

超臨界二酸化炭素中の 拡散係数

金沢大学理工研究域

自然システム学系

物質循環工学コース
東 秀憲

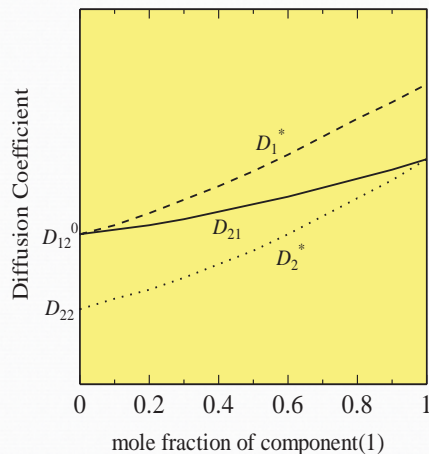
1

本講演の内容

- はじめに
- 測定法
- 推算・相関法
- 分子シミュレーション
- まとめ

2

拡散係数



D_{12}^* , D_{21}^* : tracer diffusion coefficient
 D_{11} , D_{22} : self-diffusion coefficient
 D_{21} ($=D_{12}$) : mutual diffusion coefficient
 D_{12}^0 , D_{21}^0 : mutual diffusion coefficient
at infinite dilution

Reid et al. : "The Properties of Gases and Liquids" 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.

3

超臨界流体中の拡散係数(Review)

- P. G. Debenedetti and R. C. Reid, Diffusion and mass transfer in supercritical fluids, *AIChE Journal*, 32(12), 2034–2046 (1986)
- A. A. Clifford and S. E. Coleby, Diffusion of a Solute in Dilute Solution in a Supercritical Fluid, *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences*, 433(1887), 63-79 (1991)
- K. K. Liang, Wells P. A., & Foster N. R., Diffusion in supercritical fluids, *J. Supercritical Fluids*, 4(2), 91-108 (1991)
- Thomas J. Bruno., Measurement of diffusion in fluid systems - Applications to the supercritical fluid region, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 8(2), 329-333 (1994)
- Juan J. Suárez, Ignacio Medina, Julio L. Bueno, Diffusion coefficients in supercritical fluids: available data and graphical correlations, *Fluid Phase Equilibria*, 153(1), 167–212 (1998)
- H. Higashi, Y. Iwai and Y. Arai, Solubilities and diffusion coefficients of high boiling compounds in supercritical carbon dioxide, *Chemical Engineering Science*, 56, 3027-3044 (2001)
- Isabelle Raspo, Christophe Nicolas, Evelyne Neau, Soane Meradji, Diffusion coefficients of solids in supercritical carbon dioxide: Modelling of near critical behaviour, *Fluid Phase Equilibria*, 263(2), 214-222 (2008)
- Ignacio Medina, Determination of diffusion coefficients for supercritical fluids, *J. Chromatogr A*. 1250, 124-40 (2012)

4

測定法

◇ 非定常／擬定常状態固体溶出法

◇ 定常状態拡散法

溶質(固体)の上部に流体を流通させ、濃度勾配を仮定し、溶質の減少量から拡散係数を算出(直接法)

◇ Taylor法

溶質のパルス入力に対する応答曲線から拡散係数を算出(間接法)

◇ 中性子散乱法

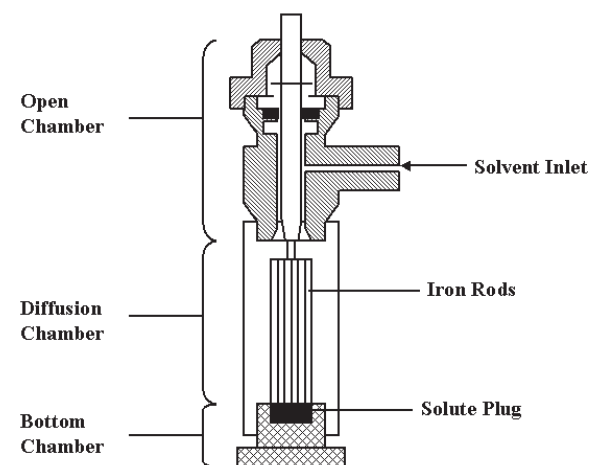
◇ 核磁気共鳴(NMR)スピンエコー法

◇ 放射性トレーサ応答法

分子の軌跡から拡散係数(自己拡散係数およびトレーサ拡散係数)を算出

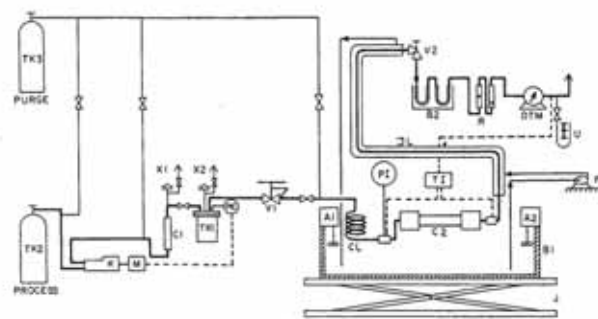
5

非定常・擬定常状態固体溶出法



Iomtev, M. B. and Y. V. Tsekhanskaya: *Russ. J. Phys. Chem.*, 38, 485 (1964) 6

非定常・擬定常状態固体溶出法

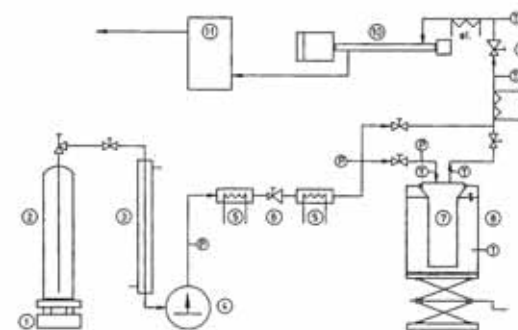


K:compressor PIC:indicator-controller M:compressor's electric drive
 A:pressure regulator V1:high-pressure regulator
 CL:coil B1:water bath A1,A2:heater-circulator
 PI:panel-mounted gauge C2:diffusion tube JL:jacketed line
 V2:valve P:pump B2:ice bath
 R:rotameters

Debenedetti, P. G. and R. C. Reid: *AIChE J.*, 32, 2034 (1986)

7

非定常・擬定常状態固体溶出法

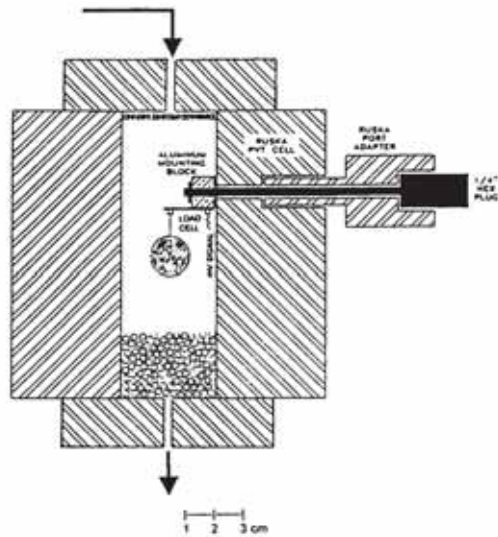


1:balance 2:CO₂ reservoir 3:heat exchanger 4:piston pump 5:heat exchanger
 6:valve 7:extraction vessel 8:thermostat 9:valve 10:infrared gas analyzer
 11:separator

