

## 超臨界相吸着による芳香族化合物異性体の高度分離 に関する研究

内田, 博久  
九州大学工学化学工学

<https://doi.org/10.11501/3134994>

---

出版情報：九州大学, 1997, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：

超臨界相吸着による芳香族化合物異性体  
の高度分離に関する研究

内 田 博 久

目次

第一章 緒論

- 1.1 超臨界流体
- 1.2 超臨界流体抽出
- 1.3 超臨界流体反応

**超臨界相吸着による芳香族化合物異性体の高度分離に関する研究**

- 2.1 研究の目的
- 2.2 研究の意義
- 2.3 超臨界流体抽出による芳香族化合物の抽出
- 2.4 超臨界流体抽出による芳香族化合物の抽出
- 2.5 超臨界流体抽出による芳香族化合物の抽出
- 2.6 超臨界流体抽出による芳香族化合物の抽出
- 2.7 超臨界流体抽出による芳香族化合物の抽出
- 2.8 超臨界流体抽出による芳香族化合物の抽出
- 2.9 超臨界流体抽出による芳香族化合物の抽出
- 2.10 超臨界流体抽出による芳香族化合物の抽出
- 2.11 超臨界流体抽出による芳香族化合物の抽出
- 2.12 超臨界流体抽出による芳香族化合物の抽出
- 2.13 超臨界流体抽出による芳香族化合物の抽出
- 2.14 超臨界流体抽出による芳香族化合物の抽出
- 2.15 超臨界流体抽出による芳香族化合物の抽出

第二章 ジメチルナフタレン異性体の超臨界相吸着  
 における吸着

**内田 博久**

- 2.1 概論
- 2.2 実験装置
- 2.3 実験の概要

# 目次

<b>第1章 緒論</b> .....	<b>1</b>
1.1 本研究の背景 .....	1
1.2 本研究の目的 .....	4
1.3 本論文の構成 .....	5
<b>第2章 既往の研究</b> .....	<b>6</b>
2.1 芳香族化合物異性体の分離 .....	6
2.1.1 液相吸着分離.....	6
2.1.2 超臨界流体を利用した分離 .....	10
2.2 超臨界相吸着の吸着特性 .....	19
2.2.1 測定法 .....	19
2.2.2 吸着平衡 .....	24
2.3 超臨界相吸着の応用技術 .....	27
2.3.1 吸着剤の再生.....	27
2.3.2 シトラスオイルの脱テルペン .....	28
2.4 超臨界相吸着における破過曲線の相関 .....	29
2.4.1 基礎式 .....	29
2.4.2 相関手法 .....	34
2.5 既往の研究の問題点と本研究のアプローチ .....	38
<b>第3章 ジメチルナフタレン異性体の超臨界相吸着   における吸着挙動</b> .....	<b>40</b>
3.1 試料.....	40
3.2 実験装置 .....	40
3.2.1 装置の概要 .....	40

3.2.2 装置の詳細 .....	43
3.3 実験方法 .....	47
3.4 実験結果 .....	49
3.4.1 2,6-ジメチルナフタレン+2,7-ジメチルナフタレン混合溶質系 .....	49
3.4.2 2,6-ジメチルナフタレンおよび2,7-ジメチルナフタレン単一溶質系 .....	58
3.5 本章の総括 .....	67

## 第4章 ジメチルナフタレン異性体の液相吸着 における吸着挙動 .....68

4.1 試料 .....	68
4.2 実験装置 .....	68
4.3 実験方法 .....	69
4.4 実験結果 .....	70
4.5 本章の総括 .....	72

## 第5章 インパルス応答法によるジメチルナフ タレン異性体の超臨界相吸着における 吸着特性の解明 .....73

5.1 試料 .....	73
5.2 実験装置 .....	73
5.2.1 装置の概要 .....	73
5.2.2 装置の詳細 .....	75
5.3 実験方法 .....	78
5.4 モーメント解析 .....	79
5.4.1 基礎式 .....	79
5.4.2 解析方法 .....	80
5.4.3 解析結果 .....	83
5.5 超臨界相吸着分離の分離機構に関する考察 .....	93
5.6 本章の総括 .....	95

<b>第 6 章 ジメチルナフタレン異性体の超臨界相吸着 における破過曲線の相関 .....</b>	<b>96</b>
6.1 相関式 .....	96
6.2 相関手法 .....	98
6.3 相関結果 .....	100
6.4 本章の総括 .....	100
<b>第 7 章 結論 .....</b>	<b>111</b>
<b>Nomenclature .....</b>	<b>114</b>
<b>References .....</b>	<b>118</b>
<b>Appendices .....</b>	<b>125</b>
Appendix 1 Adachi らの 5 パラメータ 3 次状態方程式 .....	126
Appendix 2 Chung らの高密度気体の粘度推算式 .....	128
Appendix 3 Schmidt 数による分子拡散係数推算式 .....	132
Appendix 4 破過曲線の解析解[式(6.7)]の導出 .....	133
<b>謝辞 .....</b>	<b>137</b>

# 第1章 緒論

## 1.1 本研究の背景

重要な資源である石炭を石油代替製品(燃料)としてだけでなく、化学原料として利用することは、石炭の経済性を高めるうえで非常に重要である。石炭から製造された液化油(石炭液化油)や乾留により得られるコールタール中には芳香族化合物や窒素、酸素、硫黄等を含むヘテロ環式化合物など多種の化合物が含まれており、なかでも芳香族化合物は機能性高分子材料や医薬品等のファインケミカルの原料として重要な位置を占めている<sup>147)</sup>。しかしながら、このような化合物は多種多様な異性体や共沸化合物を含む難分離系を構成し、従来の蒸留、溶媒抽出、晶析等の方法では分離が困難である。化学工業においては、目的物質を分離・精製する工程(ダウンストリームプロセッシング)が重要となることが多く、コストの面においても全コストの過半を占める場合が少なくない。そのため、石炭液化油から得られる芳香族化合物のような難分離系に対する効率的な分離プロセスの開発が望まれている。また、効率的な分離プロセスの開発は、省エネルギー・資源の立場からも極めて重要な課題である。このため近年、超臨界流体を利用した分離、膜分離、圧力晶析等の新しい分離技術が注目され、なかでも超臨界流体を分離溶媒として用いた分離技術が、高度分離を可能にする分離手法として期待されている<sup>147)</sup>。超臨界流体は、Figure 1.1 に示すように臨界温度  $T_c$  および臨界圧力  $p_c$  を超えた非凝縮性高密度流体である。超臨界流体は従来の溶媒とは異なり、Figure 1.2 に示すようにその密度を理想気体に近い極めて希薄な状態から液体に相当する高密度な状態まで連続的に変化させることが可能であり、温度・圧力を操作変数とすることにより溶解特性等の諸物性の大幅な制御が可能となる<sup>8)</sup>。さらに、低粘性かつ高拡散性であり液体と気体の利点を兼ね備えた輸送物性を有する、熱伝導度が著しく大きいため高い熱移動速度が得られるなどの特徴を示すことより、「溶媒は液体である」という溶媒に対する従来の固定観念を打破する新しい溶媒として期待される<sup>102)</sup>。このような超臨界流体の優れた溶媒特性を利用することにより、ホップエキスの抽出、コーヒー豆の脱カフェイン、香料抽出、重質残渣油の脱瀝など、液体溶媒では原理的、技術的に困難とされた高度分離プロセスがすでに工業規模で実用化され、さらに様々な方面への応用が期待されている<sup>55)</sup>。

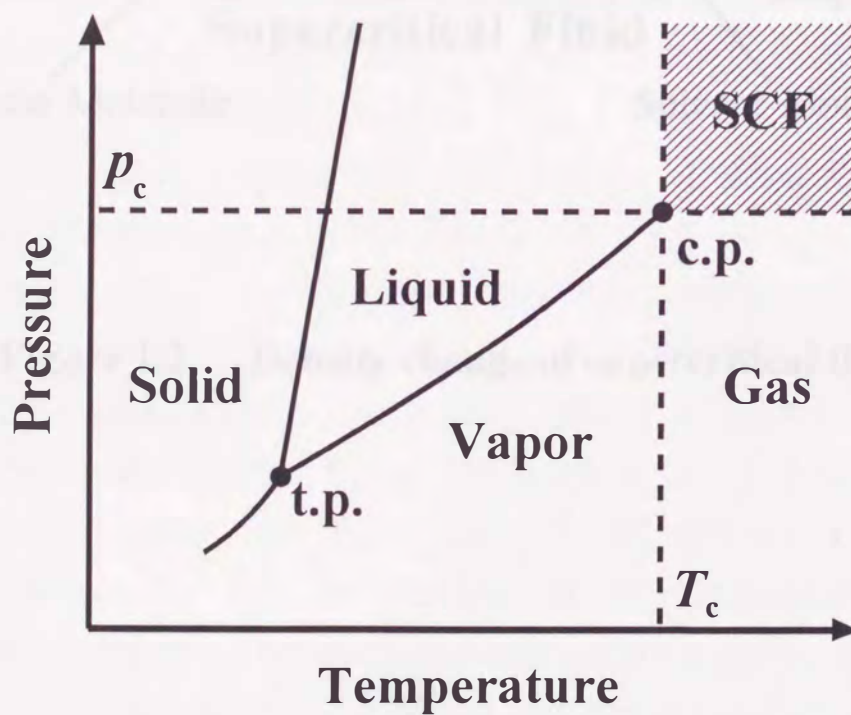
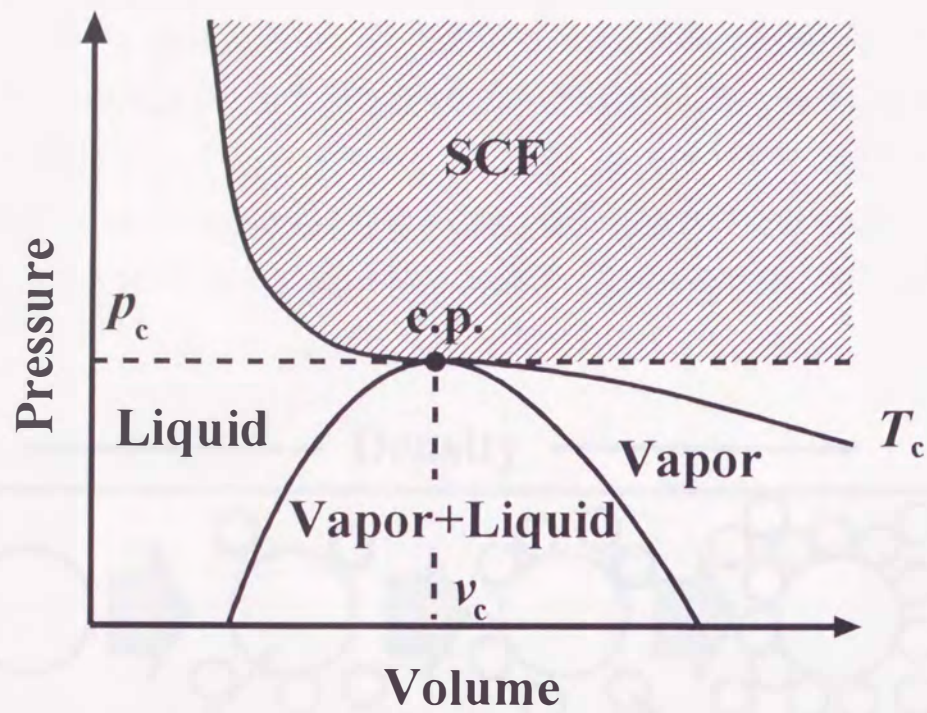
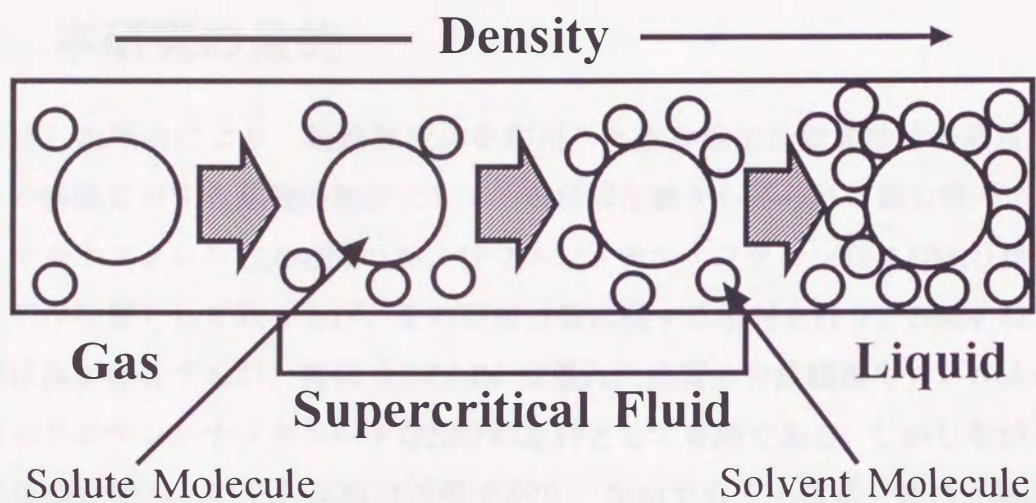


Figure 1.1 Phase diagram of pure component: SCF, supercritical fluid.





**Figure 1.2 Density change of supercritical fluid.**

超臨界流体を分離溶媒として用いた代表的な分離技術として超臨界流体抽出が挙げられる。なかでも超臨界流体に対する溶質の溶解度曲線の交差圧力の差異を利用した逆行析出分離法は、芳香族化合物異性体等の難分離系混合物の高度分離に効果的といわれているが、混合物の交差圧力が非常に近い場合は逆行析出分離法の適用は困難となる。しかしながら、このような難分離系混合物に適用可能な分離手法は現状ではほとんど皆無であり、新しい高度分離プロセスの開発が急務となっている。

## 1.2 本研究の目的

上述した理由により、超臨界流体を利用した芳香族化合物異性体の高度分離プロセスの構築に対する基礎的検討として、石炭液化油から得られる難分離系である 2,6-ジメチルナフタレン(2,6-DMN)および 2,7-ジメチルナフタレン(2,7-DMN)異性体を分離モデル物質として取り上げ、その高度分離に関する検討を行う。DMN は 10 種類の異性体が存在するが、特に 2,6-DMN は優れた品質の合成繊維やフィルムの原料であるポリエチレンナフタレート(PEN)の原料として有用である。しかしながら、DMN 異性体混合物からのその単離は困難であり、なかでも分子構造や物性が類似している 2,6-および 2,7-DMN の分離は非常に困難であるため、工業的に重要な課題となっている。超臨界流体としては、臨界温度が室温に近い( $T_c = 304.1 \text{ K}$ )<sup>39)</sup>、化学的に不活性、無毒、安価であるといった理由のため、最も一般的に利用される二酸化炭素を用いる。超臨界二酸化炭素に対する DMN 異性体の溶解特性を調べ、超臨界二酸化炭素を用いた抽出分離の可能性を検討した結果、芳香族化合物異性体の分離に効果的といわれている逆行析出分離法でも分離が困難であることが確認されている<sup>39)</sup>。そこで本研究では、超臨界二酸化炭素に DMN 異性体混合物を溶解させた後、ゼオライト吸着層を通過させることにより吸着分離を試みる「超臨界相吸着分離」を新たに考案し、種々のゼオライトを用いてその有効性を検討する。また、超臨界相吸着分離による分離プロセス設計のための基礎データの蓄積および分離特性の解明を目的として、超臨界相吸着における混合溶質系(超臨界二酸化炭素(1)-2,6-DMN(2)-2,7-DMN(3)系)および単一溶質系(超臨界二酸化炭素(1)-2,6-DMN(2)系および超臨界二酸化炭素(1)-2,7-DMN(2)系)の種々の温度・圧力における吸着特性を検討する。一方、

オクタンに溶解した DMN 異性体混合物のゼオライトによる液相吸着分離を行い、超臨界相吸着分離と分離効果を比較し、超臨界相吸着分離の有効性を検討する。

超臨界相吸着分離を利用した分離プロセス設計の際には、超臨界相吸着における分離目的物質の吸着係数および粒子内有効拡散係数のような吸着特性に関する基礎的知見が必要となる。そこで本研究では、超臨界流体クロマトグラフィーを用いたインパルス応答法により、2,6-および 2,7-DMN 異性体の超臨界相吸着における吸着係数、粒子内有効拡散係数および軸方向混合拡散係数を種々の温度・圧力において測定し、そのデータを蓄積する。さらに、これらの基礎データに基づき、超臨界相吸着分離の分離機構の解明を試みる。

また、超臨界相吸着分離における分離目的物質の吸着挙動が何らかの方法であらかじめ推算できれば非常に有用であり、そのような推算法あるいは相関法の確立は分離プロセス設計における要請でもある。そこで、総括物質移動係数と直線(Henry)型吸着平衡を仮定した吸着モデルにより得られた破過曲線の相関を試み、工学的に有用な相関手法を確立する。以上が本研究の課題である。

### 1.3 本論文の構成

本論文は全編 7 章から構成される。

第 1 章では、本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、芳香族化合物異性体の分離、超臨界相吸着の吸着特性および応用技術ならびに超臨界相吸着における破過曲線の相関に関する既往の研究について述べる。

第 3 章では、DMN 異性体の超臨界相吸着における 2,6-DMN+2,7-DMN 混合溶質系ならびに 2,6-DMN および 2,7-DMN 単一溶質系の吸着挙動の測定について述べる。

第 4 章では、DMN 異性体の液相吸着における吸着挙動の測定について述べる。

第 5 章では、超臨界流体クロマトグラフィーを用いたインパルス応答法による DMN 異性体の超臨界相吸着における吸着特性の解明について述べる。

第 6 章では、本研究で提出した総括物質移動係数と直線(Henry)型吸着平衡を仮定した吸着モデルによる破過曲線の相関について述べる。

第 7 章は、本研究の総括である。

## 第2章 既往の研究

### 2.1 芳香族化合物異性体の分離

芳香族化合物異性体は、融点や沸点等の性質が極めて類似しているため、蒸留や溶媒抽出等の従来の分離手法により、目的物質を高純度で分離精製することは困難である。このような難分離系混合物である芳香族化合物異性体に適用可能な手法として、吸着分離、圧力晶析等の種々の分離手法が報告されている<sup>75, 112)</sup>。なかでも液相吸着分離や超臨界流体を利用した分離が、高度分離を可能にする分離手法として注目を集めており、それらに関する報告例も多い。本節では、これらの分離手法による芳香族化合物異性体の分離に関する既往の研究について述べる。

#### 2.1.1 液相吸着分離<sup>112, 134)</sup>

吸着操作は古くからある分離技術であり、これまで様々な産業分野において利用されてきたが、ゼオライト吸着剤の登場により、その優れた吸着特性(極性分子への特異な吸着親和性や分子ふるい機能など)を活かした高度分離プロセスが近年新たに開発されてきている。ここでは、液相吸着分離による芳香族化合物異性体の分離に関する研究例を紹介するが、現在のところ研究対象系が少ないため、これまで報告されているキシレン異性体系、クレゾール異性体系、ジエチルベンゼン異性体系、ジイソプロピルベンゼン異性体系およびジメチルナフタレン異性体系の分離に関する現状とその問題点について述べる。

##### [1] キシレン異性体の分離

キシレン異性体は、*o*-, *m*-, *p*-キシレンおよびエチルベンゼンといった異性体が存在し、特に *p*-キシレンはポリエステル繊維の中間原料であるテレフタル酸製造原料として重要な用途をもっている。そのため、有効な分離手法が長年望まれていたが、米国の UOP 社により Parex 法<sup>17, 132)</sup>が開発され、*p*-キシレンの吸着分離プロセスが確立したといえる。この方法は、カチオン交換したフォージャサイト型(X型またはY型)ゼオライトを吸着剤として用いた擬似移動床型液相吸着分離プロセスであり、1回の操作でほぼ100%の*p*-キシレンを回収できると報告されている。我が

国でも同一原理による分離法として、東レ(株)により Aromax 法<sup>106)</sup>が開発され工業化されている。また、Parex 法と同一原理を用いたものとして、キシレン異性体混合物からエチルベンゼンを分離するための Ebex 法<sup>25, 26)</sup>, *n*-パラフィンを分離するための Molex 法<sup>13, 122)</sup>および *n*-オレフィンを分離するための Pacol-Olex 法<sup>14)</sup>があり、これらの方法は総称して Sorbex 法<sup>15, 16)</sup>と呼ばれている。また、我が国の旭化成工業(株)により、キシレン異性体混合物から *p*-キシレンとエチルベンゼンを単離することが可能な分離技術が開発されている<sup>109-111)</sup>。これは、フォージャサイト型ゼオライトを用いたクロマトグラフィー分離であり、*p*-キシレンおよびエチルベンゼンをそれぞれほぼ 100%回収することができるという報告されている。吸着選択性を高める上で重要な要素となるのがゼオライト吸着剤へのカチオン添加であり、種々のカチオンを用いた研究が多数報告されている。*p*-キシレンに対して吸着選択性が特に強いものとしては、カリウムイオン添加型<sup>141)</sup>、カリウムイオンとバリウムイオン添加型<sup>31)</sup>およびアンモニウムイオン添加後にカリウムイオンを添加したフォージャサイト型ゼオライト<sup>141)</sup>や、水素イオンを添加したモルデナイト型ゼオライトや ZSM-5<sup>78)</sup>などが報告されている。これは、カチオン添加により、ゼオライト吸着剤の細孔径の変化およびゼオライト吸着剤の極性分子への吸着親和性の変化が起こり、吸着選択性が影響を受けるためであると考えられる。また Wolf ら<sup>141)</sup>は、フォージャサイト型の中でも X 型に比べ Y 型ゼオライトの方が分離効果が高いことを示している。最近では、吸着特性に関する検討も行われており、例えば Carra らによる研究<sup>19, 73, 103-105, 123)</sup>が挙げられる。彼らは、KY 型ゼオライトを用いた液相および気相吸着における *m*-および *p*-キシレンの吸着平衡や破過挙動等について実験的だけでなく理論面においても広範囲に研究し、それらの知見を基に分離効率の向上性を検討している。

## [2] クレゾール異性体の分離

クレゾール異性体は、*o*-、*m*-および *p*-クレゾールの 3 種の異性体が存在し、殺菌消毒剤、木材防腐剤等として、または合成樹脂や可塑剤等の原料として用いられる。クレゾール異性体の分子径を比較した場合、*p*-クレゾールは *o*-および *m*-クレゾールよりもわずかに小さいため、ゼオライト吸着剤の分子ふるい機能により、クレゾール異性体混合物から *p*-クレゾールだけを選択的に吸着分離することが期待できる。Namba ら<sup>78)</sup>は、ZSM-5 に種々のカチオンを添加することにより、ゼオライト吸着剤

の細孔径を調節し、その分離効果を比較している。その結果、無添加の場合に比較して、カチオン添加により *p*-クレゾールに対する吸着選択性をいくらか向上させることは可能であるが、その効果は著しいとはいえないことを示している。さらに彼らは、ZSM-5 に対するナトリウムイオン添加量を変化させることにより細孔径を調節し、その効果を検討している。その場合、ナトリウムイオンの添加量の増加に伴い、吸着選択性は向上するが、吸着量は単調に減少することが示されている。

### [3] ジエチルベンゼン異性体の分離

ジエチルベンゼン異性体は有機溶剤として様々な用途があるが、通常 *o*-, *m*-および *p*-体の 3 種の異性体混合物として存在している。特に、*p*-ジエチルベンゼンは、上述の Parex 法において脱着剤として用いられるため、異性体混合物からの効率的な分離精製が望まれている。ジエチルベンゼン異性体の吸着分離に対しては、Sorbex 法の適用により 97%以上の回収が可能であると報告されている<sup>16)</sup>。また、Lu と Lee<sup>63)</sup>は、種々のカチオンを添加した X 型ゼオライト、Y 型ゼオライト、ZSM-5 および天然フォージャサイトをを用いて、流通型の気相および液相吸着によるジエチルベンゼン異性体の分離を検討し、カチオンを添加した天然フォージャサイトが最も分離効果が高いと報告している。

