特集 —— 環境・資源・エネルギー問題に挑む高圧流体科学の最前線 ——

超臨界流体中における
拡散係数の測定とその推算

Measurement and Correlation of Diffusion Coefficients in Supercritical Fluids

孔 昌一^{1,*}Chang Yi KONG^{1,*}船造 俊孝²Toshitaka FUNAZUKURI²三宅 浩史¹Koji MIYAKE¹

Diffusion coefficients in supercritical fluids are of considerable importance in the design, optimization, scale-up and simulation of the newly proposed supercritical fluid processes. Here, the methods of measuring diffusion coefficients in supercritical fluids have been discussed. Various diffusion correlations have been presented as well. The reported diffusion data in supercritical carbon dioxide were mostly measured by the Taylor dispersion and the chromatographic impulse response (CIR) methods. It is found that most of the large and polar compounds have been studied by the CIR method.

[diffusion coefficient, supercritical, measurement, correlation, Taylor dispersion, chromatographic impulse response]

1. はじめに

超臨界流体は拡散しやすい気体の性質と成分を溶かし出す液体の性質を同時に併せもつ流体である。環境負荷低減、脱有機溶媒などの最近の社会の要請を受け、超臨界流体を環境に優しい多機能溶媒（抽出溶媒機能、材料形態制御溶媒機能、反応溶媒機能など）として用いる技術開発が注目されている[1]。物質は臨界点以上の条件で超臨界状態となるが、応用の観点からは臨界温度よりむしろ臨界圧力が流体選択に重要な因子となり、臨界圧力が高い超臨界流体ほど産業界からは敬遠されがちであるのが実情である。二酸化炭素は、低い臨界温度(31.1℃)と比較的に低い臨界圧力(7.38 MPa)をもち、引火性や化学反応性がないため安全で、高純度なガスを低価格で入手でき、後処理も容易であることから、低ランニングコスト化の実現が可能となる。これを巧みに工業プロセスのものづくり処理操作に適用すれば高

効率化、高機能化や高品質化が期待できる。現在、超臨界二酸化炭素を用いた有用物質の抽出・分離・精製などや医薬品、高機能ナノ粒子創製などを含む幅広いものづくりプロセスにおいて、その応用研究が精力的に進められている[2-5]。

超臨界流体中の輸送物性は平衡物性とならび、新しいプロセスの設計、最適化、スケールアップ、事前シミュレーションに不可欠な物性値である。輸送物性のなかでは、粘性係数や熱伝導率に比べて拡散係数の測定は超臨界流体中では難しく、文献データがまだ不足しているのが現状である。しかし、系内での分子拡散による物質移動量の算出には、拡散係数の把握が必須である。

超臨界流体中の拡散係数に関する研究は他の物性と比べて立ち遅れているが、比較的早い段階（1960年代）から測定され、特に超臨界二酸化炭素中における拡散係数に関する測定報告が多く、推算方法も多数提案されている[6-12]。

¹ 〒432-8561 静岡県浜松市中区城北 3-5-1 静岡大学大学院工学領域化学 バイオ工学系列
College of Engineering, Division of Applied Chemistry and Biochemical Engineering, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku,
Naka-ku, Hamamatsu 432-8561

² 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学理工学部
Department of Applied Chemistry, Chuo University, 1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551

*Electronic address: kong.changyi@shizuoka.ac.jp

Table 1. Critical properties of some pure solvents [13].

Substance	Critical temperature	Critical pressure
Ethylene	282.34 K	5.04 MPa
Chlorotrifluoromethane	301.84 K	3.87 MPa
Carbon dioxide	304.12 K	7.38 MPa
Ethane	305.32 K	4.87 MPa
Sulfur hexafluoride	318.72 K	3.76 MPa
Propane	369.83 K	4.25 MPa
2,3-Dimethylbutane	499.90 K	3.13 MPa
n-Hexane	507.60 K	3.03 MPa
2-Propanol	508.30 K	4.76 MPa
Methanol	512.64 K	8.10 MPa
Ethanol	513.92 K	6.15 MPa
Water	647.14 K	22.06 MPa

代表的な超臨界流体とその臨界温度・臨界圧を Table 1 に示す。本稿では、超臨界流体中における拡散係数の測定法、測定された代表的な化合物とその拡散係数の推算法を記し、おわりに最近の研究動向についても記す。

2. 拡散係数

2.1 拡散係数の定義

拡散現象はものづくりプロセスにおいて絶えず起きていると言っても過言ではない。二成分系における分子（相互）拡散係数 D_{12} は、フィックの第一法則（定常）より定義されている[13,14]。

$$J_{1z} = -D_{12} \frac{dC_1}{dz} \quad (1)$$

ここで、 J_{1z} は溶質（成分 1）が z 方向に単位時間あたりに単位面積を通過する溶質の量で、 C_1 は溶質の濃度である。実際の拡散の状態は、非定常状態がほとんどで、この場合（ C_1 は距離 z だけでなく、時間 t の関数である）はフィックの第二法則（非定常）により表される[13,14]。

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

実際、物質移動現象のほとんどは分子拡散と対流により行なわれている。分子拡散が律速の場合、系内の物質移動量を正確に理解するには、 D_{12} の把握が不可欠である。分子拡散係数は、しばしば溶質が