Knaff, G. and E. U. Schlünder: *Chem. Eng. Process*, 21, 101 (1987)

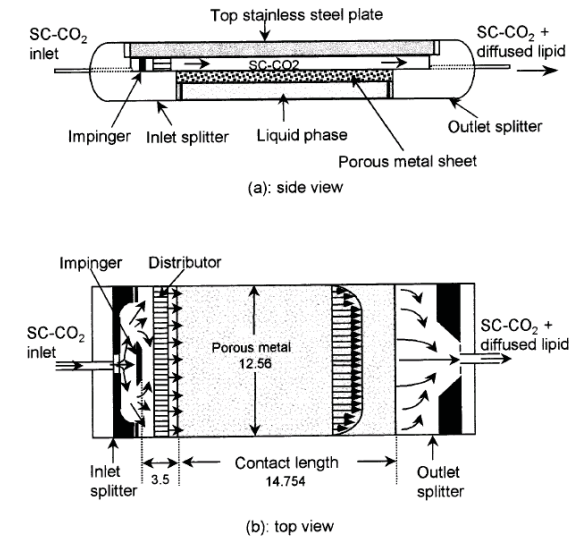
8

非定常・擬定常状態固体溶出法



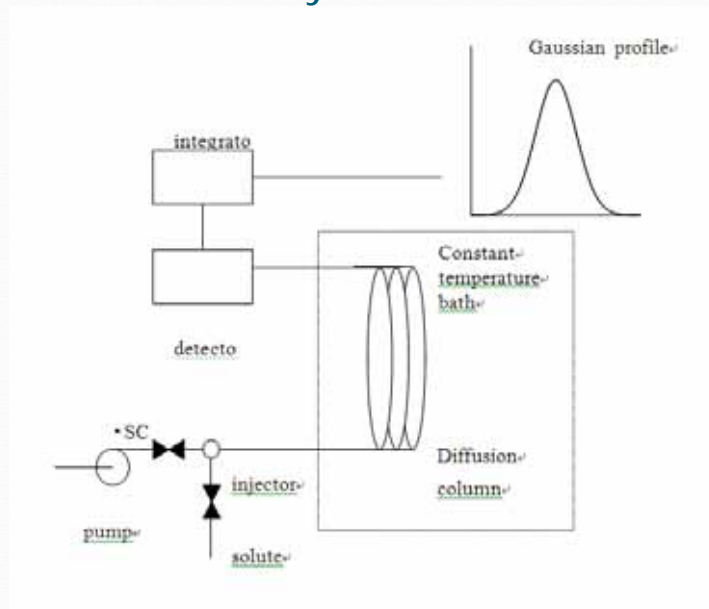
Baker, J. T. and M. A. Trebble: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1991 (1998) 9

定常状態拡散法



Tuan, D. Q., M. E. Yener, J. A. Zollweg, P. Harriott and A. A. H. Rizui: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 554 (1999) 10

Taylor法



11

測定系

二酸化炭素(1)+ナフタレン(2)

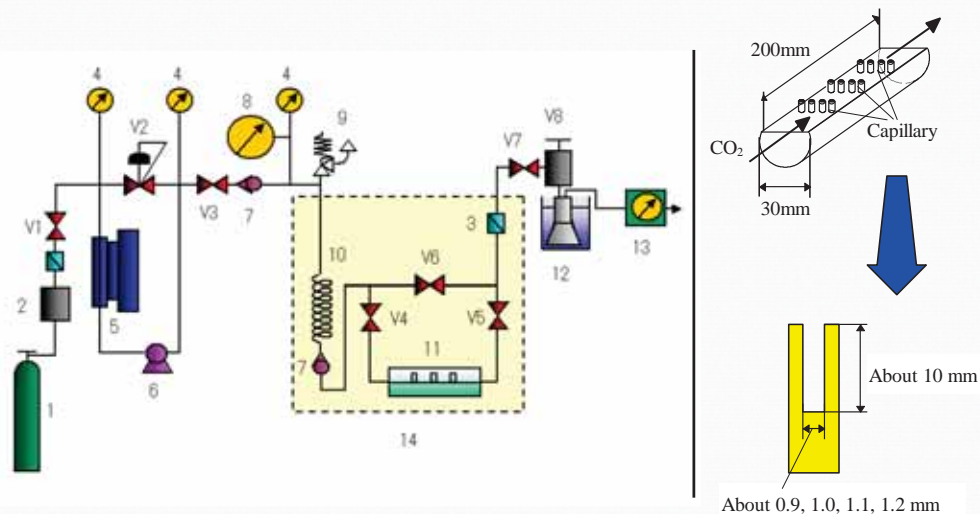
健全性の確認
圧力・温度依存性
濃度依存性

測定条件

T : 308.2 K, P : 7.70~20.0 MPa
 T : 318.2 K, P : 8.75~19.9 MPa

12

測定装置



Higashi H. et al.: *Fluid Phase Equilibria*, 166, 110 (1999)

