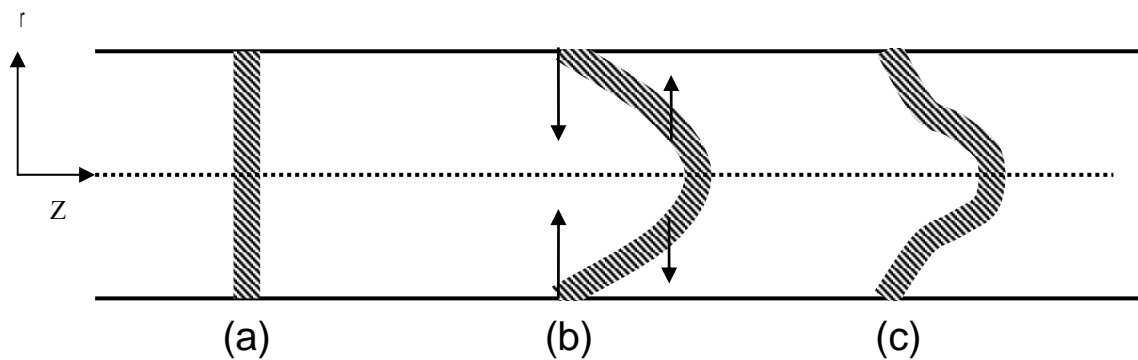


Fig.2-3 Causes of Taylor Dispersion

拡散管内を溶質が流れる様子を Fig.2-3 で示した。(a)~(c)それぞれの分散の理由は以下の通りである。

(a) 初期パルス溶質の様子

(b) 層流の流速の流れによって溶質が変形した形。もし拡散が起きなければ、このゆがみは衰えないままである、そしてパルスは幅広く分散する。そして速い拡散が起きれば、流れの速い領域では拡散が外向きに働き、溶媒の領域に入り、さらに遅く動く。

同時に、壁面に近い流れの遅い領域では、内向きに拡散が起こり、早い流速の領域に入る。

(c) このように半径方向の拡散は、軸方向の流れによって起こされた分散を阻止している。

これらの流れによってパルス状で流された溶質が最終的に Fig.2-3 のような広がりを持つ濃度分布となることが説明できる。

また Taylor 法は三つの仮定に基づいて実験を行っている。

1. 溶質は無限希釈
2. 層流はパルスによって変化しない。半径方向でのみ流速が変化する。
3. 物質移動は半径方向の拡散で起こる。軸方向拡散の移動は無視する。

これらの仮定された条件は以下の式を満足することで満たされる。<sup>1)</sup>

$$\frac{4L}{a} \gg \frac{Ua}{D} \gg 6.9$$

L: 拡散管長、U: キャリア平均流速、D: 拡散係数

さらに拡散管内の物質収支について次で述べる。

## 物質収支式

テイラー法を理論的には Fig.2-2 に示すような任意微小管長  $x \sim x+dx$ 、任意半径  $r \sim r+dr$  で囲まれる微小円筒要素について物質収支式をとる。

$$\text{軸方向流入速度} = 2\pi r(dr)uC|_x - 2\pi r(dr)D\frac{\partial C}{\partial x}|_x$$

$$\text{軸方向流出速度} = 2\pi r(dr)uC|_{x+dx} - 2\pi r(dr)D\frac{\partial C}{\partial x}|_{x+dx}$$

$$\text{半径方向流入速度} = -2\pi r(dx)D\frac{\partial C}{\partial r}|_r$$

$$\text{半径方向流出速度} = -2\pi(r+dr)(dx)D\frac{\partial C}{\partial r}|_{r+dr}$$

$$\text{反応速度} = 0$$

$$\text{蓄積項} = 2\pi r(dr)(dx)\frac{\partial C}{\partial t}$$

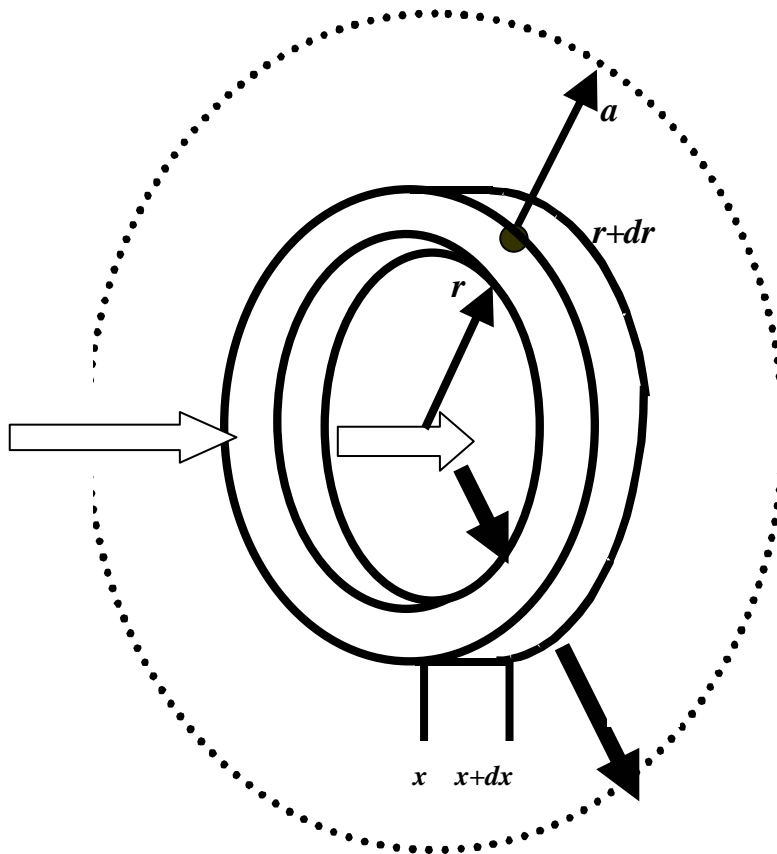


Fig.2-4 Material balance for considering radial distribution

上式を、定常状態に達した場合の微小体積要素における物質収支式

$(\text{流入}) - (\text{流出}) + (\text{蓄積}) = 0$  に代入する。その場合、定義より以下の関係を得る。

$$C|_{x+dx} = C|_x + \frac{\partial C}{\partial x} dx$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x+dx} = \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_x + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r+dr} = \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_r + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} dr$$

この関係を用いて、 $C|_{x+dx}$ ,  $(\partial C/\partial x)|_{x+dx}$ ,  $(\partial C/\partial r)|_{r+dr}$  を消去する。更にこうして得た式の2次微分項を省略し、微小体積  $2\pi r dr dx$  で割ると、(2-5)式に示す半径方向および軸方向の混合拡散を考慮した物質収支式を得る。

$$D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2-1)$$

ここで層流中を考えているので、 $u = u_0(1 - r^2/a^2)$  とおくと、以下の式になる。これが層流中における円管内の拡散方程式である。

$$D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2-2)$$

(2-2)式で左辺の括弧内の第一項は無視する事ができ、更に  $z = r/a$  とおいて整理すると(2-3)式となる。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{z} \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{a^2}{D} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{a^2 u_0}{D} (1 - z^2) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2-3)$$

平均流速で動く面における対流を考えると(2-3)式は(2-4)式のようになる。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{z} \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{a^2}{D} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{a^2 u_0}{D} \left( \frac{1}{2} - z^2 \right) \frac{\partial C}{\partial x_1} \quad (2-4)$$

$$x_1 = x - \frac{1}{2} u_0 t$$

平均流速に乗っているため  $x_1$  は0となり、このような面を通る濃度は半径方向の濃度分散にのみ依存する。もし  $C$  が軸方向に独立で、対流による何らかの影響が現れるのに必要な時間が濃度の崩壊時間と比較して長ければ、 $C$  の半径方向の変化は非常に早く消失する。よって  $C$  の小さな半径方向の変化は(2-5)式によって計算することが出来る。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{z} \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{a^2 u_0}{D} \left( \frac{1}{2} - z^2 \right) \frac{\partial C}{\partial x_1} \quad (2-5)$$

(2-5)式の解を  $C = az^4 + bz^2 + c$  と仮定すると、

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 4az^3 + 2bz, \quad \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 12az^2 + 2b$$

となり(2-5)式にこれらを代入すると(2-6)式となる。

$$16az^2 + 4b = -\frac{a^2 u_0}{D} \frac{\partial C}{\partial x_1} z^2 + \frac{a^2 u_0}{2D} \frac{\partial C}{\partial x_1} \quad (2-6)$$

(2-6)式は恒等式なので両辺の係数を比較すると、

$$a = -\frac{1}{2} A, \quad b = A \quad \text{ここで } A = \frac{a^2 u_0}{8D} \frac{\partial C}{\partial x_1}$$

よって

$$C = A \left( z^2 - \frac{1}{2} z^4 \right) + \text{constant} \quad (2-7)$$

$z = 0$ の時の  $C$ の値を  $C_{x1}$ とすると (2-7) 式は (2-8) 式のようになる。

$$C = A \left( z^2 - \frac{1}{2} z^4 \right) + C_{x1} \quad (2-8)$$

また管内を一定時間に流れる流量  $Q$  は (2-9) 式のように表される。

$$Q = - \int_0^r 2 \pi r dr \bar{u} C \quad (2-9)$$

ここで、 $r = za$ 、 $dr = a dz$  を (2-9) 式に代入すると (2-10) 式のようになる。

$$Q = - \int_0^a 2 \pi (za) (a dz) \bar{u} C = -2 \pi a^2 \int_0^1 \bar{u} C z dz \quad (2-10)$$

ここで  $x_1 = \left( \frac{1}{2} - z^2 \right) u_0 t$

$$\bar{u} = \frac{x_1}{t} = \left( \frac{1}{2} - z^2 \right) u_0$$

(2-8)式を (2-10) 式に代入し実際に積分を行うと (2-11) 式となる。

$$Q = - \frac{\pi a^4 u_0^2}{192 D} \frac{\partial C_{x1}}{\partial x_1} \quad (2-11)$$

もし  $C_m$  が  $\partial C_{x1} / \partial x_1$  を通る平均濃度なら (2-11) 式は (2-12) 式となる。

$$Q = - \frac{\pi a^4 u_0^2}{192 D} \frac{\partial C_m}{\partial x_1} \quad (2-12)$$

よって見かけの拡散係数  $k$  は次式で表される。

$$k = - \frac{a^2 u_0^2}{192 D} \quad (2-13)$$

ここで Fick の第二法則は次式で表される。

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = k \frac{\partial^2 C_m}{\partial x_1^2} \quad (2-14)$$

$t=0$ において、溶質が  $M$  だけパルスで注入されたという初期条件で、この偏微分方程式を解くことにする。この解法は Laplace 変換を施す事により求められる。断面積  $A$  とすると、 $t=0$ における濃度  $C_m$ は

$$C_m = \frac{M}{A} \delta(x_1) \quad (2-15)$$

Laplace 変換すると、

$$s \bar{C}_m - C_{m(t=0)} = k \frac{d^2 \bar{C}_m}{dx_1^2} \quad (2-16)$$



ここで境界条件、

$$z = 0, \quad \frac{d\bar{C}_m}{dx_1} = -\frac{M/A}{2k} \quad (2-17)$$

$$z = \infty, \quad \bar{C}_m = 0 \quad (2-18)$$

この条件下で積分を行うと、

$$\bar{C}_m = a \exp(\sqrt{s/k} x_1) + b \exp(-\sqrt{s/k} x_1) \quad (2-19)$$

境界条件から、 $a = 0$  ,  $b = \frac{M/A}{2k} \sqrt{k/s}$  と求まる。

$$\bar{C}_m = \frac{M/A}{2k} \sqrt{k/s} \exp(-\sqrt{s/k} x_1) \quad (2-20)$$

この式に Laplace 逆変換を施し、 $A = \pi a^2$  を代入すると

$$C_m = \frac{1}{2} \left( \frac{M}{\pi a^2} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{\pi k t}} \right) \exp\left( -\frac{x_1^2}{4 k t} \right) \quad (2-21)$$

となる。

実際は、実験より得られた濃度分散から非線形の最小二乗法を用いて  $t$  時間後に平均流速に乗った素子が存在する位置での体積平均濃度を表す(2-21)式で相関し、見かけの拡散係数を求める。そして(2-13)式から真の拡散係数を求める。

$$C_m = \frac{1}{2} \left( \frac{M}{\pi a^2} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{\pi k t}} \right) \exp\left( -\frac{(L - \bar{u}t)^2}{4 k t} \right) \quad (2-22)$$

[Nomenclature]

$a$	半径 [m]
$C$	ポイント濃度 [mol/m <sup>3</sup> ]
$C_m$	体積平均濃度 [mol/m <sup>3</sup> ]
$L$	管長 [m]
$Q$	体積流量 [m <sup>3</sup> /s]
$r$	半径 [m]
$u$	流速 [m/s]
$u_0$	最大流速 [m/s]
$t$	時間 [s]
$x$	軸方向位置 [m]
$z$	無次元半径 [m]

## 2.2 実験原理

実験装置を Fig.2-5 に示す。ポンベ 中の二酸化炭素はクーラー によって 10 で液化される。そして圧縮器 により拡散管内は圧力一定で保たれている。圧力はキャピラリー管 により、減圧され排出側に設置されたブルドン管式圧力計 で測定する。さらにキャピラリー管の長さを調整することで約 0.01m/s の流量で流れるようにした。拡散管内には浮力や遠心力の影響を防ぐために約 10mの直管を用いた。温度は液恒温槽 内、拡散管を設置することにより制御を行った。注入する前にあらかじめ拡散管を予備加熱しておく。温度は入口と出口で約 0.1 の差があるが本実験では入口の設定温度を採用した。

溶質であるベンゼンは、六方弁 を介して超臨界二酸化炭素中に注射器 を用いて注入する。濃度の検出には、吸光度測定器 を用い、検出された吸光度はパソコン に記憶される。そして下記の式(2-22) から見かけの拡散係数  $k$  を求め、式(2-23)から真の拡散係数  $D$  を求める。

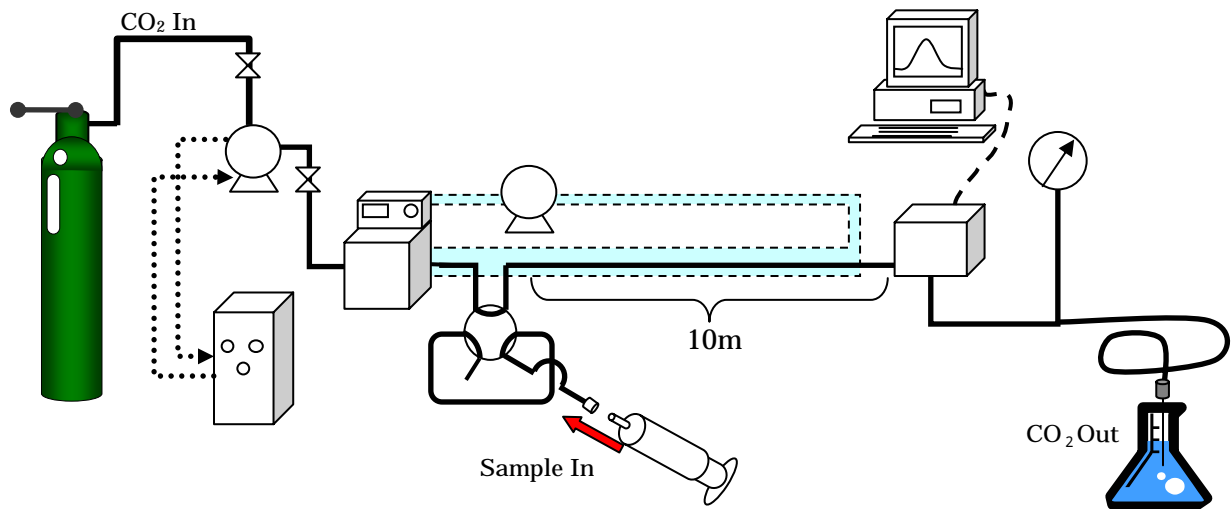
$$C_m = \frac{1}{2} \left( \frac{M}{\pi a^2} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{\pi k t}} \right) \exp \left( - \frac{(L - \bar{u}t)^2}{4kt} \right) \quad (2-22)$$

$$D = \frac{a^2 u^2}{48k} \quad (2-23)$$

テイラー法を解く際、最も拡散係数の大きな影響を与える因子が管径である。

そこで本研究ではその管径を光学顕微鏡でより正確に測定した。その結果、0.9662[m m]であった。また拡散係数に大きな影響を与えないことが分かっている管長は996.0[cm]であった。

# 実験装置



**Fig.2-5 Experimental apparatus**

CO <sub>2</sub> cylinder	Diffusion tube	Compressor	Cooler 10	Water thermostat 40
Injection valve	Absorption detector	Syringe	Pressure gauge	Capillary tube
Personal computer	Compressor			

## 2.3 実験方法

### 準備

- ◆ 高温槽の中に水が入っていることを確認して、温度を 40～60 に設定する。(Fig.2-5 )
- ◆ シリンジポンプの温度を 10 に設定する。(Fig.2-5 )
- ◆ キャピラリー管の先をお湯に浸して温める。
- ◆ 六法弁をお湯で温める。
- ◆ ブルトン管の針が 0 を指しているか確認する。
- ◆ ガス漏れがないかつなぎ目を Snoop などで確認する。

### 実験

#### 1.ポンプにガスを充填(Fig.2-5 )

- 1) 炭酸ガスのポンペを開く。(オリフィスタイプ Fig2-5 )
- 2) ポンプについている左側のコックを開ける(反時計回りに回す)、その時右側のコックが閉まっていることを確認する。
- 3) コントローラの[Refill]ボタンを押して、液体を充填する。
- 4) 二酸化炭素がポンプに満タンになったら 10 分程度待つ。
- 5) 左側のコックを閉めてから、右側のコックを開ける。

#### 2.拡散管内に超臨界流体を流す

< 圧力一定で実験を行う場合 >

- 1) コントローラの[CONSTPRESS ]を押し、[ A ]を押しして圧力を設定する。
- 2) コントローラの値が 7980[kPa]だと 8.92[MPa]、14800[kPa]だと 15.6[MPa]になる。
- 3) 圧力の設定を終えたら、[Enter]ボタンを押し、[RUN]を押し。

< 流量を一定で実験を行う場合 >

- 1) コントローラの[CONSTFLOW]を押し、[ A ]を押しして流量を設定する。
- 2) 流量の設定を終えたら、[Enter]ボタンを押し、[RUN]を押し。
- 3) 流量がおよそ一定になったら吸光度計のスイッチを入れる。

#### 3.実験用パソコンを起動(Fig.2-5 )

- 1) 実験用パソコン(PC-9821)を起動する。
- 2) A:¥> が出たら、「cd 991」と打ち込む。
- 3) A:¥991> が出たら、「991」と打ち込む。
- 4) 991J のプログラムが起動する。

#### 4. 9 9 1 J の設定方法

- 1) Menu 画面から[2] I/O and other function check を選び、吸光度計の動作チェックを行う。( 実験日によって変わってくるので、この動作は毎回行うこと )
- 2) [7]Wavelength accuracy を選択し、波長を合わせる。結果が誤差±1nm の範囲内でなければ、[14]Wavelength adjust を選び、補正する。  
( [14]Wavelength adjust→[1]を選択すると波長校正のチェックを行う→[1]を選択すると波長校正の変更を行うと補正完了 )
- 3) [8]Reference level adjust を選択し、Sampling Time を適値に設定する。通常 150 前後になる。( マニュアルには 50 以内が適当と記載されているが問題ない。 )

- 4) [2] I/O and other function check を終了する。(残りの[1]から[6]のチェック項目も定期的に行う)
- 5) Menu 画面から[0] Measure を選択する。
- 6) [0] Three dimensional data を選択する。
- 7) 実験の設定値が画面に表示される。以下に表した 7 個は固定する。

Triger = CPU

Accum = 4time

Sense = high4

Resolution = 2nm

CRT out Spectrmu

Plotter out = off

Analog out = off

Meas. Time & Interval は流量が少ない時は測定時間を長くする Interval は 1.28 に設定する。

Sampling Time は(8)で設定した値。

Y-scale は、下限は-0.4、上限は注入量が大いときに大きくする。

Wavelength は、ベンゼンの場合 200 ~ 260 に設定。(注入量によって設定する。しかし設定の幅が広すぎるとメモリーが多く使用するので、20 ~ 30 が適当。)

- 8) [0] Test Run を実行。
- 9) Space キーを押し[Reference]、その後 Space キーを押して[Test Run]を実行する。
- 1 0) ベースラインが安定しているか確認、不安定ならばしばらく待つ。
- 1 1) Test Run 終了。
- 1 2) [3]Measure を選択。
- 1 3) File name を入力。(例:10月6日の一回目の実験なら 10\_06\_a というようにしてみる。)
- 1 4) Sampling name は記入せずに、Return キーを押す。
- 1 5) Base line monitor は[1]を選択。
- 1 6) ベースラインの状況を表した画面が出てくるので、安定していることを確認し、/キーを押し実験開始する。

## 5.実験

- 1) パソコンモニターの右下に実験時間が表示されるので、0.50min になった時にストップウォッチをスタートさせる。パソコンの時間経過時間は 100min で 1 分を表す。
- 2) ストップウォッチの時間で 30 秒になった時(実際は実験開始から 1 分)に、六方弁よりベンゼンを注入。(Fig.2-5 )  
(ROAD でベンゼンを注入した時に注入口の対面の穴から少し液が漏れるくらい注入する、そして INJECT で装置内に注入できる。あまり勢いよく回さないほうが良い)
- 3) 流量や、注入量によって変化するが、7 分から 15 分間隔で 3 回ほど繰り返し実験を行う。
- 4) ノートに、実験ファイル名、ゲージ圧、大気圧、温度注入時間、注入量を必ずメモしておくこと。(Fig.2-5 )
- 5) 注入した回数分の野ピークがパソコンに確認されたら、Space キーを押して実験終了。

実験を繰り返し行うときは、ポンプの「STOP」ボタンを押し、圧力を変更する。「STOP」ボタンを押してからは「2.拡散管内に超臨界流体を流す」の手順と同様に行う。できれば次に測定したい圧力値まで待ち、その値まで下がったら、ポンプの液晶をみて迅速に「2.拡散管内に超臨界流体を流す」の手順を行う。また、CO<sub>2</sub>の残量が50mlをきったら、補充するためにポンプの右のコックを閉め、その後は「1.ポンプにガスを充填」の手順と同様に行う。いくら注入しても圧力が上がらない、拡散管内に超臨界流体を流すとすぐにCO<sub>2</sub>の残量がなくなるなどなった場合はポンプのCO<sub>2</sub>残量がなくなっている可能性があるのでチェックしてみる。

