

氏名(本籍)	たか 高	はし 橋	しん 真	じ 次	(秋田県)
学位の種類	工	学	博	士	
学位記番号	工	第	195	号	
学位授与年月日	昭和48年9月12日				
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当				
最終学歴	昭和30年3月 東北大学大学院工学研究科 応用化学専攻修士課程修了				
学位論文題目	高圧下における気体の拡散係数に関する研究				
	(主査)				
論文審査委員	教授	岩崎	広次	教授	前田 四郎
	教授	荻野	義定	教授	斎藤正三郎

論文内容要旨

第1章 緒 論

化学工学において物質移動を伴う各種単位操作の設計に必要な基礎的物性の一つに拡散係数がある。拡散係数は輸送現象に関する性質の一つとして、粘度、熱伝導度と共に、理論的にも実験的にも古くから研究されてきた物性であるが、現在においてもなお多くの未解決の点が残されており、多くの研究者の研究の対象になっている。拡散は均一相(気相、液相または固相)内で、温度、圧力、濃度の不均一によりおこる物質移動の現象であるが、本研究においては、温度、圧力が均一な気相中に濃度勾配が存在するとき、分子の熱運動により起こる物質の移動現象、すなわち分子拡散のみを扱うものとする。

非極性で球形分子から成る常圧気体に対する拡散の理論は Enskog-Chapman により基本的

には完成されたとみてよく、現在は分子間ポテンシャルのモデルを仮定してそのパラメーターを決定することとか、極性分子への理論の拡張などが試みられている。実験的にも常圧においては諸種の測定法により多くの測定が行われ、ほぼ信頼できる結果が得られていると言える。

一方、高圧下における気体の拡散係数に関しては、実験的な研究が行われるようになったのは1950年代になってからである。それにつれて1939年に発表されているEnskog-Thorneの理論の改良および相関法に関する種々の試みが行われるようになったが、拡散係数の圧力依存性に関して明確な結論は得られていない。その主な理由として、提案されている理論式および相関法の検討に際して、利用し得るデータが少ないこと、その信頼性の不十分などがあげられる。従って、拡散係数の圧力依存性を明らかにするためには、多くの研究者が各種の方法により、各種の系について実測を行い、信頼できるデータを蓄積することが当面の課題と考えられる。

本研究は以上の観点より、高圧下における気体の拡散係数の圧力（密度）依存性を明らかにするため、現時点において最も信頼できる方法により各種の系について測定を行い、信頼できるデータを提供すると共に、理論式および推算法を検討することを目的として行われた。

第2章 実験装置および測定方法

現在まで各種の拡散係数の測定法が行われているが、それらの基礎式はFickの第一法則または第二法則である。従って測定に際しては、これらの式が厳密な気体運動論から誘導されるときの条件（外力の作用のないこと、温度、圧力が均一であること、反応が起こらぬこと）と、これらの微分方程式を解くときの境界条件が満足されていることが必要である。従って、以上のことに注意しながら、従来高圧下で拡散係数の測定に用いられた各種の方法（Loschmidt法、昇華法、Stefan法、二室法、ガスクロマトグラフ法、スピネコー法）を検討した結果、測定対象が比較的一般的であること、高圧装置の製作が容易であること、従来比較的ばらつきの少ない実測値が得られていることなどの理由により、二室法が最も適当であると考え、本実験ではこの方法を採用した。二室法においても i) 拡散成分の濃度およびその決定法、ii) 標準気体の選定、iii) Knudsen 拡散の寄与、iv) 拡散式誘導時の仮定などについて問題があるので、これらについて詳細に検討した結果、測定条件に注意すれば、信頼し得る実測値が得られることを明らかにした。

以上の考察に基づいて設計、製作した拡散セルにより測定実験を行った。本実験においては拡散通路に、多孔性焼結金属を使用しているため、装置定数を拡散係数が既知の気体を用いて決定しなければならない。従って本実験では二酸化炭素の自己拡散係数の常圧における値を使用し、温度25、50、75℃、圧力2～50 atmにおける実験により決定した。各温度、各圧力で得られた装置定数のばらつきは最大約3.3%で、予想される最大誤差（算定誤差）6.4%の範囲

内にあり，十分一致した値であると考えられる。従って，最終的に得られる拡散係数に伴う誤差は最大6.4%程度と考えられる。

第3章 測定結果

本実験においては極微量拡散成分として放射性二酸化炭素 $^{14}\text{CO}_2$ ，および放射性メタン CTH_3^* を使用した。拡散媒質としては二酸化炭素とメタン，二酸化炭素とアルゴンの混合気体を使用した。すなわち測定された系および条件は次の通りである。