### [4] ジイソプロピルベンゼン異性体の分離

ジイソプロピルベンゼン異性体は溶剤等の用途があるが、その構造から 1,3-(または *m*-)および 1,4-(または *p*-)ジイソプロピルベンゼンの 2 種の異性体が存在する。ジイソプロピルベンゼン異性体におけるイソプロピル基は、キシレン異性体やクレゾール異性体におけるメチル基や水酸基よりも大きいため、分子ふるい機能を利用した高度な吸着分離が期待できる。Namba ら<sup>78)</sup>は、モルデナイト型ゼオライトを用いることにより、1,4-ジイソプロピルベンゼンが選択的に吸着され、バリウムイオンを添加することにより、さらに分離効果が向上することを示している。また、ZSM-5 を用いた場合は、分子ふるい機能により 1,4-ジイソプロピルベンゼンのみが吸着され、高度分離が可能であることを示している。このように、芳香族化合物異性体の置換基が大きい場合は、カチオン添加による細孔径の調節によって分子ふるい機能を向上させることにより、異性体の高度分離が可能であることがわかる。

## [5] ジメチルナフタレン異性体の分離

ジメチルナフタレン (DMN) 異性体は、置換基の位置の異なる 10 種類の異性体を有する。2,6-DMN は優れた品質の合成繊維やフィルムのような高分子材料を合成するための中間体であるポリエチレンナフタレート (PEN) の原料として不可欠であるが、その他の 9 種類の異性体は工業的にほとんど価値がない。そこで、DMN 異性体混合物の中から高純度の 2,6-DMN を分離精製することが必要となるが、特に 2,7-DMN との分離が非常に困難であり、工業的に重要な課題となっている。フォージャサイト型ゼオライトを吸着剤として用いた液相吸着分離により、2,7-DMN が選択的に吸着され 2,6-DMN の分離が可能であることは比較的以前から知られており、これに関する研究例は数多く報告されている<sup>35-37, 88, 99)</sup>。しかしながら、液相吸着分離操作のみでは、高純度の 2,6-DMN を高収率で得ることが難しいことが報告されており、また溶媒からの分離の工程が必要となるという問題が生じる。そのため、DMN 異性体の融点の差異に着目した晶析分離が有効な分離手法の一つと考えられるが、2,6-DMN を晶析分離のみで異性体混合物から単離しようとした場合、2,6-DMN は 2,7-DMN と共晶体を形成することが知られており、混合物中に 2,7-DMN が高い濃度で存在する場合、晶析分離によって高純度の 2,6-DMN を高い回収率で分離精製することはほとんど不可能である。そこで、近年では液相吸着分離と晶析分離を組み合わせた複合技術による高度分離が試みられている<sup>67, 83, 118)</sup>。Maki ら<sup>67)</sup>は、晶析分離にクロマトグラフィー分離を組み合わせることにより、高純度の 2,6-DMN を高収率で得られることを示している。

これまでの DMN 異性体分離に用いられてきた吸着剤は、フォージャサイト型ゼオライトが一般的であるが、最近ではカチオン交換等により分離効果を向上したゼオライト吸着剤の開発に関する研究も盛んである。最近報告された興味深い研究の一つとして、Inui と Pu<sup>37)</sup>による NaY 型ゼオライトを用いた常圧流通型液相吸着および脱着による、2,6-DMN の他の 9 種類の異性体からの分離に関する研究が挙げられる。彼らは、NaY 型ゼオライトに合成段階でリチウムイオンを添加することにより、通常の NaY 型またはリチウムイオンによりカチオン交換した NaY 型ゼオライトと比較して分離効果が向上することを示している。これは、ゼオライト合成段階のカチオンの添加によりゼオライト吸着剤の有効細孔径が変化するため、DMN 異性体の分子径の差異を利用した分子ふるい機能による分離が可能になるためである。しかし

ながら、分子ふるい機能を利用した分離では、2,6-および 2,7-DMN のような分子径がほぼ同等である分子の分離は困難であることが示されている。そこで、Pu ら<sup>88)</sup>は、細孔径、構造、組成および交換カチオン等を変化させた種々のゼオライトを合成し、それらを用いた常圧流通型液相吸着により 2,6-および 2,7-DMN の分離を試みている。その結果、鉄イオンを添加した BEA 型ゼオライトを用いた場合に分離効果が高いことを示している。また、Rota ら<sup>89)</sup>は種々のイオンによりカチオン交換した NaY 型ゼオライトを用いることにより、2,6-および 1,5-DMN 系、2,7-および 1,5-DMN 系ならびに 2,6-および 2,7-DMN 系の液相吸着分離を試み、交換カチオンの分離に及ぼす影響を比較している。その結果、すべての系に対してカリウムイオンを添加することにより、分離効果が飛躍的に向上することが示されている。さらに、彼らは 1,5-, 2,6-および 2,7-DMN 異性体に対する双極子モーメントを半経験的分子軌道法により計算し、ゼオライトによる DMN 異性体の吸着分離は双極子モーメントの差異に基づく分離であると結論づけている。

## 2.1.2 超臨界流体を利用した分離<sup>38, 68, 102, 134)</sup>

超臨界流体とは、臨界温度および臨界圧力を超えた非凝縮性高密度流体のことであり、温度・圧力の調節により溶解特性が容易に制御できる、気体と液体の利点を兼ね備えた輸送物性を有するなどの特徴を持つ。現在、このような超臨界流体を利用した技術は、その特異な性質を利用して広い分野への応用が考えられている。なかでも超臨界流体の溶媒特性を利用することにより、「溶媒は液体である」という従来の溶媒に対する固定観念を打破する新しい溶媒として、これまでの液体溶媒では分離・精製が困難な系への応用が種々試みられている。超臨界流体を分離溶媒とする操作としては、抽出、晶析および吸着・脱着等が挙げられる。以下に、超臨界流体を利用した芳香族化合物異性体の代表的な分離手法である、超臨界流体抽出および超臨界流体クロマトグラフィー分離に関する既往の研究について述べる。

### [1] 超臨界流体抽出による分離

超臨界流体を抽出溶媒として応用した場合、Figure 2.1 に示されるように臨界点をわずかに超えた領域においては圧力変化により極めて大きな密度変化が得られ、この密度の変化により溶媒と溶質間の分子間相互作用が増大するため、常温常圧では



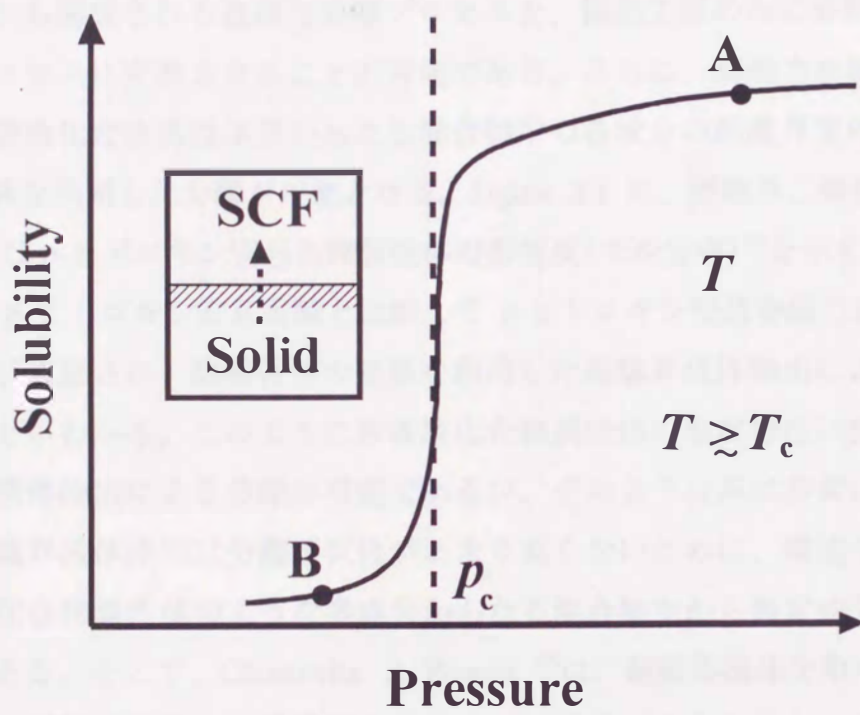


Figure 2.1 Relationship between solubility and pressure.

ほとんど溶解力をもたなかった溶媒に大きな溶解力を付与することが可能となる。このような大きな溶解度差を利用すれば、Figure 2.2 に示されるように高压域で目的物質の抽出を行い、低压域で抽出した目的物質と超臨界流体との分離を行うことができる。この分離システムは圧力変化法と呼ばれ、超臨界流体抽出では最も一般的な手法である。また、超臨界流体は圧力制御のみで溶解特性を様々に変化させることが可能であるため、1種類の溶媒で多種類の液体溶媒に匹敵するような溶解特性をもたせることが可能となる。それにより、これまでの多種類の液体溶媒を用いた多くの工程から構成される複雑な分離プロセスを、抽出工程のみに簡略化された新しい分離プロセスに変換させることが可能である。さらに、溶解力を制御することにより、芳香族化合物異性体等からなる混合物中の各成分の超臨界流体に対する溶解特性の差異を利用した分離が可能となる。Figure 2.3 に、超臨界二酸化炭素に対する *o*-, *m*-および *p*-ヒドロキシ安息香酸異性体の溶解度(モル分率)<sup>57)</sup>を示す。この図より、*m*-および *p*-ヒドロキシ安息香酸と比較して *o*-ヒドロキシ安息香酸の溶解度が非常に高いことが確認され、溶解特性の差異を利用した超臨界流体抽出による分離が可能であることがわかる。このように芳香族化合物異性体の溶解特性に差異がある場合は超臨界流体抽出による分離が可能であるが、そのような系は非常に少ない。一般的に、超臨界流体抽出は分離選択性があまり高くないために、構造や性質の類似した芳香族化合物異性体のような多成分からなる混合物中から特定成分を単離するのは困難である。そこで、Chimowitz と Pennisi<sup>20)</sup>は、超臨界流体を用いる分離技術を粗分離から精製の段階まで高度化するために、逆行析出分離法という新しい分離技術を提案している。この分離手法では超臨界流体を抽出溶媒としてのみならず晶析溶媒として用いる。Figure 2.4 に逆行析出分離法の原理を模式的に示す。超臨界流体中の溶質の異なる温度における溶解度曲線には、溶解度に及ぼす圧力依存性が異なり交差圧力が観察される。すなわち、交差圧力より高压側では温度上昇に伴って溶解度が増加するが、交差圧力より低压側では温度上昇により溶解度が下がるという逆行晶析現象が起こる。このように、ある圧力を境にして溶解特性の温度依存性が変わるという現象は通常の液体溶媒ではみられない現象であり、超臨界流体の特異な性質の一つである。2種類の物質 A および B からなる混合物を、温度  $T_L$ 、圧力は A 成分と B 成分の交差圧力  $p_A$  および  $p_B$  の間の  $p$  で超臨界流体を用いて抽出(超臨界流体抽出工程)し、その後圧力を一定に保ったまま温度を  $T_H$  まで上げると、逆行晶

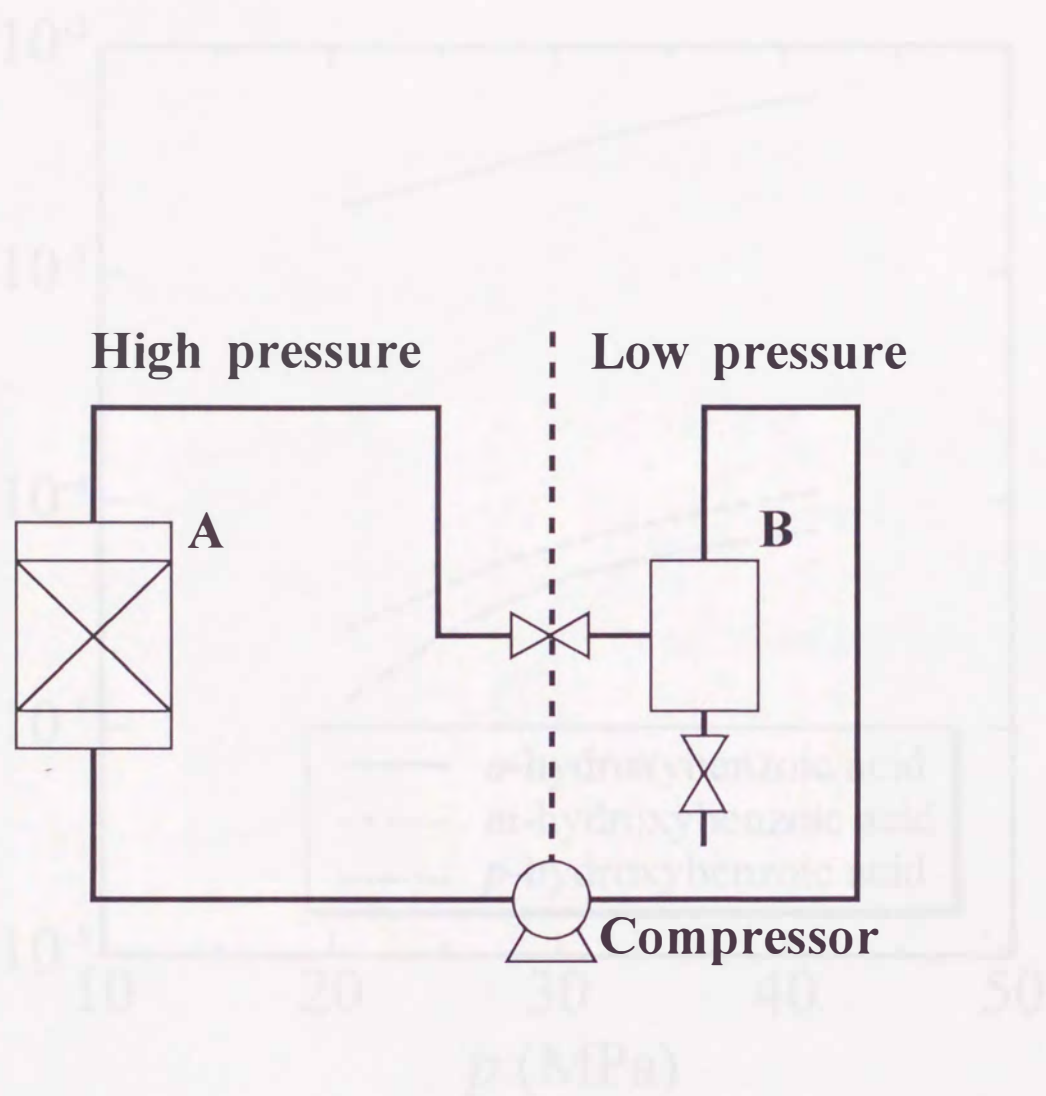


Figure 2.2 Principle of supercritical fluid extraction.

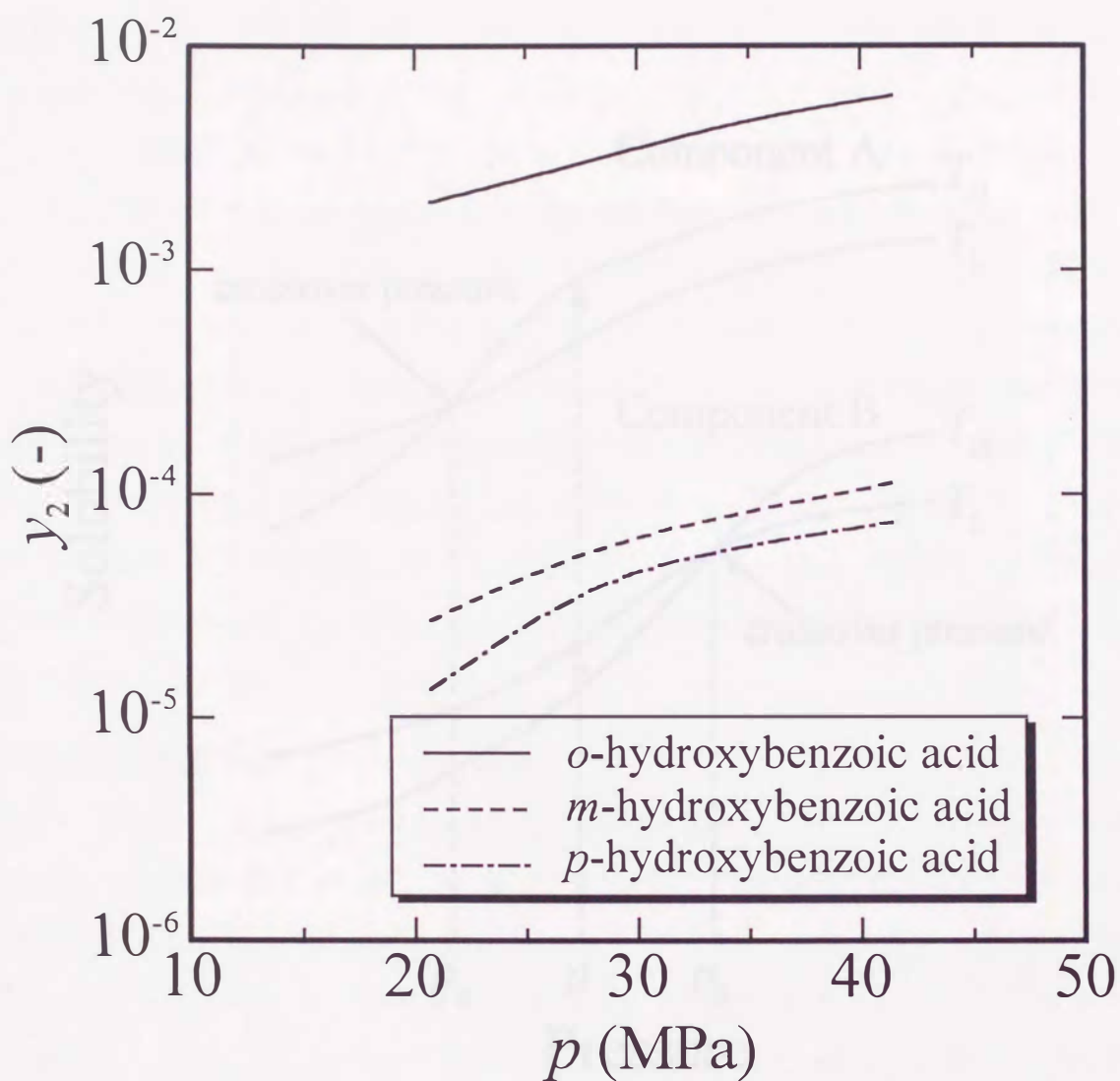
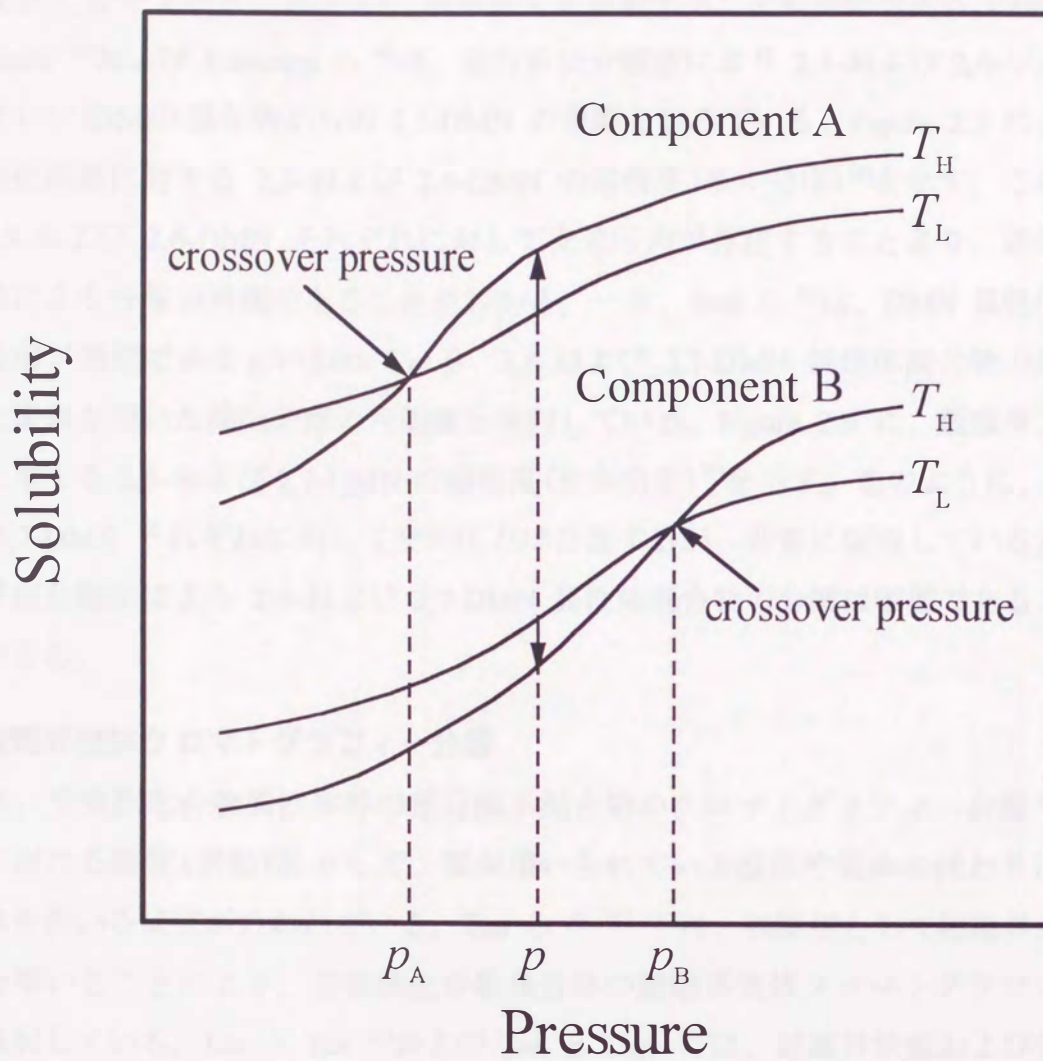


Figure 2.3 Solubilities of  $o$ -,  $m$ -, and  $p$ -hydroxybenzoic acids in supercritical carbon dioxide at 373 K <sup>57</sup>:  $y_2$ , mole fraction of hydroxybenzoic acids in supercritical carbon dioxide;  $p$ , pressure.