溶媒（成分 2）中で無限希釈の場合の相互拡散係数 D_{12}^0 として表されるが、溶質の濃度が 5~10 モル% においては、その D_{12}^0 と D_{12} との差はそれほど大きくないとされている[13]。液体、超臨界流体、気体中における拡散係数の範囲はそれぞれおよそ 10^{-11} ~ 10^{-9} , 10^{-9} ~ 10^{-6} , 10^{-6} ~ 10^{-4} $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ である。流体力学でよく用いられている無次元量のなかで、物質拡散に関係するものは、レイノルズ数、ペクレ数、シャーウッド数、シュミット数およびルイス数などが挙げられる。

2.2 最近の超臨界流体中における拡散係数の測定法

2.2.1 Taylor 法

Taylor 法は 1950 年代に開発され、これまで気相、液相における D_{12} の測定に広く用いられてきた。本測定手法が超臨界流体に利用され始めたのは 1979 年からであり[15]、これまで超臨界流体中の各種有機化合物の D_{12} に関する測定報告の中で、かなりの部分はこの方法によるものである。本方法は拡散管内を一定の質量流量の溶媒が層流で流れている拡散管の入口に、インジェクターより溶質成分をパルス状に注入し、拡散管の出口で検出器を用いて溶質の時間的濃度変化を測定し、その注入点から測定点までの溶質濃度の分散から分散係数を求め、それより D_{12} を算出する方法である。

Taylor 法の原理は Taylor[16]と Aris[17]により確立され、その測定精度や種々の誤差については Alizadeh ら[18]によって詳細な検討が行なわれた。本方法では、管内壁における半径方向の濃度変化（境界条件）をゼロと仮定している。Fig. 1 に装置の概略を示す。通常、ステンレスやテフロンあるいはヒューズドシリカ製のカラム（素管）を拡散管として用いる。 D_{12} の測定において、系内に安定した層流の実現が重要である。通常長い時間(> 3~4 h)をかけて安定な超臨界流体の流れを作る必要がある。

Fig. 1. A schematic diagram of a typical experimental apparatus for the Taylor method.

測定する際、液体溶質はそのままインジェクターより拡散管へ注入することができる。高粘性液体や固体溶質は適切な有機溶媒に溶かした溶液としてインジェクターより注入することができるが、厳密にはこの手法は二成分系ではなく三成分系となる。この有機溶媒の影響をなくすため、溶質を予め超臨界流体に溶かして（溶解装置は別途に必要）インジェクターより注入させることが可能である（この場合は真の二成分系となる）。

Taylor 法における理論応答曲線 $C(t)$ は下式で表せる。

$$C(t) = \frac{m/(\pi R^2)}{\sqrt{4\pi Kt}} \exp\left\{-\frac{(L-u_0t)^2}{4Kt}\right\} \quad (3)$$

$$K = D_{12} + \frac{R^2 u_0^2}{48 D_{12}} \quad (4)$$

ここで、 t は時間、 m は溶質の注入量、 R は拡散管半径、 L はインジェクターと検出器との距離、 u_0 は流体の流速、 K は軸方向分散係数、 D_{12} は分子拡散係数である。 $C(t)$ と実測応答曲線 $C_{\text{exp}}(t)$ とのカーブフィッティングにより、そのフィッティング誤差 ε （次式(5)）が最小になるように、上の二つのパラメーター(D_{12} と u_0)を同時に決定することができる。

$$\varepsilon = \sqrt{\sum_{i=1}^N \{C(t_i) - C_{\text{exp}}(t_i)\}^2 / \sum_{i=1}^N \{C_{\text{exp}}(t_i)\}^2} \quad (5)$$

ここで $t_i (i=1-N)$ はフィッティングを行う時間域である。この誤差 ε が 1% 以下であれば、カーブフィットの程度は優れ、2~3% 以内であれば、良好といえる[19]。式(4)に示すように、 K は D_{12} とは逆に変化し、広く拡散されたパルスは大きい K を示し、同時に小さい D_{12} を意味する。逆に非常に鋭いパルスは小さな分散であるため、速い拡散を表す。

超臨界流体、特に超臨界二酸化炭素中の D_{12} 測定では、Swaid-Schneider ら[15]により Taylor 法が用いられ、以来、その測定精度や、微量の試料量、比較的短い測定時間、比較的簡便な装置などの理由により、Taylor 法を用いた数多くの研究が報告されている[20-61]。高圧系での測定が可能となったのは、ポンプ、検出器、背圧弁の市販品の普及に負うところが大きい。

2.2.2 CIR 法

流体の低密度条件下において極性の化合物や分子

量の大きい化合物について、Taylor 法を用いて測定すると、しばしば応答曲線がひずんだり、テーリングしたりする。これは極性や高分子化合物が拡散管内壁で引き起こす吸着に起因するとされている。吸着が生じると、応答曲線が広がり、 K が大きく算出されて、結果として実際より小さな D_{12} が得られることとなる。前述のように、Taylor 法の基礎式では管内壁における吸着効果を表現する項（境界条件）をゼロとしている。この問題点を解決するために、内壁を高分子液膜でコーティングしたキャピラリー拡散管（コーティング拡散管）を用いたクロマトグラフィックインパルス応答(CIR)法[18,62]が開発され、このコーティング拡散管を用い溶質の拡散管内壁におけるポリマー相への吸着効果を定量化した。CIR 法における理論応答曲線 $C(t)$ は以下の式で表せる。

$$C(t) = \frac{m/\pi R^2}{(1+k)\sqrt{4\pi Kt}} \exp\left\{-\frac{(L-u_0t/(1+k))^2}{4Kt}\right\} \quad (6)$$

$$K = \frac{D_{12}}{1+k} + \frac{1+6k+11k^2}{(1+k)^3} \frac{R^2 u_0^2}{48 D_{12}} \quad (7)$$