## 解析

### 1. prn ファイルの作成

- (1) Main Menu から[3] Chromatogram analysis を選択する。
- (2) 先ほど実験を行った時につけたファイル名を入力する。
- (3) [3] Chromatogram multi plot を選択する。
- (4) [3] Time range 値を実験を行った時間に設定する。
- (5) Wavelength を6個設定する。
- (6) [1] Multi chromatogram plot (CRT)を選択、解析波長を入力。
- (7) [3] Digital を選択し、解析時間に1個目のピークが出る前から、最後のピークが出終わる時間を入力する。
- (8) Interval は Return キーを押す。
- (9) たくさんの数字が出てくるので、Return キーを押して最後のページまで進めていく、ここであまりにも速く Return キーを押す、または押しっぱなしにすると解析せずに終わってしまうので注意。
- (10)最後のページにきたら、[2] Text ファイルを選択し、実験を行う時につけたファイル名を入力する。
- (11)prn ファイルの作成を終了する。
- (12)画面がピーク確認画面に戻るので Return キー (End) を押す。
- (13)画面が“Select [1]...[Return]”の画面に戻るので、Return、スペースキーを押す。
- (14)画面が“Select [1]...[End]”

### 2. 解析用のパソコンにデータを移動

- (1) 画面を Main Menu に戻して Q(Quit)を押し、991J プログラムを終了させる。
- (2) 画面に A:¥991>と表示されているので、その後について『dosshell』と入力し Enter キーを押す。
- (3) Dosshell が開く。フロッピーをパソコンに入れる。
- (4) 方向キーと Tab キーを用いて 991 フォルダの中に入っている、先ほど作ったファイル名の prn ファイルを選択する。(例：11\_24\_A.PRN)
- (5) F8 キーを押してフロッピーにコピーする。(フロッピードライブは C ドライブなので、コピー先を『C:』と入力)
- (6) もしパソコン内のファイルが一杯になったら、Tab キーでフォルダを選択し DEL キーで削除していく。

### 3. データ解析

- (1) フロッピーを解析用パソコン (Dell1 または Dell2 のローカルディスク『C:』 『original program』 『program1』 フォルダ) に移す。
- (2) フロッピーの中身をパソコンにコピーする。
- (3) prn の拡張子を dat に変更する。
- (4) ファイルを開き、最初の部分と数値が 0.01 以下のものを削除する。
- (5) 3 列になっている数値を 1 列に並び替える。(F1 を押すとマクロ機能を使い 1 列になるように設定してある。)
- (6) 最初の行には以下のように入力する。(ファイル名 11\_24\_a の場合)  
3 (注入回数)  
5.7 (注入量)  
11\_24\_a1 (ファイル名の後に何個目のピークか記入)  
40.0 (温度)  
0  
85.0 (ゲージ圧力)  
200 (データ個数)  
1 (注入時間)  
0 (吸光補正)
- (7) 2 個目、3 個目のピークの前には、注入回数と注入量を省略し、ファイル名の後の数字やデータ個数、注入時間を変えて文を挿入する。
- (8) すべて入力が終わると、上書き保存して終了。
- (9) 作成したファイルを saters99.exe のあるフォルダに移動し、Saters99.exe を実行する。
- (10) 管径は 1 の 0.9662 を選択する。
- (11) Input file は作成したファイル名を拡張子 dat もつけて入力する。
- (12) 解析が成功すると、プログラムが自動的に終了し、同じフォルダの中に waters.pd (圧力と拡散係数)、waters.umd (平均流速と拡散係数)、waters.pau (圧力と吸光度)、waters.td (温度と拡散係数) の 4 つのファイルが作成されるので、ファイル名の waters の箇所を実験で使ったファイル名に変更する。  
\* エラーが出るときはだいたいデータ個数が間違っているの見直してみる。
- (13) 解析終了。

#### 装置の停止

- 1) 画面が“A:¥991”の画面になってからパソコンの電源を消す。
- 2) 吸光度計の電源を消す。
- 3) ポンプの「STOP」ボタンを押す。
- 4) ポンプの右コックを閉める。
- 5) CO<sub>2</sub> のボンベを閉める。

## 実験の注意

- ◆ 実験が終了したら、吸光度計の電源を切ることを忘れない。  
吸光度計のランプの寿命は 500 時間しかないので無駄にしない。  
ランプには 2000 時間までのインジケーターがついているのでそれを目安に使用時間を確認する。(吸光度計の箱の中にある)
- ◆ 流速を変えるにはキャピラリーの長さを変えることにより多少変更できるが短すぎるとベースラインが安定しない。
- ◆ キャピラリーの代わりにバルブを使用すると流速が遅く、しっかりとしたピークが出づらい。
- ◆ 臨界点付近ではしっかりとしたピークは出にくい。



## 2.4 解析例

解析例として、管半径  $a=0.4831\text{mm}$ 、注入量  $1.0\mu$ 、温度  $313.15\text{K}$ 、圧力  $12.651\text{MPa}$ 、平均流速  $0.01\text{m/s}$ 、で実験を行った時の結果を Fig2-6 に示した。

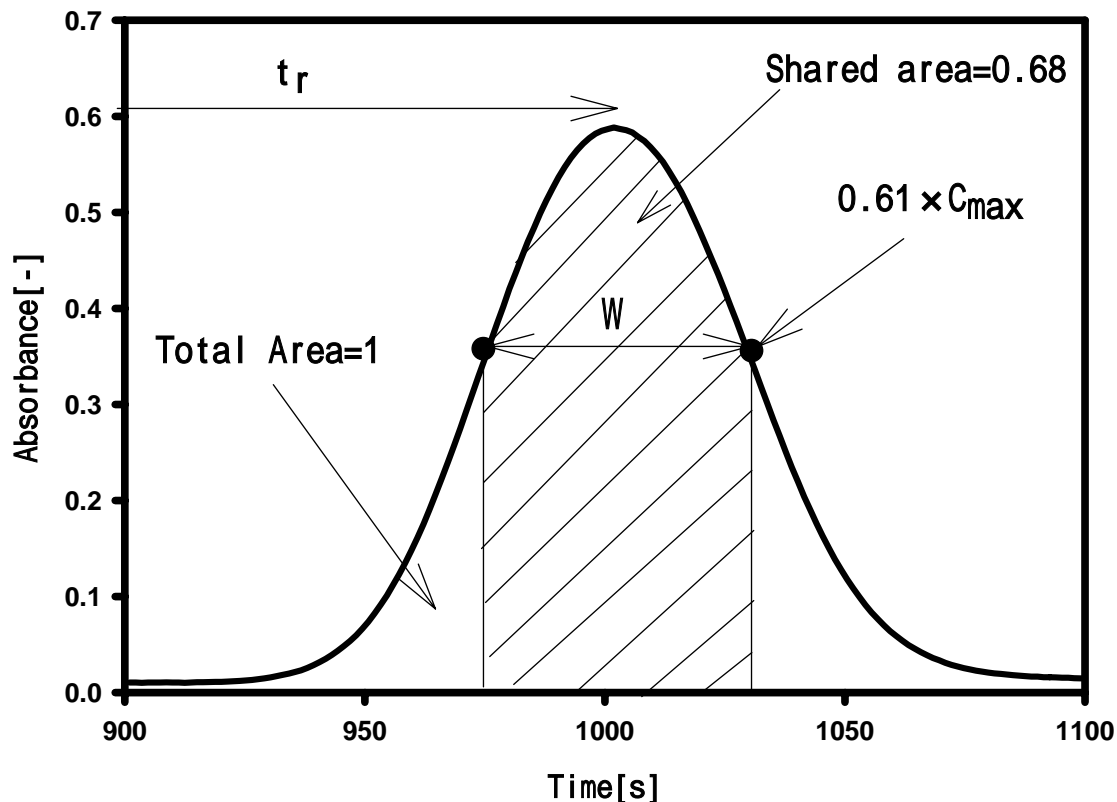


Fig.2-6 Concentration curve for small extents of dispersion

Levenspiel の理論<sup>14)</sup>は式(2-22)が誤差関数であることに着目した。パルスで溶質を注入した場合、最大高さの61%すなわち変曲点間(斜線部分の面積)には、注入量の68%が含まれていると仮定できる。図の曲線間時間 $W$ は、標準偏差の二倍になる。

Levenspiel の式

$$C_{\theta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/\bar{u}L)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/\bar{u}L)}\right] \quad (2-24)$$

誤算関数の式

$$C(t) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\right) \exp\left[-\frac{(t-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2-25)$$

$\mu$ : 実験では平均滞留時間  $t_r = \mu$ 、また (2-24)、(2-25)式より(2-26)式を表せる。

$$W = 2\sigma = 2\sqrt{2k/\bar{u}L} \quad (2-26)$$

さらに、平均流速  $\bar{u}$  は管長  $L$  [m]、平均滞留時間  $t_r$  [s] を用いると、(2-27) 式で表せる。

$$\bar{u} = L/t_r \quad (2-27)$$

(2-26) 式を  $k$  について展開すると(2-28)式になり、さらに Taylor 法より導き出した(2-23)式から(2-30)式を導くことができる。

$$k = \frac{a^2 \bar{u}^2}{48D} \quad (2-23)$$

$$k = \frac{W^2 \bar{u}^2}{8t_r} \quad (2-28)$$

(2-28) (2-23) 式を用いると拡散係数は、(2-29)式のように表すことができる。

$$D_{12} = \frac{a^2 t_r}{6W^2} \quad (2-29)$$

## 第3章 実験結果

### 3.1 測定出力データ比較

下図に低圧、臨界点近傍、高圧領域における  $1\mu$  注入した時の濃度分布の出力データを示した。圧力が  $3.82\text{MPa}$  と低圧では濃度分布の広がりが小さく拡散係数が大きくなる。また臨界点近傍では濃度分布の広がりが大きくなるので拡散係数も小さくなることがわかる。

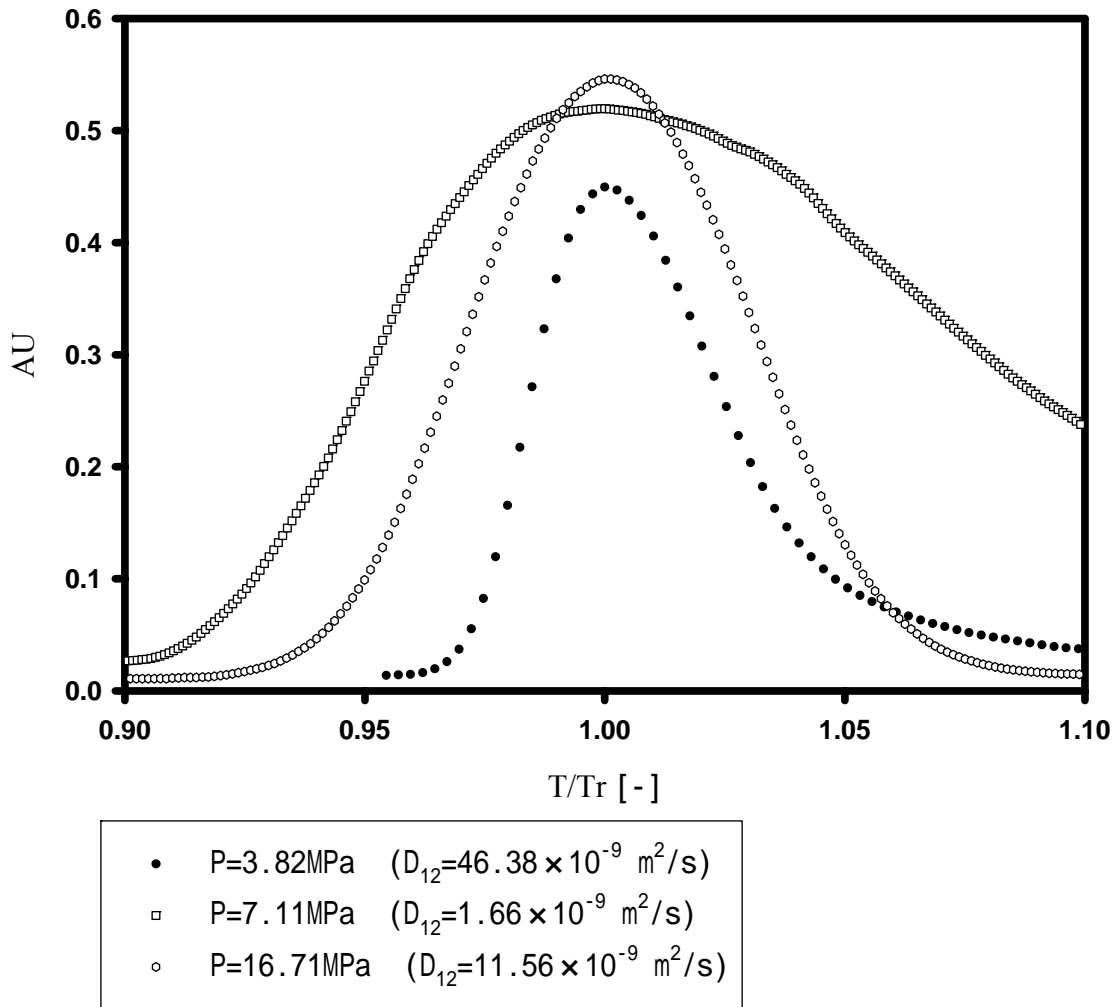


Fig.3-1 Response curves measured at 313.15K and ranging from 3.82 to 16.71MPa.

### 3.2 注入量による影響

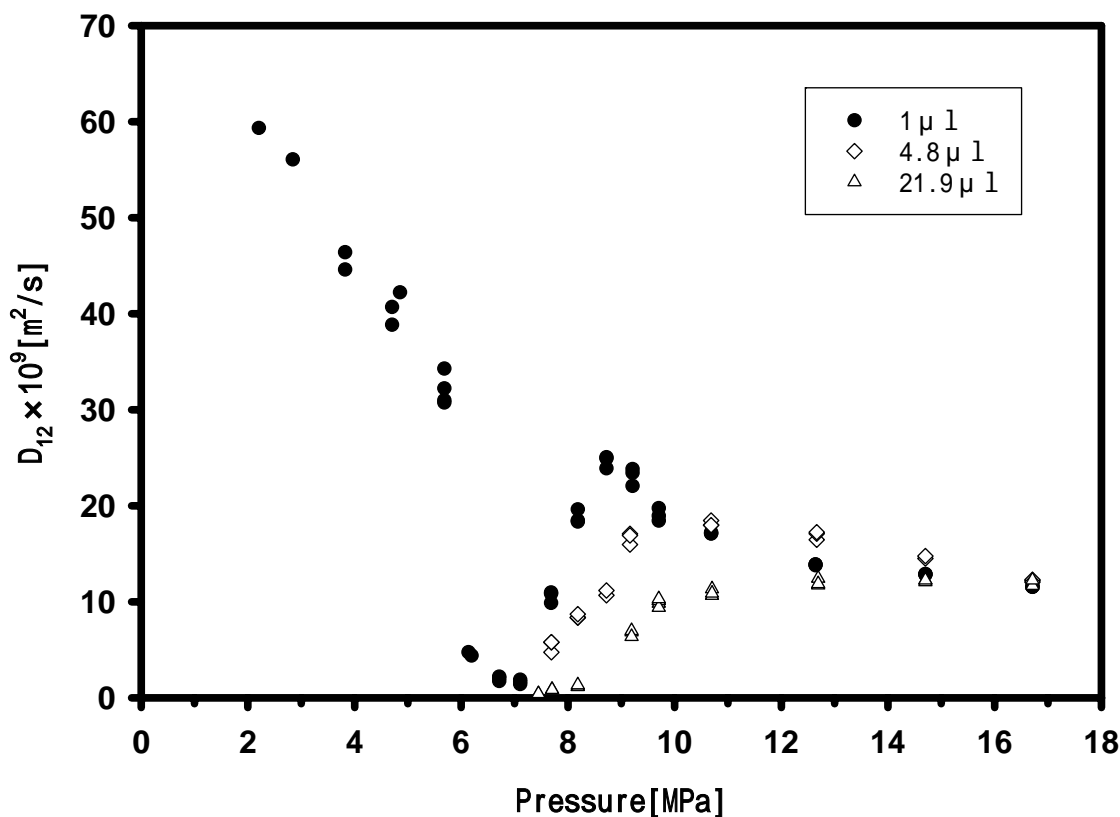


Fig.3-2 Effect of pressure on diffusion coefficients of benzene in CO<sub>2</sub> pressure at 1.0, 4.8 and 21.9 μl injection and 313.15K.

#### 組成変化させて時の拡散係数について

注入量を 1~21.9 μ と変化させて実験を行った結果を Fig.3-2 に示した。この図から注入量に関わらず、混合物の臨界点近傍において拡散係数が 0 に向かって落ち込むことが明らかにされた。1μl 注入した時、臨界点以下における拡散係数も測定することができた。これは 313.15K の二酸化炭素-ベンゼン系における気液平衡データからモル分率が 0.99~1.0 の間では、圧力が低下しても均相域を保つことができることが原因だと考えられる。また 4.8、21.9μl などの大きい組成だと、二酸化炭素-ベンゼン系が気液平衡を起こしてしまうので、吸光度計による測定は不可能であった。

臨界点より低い圧力では二酸化炭素は気体となり、気体の状態では超臨界や液体と比べると溶質が管壁への吸着の影響が大きくなり、濃度分布の乱れに繋がる。この影響から、臨界点以下における拡散係数の測定結果は超臨界領域における拡散係数よりも精度がやや落ちてしまうと考えられる。

### 3.3 温度による影響

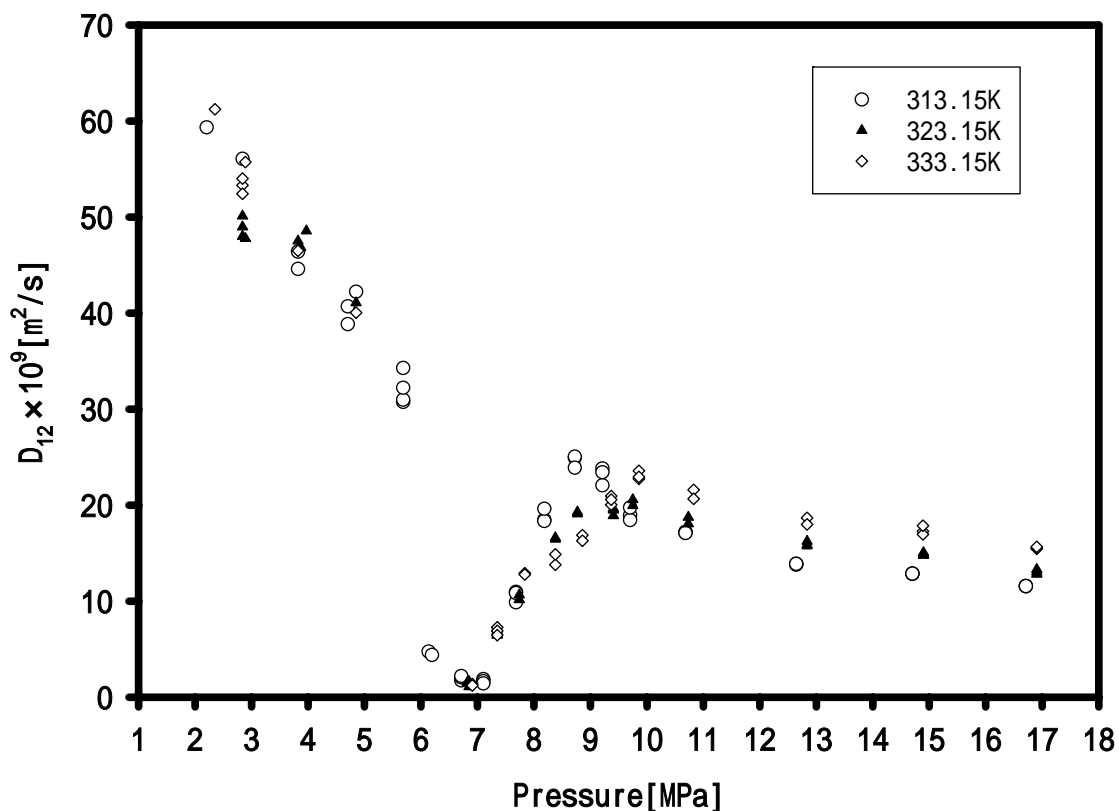


Fig.3-3 Effect of pressure on diffusion coefficients of benzene in CO<sub>2</sub> pressure at 1.0 $\mu\text{l}$  injection and between 313.15 and 333.15K.