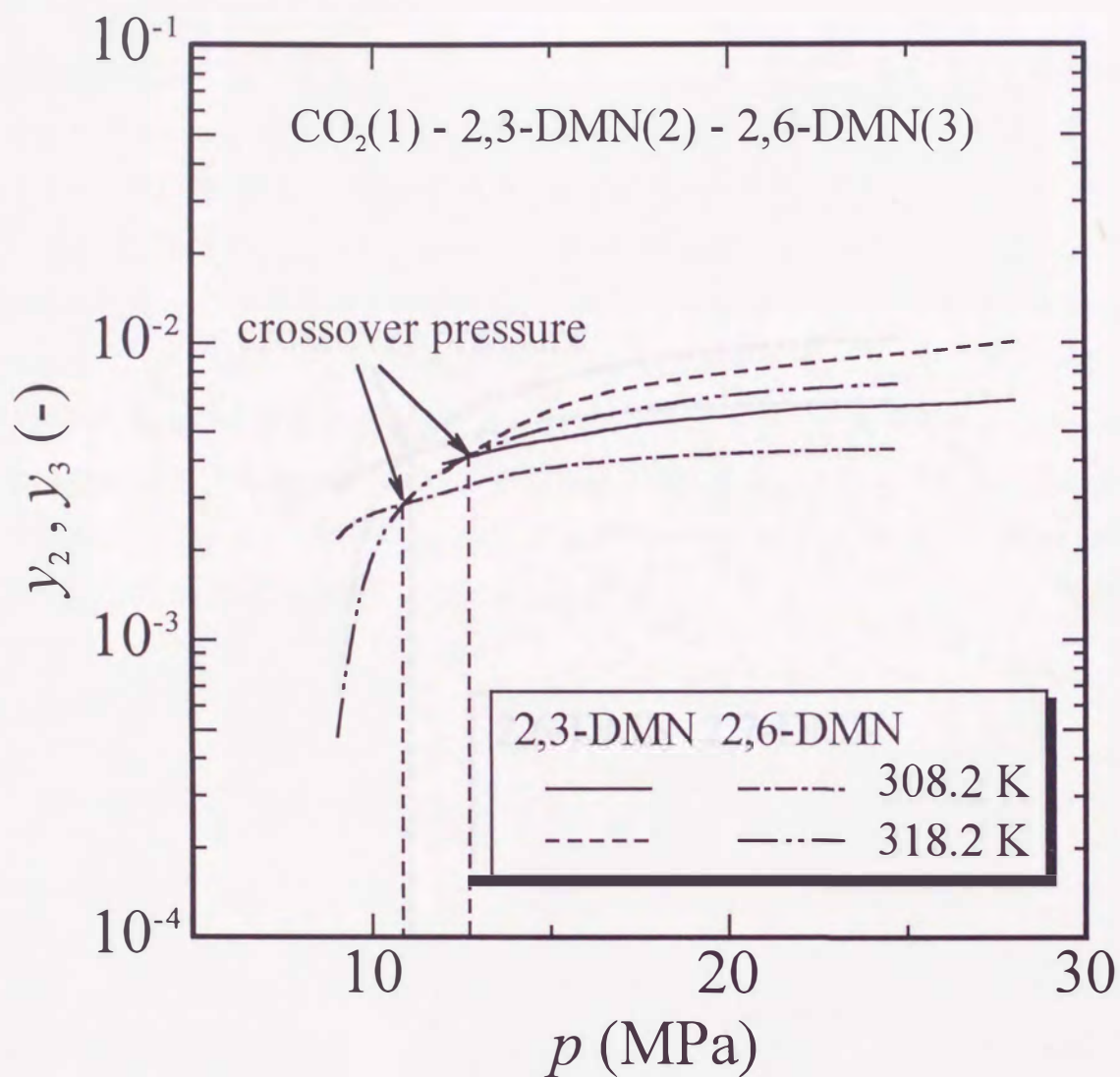


**Figure 2.4 Principle of retrograde crystallization.**

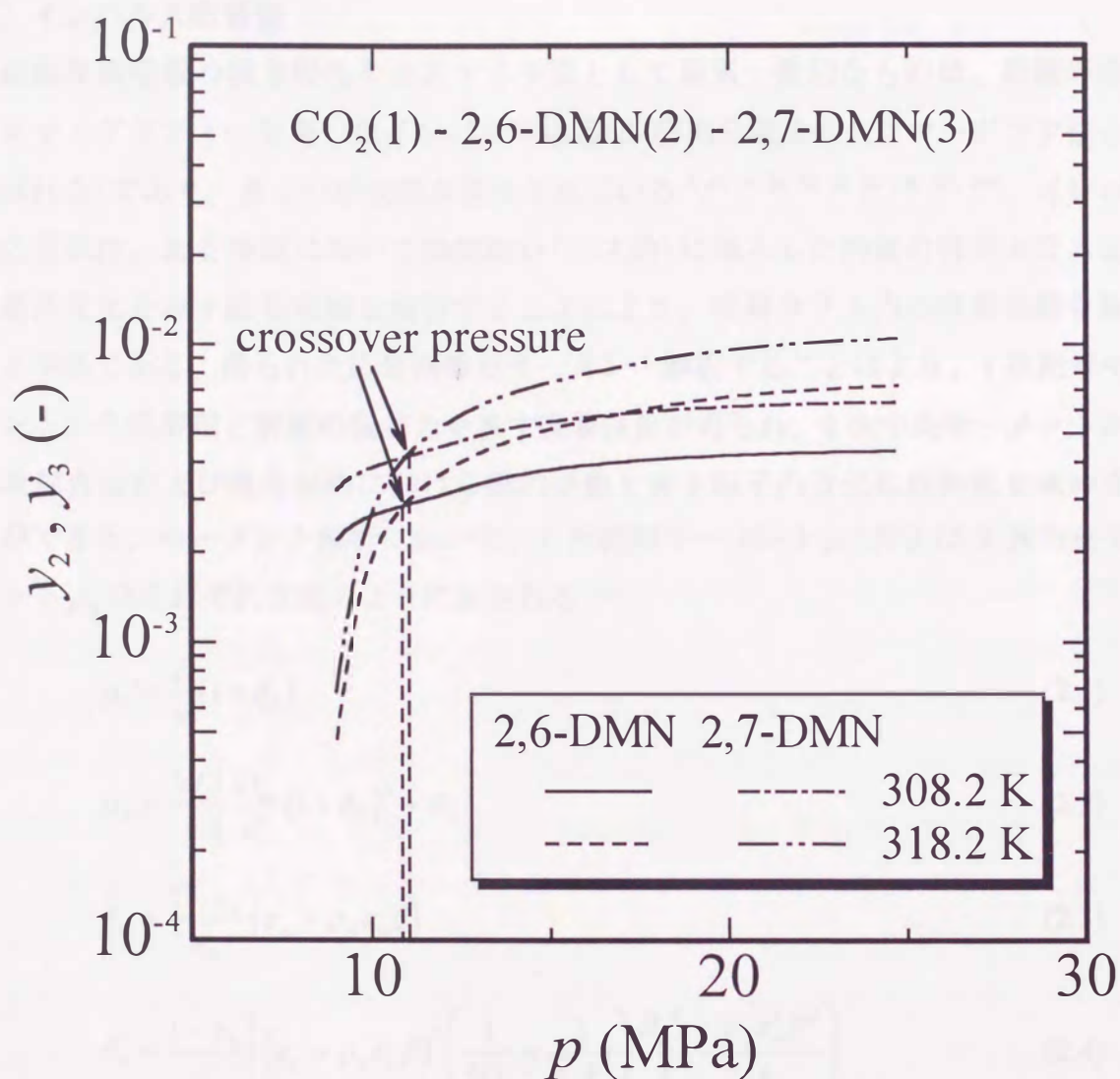
析により過飽和状態になった成分 B は析出するが未飽和状態の成分 A は析出しない(超臨界流体晶析工程)。このことから、原理的には 1 回の操作で混合物中から純物質 B を単離する高度分離技術の実現が可能になる。一方、温度  $T_H$  で抽出を行った後に温度を  $T_L$  まで下げることにより、純物質 A を単離することも可能である。Chimowitz と Pennisi<sup>20)</sup> および Johnston ら<sup>44)</sup> は、逆行析出分離法により 2,3-および 2,6-ジメチルナフタレン(DMN)混合物からの 2,3-DMN の単離を試みている。Figure 2.5 に、超臨界二酸化炭素に対する 2,3-および 2,6-DMN の溶解度(モル分率)<sup>58)</sup>を示す。このように、2,3-および 2,6-DMN それぞれに対して交差圧力が存在することより、逆行析出分離法による分離が可能であることがわかる。一方、Iwai ら<sup>39)</sup> は、DMN 異性体系で最も分離が困難であるといわれている、2,6-および 2,7-DMN 異性体混合物の超臨界二酸化炭素を用いた抽出分離の可能性を検討している。Figure 2.6 に、超臨界二酸化炭素に対する 2,6-および 2,7-DMN の溶解度(モル分率)<sup>39)</sup>を示す。このように、2,6-および 2,7-DMN それぞれに対して交差圧力は存在するが、非常に類似しているため、逆行析出分離法による 2,6-および 2,7-DMN 異性体混合物の分離は困難であることが確認できる。

## [2] 超臨界流体クロマトグラフィー分離

近年、芳香族化合物異性体等の難分離系混合物のクロマトグラフィー分離や吸着分離における溶媒(移動相)として、従来用いられている液体や気体の代わりに超臨界流体を用いる研究が行われている。Tan ら<sup>61, 125, 131)</sup> は、移動相として超臨界二酸化炭素を用いることにより、芳香族化合物異性体の超臨界流体クロマトグラフィー分離を検討している。Lin と Tan<sup>61)</sup> および Tan と Tsay<sup>131)</sup> は、超臨界状態および気体状態の二酸化炭素を移動相として用い、エチルベンゼンと *m*-キシレンおよび *p*-キシレンと *m*-キシレンのシリカライトによるクロマトグラフィー分離を試み、それらの分離効果を比較している。その結果、超臨界状態下の分離に比較して常圧状態下の分離のほうが分離効果が高いことが示されている。さらに、Tan と Huang<sup>125)</sup> は、1,2,4-および 1,3,5-トリメチルベンゼン異性体の超臨界流体クロマトグラフィー分離を試み、圧力の上昇に伴い分離効果が低下するという、キシレン異性体と同様な結果を得ている。これは、超臨界流体の密度の上昇に伴い増加する溶解力(溶媒-溶質間の相互作用)が、吸着力(溶質-吸着剤間の相互作用)より強くなるためであると考えられる。



**Figure 2.5** Solubilities of 2,3- and 2,6-dimethylnaphthalenes (DMN) in supercritical carbon dioxide <sup>58)</sup>:  $y_2$ , mole fraction of 2,3-DMN in supercritical carbon dioxide;  $y_3$ , mole fraction of 2,6-DMN in supercritical carbon dioxide;  $p$ , pressure.



**Figure 2.6** Solubilities of 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalenes (DMN) in supercritical carbon dioxide <sup>39)</sup>:  $y_2$ , mole fraction of 2,6-DMN in supercritical carbon dioxide;  $y_3$ , mole fraction of 2,7-DMN in supercritical carbon dioxide;  $p$ , pressure.



## 2.2 超臨界相吸着の吸着特性

### 2.2.1 測定法<sup>50, 75, 80)</sup>

#### [1] インパルス応答法

超臨界相吸着の吸着特性を検討する手法として最も一般的なものは、超臨界流体クロマトグラフィーを用いたインパルス応答法(溶出分離法やクロマトグラフ法とも呼ばれる)であり、多くの研究例が報告されている<sup>5, 27, 28, 33, 53, 59, 92, 116, 117, 144)</sup>。インパルス応答法は、ある時刻において瞬間的(パルスの)に導入した溶質の吸着カラム出口の濃度変化を表す応答曲線を解析することにより、吸着カラム内の吸着挙動を検討する手法である。得られた応答曲線をモーメント解析することにより、1次絶対モーメントから吸着剤と溶質の吸着力を表す吸着係数が得られ、2次中央モーメントから吸着剤表面および吸着剤内における動的挙動を表す粒子内有効拡散係数を求めることができる。モーメント解析において、1次絶対モーメント $\mu_1'$ および2次中央モーメント $\mu_2$ はそれぞれ次式のように表される<sup>139)</sup>。

$$\mu_1' = \frac{L}{v}(1 + \delta_0) \quad (2.1)$$

$$\mu_2 = \frac{2L}{v} \left[ \frac{D_{ax}}{v^2} (1 + \delta_0)^2 + \delta_1 \right] \quad (2.2)$$

$$\delta_0 = \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} (\varepsilon_p + \rho_p \varepsilon_p \beta) \quad (2.3)$$

$$\delta_1 = \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \left[ (\varepsilon_p + \rho_p \varepsilon_p \beta)^2 \left( \frac{1}{5D_c} + \frac{1}{k_F R_p} \right) \frac{R_p^2}{3} + \frac{\rho_p \varepsilon_p^2 \beta^2}{k_a} \right] \quad (2.4)$$

ここで、 $L$ は吸着カラムの長さ、 $v$ は空隙速度、 $D_{ax}$ は軸方向混合拡散係数、 $\varepsilon_b$ は層空隙率、 $R_p$ は吸着剤粒子半径、 $D_c$ は粒子内有効拡散係数、 $\rho_p$ は吸着剤粒子密度、 $\varepsilon_p$ は吸着剤粒子空隙率、 $k_F$ は境膜物質移動係数、 $k_a$ は吸着速度定数、 $\beta$ は吸着係数である。式(2.1)より、吸着係数は $L/v$ を横軸にとり $\mu_1'$ を縦軸にとった際に得られる直線の傾きから求められる。また、式(2.2)より、粒子内有効拡散係数および軸方向混合拡散係数は、 $1/v^2$ を横軸にとり $\mu_2/(2L/v)$ を縦軸にとった直線の切片および傾きから求められる。Leeら<sup>59)</sup>は、インパルス応答法により超臨界および亜臨界状態下の二酸化

炭素中のトルエンとナフタレンのシリカゲルに対する吸着挙動を検討している。その結果、温度が高い場合または圧力が低い場合に吸着係数および粒子内有効拡散係数は大きくなることを示している。また、Goto ら<sup>33)</sup>は、超臨界二酸化炭素中の酢酸エチルの活性炭に対する吸着挙動を検討し、Lee らと同様の結果を得ている。このように吸着係数が温度の上昇に伴い大きくなる傾向は、通常の吸着現象とは異なる傾向であり、超臨界相吸着特有の現象として非常に興味深い結果である。インパルス応答法では、キャパシティーファクター(保持係数) $k$ あるいは分配係数  $K_p$  により吸着特性を検討する機会が多い。溶質のキャパシティーファクターと吸着剤(固定相)と超臨界流体(移動相)間の分配係数  $K_p$  は、次式により表すことができる<sup>74)</sup>。

$$k = \frac{n_s}{n_m} = \frac{t_R - t_0}{t_0} = K_p \frac{v_s}{v_m} \quad (2.5)$$

ここで、 $n_s$  は固定相中の溶質のモル数、 $n_m$  は移動相中の溶質のモル数、 $t_R$  は溶質の保持時間、 $t_0$  は空保持時間、 $v_s$  は吸着カラム内の固定相の体積、 $v_m$  は吸着カラム内の移動相の体積である。分配係数は溶質の吸着剤に対する吸着力と超臨界流体に対する溶解力との相対的な強さを表している。Shim と Johnston<sup>116)</sup>は、超臨界二酸化炭素中のナフタレンおよびフェナントレンの  $C_{18}$  を表面に化学結合させたシリカに対する吸着挙動を検討している。彼らにより得られた分配係数の結果を Figure 2.7 に示す。これより、分配係数は圧力の増加に伴い減少しているが、その傾向は温度によって異なっており、非常に複雑な挙動を示すことがわかる。一方、Figure 2.8 に示すように、分配係数を溶媒密度に対して表した場合、傾きがほぼ一様な直線関係が得られ、温度の増加に伴い単調に減少することがわかる。これらの結果より、彼らは超臨界相吸着においては、超臨界流体の密度増加に伴い大きくなる溶解力と温度上昇に伴い減少する吸着力の複合効果により、Figure 2.7 のような複雑な挙動を示していると考察している。

## [2] ステップ応答法

ステップ応答法(飽和法や破過曲線法とも呼ばれる)は、吸着カラムに連続的(ステップ状)に一定濃度の溶質を導入し、吸着カラム出口において得られる溶質濃度の応答曲線(破過曲線)により吸着特性を検討する手法である。ステップ応答法は、得られた破過曲線を解析することにより、インパルス応答法では求めることが困難であ

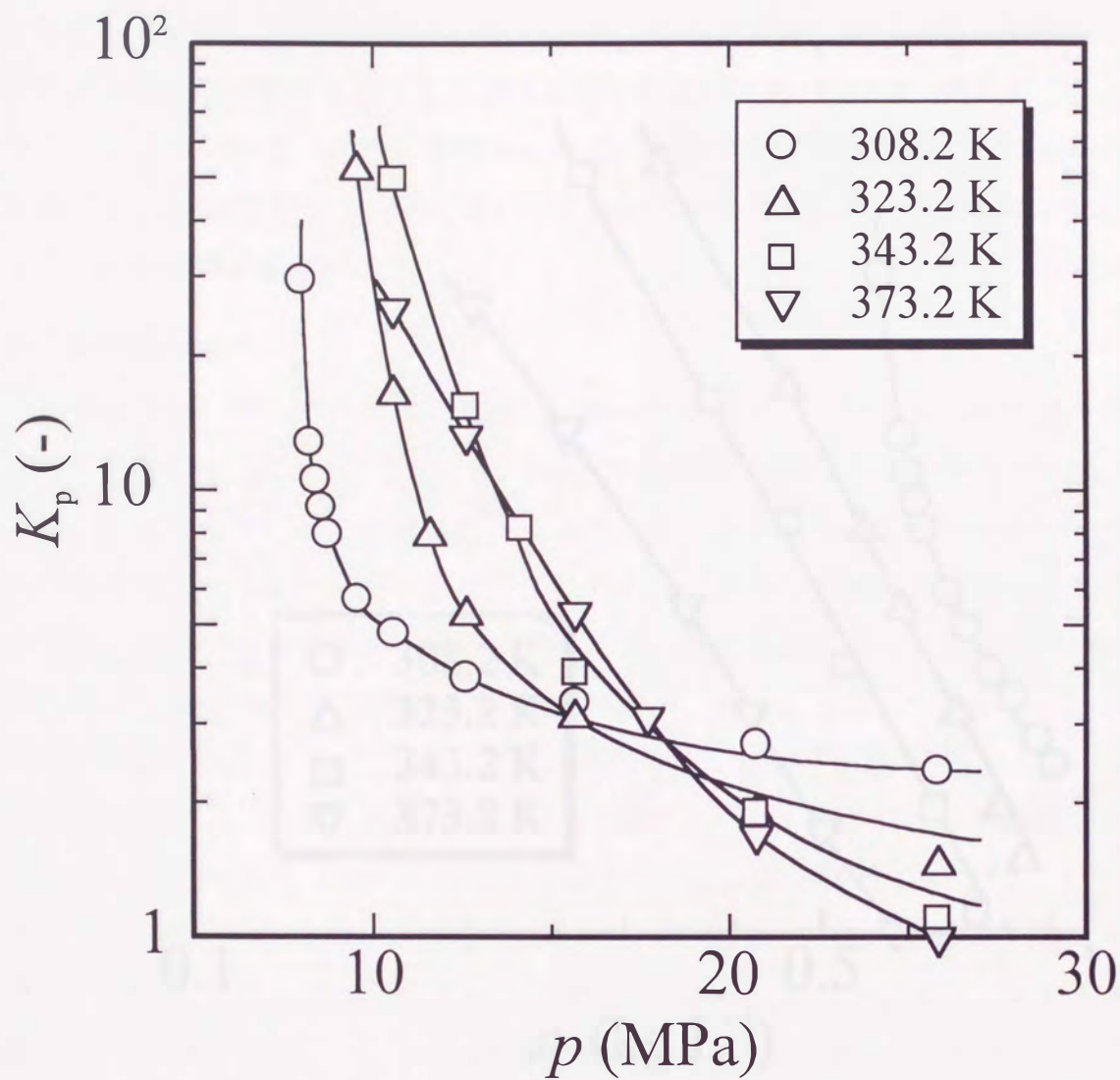
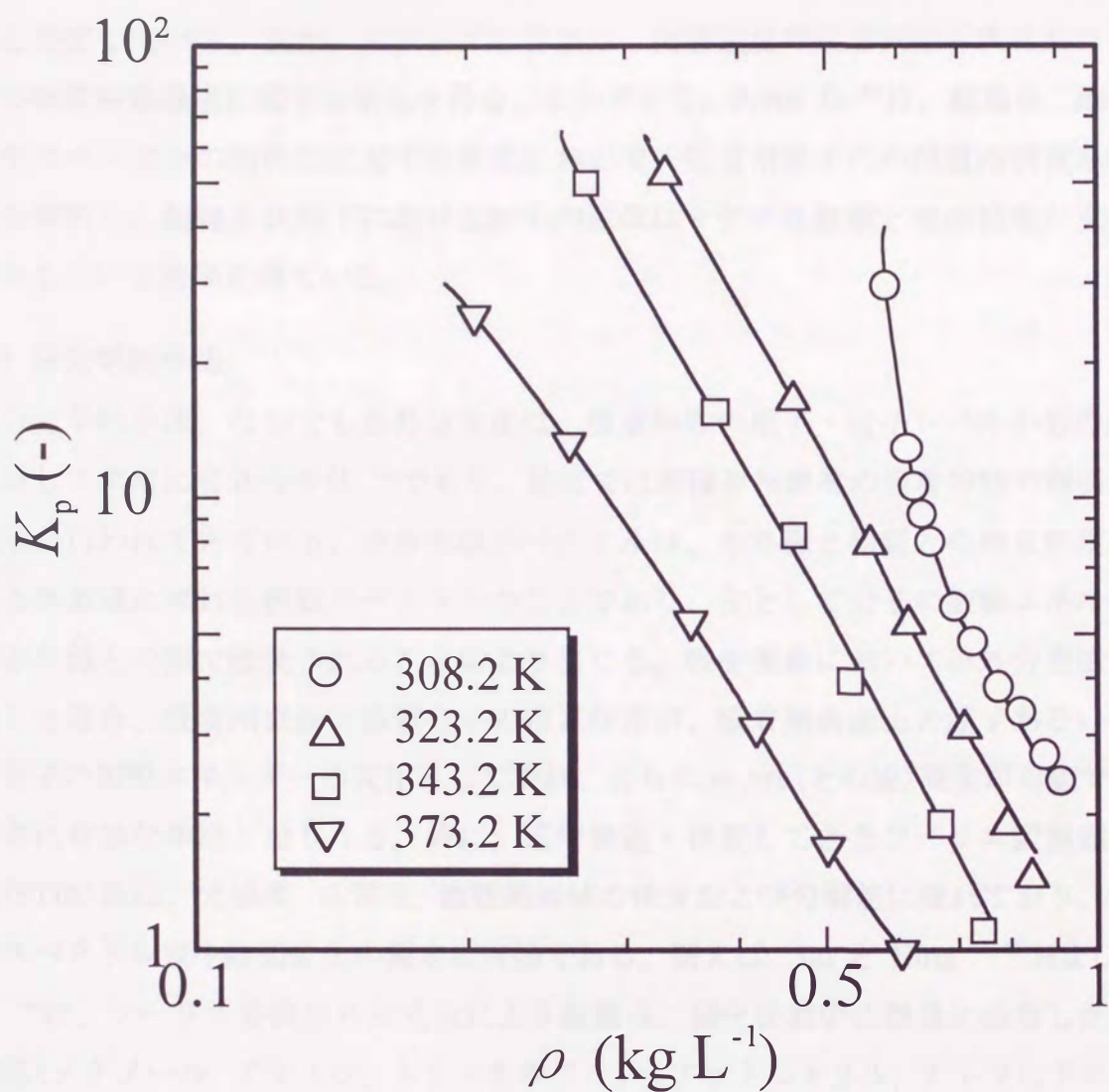


Figure 2.7 Distribution coefficients of naphthalene between  $C_{18}$ -bonded silica and carbon dioxide versus pressure<sup>117</sup>:  $K_p$ , distribution coefficient;  $p$ , pressure.



**Figure 2.8** Distribution coefficients of naphthalene between  $\text{C}_{18}$ -bonded silica and carbon dioxide versus density <sup>117</sup>:  $K_p$ , distribution coefficient;  $\rho$ , density.

