



HIROSHIMA UNIVERSITY

2022年11月28日(月)  
化学工学会 超臨界流体部会  
2022年度基礎セミナー

# 超臨界CO<sub>2</sub>系の相平衡の測定と計算技術 - 1. 測定 -

---

広島大学大学院 先進理工系科学研究科

化学工学プログラム・教授

滝島 繁樹

*Corresponding author: r736735@hiroshima-u.ac.jp*

## 本日の内容

### 1.1 測定法の分類と特徴

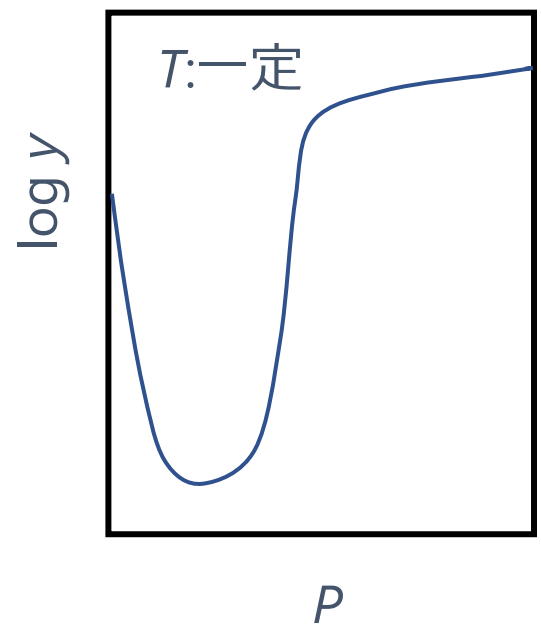
### 1.2 測定装置の具体例

### 1.3 まとめ

# 1.1 超臨界CO<sub>2</sub>系の相平衡データと測定法の分類

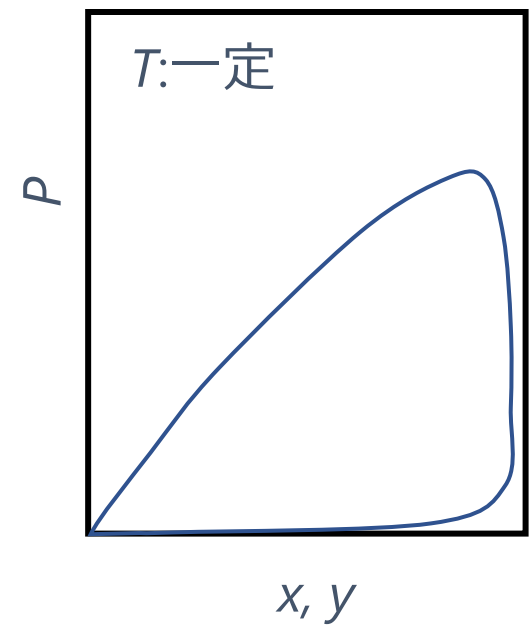
(気相) 溶解度データ

$[T, P, y]$



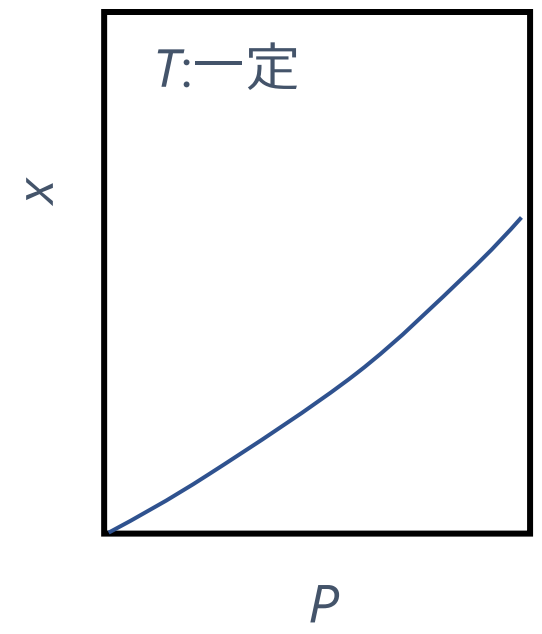
気液平衡データ

$[T, P, x, y]$



ガス溶解度データ

$[T, P, x]$



分析法 (Analytic Method)

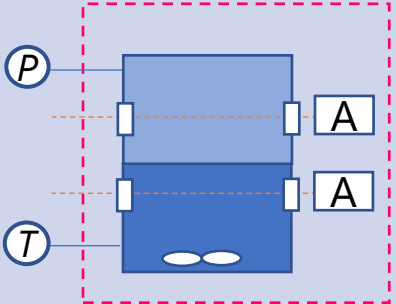
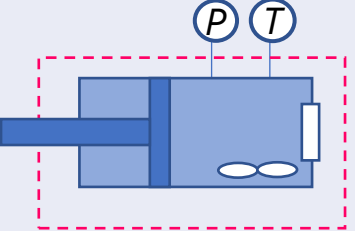
合成法 (Synthetic Method)  
(露点・沸点法)

- $T, P$ : 設定 →  $x, y$ : 測定
  - $T, x$ : 設定 →  $P_b$ : 測定
  - $T, y$ : 設定 →  $P_d$ : 測定
- ★流通の有無  
★サンプリングの有無

## 1.1 流通の有無による分析法（サンプリング有）の概要

方法	装置概要	長所	短所
静置法		<ul style="list-style-type: none"> <li>・平衡状態を達成しやすい</li> <li>・仕込組成情報が不要</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・サンプリングの際に平衡を乱しやすい</li> <li>・攪拌が必要</li> </ul>
循環法		<ul style="list-style-type: none"> <li>・攪拌機が不要</li> <li>・サンプリングの際に平衡を乱しにくい</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・循環ポンプが必要</li> <li>・流動により平衡状態に至らない可能性がある</li> <li>・微細な気泡や液滴が混入する可能性がある</li> </ul>
流通法		<ul style="list-style-type: none"> <li>・装置が比較的単純</li> <li>・攪拌機が不要</li> <li>・減圧後にサンプリングできる</li> <li>・熱安定性が低い試料に適している</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・試料の量が多くなる</li> <li>・流動により平衡状態に至らない可能性がある</li> <li>・微量な成分の分析は難しい</li> </ul>

# 1.1 分光法と合成法の概要

方法	装置概要	長所	短所
分光法		<ul style="list-style-type: none"><li>・ サンプリングが不要</li><li>・ 静置法の場合、装置が単純 (循環法や流通法にも適用可)</li><li>・ 平衡状態を達成しやすい</li><li>・ 仕込組成情報が不要</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>・ 検量線が必要</li></ul>
合成法		<ul style="list-style-type: none"><li>・ サンプリングが不要</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>・ 仕込組成情報が必要 (漏れは不可)</li><li>・ 内部の観察が必要</li><li>・ 新しく生じた相の組成は不明</li></ul>