ここで、溶質の保持因子 k 、流体の流速 u_0 、拡散係数 D_{12} の三つのパラメーターがある。この方法は、Taylor 法と似ているが、CIR 法ではカラム内壁に高分子液膜をコーティングした吸着キャピラリーカラムを拡散管として用いる点が異なる。そのため、 D_{12} を決定する際、Taylor 法では流速を測定しなくてもよいのに対し、CIR 法では、流体の流速を実測する必要がある。流体の流速を実測すれば、カーブフィッティングデータ解析により、残りの二つのパラメーターを同時に決定することができる。CIR 法では、固体溶質を有機溶媒に溶解させてインジェクターより容易に系内へ注入することができ、コーティング拡散管を通過中にその保持因子の違いにより、溶質と有機溶媒が分離されるので、溶質を溶解させた有機溶媒の影響がなくなる。また、CIR 法での境界条件については、Taylor 法と違って、管内壁における半径方向の濃度変化をゼロと仮定していないため、拡散管内壁によく吸着する極性物質や分子量の大きい物質などを含む各種有機化合物の D_{12} の測定に適用できる。

実際、この CIR 法が開発されて以来、実用的に重要であるにもかかわらず Taylor 法では測定が難しいため測定データがなかった溶質について、これ

までに数多くの測定例が報告されている[18,62-83]。 D_{12} の算出のために測定データを解析にするにあたっては、もっとも正確性が確かめられるのは時間域でのカーブフィッティング解析法であるが、複雑な計算を避け一般に広く用いられているものに簡単なモーメント法がある。Lai-Tan ら[84]もコーティング拡散管を用いた D_{12} の測定を報告していたが、そのデータ解析にはモーメント法を用いた。吸着過程の解析等でモーメント法は古くから用いられているが、二次以上の高次モーメントから算出されるパラメーターの精度の悪いことが古くから指摘されている[85]。

2.2.3 入出力応答法

上で紹介した Taylor 法と CIR 法は一点測定法であるが、これに対して、ステンレス管（タイプⅠ）の下流またはコーティング管（タイプⅡ）の下流にステンレス拡散管（素管）を直列につなぎ、その際検出器をこのステンレス拡散管の両端にそれぞれ設置し、二つの検出器を用いてステンレス拡散管の入口での入力応答と出口での出力応答を測定することにより拡散係数を求める入出力応答（二点測定）法がある[86-90]。タイプⅠの場合は粘性の低い溶質の測定に適しているが、タイプⅡは溶質を適当な有機溶媒などに溶かしてインジェクターより注入することができるため、常温で固体あるいは高粘性の低揮発性溶質の測定にも適している。タイプⅡでは、溶質と溶媒はコーティング管で保持因子の違いにより分離され、ステンレス拡散管には溶媒ピークが入った後に溶質ピークが導入されることになる。どのタイプのカラムの接続法でも、ステンレス拡散管出口における溶質濃度の時間的な変化は式(8)による合成積によって求めることができる（式(9)中の $f(t)$ は式(10)中の伝達関数 $F(s)$ のラプラス逆関数である）。

$$C(t) = \int_0^t C_{\text{exp}}^I(\xi) f(t-\xi) d\xi \quad (8)$$

$$f(t) = \frac{L}{2\sqrt{\pi K t^3}} \exp\left[-\frac{(L-u_0 t)^2}{4Kt}\right] \quad (9)$$

$$F(s) = \exp\left\{\frac{u_0 L (1 - \sqrt{1 + 4sK/u_0^2})}{2K}\right\} \quad (10)$$

$$K = D_{12} + \frac{R^2/u_0^2}{48D_{12}} \quad (11)$$

ここで、 $C_{\text{exp}}^I(\xi)$ は拡散管の入口における溶質濃度

の時間的な変化である。理論応答曲線 $C(t)$ と拡散管出口で測定により得られる実測応答曲線 $C_{\text{exp}}^{\text{II}}(t)$ を用い、カーブフィッティング法により、 D_{12} を決定することができる。その際の誤差評価にも式(5)を利用する。

2.2.4 固体溶解キャピラリー細管法

本方法[91-94]では固体溶質が錠剤構造に圧縮される拡散セルを使用する。超臨界流体が拡散セルを通過すると、溶質は溶解して超臨界流体中に拡散する。 D_{12} は下式によって決定することができる。

$$D_{12} = \frac{1}{2y} \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{h_E^2 - h_S^2}{\Delta t} \quad (12)$$