る平衡吸着量(吸着等温線)や、溶質濃度が高い場合の粒子内有効拡散係数等の測定が可能となる。Tan と Liou<sup>130)</sup>, Shojibara ら<sup>119)</sup>および Nagahama ら<sup>76)</sup>は、ステップ応答法により、超臨界二酸化炭素中のベンゼンやトルエンの活性炭に対する吸着等温線を測定している。また、ステップ応答法は、吸着速度や吸着剤粒子内における溶質の物質移動機構に関する情報を得ることができる。Porto ら<sup>87)</sup>は、超臨界二酸化炭素中のベンゼンの活性炭に対する吸着において、吸着剤粒子内の溶質の物質移動機構を検討し、超臨界状態下における粒子内拡散はマクロ孔拡散と表面拡散が支配的であるという結果を得ている。

### [3] 分光学的手法

分光学的手法、なかでも赤外分光法は、吸着特性の原子・分子レベルからの解明に対して非常に有効な手法<sup>62)</sup>であり、最近では超臨界相吸着の吸着特性の解明への適用が行われてきている。赤外吸収スペクトルは、赤外線と物質との相互作用により赤外領域に現れる吸収スペクトルのことであり、主として分子の振動エネルギーが赤外線との間で授受されることにより生じる。吸着現象において赤外分光法を適用した場合、吸着剤表面と溶質分子の相互作用が、吸着剤表面上の原子あるいは溶質分子の振動エネルギーの変化として現れ、さらに *in situ*(その場)測定が可能であり非常に有効な手法となりうる。特に、近年発達・普及してきたフーリエ変換赤外分光(FTIR)法は、光感度、応答性、波数絶対値の精度および分解能に優れており、微少なスペクトル差や時間変化の測定に有効である。例えば、Jin と Nitta<sup>41, 42)</sup>および Jin ら<sup>43)</sup>は、フーリエ変換赤外分光法により超臨界二酸化炭素中に微量に溶解した有機溶媒(メタノール, アセトン, トリエチルアミン, アセトニトリル, テトラヒドロフラン, ジエチルエーテルおよびメタノール-*d*)がシリカゲルに対して吸着する際の赤外吸収スペクトルを、常圧から超臨界状態までにわたり透過法により測定し、吸着特性を検討している。その結果、水素結合した OH 結合のスペクトル強度が加圧により減少することが観察され、これにより超臨界状態下では圧力が増加すると有機溶媒の吸着量は減少すると考察している。

### [4] 分子シミュレーション

最近の高速大容量の計算機の発達を背景として、物質の構造や熱力学的性質、動力学的性質などの巨視的性質を分子・原子レベルから解明する分子シミュレーション

(分子動力学(MD)法およびモンテカルロ(MC)法)が注目され、理論と実験を補完する手法として期待されている。吸着現象に分子シミュレーションを適用した場合、吸着平衡、粒子内有効拡散係数等のマクロ物性と同時に、吸着剤内または吸着剤表面上での分子の局所密度や動的挙動等といった、実験では測定が困難な吸着分子の挙動を検討することが可能となる<sup>79)</sup>。近年では、超臨界相吸着に対する分子シミュレーションの適用も試みられ、超臨界流体の吸着特性や超臨界流体中の溶質の吸着特性の解明を目的として多くの研究が行われている<sup>24, 81, 82, 113, 114, 146)</sup>。Nitta と Yoneya<sup>81)</sup>, Shigeta と Nitta<sup>113)</sup>および Shigeta ら<sup>114)</sup>は、グランドカノニカルモンテカルロ法<sup>7)</sup>により、超臨界二酸化炭素中のベンゼンのスリット状細孔(活性炭モデル)に対する吸着特性を検討している。彼らは、吸着等温線に及ぼす温度、細孔のスリット幅および溶質濃度の影響や細孔内の溶質の局所密度等の計算を行っている。分子シミュレーションは、新しい系の吸着特性の解明や超臨界相吸着を用いた高度分離に向けた分離特性の解明に対する有力な手法として、今後さらに発展していくものと考えられる。

## 2.2.2 吸着平衡

超臨界相吸着においては、これまでに述べたように溶質の超臨界流体への溶解力と吸着剤への吸着力の複合効果により複雑な吸着挙動を示すことが知られている。そのため、超臨界相吸着分離を利用した分離プロセス設計を考える場合、超臨界相吸着の吸着特性、なかでも超臨界相吸着における溶質の吸着平衡(吸着等温線)に関する知見が非常に重要となるが、吸着平衡(吸着等温線)を等温・等圧で測定したデータは非常に少ないのが現状である。現在までに報告されている吸着平衡(吸着等温線)のデータの所在を Table 2.1 に示す。これらのデータは、超臨界流体による吸着剤の再生を目的として測定されたものがほとんどである。Shojibara ら<sup>119)</sup>は、ステップ応答法により超臨界二酸化炭素中のベンゼンの活性炭に対する吸着等温線(平衡吸着量)を測定している。彼らにより得られた超臨界二酸化炭素中のベンゼンの活性炭に対する吸着等温線を Figure 2.9 に示す。通常の吸着においては、温度の上昇に伴い平衡吸着量が減少することが知られており、Figure 2.9 の低圧下における結果も同様の傾向を示しているが、臨界点を越えた領域における平衡吸着量は温度の上昇とともに増加するという通常の吸着挙動とは異なる挙動を示すことがわかる。

**Table 2.1 Adsorption Equilibria for Supercritical Fluid—Solute System**

system	$T$ (K)	$p$ (MPa)	ref.
carbon dioxide—activated carbon—			
benzene	313.2, 333.2	0.99—11.87	119
DDT	313.1—333.1	10.44—16.72	64
ethyl acetate	315	10.9	121
hexachlorobenzene	318, 308	11.4	65
naphthalene	308, 318	9.828	65
pentachlorophenol	318, 308	11.4	65
phenanthrene	308, 318	10.2, 10.3	65
phenol	309.2, 333.2	14.1, 17.5	46
pyrene	333.2, 353.2, 373.2	25.0	94
salicylic acid	313.1, 328.1	9.66—25.0	52
toluene	313-333	8.9, 11.9, 17.8	76
	308, 318, 328	7.60—13.97	130
carbon dioxide—silicon rubber—			
toluene	308.2, 343.2	4.05—25.33	115
hexane—activated carbon—			
naphthalene	373.2-573.2	5.5	55

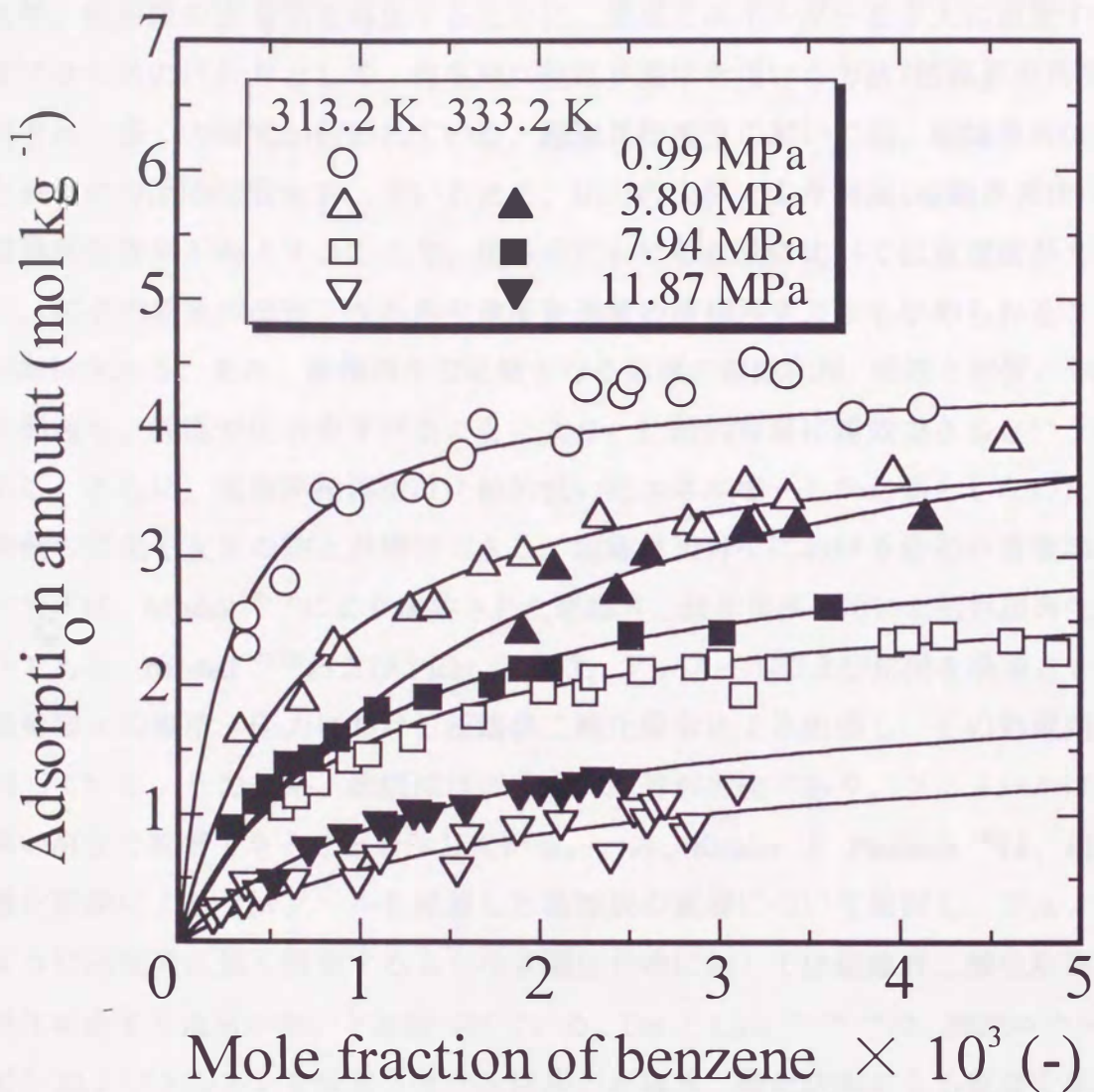


Figure 2.9 Adsorption equilibrium isotherms for benzene on activated carbon in supercritical carbon dioxide <sup>119)</sup>:  $T_{c, CO_2}$ , 304.1 K <sup>93)</sup>;  $p_{c, CO_2}$ , 7.38 MPa <sup>93)</sup>.



## 2.3 超臨界相吸着の応用技術

### 2.3.1 吸着剤の再生<sup>18, 55, 68)</sup>

近年、使用後の吸着剤を再生するために、費用とエネルギーを多大に消費する熱再生プロセスの代わりとして、再生剤に超臨界流体を用いる方法(超臨界相再生)が検討され、多くの研究が行われている。超臨界相再生においては、超臨界流体が気体と液体の中間的性質を有しているため、圧力の上昇により溶媒(超臨界流体)による置換再生効果が向上することや、液体中における拡散に比べて拡散速度が大きいこと、粒子内拡散が律速となる再生速度を通常の液相再生よりも早められることなどが期待される。また、液相再生で必要となる溶媒の循環利用、溶媒と溶質の分離という問題も、等温で圧力を下げることにより、比較的容易に達成できるという利点がある。さらに、超臨界相再生は比較的低い熱エネルギーしか必要としないため、吸着剤の劣化や変質の防止が期待できる。超臨界相再生における最初の吸着剤再生プロセスは、Modell<sup>70-72)</sup>により提案された超臨界二酸化炭素を用いた活性炭再生プロセスである。Modell<sup>70-72)</sup>および Picht ら<sup>86)</sup>は、フェノールおよび酢酸を吸着させた活性炭を種々の温度・圧力における超臨界二酸化炭素により処理し、その処理効果を検討している。その結果、酢酸はほぼ完全に脱着が可能であり、フェノールはかなり高い割合で脱着できることを示している。一方、Kander と Paulaitis<sup>46)</sup>は、超臨界二酸化炭素によるフェノールを吸着した活性炭の脱着について検討し、フェノールのように活性炭に強く吸着するような有機化合物に対しては超臨界二酸化炭素による再生があまり効果が無いと結論づけている。Tan と Liou<sup>126, 128, 129)</sup>は、酢酸エチル、ベンゼンおよびトルエンを吸着させた活性炭の超臨界二酸化炭素による脱着を試みている。彼らは、超臨界二酸化炭素により再生された活性炭の吸着容量は初期の活性炭の吸着容量とほとんど同じであり、数回の再生操作の後も安定であることを示している。また、超臨界二酸化炭素による再生は、蒸気再生法より再生効率が高く、圧力が高いほどつまり超臨界流体の密度が高いほど再生効率が低いことを示している。さらに、最適温度の決定において超臨界流体の粘度が重要な因子であることを報告している。Madras ら<sup>65)</sup>はナフタレン、フェナントレン、ヘキサクロロベンゼンおよびペンタクロロフェノールといった比較的分子量の大きな有機化合物を吸着させた活性炭の超臨界二酸化炭素による再生を試みている。その結果、上記の有機化合

物の脱着では有機化合物と活性炭の吸着力が強いため、完全な脱着には長時間の超臨界相脱着操作が必要であると結論づけている。最近では、エントレーナ(超臨界流体に微量に加えられる極性溶媒)添加による吸着剤再生も検討されており、Otu<sup>84)</sup>は超臨界二酸化炭素による活性炭からの金の脱着に対して、水や NaCN 等のエントレーナ添加によりさらに脱着率が上昇することを示している。このように現在までの超臨界相再生に関する研究においては、活性炭の再生に関する研究がほとんどであるが、活性炭以外の吸着剤の再生の検討もいくつか報告されている<sup>89, 90, 137, 142)</sup>。さらに近年では、超臨界相再生(超臨界相脱着)のモデル化も試みられており、種々のモデルが提案されている<sup>6, 66, 91, 120, 127)</sup>。

### 2.3.2 シトラスオイルの脱テルペン

シトラスオイルは一般にコールドプレス法により得られ、その成分はテルペン成分を主とする炭化水素とアルコール、アルデヒドおよびケトン類の含酸素化合物に大きく分けられる。フレーバーとしての特性を示す含酸素化合物は 5%程度しか含まれず、95%以上を占めるテルペン類は熱、光および酸素の存在により酸化分解されやすく、分解されたものがオフフレーバーの原因となるためこれを除去する必要がある<sup>102)</sup>。近年、テルペン類を除去する方法として超臨界相吸着・脱着を利用する方法が注目されている。Barth ら<sup>10)</sup>および Chouchi ら<sup>21, 22)</sup>は、吸着剤として Kieselgel を用い、超臨界二酸化炭素を用いた超臨界相吸着・脱着によるシトラスオイルの脱テルペンを試みている。その結果、一定温度下で圧力を連続的に増加させながら脱着操作を行うことにより、不要なテルペン類はほぼ除去されることを示している。また、Sato ら<sup>107, 108)</sup>は、吸着剤としてシリカゲルを用い、テルペン類の主要成分であるリモネンとアルコール類の主要成分であるリナロールをモデル物質として、低圧域で吸着操作を行い、高圧域で脱着操作を行うというように周期的に圧力を変化させる圧カスイング吸着による分離を試み、良好な結果を得ている。Reverchon<sup>95)</sup>も、超臨界二酸化炭素によるシリカゲルを用いたリモネンとリナロールの脱着分離を試みている。その結果、圧力を変化させることによる連続プロセスを用いることにより、低圧域でリモネンが脱着され、高圧域ではリナロールが脱着されることが確認され、脱テルペンが可能であることを示している。

## 2.4 超臨界相吸着における破過曲線の相関

### 2.4.1 基礎式<sup>45, 47, 50, 54)</sup>

#### [1] 物質収支式

固定層吸着においては、層内の流れが押し出し流れであるとするると物質収支より次式が得られる (Appendix 4 参照)。

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \gamma \frac{\partial q'}{\partial t} + \varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.6)$$

ここで、 $C$  は溶質濃度、 $q'$  は吸着剤粒子平均吸着量、 $u$  は超臨界流体の空塔速度、 $t$  は時間、 $z$  は距離、 $\gamma$  は吸着剤の充填密度、 $\varepsilon_b$  は層空隙率、 $D_{ax}$  は軸方向混合拡散係数である。通常は、右辺の軸方向の混合の項は流速が極めて遅くない限り無視できるため、式(2.6)は次式のように表される。

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \gamma \frac{\partial q'}{\partial t} + \varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (2.7)$$

曲線型吸着平衡系では、吸着帯の長さは固定層高の増大にともない長くなるが、ある層高以上では一定(定形)となる。この定形吸着帯近似を用いると、溶質の流入濃度に対する流出濃度の比が、流入濃度に平衡な吸着量に対する吸着剤粒子平均吸着量の比と等しくなるため、式(2.7)の代わりに次式が成立する。

$$C/C_0 = q'/q_0 \quad (2.8)$$

ここで、 $C_0$  は溶質の流入(初期)濃度であり、 $q_0$  は  $C_0$  に平衡な吸着量である。

#### [2] 吸着等温式

吸着平衡関係を表す式は吸着等温式といわれ、固定層吸着装置の設計の際、まず決定されなければならない。超臨界相吸着における吸着平衡に対しては、直線(Henry)型吸着等温式、Langmuir型吸着等温式および Freundlich 型吸着等温式などがよく用いられている。

##### (1) 直線(Henry)型吸着等温式

吸着量  $q'$  と濃度  $C$  (または圧力  $p$ ) との間に次式で示されるような直線関係があるも

のを直線(Henry)型吸着等温式という。

$$q' = \beta C \quad (2.9)$$

ここで、 $C$  は気相吸着の場合は気体の圧力  $p$  で表される。また、 $\beta$  は吸着係数である。この式は気体の圧力または溶質濃度が極めて小さい場合の吸着にあてはまる場合が多く、吸着量では単分子層形成吸着量の 10%以下の範囲、すなわち吸着剤の表面の 10%以下が被吸着質で覆われている範囲で成立する。超臨界相吸着においては、超臨界流体中における溶質の濃度が非常に希薄であることより、直線(Henry)型吸着平衡とみなすことができる場合が多い。Figure 2.10 に、超臨界二酸化炭素中の酢酸エチルの活性炭に対する吸着等温線<sup>121)</sup>を示す。この図より、溶質濃度が希薄な領域では直線(Henry)型吸着平衡と近似できるが、溶質濃度の増加につれて直線(Henry)型吸着平衡から偏倚することがわかる。このような場合は、以下に示す Langmuir 型吸着等温式および Freundlich 型吸着等温式を用いる必要がある。

### (2) Langmuir 型吸着等温式

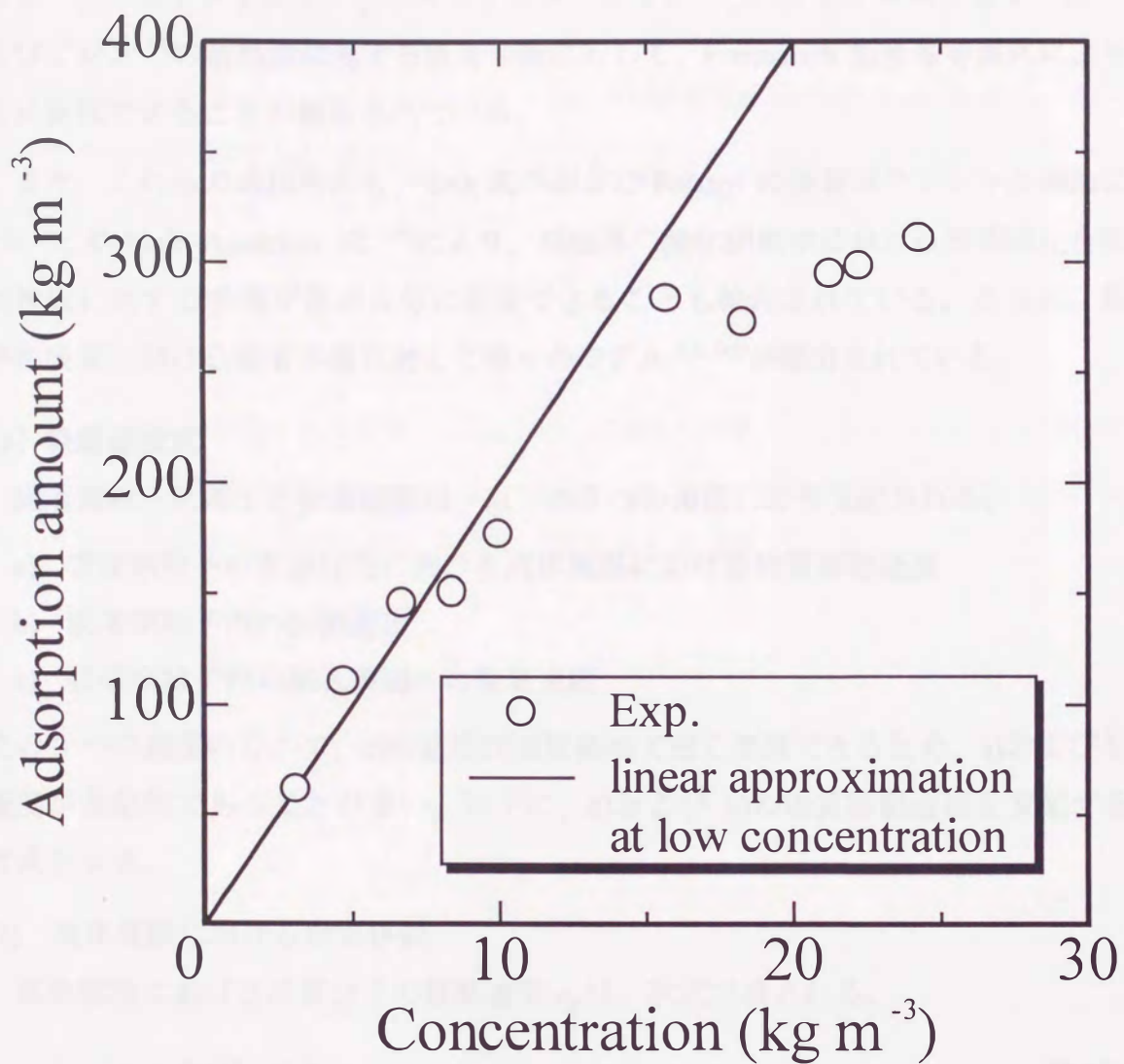
Langmuir 型吸着等温式は、被吸着質分子 1 個が吸着剤表面の吸着点 1 個にしか吸着できず、吸着分子間には相互作用が存在しないという仮定のもとで導かれた式であり、最もよく知られている式である。濃度  $C$  (または圧力  $p$ ) における吸着量を  $q'$ 、すべての吸着点が満たされているときの飽和吸着量を  $q_m$  とすると、Langmuir 型吸着等温式は次式で表される。

$$q' = \frac{q_m K' C}{1 + K' C} \quad (2.10)$$

ここで、 $K'$  は平衡定数である。Langmuir 型吸着等温式は液相吸着の場合にも適合する場合が多い。式(2.10)は  $C \rightarrow \infty$  では  $q' = q_m$  となり、 $C$  が小さいときには  $q' = q_m K' C$  となり直線(Henry)型吸着等温式となる。超臨界二酸化炭素中の酢酸エチル<sup>121)</sup>、トルエン<sup>76, 130)</sup>、ベンゼン<sup>119)</sup>およびサリチル酸<sup>52)</sup>の活性炭に対する吸着平衡に対して、Langmuir 型吸着等温式により良好に表現できることが報告されている。

### (3) Freundlich 型吸着等温式

Freundlich 型吸着等温式は、濃度  $C$  (または圧力  $p$ ) における吸着量を  $q'$  とすると、経験的に次式で表される。



**Figure 2.10** Adsorption equilibrium isotherm for ethyl acetate on activated carbon in supercritical carbon dioxide at 315 K and 109. MPa <sup>121)</sup>.

$$q' = k' C'^{1/n} \quad (2.11)$$

ここで、 $k'$ と $n$ は定数である。超臨界二酸化炭素中のサリチル酸<sup>52)</sup>、DDT<sup>64)</sup>、ナフタレン<sup>65)</sup>、フェナントレン<sup>65)</sup>、ヘキサクロロベンゼン<sup>65)</sup>、ペンタクロロフェノール<sup>65)</sup>およびピレン<sup>94)</sup>の活性炭に対する吸着平衡に対して、Freundlich型吸着等温式により良好に表現できることが報告されている。

また、これらの式以外にも、Toth式<sup>46)</sup>およびPolanyiの吸着ポテンシャル理論に基づいたDubinin-Astakhov式<sup>119)</sup>により、超臨界二酸化炭素中における芳香族化合物の活性炭に対する吸着平衡が良好に表現できることも報告されている。さらに、超臨界相吸着における吸着平衡に対して種々のモデル<sup>2,3,143)</sup>が提出されている。