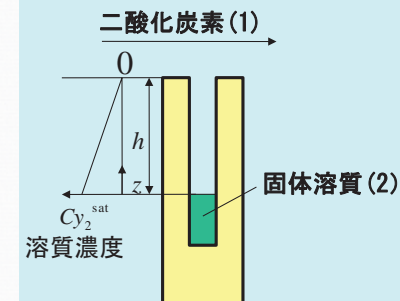
13

測定原理

物質移動 (Fickの拡散の法則) 物質収支

$$D_2^M \frac{C y_2^{\text{sat}}}{h} = \frac{\rho_2}{m_2} \frac{dh}{dt}$$

$$D_2^M = \frac{\rho_2 (h_e^2 - h_b^2)}{2 m_2 \Delta t C y_2^{\text{sat}}}$$

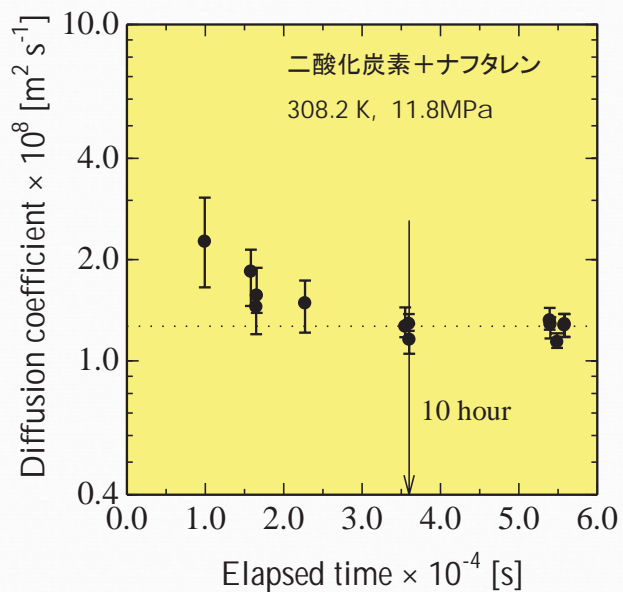


C : モル密度
 ρ_2 : 溶質充填密度
 m_2 : モル質量

y_2^{sat} : 飽和溶解度
 Δt : 測定時間
 h_b, h_e : 測定前、後の距離 h

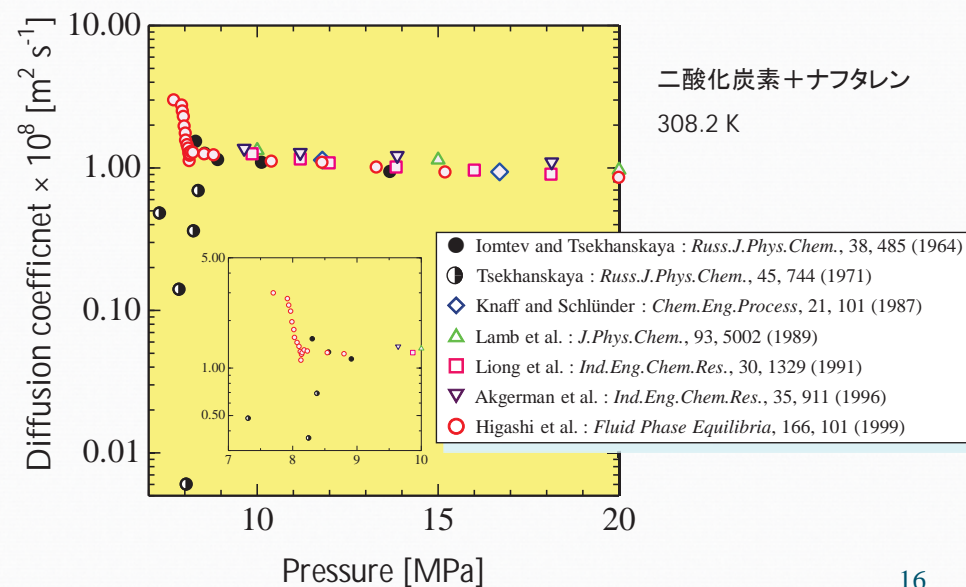
14

測定時間依存性



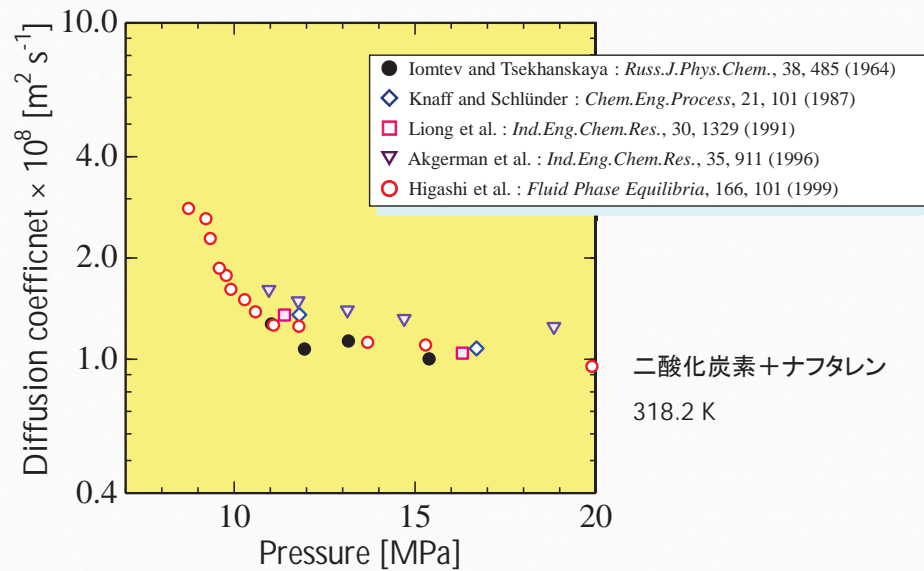
15

測定結果1



16

測定結果2



17

濃度依存性

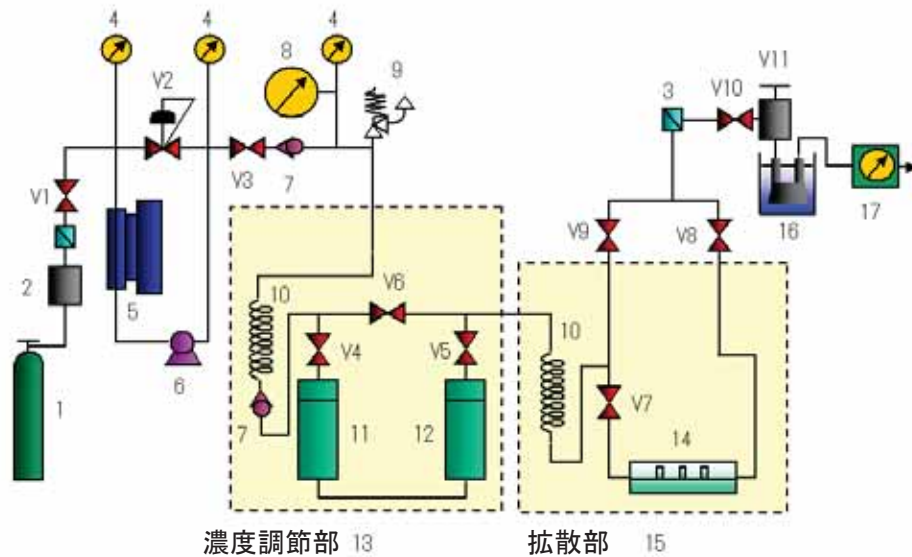
二酸化炭素(1) + ナフタレン(2)

●測定条件

温度 308.2K
 圧力 8.25MPa, 10.4MPa

18

測定装置



Higashi et al. : *Fluid Phase Equilibria*, 194, 1161 (2002)

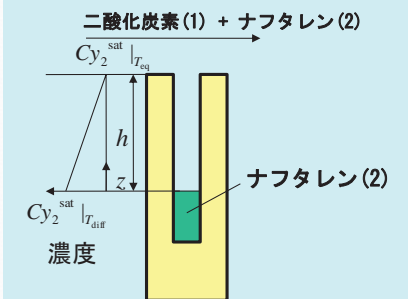
19

測定原理

物質移動 (Fickの拡散の法則) 物質収支

$$D_2^M \frac{C_{y_2}^{\text{sat}}|_{T_{\text{diff}}} - C_{y_2}^{\text{sat}}|_{T_{\text{eq}}}}{h} = \frac{\rho_2}{m_2} \frac{dh}{dt}$$