ここで、 ρ_1 と ρ_2 は溶質と超臨界流体のモル密度、 h_S と h_E は実験の開始時と終了時の拡散セルの入口から圧縮された溶質表面までの距離、 y は超臨界流体中における溶質の溶解度、 Δt は拡散時間である。なお、 h_S はマイクロメータなどを用いて測定可能となる。実験後の減圧中に充填質量密度が変化するため、 h_E に関しては実験の開始時の ρ_1 と終了時の拡散セル内の溶質の質量から計算することができる。本法では、セル入口から溶質が超臨界流体により運ばれる速度がセル空間内の溶質成分のモル濃度よりも大きいと仮定し、また、拡散セル入口および固体溶質表面での溶質濃度はそれぞれゼロと飽和濃度とし、拡散セル内における溶質濃度の勾配は拡散軸に沿って線形であると仮定している。この方法の欠点は測定できる溶質が固体に限定され、例えば常温常圧で固体であっても、測定条件下で液体となる溶質も本法を用いることはできない。さらに、本手法は溶質の飽和濃度の値をあらかじめ把握しておく必要がある。これは溶解度データが必要であることを意味する。

3. 拡散係数の文献データ

2,3-ジメチルブタン、クロロトリフルオロメタン、エタン、エタノール、エチレン、ノルマルヘキサン、プロパン、2-プロパノール、六フッ化硫黄、水、二酸化炭素などの各種超臨界流体を用いた研究がなされているが、その中でも超臨界二酸化炭素中における D_{12} に関する研究は圧倒的に多い[6,7,9,10]。また、その測定法は殆ど上で紹介した四つの方法によるものであり、なかでも Taylor 法[19-61]と CIR

法[18,62–84]が最もよく用いられている。

Knaff-Schlunder [91], Catchpole-King [92], Higashi ら[93,94]は固体溶解キャピラリー細管法を用い、超臨界二酸化炭素中の固体化合物 (benzoic acid, caffeine, cetyl alcohol, naphthalene, 2,6-dimethylnaphthalene, 2,7-dimethylnaphthalene) の D_{12} を 298.1~333.15 K と 7.1~25.1 MPa の範囲で測定した。これらの溶質のなかで最大の分子量は Higashi ら[94]が測定した cetyl alcohol の 242.4 であった。

Dahmen ら[86,87], Umezawa-Nagashima ら[88], Wells ら[89], Funazukuri ら[90]は入出力応答法により、各種化合物 (acetone, adamantanone, alkane, benzene, 2-butanone, β -carotene, cycloheptanone, cyclononanone, cyclopentanone, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, linolenic acid, N-4-methoxybenzylidene-4-n-butylaniline, 2-nonanone, 5-nonanone, 3-pentanone, 2,4-dimethyl-3-pentanone, 2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanone, 4-cyano-4'-n-pentoxybiphenyl, phenol, phenylacetic acid, 2-propanone, stearic acid, oleic acid, squalene, α -tocopherol, ubiquinone, 6-undecanone, vanillin, vitamin K3) を 299.15~333.15 K と 8.51~30.25 MPa の範囲で測定した。これらの測定された化合物中で、最大分子量は Funazukuri ら[90]が測定した 863.3 (ubiquinone) であった。

Funazukuri ら[26]は vitamin K₁ (分子量=450.7), Yang-Matthews ら[40]は copper (II) trifluoroacetylacetonate (369.7), Mantell ら[33]は malvidin 3,5-diglucoside (655.9), Catchpole-King [92]は glycerol trioleate (885.5) を Taylor 法により、超臨界二酸化炭素中の D_{12} を 303.15~398 K と 7.97~40.11 MPa の範囲で測定を行なったが、分子量が大きくなるにつれテーリングの影響により正確に測定できていないのが現状である。

一方、これまで、CIR 法[18,62–84]を用いて超臨界二酸化炭素中の各種化合物 (分子量 32~1137.9) の D_{12} の測定を 308.15~343.15 K と 7.8~40.0 MPa の範囲で行なっている。なかでも、Funazukuri らは β -carotene (536.9) [62,66], ubiquinone CoQ10 (863.3) [63], Kong ら[70]は triarachidonin (951.5), trierucin (1053.8), trinervonin (1137.9) を CIR により超臨界二酸化炭素中のこれらの分子量の大きい化合物の D_{12} の測定においてテーリングを起こすことなく、高精度な測定に成功している。

超臨界二酸化炭素は溶媒としての極性が弱いいため、Taylor 法では極性や分子量の大きい化合物を測定するには拡散管内壁への溶質成分の吸着により、応答曲線がテーリングし、測定精度が低下する。また、Taylor 法では低圧ほどテーリングが起こりやすく、正確な D_{12} の値が得られない。内壁にポリマー薄膜をコーティングした拡散管を使用する CIR 法は、テーリングが起こりにくく、さらに溶質のポリマー相への吸着を考慮しているので、極性溶質や分子量の大きい化合物、臨界点近傍でも D_{12} の精度の高い測定に適している[75]。

4. よく用いられている拡散係数の推算式

4.1 Wilke-Chang 式

$$D_{12} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{\phi M_2} T}{V_{bp,1}^{0.6} \eta_2} \quad (13)$$

ここで、 D_{12} は相互拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)、 ϕ は溶媒に依存する因子 (水: 2.6, メタノール: 1.9, エタノール: 1.5, その他の溶媒, 例えば CO_2 : 1.0), M_2 は溶媒のモル質量 (g mol^{-1})、 T は温度 (K), $V_{bp,1}$ は通常沸点での溶質モル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)、 η_2 は溶媒粘度 (cP) で、この式には可変変数が含まれていない[95]。

4.2 Scheibel 式

$$D_{12} = 8.2 \times 10^{-8} \frac{1 + \left(\frac{3 V_{bp,2}}{V_{bp,1}} \right)^{2/3}}{V_{bp,1}^{1/3} \eta_2} T \quad (14)$$