#### 温度変化させた時の拡散係数について

溶質を 1 $\mu\text{l}$  注入で温度を 313.15 ~ 333.15K、圧力を 2 ~ 17MPa と変化させて測定した。その結果を Fig.3-3 に示した。温度を変化させると、それぞれ最大値を持つ位置が異なるが、同じ臨界点近傍において拡散係数が 0 に落ち込むことがわかった。さらに臨界点以下の圧力においても、圧力が減少するにつれていづれの温度で実験を行っても同様に単調増加していくことが確認された。

### 3.4 検討

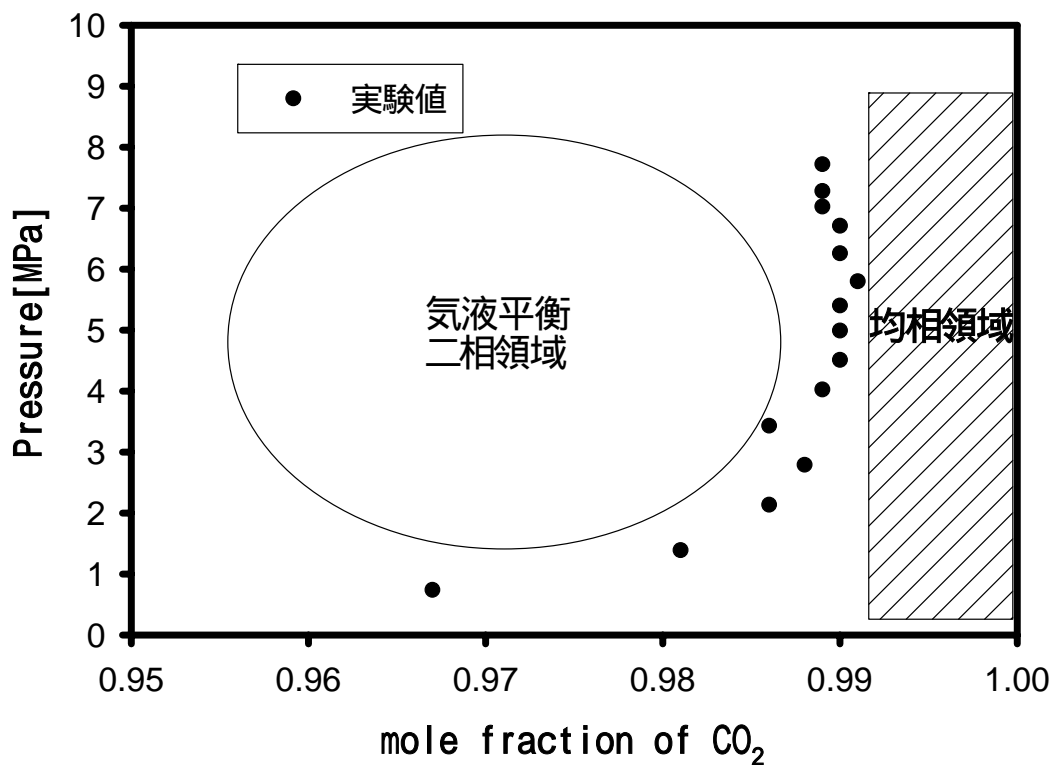


Fig.3-4 Vapor Liquid Equilibrium for Carbon Dioxide-Benzene at 313.15K<sup>15)</sup>

Fig.3-4 は 313.15K における二酸化炭素-ベンゼン系の気液平衡データを二酸化炭素のモル分率の範囲を 0.95 ~ 1.0 と狭くした時のグラフである<sup>15)</sup>。このグラフから 0.99 ~ 1.0 の範囲において二酸化炭素-ベンゼン系が気液平衡にならず均相域になることが確認できる。このことから二酸化炭素の圧力を臨界点以下に下げても微小のベンゼン注入では気液平衡が起こらず、二酸化炭素中におけるベンゼンの濃度分布が吸光度計において測定できる。

## 臨界点近傍の拡散係数

臨界点近傍において拡散係数が0に落ち込む挙動について考察した。

拡散係数の臨界挙動は感受率の強い発散とクラスターサイズに関する相関距離の成長という特徴を持っている。

Cussler<sup>19)</sup>は拡散係数が液体の共溶点と気体の臨界点近傍で落ち込む理由を以下のように述べている。

### A) 化学ポテンシャル勾配推進力における拡散

Hasse<sup>17)</sup>による不可逆過程の熱力学に基づくと、臨界点近傍と Spinodal 曲線において濃度勾配に変わって化学ポテンシャル勾配が推進力として働いている。

$$\begin{aligned} J_1 &= -D_0 \frac{\partial C_1}{\partial z} && \text{濃度勾配が推進力となっている} \\ &= -\left( D_0 \frac{\partial C_1}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \mu_1} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial z} && \text{化学ポテンシャル勾配が推進力となっている} \\ &= -\left( D_0 \frac{\partial C_1}{\partial \mu_1} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial z} \\ &= -\left( \frac{D_0 C_1}{R T} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial z} \\ &= -\left[ \left( \frac{D_0 C_1}{R T} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial C_1} \right] \frac{\partial C_1}{\partial z} \end{aligned}$$

熱力学の安定状態を考慮すると臨界条件では以下の式が成り立つ。

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} = 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1^2} \right)_{P,T} = 0$$

このように化学ポテンシャルの組成勾配が臨界点では0になることが分かっているので、拡散係数が0になると考えられる。

### B) Fick の法則では臨界点近傍を説明するには十分ではない

Fick の法則では臨界点近傍における拡散の説明に適用できないと考える。そして、組成に関する勾配の多項式として表せられると考えると次式で置き換えられる。

$$D_{12} = D_0 \left[ 1 + Z^2 \nabla x_1 + \dots \right]$$

Zは定数である。言い換えれば、Fick の法則の線形式はより高度な条件を含むことが必要、つまり非ニュートン流体の流れは粘度のニュートン法におけるより高度な条件が求められる。しかし詳細は簡単に与えられないが、この提案は拡散予想が臨界点で0に近づくことを示している。

それはまた正確な温度依存性を予想している。

しかし上の式は拡散実験における濃度分布を予想しているのではない。もし Fick の法則が正確なら、このような実験における濃度勾配は時間の平方根に変化する。もし上の式が正しいなら、変化は時間の四乗根になる。しかし結果的に共溶点近傍における実験は時間の平方根で変化している、よって上の式は正確な実験範囲において妥当ではないということが言える。これらのことから臨界点近傍では Fick の法則が適用できないことがわかる。

### C) 溶質分子が臨界点近傍でクラスターを形成しているため。

長距離ゆらぎが共溶点近傍での挙動を支配していると仮定する。濃度と流体粘度の揺らぎの一組で、拡散が起こる。一般的な条件では、濃度揺らぎは単分子の動きによって支配されている、しかし臨界点近傍では、これらの揺らぎは平均流体粘度がゼロになったときでさえに存在する。これらのクラスターは濃度揺らぎと同様であり、臨界点近傍で起こる。臨界点に近づくと、流体密度の揺らぎが強くなる。拡散の臨界挙動は相関距離によって最適化された長距離揺らぎによって支配されている。

そこで臨界現象理論に基づいて、Ferrell は修正した Stokes-Einstein 式を導き出した。<sup>24)</sup>

$$D_{12} = \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi}$$

$k_B$ : ボルツマン定数、 $T$ : 温度[K]、 $\xi$ : クラスターの平均サイズ、 $\eta$ : 溶媒粘度  
さらに Cussler は Ornstein-Zernike 理論から次の拡散係数を導き出した。

$$D_{12} = \frac{k_B T}{2\pi\eta\xi}$$

ストークスの式では主な変化を表せないから 6 から 2 に代えた、重要な点は臨界点近傍における相関距離の劇的な変化である。臨界点に近づくと次数パラメータの相関距離が無限大になる。臨界点近傍で大小のクラスターの発生で  $\xi$  が無限大になるため、拡散係数が 0 に落ち込むことが考えられる。



## 第4章. 拡散係数の推算

### 4.1 有限濃度における相互拡散係数の計算

一般的に、相互拡散係数は濃度依存性を考慮に入れると、基準状態の拡散係数と熱力学因子を用いて表す事ができる。Darken の式は基準状態の拡散係数を表す部分にトレーサ拡散係数を導入した次式により、濃度依存性を表現した。

Darken の式

$$D_{12} = (x_1 D_{21}^* + x_2 D_{12}^*) \times Q \quad (4-1)$$

$x_1$  は成分 1 のモル分率であり、 $D_i^*$  はその組成におけるトレーサ拡散係数である。Q は熱力学因子である。

$$Q = \frac{x_1}{RT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} = \frac{x_2}{RT} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (4-2)$$

しかしトレーサ拡散係数の実測値を得る事は困難であるためにさらに以下の式を Vignes が提案した。十分に希薄溶液ならば無限希釈拡散係数  $D_{ij}^0$  を用いて次式で近似できる。

Vignes の式

$$D_{12} = (x_1 D_{21}^0 + x_2 D_{12}^0) \times Q \quad (4-3)$$

ここで  $D_{12}^0$ ,  $D_{21}^0$  は無限希釈状態下における拡散係数、 $x_1$ ,  $x_2$  は溶質、溶媒のモル分率である。無限希釈の拡散係数は 4.2 に出てくるが、多くの推算式があり求めることが容易である。

さらに無限希釈であると仮定すると式(4-3)の  $x_1 \approx 0$ ,  $x_2 \approx 1$  と仮定することで (4-4) 次式のように近似することができる。

$$D_{12} = D_{12}^0 \times Q \quad (4-4)$$

本研究では Vignes の式を用いて以下の相互拡散係数の計算を行った。

## 4.2 無限希釈下における拡散係数の計算

無限希釈下における拡散数の計算では、以下の四通り の計算方法が考えられる。

### 4.2.1. Wilke-Chang 式を用いた相関<sup>3)</sup>

$$D_{12}^0 = \frac{7.48 \times 10^{-8} (\phi M_2)^{1/2} T}{\eta_2 V_2^{0.6}} \quad (4-5)$$

Wilke-Chang の相関式での推算に必要な、溶媒の沸点分子量  $V_2$  の計算方法は以下の二つの方法が考えられる。

#### a) Tyn-Calus 法<sup>22)</sup>

$V_1$  は臨界体積を用い次のように相関できる

$$V_1 = 0.285 V_c^{1.048} \quad (4-6)$$

$V_1 = 95.5$   
 $V_2 = 33.5$

#### b) Le-Bas 法<sup>23)</sup>

“The property of gases and liquids”<sup>10)</sup>

Table4-11 より

$$V_1 = 96.0$$

$$V_2 = 29.6$$

今回は Le-Bas 法を用いて計算を行った。

$V_1, V_2$ : 溶質、溶媒の沸点分子容[cm<sup>3</sup>/mol]

$T$ : 温度[K]

$\eta_2$ : 溶媒粘度[cP]

$\phi$ : 会合係数[-]

$M_2$ : 溶媒分子量[g/mol]

#### 4.2.2. Tyn and Calus 式を用いた相関<sup>4)</sup>

$$D_{12}^0 = 8.93 \times 10^{-8} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{1/6} \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{0.6} \frac{T}{\eta_2} \quad (4-7)$$

$P_1, P_2$  の計算には Quayle が提案するグループ寄与法を用いて計算を行うと以下の値が求まる。詳しい値については“The property of gases and liquids”<sup>10)</sup> Table11-3 を参照。

$$P_1 = 9.0 \times 6 + 15.5 \times 6 + 0.8 \\ = 147.8$$

$$P_2 = 9.0 + 2 \times 20 \\ = 49.0$$

$V_1, V_2$ : 溶質、溶媒の沸点分子容[cm<sup>3</sup>/mol]

$T$ : 温度[K]

$\eta_2$ : 溶媒粘度[cP]

$P_1, P_2$ : 溶質、溶媒の表面張力に依存するパラメータ[cm<sup>3</sup> g<sup>1/4</sup>/s<sup>1/2</sup>]

#### 4.2.3. Hayduck and Minhas 式を用いた相関<sup>5)</sup>

$$D_{12}^0 = 1.55 \times 10^{-8} \frac{T^{1.29} (P_2^{0.5} / P_1^{0.42})}{\eta_2^{0.92} V_2^{0.23}} \quad (4-8)$$

$P_1, P_2$  を用いない形にすると、次式のように表される。

$$D_{12}^0 = 1.55 \times 10^{-8} \frac{T^{1.29} V_2^{0.27}}{\eta_2^{0.92} V_1^{0.23}} \quad (4-9)$$

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} (0.132\alpha_c - 0.279)(1 - T_{br})^{1/9} \quad (4-10)$$

$$\alpha_c = 0.9076 \left[ 1 + \frac{T_{br} \ln \left( \frac{P_c}{1.013} \right)}{1 - T_{br}} \right] \quad (4-11)$$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (4-12)$$

$V_1, V_2$ : 溶質、溶媒の沸点分子容[cm<sup>3</sup>/mol]

$T$ : 温度[K],  $T_b$ : 沸点[K],  $T_c$ : 臨界温度[K]

$\eta_2$ : 溶媒粘度[cP]

$P_1, P_2$ : 溶質、溶媒の表面張力[dyn/cm=g/s<sup>2</sup>=10<sup>-3</sup>N/m<sup>2</sup>]

$P_c$ : 臨界圧力[atm]

#### 4.2.4. Funazukuri-Wakao の式(シュミット数)を用いた相関<sup>6)</sup>

シュミット数と拡散係数には以下の関係式がある

$$D_{12}^0 = \frac{\eta_2}{S_c \rho_2} \quad (4-13)$$

高圧溶媒中の溶質の拡散係数を Schmit 数  $S_c$  で表し、同温度、大気圧 (1atm) での Schmit 数を  $S_c^{\text{atm}}$  と表す。

$$S_c = S_c^+ S_c^{\text{atm}} \quad (4-14)$$

$S_c^+$  は溶質の種類によらず溶媒モル体積の比  $V/V_0$  のみの関数として表される。 $S_c^{\text{atm}}$ 、 $S_c^+$  は以下の関係式を用いて計算することができる。

$$S_c^{\text{atm}} = \frac{5}{6} \quad (\text{自己拡散}) \quad (4-15)$$

$$S_c^{\text{atm}} = \frac{5}{6} \left( \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2\sigma_2} \right)^2 \left( \frac{2M_1}{M_1 + M_2} \right)^{1/2} \quad (\text{相互拡散}) \quad (4-16)$$

ここで、 $S_c^+$  は以下の相関式を用いて計算することができる。

$$\ln(S_c^+ - 1) = \sum_{i=0}^5 e_i \left( \frac{v}{v_0} \right) \quad (4-17)$$

式(4-17)中の係数は

$e_0 = -4.92519817$ ,  $e_1 = 54.5529385$ ,  $e_2 = -245.231443$ ,  $e_3 = 607.893924$ ,  $e_4 = -708.884016$ ,  
 $e_5 = 329.611433$  とする。

$$v_0 = \sum_{i=0}^4 C_i T^i \quad (4-18)$$

ここで、

$$c_0 = 4.452 \times 10^{-5}, \quad c_1 = -1.152 \times 10^{-7}, \quad c_2 = 2.749 \times 10^{-10}, \quad c_3 = -3.073 \times 10^{-13}$$

$$c_4 = 1.290 \times 10^{-16}$$

$r_1, r_2$ : 剛体球径[m]、ただし本研究では以下の Lennard-Jones 径を用いた。

$$= 0.809 V_c^{1/3} \quad (4-19)$$

$$r_1 = 0.535[\text{nm}], \quad r_2 = 0.394[\text{nm}]$$

$M_1, M_2$ : 溶質、溶媒分子量[g/mol]

$v$ : 溶媒モル体積[m<sup>3</sup>/mol]

$v_0$ : 溶媒の細密充填体積[m<sup>3</sup>/mol]

$\eta_2$ : 溶媒粘度[Pa·s]

上記において式中の粘度は Chung の式<sup>[10]</sup>を用いて計算した。

### 4.3 分子間相互パラメータ $m_{ij}$ の決定

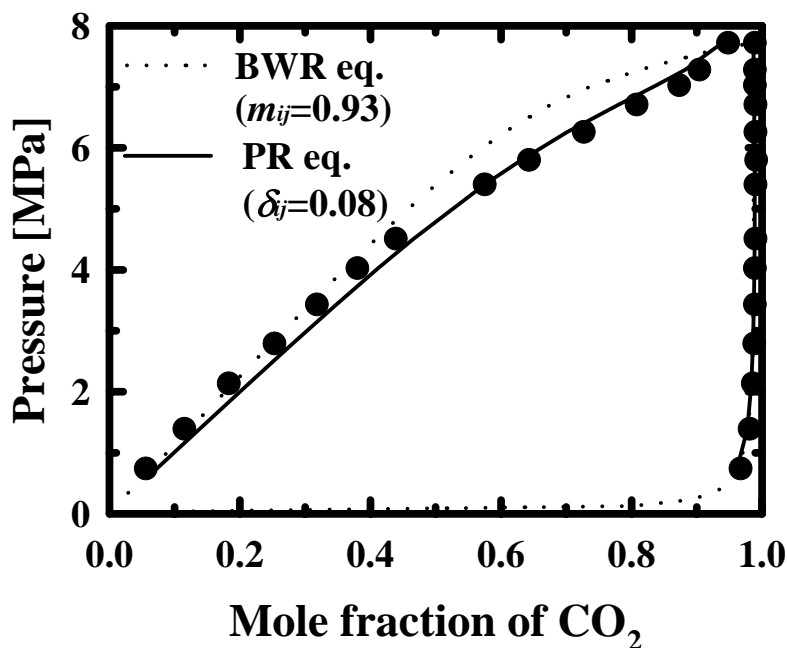


Fig. 4-1: Determination of the binary interaction parameters estimated from the vapor-liquid equilibrium data for the carbon dioxide - benzene system at 313.15 K [Gupta et al., 1982].

組成における化学ポテンシャルの組成勾配を計算するのに、15 定数で一般化された Benedict-Webb-Rubin(BWR)状態方程式と Peng-Robinson(PR)状態方程式を用いた。それぞれの計算方法は Appendix A, B で説明している。

気液平衡データを良好に表すよう、分子間相互パラメータを定めた。BWR 状態方程式では、 $m_{ij}=0.93$ 、Peng-Robinson 状態方程式では  $\delta_{ij}=0.079$  であった。しかし気液平衡データから推算した  $m_{ij}$  は臨界点近傍では妥当ではない可能性がある、それは状態方程式が一般的に液密度では精度の低い値を得ることと臨界点に近づくにつれて定量的な挙動を示すことが知られているから。気液平衡データから二成分臨界点領域における最適分子間相互パラメータ  $m_{ij}$  の決定は難しい、それは臨界領域における計算が  $m_{ij}$  の値にとっても敏感だからである。

しかし当研究において分子間相互パラメータは気液平衡データから求めた数値を利用して計算した。

## 4.4 熱力学因子 Q の計算結果

Fig.4-2,4-3 に BWR 状態方程式、PR 状態方程式を用いて計算した熱力学因子 Q の結果を示した。熱力学因子は臨界点から遠くなると  $Q = 1$  になる。どちらの結果においても組成が大きいほど Q が臨界点近傍で落ち込みが大きいことが分かる。

### 4.4.1. 組成依存性

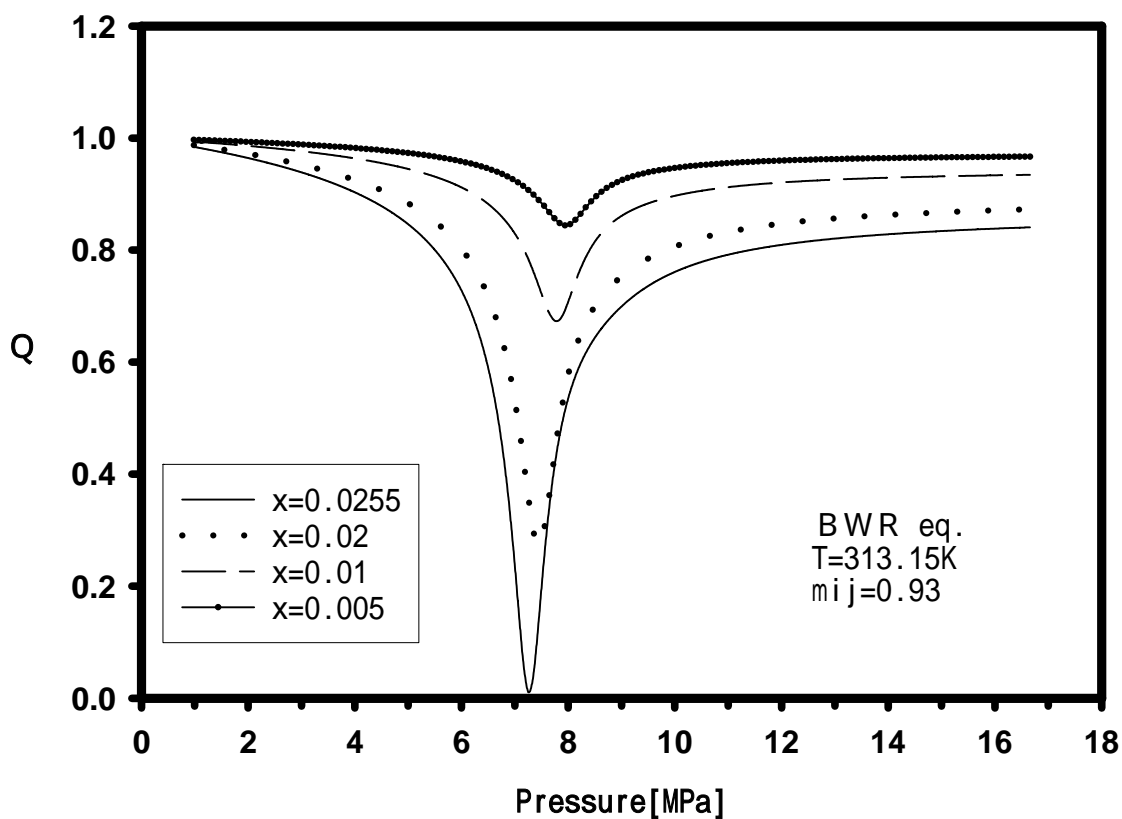


Fig.4-2(a) Effect of the solute composition on the value of  $Q$  for carbon dioxide-benzene system calculated from BWR eq.