# 1.1 超臨界CO<sub>2</sub>系の相平衡測定における注意点

★各相は飽和状態であり、 $T, P$ の変化によって過飽和になると $x, y$ が変わる。

◇未飽和になる $T, P$ の変化 ➡ 大きな測定誤差にはつながらない場合が多い

◆過飽和になる $T, P$ の変化 ➡ その部分で新たな相が発生し、残った相の $x, y$ が変わる

★サンプリング操作

★圧力計付近

★流動操作

で細心の注意が必要



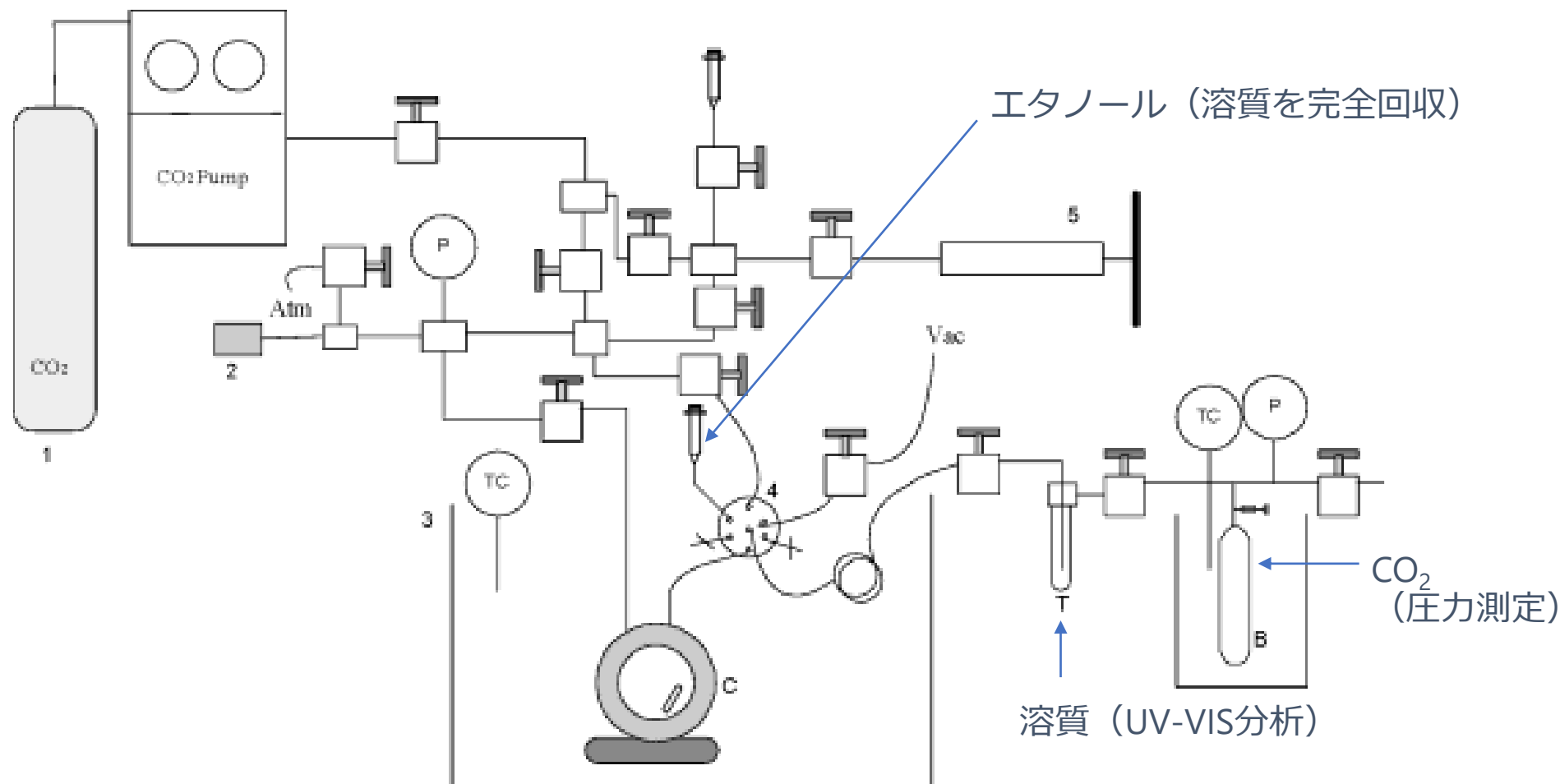
★サンプリングをしない測定方法（合成法や分光法）

★圧力計，温度計を含めて系全体を均一 $T, P$ にする  
（デッドスペースを作らない）

★流動のない測定方法（静置法や合成法）

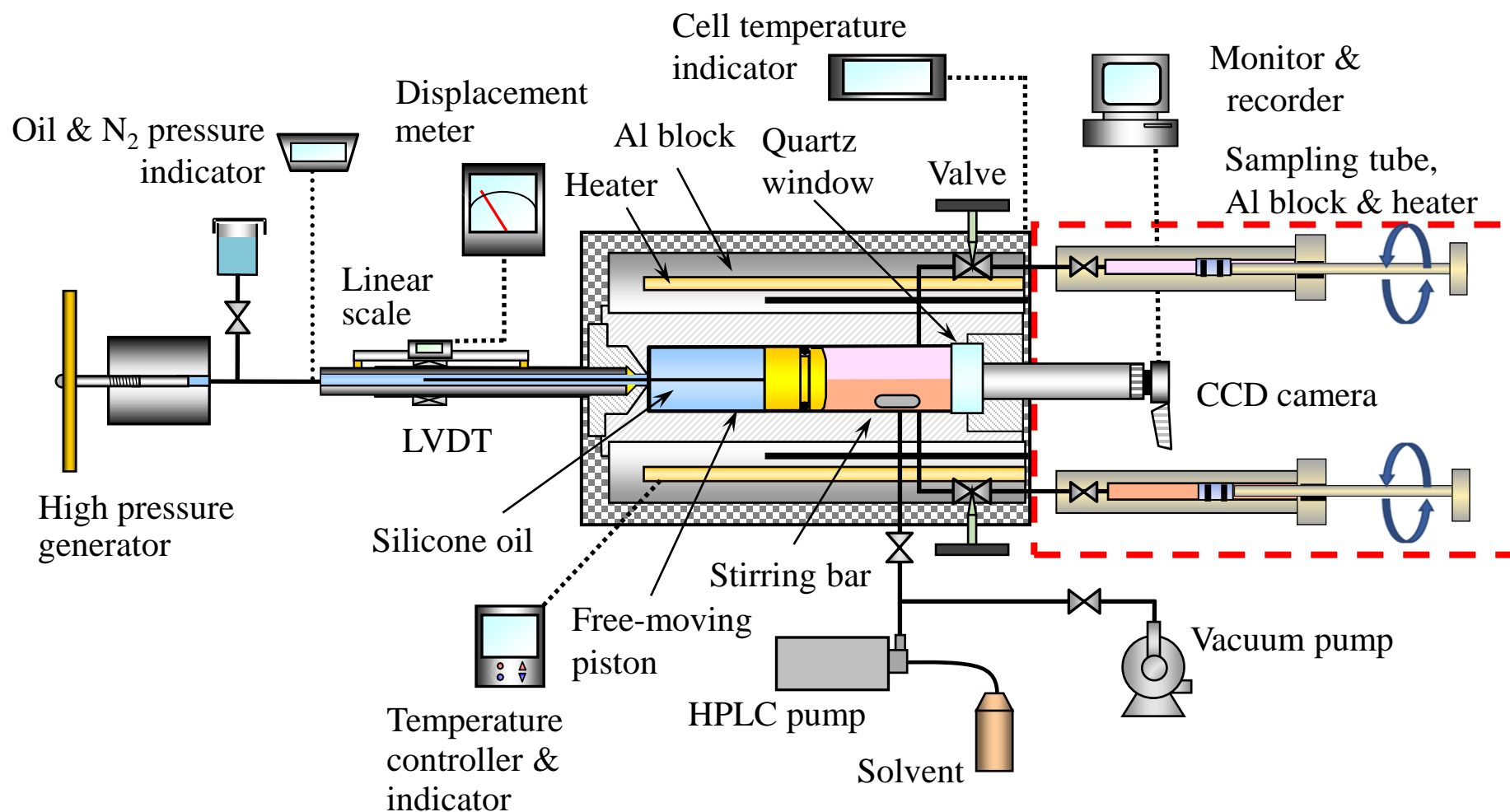
が最良だが、系や測定条件にも依存する

## 1.2 静置法（サンプリング有）の具体例(1)



静置法に基づく固体溶解度測定装置: 1, CO<sub>2</sub> compressor; 2, rupture disk; 3, thermostatic water bath; 4, six port-sampling HPLC valve; 5, manual syringe; P, pressure transducer; TC, temperature controller; C, equilibrium cell with sapphire windows; T, glass trap; B, expansion-calibrated cylinder.

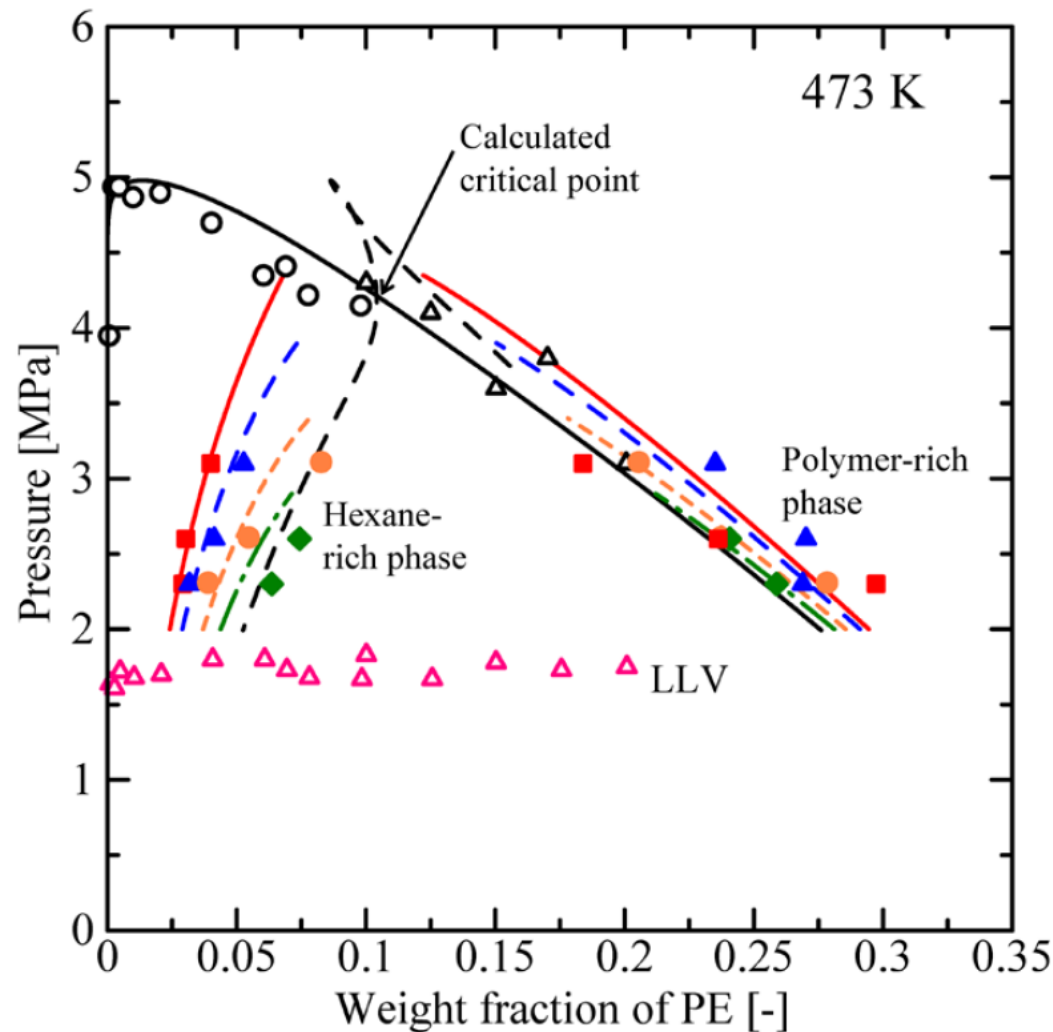
## 1.2 静置法 (サンプリング有) の具体例(2)