ここで、 D_{12} は相互拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)、 T は温度 (K), $V_{bp,1}$ と $V_{bp,2}$ は通常沸点における溶質、溶媒のモル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)、 η_2 は溶媒粘度 (cP) で、この式には可変変数が含まれていない[96]。

4.3 Reddy-Doraiswamy 式

$$D_{12} = 10 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{M_2} T}{V_{bp,1}^{1/3} V_{bp,2}^{1/3} \eta_2} \quad \text{at} \quad \frac{V_{bp,2}}{V_{bp,1}} \leq 1.5 \quad (15)$$

$$D_{12} = 8.5 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{M_2} T}{V_{bp,1}^{1/3} V_{bp,2}^{1/3} \eta_2} \quad \text{at} \quad \frac{V_{bp,2}}{V_{bp,1}} > 1.5 \quad (16)$$

ここで、 D_{12} は相互拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)、 T は温度 (K)、 M_2 は溶媒のモル質量 (g mol^{-1})、 $V_{\text{bp},1}$ と $V_{\text{bp},2}$ は通常沸点での溶質、溶媒のモル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)、 η_2 は溶媒粘度 (cP) で、この式には可変変数が含まれていない[97]。

4.4 Lusis-Ratcliff 式

$$D_{12} = 8.52 \times 10^{-8} \frac{1.40 \left(\frac{V_{\text{bp},2}}{V_{\text{bp},1}} \right)^{1/3} + \frac{V_{\text{bp},2}}{V_{\text{bp},1}}}{V_{\text{bp},2}^{1/3}} \frac{T}{\eta_2} \quad (17)$$

ここで、 D_{12} は相互拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)、 T は温度 (K)、 M_2 は溶媒のモル質量 (g mol^{-1})、 $V_{\text{bp},1}$ と $V_{\text{bp},2}$ はそれぞれ通常沸点での溶質、溶媒のモル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)、 η_2 は溶媒粘度 (cP) で、この式には可変変数が含まれていない[98]。

4.5 Dymond 式

$$D_{12} = \beta \sqrt{T} (V_2 - V_D) \quad (18)$$

ここで、 β は溶質と溶媒間の相互作用に関係する係数で、 T は温度 (K) で、 V_2 は溶媒のモル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) で、 V_D は拡散に必要な最小自由体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) で、この式には二つの可変変数 (β と V_D) が含まれている[99, 100]。

4.6 Tyn-Claus 式

$$D_{12} = 8.93 \times 10^{-8} \left(\frac{V_{\text{bp},1}}{V_{\text{bp},2}^2} \right)^{1/6} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{0.6} \frac{T}{\eta_2} \quad (19)$$

$$p = V\sigma^{1/4}$$

ここで、 D_{12} は相互拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)、 $V_{\text{bp},1}$ と $V_{\text{bp},2}$ は通常沸点での溶質、溶媒のモル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)、 p_1 と p_2 はそれぞれ溶質、溶媒のパラコール値である、 T は温度 (K)、 η_2 は溶媒粘度 (cP)、 p はパラコール値 ($\text{cm}^3 \text{g}^{1/4} \text{s}^{-1/2} \text{mol}^{-1}$)、 V はモル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)、 σ は表面張力 ($\text{dyn cm}^{-1} = \text{g s}^{-2} = 10^{-3} \text{N m}^{-2}$) である。通常、約 20~30 cP を超える粘性溶媒中の D_{12} の推算には適用できない。多くの有機溶媒中の拡散係数は以下のより簡単な式が適用可能となる。

$$D_{12} = 8.93 \times 10^{-8} \frac{V_{\text{bp},2}^{0.267} T}{V_{\text{bp},1}^{0.433} \eta_2} \quad (20)$$

上の二式では共に可変変数が含まれていない[101]。

4.7 Lai-Tan 式

$$D_{12} = 2.50 \times 10^{-7} \frac{\sqrt{M_2}}{v_{c,2}^{0.284}} \frac{T}{\eta_2^{0.688}} \quad (21)$$

ここで、 D_{12} は相互拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)、 M_2 は溶媒のモル質量 (g mol^{-1})、 T は温度 (K)、 $v_{c,2}$ は溶媒の臨界モル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)、 η_2 は溶媒粘度 (mP) で、この式には可変変数が含まれていない[84]。

4.8 Hayduk-Minhas 式

$$D_{12} = 13.3 \times 10^{-8} V_{\text{bp},1}^{-0.71} T^{1.47} \eta_2^{(10.2/V_{\text{bp},1} - 0.791)} \quad (22)$$

$$D_{12} = 1.25 \times 10^{-8} (V_{\text{bp},1}^{0.19} - 0.292) T^{1.52} \eta_2^{(9.58/V_{\text{bp},1} - 1.12)} \quad (23)$$

ここで、 D_{12} は相互拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)、 $V_{\text{bp},1}$ は通常沸点での溶質のモル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)、 T は温度 (K)、 η_2 は溶媒粘度 (cP) である。式 (22) と (23) はそれぞれパラフィン溶液と水溶液中の拡散係数の推算に適用できるとされ、本式には可変変数が含まれていない[102]。