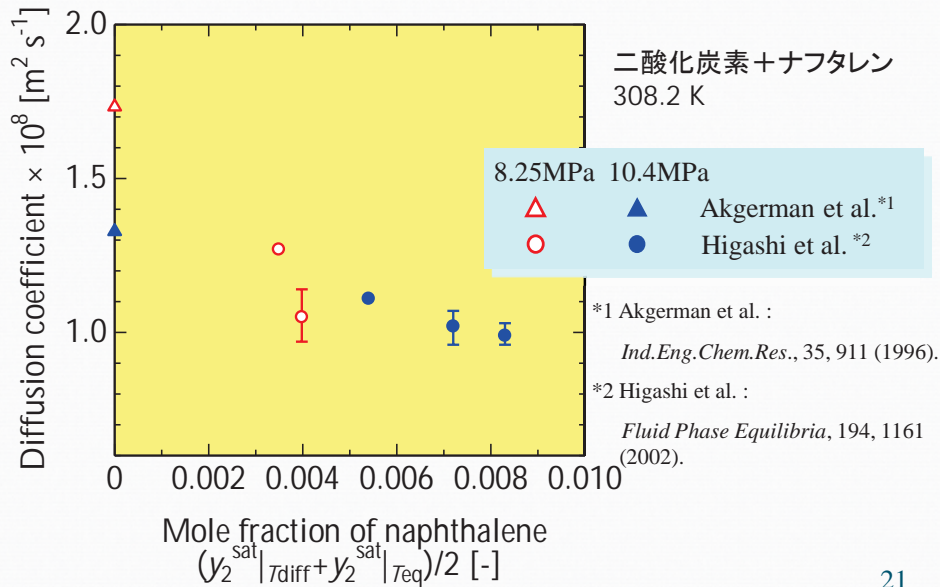
$$D_2^M = \frac{\rho_2 (h_e^2 - h_b^2)}{2m_2 \Delta t (C_{y_2}^{\text{sat}}|_{T_{\text{diff}}} - C_{y_2}^{\text{sat}}|_{T_{\text{eq}}})}$$



C : モル密度 y_2^{sat} : 飽和溶解度
 ρ_2 : 溶質充填密度 T_{eq} : 平衡セル温度
 m_2 : モル質量 T_{diff} : 拡散セル温度 (測定温度)
 Δt : 測定時間 h_b, h_e : 測定前、後の距離 h

20

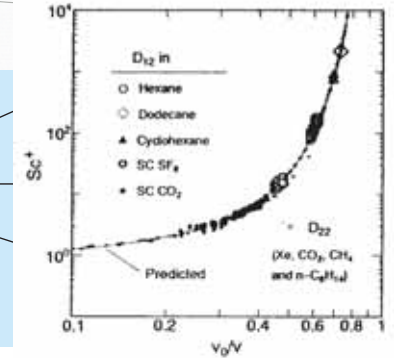
測定結果3



21

相関・推算法

- ◆ 無限希釈状態における相関
 - (a) Stokes-Einstein型の相関式
 - (b) 溶媒自由体積による相関式
 - (c) 溶媒粘度を用いた相関式
 - (d) Rough Hard Sphereモデル
 - (e) Schmidt数による相関式



- ◆ 有限濃度における相関
Darken式

$$Sc^+ = \frac{Sc}{Sc^*} = 1 + \exp \left[\sum_{i=0}^5 a_i \left(\frac{v_0}{v} \right)^i \right]$$

$$D_{21} = (y_2 D_{11}^* + y_1 D_{22}^*) \alpha$$

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln y_1} \right) = \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln y_2} \right)$$

22

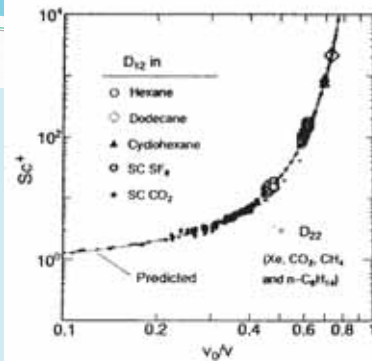
Sc数による相関

$$D_{11} \quad \text{and} \quad D_{21}^0 = \frac{1}{Sc} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)$$

$$Sc^+ = \frac{Sc}{Sc^*} = 1 + \exp \left[\sum_{i=0}^5 a_i \left(\frac{v_0}{v} \right)^i \right]$$

$$Sc^* = 5/6 \quad (\text{self-diffusion})$$

$$Sc^* = \frac{5}{6} \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2\sigma_1} \right)^2 \left(\frac{2M_2}{M_1 + M_2} \right)^{1/2} \quad (\text{mutual diffusion})$$



μ: 粘度 v₀: 最密充填体積
ρ: 密度 σ: 有効剛体球径
a_i: 定数 v: モル体積 M: 分子量

Funazukuri et al.: *Int. J. Thermophysics*, 21, 651 (2000)

23

Darken式による濃度依存性

$$D_2^M = \frac{(y_2 D_{11}^* + y_1 D_{22}^*)}{Cv_1} \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln y_2} \right) \approx \frac{(y_2 D_{11} + y_1 D_{21}^0)}{Cv_1} \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln y_2} \right)$$

D_{11} and D_{21}^0 → Sc数による相関

$$RT \ln \frac{f_2}{Py_2} = \int_V \left(\frac{\partial P}{\partial n_2} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln Z \rightarrow \text{状態方程式}$$

D_{11}^*, D_{22}^* : トレーサ拡散係数 y_1, y_2 : モル分率
 D_{21} : 相互拡散係数 f_2 : フガシテイ
 D_{11} : 自己拡散係数 Z : 圧縮因子

Reid et al.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th edn.,
McGraw-Hill, New York. (1987)

24

状態方程式

◆ IML equation of state *

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 - c(v-b)}$$

◆ The mixing and combining rules

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$b_m = \sum_i \sum_j y_i y_j b_{ij} \quad b_{ij} = (1 - l_{ij})(b_i + b_j)/2$$

$$c_m = \sum_i \sum_j y_i y_j c_{ij} \quad c_{ij} = (1 - l_{ij})(c_i + c_j)/2$$

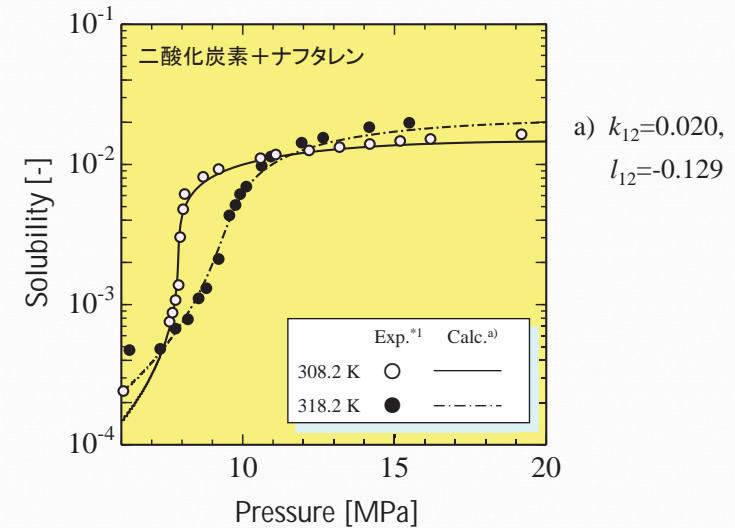
k_{ij}, l_{ij} : interaction parameters between unlike molecules

溶解度データに最適化

* Iwai et al., *Fluid Phase Equilibria*, 42, 21 (1988).