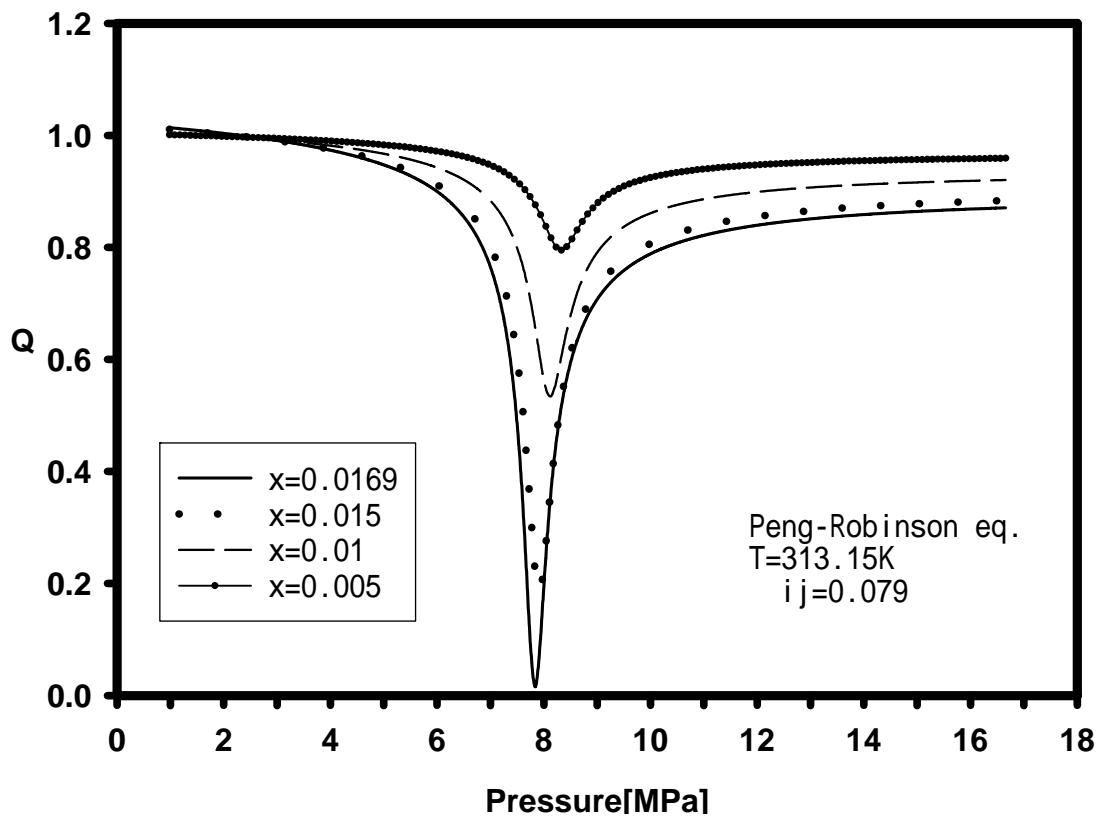


Fig.4-2 (b) Effect of the solute composition on the value of  $Q$  for carbon dioxide-benzene system calculated from PR eq.

#### 4.4.2. 温度依存性

Fig.4-3(a)~(b)に温度を 313.15 ~ 333.15K における熱力学因子の変化を示した。温度が上がるほど熱力学因子の最小点が高压側に移動していくことが確認できる。これは温度が上がるほど、混合物の臨界点が変わることが原因だと考えられる。

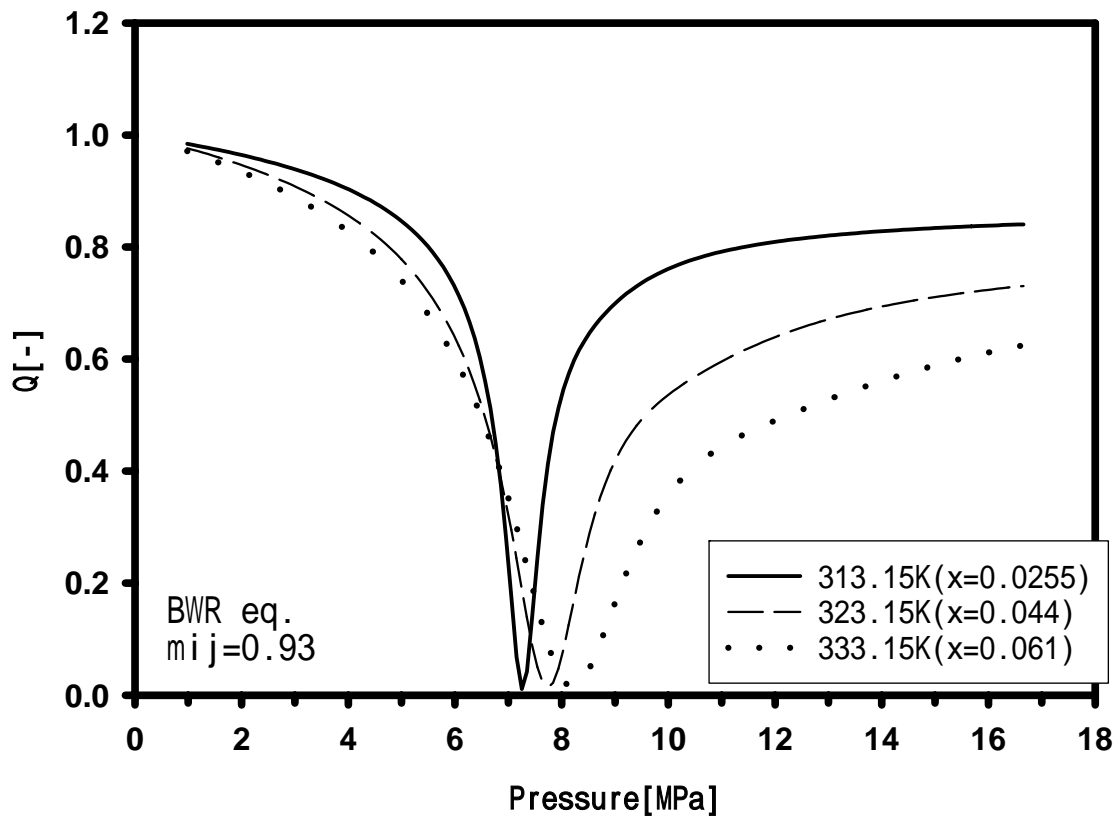


Fig.4-3(a) Effect of the temperature  $Q$  for carbon dioxide-benzene system calculated from BWR eq.



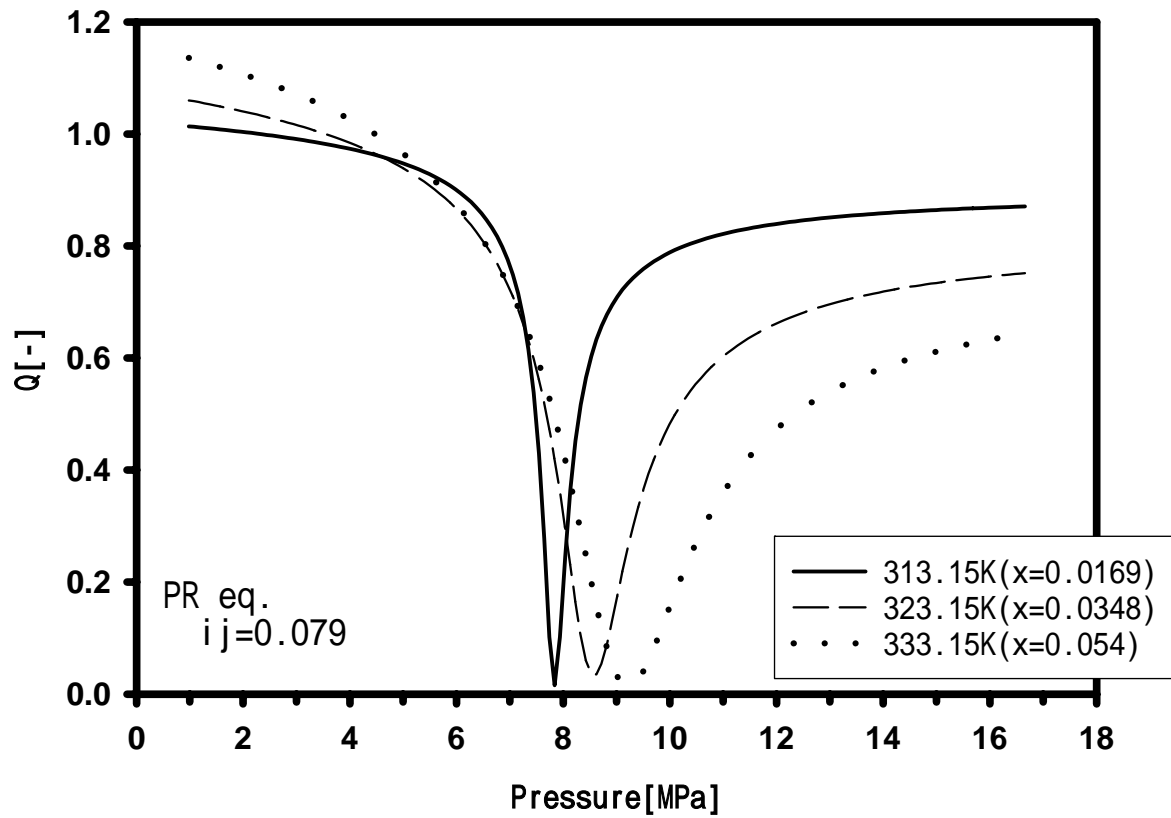


Fig.4-3(b) Effect of the temperature Q for carbon dioxide-benzene system calculated from PR eq.

## 4.5 無限希釈拡散係数

CO<sub>2</sub>-ベンゼン系の 313.15K における拡散係数の計算結果を Fig.4-4 に示した。臨界点以下においては、やや相関式によって違いは見られるものの、どの相関式も単調減少していくことがわかる。また温度を 313.15K ~ 333.15K と変化させた結果を Fig.4-5 に示した。その結果、温度が上昇すると拡散係数も上昇し、それぞれの温度に対しても圧力増加とともに拡散係数が単調減少していくことがわかる。

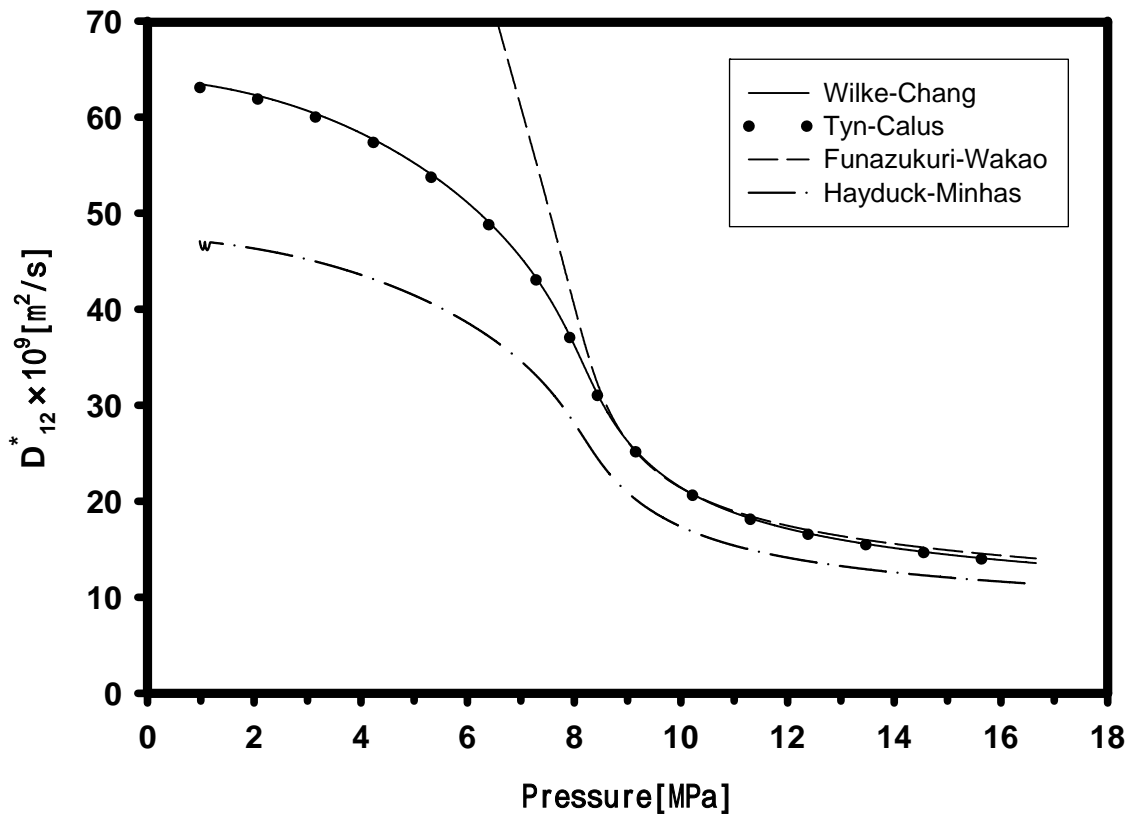


Fig.4-4 Estimation of diffusion coefficients of benzene in an infinity dilute solution of carbon dioxide at 313.15K using Wilke-Chang, Tyn-Calus, Funazukuri-Wakao, Hayduck-Minhas method.

温度依存性 (Wilke-Chang & BWR eq.)

Fig.4-5 に温度を 313.15 ~ 333.15K と変化させたときの無限希釈拡散係数の計算結果を示した。このグラフによるといずれの温度についても圧力が増加するごとに拡散係数が単調減少していきることがわかる。

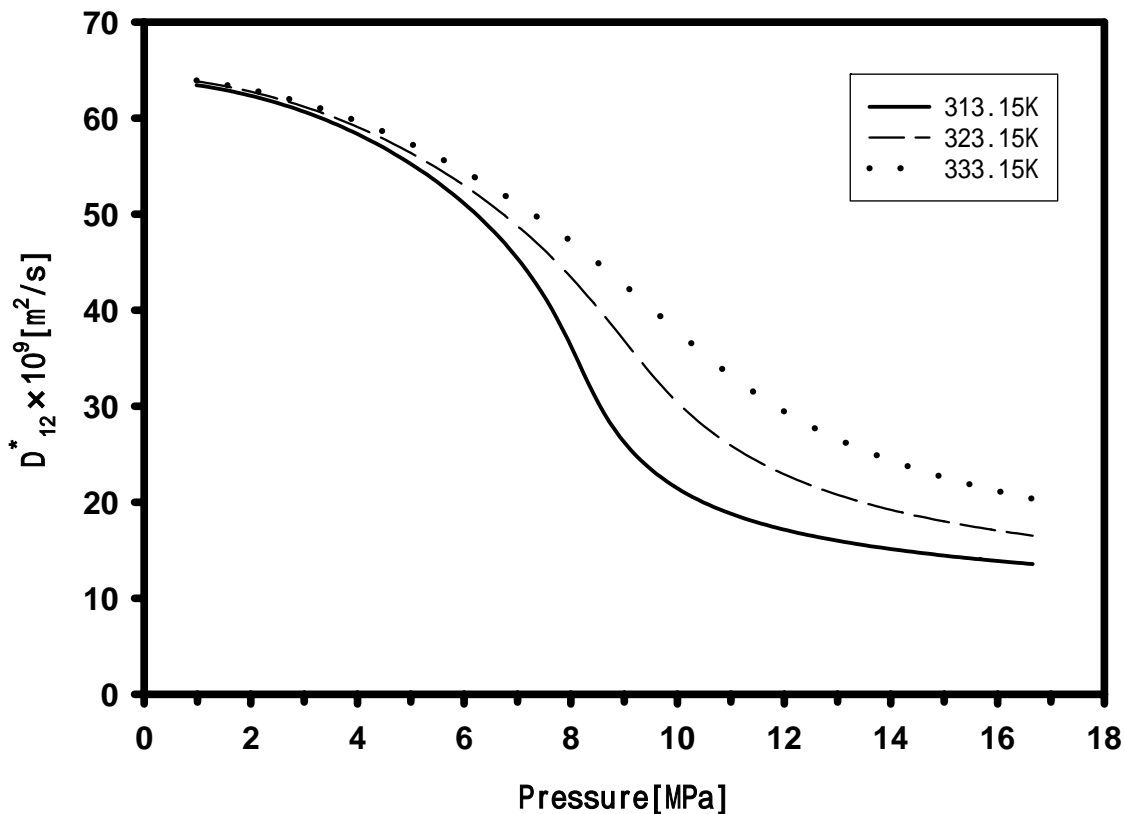


Fig.4-5 Estimation of diffusion coefficient of benzene in an infinity dilute solution of carbon dioxide at 313.15, 323.15 and 333.15K

## 4.6 相互拡散係数の推算結果

### 4.6.1. 無限希釈式の影響（組成）

#### (A)BWR 状態方程式を用いた推算結果

Fig.4-6(a)~(d)に組成  $x$  を変化させて、Hayduck-Minhas、Funazukuri-Wakao、Wilke-Chang、Tyn-Calus の式から無限希釈拡散係数、BWR 状態方程式から熱力学因子  $Q$  を計算した結果から相互拡散係数を算出した結果を示した。いずれのグラフにおいても同様の挙動が見られる。

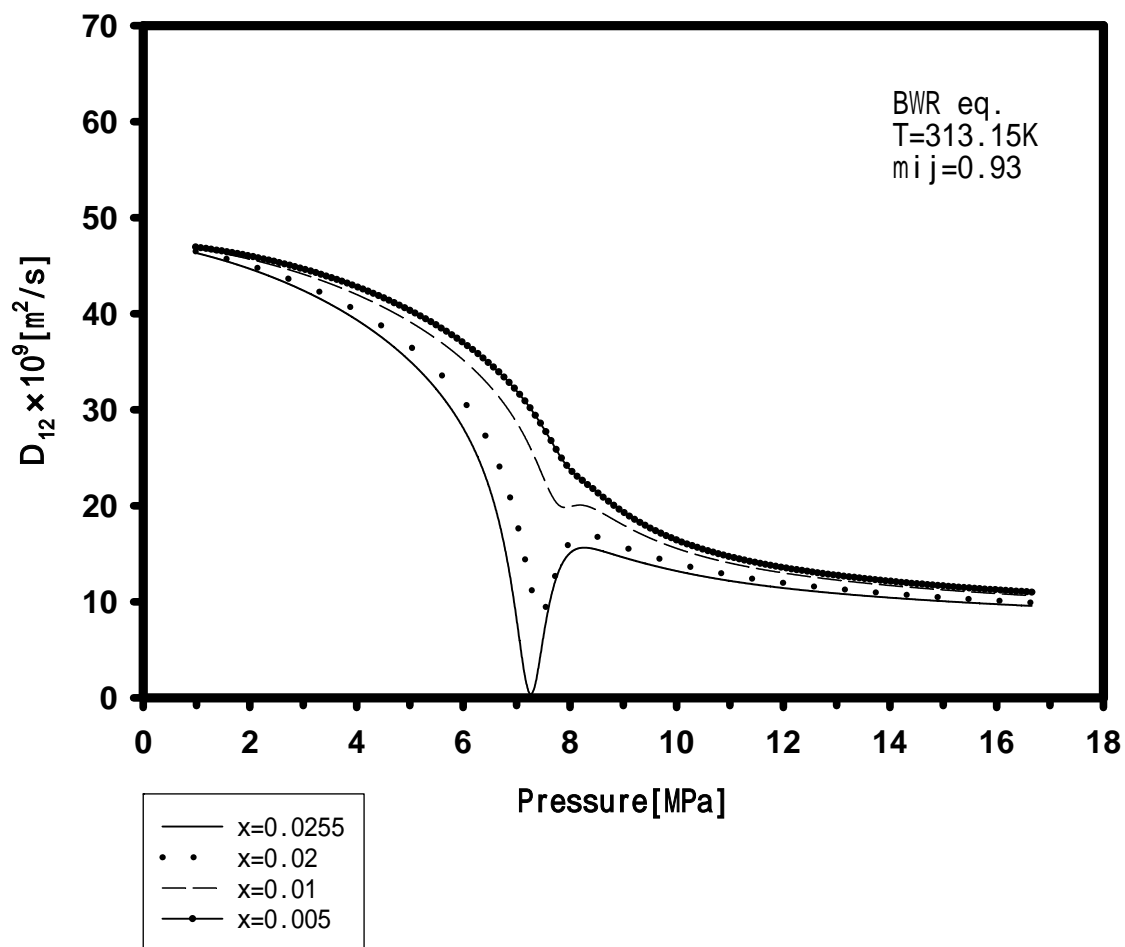


Fig.4-6(a) Effect of the solute composition Diffusion coefficients for Carbon dioxide-Benzene system calculated from the combination of Hayduck-Minhas eq. and BWR eq.

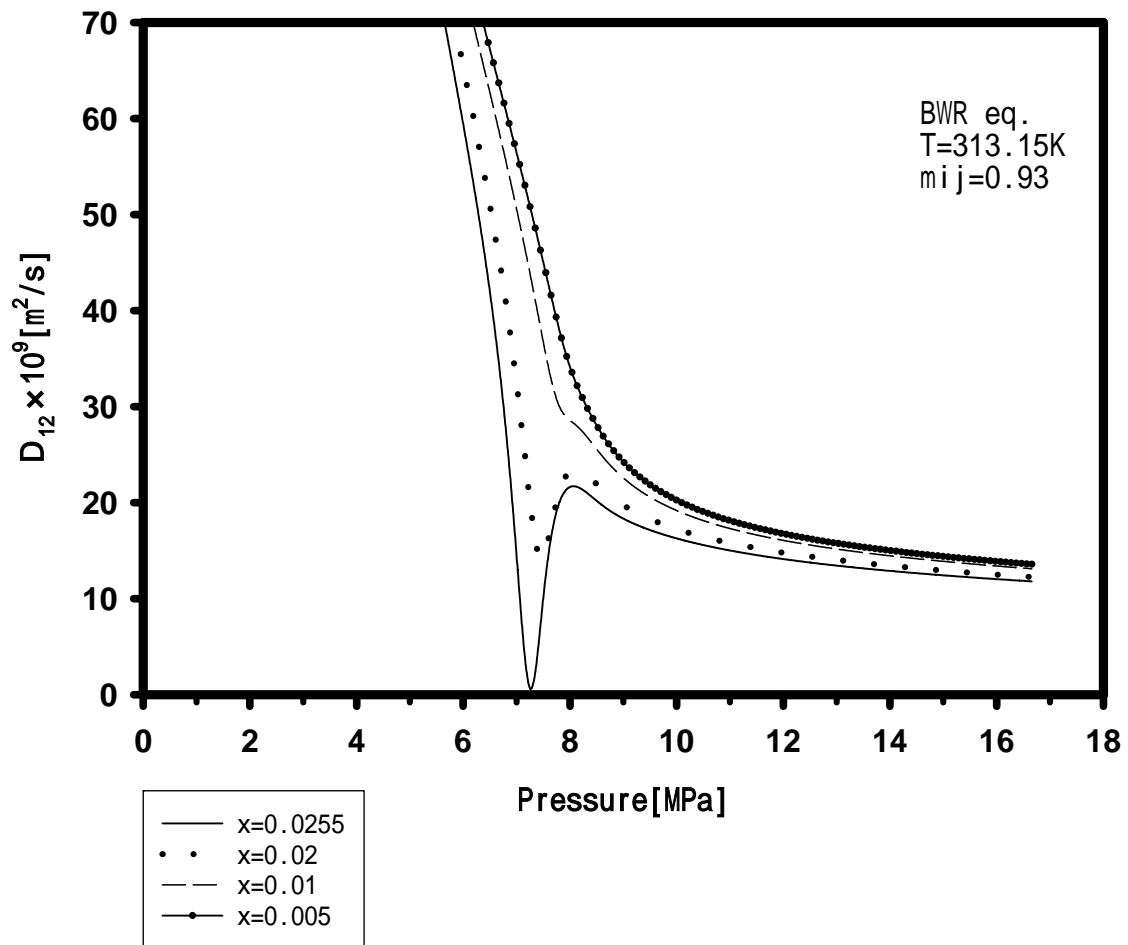


Fig.4-6(b) Effect of the solute composition Diffusion coefficients for Carbon dioxide-Benzene system calculated from the combination of Funazukuri-Wakao eq. and BWR eq.