4.9 He-Yu 式

$$D_{12} = A \times 10^{-5} \sqrt{\frac{T}{M_1}} \exp \left(-\frac{0.3887}{V_{r,2} - 0.23} \right) \quad (24)$$

$$A = 14.882 + 5.9081k + 2.0821k^2$$

$$V_{r,2} = \frac{v_{T,p,2}}{v_{c,2}}, \quad k = \frac{T_{c,2} v_{c,2}}{1000M_2}$$

ここで、 D_{12} は相互拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)、 T は温度 (K)、 M_1 は溶質のモル質量 (g mol^{-1})、 $v_{T,p,2}$ は T と圧力 p における溶媒のモル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)、 $v_{c,2}$ は溶媒の臨界モル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) で、本式に可変変数は含まれていない[103]。

4.10 Modified Stokes-Einstein 式

$$D_{12} = A \frac{1}{(M_1 V_{\text{bp},1})^\alpha} \left(\frac{T}{\eta_2} \right)^\beta \quad (25)$$

ここで、 D_{12} は相互拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)、 A 、 α 、 β は溶質と溶解に依存する可変変数、 T は温度 (K)、 M_1 は溶質のモル質量 (g mol^{-1})、 $V_{\text{bp},1}$ は通常沸点における溶質のモル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)、 η_2 は溶媒粘度 (cP) で、この式には可変変数が三つ (A 、 α 、 β) 含まれている[104]。

5. おわりに

これまで超臨界流体中における各種化合物の拡散係数の測定に多く用いられたのは、Taylor 法と CIR 法である。その中で、Taylor 法は無極性や弱い極性または分子量の低い液体化合物に関しては、比較的高精度な拡散係数の測定が可能である。CIR 法が適しているのは、常温で固体、高粘性、低揮発性、高い極性、比較的大きな分子量、などの特徴をもつため Taylor 法では測定が難しい化合物である。近年、日本では Funazukuri と Kong のグループは主に CIR 法、スペインの Medina らのグループとポルトガルの Silva らのグループは主に Taylor 法を用いて、超臨界流体中における各種有機化合物の拡散係数の実測を精力的に進め、また、実測値の蓄積により、拡散係数の推算法の開発も同時に進めている。

産業技術の日々の発展に伴い、新規装置の設計・最適化・スケールアップに必要となる物性の対象系もより複雑化し、その適用領域もより広がっていくと考えられる。近年、コンピュータが普及し、プロセスシミュレータの導入により、物性に関してより厳密な扱いが可能となっている。シミュレータの威力を発揮するには、物性値に対する要求精度が一段と厳しくなり、今後、より信頼できる物性値が測定可能な新しい測定手法・装置の開発も引き続き強く求められるだろう。超臨界二酸化炭素中における拡散係数に関する研究は臨界点近傍から、そしてより高温(>130°C)、より高圧力(>40 MPa)、より大きい分子量(>1,000)の化合物にわたって、研究対象成分もナノ粒子、金属錯体、医薬品(より極性化合物)などと広範囲にわたっていくと考えられる。対象となる超臨界系は多成分系を含む複雑系に広がっていくと思われる。

参考文献

- [1] Ž. Knez, E. Markočič, M. Leitgeb, M. Primožič, M. Knez Hrnčič, M. Škerget: *Energy*, **77**, 235 (2014).
- [2] Y. Fan, Y.-Q. Zhang, K. Yan, J.-J. Long: *Adv. Sci.*, **6**, 1801368 (2019).
- [3] J. Zhang, Y. Qiao, X. Zu, H. Zheng, S. Gao, L. Zheng: *J. Clean Prod.*, **210**, 759 (2019).
- [4] L. Padrela, M. A. Rodrigues, A. Duarte, A.M. A. Dias, M. E.M. Braga, H.C. de Sousa: *Adv. Drug*
Deliv. Rev., **131**, 22 (2018).
- [5] J. Zhang, J. Anawati, Y. Yao, G. Azimi: *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**, 16713 (2018).
- [6] I. Medina: *J. Chromatogr. A*, **1250**, 124 (2012).
- [7] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei, G. Wang, F. Lu, T. Sako: *J. Chromatogr. A*, **1250**, 141 (2012).
- [8] G. Guiochon, A. Tarafder: *J. Chromatogr. A*, **1218**, 1037 (2011).
- [9] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: *J. Chromatogr. A*, **1037**, 411 (2004).
- [10] J.J. Suárez, I. Medina, J.L. Bueno: *Fluid Phase Equilib.*, **153**, 167 (1998).
- [11] M. Roth: *J. Microcolumn Separations*, **3**, 173 (1991).
- [12] K.K. Liong, P.A. Wells, N.R. Foster: *J. Supercrit. Fluids*, **4**, 91 (1991).
- [13] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell: *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed. (McGraw-Hill, New York, 2001), A.5.
- [14] E.L. Cussler: *Diffusion, Mass transfer in fluid system. Second edition* (Cambridge University Press, Cambridge, 2005), p. 30.
- [15] I. Swaid, G.M. Schneider: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, 969 (1979).
- [16] G. Taylor: *Proc. R. Soc. Lond.*, **A219**, 186 (1953).
- [17] R. Aris: *Proc. R. Soc. Lond.*, **A235**, 67 (1956).
- [18] A. Alizadeh, C.A. Nieto de Castro, W.A. Wakeham: *Int. J. Thermophys.*, **1**, 243 (1980).
- [19] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei: *J. Chromatogr. A*, **1035**, 177 (2004).
- [20] R. Feist, G.M. Schneider: *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 261 (1982).
- [21] P.R. Sassiat, P. Mourier, M.H. Caude, R.H. Rosset: *Anal. Chem.*, **59**, 1164 (1987).
- [22] S.A. Smith, Y. Shenai, M.A. Matthews: *J. Supercrit. Fluids*, **3**, 175 (1990).
- [23] K.K. Liong, P.A. Wells, N.R. Foster: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1329 (1991).
- [24] K.K. Liong, P.A. Wells, N.R. Foster: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 390 (1992).
- [25] T. Funazukuri, S. Hachisu, N. Wakao: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1323 (1991).
- [26] T. Funazukuri, Y. Ishiwata, N. Wakao: *AIChE J.*, **38**, 1761 (1992).
- [27] T. Funazukuri, N. Nishimoto: *Fluid Phase Equilib.*, **125**, 235 (1996).
- [28] T. Funazukuri, Y. Ishiwata: *Fluid Phase Equilib.*, **164**, 117 (1999).
- [29] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: *Int. J. Thermophys.*, **21**, 651 (2000).
- [30] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: *Int. J. Thermophys.*, **21**, 1279 (2000).
- [31] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: *Int. J.*