25

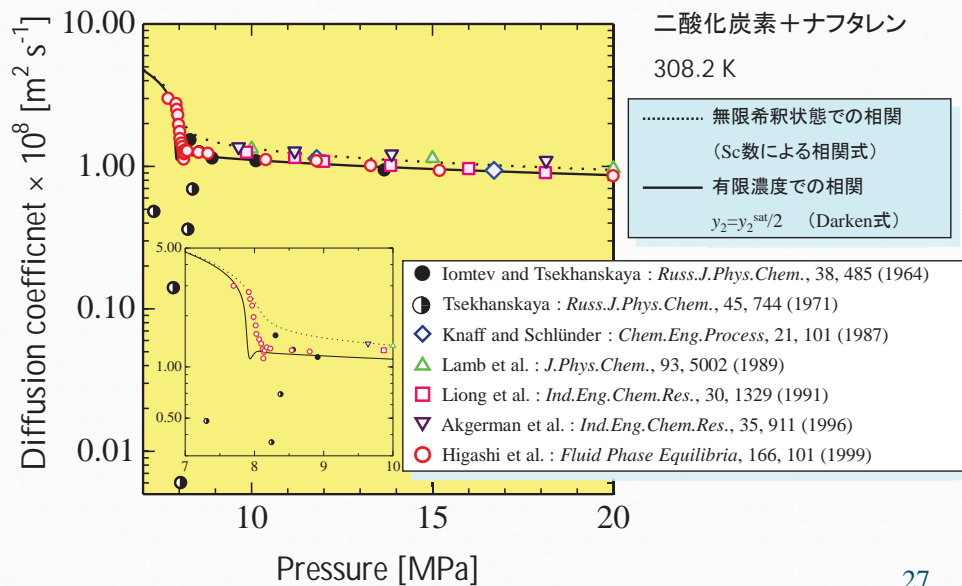
溶解度の計算結果



*1 Tsekhanskaya : *Russ.J.Phys.Chem.*, 38, 1173 (1964)

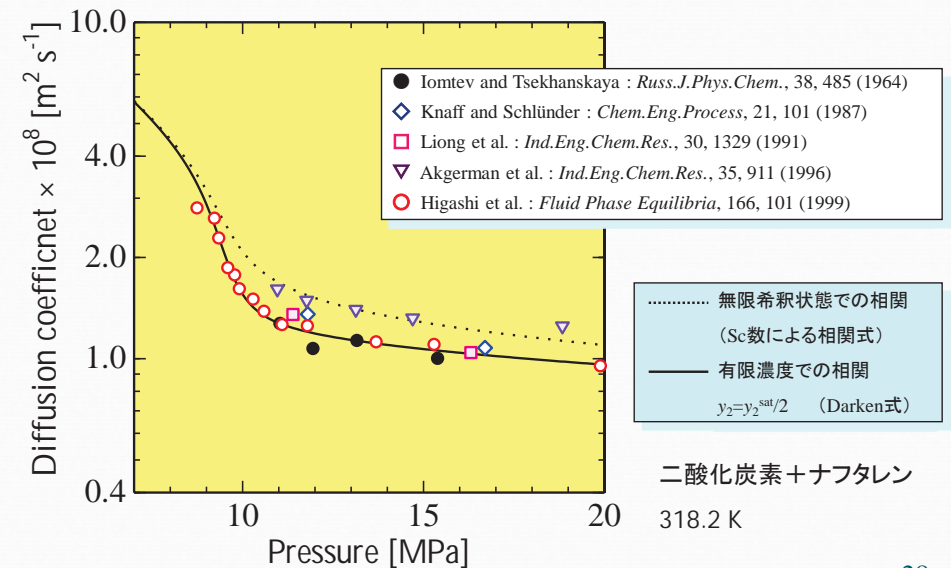
26

拡散係数の計算結果1-1



27

拡散係数の計算結果2



28

Darken式による濃度依存性

$$D_2^M = \frac{(y_2 D_1^* + y_1 D_2^*)}{C_{V_1}} \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln y_2} \right) \approx \frac{(y_2 D_{11} + y_1 D_{21}^0)}{C_{V_1}} \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln y_2} \right)$$

D_{11} and D_{21}^0 \rightarrow Sc数による相関

$$RT \ln \frac{f_2}{P y_2} = \int_v^\infty \left(\frac{\partial P}{\partial n_2} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln Z \rightarrow \text{状態方程式}$$

D_1^*, D_2^* : トレーサ拡散係数

y_1, y_2 : モル分率

D_{21} : 相互拡散係数

f_2 : フガシテイ

D_{11} : 自己拡散係数

Z : 圧縮因子

Reid et al.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th edn.,
McGraw-Hill, New York. (1987)

29

状態方程式

SRK equation of state *1

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)}$$

Yu equation of state *3

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+c)-b(3v+c)}$$

PR equation of state *2

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)+b(v-b)}$$

IML equation of state *4

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 - c(v-b)}$$

*1 Soave, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197 (1972).

*2 Peng and Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59 (1976).

*3 Yu and Lu, *Fluid Phase Equilibria*, 34, 1 (1987).

Yu et al., *Fluid Phase Equilibria*, 37, 207 (1987).

*4 Iwai et al., *Fluid Phase Equilibria*, 42, 21 (1988).