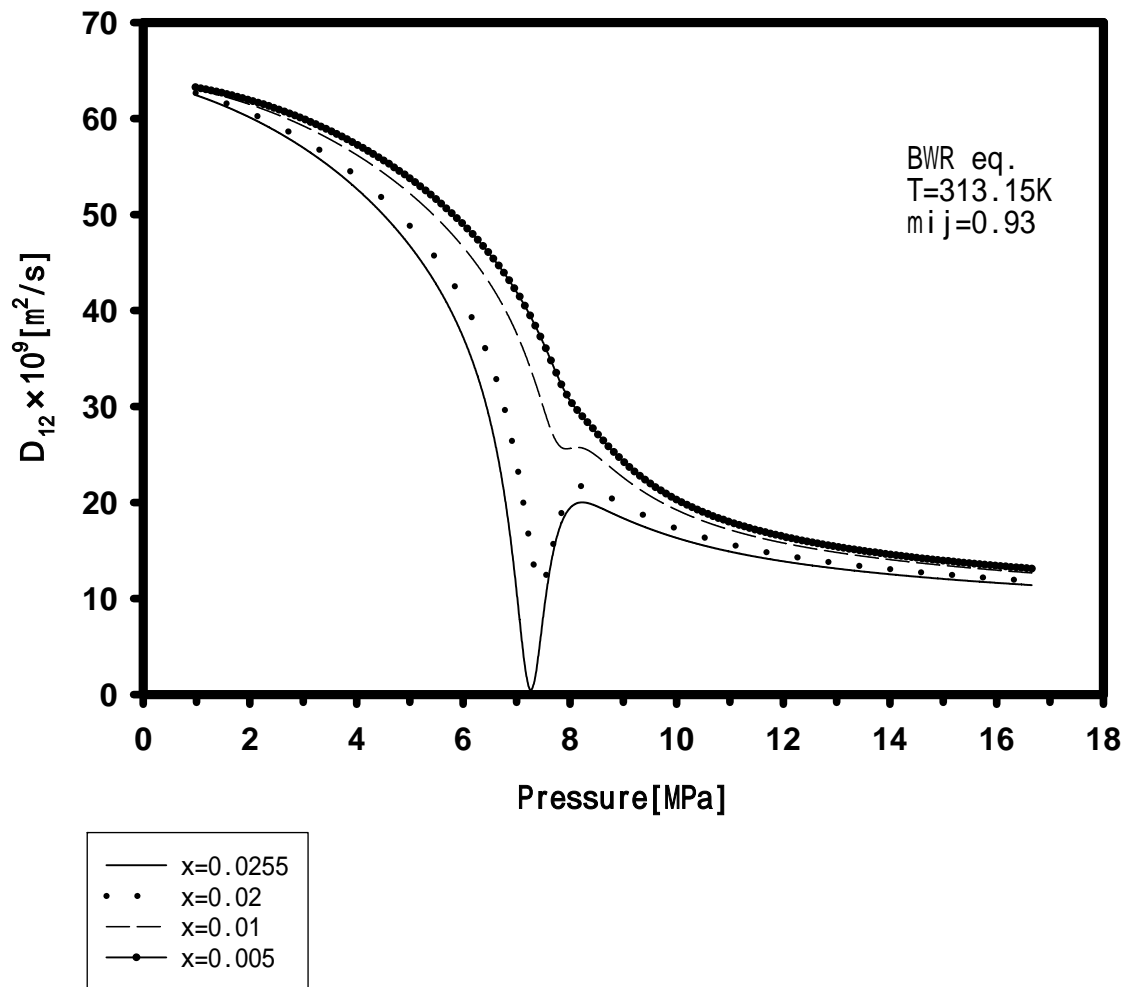


Fig.4-6(c) Effect of the solute composition Diffusion coefficients for Carbon dioxide-Benzene system calculated from the combination of Wilke-Chang eq. and BWR eq.

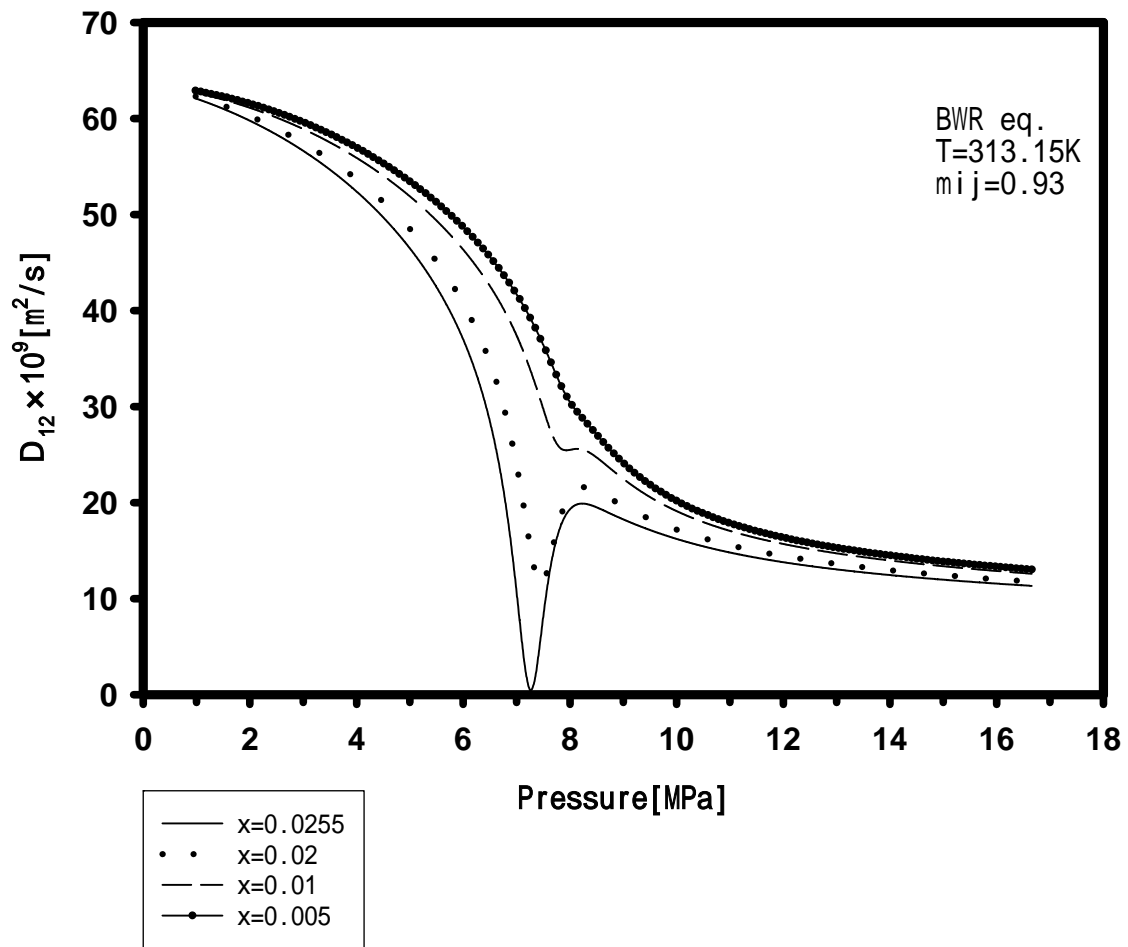


Fig.4-6(d) Effect of the solute composition Diffusion coefficients for Carbon dioxide-Benzene system calculated from the combination of Tyn-Calus eq. and BWR eq.

## (B) Peng-Robinson 状態方程式を用いた推算結果

Fig.4-7(a)~(d)に組成  $x$  を変化させて Hayduck-Minhas、Funazukuri-Wakao、Wilke-Chang、Tyn-Calus の式から無限希釈拡散係数、Peng-Robinson 状態方程式から熱力学因子  $Q$  を計算した結果から相互拡散係数を算出した結果を示した。先ほどの BWR 状態方程式と同様に、臨界点近傍で拡散係数が最小値を取るような挙動を示していることがわかる。

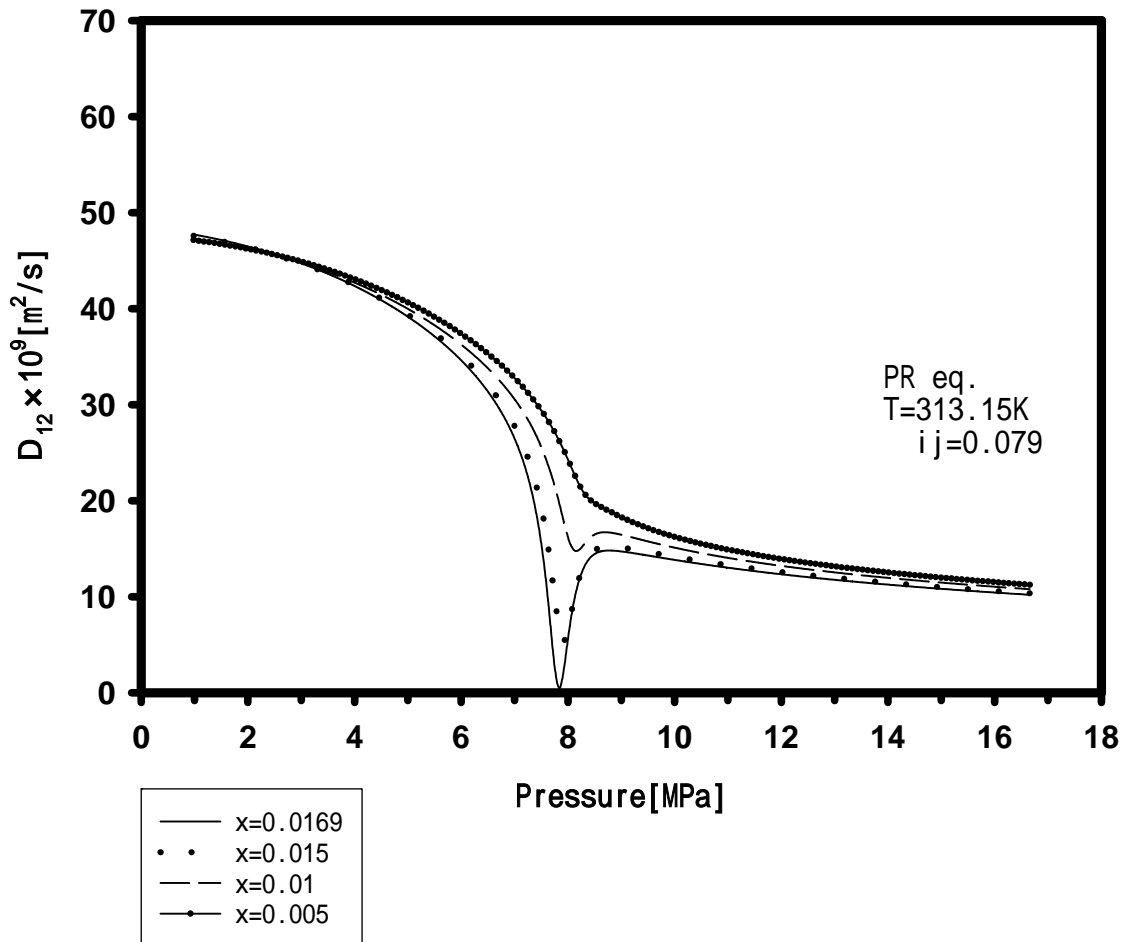


Fig.4-7(a) Effect of the solute composition Diffusion coefficients for Carbon dioxide-Benzene system calculated from the combination of Hayduck-Minhas eq. & PR eq.



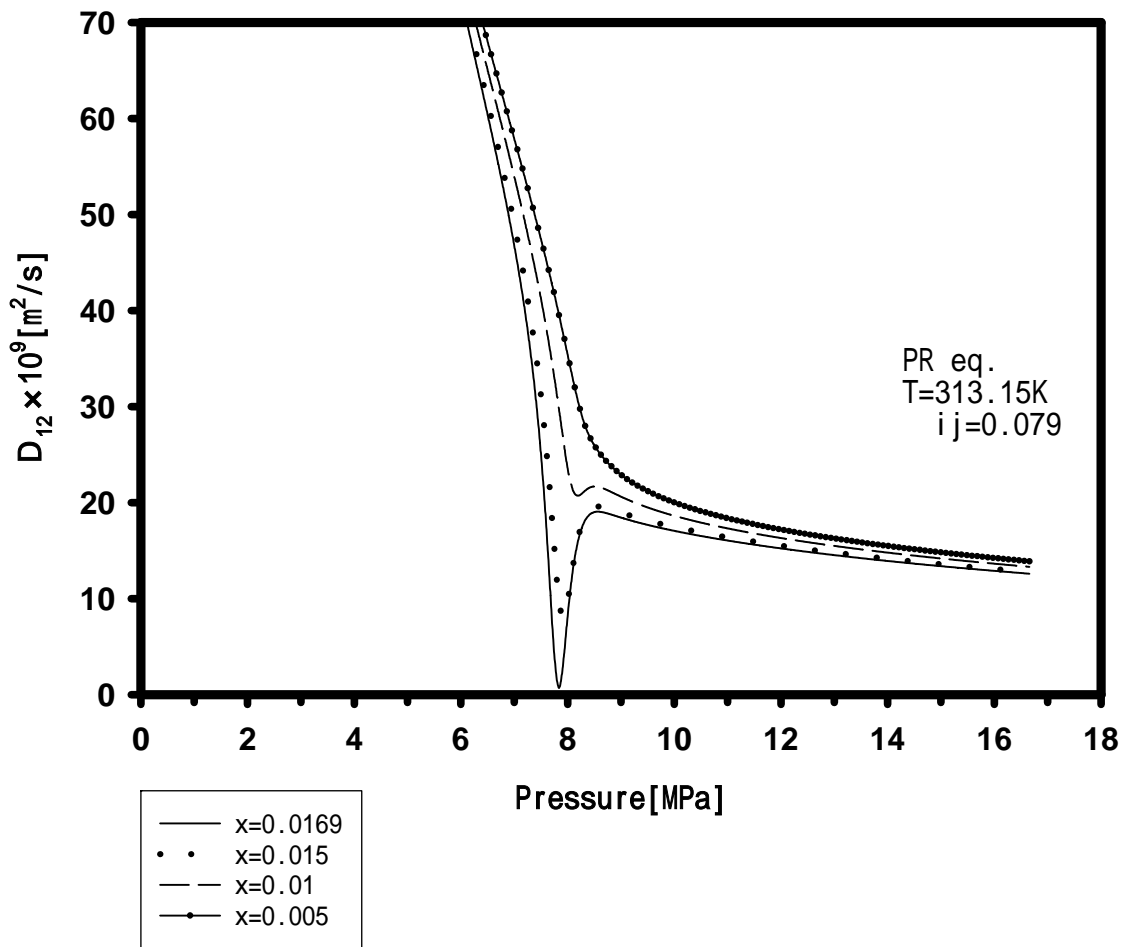


Fig.4-7(b) Effect of the solute composition Diffusion coefficients for Carbon dioxide-Benzene system calculated from the combination of Funazukuri-Wakao eq. & PR eq.

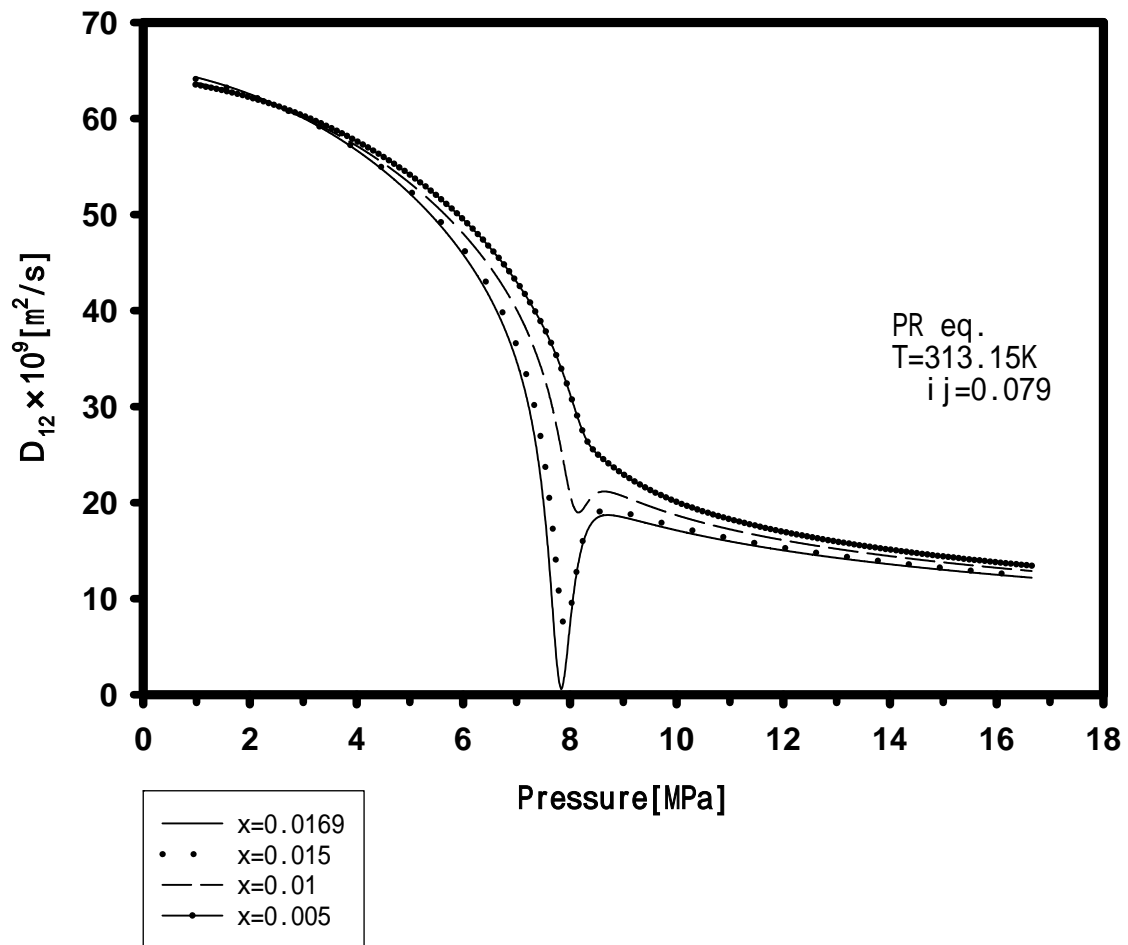


Fig.4-7(c) Effect of the solute composition Diffusion coefficients for Carbon dioxide-Benzene system calculated from the combination of Wilke-Chang eq. & PR eq.

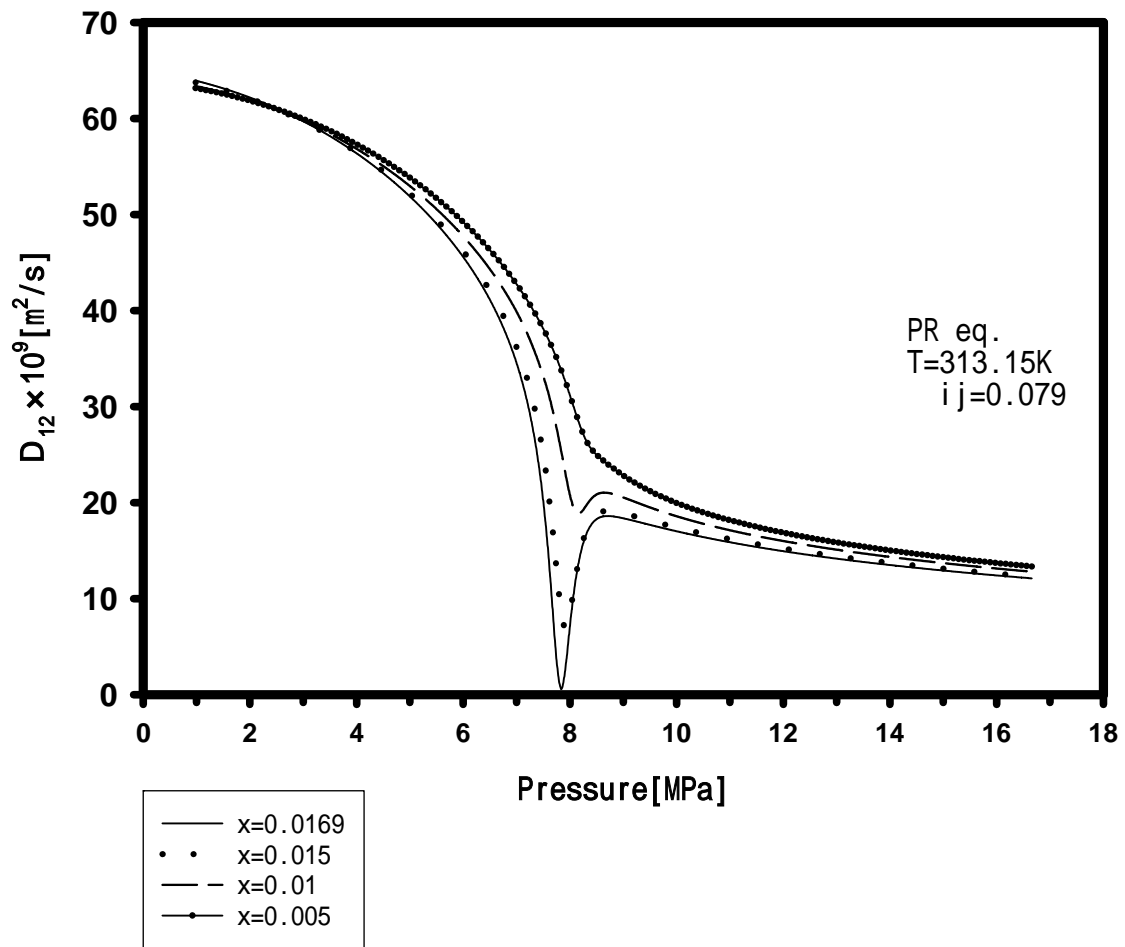


Fig.4-7(d) Effect of the solute composition Diffusion coefficients for Carbon dioxide-Benzene system calculated from the combination of Tyn-Calus eq. & PR eq.