- Thermophys., **22**, 1643 (2001).
- [32] A. Akgerman, C. Erkey, M. Orejuela: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 911 (1996).
- [33] C. Mantell, M. Rodríguez, E. Maetínez de la Ossa: *J. Supercrit. Fluids*, **25**, 57 (2003).
- [34] K.-I. Ago, H. Nishiumi: *J. Chem. Eng. Jpn*, **32**, 563 (1999).
- [35] H. Nishiumi, T. Kubota: *Fluid Phase Equilib.*, **261**, 146 (2007).
- [36] Y. Han, Y. Yang, P. Wu: *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 555 (2007).
- [37] I.-H. Lin, C.-S. Tan: *J. Supercrit. Fluids*, **46**, 112 (2008).
- [38] R. Lin, L.L. Tavlarides: *J. Supercrit. Fluids*, **52**, 47 (2010).
- [39] H. Fu, L.A.F. Coelho, M.A. Matthews: *J. Supercrit. Fluids*, **18**, 141 (2000).
- [40] X.N. Yang, M.A. Matthews: *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 588 (2001).
- [41] L.A.F. Coelho, J.V. de Oliveira, F.W. Tavares, M.A. Matthews: *Fluid Phase Equilib.*, **194-197**, 1131 (2002).
- [42] M.A. Matthews, J.M. Becnel: *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 1413 (2003).
- [43] J.J. Suárez, J.L. Bueno, I. Medina: *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 2419 (1993).
- [44] C.M. Silva, E.A. Macedo: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1490 (1998).
- [45] L.M. González, J.L. Bueno, I. Medina: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3711 (2001).
- [46] L.M. González, J.L. Bueno, I. Medina: *J. Supercrit. Fluids*, **24**, 219 (2002).
- [47] C.A. Filho, C.M. Silva, M.B. Quadri, E.A. Macedo: *Fluid Phase Equilib.*, **204**, 65 (2003).
- [48] C.M. Silva, C.A. Filho, M.B. Quadri, E.A. Macedo: *J. Supercrit. Fluids*, **32**, 167 (2001).
- [49] L.M. González, O. Suárez-Iglesias, J.L. Bueno, C. Pizarro, I. Medina: *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 1286 (2007).
- [50] L.M. González, O. Suárez-Iglesias, J.L. Bueno, C. Pizarro, I. Medina: *AIChE J.*, **53**, 3054 (2007).
- [51] C. Pizarro, O. Suárez-Iglesias, I. Medina, J.L. Bueno: *J. Chromatogr. A*, **1167**, 202 (2007).
- [52] O. Suárez-Iglesias, I. Medina, C. Pizarro, J.L. Bueno: *Fluid Phase Equilib.*, **260**, 279 (2007).
- [53] O. Suárez-Iglesias, I. Medina, C. Pizarro, J.L. Bueno: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 3810 (2007).
- [54] O. Suárez-Iglesias, I. Medina, C. Pizarro, J.L. Bueno: *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 779 (2008).
- [55] C. Pizarro, O. Suárez-Iglesias, I. Medina, J.L. Bueno: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 6783 (2008).
- [56] C. Pizarro, O. Suárez-Iglesias, I. Medina, J.L. Bueno: *J. Supercrit. Fluids*, **43**, 469 (2008).
- [57] C. Pizarro, O. Suárez-Iglesias, I. Medina, J.L. Bueno: *J. Supercrit. Fluids*, **48**, 1 (2009).
- [58] C. Pizarro, O. Suárez-Iglesias, I. Medina, J.L. Bueno: *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 1467 (2009).
- [59] C. Pizarro, O. Suárez-Iglesias, I. Medina, J.L. Bueno: *J. Chem. Eng. Data*, **58**, 2001 (2013).
- [60] X. Dong, B. Su, H. Xing, Y. Yang Q. Ren: *J. Supercrit. Fluids*, **55**, 86 (2010).
- [61] X. Dong, B. Su, H. Xing, Z. Bao, Y. Yang Q. Ren: *J. Supercrit. Fluids*, **58**, 216 (2011).
- [62] T. Funazukuri, C.Y. Kong, N. Murooka, S. Kagei: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4462 (2000).
- [63] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 2812 (2002).
- [64] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: *Fluid Phase Equilib.*, **206**, 163 (2003).
- [65] T. Funazukuri, C.Y. Kong, T. Kikuchi, S. Kagei: *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 684 (2003).
- [66] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: *J. Supercrit. Fluids*, **27**, 85 (2003).
- [67] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: *Fluid Phase Equilib.*, **219**, 67 (2004).
- [68] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: *J. Chromatogr. A*, **1150**, 105 (2007).
- [69] T. Funazukuri, T. Yamasaki, M. Taguchi, C.Y. Kong: *Fluid Phase Equilib.*, **420**, 7 (2016).
- [70] C.Y. Kong, N.R.W. Withanage, T. Funazukuri, S. Kagei: *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 1635 (2005).
- [71] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei: *J. Supercrit. Fluids*, **37**, 359 (2006).
- [72] C.Y. Kong, M. Mori, T. Funazukuri, S. Kagei: *Anal. Sci.*, **22**, 1431 (2006).
- [73] C.Y. Kong, N.R.W. Withanage, T. Funazukuri, S. Kagei: *J. Supercrit. Fluids*, **37**, 63 (2006).
- [74] C.Y. Kong, N. Takahashi, T. Funazukuri, S. Kagei: *Fluid Phase Equilib.*, **257**, 223 (2007).
- [75] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei: *J. Supercrit. Fluids*, **44**, 294 (2008).
- [76] C.Y. Kong, Y.Y. Gu, M. Nakamura, T. Funazukuri, S. Kagei: *Fluid Phase Equilib.*, **297**, 162 (2010).
- [77] C.Y. Kong, M. Nakamura, K. Sone, T. Funazukuri, S. Kagei: *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3095 (2010).
- [78] C.Y. Kong, K. Sone, T. Sako, T. Funazukuri, S. Kagei: *Fluid Phase Equilib.*, **302**, 347 (2011).
- [79] C.Y. Kong, T. Siratori, G. Wang, T. Sako, T. Funazukuri: *J. Chem. Eng. Data*, **58**, 2919 (2013).
- [80] C.Y. Kong, K. Watanabe, T. Funazukuri: *J. Chromatogr. A*, **1279**, 92 (2013).
- [81] C.Y. Kong, Y. Yakumara, T. Funazukuri, S. Kagei: *J. Supercrit. Fluids*, **104**, 265 (2015).
- [82] C.Y. Kong, K. Watanabe, T. Funazukuri: *Fluid Phase Equilib.*, **420**, 83 (2016).
- [83] C.Y. Kong, K. Watanabe, T. Funazukuri: *J.*