エチレン+ヘキサン+ポリエチレン系の液液平衡測定装置

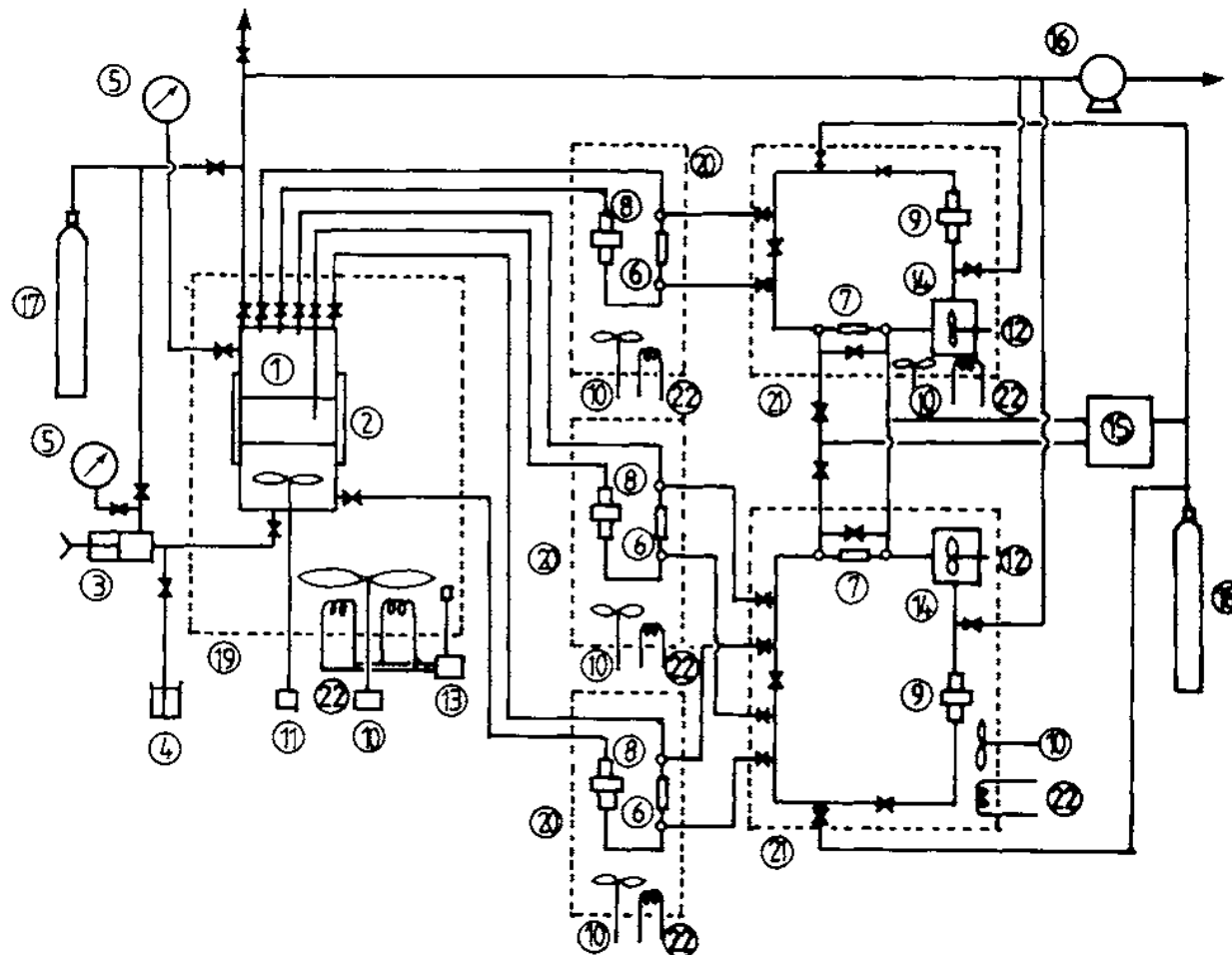


## 1.2 静置法（サンプリング有）の具体例(2)



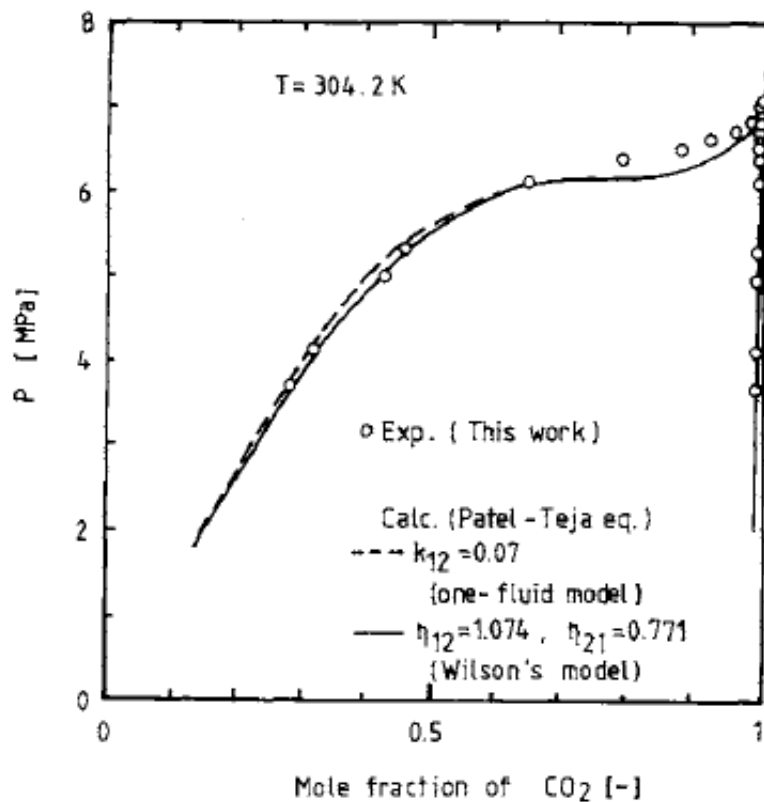
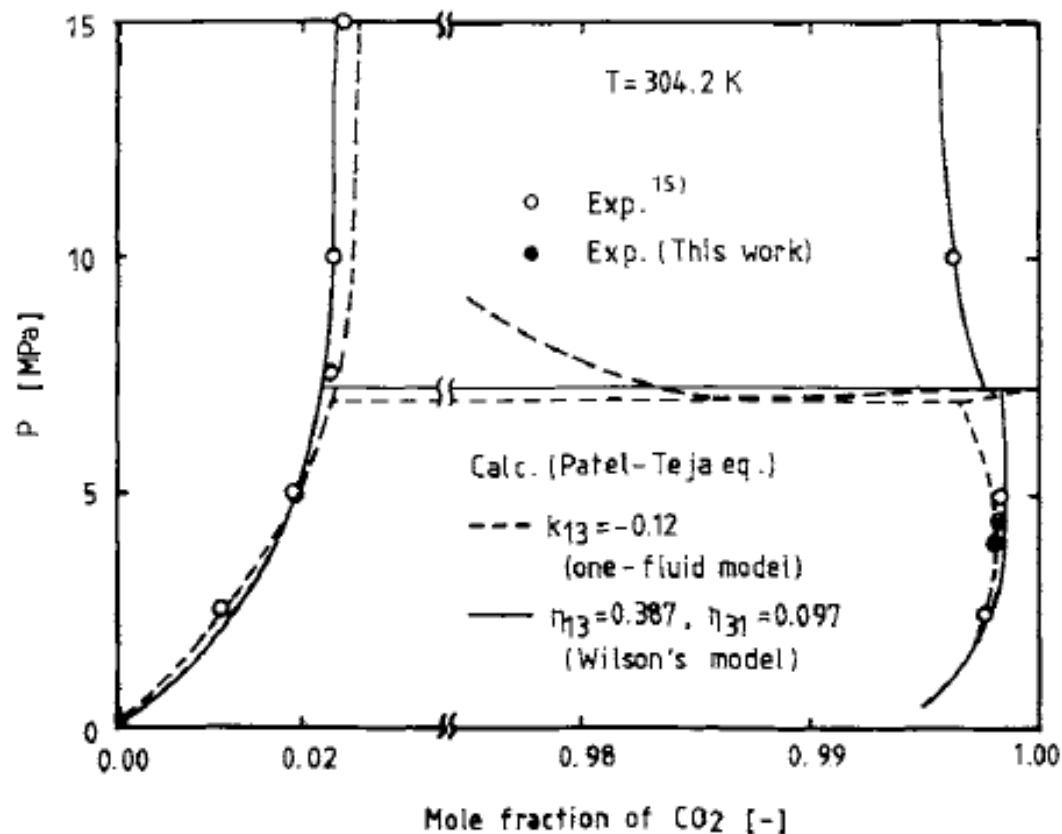
ヘキサン+多分散ポリエチレン系の液液平衡の測定結果  
(色の違いは仕込組成の違い)