$^{14}\text{CO}_2 (tr)^{**}\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{Ar}; \text{CTH}_3 (tr)\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{Ar};$

$^{14}\text{CO}_2 (tr), \text{CTH}_3 (tr)\text{CO}_2 + \text{CH}_4 (x_{\text{CH}_4} = 0.731, 0.522, 0.243);$

$^{14}\text{CO}_2 (tr), \text{CTH}_3 (tr)\text{CO}_2 + \text{Ar} (x_{\text{Ar}} = 0.719, 0.497, 0.245).$

温度 25, 50, 75 °C，圧力 15 ~ 250 atm

これらのうち，実測値が文献に報告されている系は $^{14}\text{CO}_2\text{CO}_2, \text{CTH}_3\text{CH}_4, ^{14}\text{CO}_2\text{CO}_2 + \text{CH}_4 (x_{\text{CH}_4} = 0.25, 0.50)$ のみである。

本実験で得られた $^{14}\text{CO}_2\text{CO}_2$ 系，および CTH_3CH_4 系の拡散係数に質量補正を行うことにより，二酸化炭素およびメタンの自己拡散係数が得られるので，従来の文献値と比較し，本実験値の信頼性を確かめる一助とした。結局，本実験値の信頼性は O'Hern らのものと同程度で，Dawson らのものよりややまさると考えられた。

実測結果を $D\rho$ 対 ρ プロットの形で表わすと，概略の傾向として次のことが言える。i) 組成，密度 [mol/l] が一定のとき， $D\rho$ は温度上昇と共に大きくなる。ii) 温度，密度 [mol/l] が一定のとき， $D\rho$ は系中の二酸化炭素の含量が多くなると小さくなる。iii) 温度，組成が一定のとき，密度 [mol/l] が増すと， $D\rho$ は $\rho < 5\text{mol/l}$ の範囲ではやや大きくなり， $\rho > 5\text{mol/l}$ の範囲ではやや小さくなるのが大体の傾向であるが，単調に大きくなる場合，または単調に小さくなる場合もある。

また本実験により初めて実験的に認められた事実として次のことを指摘することができる。すなわち， $^{14}\text{CO}_2 (tr)\text{CH}_4$ 系の拡散係数に質量補正を行って得た $^{12}\text{CO}_2 (tr)\text{CH}_4$ 系拡散係数と， $\text{CTH}_3 (tr)\text{CO}_2$ 系拡散係数に質量補正を行って得た $\text{CH}_4 (tr)\text{CO}_2$ 系拡散係数は 1 atm ではほとんど同じであるが，高圧下では同一温度，同一密度 [mol/l] において異なる

* T は ^3H を示す慣用の記号である。

** tr は極微量 trace であることを示す。

値を示している。このことは $D_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$ で示される二成分系拡散係数が、高圧下では拡散成分の濃度に依存することを示すものである。

第4章 Enskog-Thorne の理論および Wilke の式の適用性の検討

剛体球モデルを仮定した本来の Enskog-Thorne の理論は極微量成分 1 が拡散する本実験の条件に対しては次のように書ける。

$$D_{12} \rho = (D_{12})^0 \rho / \chi_{12} \quad (4.1)$$

$$\chi_{12} = 1 + \left(\frac{\pi}{12}\right) n_2 \sigma_2^3 (8 - 3 \sigma_2 / \sigma_{12}) + \dots \quad (4.2)$$

(4.1), (4.2) 式による $D_{12} \rho$ の計算値は密度の増加と共に単調に減少し、従って実測値からの偏差は密度の増加と共に大きくなり、この方法によっては実測値の密度依存性を表わすことはできなかった。

Enskog は彼の高圧気体の粘度の理論式 (4.3) を検討する際、

$$\eta / \eta^0 = b_0 \rho \left(\frac{1}{b_0 \rho \chi} + 0.8 + 0.7614 b_0 \rho \chi \right) \quad (4.3)$$

$$b_0 \rho = \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 \quad (4.4)$$

$b_0 \rho \chi$ を次の (4.5) 式により実在気体の PVT 関係から求めることを試み、この方法による二酸化炭素の粘度の計算値^{*}は実測値とかなりよく一致することを示した。

$$b_0 \rho \chi = \frac{V}{R} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - 1 \quad (4.5)$$