30

混合則および結合則

◆ The mixing and combining rules

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$b_m = \sum_i \sum_j y_i y_j b_{ij} \quad b_{ij} = (1 - l_{ij})(b_i + b_j)/2$$

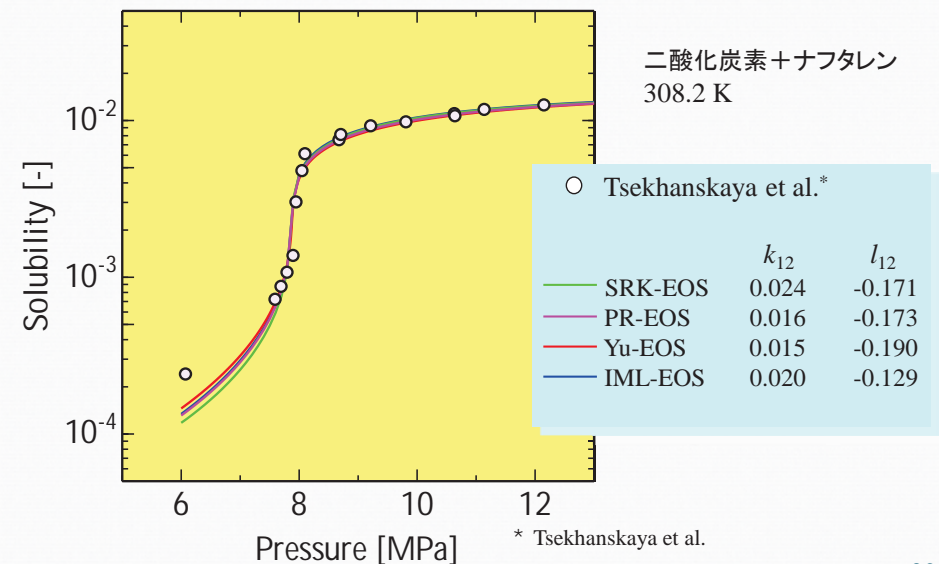
$$c_m = \sum_i \sum_j y_i y_j c_{ij} \quad c_{ij} = (1 - l_{ij})(c_i + c_j)/2$$

k_{ij}, l_{ij} : interaction parameters between unlike molecules

溶解度データに最適化

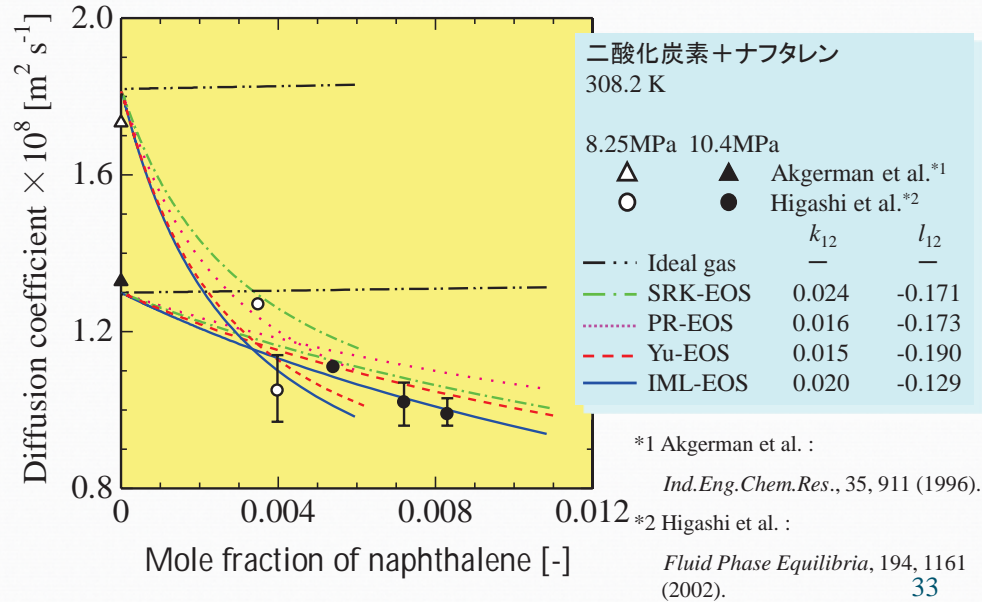
31

溶解度の計算結果



32

拡散係数の計算結果



シミュレーション条件

温度 : 308.2 K
圧力 : 7~20 MPa

- 粒子数依存性の検討
- 濃度依存性の検討
- 純二酸化炭素系の結果との比較
- 臨界点近傍での拡散係数の特異性の検討

粒子数 : 256 (二酸化炭素255+ナフタレン1)
時間刻み : 5fs
ステップ数 : 200万回

分子シミュレーション

- ◆ 分子動力学法(MD)
古典力学に従って粒子を移動
- ◆ モンテカルロ法(MC)
確率過程に従って配置を決定

適用分野

- | | |
|----------------------|----------------------------------|
| 構造解析 | 結晶やガラスの構造・相転移
水や液体のクラスターの解析 |
| 物性推算 | 圧力, 熱容量, 拡散係数,
粘性係数, 化学ポテンシャル |
| ス ^レ クトル解析 | 時間相関関数 |

ポテンシャル関数

◆ Lennard-Jones Potential Function

$$\phi(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\}$$

ϕ : potential energy between components i and j
 r_{ij} : distance between components i and j
 ε_{ij} : energy parameter
 σ_{ij} : size parameter

ポテンシャルパラメータ

Component	T_c [K]	P_c [MPa]	σ [nm]	ε/k [K]
carbon dioxide	304.2	7.37	0.391	225.3
naphthalene	748.4	4.05	0.645	554.4

Determined by corresponding state principle proposed by Nicolas et al., *Mol. Phys.*, 37, 1429 (1979).

結合則

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\varepsilon_{ii} \times \varepsilon_{jj}}$$

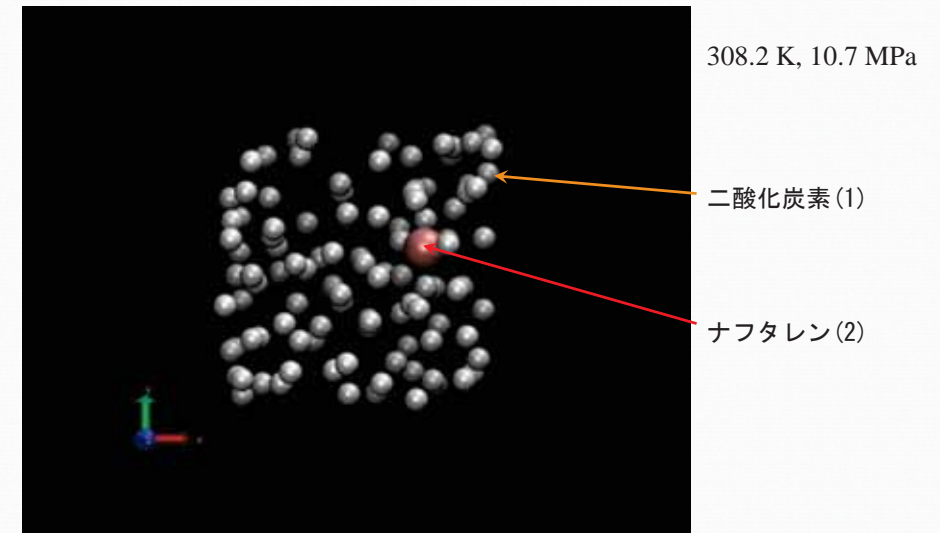
$$\sigma_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})}{2}$$

Solute	k_{12}	l_{12}
Naphthalene	- 0.01	0.05

Iwai et al., *Fluid Phase Equilibria*, **104**, 403 (1995).