### [3] 吸着速度式

吸着剤粒子に対する吸着速度は、以下の3つの速度により支配される。

- a) 吸着剤粒子の表面付近における流体境膜における物質移動速度
- b) 吸着剤粒子内の拡散速度
- c) 吸着剤粒子内の細孔表面への吸着速度

この3つの速度のなかで、c)の速度は通常極めて速く無視できるため、a)およびb)の速度が支配的であることが多い。以下に、a)およびb)の物質移動過程を支配する速度式を示す。

#### (1) 流体境膜における物質移動

流体境膜における溶質分子の移動速度 $n_F$ は、次式で表される。

$$n_F = k_F (C - C_s) \quad (2.12)$$

ここで、 $k_F$ は境膜物質移動係数、 $C$ は溶質濃度、 $C_s$ は吸着剤粒子表面における溶質濃度である。固定層単位体積当たりの吸着速度は、次式で表される。

$$\gamma \frac{\partial q'}{\partial t} = k_F a_v (C - C_s) \quad (2.13)$$

ここで、 $q'$ は吸着剤粒子平均吸着量、 $\gamma$ は吸着剤の充填密度、 $t$ は時間である。また、 $a_v$ は固定層単位体積中の吸着剤粒子表面積であり、次式で定義される。

$$a_v = \frac{3(1 - \varepsilon_b)}{\phi_s R_p} \quad (2.14)$$

ここで、 $\varepsilon_b$  は層空隙率、 $R_p$  は吸着剤粒子半径である。 $\phi_s$  は形状係数であり、球状粒子では 1.0、円筒(ペレット)状粒子では 0.91、破碎粒子では 0.86 となる。

固体粒子の充填層内を流体が通過する際の境膜物質移動係数  $k_f$  の推算に対しては種々の推算式が提案されている<sup>45)</sup>が、次式で示される Wakao と Funazkri<sup>138)</sup>により提案された式がよく用いられる。

$$\frac{2R_p k_f}{D_m} = 2.0 + 1.1 \left( \frac{\eta}{\rho D_m} \right)^{1/3} \left( \frac{2R_p u \rho}{\eta} \right)^{0.6} \quad (2.15)$$

ここで、 $\rho$  は超臨界流体の密度、 $\eta$  は超臨界流体の粘度、 $D_m$  は溶質の分子拡散係数、 $u$  は超臨界流体の空塔速度である。また、Lim ら<sup>60)</sup>は、超臨界流体中の固体粒子に対する境膜物質移動係数を良好に表現する推算式を提案している。

### (2) 吸着剤粒子内の拡散速度

吸着剤粒子内の拡散は、溶質が吸着剤細孔内を移動する細孔拡散と吸着状態で細孔表面を移動する表面拡散に分けられる。そのため、吸着剤粒子内の正味の拡散速度は、細孔拡散と表面拡散の和となり、次式で表される。

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_e \frac{\partial q}{\partial r} \right) = D_e \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.16)$$

ここで、 $q$  は吸着量、 $t$  は時間、 $r$  は吸着剤粒子の半径方向距離である。また、 $D_e$  は粒子内有効拡散係数であり、次式で定義される。

$$D_e = D_p + D_s \rho_p \left( \frac{\partial q}{\partial C} \right) \quad (2.17)$$

ここで、 $D_p$  は細孔拡散係数、 $D_s$  は表面拡散係数、 $\rho_p$  は吸着剤の見かけ密度である。

### (3) 線形推進力近似

式(2.16)の拡散方程式は偏微分方程式であるため、取扱いが困難になる場合が多い。そのため、次式で表される吸着剤粒子の平均吸着量と表面濃度(吸着量)の濃度差を推進力と考える線形推進力(LDF)近似が用いられることが多い。

$$\gamma \frac{\partial q'}{\partial t} = k_s a_v (q_s - q') \quad (2.18)$$

ここで、 $q'$ は吸着剤粒子平均吸着量、 $\gamma$ は吸着剤の充填密度、 $t$ は時間、 $k_s$ は粒子内物質移動係数、 $q_s$ は吸着剤粒子表面における溶質濃度と平衡な吸着量である。

#### (4) 総括物質移動係数

一般に、吸着速度は吸着初期において境膜における物質移動が律速であり、吸着量が増加するに従い、粒子内拡散が律速となる。このように 2 つの物質移動過程が寄与する場合には、境膜における物質移動と粒子内拡散を総括して考えることができる総括物質移動係数を用いることが有用である。

超臨界流体中の溶質濃度  $C$  と平衡な吸着量を  $q^*$ 、吸着量  $q'$  を与える平衡濃度を  $C^*$  とすれば、次式が得られる。

$$\gamma \frac{\partial q'}{\partial t} = K_F a_v (C - C^*) = K_s a_v (q^* - q') \quad (2.19)$$

ここで、 $K_F$  および  $K_s$  は総括物質移動係数であり、 $K_F a_v$  および  $K_s a_v$  は総括容量係数と呼ばれる。式(2.9)で示される直線(Henry)型吸着等温式が成立する場合、総括物質移動係数  $K_F$  および  $K_s$  は、境膜物質移動係数  $k_F$  と粒子内物質移動係数  $k_s$  と次式の関係で表すことができる。

$$\frac{1}{K_F} = \frac{1}{k_F} + \frac{1}{\rho \beta k_s} \quad \frac{1}{K_s} = \frac{\rho \beta}{k_F} + \frac{1}{k_s} \quad (2.20)$$

ここで、 $\rho$ は超臨界流体の密度、 $\beta$ は吸着係数である。式(2.20)において、 $k_F \geq \rho \beta k_s$  の場合は、 $K_F = \rho \beta k_s$  すなわち粒子内拡散が律速となり、 $k_F \leq \rho \beta k_s$  である場合は、 $K_F = k_F$  すなわち境膜における物質移動が律速となる。

## 2.4.2 相関手法

2.4.1 節で述べた物質収支式、吸着速度式および吸着等温式を連立させ、初期・境界条件を加味して解くことにより破過曲線が得られる。本節では、これらの破過曲線の相関手法に関する既往の研究について直線(Henry)型吸着平衡系と曲線型吸着平衡系に分けてそれぞれ概説する。



### [1] 直線(Henry)型吸着平衡系

直線(Henry)型吸着平衡系では、一般的に上記の物質収支式、吸着速度式および吸着等温式を連立させ解析的に解くことができる。現在までに種々の破過曲線の解析解が提出されている<sup>100)</sup>。以下に、総括物質移動係数を用いた場合および流体境膜物質移動と粒子内拡散を考慮した場合の破過曲線の解析解について概説する。

#### (1) 総括物質移動係数を用いた場合の解析解

総括物質移動係数を用いた場合、直線(Henry)型吸着平衡系の破過曲線の解析解は次式のように表される<sup>47, 54, 100)</sup>。ただし、軸方向の混合は無視できるものとしている(Appendix 4 参照)。

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-\tau - \xi) I_0(2\sqrt{\tau\xi}) + \int_0^\tau \exp(-\tau - \xi) I_0(2\sqrt{\tau\xi}) d\tau \quad (2.21)$$

ここで、 $C$ は溶質濃度、 $C_0$ は溶質の初期濃度である。また、 $I_0$ は虚数0次のベッセル関数(第1種変形ベッセル関数)であり、パラメータ $\tau$ および $\xi$ は次式で表される。

$$\tau = \frac{K_F a_v t}{\beta\gamma} \quad (2.22)$$

$$\xi = \frac{K_F a_v z}{u} \quad (2.23)$$

また、式(2.21)は次式のように誤差関数を用いて近似できる。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2}(1 + \operatorname{erf} E) \quad (2.24)$$

$$E = \frac{\tau - \xi}{2\sqrt{\xi}} \quad (2.25)$$

式(2.24)で計算した場合、 $\xi = 10$ 以上では式(2.21)で計算した場合とかなり一致する。式(2.21)による破過曲線の計算は、計算機を用いることが必要であるのに対し、式(2.24)を用いる手法は簡便であることから推算による設計に用いられることが多い。

#### (2) 流体境膜物質移動と粒子内拡散を考慮した場合の解析解

流体境膜物質移動と粒子内拡散を考慮した場合の破過曲線の解析解は、Rosen<sup>97, 98)</sup>により次式のように導かれている。ただし、軸方向の混合は無視している。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-vZH_1(\lambda, v)) \sin\left[\frac{2}{3}vT\lambda^2 - vZH_2(\lambda, v)\right] \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (2.26)$$

ここで、式(2.26)中のパラメータは以下のように表される。

$$H_1(\lambda, v) = \frac{H_1(\lambda) + v[H_1(\lambda)]^2 + v[H_2(\lambda)]^2}{[1 + vH_1(\lambda)]^2 + [vH_2(\lambda)]^2} \quad (2.27)$$

$$H_2(\lambda, v) = \frac{H_2(\lambda)}{[1 + vH_1(\lambda)]^2 + [vH_2(\lambda)]^2} \quad (2.28)$$

$$H_1(\lambda) = \frac{\lambda(\sinh 2\lambda + \sin 2\lambda)}{\cosh 2\lambda - \cos 2\lambda} - 1 \quad (2.29)$$

$$H_2(\lambda) = \frac{\lambda(\sinh 2\lambda - \sin 2\lambda)}{\cosh 2\lambda - \cos 2\lambda} \quad (2.30)$$

$$v = \frac{D_p}{R_p k_F} \quad (2.31)$$

$$Z = k_F a_v \frac{z}{u} = \frac{3D_p(1 - \varepsilon_b)z}{R_p^2 u} \quad (2.32)$$

$$T = \frac{k_F a_v}{\beta\gamma} \left( t - \frac{z}{u/\varepsilon_b} \right) \quad (2.33)$$

ただし、

$$vZ = \frac{3D_p(1 - \varepsilon_b)z}{R_p^2 u} \geq 50$$

の場合は、式(2.26)は次の近似式で表される。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2}(1 + \operatorname{erf} E) \quad (2.34)$$

ここで、パラメータ  $E$  は次式により表される。

$$t - \frac{z}{u/\varepsilon_b} = 2 \left( \frac{\beta\gamma z}{u} \right) \sqrt{\frac{1}{K_F a_v} \frac{u}{z}} E + \frac{\beta\gamma z}{u} \quad (2.35)$$

また、総括容量係数  $K_F a_v$  は次式により得られる。

$$\frac{1}{K_F a_v} = \frac{1}{k_F a_v} + \frac{1}{\rho \beta k_s a_v} \quad (2.36)$$

$$\rho \beta k_s a_v = \frac{15 D_p (1 - \varepsilon_b)}{R_p^2} \quad (2.37)$$

## [2] 曲線型吸着平衡系

曲線型吸着平衡系の場合は、一般的には破過曲線の解析式を得ることができない。そこで、計算機を用いた数値計算により破過曲線を得る手法が一般的である。これは、無次元変数により物質収支式、吸着速度式および吸着等温式の各式を無次元化し、さらにそれらの偏微分方程式を差分化して得られる連立偏微分方程式を計算機により解くという手法である。Nagahama ら<sup>76)</sup>は、流体境膜物質移動と粒子内拡散を考慮した場合の Langmuir 型吸着等温式を用いたモデルにより、超臨界二酸化炭素中のトルエンの活性炭に対する吸着における破過曲線の相関を試みている。彼らは、粒子内有効拡散係数と境膜物質移動係数を調節パラメータとすることにより良好な相関結果を得ている。また、定形吸着帯近似または線形推進力 (LDF) 近似を用いることにより式に含まれる独立変数を減少させることができるため、偏微分方程式を解くことが容易になる場合が多い。吸着平衡が Langmuir 型吸着等温式あるいは Freundlich 型吸着等温式で表される場合は、Miura と Hashimoto<sup>69)</sup>によって定形吸着帯近似および線形推進力 (LDF) 近似を用いることにより解析解が得られている。Porto ら<sup>87)</sup>は、Langmuir 型吸着等温式と定形吸着帯近似を用い、粒子内拡散を細孔拡散と表面拡散に分けたモデルにより、超臨界二酸化炭素中のベンゼンの活性炭に対する吸着において得られた破過曲線の相関を試みている。彼らは、表面拡散係数と境膜物質移動係数を調節パラメータとすることにより良好な相関結果を得ている。さらに、彼らは超臨界相吸着における物質移動過程に関する考察を行い、粒子内拡散は表面拡散の寄与が大きい、細孔拡散による影響も無視できないことを示している。さらに、Sato ら<sup>108)</sup>は、総括物質移動係数と Langmuir 型吸着等温式を用い簡略化した吸着モデルにより、超臨界二酸化炭素と活性炭を用いたシトラスオイルの脱テルペンのモデル化を試み、良好な相関結果を得ている。また、超臨界相脱着のモデル化も試みられており、近年の動向については Akgerman と Madras<sup>4)</sup>による解説に詳しい。また、

超臨界相脱着のモデル化の手法については Madras ら<sup>6)</sup>により詳細に報告されている。例えば、Recasens ら<sup>9)</sup>および Srinivasan ら<sup>120, 121)</sup>は、総括物質移動係数を用いたモデルにより超臨界二酸化炭素による活性炭からの酢酸エチルの脱着曲線の相関を試み、良好な相関結果を得ている。また同様な手法により、Akman と Sunol<sup>6)</sup>は超臨界二酸化炭素による活性炭からのフェノールの脱着に関するモデル化を試みている。さらに、Bracey ら<sup>12)</sup>は、超臨界二酸化炭素中のフルクトースおよびグルコースの混合物の活性炭からの脱着のモデル化を試みている。

## 2.4 既往の研究の問題点と本研究のアプローチ

以上、芳香族化合物異性体の分離、超臨界相吸着の吸着特性、超臨界相吸着の応用技術および超臨界相吸着における破過曲線の相関に関する既往の研究について概説した。芳香族化合物異性体の分離については、キシレン異性体系に対しては液相吸着分離による高度分離プロセスが工業的規模で実用化されているが、他の芳香族化合物異性体系の高度分離に対して適用可能な分離手法は少ない。特に、本研究の分離モデル物質である DMN 異性体系の分離に対しては、多くの分離手法が報告されているが、効率的に高純度かつ高収量の 2,6-DMN を得ることが可能な分離手法は全く報告されていないのが現状である。超臨界相吸着の吸着特性については、超臨界相吸着は溶媒である超臨界流体と溶質との競争吸着であり、さらに超臨界流体の溶解力と吸着剤の吸着力の複合効果により複雑な吸着挙動を示すことが報告されている。このため、超臨界相吸着分離の分離機構に対して種々の要因が考えられ、分離機構を解明するためには超臨界相吸着の吸着特性の検討が不可欠である。破過曲線の相関については、超臨界相吸着における破過曲線の相関を行った研究例は少ない。また、超臨界相吸着における破過曲線の相関の際には種々のパラメータが必要となるが、現状ではそれらを調節パラメータとした研究がほとんどであり、パラメータの推算法に関する検討は不十分である。

本研究では以上の点を考慮し、超臨界相吸着分離を新たに考案し、難分離系である 2,6-および 2,7-DMN 異性体の高度分離を試み、その適用性を検討する。また、超臨界相吸着分離の分離特性の解明を目的として、DMN 異性体の超臨界相吸着におけ

る混合溶質系(超臨界二酸化炭素(1)-2,6-DMN(2)-2,7-DMN(3)系)および単一溶質系(超臨界二酸化炭素(1)-2,6-DMN(2)系および超臨界二酸化炭素(1)-2,7-DMN(2)系)の吸着特性を種々の温度・圧力において検討する。また、超臨界相吸着の吸着特性の解明を目的として、超臨界流体クロマトグラフィーを用いたインパルス応答法により、2,6-および 2,7-DMN 異性体の超臨界相吸着における吸着特性を検討し、超臨界相吸着分離の分離機構の解明を試みる。さらに、これらの系統的なデータを用いて、超臨界相吸着における破過曲線の相関モデルを開発する。つまり、超臨界相吸着における破過曲線を少数のパラメータを用いることにより定量的に再現できる工学的に有用な相関手法を提出する。

## 3.2 実験装置

### 3.2.1 装置の構成

本実験では、まず超臨界流体の発生装置として、超臨界流体発生装置を用いた。超臨界流体の発生装置は、超臨界二酸化炭素(1)と2,6-DMN(2)と2,7-DMN(3)の混合溶質系を生成するために用いられる。超臨界流体の発生装置は、超臨界二酸化炭素(1)と2,6-DMN(2)と2,7-DMN(3)の混合溶質系を生成するために用いられる。超臨界流体の発生装置は、超臨界二酸化炭素(1)と2,6-DMN(2)と2,7-DMN(3)の混合溶質系を生成するために用いられる。超臨界流体の発生装置は、超臨界二酸化炭素(1)と2,6-DMN(2)と2,7-DMN(3)の混合溶質系を生成するために用いられる。

## 第3章 ジメチルナフタレン異性体の超臨界相吸着における吸着挙動

### 3.1 試料

超臨界流体としては、住友精化(株)製の高純度液化炭酸ガス(純度 99.9%以上)をそのまま使用した。

分離対象物質である 2,6-および 2,7-ジメチルナフタレン(DMN)は、それぞれ和光純薬工業(株)製の特級試薬(2,6-DMN, 純度 99.0%以上; 2,7-DMN, 純度 98.0%以上)を使用した。実験には、本研究で用いた実験装置による超臨界流体抽出であらかじめ揮発性不純物等を取り除くことにより純度を高めたものを使用した。

吸着剤としては、NaY 型, HY 型, US-Y 型および H-mordenite 型の 4 種類のペレット状ゼオライト(東ソー(株)製 HSZ シリーズ)を用いた。これらのゼオライトの物性を Table 3.1 に示す。実験では、これらのゼオライトを乾燥器により 393.2 K で 24 時間乾燥させたものを使用した。

ガスクロマトグラフィー分析用のキャリアガスとして住友精化(株)製の高純度窒素ガス(純度 99.999%以上)、水素ガスとして日本酸素(株)製の高純度水素ガス(純度 99.99999%以上)をそのまま使用した。

ガスクロマトグラフィー分析用溶媒(サンプリングした試料を溶解させた溶媒)としては、和光純薬工業(株)の特級アセトン(純度 99.5%以上)をそのまま使用した。

### 3.2 実験装置

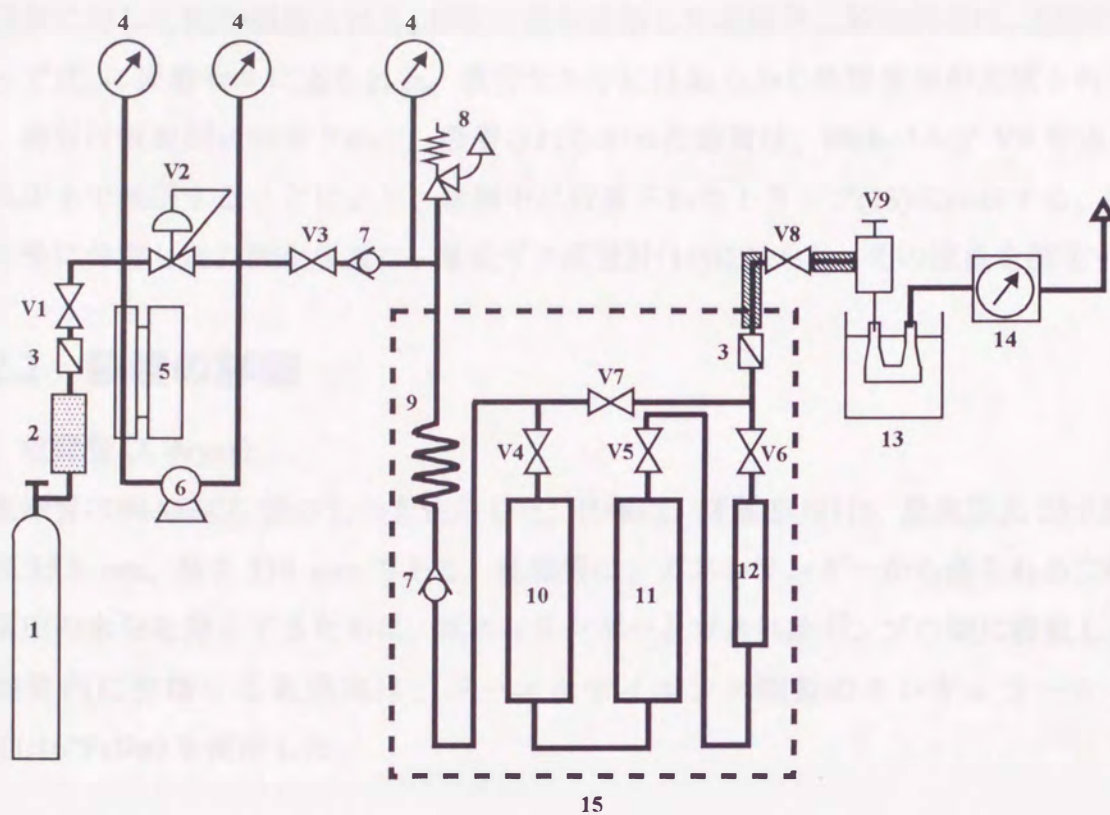
#### 3.2.1 装置の概要

本研究では、半回分式流通法に基づく固定層吸着実験装置を使用した。実験装置の概略図を Figure 3.1 に示す。ガスシリンダー(1)より供給された二酸化炭素は、乾燥管(2)を通り冷却器(5)により液化される。液化された二酸化炭素は、ガス供給ポンプ(6)により加圧され、予熱器(9)により加温されることによって超臨界二酸化炭素となる。系内の圧力は背圧弁 V2 により調節し、圧力計(4)により圧力を測定する。本研究で

**Table 3.1 Properties of Four Types of Zeolites <sup>a</sup>**

name	type	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mole ratio)	Na <sub>2</sub> O (wt %)	pore vol. (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	sp. surf. area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	pore size (nm)
320NAD	NaY	5.6	12.5	0.35–0.5	600	0.8
320HOD	HY	5.6	4.3	0.4–0.6	550	0.8
330HUD	US-Y	5.8	0.6	0.4–0.6	500	0.8
620HOD	H-mordenite	15.2	0.55	0.35–0.4	300	0.7

<sup>a</sup> Quoted from catalog of Tosoh Co. (HSZ series, Tosoh Co., Yamaguchi 746, Japan).