本研究においてもこの方法によって $b_0 \rho \chi$ を求め、二酸化炭素およびメタンの自己拡散係数を検討することを試みた。すなわち、実在気体の状態方程式 (Sugie らの式) を用いて $b_0 \rho \chi$ および b_0 を求め^{**}、これより χ を逆算した。これを (4.1) 式に用いて得た $D_{11} \rho$ の理論値は、 χ の計算に (4.2) 式を用いた場合よりも実測値に近づき、かつ $D_{11} \rho$ 対 ρ 曲線に極大が生ずる傾向を示すことができた。この方法を二成分系拡散係数に拡張した場合にも、理論値の、実測値からの偏差を小さくすることができた。

また (4.1) 式と (4.3) 式より次式が得られる。

* η / ρ が極少値をとるとき $b_0 \rho \chi$ が 1.2 になる関係も、あわせて利用している。

** b_0 と第二ビリアル係数 B との関係 $b_0 = B + T \frac{dB}{dT}$ を用いた。

$$D_{11}\rho = (D_{11}\rho)^0 \left(\frac{\eta}{\eta^0}\right) \{1 + 0.8 b_0 \rho x + 0.7614 (b_0 \rho x)^2\}^{-1} \quad (4.6)$$

この式には、粘度の実測値が存在する場合、 b_0 の値を評価することなしに $D_{11}\rho$ を求め得る利点がある。二酸化炭素とメタンの場合、粘度の実測値と、Sugieらの式から得た $b_0 \rho x$ を用いて(4.6)式により得られる計算値の、実測値からの偏差は、 x の計算に(4.2)式を用いた場合よりも小さくなった。

混合系における極微量成分の拡散係数と組成の関係を示すWilkeの式(4.7)は、1 atm では成立することがかなり多く報告されている。

$$\frac{1}{D_{1m}} = \frac{x_2}{D_{12}} + \frac{x_3}{D_{13}} \quad (4.7)$$

本実験で得られた1 atmにおける外そう値は平均2.4%の偏差で(4.7)式による計算値と一致し、(4.7)式の成立することを示した。

また(4.7)式を(4.8)式のように変形して、(4.8)式による計算値を、高圧下における実測値と比較した。

$$\frac{1}{D_{1m}\rho} = \frac{x_2}{D_{12}\rho} + \frac{x_3}{D_{13}\rho} \quad (4.8)$$

実測値の、計算値からの偏差は最大の場合10%程度になったが、高圧下においても、(4.8)式により、組成による拡散係数の変化の大体の傾向を知ることはできると思われる。

第5章 対応状態の原理に基づく一般相関線図の作成

前章において示したように理論によっては実測値の圧力依存性をよく表わし得ないのが現状であるので、本実験で得られた実測値および既報の文献値を $(DP)_r = DP / (DP)^0$ の形で対臨界温度、対臨界圧力の関数として整理し、一般相関線図にまとめた。本線図による計算値からの実測値の偏差は平均約3.7%であって、従来提案されているSlatteryらの線図では約8.2%であるのに比較して1/2以下になっている。かつSlatteryらの線図ではほとんどの場合、実測値より低い値を与えるのに対し、本線図は諸実測値の平均値を与えている。従って、本線図は高圧下における気体の拡散係数の圧力依存性をよく表わしており、推算する手段としては現在のところ、最も有力であると考えられる。

第 6 章 結 論

本研究においては、まず信頼し得る実測値を得るため、従来行われた各種の測定方法について検討した結果、二室型測定法を採用した。次にこの方法の問題点について詳細な検討を行い、測定条件に注意するならば、十分信頼できる実測値が得られることを確かめた。本実験において得られる拡散係数に伴う誤差は最大 6.4% と考えられた。

本実験において測定された系は $^{14}\text{CO}_2(t_r)\text{-CO}_2, \text{CH}_4, \text{Ar}$; $\text{C}^{13}\text{TH}_3(t_r)\text{-CO}_2, \text{CH}_4, \text{Ar}$; $^{14}\text{CO}_2(t_r), \text{C}^{13}\text{TH}_3(t_r)\text{-(CO}_2+\text{CH}_4)$; $^{14}\text{CO}_2(t_r), \text{C}^{13}\text{TH}_3(t_r)\text{-(CO}_2+\text{Ar)}$ で、温度は 25, 50, 75 °C, 圧力は 1.5 ~ 2.50 atm である。本実験で得られた $^{14}\text{CO}_2\text{-CO}_2$ 系, $\text{C}^{13}\text{TH}_3\text{-CH}_4$ 系の実測値と、従来の文献値の比較により、本実測値は十分信頼できるものと考えられた。本実験により初めて実験的に認められた事実として、二酸化炭素-メタン系拡散係数が微量拡散成分の違いにより異なることが示された。