37

分子配置図



38

拡散係数の決定法

- Mean Square Displacement (Einstein relation)

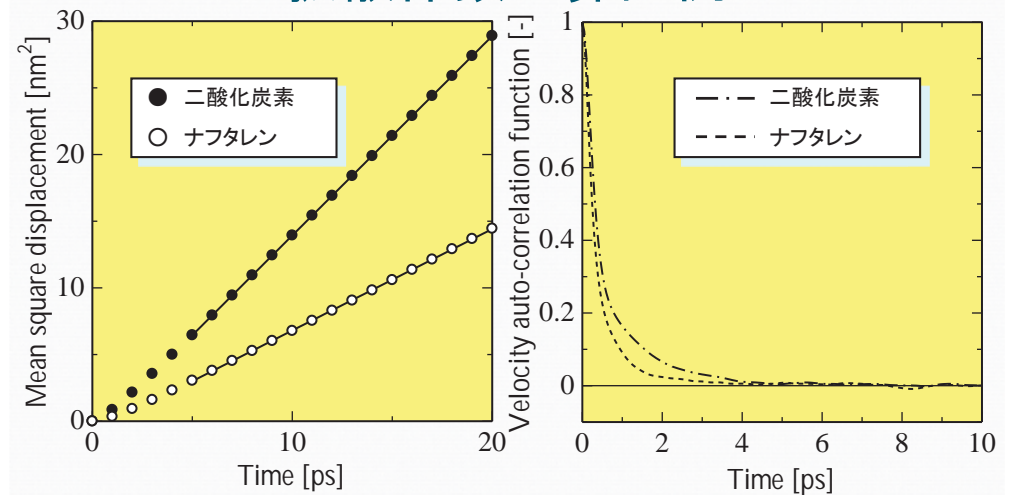
$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle$$

- Velocity auto-correlation function

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt$$

39

拡散係数の算出例

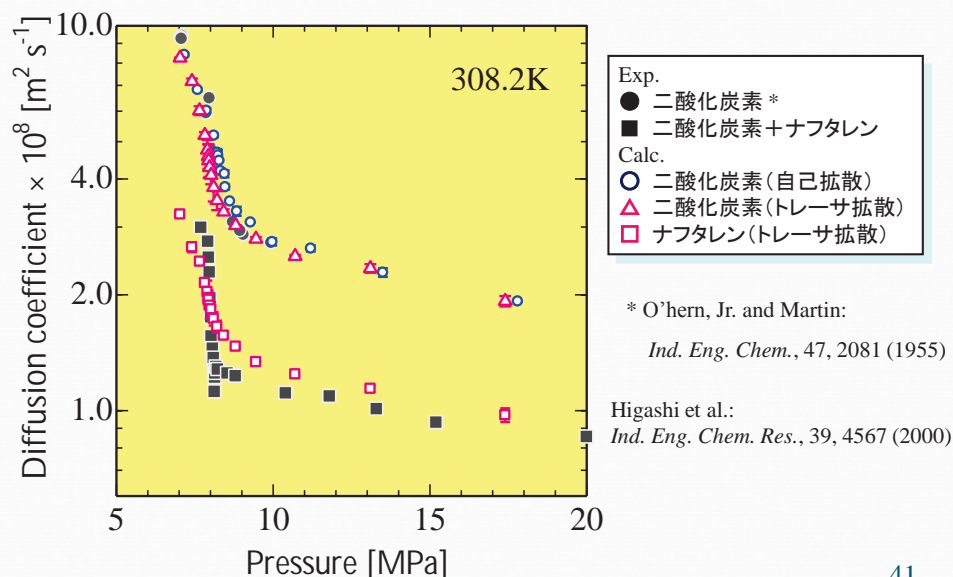


$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle$$

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt$$

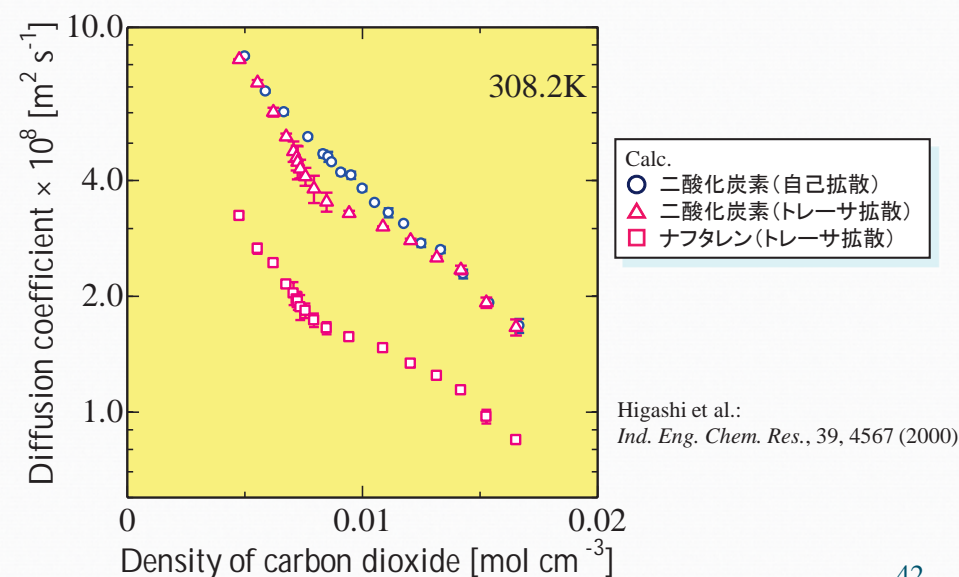
40

拡散係数の圧力依存性



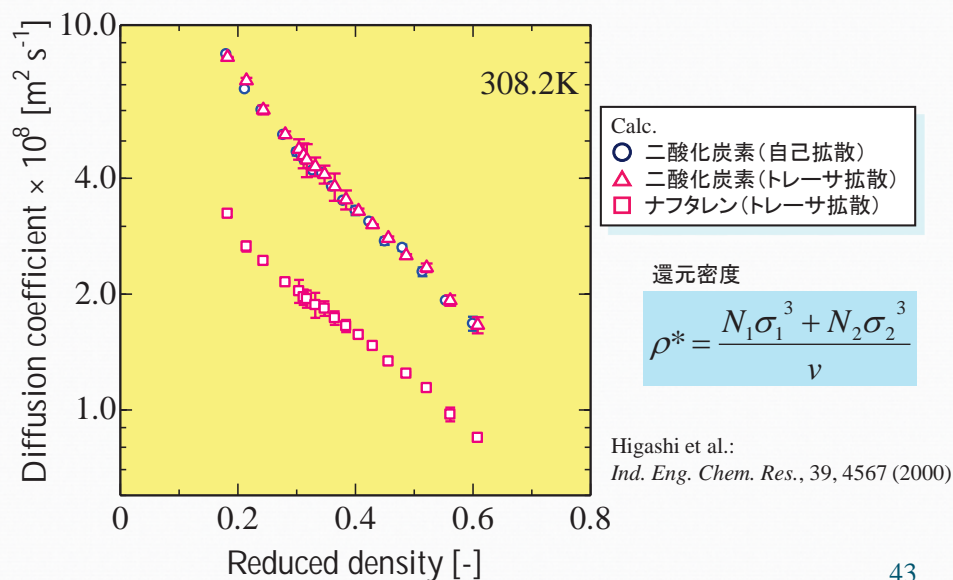
41

拡散係数の溶媒密度依存性



42

拡散係数の換算密度依存性



43

異なる溶質(芳香族化合物)への適用性

- ◇ 二酸化炭素 (1) + ナフタレン (2)
- ◇ 二酸化炭素 (1) + ジメチルナフタレン異性体 (2)