## 1.2 循環法（サンプリング有）の具体例

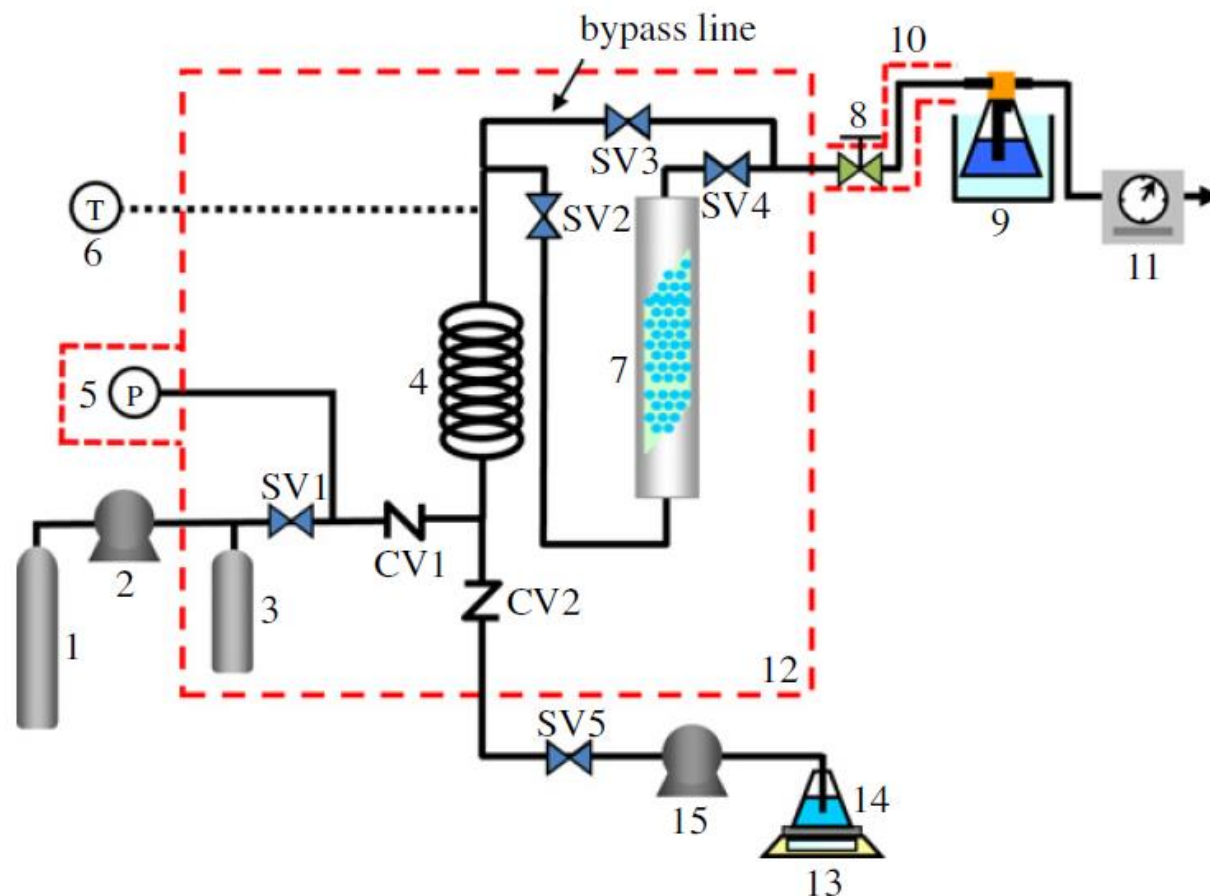


循環法に基づく気液液相平衡測定装置: 1, equilibrium cell; 2, window; 3, sample-charging pump; 4, liquid sampler; 5, pressure gauge; 6, 7, sampler; 8, 9, magnetic pump; 10, stirrer; 11, 12, magnetic stirrer; 13, temperature controller; 14, flash tank; 15, gas chromatograph; 16, vacuum pump; 17, CO<sub>2</sub> gas

## 1.2 循環法 (サンプリング有) の具体例

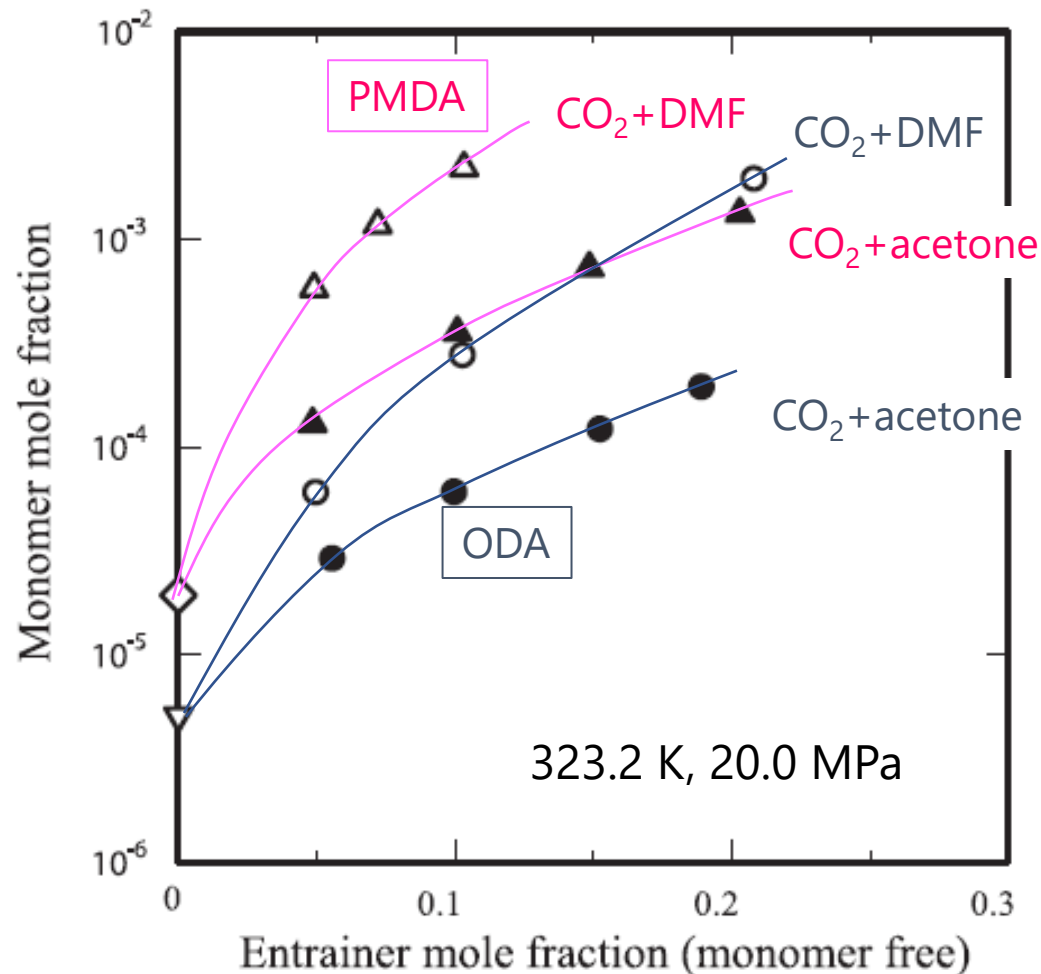
CO<sub>2</sub> + エタノール系の気液平衡CO<sub>2</sub> + 水系の気液平衡