- |                         |                             |
|-------------------------|-----------------------------|
| 1. gas cylinder         | 11. equilibrium cell        |
| 2. dryer                | 12. adsorption cell         |
| 3. filter               | 13. trap                    |
| 4. pressure gauge       | 14. wet gas meter           |
| 5. cooling unit         | 15. water bath              |
| 6. feed pump            |                             |
| 7. stopper              | V1, 3-8. stop valve         |
| 8. safety valve         | V2. back-pressure regulator |
| 9. preheater            | V9. expansion valve         |
| 10. preequilibrium cell |                             |

**Figure 3.1** Schematic diagram of experimental apparatus.



は、予備平衡セル(10)、平衡セル(11)および吸着セル(12)を用い、所定の温度に保持するため、これらのセルは恒温水槽(15)中に設置している。超臨界二酸化炭素は、あらかじめ溶質を充填した予備平衡セルおよび平衡セルに導入され、溶質は超臨界二酸化炭素に対して飽和溶解される。溶質を飽和溶解した超臨界二酸化炭素は、連続的(ステップ状)に吸着セルに送られる。吸着セル中にはあらかじめ吸着剤が充填されており、溶質は吸着剤に吸着される。吸着されなかった溶質は、減圧バルブ V9 を通して大気圧まで減圧することにより、氷浴中に設置されたトラップ(13)に回収する。溶質と完全に分離した二酸化炭素は、湿式ガス流量計(14)に送られ、その流量を測定する。

### 3.2.2 装置の詳細

#### [1] 乾燥管 (2. dryer)

乾燥管は(株)AKICO 製のものを使用した。仕様は、材質 SUS316, 最高圧力 20.0 MPa, 内径 35.5 mm, 長さ 310 mm である。乾燥管は、ガスシリンダーから送られる二酸化炭素中の水分を除去するために、ガスシリンダーとガス供給ポンプの間に設置した。乾燥管内に充填する乾燥剤は、ジーエルサイエンス(株)製のモレキュラーシーブ 5A(1/16" Pellet)を使用した。

#### [2] フィルター (3. filter)

フィルターは NUPRO 社製の 4TF2 型を使用した。フィルターの細孔径は  $4\ \mu\text{m}$  である。フィルターは、ガス供給ポンプの上流側と吸着セルの下流側に設置した。

#### [3] 圧力計 (4. pressure gauge)

圧力計は、山崎計器製作所製のブルドン式 AT 形を 2 種類使用した。最大使用圧力はそれぞれ 14.7 MPa および 34.3 MPa である。また、圧力計の検定には、(株)司測研製のエコノミー圧力計 PE-33-A (精度  $\pm 0.3\%$  FS; FS, 34.3 MPa) を使用した。

#### [4] 冷却器 (5. cooling unit)

ガスシリンダーとガス供給ポンプ間の配管部分およびガス供給ポンプのヘッド部分に冷却水を循環させることにより、二酸化炭素を冷却し液化させた。冷却水は、ヤマト科学(株)製の低温恒温水槽 BL-22 により  $10\ ^\circ\text{C}$  以下に冷却され、(株)イワキ製のマグネットポンプ LP-15 により循環させた。

**[5] ガス供給ポンプ (6. feed pump)**

ガス供給ポンプは、ジーエルサイエンス(株)製のシングルプランジヤーポンプ APS-5L を使用した。仕様は、流量  $0.5-5.2 \text{ mL min}^{-1}$  (背圧ゼロ, 電源 50 Hz の時), 最大使用圧力 58.8 MPa, 常用圧力 49.0 MPa である。

**[6] 逆止弁 (7. stopper)**

逆止弁は(株)AKICO 製の PT1/4CS-3 を使用した。最大使用圧力は 34.3 MPa である。

**[7] 安全弁 (8. safety valve)**

安全弁は(株)AKICO 製スプリング式安全弁 SET350K を使用した。圧力 34.3 MPa で安全弁が作動するように調節されている。

**[8] 予熱器 (9. preheater)**

予熱器は、ガス供給ポンプにより送られた流体を設定温度(超臨界状態)まで予熱するために使用した。この予熱器は(株)AKICO 製のものを使用し、恒温水槽中の予備平衡セルの上流側に設置した。仕様は、材質 SUS316, 外径 6.35 mm, 内径 3.85 mm, 長さ 3 m である。

**[9] 予備平衡セル (10. preequilibrium cell)**

平衡セルに充填した溶質が超臨界流体に十分に溶解(飽和溶解)するように、平衡セルの上流側に予備平衡セルを設置した。予備平衡セルは、(株)AKICO 製のものを使用した。仕様は、材質 SUS316, 設計圧力 34.3 MPa, 設計温度 373.2 K, 内径 30 mm, 高さ 150 mm, 内容積  $100 \text{ cm}^3$  である。充填した試料の予備平衡セルからの流出を防ぐために、予備平衡セルの両端にフィルター(焼結板)を設置した。

**[10] 平衡セル (11. equilibrium cell)**

平衡セルは(株)AKICO 製のものを使用した。仕様は、材質 SUS304, 設計圧力 34.3 MPa, 設計温度 373.2 K, 内径 30 mm, 高さ 170 mm, 内容積  $120 \text{ cm}^3$  である。平衡セル中には、溶質と共にガラスビーズ(直径 5-7 mm)を充填した。また、本実験では固体試料を用いているため、平衡セル中に固体用バスケットを挿入した。バスケット中に充填した試料の飛沫同伴および試料の流出を防ぐため、バスケットの両端にフィルター(焼結板)を設置した。固体用バスケットは真鍮とテフロンにより作製した。

#### [11] 吸着セル (12. adsorption cell)

吸着セルは、ジーエルサイエンス(株)製の分取用ステンレスカラムを使用した。仕様は、材質 SUS316, 最高使用圧力 29.4 MPa, 内径 20 mm, 長さ 120 mm, 内容積 40 cm<sup>3</sup> である。充填した吸着剤および試料の流出を防ぐために、吸着管の両端にフィルター(細孔径 5 μm)を設置した。

#### [12] トラップ (13. trap)

トラップは、小倉硝子(株)製のガラス製 U 字型チューブと岩城硝子(株)製の三角フラスコ(内容積 100 mL)を使用した。トラップは減圧バルブに取り付けられ、その接続部分は溶質の凝縮を防ぐために大科電器(株)製のヒーティングケーブルを巻くことにより保温した。また、溶質の飛沫同伴を防ぐため、U 字型チューブおよび三角フラスコの下流側にジーエルサイエンス(株)製のガラスウールを充填した。U 字型チューブおよび三角フラスコは氷浴中に設置した。

#### [13] 湿式ガス流量計 (14. wet gas meter)

湿式ガス流量計は、品川精器(株)製の湿式ガスメーター W-NK-1A を使用した。この流量計により 1 mL までの精度で測定可能である。本研究における流量測定の対象流体は二酸化炭素であるため、使用前に流量計内の水を二酸化炭素により飽和させた。

#### [14] 恒温水槽 (15. water bath)

恒温水槽は(株)AKICO 製のものを使用した。内容積は 31.5 L であり、富士電気(株)製の TRANZET 温度調節計により、水温は±0.1 K 以内で制御可能である。

#### [15] ストップバルブ (V1, 3-8. stop valve)

ストップバルブは(株)AKICO 製の高圧バルブ T3-350-W16 を使用した。最大使用圧力は 34.3 MPa である。

#### [16] 保圧弁 (V2. back-pressure regulator)

保圧弁は TESCOM(株)製 26-3200 シリーズを使用した。系内の圧力は±0.1 MPa の精度で制御することが可能であり、最大使用圧力は 34.5 MPa である。

#### [17] 減圧バルブ (V9. expansion valve)

減圧バルブは(株)AKICO 製の PF3/8-3-500K-NV を使用した。このバルブにより、流

量を調節し、減圧操作を行う。減圧操作に伴う溶質の凝縮固化および溶媒流体の凝固(二酸化炭素のドライアイス化)を防ぐために、バルブの外側にヒーティングシステムとして鋳込型電気ヒーターが設置されており、バルブ全体を保温することが可能である。最高使用温度は 150 °C であり、バルブの温度調節装置として(株)オムロン製の E5C4-1019C 型温度調節計を使用した。

#### [18] 配管 (pipe)

配管は(株)AKICO 製のものを使用した。仕様は、材質 SUS304, 外径 3.2 mm, 内径 2.2 mm である。実験装置の下流部分の配管は、溶質の凝縮を防ぐために大科電器(株)製のヒーティングケーブルを巻くことにより保温した。

#### [19] 温度計 (thermometer)

保温した配管部分およびトラップの接続部分の温度測定のために、日本 FENWAL (株)製の HS02A/BA-CN を使用した。熱電対は銅-コンスタントンを使用した。温度は 0.1 °C まで測定可能である。

#### [20] 乾燥器 (drying oven)

乾燥器はヤマト科学(株)製の MODEL DS-42 型乾燥器を使用した。

#### [21] 天秤 (balance)

天秤は(株)島津製作所製の L2-J を使用した。重量は 0.1 mg まで測定可能である。

#### [22] ガスクロマトグラフィー (gas chromatography)

ガスクロマトグラフィーは、(株)島津製作所製のガスクロマトグラフィー GC-8A (水素炎イオン化 [FID] 検出器)を使用した。ガスクロマトグラフィーに設置したカラムは、キャピラリーカラム (長さ 50 m; 内径 0.2 mm) を使用し、充填剤は液相として DMN-267 を使用した。分析条件は、カラム温度 140 °C, 気化室温度 260 °C, キャリアガス (窒素) の入口圧力 0.078 MPa, 流速 0.3 mL min<sup>-1</sup>, Split 比 90 : 1, Scavenger 速度 40 mL min<sup>-1</sup>, 水素の入口圧力 0.049 MPa, 空気の入口圧力 0.049 MPa である。エアークOMPRESSOR には、日本ジュコマティク(株)製 LGH210 型を使用した。データ処理には、(株)日立製作所製の D-2500 形クロマトデータ処理装置を使用した。

### 3.3 実験方法

まず、試料を充填した予備平衡セルと平衡セルを実験装置の所定の位置に設置した。試料は、混合溶質系については、2,6-および2,7-DMNが重量比で約1:1となるように混合したものを乳鉢により完全に粉末状にしたものであり、単一溶質系については、2,6-または2,7-DMNをそれぞれ乳鉢により完全に粉末状にしたものである。溶媒流体と試料の接触を良好にするために、試料と共にガラスビーズを充填した。その後、実験装置内の空気をガスシリンダー(1)から供給される二酸化炭素により完全に置換し、同時に実験装置の各部に漏れがないかどうかの確認を行った。その際、吸着セル(12)の位置には配管を取り付けている。次に、バルブ V3 を閉じた状態で、冷却器(5)により 10 °C 以下に冷却された二酸化炭素をガス供給ポンプ(6)に導入した。二酸化炭素は予熱器(9)により加温され、超臨界二酸化炭素となる。背圧弁 V2 により所定の圧力に設定した後、バルブ V3 および V7 を開き、系を実験圧力まで加圧した。この間に、恒温水槽(15)の温度を実験温度の $\pm 0.1$  K 以内に設定し、ヒーティングシステムにより減圧バルブ V9 を約 120 °C に加温した。次に、バルブ V7 を閉じ、バルブ V4 を開くことにより、試料を充填した予備平衡セル(10)および平衡セル(11)に超臨界二酸化炭素を導入し、実験圧力まで加圧した。予備平衡セルおよび平衡セル内が実験圧力になったことを確認した後、バルブ V4 を閉じ、二酸化炭素と試料が十分に平衡に達するまで放置した。その後、あらかじめ秤量したトラップ(13)を減圧バルブ V9 と湿式ガス流量計(14)の間に設置した。バルブ V7 および V8 を開き、減圧バルブ V9 を操作することにより、大気圧下の二酸化炭素の流速が  $3.3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  になるように調節した。同時に、流量計内の水を二酸化炭素により飽和した。3.1 節で述べたように、予備平衡セルおよび平衡セル中に充填した試料中の揮発性不純物等を取り除くために、バルブ V7 を閉じ、バルブ V4, V5 および V6 を開き超臨界流体抽出による試料の精製を行った。この操作は、実験条件における試料(2,6-および2,7-DMN)の超臨界二酸化炭素に対する溶解度(モル分率)が既報のデータ<sup>39)</sup>に一致するまで続けた。

試料の精製後、バルブ V7 および V8 を閉じ、吸着セルの位置に取り付けてある配管を取り外し、既知量のゼオライト吸着剤を充填した吸着セルを取り付けた。バルブ V6 および V7 を開き、吸着セル内に二酸化炭素を導入し完全に空気を二酸化炭素

により置換し、同時に吸着セルおよび配管などに漏れがないかどうかの確認を行った。その後、バルブ V7 を閉じ、バルブ V8 を開くことにより吸着セル内の二酸化炭素を完全に放出し、その流量を湿式ガス流量計により測定し、その値を本実験における死容積とした。その後再びバルブ V8 を閉じ、バルブ V7 を開くことにより、バルブ V6 側から二酸化炭素を導入し、吸着セル内を実験圧力まで加圧した。吸着セル内が実験圧力まで加圧されたことを確認した後、バルブ V6 を閉じた。その後、バルブ V7 を閉め、同時にバルブ V4, V5 および V6 を同時に開き、予備平衡セル、平衡セルおよび吸着セルに超臨界二酸化炭素を導入し吸着実験を開始した。このときの平衡圧力は圧力計(4)で測定した。予備平衡セルおよび平衡セル内で試料を飽和溶解した超臨界二酸化炭素を吸着セルに導入し、吸着セル内で試料を吸着させた。吸着しなかった試料を溶解した超臨界二酸化炭素は、減圧バルブ V9 を介して大気圧まで減圧され、二酸化炭素と試料が完全に分離された。分離した試料は氷浴中に設置したトラップに回収し、二酸化炭素は湿式ガス流量計に送られ流量を測定した。二酸化炭素が一定量流れた後、バルブ V4, V5 および V6 を閉じ吸着実験を終了した。吸着セルに流した二酸化炭素の総流量は、吸着実験開始後の流量計の値と終了時の値から決定した。次に、バルブ V7 を開き、配管および減圧バルブ V9 などに残っていると考えられる試料を二酸化炭素により洗い流し、トラップに回収した。試料の回収が完全に終了した後、トラップを実験装置から取り外し、十分乾燥させた後トラップの秤量を行い、サンプリングした試料の重量を決定した。以上を 1 回の吸着実験とし、この操作を得られた試料の超臨界二酸化炭素に対する溶解度(モル分率)が、実験条件における飽和溶解度に一致するまで繰り返した。得られた試料の超臨界二酸化炭素に対する溶解度(モル分率)が実験条件における飽和溶解度に一致した場合、ゼオライト吸着剤が破過したものとみなし実験を終了した。

混合溶質系において、サンプリングした試料中の 2,6-および 2,7-DMN の混合比(重量比)は、ガスクロマトグラフィーを用いることにより分析した。その際、試料濃度が  $0.1 \text{ g mL}^{-1}$  になるようにアセトンにより希釈し、分析用サンプルを作製した。ガスクロマトグラフィー分析におけるサンプル導入量は  $0.2 \mu\text{L}$  である。混合比決定のための較正曲線は、2,6-および 2,7-DMN の混合比が既知である数種類の混合溶液を用いて作成した。2,6-および 2,7-DMN の吸着量は、サンプリングした試料中の 2,6-および 2,7-DMN の重量と超臨界相における 2,6-および 2,7-DMN の濃度つまり超臨界二

酸化炭素に対する溶解度(モル分率)<sup>39)</sup>に基づき、物質収支より計算した。

実験は、混合溶質系に対しては温度 308.2 および 318.2 K, 圧力 12.0, 14.8 および 19.8 MPa で行い、単一溶質系に対しては温度 308.2 K, 圧力 14.8 MPa で行った。実験は 1 つの条件において 3 回以上行い、その平均値を測定値とした。ただし、他の値と比較して極端に大きいもしくは小さい値が得られた場合は、その値を棄却して平均した。値の採択および棄却の判断は以下の方法<sup>96)</sup>により行った。まず最も近い 2 つ以上の値の平均をとり、それらの値の標準偏差の 4 倍以内にその他の値が入っていれば、その値を採択し平均をとり直した。もし入っていなければ、その値は棄却し、先の平均値を採用した。

## 3.4 実験結果

### 3.4.1 2,6-ジメチルナフタレン+2,7-ジメチルナフタレン異性体混合溶質系<sup>9, 40, 134, 135)</sup>

#### [1] 超臨界相吸着分離の可能性

本研究では、吸着分離係数  $K$  と成分  $i$  の平衡吸着量  $Q_i$  をそれぞれ次式のように定義した。

$$K = \frac{q_{2,7} / q_{2,6}}{y_{2,7} / y_{2,6}} \quad (3.1)$$

$$Q_i = q_i / w_{\text{zeo}} \quad (3.2)$$

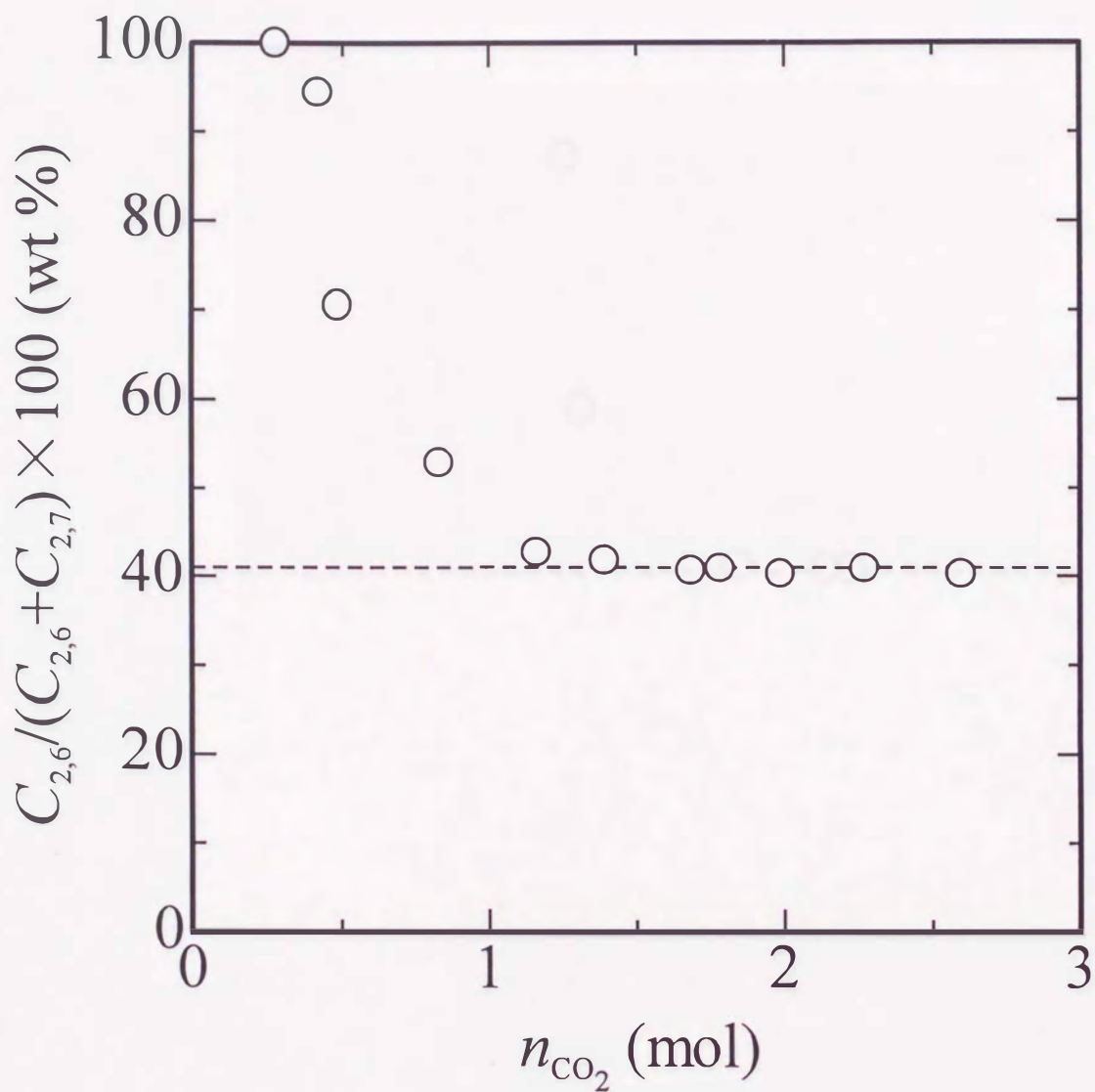
ここで、 $i$  は 2,6-または 2,7-DMN を表し、 $q_{2,6}$  および  $q_{2,7}$  はそれぞれ 2,6-および 2,7-DMN の吸着量である。 $y_{2,6}$  および  $y_{2,7}$  は超臨界二酸化炭素に対する 2,6-および 2,7-DMN の溶解度(モル分率)であり、既報のデータ<sup>39)</sup>を使用した。 $w_{\text{zeo}}$  は充填したゼオライト吸着剤の質量である。

温度 308.2 K, 圧力 14.8 MPa において、NaY 型, HY 型, US-Y 型および H-mordenite 型の 4 種類のゼオライト吸着剤を用いた場合に得られた  $K$  と  $Q_i$  の実験結果を Table 3.2 に示す。本実験値の再現性は、 $K$  に関しては  $\pm 10\%$  以内であり、 $Q_i$  に関しては  $\pm 20\%$  以内であった。Figures 3.2–3.5 は、それぞれ温度 308.2 K, 圧力 14.8 MPa における、

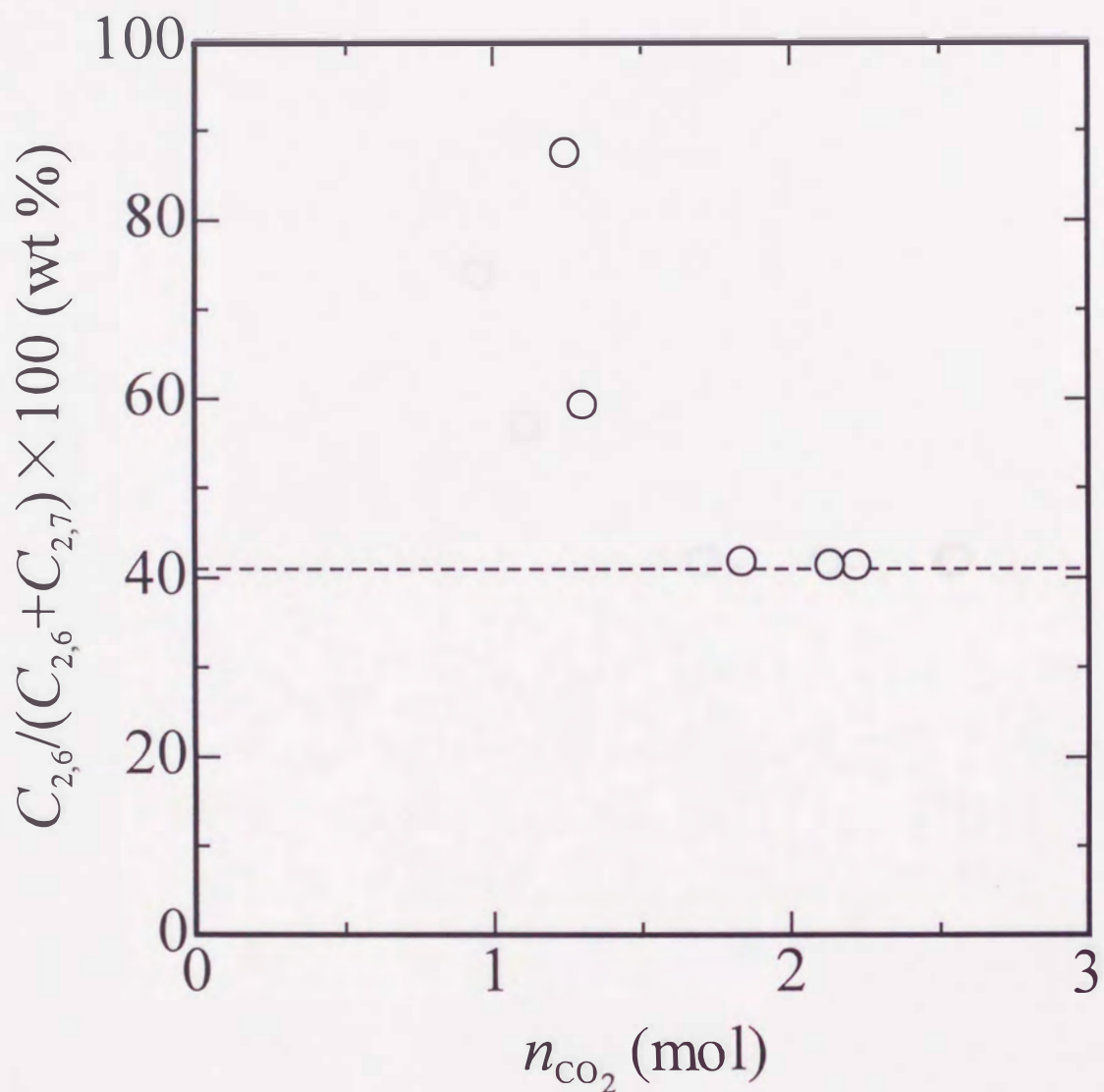
**Table 3.2 Separation Coefficients of Adsorption,  $K$  and Saturated Adsorption Amounts,  $Q_i$  and Dimensionless Adsorption Coefficients,  $m_i$  at 308.2 K and 14.8 MPa**

type	$K$ (-)	$Q_{2,6}$ (g/g of zeolite)	$Q_{2,7}$ (g/g of zeolite)
NaY	2.1	0.012	0.037
HY	1.7	0.020	0.050
US-Y	2.0	0.012	0.034
H-mordenite	1.0	0.0025	0.0035