- Chem. Thermodynamics, **105**, 86 (2017).
- [84] C.-C. Lai, C.-S. Tan: Ind. Eng. Chem. Res., **34**, 674 (1995).
- [85] N. Wakao, S. Kaguei: in *Heat and Mass Transfer in Packed Beds* (Gordon & Breach. Pub., New York, 1982), p. 35.
- [86] N. Dahmen, A. Dulberg, G.M. Schneider: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **94**, 384 (1990).
- [87] N. Dahmen, A. Kordikowski, G.M. Schneider: J. Chromatogr., **505**, 169 (1990).
- [88] S. Umezawa, A. Nagashima: J. Supercrit. Fluids, **5**, 242 (1992).
- [89] T. Wells, N.R. Foster, R.P. Chaplin: Ind. Eng. Chem. Res., **31**, 927 (1992).
- [90] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Fluid Phase Equilib., **194–197**, 1169 (2002).
- [91] G. Knaff, E.U. Schlunder: Chem. Eng. Process., **21**, 101 (1987).
- [92] O.J. Catchpole, M.B. King: Ind. Eng. Chem. Res., **33**, 1828 (1994).
- [93] H. Higashi, Y. Iwai, Y. Takahashi, H. Uchida, Y. Arai: Fluid Phase Equilib., **144**, 269 (1998).
- [94] H. Higashi, Y. Iwai, T. Oda, K. Murai, Y. Arai: J. Chem. Eng. Jpn, **38**, 865 (2005).
- [95] C.R. Wilke, P. Chang: AIChE J., **1**, 264 (1955).
- [96] E.G. Scheibel: Ind. Eng. Chem., **46**, 2007 (1954).
- [97] K.A. Reddy, L.K. Doraiswamy: Ind. Eng. Chem. Fundam., **6**, 77 (1967).
- [98] M.A. Lusi, C.A. Ratcliff: Can. J. Chem. Eng., **46**, 385 (1968).
- [99] J.H. Dymond: J. Chem. Phys., **60**, 969 (1974).
- [100] S.H. Chen, H.T. Davis, D.F. Evans: J. Chem. Phys., **77**, 2540 (1982).
- [101] M.T. Tyn, W.F. Calus: J. Chem. Eng. Data, **20**, 106 (1975).
- [102] W. Hayduk, B. S. Minhas: Can. J. Chem. Eng., **60**, 295 (1982).
- [103] C.-H. He, Y.-S. Yu: Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 3793 (1998).
- [104] A.L. Magalhães, R.V. Vaz, R.M.G. Gonçalves, F.A. Da Silva, C.M. Silva: J. Supercrit. Fluids, **83**, 15 (2013).
- [2019年5月6日受付, 2019年6月25日受理]
© 2019 日本高圧力学会