## 1.2 流通法（サンプリング有）の具体例



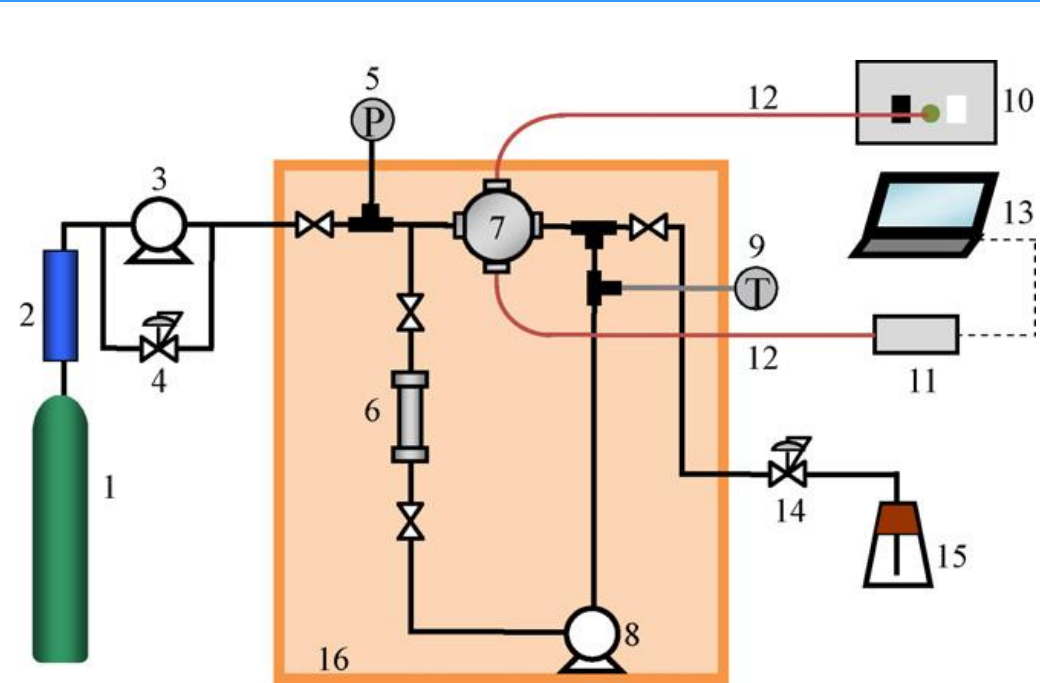
流通法に基づく固体溶解度測定装置。 1: CO<sub>2</sub> cylinder, 2: HPLC pump for CO<sub>2</sub> introduction, 3: buffer tank, 4: line mixer, 5: pressure transmitter and indicator, 6: thermocouple and temperature indicator, 7: extraction cell, 8: precision pressure controller, 9: sample collection flask and water bath, 10: electric heater, 11: wet gas flow meter, 12: thermostatic air bath, 13: electronic balance, 14: entrainer in flask, 15: HPLC pump for entrainer introduction, CV1–2: check valves, SV1–5: stop valves.

## 1.2 流通法（サンプリング有）の具体例



超臨界CO<sub>2</sub>中のODAとPMDAの溶解度に対するエントレーナ（DMF, アセトン）の効果  
（CO<sub>2</sub>+DMF系のデータは文献値）

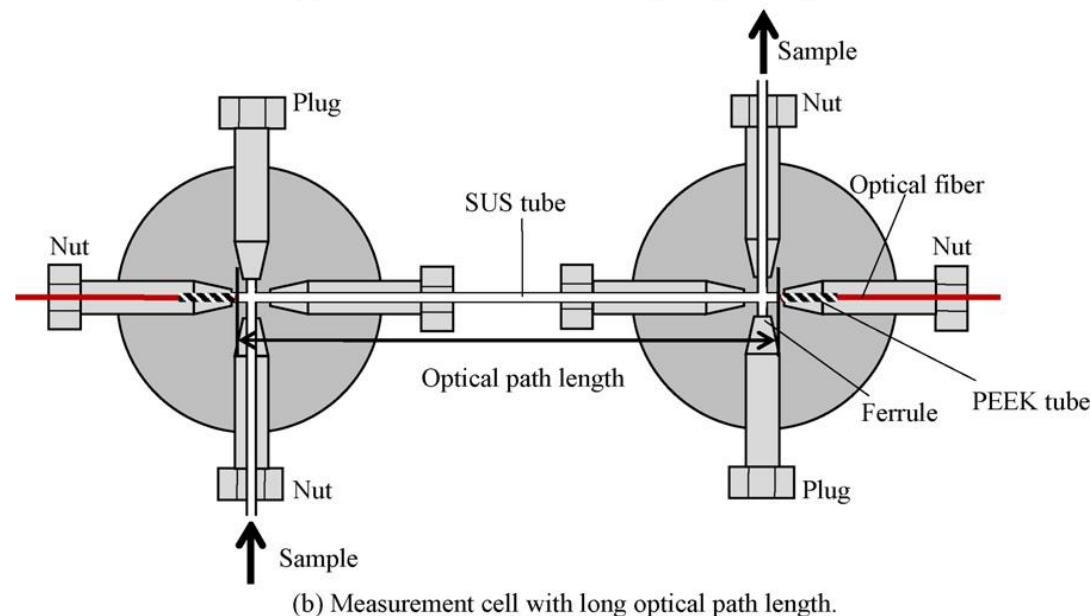
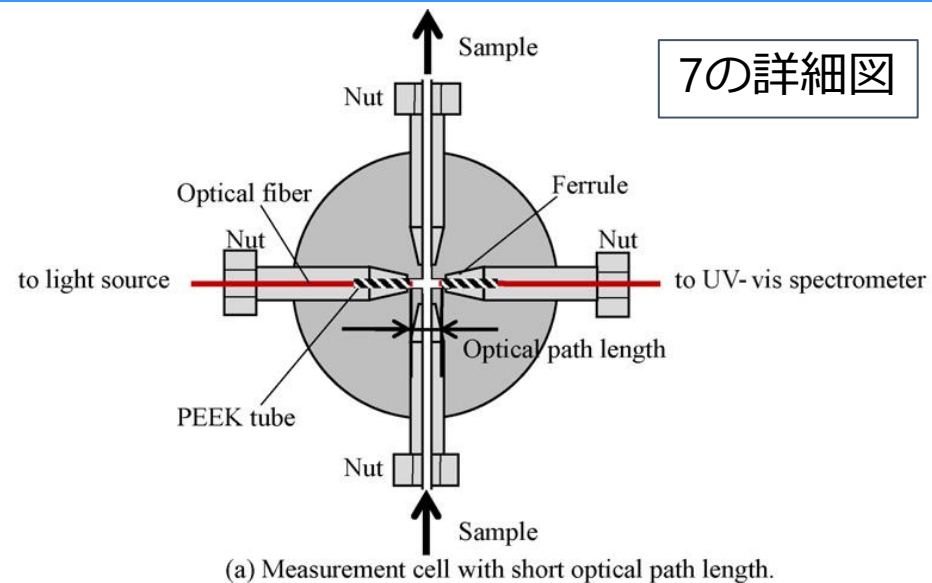
# 1.2 循環-分光法（サンプリング無）の具体例



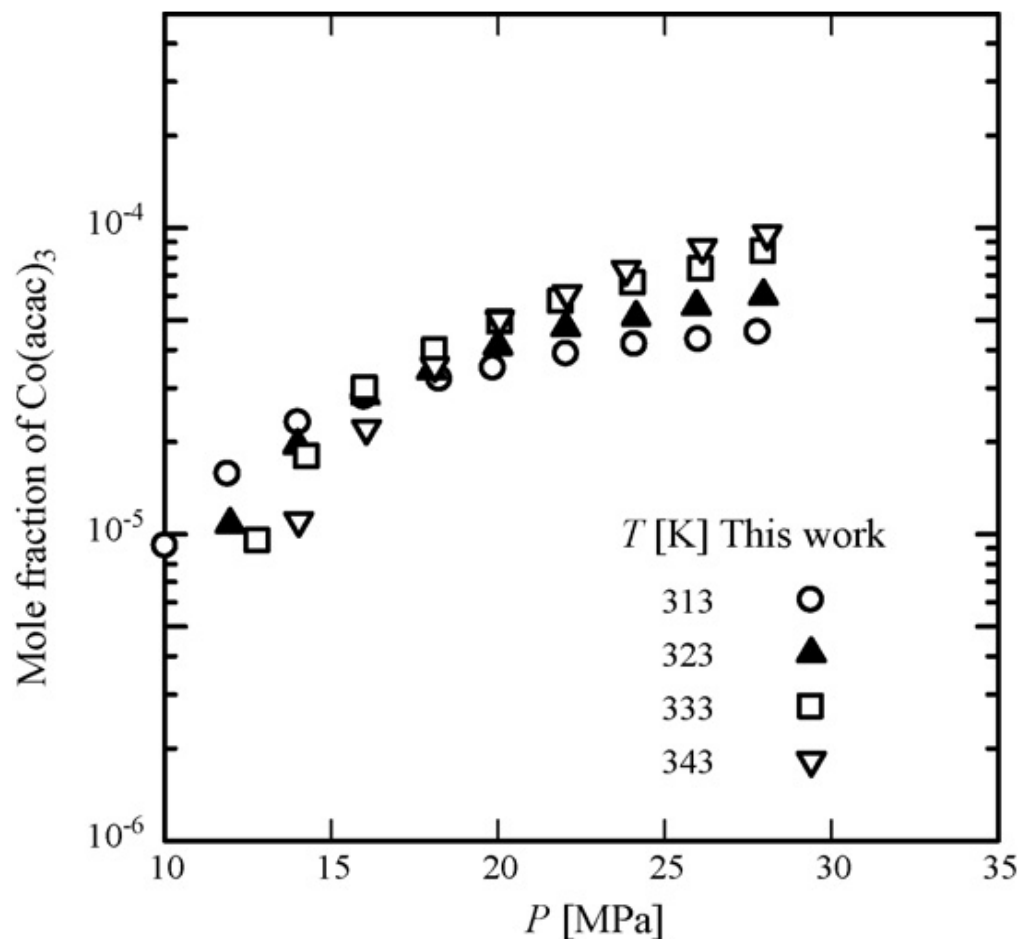
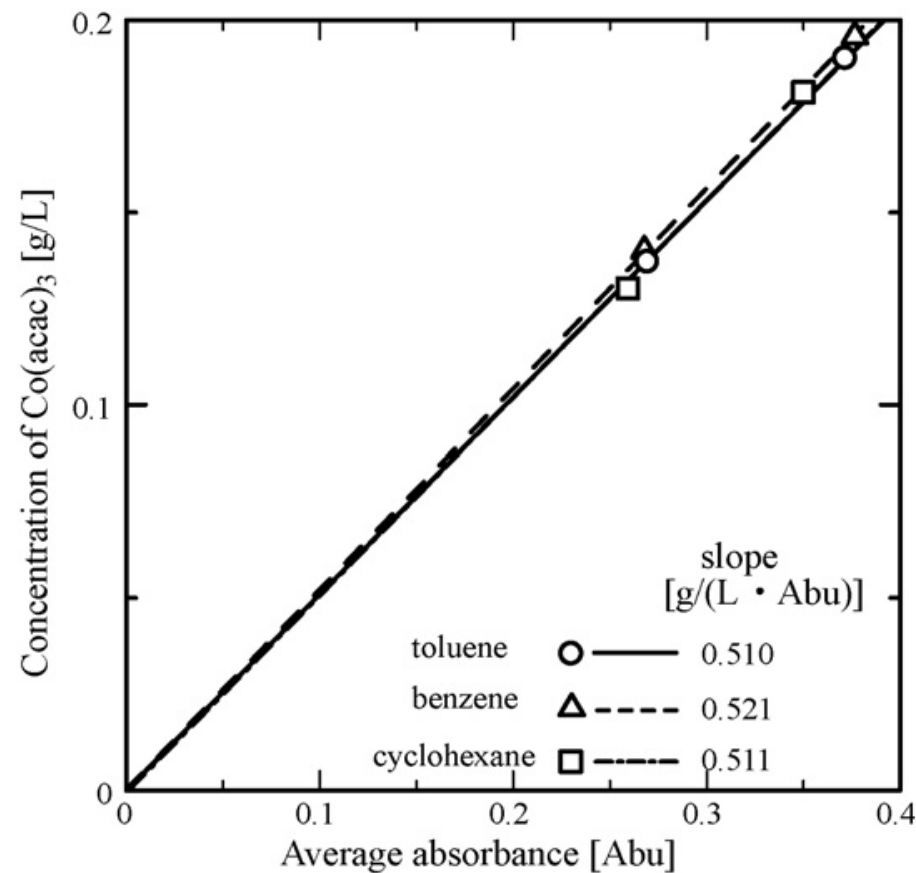
循環-分光法に基づく固体溶解度測定装置.