拡散係数の密度依存性に関する Enskog-Thorne の理論による計算値は、剛体球を仮定した本来の方法による場合には、実測値から、はなはだしく偏倚するが、実在気体の性質を加味した方法によれば、実測値に近づくことが示された。また、組成依存性に関する Wilke の式による計算値は、1 atm においてはよく実測による外そう値と一致し、高圧下においてはやや大きく偏倚するが、大体の傾向は示すと考えられた。

理論式によっては実測値の圧力依存性をよく表わし得ないのが現状であるので、本実験で得られた実測値および既報の文献値を対臨界温度、対臨界圧力の関数として整理し、一般相関線図にまとめた。本線図は実測値の圧力依存性をよく表わしており、推算する手段としては現在のところ最も有力であると考えられる。

記号の説明

b_0 : (4.4) 式により定義される量

D : 拡散係数 [cm^2/sec]

n : 単位容積当りの分子数 [$1/\text{cm}^3$]

P : 圧力 [atm]

R : 気体定数 [$1 \cdot \text{atm} / \text{deg}$]

T : 温度 [K]

V : 分子容 [$1/\text{mol}$]

x : モル分率 [-]

<ギリシャ文字>

η : 粘 度 [poise]

ρ : 密 度 [mol/l]

σ : 衝突直径 [cm]

χ : 密度に依存する補正因子 [-]

<上 付>

$^{\circ}$: 1 atmにおける状態または1 atmで成立する理論による計算値

<下 付>

$1, 2, 3$: 成分の種類

m : 混合気体

審 査 結 果 の 要 旨

拡散係数は化学工学において、物質移動を伴う各種単位操作の設計に必要な基礎的物性の一つである。気体の拡散係数は輸送現象に関する性質の一つとして、古くから研究されており、常圧下においては、実測も多く、理論的にも基礎的な点はほぼ解決されている。しかし、高圧下においては実測値が少なく、かつ、その信頼性も全く不十分な状態である。

本研究は、拡散係数の圧力依存性を明らかにすることを目的として行われたもので、まず、いくつかの系について信頼し得る実測値を提供した。次に、これらの実測値を用いて、従来提案されている理論式ならびに一般相関線図の適用性に対し検討を加え、さらに、本研究で得られた実測値を主とし、従来の文献値も加えて、精度のよい一般相関線図を作製したものである。

本論文は、これらの研究をとりまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の意図を明らかにしている。

第2章では測定法について述べている。すなわち、従来、高圧下での測定に用いられた各種の方法について検討を加え、本研究には二室法が最適であることを認め、この方法の使用条件について厳密な検討を加えた。ついで、上記の厳密な検討に基づいて設計、製作した拡散セルにより、二酸化炭素の自己拡散係数を $25 \sim 75^\circ\text{C}$ 、 $2 \sim 50 \text{ atm}$ にて測定し、本測定法の精度を検討した。その結果、本測定装置により得られる拡散係数値の誤差は6.4%以下であることを確かめた。

第3章は測定結果である。すなわち、 CO_2 、 CH_4 、 Ar 等の一成分系ならびに $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 、 $\text{CO}_2\text{-Ar}$ の二成分系における微量成分 $^{14}\text{CO}_2$ あるいは C^{13}H_3 の拡散を $25 \sim 75^\circ\text{C}$ 、 $1.5 \sim 250 \text{ atm}$ の条件で測定した結果である。本実験により、高圧下では、相互拡散係数が組成に依存することが初めて実験的に認められた。

第4章においては、上記実測値を用い、Enskog-Thorneの理論式の適用性を検討している。剛体球を仮定した本来の方法によれば、実測値からはなはだしく偏倚するが、実在気体の性質を加味すれば実測値に近づくことが認められた。また、Wilkeの式による計算値は1 atmにおいては、本実測値の外挿値とよく一致し、高圧下においては、やや大きく偏倚することが認められた。

第5章では本研究で得られた実測値ならびに文献値を用い、対応状態の原理に基づく一般相関線図の作製について述べている。得られた線図は、従来よく使われているSlatteryらの線図より、高圧下の気体の拡散係数をよく表わしており、推算法としては現在最も有力であると考えられる。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は，数種の系について信頼し得る高圧下の気体の拡散係数の実測値を提供し，従来ふたしかであった圧力依存性を明確にすると共に，Enskog-Thorne 式の適用について貴重な知見を与え，さらに，化学工学において必要とされる気体の拡散係数の精度のよい一般相関線図を作製したもので，化学工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。