## 4.6.2. 無限希釈式の影響（温度）

### (A)BWR 状態方程式を用いた推算結果

Fig.4-8(a)~(d)に、温度 313.15 ~ 333.15K において Hayduck-Minhas、Funazukuri-Wakao、Wilke-Chang、Tyn-Calus の式から無限希釈拡散係数、BWR 状態方程式から熱力学因子  $Q$  を計算した結果から相互拡散係数を算出した結果を示した。

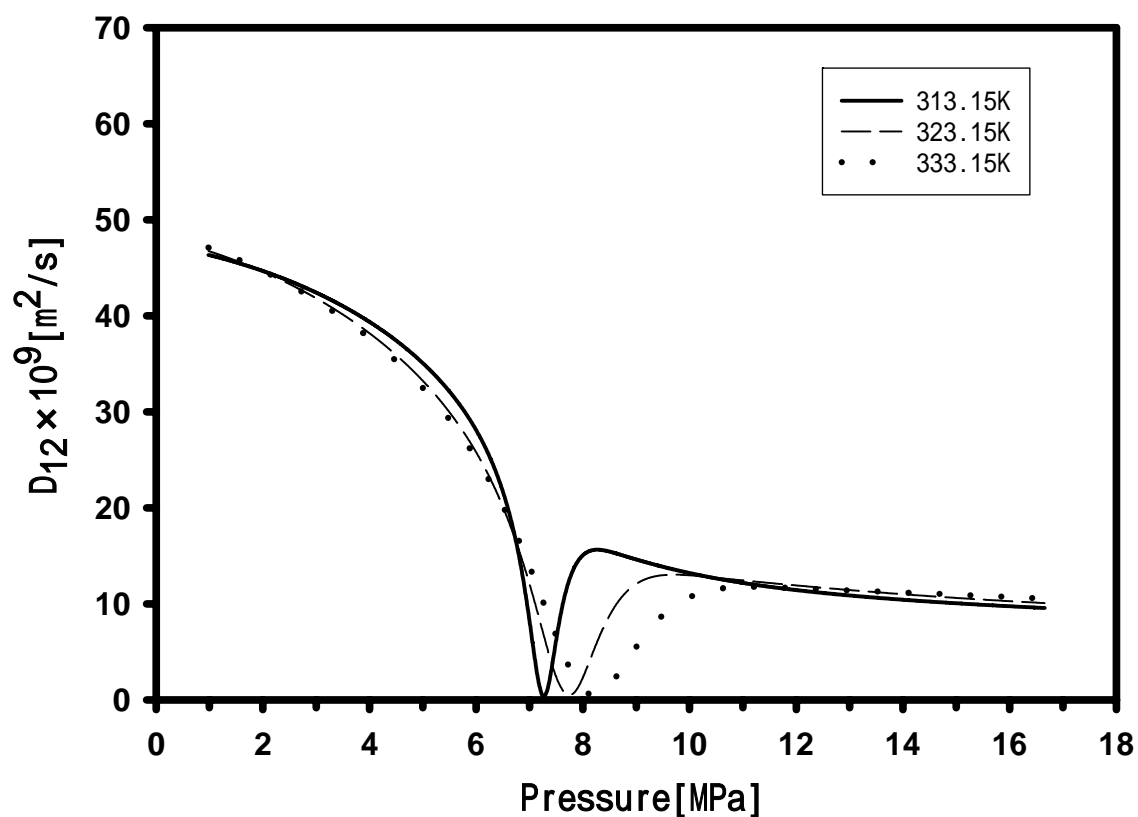


Fig.4-8(a) Effect of Temperatures for Carbon dioxide-Benzene system Calculated from the combination of Hayduck-Minhas eq. and BWR eq.

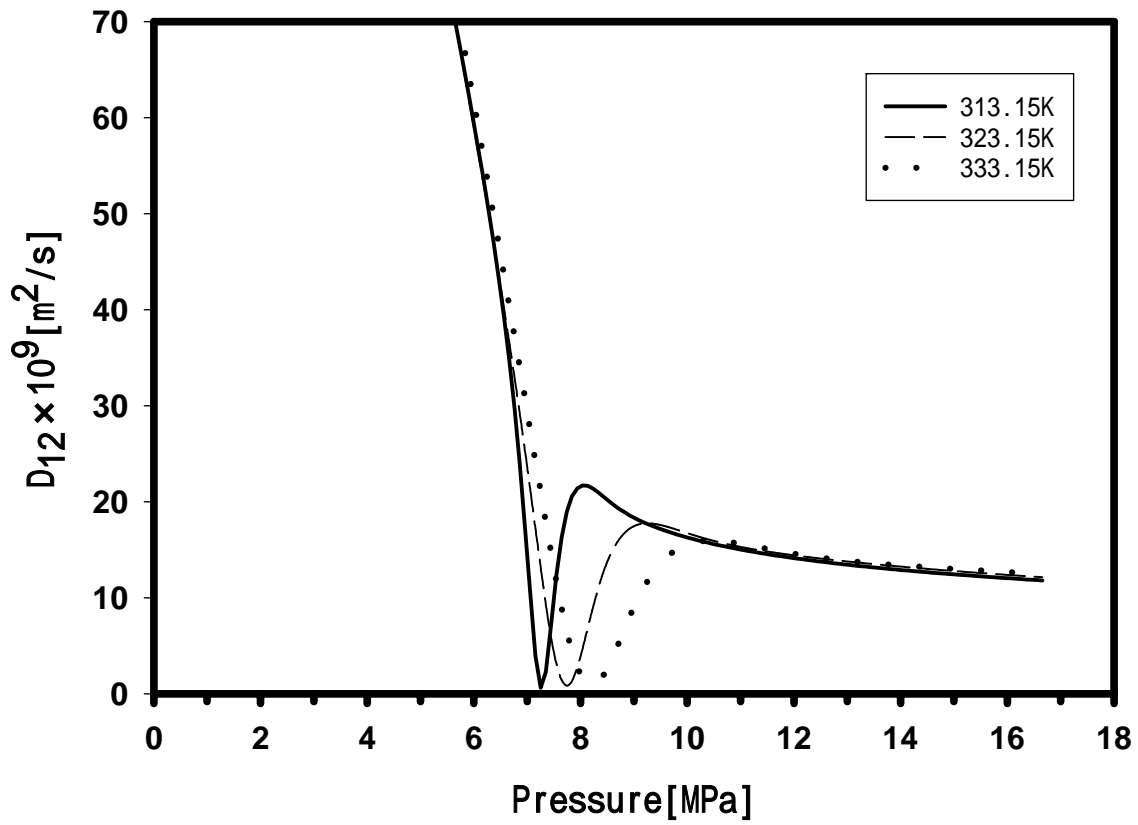


Fig.4-8(b) Effect of Temperatures for Carbon dioxide-Benzene system Calculated from the combination of Funazukuri-Wakao eq. and BWR eq.

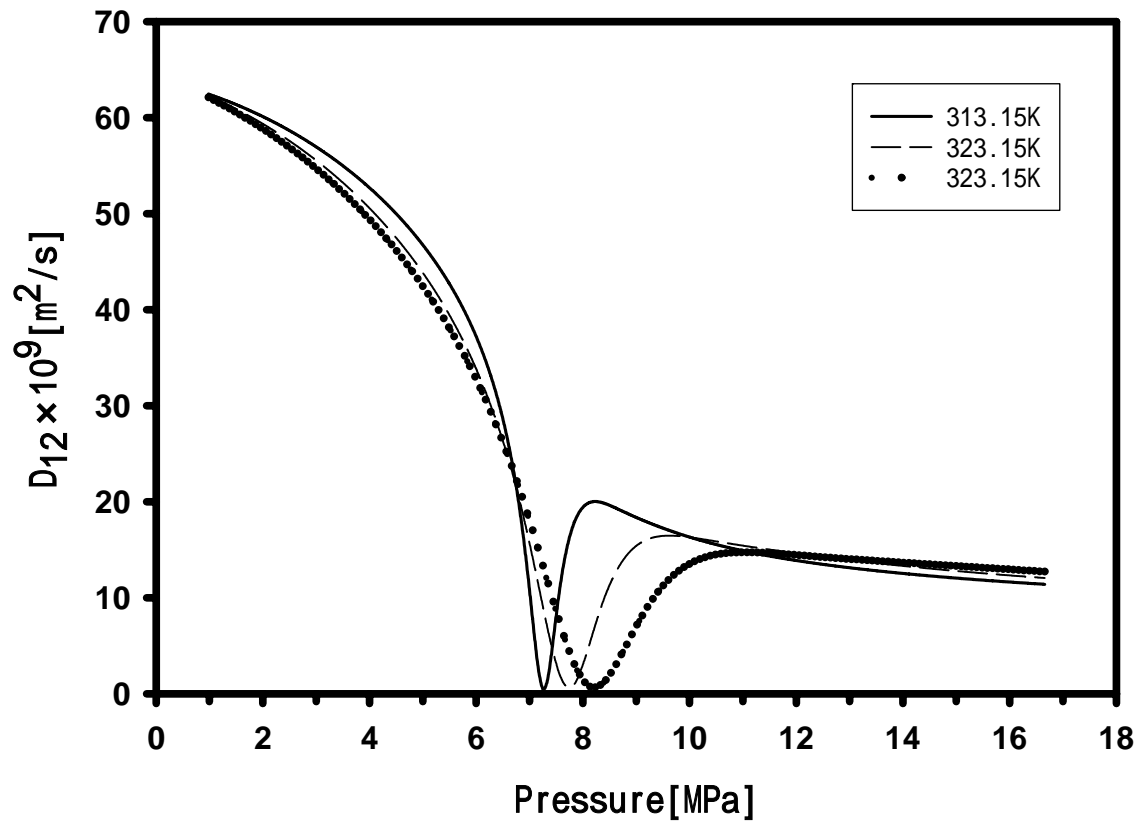


Fig.4-8(c) Effect of Temperatures for Carbon dioxide-Benzene system Calculated from the combination of Wilke-Chung eq. and BWR eq.

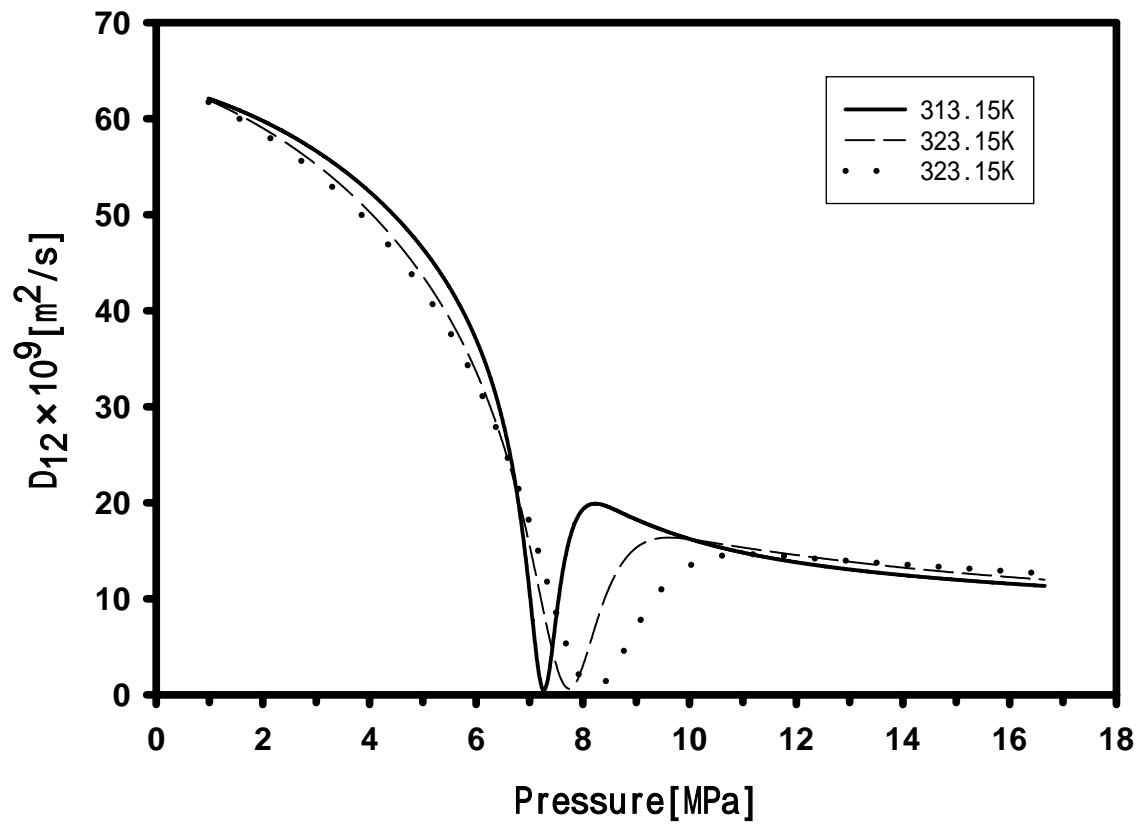


Fig.4-8(d) Effect of Temperatures for Carbon dioxide-Benzene system Calculated from the combination of Tyn-Calus eq. and BWR eq.

## (B)PR 状態方程式を用いた推算結果

Fig.4-9(a)~(d)に、温度 313.15 ~ 333.15K において Hayduck-Minhas、Funazukuri-Wakao、Wilke-Chang、Tyn-Calus の式から無限希釈拡散係数、Peng-Robinson 状態方程式から熱力学因子  $Q$  を計算した結果から相互拡散係数を算出した結果を示した。

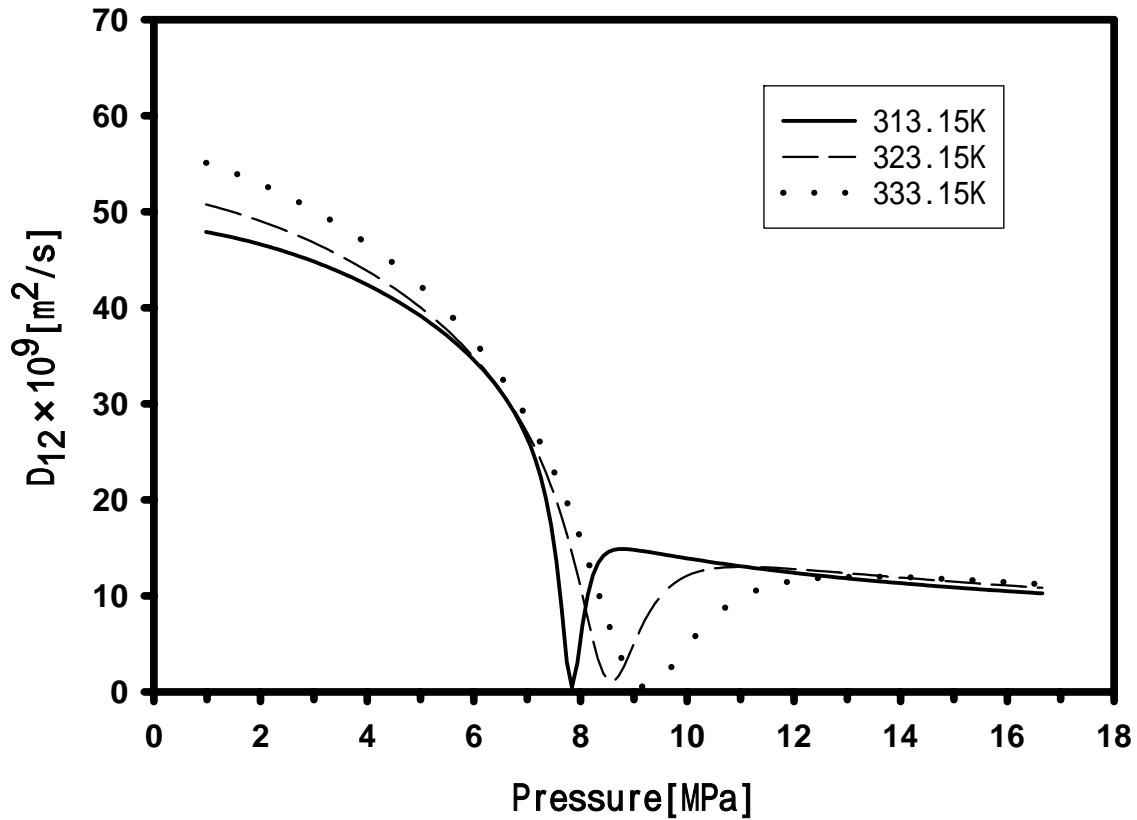


Fig.4-9(a) Effect of Temperatures for Carbon dioxide-Benzene system Calculated from the combination of Hayduck-Minhas eq. and PR eq.



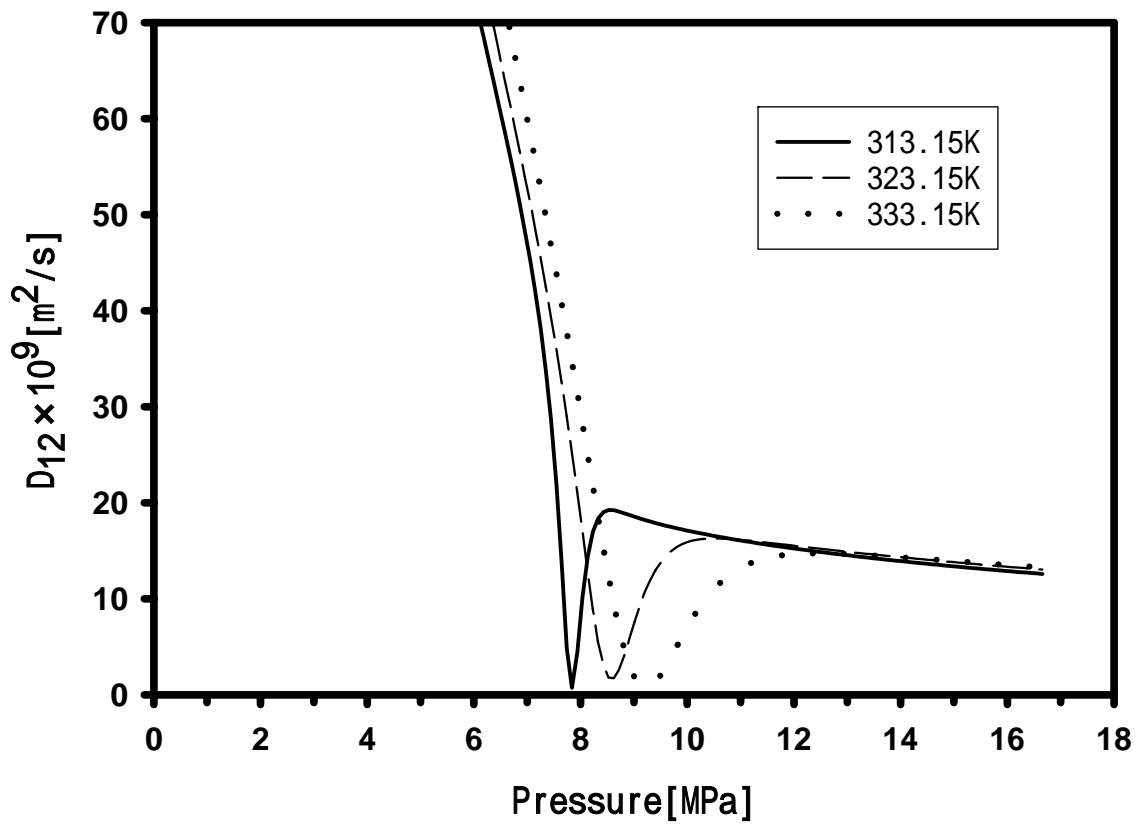


Fig.4-9(b) Effect of Temperatures for Carbon dioxide-Benzene system Calculated from the combination of Funazukuri-Wakao eq. and PR eq.

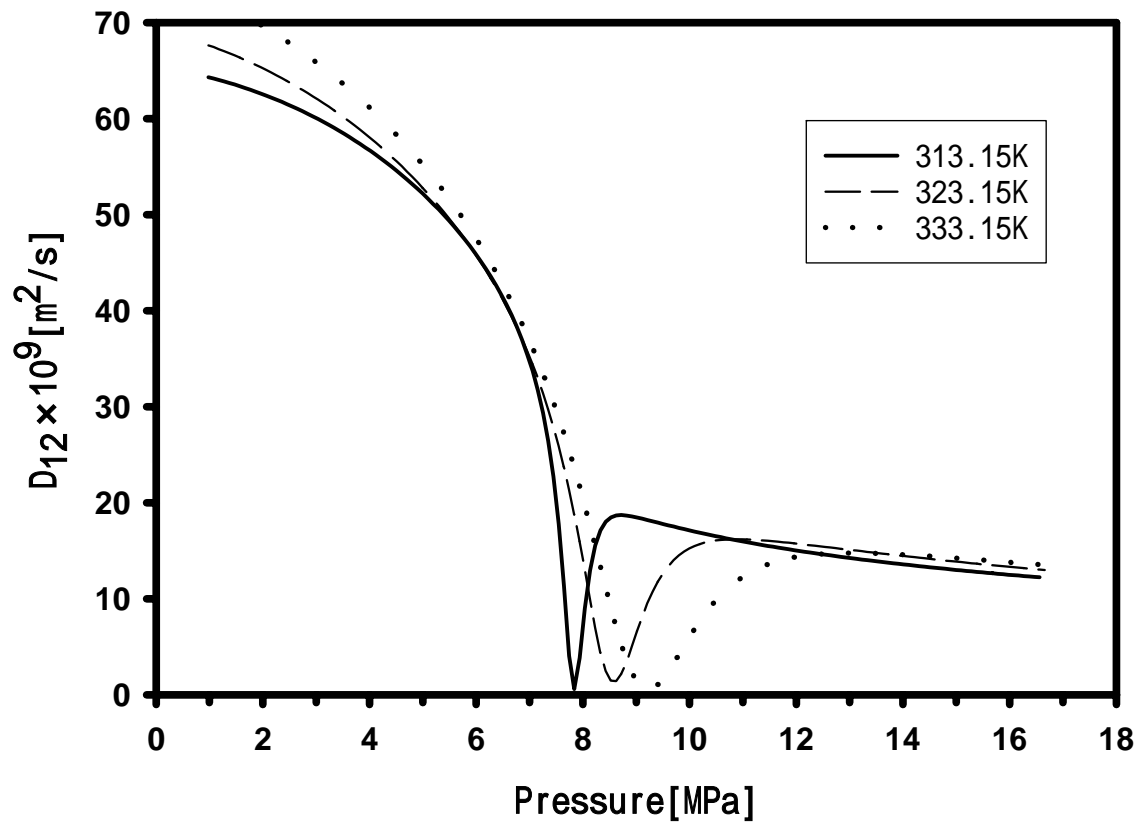


Fig.4-9(c) Effect of Temperatures for Carbon dioxide-Benzene system Calculated from the combination of Wilke-Chung eq. and PR eq.