(1) CO<sub>2</sub> cylinder; (2) dehydration column; (3) HPLC pump; (4) back pressure regulator; (5) pressure gauge; (6) sample cell; (7) measurement cell; (8) circulation pump; (9) thermometer; (10) light source; (11) UV-vis spectrometer; (12) optical fibers; (13) personal computer; (14) needle valve; (15) cold trap; (16) thermostatic air bath.

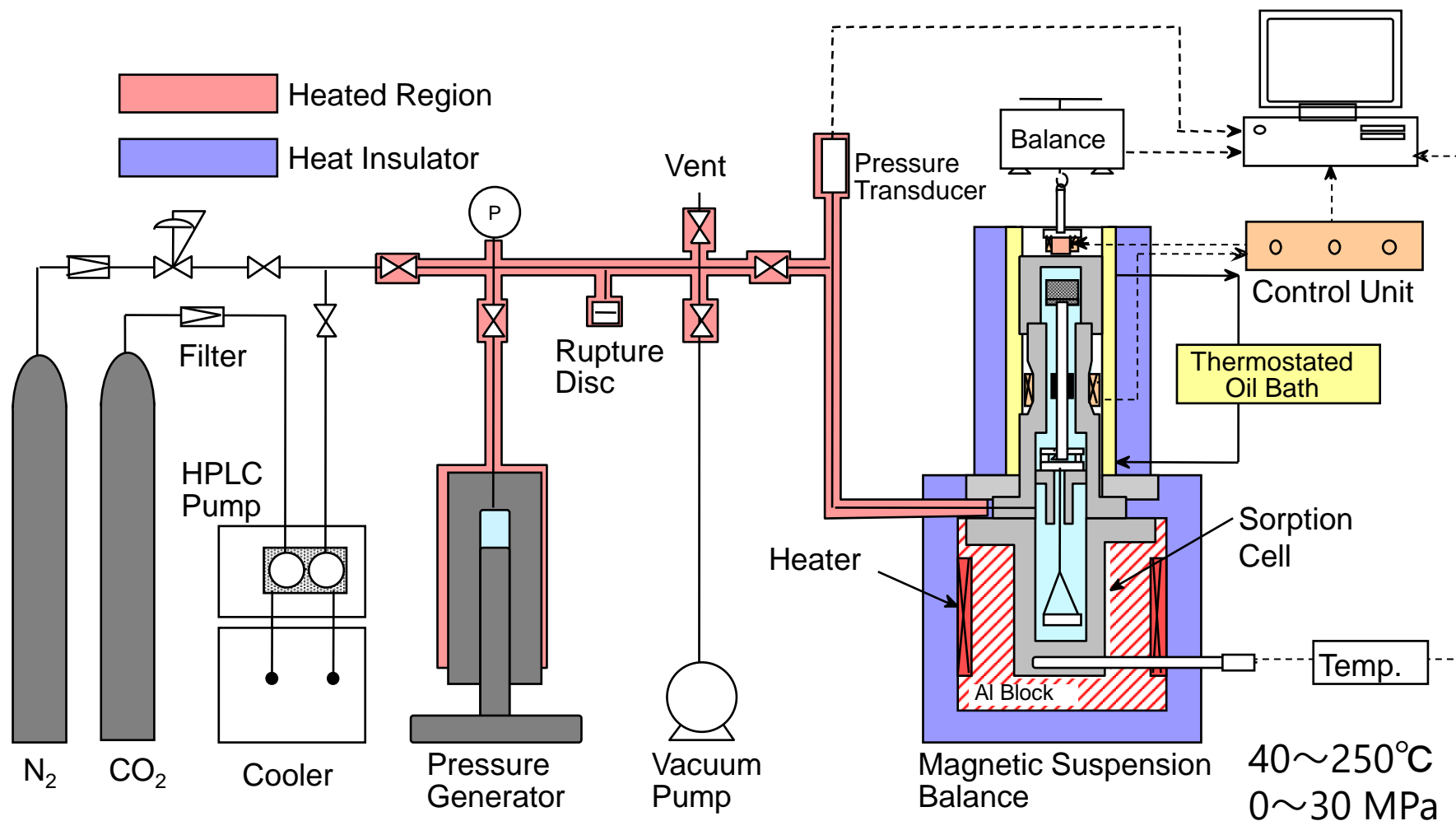
7の詳細図



## 1.2 循環-分光法（サンプリング無）の具体例

超臨界中CO<sub>2</sub>のCo(acac)<sub>3</sub>の溶解度有機溶媒を使用して作成したCo(acac)<sub>3</sub>の検量線