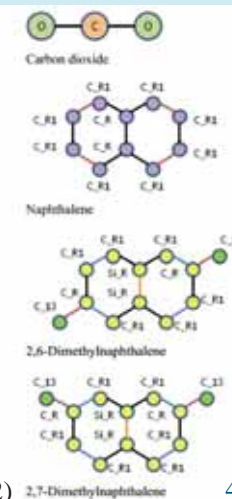
◆ Potential Function

$$\phi(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$

◆ Combining rules

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\varepsilon_{ii} \times \varepsilon_{jj}}$$

$$\sigma_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})}{2}$$



J.-H. Yoo et al., *Korean J. Chem. Eng.*, 29(7), 935-940 (2012)

44

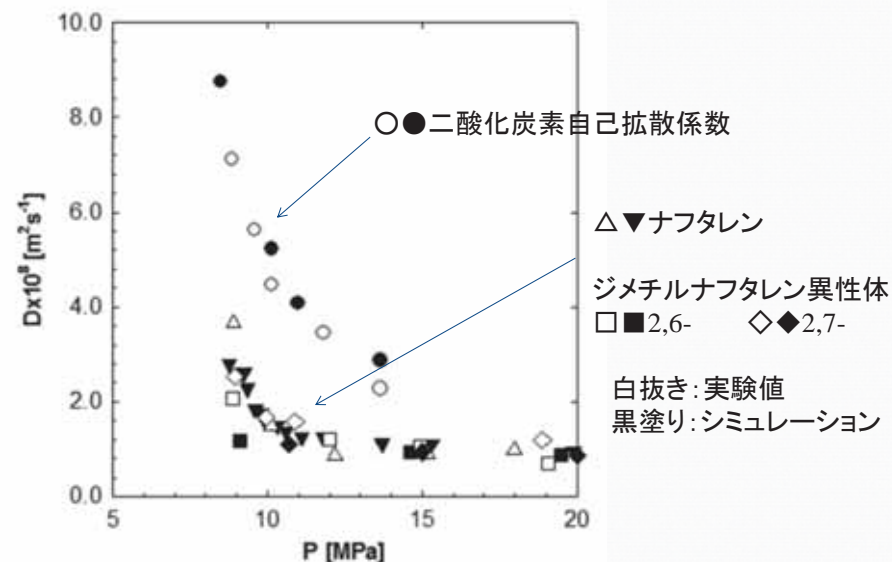
ポテンシャルパラメータ

Molecule		σ [Å]	ϵ [K]	q [e]
Carbon dioxide	C-C	3.033	28.129	+0.6512
	O-O	2.757	80.507	-0.3256
Naphthalene	C_R1	3.695	67.229	0.0000
	C_R	3.700	41.419	0.0000
Dimethylnaphthalene	C_R1	3.695	69.723	0.0000
	C_R	3.700	41.419	0.0000
	C_13	3.750	13.530	0.0000

J.-H. Yoo et al., *Korean J. Chem. Eng.*, 29(7), 935-940 (2012)

45

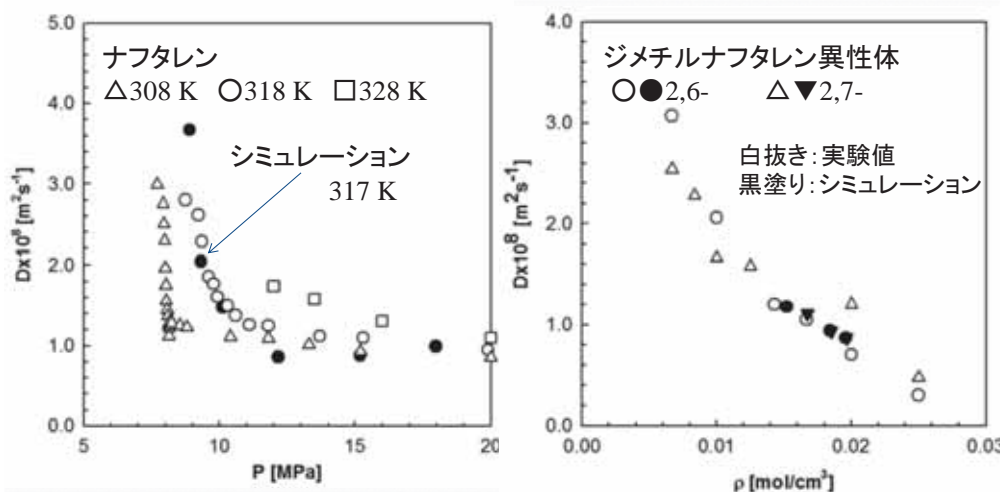
拡散係数の計算結果



J.-H. Yoo et al., *Korean J. Chem. Eng.*, 29(7), 935-940 (2012)

46

拡散係数の計算結果



J.-H. Yoo et al., *Korean J. Chem. Eng.*, 29(7), 935-940 (2012)

47

まとめ

- (1) 超臨界二酸化炭素中での拡散係数の測定は、Taylor法によるものが最も数多く報告されており、精度も高いが、測定条件や求める精度により他の方法も検討されるとよい。固体溶出法は、測定に長時間を要し、溶質が固体に限定されるが、ある程度溶解度が高い条件(物質)であれば、簡便に測定可能である。また、Taylor法が無限希釈状態に限定されるのに対し、有限濃度での拡散係数が得られる。
- (2) 無限希釈条件下での拡散係数の計算には、Schmidt数による相関式あるいはStokes-Einsteinモデルに基づく相関式が有効である。また、Darken式のような濃度依存性を表現した式において、熱力学的因子の計算に3次状態方程式を用いることで、拡散係数の濃度依存性および臨界点近傍における特異性に対して良好な相関結果が得られることが確認されている。特に、状態方程式のPVT関係の相関精度は、溶解度に比べ、拡散係数の計算精度に大きく影響する。
- (3) 分子シミュレーションもまた超臨界二酸化炭素中での拡散係数の見積もりに有効な手段であるが、得られる拡散係数は自己拡散係数あるいはトレーサ拡散係数であり、相互拡散係数を得るには非平衡分子動力学法を用いるか、相関式と同様に熱力学的因子を求める必要がある。

48