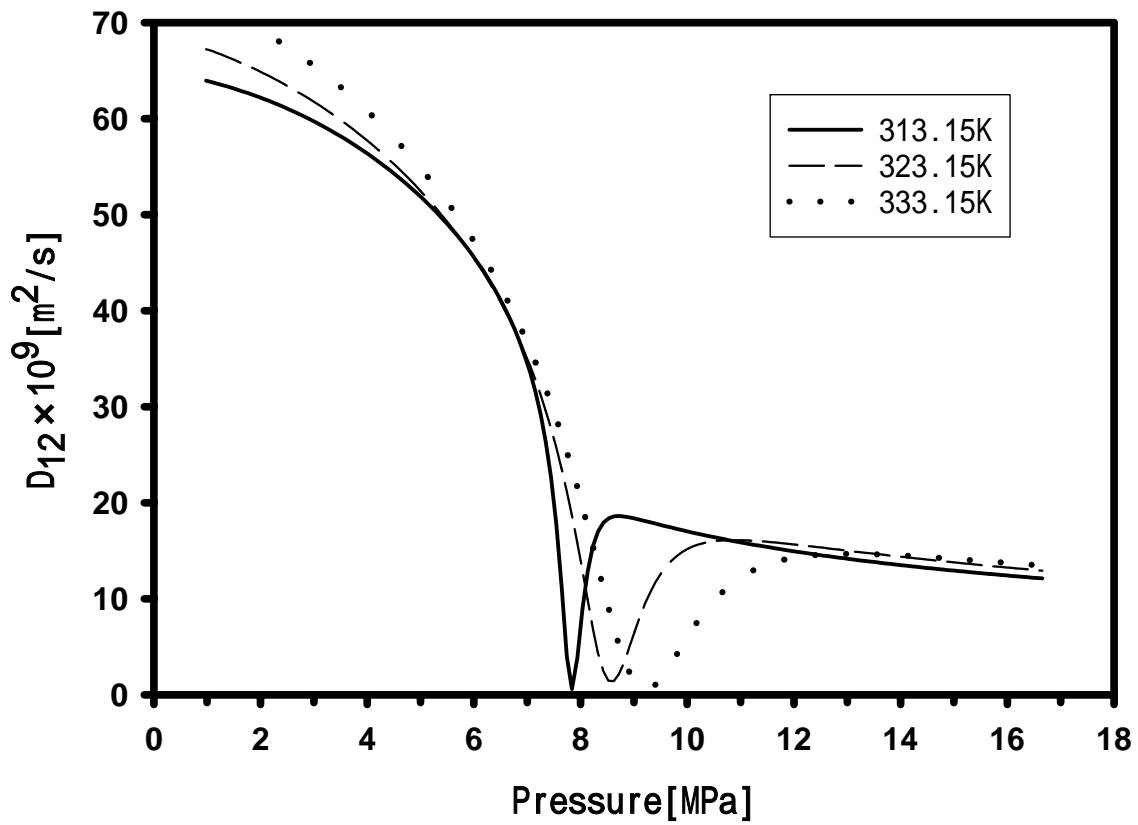


Fig.4-9(d) Effect of Temperatures for Carbon dioxide-Benzene system Calculated from the combination of Tyn-Calus eq. and PR eq.

#### 4.7 実験結果と推算結果との比較

(a) 313.15K、1  $\mu$ l で測定した拡散係数と、BWR 状態方程式と Wilke-Chang 式から推算した結果を Fig.4-10(a)に示した。その結果、臨界点近傍における拡散係数の挙動について定性的に一致していることが分かる。また約 10MPa 以上の超臨界流体における拡散係数は、この推算式においても精度良く表すことが出来ていると考えられる。

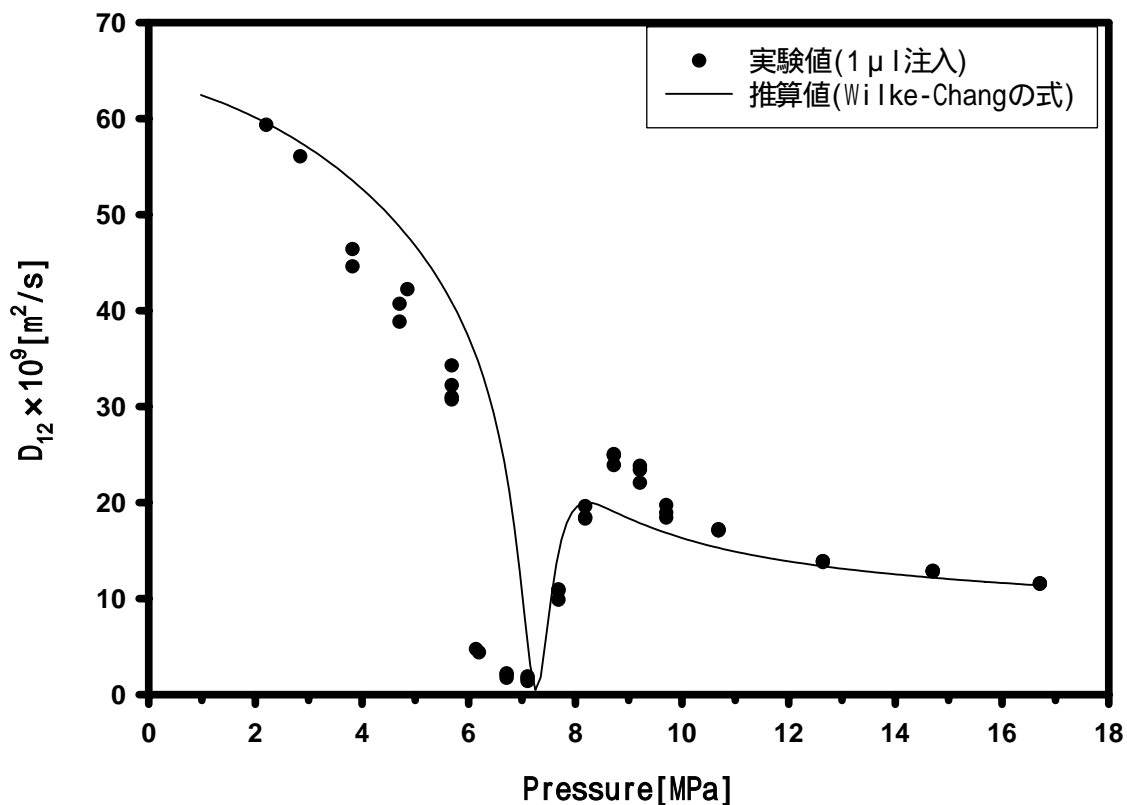


Fig.4-10(a) The experimental data for the Carbon dioxide-Benzene system in comparison with calculated results.

(b)  $1\mu$  注入で 313.15 ~ 333.15K で実験を行った結果と BWR 状態方程式と Wilke-Chang の式から推算した結果を Fig.4-10(b)に示した。実験では温度が変化しても同じ圧力で拡散係数が 0 に向かって落ち込んでいるが、推算した結果は温度が変化することで混合物の臨界点がずれてしまうということから拡散係数の落ち込みもずれる結果となった。そのことから温度が上がるほど実験値と推算値とのズレが大きくなった。

しかし温度が高いほど臨界点近傍での拡散係数の落ち込みが早いことや臨界点以下での挙動については、実験値と推算値は定性的にはあるが一致していることがわかった。

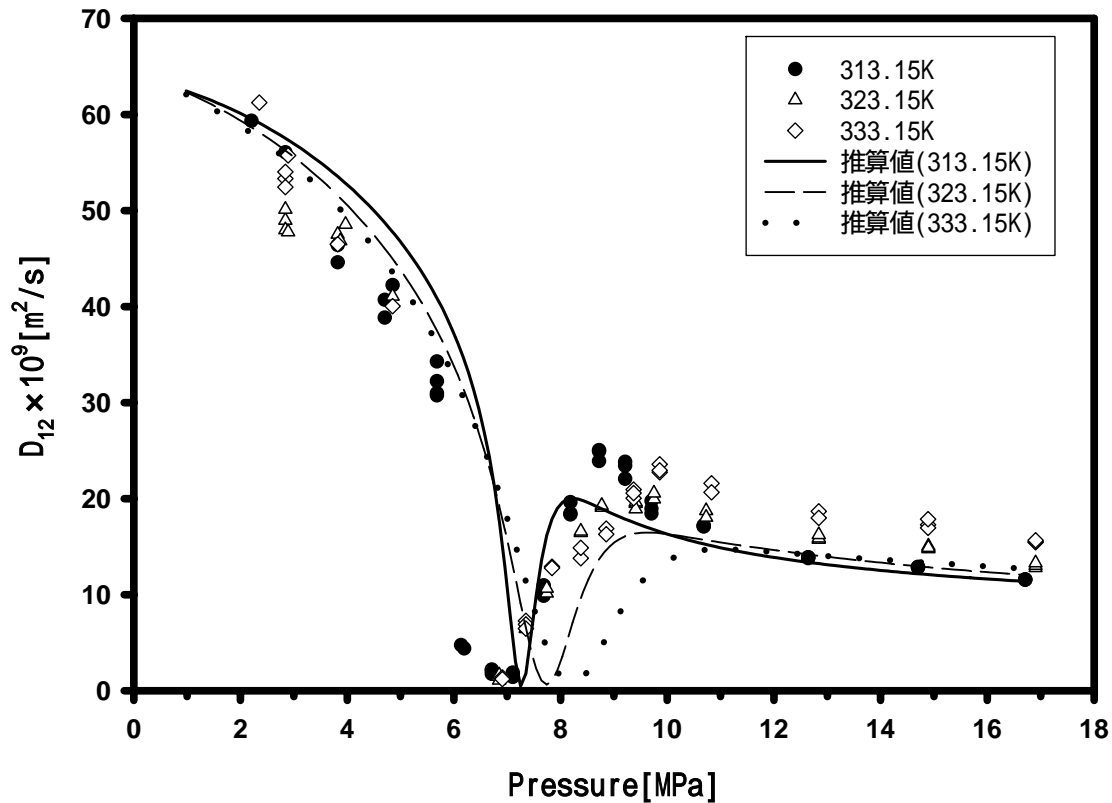


Fig.4-10(b) The experimental data for Carbon dioxide-Benzene system

## 結言

本研究では、高圧ガス領域から超臨界領域におけるベンゼンの相互拡散係数を調べるために圧力を 2 ~ 17MPa と変化させて、Taylor 法を用いた相互拡散係数の実験を行った。その結果、注入量を 1.0、4.8、21.9  $\mu$  と変化させたいずれの場合においても臨界点近傍において、最大値をもち、0 に落ち込むことを明らかにすることが出来た。

また、1  $\mu$  という微量の溶質の注入したときに臨界点よりも低い圧力でも、拡散係数が測定できることが示された。しかし、臨界点以下では溶媒である二酸化炭素は気体状態なるので、超臨界流体の濃度分布と比べると拡散管壁への吸着の影響を受けやすくなってしまふ。その影響から臨界点以下における拡散係数は超臨界流体の時と比べ、濃度分布の乱れが大きくなる。

また 1  $\mu$  の溶質注入で、温度を 313.15 ~ 333.15K と変化させて実験を行った結果、臨界点近傍において異なる最大値を持つが、同じ圧力で拡散係数が 0 に落ち込むこと確認できた。

さらに、Vignes の式、BWR 状態方程式、Peng Robinson 状態方程式を用いた推算を行い、拡散係数の温度依存性、濃度依存性を確認することが出来た。これらの実験結果と推算結果を比較したところ定性的に一致していることが確認できた。

## APPENDIX

### A. 一般化 BWR 状態方程式を用いた $\partial\mu_1/\partial x_1$ 計算方法

15 定数一般 BWR 状態方程式 (Nishiumi and Saito, 1975) は次の通りである。

$$\begin{aligned}
 P &= \rho RT \\
 &+ \left( B_0 RT - (A_0 + \Psi_A) - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0 + \Psi_E}{T^4} \right) \rho^2 \\
 &+ \left( bRT - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^3 \\
 &+ \alpha \left( a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^6 \\
 &+ \left( \frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} + T \Psi_S \right) \rho^3 (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2)
 \end{aligned} \tag{A-1}$$

$$\text{ここで、 } \Psi_S = s_3 + \frac{s_1}{T^{s_2}} \tag{A-2}$$

15 定数は  $T_c, V_c$  と偏心定数  $\omega$  で次のように表される

$$\begin{aligned}
 B_0 &= (0.443690 + 0.115449\omega) V_c \\
 A_0 &= (1.28438 - 0.920731\omega + 0.095\omega^2) RT_c V_c \\
 C_0 &= (0.356306 + 1.70871\omega) RT_c^3 V_c \\
 D_0 &= (0.0307452 + 0.179433\omega) RT_c^4 V_c \\
 E_0 &= [0.006450 - 0.022143\omega \exp(-3.8\omega)] RT_c^5 V_c \\
 b &= (0.528629 + 0.349261\omega) V_c^2 \\
 a &= (0.484011 + 0.754130\omega) RT_c V_c^2 \\
 c &= (0.504087 + 1.32245\omega) RT_c^3 V_c^2 \\
 d &= (0.0732828 + 0.463492\omega) RT_c^2 V_c^2 \\
 e &= [4.65593 \times 10^{-3} - 3.07393 \times 10^{-2} \omega + 5.58125 \times 10^{-2} \cdot \omega^2 \\
 &\quad - 3.40721 \times 10^{-3} \exp(-7.72753\omega - 45.3152\omega^2)] RT_c^5 V_c^2 \\
 f &= [6.97 \times 10^{-14} + 8.08 \times 10^{-13} \omega - 1.60 \times 10^{-12} \omega^2 \\
 &\quad - 3.63078 \times 10^{-14} \exp(30.9009\omega - 283.680\omega^2)] RT_c^{24} V_c^2 \\
 g &= [2.20 \cdot 10^{-5} - 1.065 \cdot 10^{-4} \omega + 1.09 \cdot 10^{-5} \exp(-26.024\omega)] RT_c^9 V_c^2 \\
 h &= [-2.40 \times 10^{-11} + 11.8 \times 10^{-11} \omega - 2.05 \times 10^{-11} \exp(-21.52\omega)] RT_c^{18} V_c^2 \\
 \alpha &= (0.0705233 - 0.044448\omega) V_c^3 \\
 \gamma &= (0.544979 - 0.270896\omega) V_c^2
 \end{aligned} \tag{A-3}$$

混合物ではこれらの 15 定数はモル分率の関数である。以下、2成分に限定して考えることとする。

第2ビリアル係数部分では次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned}
 B_0 &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j B_{0ij}, & A_0 &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j A_{0ij}, & C_0 &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j C_{0ij}, \\
 D_0 &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j D_{0ij}, & E_0 &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j E_{0ij}
 \end{aligned} \tag{A-4}$$

ここで例えば、 $A_{0ij}$ は、対応状態が適用できるとして、純物質 $A_0$ の $T_C \cdot V_C$ および、 $V_C$ を異種分子間相互作用に関する定数、 $T_{cij}$ 、 $V_{cij}$

$$A_{0ij} = (1.28438 - 0.92073\omega_{ij} + 0.095\omega_{ij}^2)RT_{cij}V_{cij} \tag{A-5}$$

ここで $T$ は引力の幾何平均則、 $V$ は剛体球の斥力、および $\omega$ は算術平均則を適用し、次式で表す

$$T_{cij} = m_{ij} \sqrt{T_{ci} T_{cj}} \tag{A-6}$$

$$V_{cij} = \left[ \frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right]^3 \tag{A-7}$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \tag{A-8}$$

ここで $m$ は、異種分子間に働く引力に関するパラメータである。これらの関係は $B$ 、 $C$ 、 $D$ 、および $E$ にも適用される。それ以外のパラメータは、次のように分率と関係付けられる

$$\begin{aligned}
 b &= \left[ \sum_{i=1}^2 x_i b_i^{1/3} \right]^3, & a &= \left[ \sum_{i=1}^2 x_i a_i^{1/3} \right]^3, & c &= \left[ \sum_{i=1}^2 x_i c_i^{1/3} \right]^3, & d &= \left[ \sum_{i=1}^2 x_i d_i^{1/3} \right]^3, \\
 e &= \left[ \sum_{i=1}^2 x_i e_i^{1/3} \right]^3, & f &= \left[ \sum_{i=1}^2 x_i f_i^{1/3} \right]^3, & g &= \sum_{i=1}^2 x_i g_i, & h &= \sum_{i=1}^2 x_i h_i, & \alpha &= \left[ \sum_{i=1}^2 x_i \alpha_i^{1/3} \right]^3, \\
 \gamma &= \left[ \sum_{i=1}^2 x_i \gamma_i^{1/2} \right]^2
 \end{aligned} \tag{A-9}$$

成分1のフガシテイ $f_1$ は、次式で表される

状態式が $P = P(T, \rho)$ の形で与えられるとき(A-10)式で表せる。

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = (Z-1) - \ln Z - \frac{1}{RT} \int_0^\rho (P - \rho RT) \frac{d\rho}{\rho^2} \tag{A-10}$$

よってBWR状態方程式を用いて表すと(A-11)式で表すことができる。

$$\begin{aligned}
 RT \ln f_1 &= RT \ln x_1 P + RT \ln\left(\frac{RT\rho}{P}\right) \\
 &\quad + 2\rho E_1 + \frac{3}{2}\rho^2 E_1 + \frac{3}{5}\rho^5 (E_3 + E_4) + \rho^2 E_5 E_6 - 2E_7 E_8 E_9
 \end{aligned} \tag{A-11}$$



ここで

$$\begin{aligned}
E_1 &= \sum_{i=1}^2 x_i \left( B_{01i} RT - (A_{01i} + \Psi_{Aij}) - \frac{C_{01i}}{T^2} + \frac{D_{01i}}{T^3} - \frac{E_{01i} + \Psi_{Eij}}{T^4} \right) \\
E_2 &= RT(b^2 b_1)^{1/3} - (a^2 a_1)^{1/3} - \frac{(d^2 d_1)^{1/3}}{T} - \frac{(e^2 e_1)^{1/3}}{T^4} - \frac{(f^2 f_1)^{1/3}}{T^{23}} \\
E_3 &= \alpha \left[ (a^2 a_1)^{1/3} + \frac{(d^2 d_1)^{1/3}}{T} + \frac{(e^2 e_1)^{1/3}}{T^4} + \frac{(f^2 f_1)^{1/3}}{T^{23}} \right] \\
E_4 &= (\alpha^2 \alpha_1)^{1/3} \left( a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \\
E_5 &= \frac{3(c^2 c_1)^{1/3}}{T^2} + \frac{g_1 + 2g}{T^8} + \frac{h_1 + 2h}{T^{17}} \\
E_6 &= \frac{1}{\gamma \rho^2} - \left( \frac{1}{\gamma \rho^2} + \frac{1}{2} \right) \exp(-\gamma \rho^2) \\
E_7 &= \frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} + T \Psi_S \\
E_8 &= \frac{\gamma_1^{1/2}}{\gamma^{3/2}} \\
E_9 &= 1 - \left( 1 + \gamma \rho^2 + \frac{1}{2} \gamma^2 \rho^4 \right) \exp(-\gamma \rho^2) \tag{A-12}
\end{aligned}$$

$\mu = \mu(x, \rho(x))$ , なので

$$(\partial \mu_1 / \partial x_1)_{\rho, T} = (\partial \mu_1 / \partial x_1)_{\rho, T} + (\partial \mu_1 / \partial \rho)_{T, x_1} (\partial \rho / \partial x_1)_{\rho, T} \tag{A-13}$$

各項は、次のように求められる

### 1. $(\partial \mu_1 / \partial x_1)_{\rho, T}$ の計算

$(\partial \mu_1 / \partial x_1)_{\rho, T}$  は、(A-9) 式の  $x$  に関する微係数から

$$\begin{aligned}
(\partial \mu_1 / \partial x_1) &= \frac{\partial}{\partial x_1} (RT \ln f_1) \\
&= \frac{RT}{x_1} + 2\rho \left( \frac{\partial E_1}{\partial x_1} \right) + \frac{3}{2} \rho^2 \left( \frac{\partial E_2}{\partial x_1} \right) + \frac{3}{5} \rho^5 \left[ \left( \frac{\partial E_3}{\partial x_1} \right) + \left( \frac{\partial E_4}{\partial x_1} \right) \right] + \rho^2 \left[ E_6 \left( \frac{\partial E_5}{\partial x_1} \right) + E_5 \left( \frac{\partial E_6}{\partial x_1} \right) \right] \\
&\quad - 2 \left[ E_8 E_9 \left( \frac{\partial E_7}{\partial x_1} \right) + E_7 E_9 \left( \frac{\partial E_8}{\partial x_1} \right) + E_7 E_8 \left( \frac{\partial E_9}{\partial x_1} \right) \right] \tag{A-14}
\end{aligned}$$