## 1.2 静置-重量法 (サンプリング無) の具体例

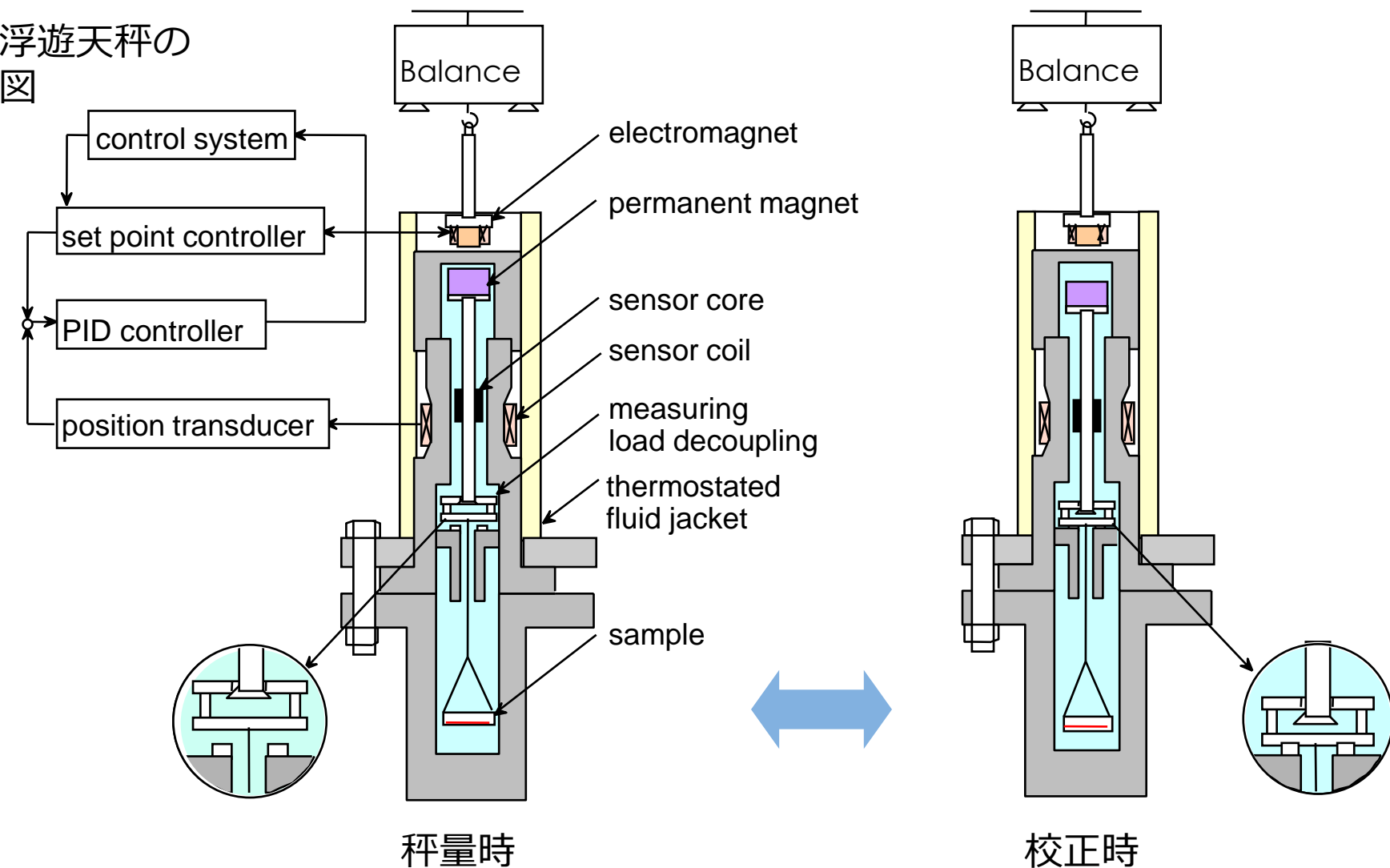


磁気浮遊天秤を使用したガス溶解度測定装置



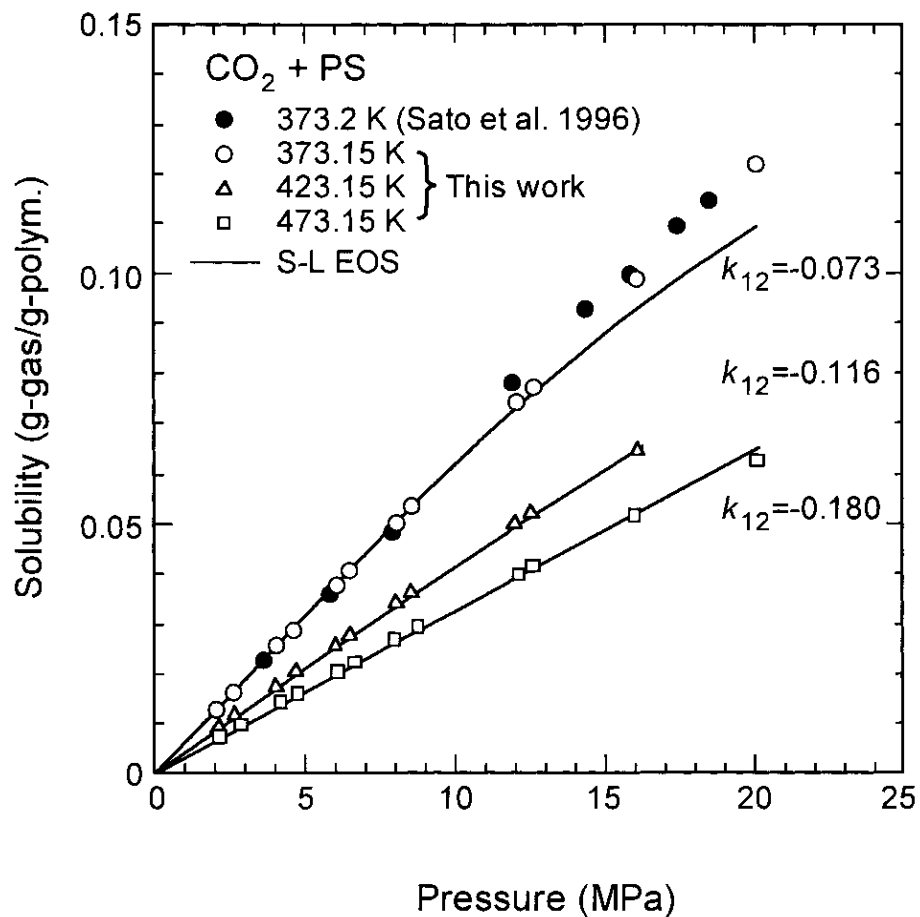
# 1.2 静置-重量法（サンプリング無）の具体例

磁気浮遊天秤の  
詳細図

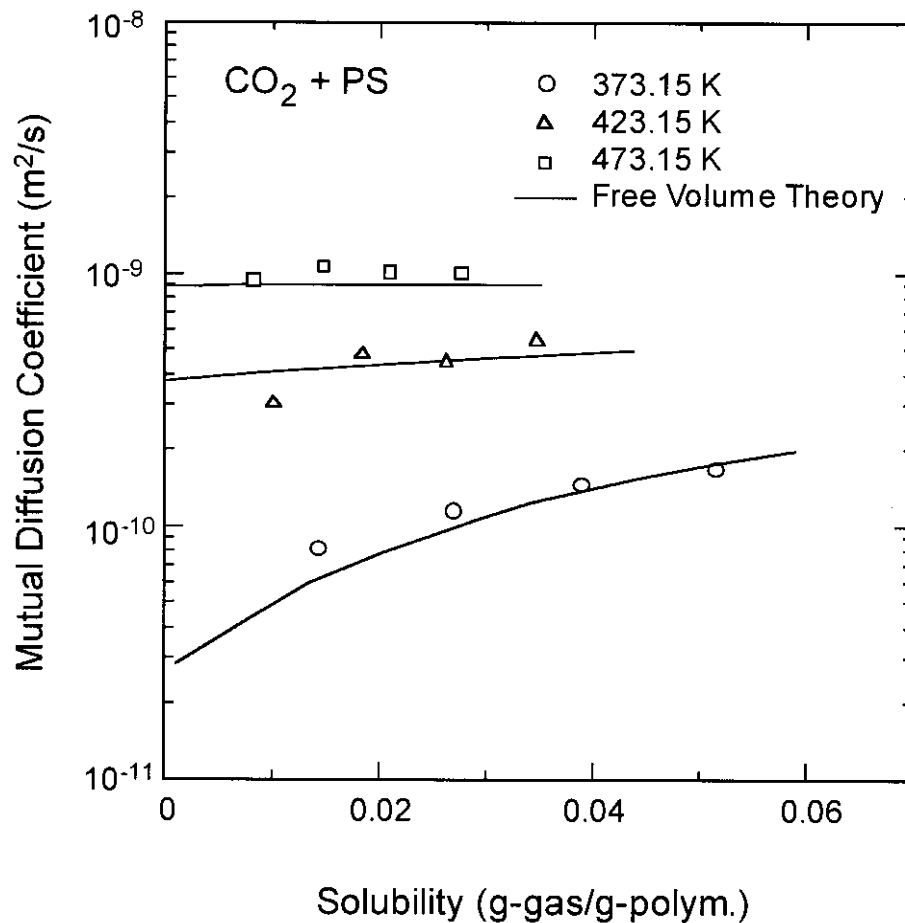


★ 高圧容器外の電子天秤でポリマーの秤量を行うため、高精度の溶解度測定が可能

# 1.2 静置-重量法 (サンプリング無) の具体例

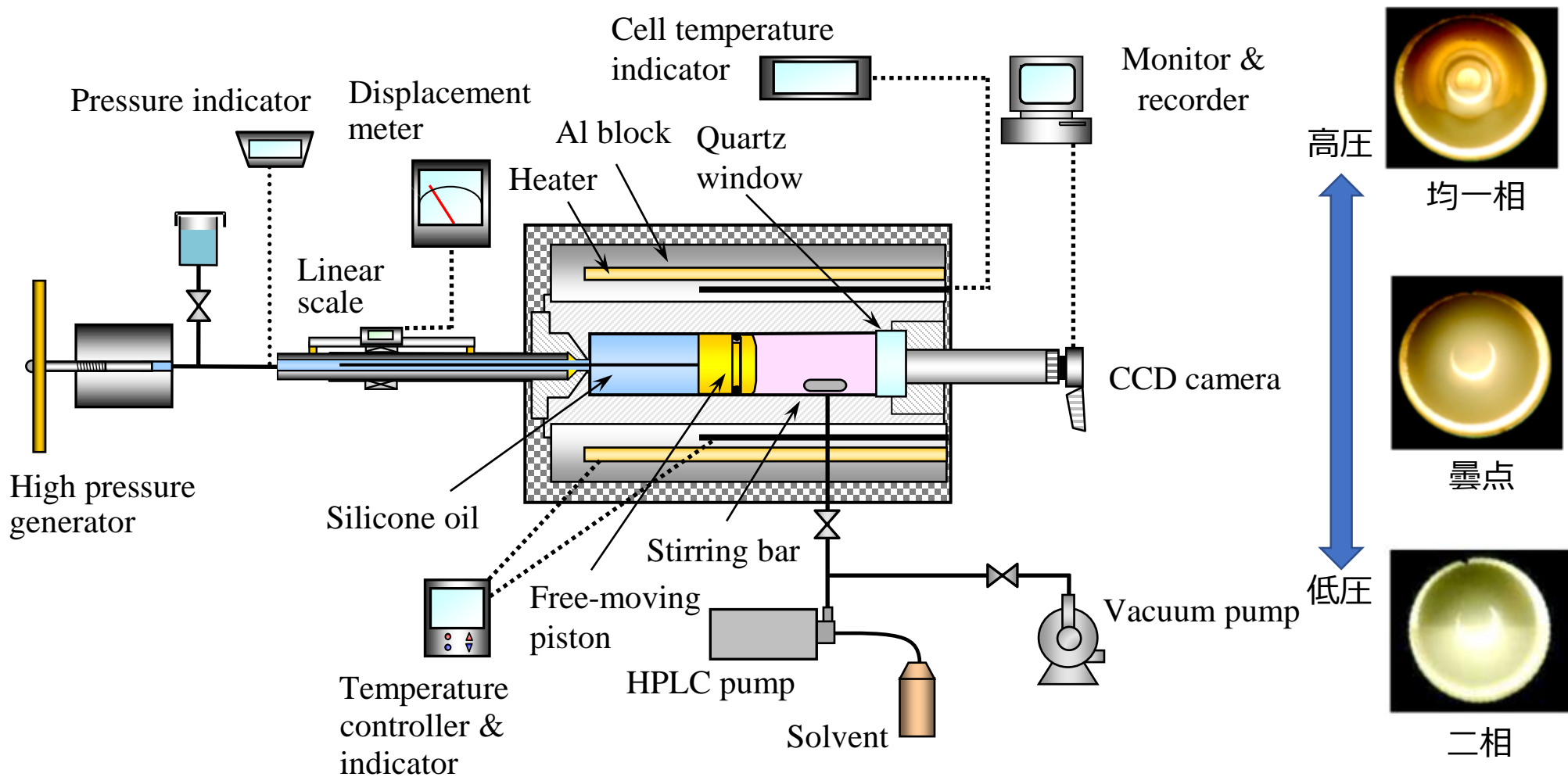


ポリスチレン中のCO<sub>2</sub>の溶解度



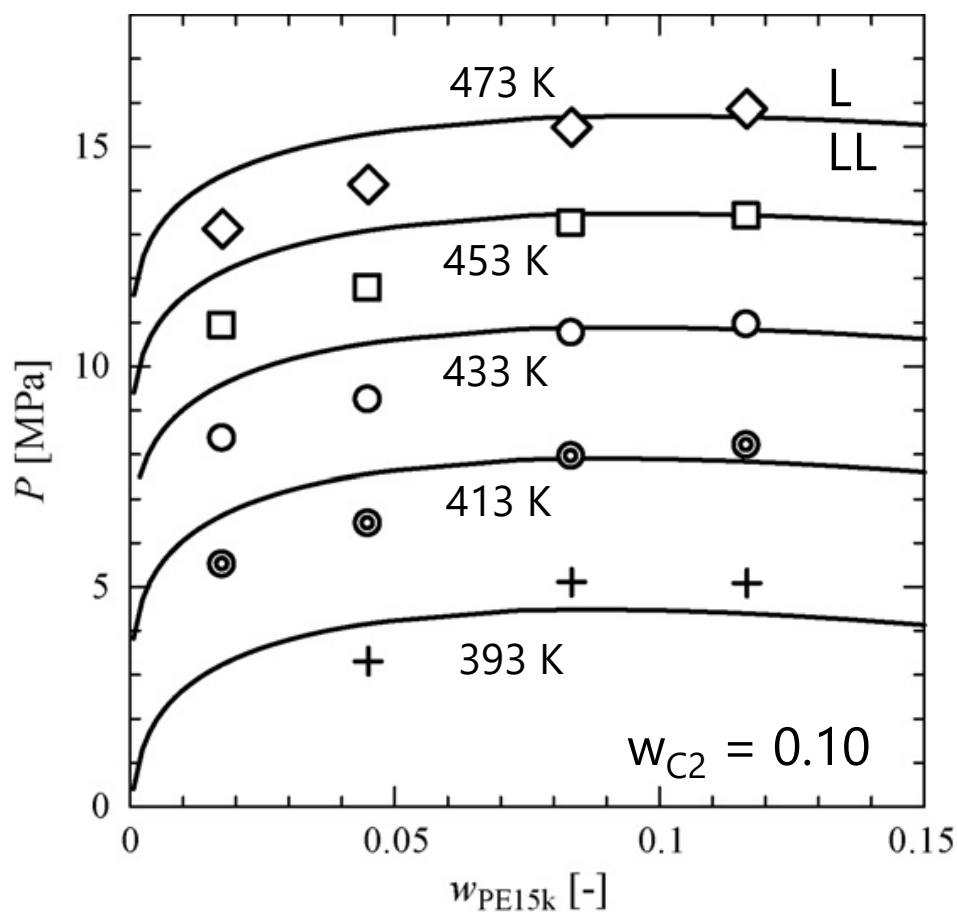
ポリスチレン + CO<sub>2</sub>系の相互拡散係数