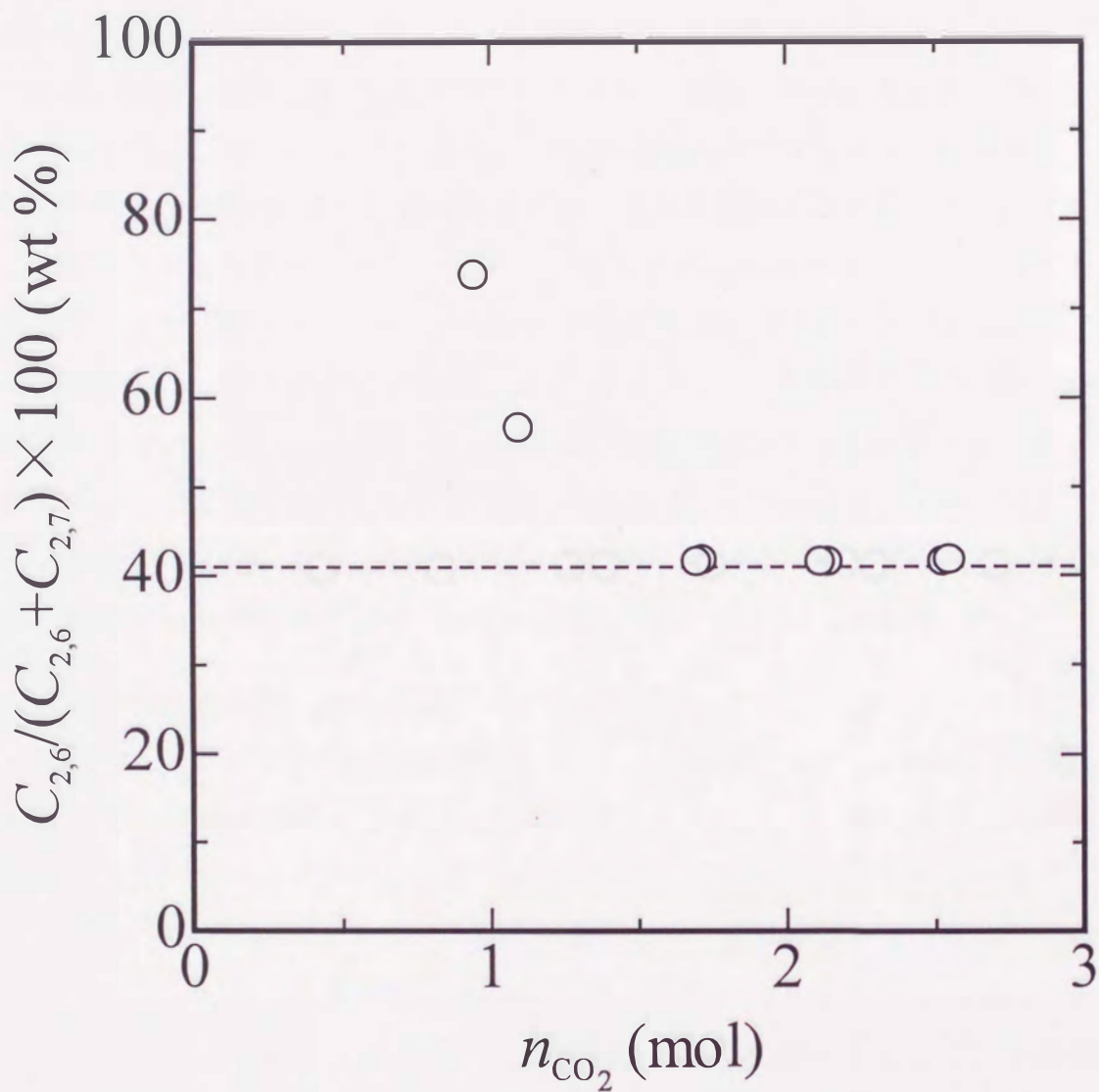




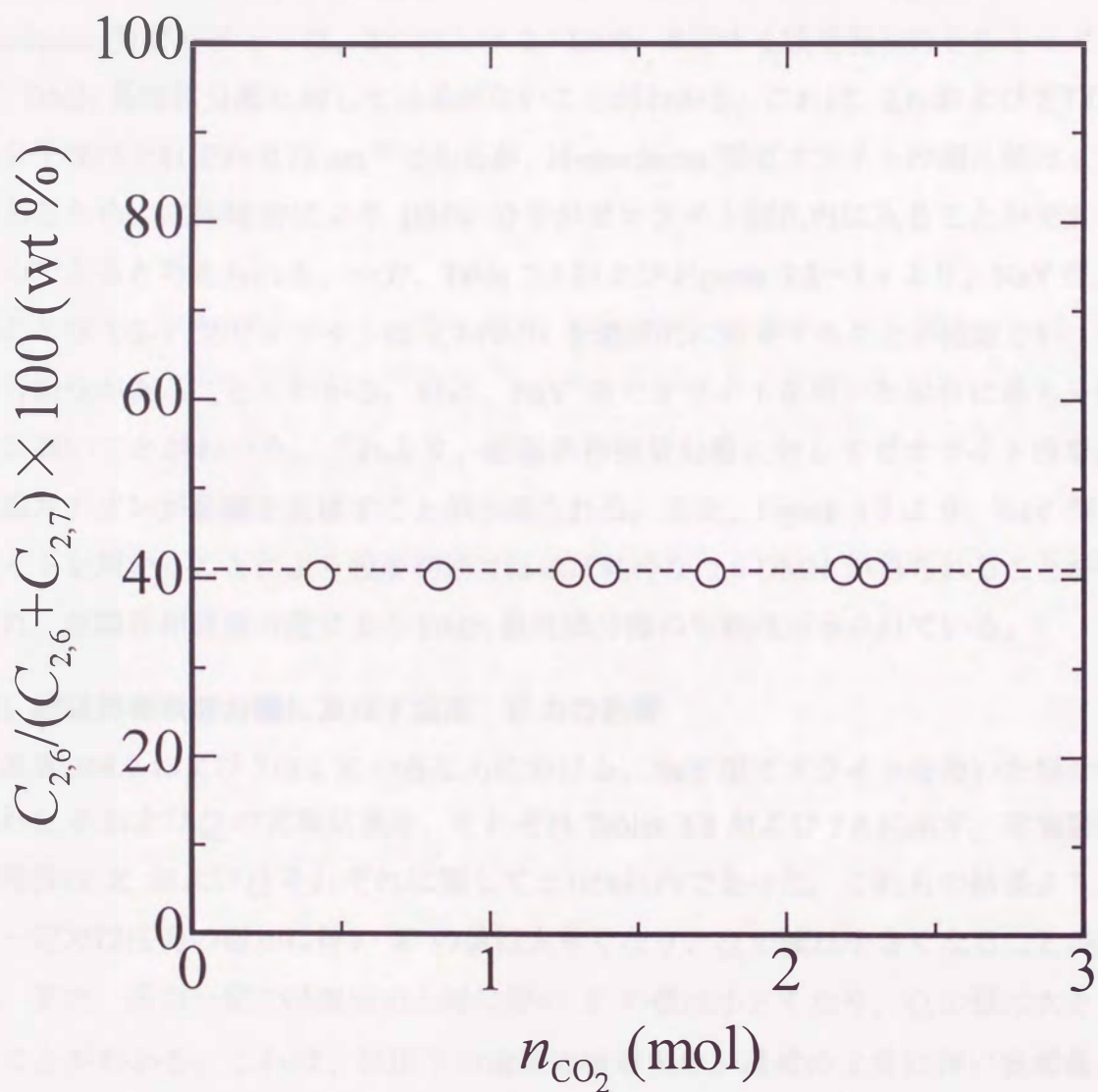
**Figure 3.2** Time change of composition in the trapped solutes for NaY-type zeolite at 308.2 K and 14.8 MPa:  $n_{CO_2}$ , flow amount of carbon dioxide;  $C_{2,6}$  and  $C_{2,7}$ , concentration of 2,6- and 2,7-DMN in supercritical carbon dioxide at the adsorption cell outlet, respectively.



**Figure 3.3** Time change of composition in the trapped solutes for HY-type zeolite at 308.2 K and 14.8 MPa:  $n_{CO_2}$ , flow amount of carbon dioxide;  $C_{2,6}$  and  $C_{2,7}$ , concentration of 2,6- and 2,7-DMN in supercritical carbon dioxide at the adsorption cell outlet, respectively.



**Figure 3.4** Time change of composition in the trapped solutes for US-Y-type zeolite at 308.2 K and 14.8 MPa:  $n_{\text{CO}_2}$ , flow amount of carbon dioxide;  $C_{2,6}$  and  $C_{2,7}$ , concentration of 2,6- and 2,7-DMN in supercritical carbon dioxide at the adsorption cell outlet, respectively.



**Figure 3.5** Time change of composition in the trapped solutes for H-mordenite-type zeolite at 308.2 K and 14.8 MPa:  $n_{CO_2}$ , flow amount of carbon dioxide;  $C_{2,6}$  and  $C_{2,7}$ , concentration of 2,6- and 2,7-DMN in supercritical carbon dioxide at the adsorption cell outlet, respectively.

NaY 型, HY 型, US-Y 型および H-mordenite 型ゼオライトを用いた場合の析出物中の 2,6-DMN の組成比の時間変化を示している。これらの図において、横軸は流出した二酸化炭素の流量であり時間経過に相当する。Table 3.2 および Figure 3.5 より、H-mordenite 型ゼオライトは、2,6-および 2,7-DMN に対する吸着親和性をほとんど示さず、DMN 異性体分離に対して効果がないことがわかる。これは、2,6-および 2,7-DMN の分子径はそれぞれ 0.72 nm<sup>88)</sup>であるが、H-mordenite 型ゼオライトの細孔径は 0.7 nm であるため、立体障害により DMN 分子がゼオライト細孔内に入ることができないためであると考えられる。一方、Table 3.2 および Figures 3.2-3.4 より、NaY 型, HY 型および US-Y 型ゼオライトは 2,7-DMN を選択的に吸着することが確認され、分離の可能性があることがわかる。特に、NaY 型ゼオライトを用いた場合に最も分離効果が高いことがわかる。これより、超臨界相吸着分離に対してゼオライト吸着剤の交換カチオンが影響を及ぼすことが示唆される。また、Figure 3.2 より、NaY 型ゼオライトを用いることにより吸着初期ではほぼ純粋な 2,6-DMN が得られることが確認され、超臨界相吸着分離による DMN 異性体分離の可能性が示されている。

## [2] 超臨界相吸着分離に及ぼす温度・圧力の影響

温度 308.2 および 318.2 K の各圧力における、NaY 型ゼオライトを用いた場合に得られた  $K$  および  $Q_i$  の実験結果を、それぞれ Tables 3.3 および 3.4 に示す。本実験値の再現性は  $K$  および  $Q_i$  それぞれに関して  $\pm 10\%$  以内であった。これらの結果より、温度一定では圧力の増加に伴い  $K$  の値は大きくなり、 $Q_i$  の値は小さくなることがわかる。また、圧力一定では温度の上昇に伴い  $K$  の値は小さくなり、 $Q_i$  の値は大きくなることを示している。これは、低圧下の通常の吸着現象が温度の上昇に伴い吸着量が減少するのとは異なる傾向であり、超臨界相吸着においては溶媒である超臨界流体自身の吸着挙動が重要であることを示している。つまり、超臨界相吸着は溶質である 2,6-および 2,7-DMN と溶媒である二酸化炭素の競争吸着であることがわかる。そこで、成分  $i$  とゼオライト吸着剤の間の吸着力を比較するために、次式で定義される無次元吸着係数  $m_i$  を導入する。

$$m_i = Q_i \gamma / C_{0i} \quad (3.3)$$

ここで、 $\gamma$  はゼオライト吸着剤の充填密度であり、 $C_{0i}$  は超臨界二酸化炭素中の成分

**Table 3.3 Separation Coefficients of Adsorption,  $K$  and Saturated Adsorption Amounts,  $Q_i$  and Dimensionless Adsorption Coefficients,  $m_i$  for Two-Component Systems Using NaY-Type Zeolite at 308.2 K**

$p$ (MPa)	$K$ (-)	$Q_{2,6}$ (g/g of zeolite)	$Q_{2,7}$ (g/g of zeolite)	$m_{2,6}$ (-)	$m_{2,7}$ (-)
12.0	1.6	0.035	0.085	2.03	3.39
14.8	2.1	0.012	0.037	0.59	1.25
19.8	2.2	0.018	0.058	0.68	1.50

**Table 3.4 Separation Coefficients of Adsorption,  $K$  and Saturated Adsorption Amounts,  $Q_i$  and Dimensionless Adsorption Coefficients,  $m_i$  for Two-Component Systems Using NaY-Type Zeolite at 318.2 K**

$p$ (MPa)	$K$ (-)	$Q_{2,6}$ (g/g of zeolite)	$Q_{2,7}$ (g/g of zeolite)	$m_{2,6}$ (-)	$m_{2,7}$ (-)
12.0	1.4	0.042	0.082	2.55	3.44
14.8	1.5	0.041	0.084	1.46	2.07
19.8	1.7	0.031	0.073	0.83	1.36

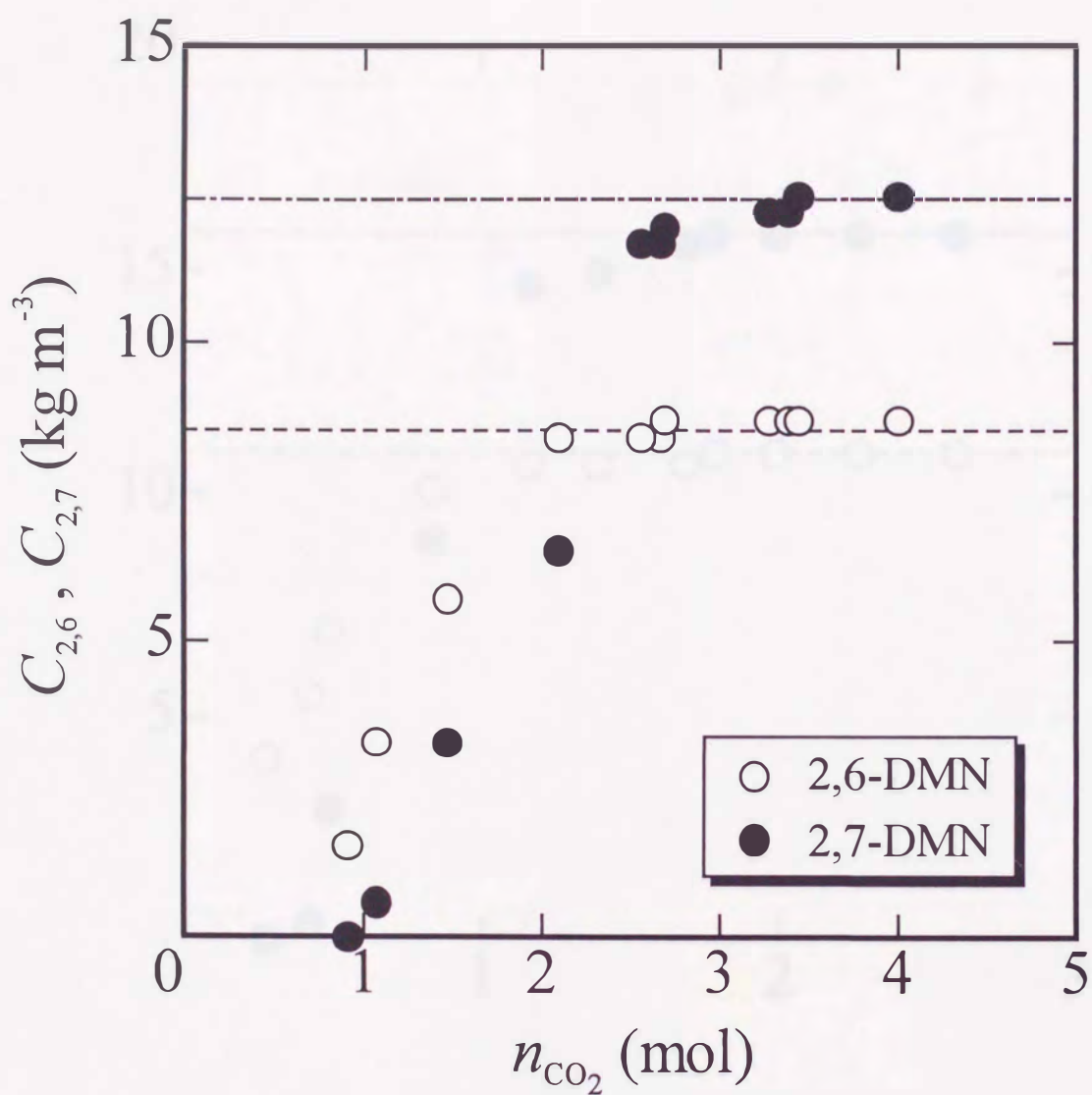
$i$  の濃度である。温度 308.2 および 318.2 K の各圧力における  $m_{2,6}$  および  $m_{2,7}$  の値を、それぞれ Tables 3.3 および 3.4 に示す。これらの結果より、2,7-DMN とゼオライト吸着剤の間の吸着力は、2,6-DMN とゼオライト吸着剤の間の吸着力より強いことがわかる。また、2,6-および 2,7-DMN とゼオライト吸着剤の間の吸着力は、圧力が低い場合または温度が高い場合に強くなることがわかる。温度 308.2 K、圧力 12.0, 14.8 および 19.8 MPa における、NaY 型ゼオライトを用いた場合の混合溶質系の 2,6-および 2,7-DMN の破過曲線の実験結果をそれぞれ Figures 3.6–3.8 に示す。温度 318.2 K、圧力 12.0, 14.8 および 19.8 MPa における、混合溶質系の 2,6-および 2,7-DMN の破過曲線の実験結果をそれぞれ Figures 3.9–3.11 に示す。これらの図において、横軸は流出した二酸化炭素の流量であり時間経過に相当し、縦軸は吸着セル出口における超臨界二酸化炭素中の 2,6-および 2,7-DMN の濃度変化を示している。これらの図より、2,6-DMN の破過時間は 2,7-DMN の破過時間よりも短いことがわかる。さらに、2,6-および 2,7-DMN の破過時間は、圧力が高い場合または温度が低い場合に短くなることがわかる。これは、溶質とゼオライト吸着剤との間の吸着力が弱いほど、溶質の破過時間が短くなることより説明することができる。

### 3.4.2 2,6-ジメチルナフタレンおよび 2,7-ジメチルナフタレン 単一溶質系<sup>135)</sup>

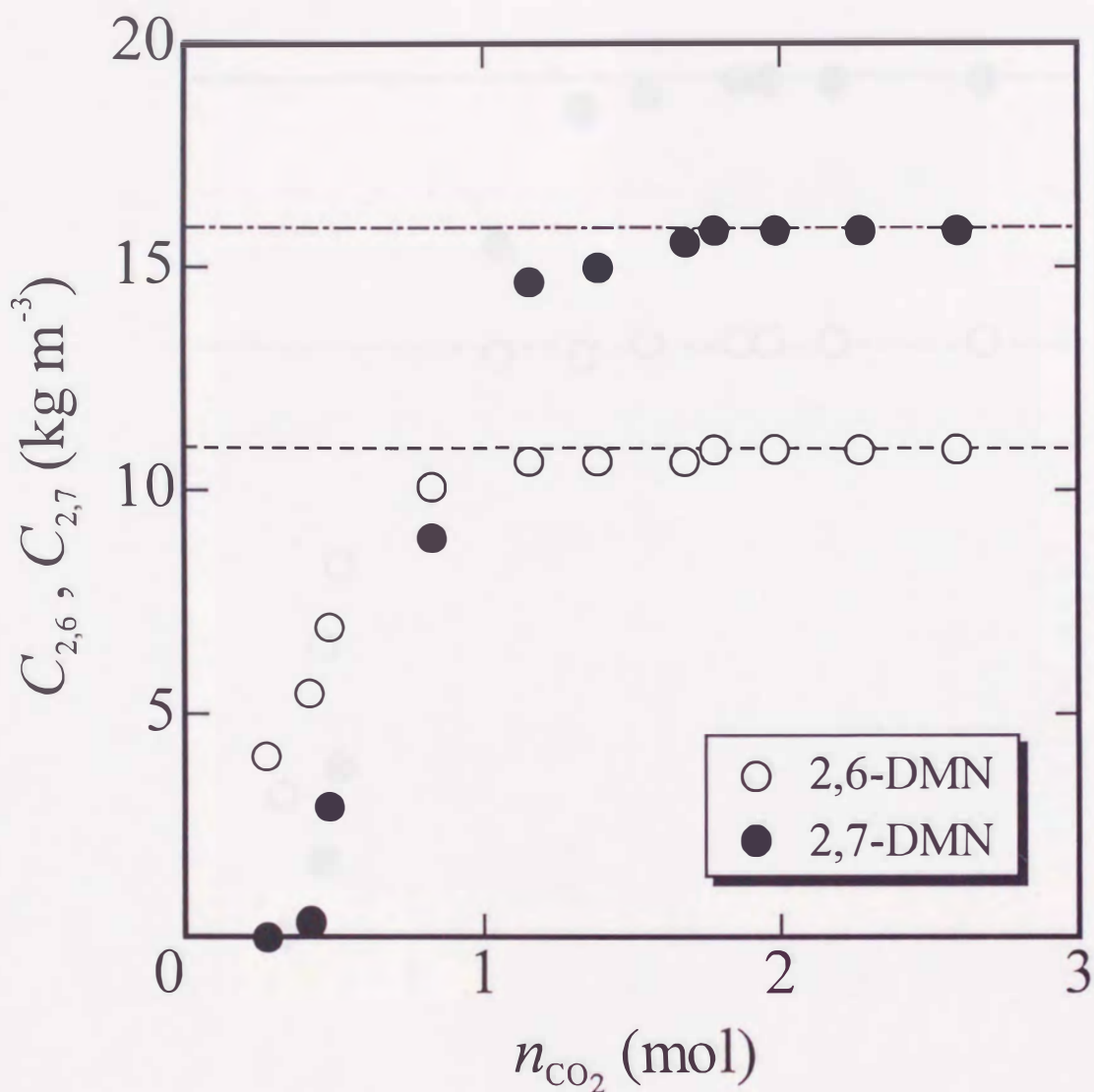
2,6-DMN+2,7-DMN 混合溶質系の吸着挙動を述べたが、超臨界相吸着の吸着特性を考察するためには 2,6-DMN および 2,7-DMN 単一溶質系での吸着特性との比較が有用である。

単一溶質系に対して得られた  $Q_{2,6}$  および  $Q_{2,7}$  の実験結果を Table 3.5 に示す。本実験値の再現性は  $Q_{2,6}$  および  $Q_{2,7}$  それぞれに関して  $\pm 10\%$  以内であった。この表より、2,7-DMN の平衡吸着量は 2,6-DMN の約 2 倍であることがわかる。さらに、 $m_{2,6}$  および  $m_{2,7}$  の値を Table 3.5 に示す。これより、単一溶質系においても混合溶質系と同様に 2,7-DMN が選択的に吸着されることが示され、2,6-DMN とゼオライト吸着剤の間の吸着力よりも 2,7-DMN とゼオライト吸着剤の間の吸着力のほうが強いことがわかる。2,6-および 2,7-DMN に対する破過曲線を Figure 3.12 に示す。この図より、2,6-DMN の破過時間は 2,7-DMN の破過時間よりも短いことがわかる。混合溶質系の結果と比

