



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Phase Equilibria for Mixtures with Supercritical Fluids                         |
| Author(s)    | 児玉, 大輔  |
| Citation     | 大阪大学, 2002, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/338">https://hdl.handle.net/11094/338</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 <sup>こ</sup>児 <sup>だま</sup>玉 <sup>だい</sup>大 <sup>すけ</sup>輔

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 1 7 2 3 5 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 14 年 6 月 24 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第2項該当

学 位 論 文 名 Phase Equilibria for Mixtures with Supercritical Fluids  
(超臨界流体を含む混合物の相平衡に関する研究)

論 文 審 査 委 員 (主査)

教 授 大垣 一成

(副査)

教 授 新田 友茂 教 授 上山 惟一

### 論 文 内 容 の 要 旨

超臨界流体を含む混合物の相平衡に関する研究として、高圧相平衡と超臨界流体の熱物性、溶質の希薄領域における大気圧下での気液平衡、自動車用代替燃料の溶解度曲線に関する研究を行なった。

PART I では、超臨界流体を含む混合物の相平衡に関する研究として、高圧相平衡と超臨界流体の熱物性について研究した。

第1章では、物質収支と相律を基にし、二酸化炭素とメタノール混合物の高圧気液平衡、飽和密度と均一相の密度を 313.15 K において測定した。混合物の臨界点での飽和点を露点沸点圧力法により測定し、モル容積と組成を直線近似して飽和気相点を求める測定法を提案した。測定結果は、剛体球摂動型擬三次式及び SRK 式で相関した。

第2章では、超臨界二酸化炭素中での 313.15 K におけるメタノールと 308.15 K におけるエタノールの無限希釈部分モル容積を 7~10 MPa で測定し、データが不足している混合系の熱力学データに知見を与えた。測定結果は、SRK 式で相関した。

第3章では、二酸化炭素の海底固定化プロセス設計時に必要となる二酸化炭素と水混合物の飽和密度と各純物質の密度を 304.1 K において 10 MPa まで測定した。臨界点近傍において、気液、液液、気液液の相分離挙動が観察された。

第4、5章では、多相分離を含む複雑な相挙動を示すエタンと 1-プロパノール、2-プロパノール混合物の高圧相平衡と飽和密度を測定し、臨界点近傍における複雑な相挙動を解明した。測定結果は、擬三次式及び SRK 式で相関した。

PART II では、共沸現象回避法としての金属錯体等の有用性を確認するため、溶質の希薄領域におけるフェロセンやヒドロキノンとメタノール、エタノールの気液平衡を大気圧下において測定した。結果として、溶質は気相に揮発してしまった。

PART III では、自動車用代替燃料の溶解度曲線に関する研究として、エタノール、メタノールと油からなる2成分不均一溶液に対する各種エーテルの溶解度曲線を 298.15 K において測定した。さらに、エーテル/アルコール/軽油系混合物の着火温度挙動を観察した。既存ディーゼルエンジンには、溶解度曲線及び着火温度挙動から THF 混合物が最も優れた性能を示した。

## 論文審査の結果の要旨

超臨界流体を含む混合系は、分離操作や反応化学工学など応用研究の面で注目されている。本論文はそのための基礎研究に関するもので、特に混合系の臨界軌跡近傍における臨界異常現象を精密な測定により明らかにしている点で評価できる。

本論文の主題は第1章から第5章に纏められており、軽沸点成分として  $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  を、また重沸点成分として水、メタノール、プロパノールを含む非対称混合系の臨界軌跡近傍における高圧気液平衡に関する基礎データを、著者らが開発した新しい手法により実測し、その成果を報告している。とりわけ混合系のモル体積やアルコールの無限希釈における部分モル体積に関する情報は、非対称混合系におけるミクロな溶液構造論と関連して興味深く、世界的にも注目される結果を与えている。

より一般的な相平衡関係の利用のための基礎研究として、微量成分の気液平衡関係に及ぼす効果についての研究結果が第6章に纏められている。ここでは、極微量のフェロセン、ヒドロキノンに注目した気液平衡関係をアルコール溶液について明らかにしている。その結果を基に蒸留操作における分離不可能点（共沸現象）を回避する方法として極微量の高沸点成分を添加することの有意性に関する基礎的な研究成果が報告されている。さらに、アルコールと植物性油の混合物をディーゼル燃料として使用することを目的として、微量のエーテルを添加することにより、液々分離現象を回避することが第7章で検討されている。既存のディーゼルエンジンには THF 添加が最も優れた性能を示すことを明らかにしている。

以上のように本研究は、脈々と続く相平衡関係の地道な測定実験手法を改良・継承しているという意味で高い評価を与えたい。また本論文は、広い意味の相平衡関係を利用した化学工学的応用技術の開発にとって極めて重要な基礎情報を与えるものである。よって、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。