## 1.2 合成法の具体例

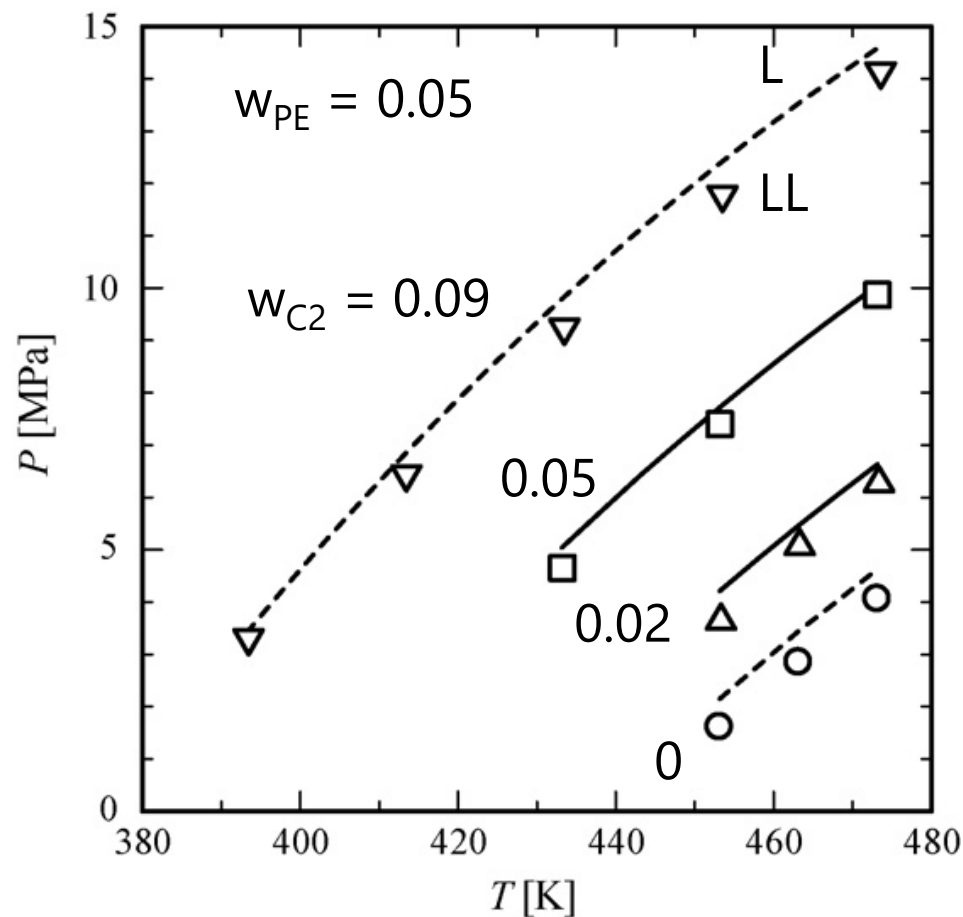


エチレン+ヘキサン+ポリエチレン系の高圧相挙動の測定装置

## 1.2 合成法の具体例



エチレン+ヘキサン+PE15k系の液液相分離圧力



エチレン+ヘキサン+PE15k系の液液相挙動

## 1.3 超臨界CO<sub>2</sub>系の相平衡の測定：まとめ

- 超臨界CO<sub>2</sub>を利用した技術で、現象を理解するためにはCO<sub>2</sub>の物性や対象系の相平衡を把握していることが必要。
- 溶質の種類や操作条件（特に溶解度のオーダー）によって最適な測定法や装置は異なる。これらを使い分けるのが良い。
- 超臨界流体系は温度や圧力によって予期しない相挙動を示す場合がある。窓付きセルで内部を観察することが重要。
- 圧力計（あまり高温にできない）付近の温度管理が重要。デッドスペースを極力減らすことも測定精度向上につながる。
- 安全が第一。重大な事故は本人や周囲の人の生命にかかわるだけでなく、事故を起こすとそれ以降は高圧の実験ができなくなる恐れがある。