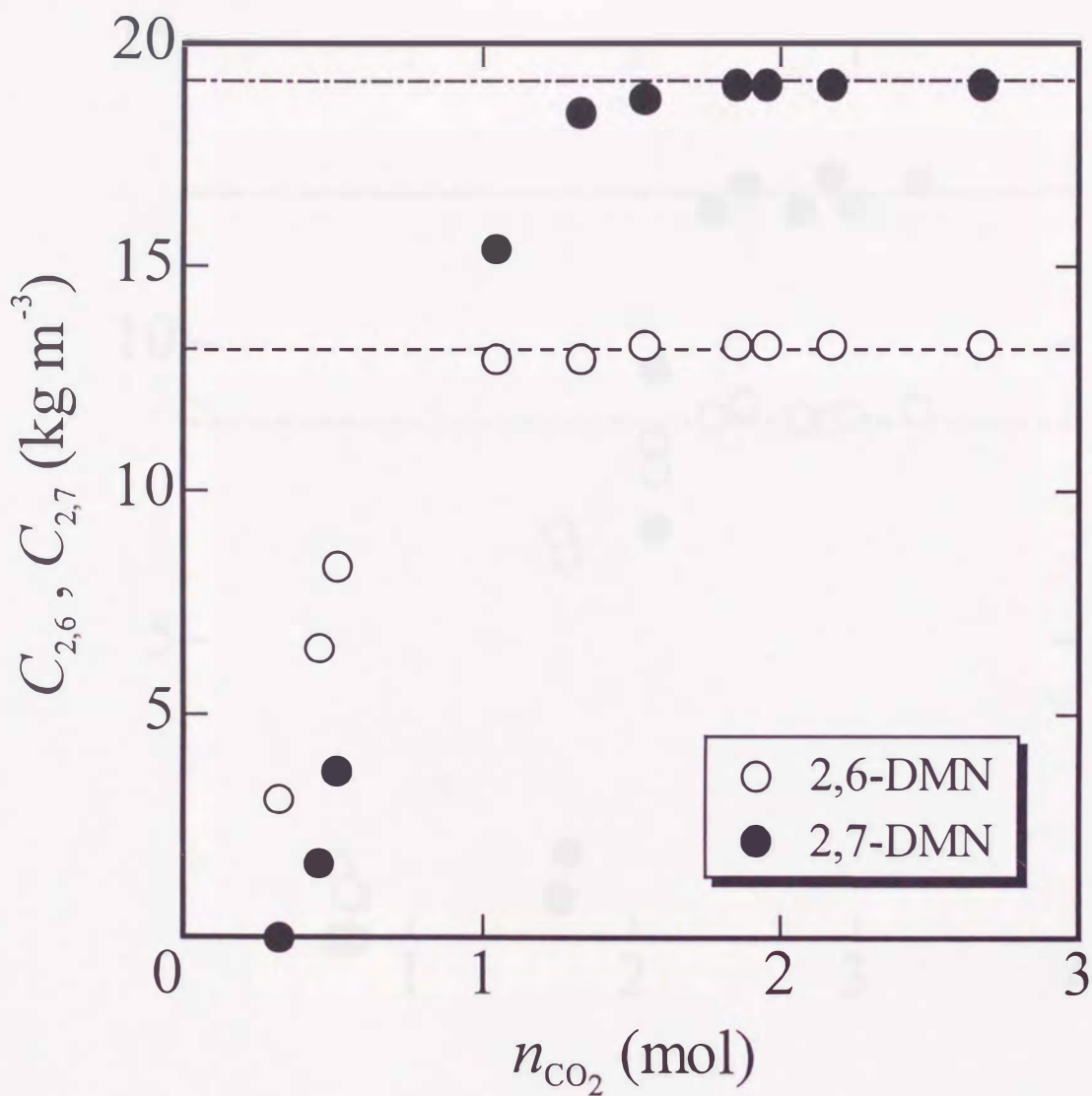




**Figure 3.6** Experimental breakthrough curves of 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalene (DMN) for two-component systems using NaY-type zeolite at 308.2 K and 12.0 MPa:  $n_{\text{CO}_2}$ , flow amount of carbon dioxide;  $C_{2,6}$  and  $C_{2,7}$ , concentration of 2,6- and 2,7-DMN in supercritical carbon dioxide at the adsorption cell outlet, respectively.



**Figure 3.7** Experimental breakthrough curves of 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalene (DMN) for two-component systems using NaY-type zeolite at 308.2 K and 14.8 MPa:  $n_{CO_2}$ , flow amount of carbon dioxide;  $C_{2,6}$  and  $C_{2,7}$ , concentration of 2,6- and 2,7-DMN in supercritical carbon dioxide at the adsorption cell outlet, respectively.



**Figure 3.8** Experimental breakthrough curves of 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalene (DMN) for two-component systems using NaY-type zeolite at 308.2 K and 19.8 MPa:  $n_{\text{CO}_2}$ , flow amount of carbon dioxide;  $C_{2,6}$  and  $C_{2,7}$ , concentration of 2,6- and 2,7-DMN in supercritical carbon dioxide at the adsorption cell outlet, respectively.

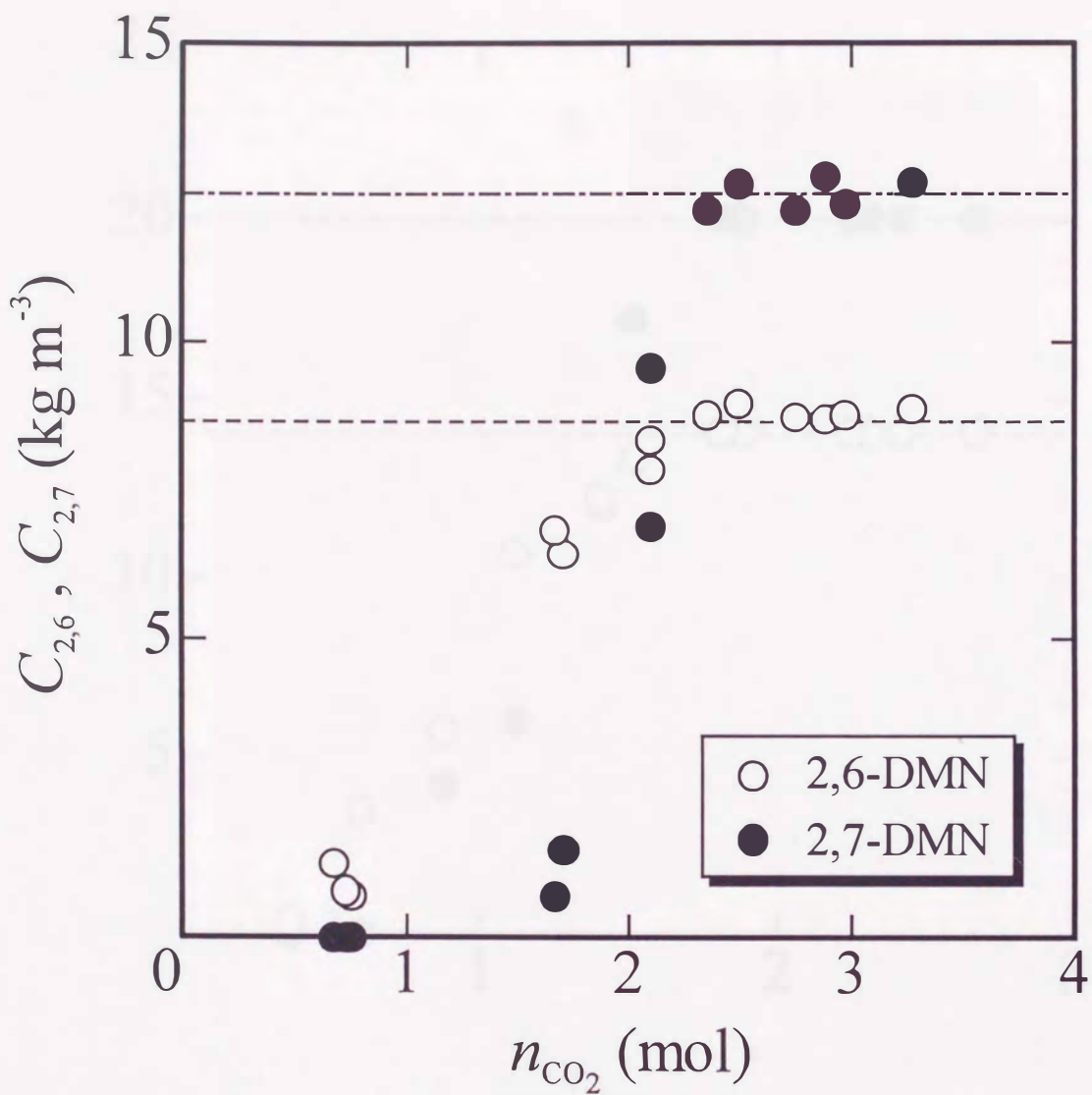


Figure 3.9 Experimental breakthrough curves of 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalene (DMN) for two-component systems using NaY-type zeolite at 318.2 K and 12.0 MPa:  $n_{\text{CO}_2}$ , flow amount of carbon dioxide;  $C_{2,6}$  and  $C_{2,7}$ , concentration of 2,6- and 2,7-DMN in supercritical carbon dioxide at the adsorption cell outlet, respectively.

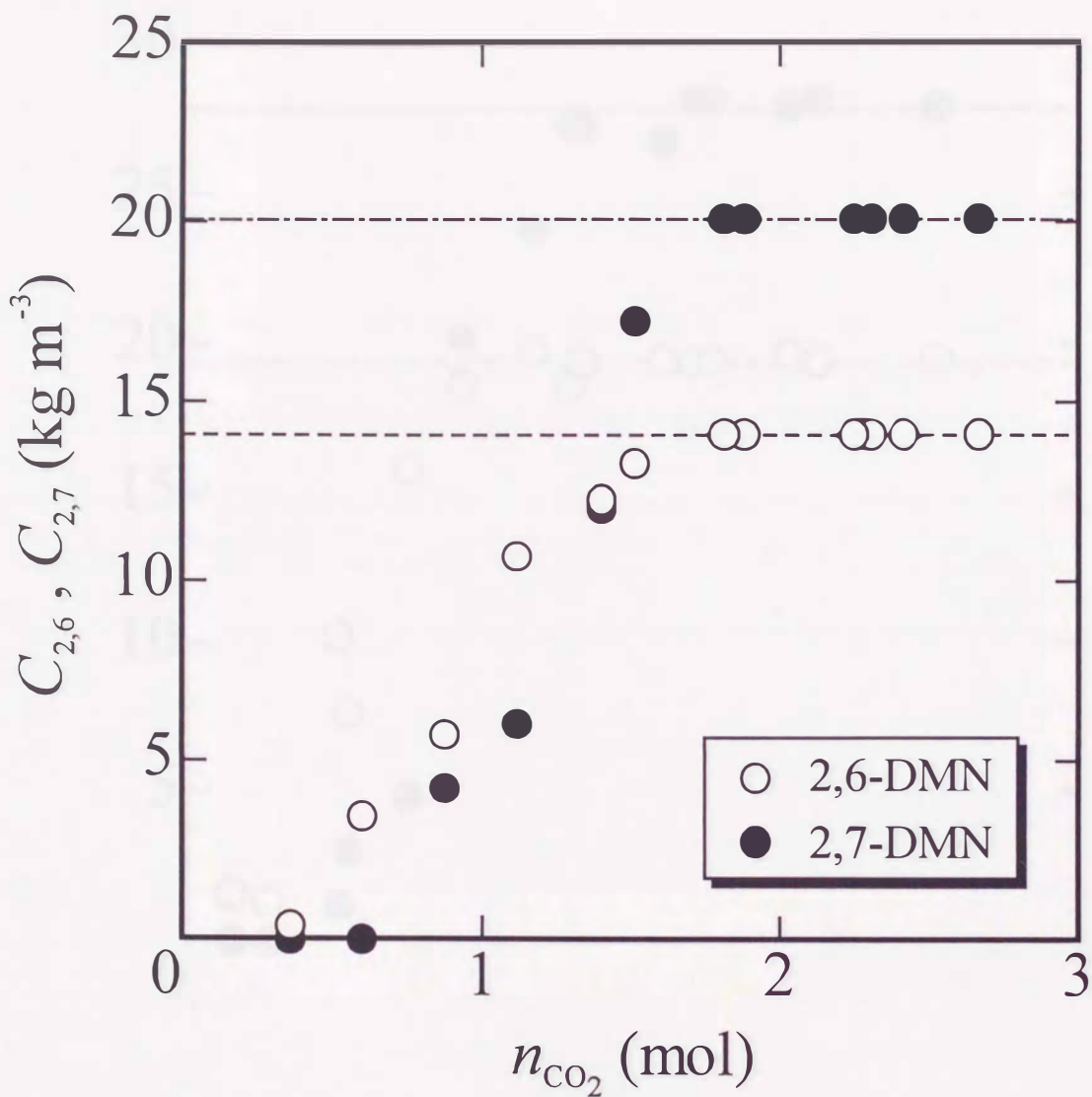


Figure 3.10 Experimental breakthrough curves of 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalene (DMN) for two-component systems using NaY-type zeolite at 318.2 K and 14.8 MPa:  $n_{\text{CO}_2}$ , flow amount of carbon dioxide;  $C_{2,6}$  and  $C_{2,7}$ , concentration of 2,6- and 2,7-DMN in supercritical carbon dioxide at the adsorption cell outlet, respectively.

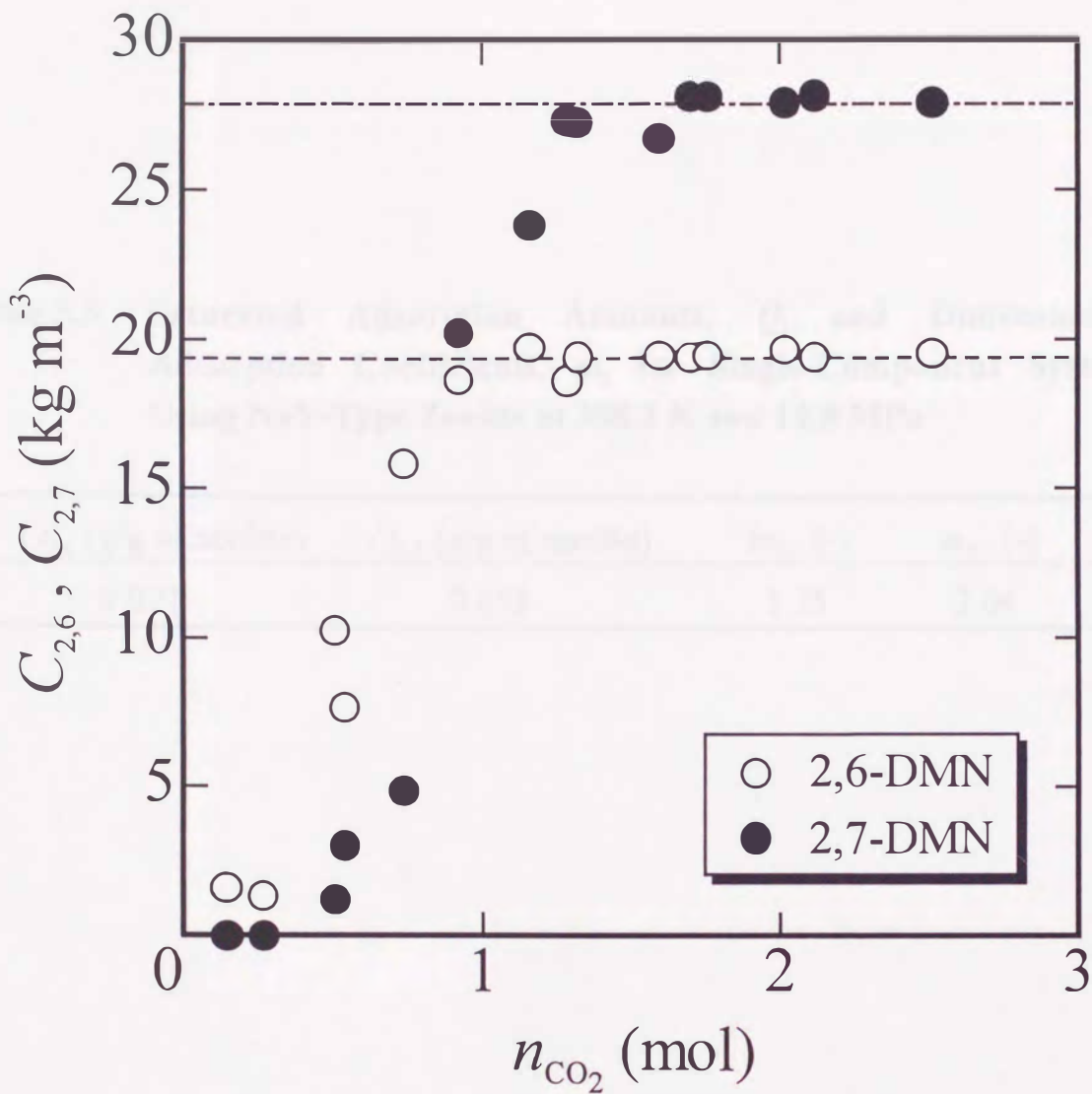


Figure 3.11 Experimental breakthrough curves of 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalene (DMN) for two-component systems using NaY-type zeolite at 318.2 K and 19.8 MPa:  $n_{\text{CO}_2}$ , flow amount of carbon dioxide;  $C_{2,6}$  and  $C_{2,7}$ , concentration of 2,6- and 2,7-DMN in supercritical carbon dioxide at the adsorption cell outlet, respectively.

**Table 3.5 Saturated Adsorption Amounts,  $Q_i$  and Dimensionless Adsorption Coefficients,  $m_i$  for Single-Component Systems Using NaY-Type Zeolite at 308.2 K and 14.8 MPa**

$Q_{2,6}$ (g/g of zeolite)	$Q_{2,7}$ (g/g of zeolite)	$m_{2,6}$ (-)	$m_{2,7}$ (-)
0.021	0.053	1.25	2.04



**Figure 3.13** Experimental breakthrough curves of 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalene (DMN) for single-component systems using NaY-type zeolite at 308.2 K and 14.8 MPa;  $n_{CO_2}$  flow amount of carbon dioxide;  $C_{2,6}$  and  $C_{2,7}$  concentration of 2,6- and 2,7-DMN in supercritical carbon dioxide at the adsorption cell outlet, respectively.

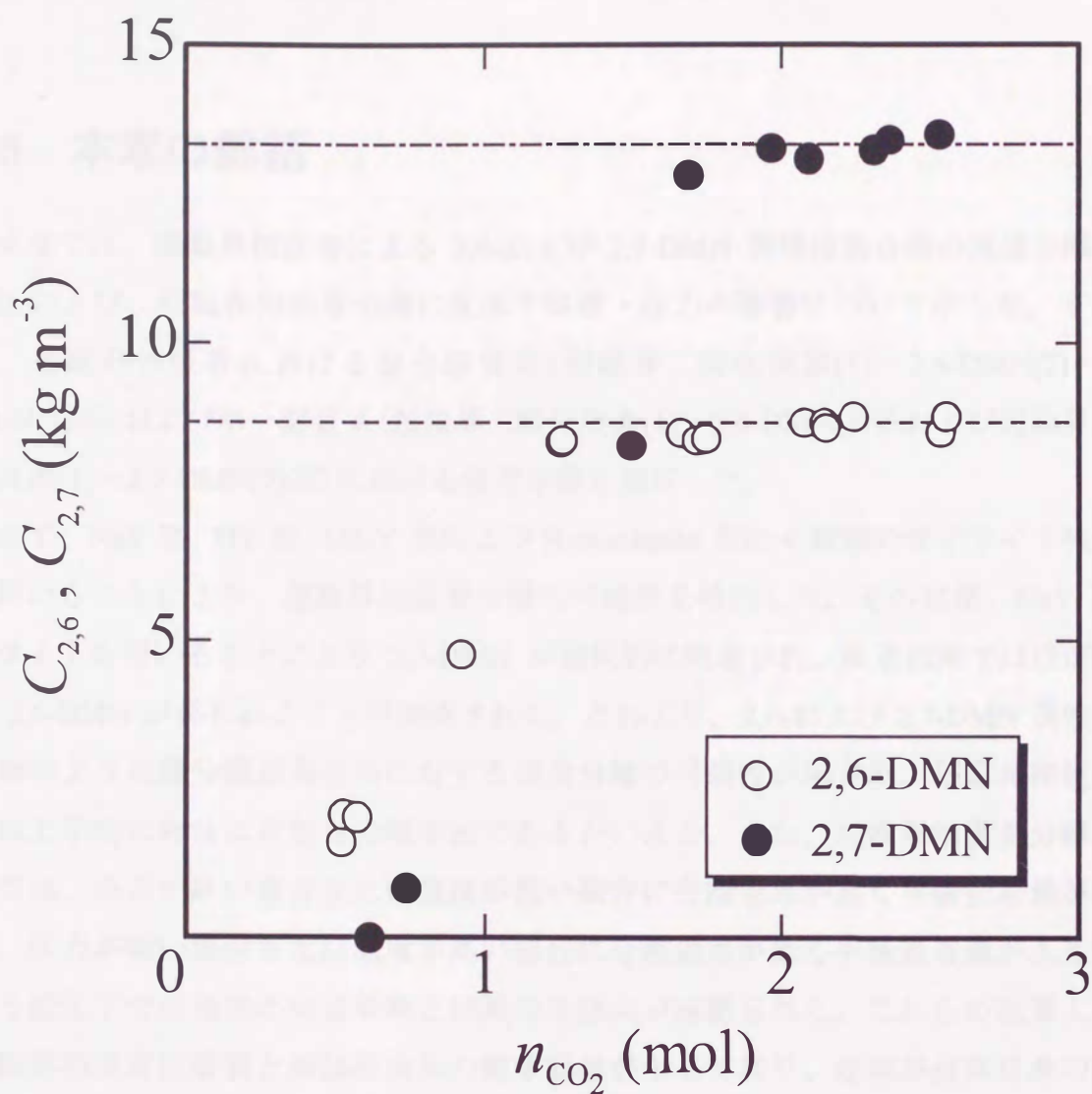


Figure 3.12 Experimental breakthrough curves of 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalene (DMN) for single-component systems using NaY-type zeolite at 308.2 K and 14.8 MPa:  $n_{CO_2}$ , flow amount of carbon dioxide;  $C_{2,6}$  and  $C_{2,7}$ , concentration of 2,6- and 2,7-DMN in supercritical carbon dioxide at the adsorption cell outlet, respectively.



較した場合、単一溶質系に対する破過時間は混合溶質系に対する破過時間よりも長いことが示される。これは、単一溶質系における溶質とゼオライト吸着剤との間の吸着力が混合溶質系の場合よりも強いことより説明される。

### 3.5 本章の総括

本章では、超臨界相吸着による 2,6-および 2,7-DMN 異性体混合物の高度分離の可能性および、超臨界相吸着分離に及ぼす温度・圧力の影響について示した。すなわち、超臨界相吸着における混合溶質系(超臨界二酸化炭素(1)–2,6-DMN(2)–2,7-DMN(3)系)および単一溶質系(超臨界二酸化炭素(1)–2,6-DMN(2)系および超臨界二酸化炭素(1)–2,7-DMN(2)系)における吸着挙動を測定した。

まず、NaY 型, HY 型, US-Y 型および H-mordenite 型の 4 種類のゼオライト吸着剤を用いることにより、超臨界相吸着分離の可能性を検討した。その結果、NaY 型ゼオライトを用いることにより 2,7-DMN が選択的に吸着され、吸着初期ではほぼ純粋な 2,6-DMN が得られることが確認された。これより、2,6-および 2,7-DMN 異性体混合物のような難分離系混合物に対する高度分離の可能性が示され、超臨界相吸着分離は工学的に非常に有効な分離手法であるといえる。また、超臨界相吸着分離においては、圧力が高い場合または温度が低い場合に分離効果が高く平衡吸着量が小さい、圧力が低い場合または温度が高い場合に分離効果が低く平衡吸着量が大きいうような低圧下での通常の吸着挙動とは異なる傾向が確認された。これらの結果より、超臨界相吸着は溶質と超臨界流体の競争吸着が生じており、超臨界流体自身の吸着挙動をも把握することが重要であることがわかった。これより、超臨界流体自身の吸着特性を変化させることにより、超臨界相吸着分離の制御が可能となり、分離に対する最適条件が存在する可能性が示唆された。