ここで

$$\frac{\partial E_1}{\partial x_1} = \left( B_{011} RT - (A_{011} + \Psi_{A1}) - \frac{C_{011}}{T^2} + \frac{D_{011}}{T^3} - \frac{E_{011} + \Psi_{E1}}{T^4} \right) - \left( B_{012} RT - (A_{012} + \Psi_{A2}) - \frac{C_{012}}{T^2} + \frac{D_{012}}{T^3} - \frac{E_{012} + \Psi_{E2}}{T^4} \right)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_2}{\partial x_1} &= \frac{2}{3} \left[ RT \left( \frac{b_1}{b} \right)^{1/3} \left( \frac{\partial b}{\partial x_1} \right) - \left( \frac{a_1}{a} \right)^{1/3} \left( \frac{\partial a}{\partial x_1} \right) - \frac{1}{T} \left( \frac{d_1}{d} \right)^{1/3} \left( \frac{\partial d}{\partial x_1} \right) - \frac{1}{T^4} \left( \frac{e_1}{e} \right)^{1/3} \left( \frac{\partial e}{\partial x_1} \right) - \frac{1}{T^{23}} \left( \frac{f_1}{f} \right)^{1/3} \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right) \right] \\
\frac{\partial E_3}{\partial x_1} &= \frac{\partial \alpha}{\partial x_1} \left[ (a^2 a_1)^{1/3} + \frac{(d^2 d_1)^{1/3}}{T} + \frac{(e^2 e_1)^{1/3}}{T^4} + \frac{(f^2 f_1)^{1/3}}{T^{23}} \right] \\
&\quad + \frac{2}{3} \alpha \left[ \left( \frac{a_1}{a} \right)^{1/3} \left( \frac{\partial a}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T} \left( \frac{d_1}{d} \right)^{1/3} \left( \frac{\partial d}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T^4} \left( \frac{e_1}{e} \right)^{1/3} \left( \frac{\partial e}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T^{23}} \left( \frac{f_1}{f} \right)^{1/3} \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right) \right] \\
\frac{\partial E_4}{\partial x_1} &= \frac{2}{3} \left( \frac{\alpha_1}{\alpha} \right)^{1/3} \left( a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial x_1} \right) \\
&\quad + (\alpha^2 \alpha_1)^{1/3} \left[ \left( \frac{\partial a}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial d}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T^4} \left( \frac{\partial e}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T^{23}} \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right) \right] \\
\frac{\partial E_5}{\partial x_1} &= \frac{2}{T^2} \left( \frac{c_1}{c} \right)^{1/3} \left( \frac{\partial c}{\partial x_1} \right) + \frac{2}{T^8} \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right) + \frac{2}{T^{17}} \left( \frac{\partial h}{\partial x_1} \right) + 2T\Psi_s \\
\frac{\partial E_6}{\partial x_1} &= -\frac{1}{\gamma^2 \rho^2} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right) + \exp(-\gamma \rho^2) \left( \frac{1}{\gamma^2 \rho^2} + \frac{1}{\gamma} + \frac{\rho^2}{2} \right) \left( \frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right) \\
\frac{\partial E_7}{\partial x_1} &= \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial c}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T^8} \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T^{17}} \left( \frac{\partial h}{\partial x_1} \right) + T \left( \frac{\partial \Psi_s}{\partial x_1} \right) \\
\frac{\partial E_8}{\partial x_1} &= -\frac{3}{2} \frac{\gamma_1^{1/2}}{\gamma^{5/2}} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right) \\
\frac{\partial E_9}{\partial x_1} &= \frac{1}{2} \gamma^2 \rho^6 \exp(-\gamma \rho^2) \left( \frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right)
\end{aligned} \tag{A-15}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
(\partial b / \partial x_1) &= 3(b_1 - b_2)^{1/3} \left[ \sum_{i=1}^2 x_i b_i^{1/3} \right]^2, & (\partial a / \partial x_1) &= 3(a_1 - a_2)^{1/3} \left[ \sum_{i=1}^2 x_i a_i^{1/3} \right]^2, \\
(\partial c / \partial x_1) &= 3(c_1 - c_2)^{1/3} \left[ \sum_{i=1}^2 x_i c_i^{1/3} \right]^2, & (\partial d / \partial x_1) &= 3(d_1 - d_2)^{1/3} \left[ \sum_{i=1}^2 x_i d_i^{1/3} \right]^2, \\
(\partial e / \partial x_1) &= 3(e_1 - e_2)^{1/3} \left[ \sum_{i=1}^2 x_i e_i^{1/3} \right]^2, & (\partial f / \partial x_1) &= 3(f_1 - f_2)^{1/3} \left[ \sum_{i=1}^2 x_i f_i^{1/3} \right]^2, \\
(\partial g / \partial x_1) &= g_1 - g_2, & (\partial h / \partial x_1) &= h_1 - h_2, \\
(\partial \alpha / \partial x_1) &= 3(\alpha_1 - \alpha_2)^{1/3} \left[ \sum_{i=1}^2 x_i \alpha_i^{1/3} \right]^2, & (\partial \gamma / \partial x_1) &= 2(\gamma_1 - \gamma_2)^{1/2} \sum_{i=1}^2 x_i \gamma_i^{1/2}
\end{aligned} \tag{A-16}$$

## 2. $(\partial \mu_1 / \partial \rho)_{T, x_1}$ の計算

$(\partial \mu_1 / \partial \rho)_{T, x_1}$  は (A-9) の密度 に関する導関数である。

$$\begin{aligned}
(\partial \mu_1 / \partial \rho) &= \frac{\partial}{\partial \rho} (RT \ln f_1) \\
&= \frac{RT}{\rho} + 2E_1 + 3\rho E_2 + 3\rho^4 (E_3 + E_4) + 2\rho E_5 E_6 + \rho^2 E_5 \left( \frac{\partial E_6}{\partial \rho} \right) - 2E_7 E_8 \left( \frac{\partial E_9}{\partial \rho} \right)
\end{aligned}$$

(A-17)

ここで、

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_6}{\partial \rho} &= -\frac{2}{\gamma \rho^3} + \exp(-\gamma \rho^2) \left( \frac{2}{\gamma \rho^3} + \frac{2}{\rho} + \gamma \rho \right) \\ \frac{\partial E_9}{\partial \rho} &= \gamma^3 \rho^5 \exp(-\gamma \rho^2)\end{aligned}\tag{A-18}$$

### 3. $(\partial \rho / \partial x_1)_{P,T}$ の計算

一般化BWR状態方程式を次のように表す

$$P = RT\rho + D_1\rho^2 + D_2\rho^3 + D_3\rho^6 + D_4\rho^3(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2)\tag{A-19}$$

ここで

$$\begin{aligned}D_1 &= B_0RT - (A_0 + \Psi_A) - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0 + \Psi_E}{T^4} \\ D_2 &= bRT - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}} \\ D_3 &= \alpha \left( a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \\ D_4 &= \frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} + T\Psi_s\end{aligned}\tag{A-20}$$

$\partial P / \partial x_1 = 0$  を解くと、 $(\partial \rho / \partial x_1)_{P,T}$  を次のように求められる

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial x_1} \right) = \left[ \frac{\rho^2 \left( \frac{\partial D_1}{\partial x_1} \right) + \rho^3 \left( \frac{\partial D_2}{\partial x_1} \right) + \rho^6 \left( \frac{\partial D_3}{\partial x_1} \right) + \rho^3 (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \left( \frac{\partial D_4}{\partial x_1} \right) - \gamma \rho^7 \exp(-\gamma \rho^2) D_4 \left( \frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right)}{RT + 2\rho D_1 + 3D_2\rho^2 + 6\rho^5 D_3 + 3\rho^2 (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) D_4 - 2\gamma^2 \rho^6 \exp(-\gamma \rho^2) D_4} \right]\tag{A-21}$$

ここで

$$\begin{aligned}\frac{\partial D_1}{\partial x_1} &= RT \left( \frac{\partial B_0}{\partial x_1} \right) - \left\{ \left( \frac{\partial A_0}{\partial x_1} \right) + \left( \frac{\partial \Psi_A}{\partial x_1} \right) \right\} - \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial C_0}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T^3} \left( \frac{\partial D_0}{\partial x_1} \right) - \frac{1}{T^4} \left\{ \left( \frac{\partial E_0}{\partial x_1} \right) + \left( \frac{\partial \Psi_E}{\partial x_1} \right) \right\} \\ \frac{\partial D_2}{\partial x_1} &= RT \left( \frac{\partial b}{\partial x_1} \right) - \left( \frac{\partial a}{\partial x_1} \right) - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial d}{\partial x_1} \right) - \frac{1}{T^4} \left( \frac{\partial e}{\partial x_1} \right) - \frac{1}{T^{23}} \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right) \\ \frac{\partial D_3}{\partial x_1} &= \left( a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial x_1} \right) + \alpha \left[ \left( \frac{\partial a}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial d}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T^4} \left( \frac{\partial e}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T^{23}} \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right) \right] \\ \frac{\partial D_4}{\partial x_1} &= \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial c}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T^4} \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{T^{17}} \left( \frac{\partial h}{\partial x_1} \right) + T \left( \frac{\partial \Psi_s}{\partial x_1} \right)\end{aligned}\tag{A-22}$$

1、 2、 3.で求めた値を (A-13) 式に代入すると、 $(\partial \mu_1 / \partial x_1)_{P,T}$  が求められる

## B. Peng - Robinson 状態方程式を用いた $\partial\mu_1/\partial x_1$ 計算方法

Peng-Robinson 状態方程式(Peng and Robinson,1976)は、次式で与えられる。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (\text{B-1})$$

化学ポテンシャルは非理想系混合気体の場合 (B-2) 式で表される。

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln f_1 \quad (\text{B-2})$$

$$\therefore \frac{\partial\mu}{\partial x_1} = RT \frac{\partial \ln f_i}{\partial x_1} \quad (\text{B-3})$$

Darken の式で導入した熱力学因子  $Q$  は (B-4) 式で表される。

$$Q = \frac{x_1}{RT} \frac{\partial\mu_1}{\partial x_1} \quad (\text{B-4})$$

ここで混合物のフガシチー係数は (B-5) の式で表される。

$$\ln \frac{f_k}{x_k P} = \frac{b_k}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \times \left( \frac{2\sum_i x_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln \left( \frac{Z+2.414B}{Z-0.414B} \right) \quad (\text{B-5})$$

ここで、

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (\text{B-6})$$

純物質に対する  $a$  と  $b$  は次式で与えられる。

$$a_i(T) = a_i(T_c) \cdot \alpha(T_r, \varpi)$$

$$b_i(T) = b_i(T_c)$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa(1 - T_r^{1/2})$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\varpi - 0.26992\varpi^2$$

$$a_i(T_c) = 0.45924 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad (\text{B-7})$$

$$b_i(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{B-8})$$

2成分系の  $a$  と  $b$  は次式のもル分率で関係付けられる

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (\text{B-9})$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{B-10})$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad (\text{B-11})$$

(B-2) 式を組成  $x_1$  で微分する場合、便宜上以下のようにグループに分けて計算を行なう。

$$\frac{\partial \left[ \frac{b_k(Z-1)}{b} \right]}{\partial x_i} = \frac{b_i}{b} \left( \frac{\partial Z}{\partial x_i} \right) - \frac{b_i(Z-1)}{b^2} \left( \frac{\partial b}{\partial x_i} \right)$$

$$\frac{\partial [\ln(Z-B)]}{\partial x_i} = \frac{1}{Z-B} \left( \frac{\partial Z}{\partial x_i} - \frac{\partial B}{\partial x_i} \right)$$

$$\frac{\partial \left( \frac{A}{2\sqrt{2B}} \right)}{\partial x_i} = \frac{1}{2\sqrt{2B}} \left( \frac{\partial A}{\partial x_i} \right) - \frac{A}{2\sqrt{2B}} \left( \frac{\partial B}{\partial x_i} \right)$$

$$\frac{\partial \left( \frac{2\sum_i x_i a_{ik} - b_k}{a} \right)}{\partial x_i} = \frac{2(a_i - a_j)}{a} - \frac{2[x_i a_i + (1-x_i)a_{ij}]}{a^2} \frac{\partial a}{\partial x_i} + \frac{b_i}{b^2} \left( \frac{\partial b}{\partial x_i} \right)$$

$$\frac{\partial \left[ \ln \left( \frac{Z+2.414B}{Z-0.414B} \right) \right]}{\partial x_i} = \frac{1}{Z+2.414B} \left[ \left( \frac{\partial Z}{\partial x_i} \right) + 2.414 \left( \frac{\partial B}{\partial x_i} \right) \right] - \frac{1}{Z-0.414B} \left[ \left( \frac{\partial Z}{\partial x_i} \right) - 0.414 \left( \frac{\partial B}{\partial x_i} \right) \right] \quad (\text{B-12})$$

ここで、

$$\frac{\partial A}{\partial x_i} = \frac{P}{R^2 T^2} \left( \frac{\partial a}{\partial x_i} \right)$$

$$\frac{\partial B}{\partial x_i} = \frac{P}{RT} \left( \frac{\partial b}{\partial x_i} \right)$$

$$\frac{\partial a}{\partial x_i} = 2(x_i a_i + a_{ij} - 2x_i a_{ij} - a_j + x_i a_j)$$

$$\frac{\partial b}{\partial x_i} = b_i - b_j \quad (\text{B-13})$$

$\frac{\partial Z}{\partial x_i}$  の計算は次のようにして計算される。Peng-Robinson 状態方程式を書き換えて：

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (\text{B-14})$$

$$3Z^2\left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right) - \left[ -\left(\frac{\partial B}{\partial x_i}\right)Z^2 + 2(1-B)Z\left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right) \right] + \left[ \left(\frac{\partial A}{\partial x_i}\right) - 6B\left(\frac{\partial B}{\partial x_i}\right) - 2\left(\frac{\partial B}{\partial x_i}\right) \right]Z + (A - 3B^2 - 2B)\left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right) - \left[ B\left(\frac{\partial A}{\partial x_i}\right) + A\left(\frac{\partial B}{\partial x_i}\right) - 2B\left(\frac{\partial B}{\partial x_i}\right) - 3B^2\left(\frac{\partial B}{\partial x_i}\right) \right] = 0$$

(B-)式の  $x_1$  に関する導関数を取ると

$$\frac{\partial Z}{\partial x_i} = \frac{(-Z^2 + 6BZ + 2Z + A - 2B - 3B^2)\frac{\partial B}{\partial x_i} + (B - Z)\frac{\partial A}{\partial x_i}}{3Z^2 - 2Z + 2ZB + A - 3B^2 - 2B} \quad (\text{B-15})$$

これらの関係を結びつけると  $(\partial\mu_1/\partial x_1)_{P,T}$  が得られる。

### [Nomenclature]

$f_i$	フガシテイ [atm]
$P$	圧力 [atm]
$P_c$	臨界圧力 [atm]
$R$	気体定数 [atm l / mol K]
$T$	絶対温度 [K]
$T_c$	臨界温度 [K]
$T_r$	対臨界値温度 [K]
$w$	偏心係数 [-]
$Z$	圧縮係数 [-]
$Z_c$	臨界圧縮係数 [-]

## C. Experimental data

**TableC-1** Experimental results for diffusion coefficients of benzene in supercritical carbon dioxide at 313.15K

1.0 $\mu\text{l}$		4.8 $\mu\text{l}$		21.9 $\mu\text{l}$	
Pressure[MPa]	$D_{12} \times 10^9 [\text{m}^2/\text{s}]$	Pressure[MPa]	$D_{12} \times 10^9 [\text{m}^2/\text{s}]$	Pressure[MPa]	$D_{12} \times 10^9 [\text{m}^2/\text{s}]$
2.205	59.32728	7.693	4.73857	7.448	0.3905
2.842	56.05611	7.693	5.7749	7.448	0.40753
3.822	46.385	7.693	5.79717	7.703	0.84678
3.822	44.5986	8.183	8.32859	7.703	0.84125
4.704	40.69181	8.183	8.36669	8.183	1.15922
4.704	38.82299	8.183	8.70792	8.183	1.19955
4.851	42.21623	8.722	10.67943	8.183	1.32797
5.684	30.72711	8.722	11.16506	9.192	6.84651
5.684	30.97018	9.163	15.95524	9.192	6.98836
5.684	34.27134	9.163	17.07256	9.192	6.37745
5.684	32.20532	9.163	16.91318	9.702	9.8365
6.135	4.72486	10.682	17.98898	9.702	10.13683
6.194	4.38267	10.682	18.45262	9.702	10.10592
6.713	1.72878	10.682	17.96931	9.702	9.40747
6.713	2.04754	12.662	16.45796	9.702	10.30716
6.713	2.18677	12.662	17.09037	10.702	11.33982
7.105	1.86534	12.662	17.22398	10.702	10.64739
7.105	1.65518	14.7	14.51599	10.702	10.89011
7.105	1.40809	14.7	14.75324	12.691	11.72457
7.683	9.86007	16.709	12.19534	12.691	12.43518
7.683	10.94467	16.709	12.2976	12.691	11.87425
7.683	10.82222	16.709	12.02297	14.7	12.25346
8.183	18.44394			14.7	12.07654
8.183	18.3359			14.7	12.24389
8.183	19.60602			16.709	11.69378
8.722	24.90419			16.709	12.25087
8.722	25.03873				
8.722	23.89593				
9.212	22.04985				
9.212	23.81549				
9.212	23.40074				
9.702	18.93547				
9.702	18.42127				
9.702	19.72196				
10.682	17.11953				
10.682	17.20076				
10.682	17.09782				
12.642	13.87697				
12.642	13.78053				
12.642	13.86623				
14.7	12.87303				
14.7	12.80833				
14.7	12.84881				
16.709	11.5615				
16.709	11.52261				
16.709	11.55272				

**TableC-2** Experimental results for diffusion coefficients of benzene in supercritical carbon dioxide at 323.15K and 333.15K(1.0  $\mu$  )

323.15K		333.15K	
Pressure[MPa]	$D_{12} \times 10^9 [m^2/s]$	Pressure[MPa]	$D_{12} \times 10^9 [m^2/s]$
2.842	48.96424	2.352	61.23626
2.842	47.99347	2.842	53.3001
2.842	50.10583	2.842	54.01187
2.891	47.77053	2.842	52.43974
3.822	47.51326	2.891	55.73615
3.871	46.82955	3.822	46.49918
3.969	48.54018	4.851	40.02676
4.851	41.07368	6.909	1.36907
6.821	1.53767	6.909	1.20866
6.821	1.48825	7.35	7.27112
6.85	1.08346	7.35	6.90113
6.85	1.62358	7.35	6.45294
7.35	6.92615	7.84	12.90505
7.35	6.51094	7.84	12.77554
7.35	6.4481	8.379	13.78884
7.742	10.15175	8.379	14.87157
7.742	10.64339	8.859	16.86896
8.379	16.45253	8.859	16.28009
8.379	16.60868	9.369	20.92922
8.771	19.0957	9.369	20.02729
8.771	19.29851	9.369	20.56417
9.408	19.48531	9.859	23.57668
9.408	19.6217	9.859	22.72707
9.408	18.90477	9.859	22.92636
9.751	19.9433	10.829	21.59285
9.751	20.56704	10.829	20.65139
10.731	18.73976	12.838	18.66938
10.731	18.05575	12.838	17.98563
12.838	15.74125	14.886	17.2643
12.838	15.88006	14.886	16.95878
12.838	16.22657	14.886	17.85484
14.896	14.77837	16.905	15.44878
14.896	15.0474	16.905	15.5057
14.896	14.90701	16.905	15.65537
16.905	12.81631		
16.905	13.0305		
16.905	13.30431		



## 参考文献

- 1) Taylor, G.; *Proc. R. Soc. London.*, 1953, A219, 186-477
- 2) Darken, L. S.; *Trans. Sm. Inst. Mining Metall. Eng.*, 1948, 175, 184
- 3) Wilke, D. L. and P. Chang: *AIChE J.*, 1955, 1, 264
- 4) Tyn, M. T., and W. F. Calus: *J. Chem. Eng. Data*, 1975, 20, 106
- 5) Hayduck, W., and B. S. Minhas, *Can. J. Chem. Eng.* 1782, 60, 295
- 6) Funazukuri, T., Wakao, N., *AIChE Annual Meeting*, 1993, 174b
- 7)一谷剛 ; 1998 年度修士論文「臨界点近傍における相互拡散係数の測定及び数値計算による Taylor 法の検討」
- 8) Ken-ichi. Ago, Hideo Nishiumi, Mutual Diffusion Coefficients of Benzene in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Japan*, 32, 5, 563-568 (1999)
- 9) J. A. Pryde; 液体論入門, p12-25, 日刊工業新聞社, Japan (1983)
- 10) Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, John P. O'Connell; *The Properties of Gases and Liquids*; 2001 , 4.33 , 11.27
- 11) Ting-Horng Chung, Mohammad Ajlan, Lloyd L. Lee, and Kenneth E. Starling; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, 27, 671-679
- 12) Mukesh K. Gupta, Ying-Hsiao Li, Barry J. Hulse, and Robert L. Robinson, Jr. *J. Chem. Eng. Data* 1982, 27, 55-57
- 13) 梶本興亜編; クラスターの化学, p.281-284, 培風館, Japan (1992)
- 14) Octave Levenspiel; *Chemical Reaction Engineering, Second Edition*, p272-275, John Wiley & Sons, Inc, New York, USA (1962)
- 15) Gupta, M. K., Y.-H. Li, B.J. Hulse and R.L. Robinson, Jr., Phase Equilibrium for Carbon Dioxide-Benzene at 313.15, 353.2 and 393.3K, *J. Chem. Eng. Data*, 27, 55-57 (1982)
- 16) 君塚英夫; 化学ポテンシャル, 共立出版, Japan (1984)
- 17) Rolf Hasse, "Thermodynamics of irreversible processes", p.277-281, Dover books, New York, (1969)
- 18) 藤代亮一; 黒岩章晃著; 溶液の性質 , p114-124, Japan, (1966)
- 19) Cussler, E. L., "Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems", 2nd ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge (1995)
- 20) Vignes, A.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5, 189 (1966)
- 21) 佐古猛編; 超臨界流体 - 環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開 - , p31, アグネ承風社, Japan, (2001)
- 22) Tyn, M. T., and W. F. Calus: *Processing*, 21(4):16 (1975)
- 23) Le Bas, G.; *The molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds*, Longmans, Green, New York, 1915
- 24) Ferrell, R. A., Decoupled-Mode Dynamic Scaling Theory of the Binary-Liquid Phase Transition, *Phys. Rev. Lett.*, 1970, 24, 1169-1172

## 謝辞

本研究を行うにあたり、貴重な時間をさきご指導ご鞭撻をいただきました物質化学科・西海英雄教授に敬意を表すとともに、心から感謝の意を表します。また、貴重な御助言と激励をくださった前・技術委託の須山右石氏に深く感謝致します。また、本論文の副査をお願いいたしました、法政大学工学部片岡洋右 教授に厚く御礼申し上げます。

最後に、本研究をまとめるあたり、西海研究室の卒業生、修士1年、および学部生の皆様に心から感謝の意を表します。

2007年3月 久保田 寿宣