

超臨界流体中の反応および分離の プロセス構築へ向けた基礎過程解析

Fundamental Analysis and Design of Reaction and Separation Processes in Supercritical Fluids

(研究プロジェクト番号：JSPS-RFTF 96P00401)

プロジェクトリーダー

荒井 康彦 九州大学大学院工学研究院・教授

コアメンバー

幸田清一郎 東京大学大学院工学系研究科・教授



荒井 康彦



幸田 清一郎

1. 研究目的

超臨界流体の特異的性質を高度に利用した新しい反応および分離のプロセス構築を目的として、それぞれのメンバーを中心に、次の研究課題を推進した。

- (1) 密度測定からの溶媒構造の解明
(広大・舛岡弘勝、滝島繁樹)
- (2) 溶解特性の解明と分離プロセスの開発
(九大・岩井芳夫、熊大・後藤元信)
- (3) 反応プロセスの基盤構築
(東大・大島義人、山下晃一、平尾雅彦)

2. 研究成果概要

2.1 密度測定からの溶媒構造の解明

超臨界流体を含む混合物の P - TX (圧力-密度-温度-組成) 関係は、分子間相互作用や溶媒和構造を解明する有力な情報となる。そこで、超臨界二酸化炭素と種々の溶質からなる系の P - TX 関係を測定し、過剰溶媒和分子数を算出した。一例を図 1 に示す。過剰溶媒和数の値は、二酸化炭素の臨界点に近いほど大きくなり、また溶質の分子量の増加あるいは極性の増大につれて大きくなることが明らかになった。さらに、この現象を表現できる熱力学モデルを開発した¹⁾。

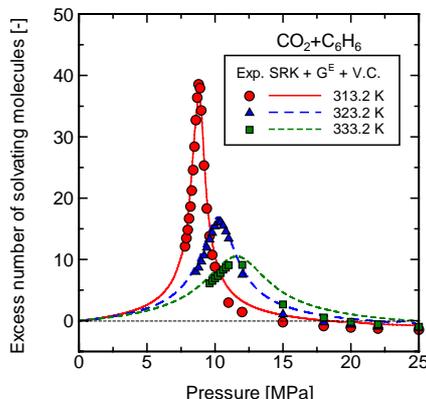


図 1 超臨界二酸化炭素 + ベンゼン系の過剰溶媒和分子数

2.2 分離プロセスの基盤構築

2.2.1 高压気液平衡

超臨界二酸化炭素 + シトラスオイル (リモネ

ン、リナロール) 系の高圧気液平衡を測定した²⁾。リモネンの液相濃度が高いほど比揮発度が大きくなり分離が容易であること、圧力を高くすると超臨界二酸化炭素に対するシトラスオイルの溶解度は上昇するが、比揮発度は小さくなるが示された。

2.2.2 拡散係数

超臨界二酸化炭素中のナフタレンの拡散係数を測定した。その結果、二酸化炭素の臨界点近傍で拡散係数が小さくなるが示された³⁾。また、超臨界二酸化炭素に対するナフタレンの溶解度は小さいにもかかわらず、図 2 に示すように拡散係数の濃度依存性は極めて大きいことが明らかになった。

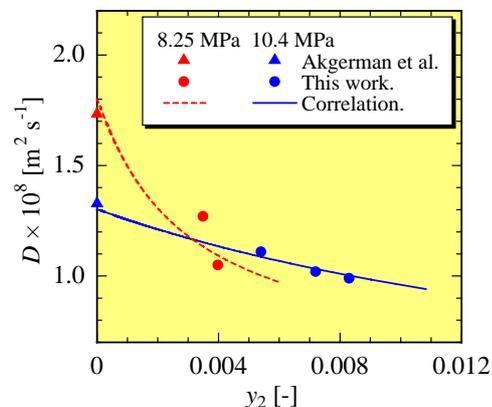


図 2 超臨界二酸化炭素中のナフタレンの拡散係数 (308.2 K)

2.2.3 シトラスオイルの分離プロセス

超臨界二酸化炭素によるシトラスオイルの脱テルペンプロセスの開発を行った。温度勾配を付与した向流抽出塔を用いたベルガモットオイルの連続分離において、テルペン類含有率 1% 以下の製品油を得ることができた。さらに、シミュレーションによりプロセスの分離挙動を解析し、濃縮率と回収率の関係を明らかにした⁴⁾。また、超臨界二酸化炭素中で吸着剤を利用した周期的吸脱着プロセスとして、超臨界圧カスイング吸着プロセスを開発した。図 3 に示すように、脱着工程で得られた製品油の純度は

約 80% で、減圧工程では約 95% の純度が得られた。なお、含酸素化合物の回収率は、90% 以上であった。

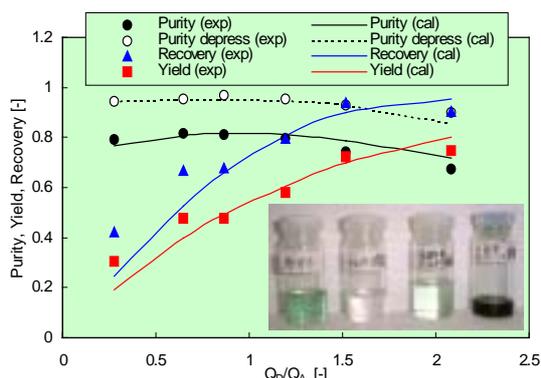


図 3 超臨界圧カスイング吸着プロセスによるベルガモットオイルの分離

2.3 反応プロセスの基盤構築

均一系の超臨界水酸化反応の機構解明のため、反応の直接的な追跡手段としてラマン分光法を用いた連続攪拌槽型反応器を新規に開発した⁵⁾。メタノールの超臨界水酸化反応を例として取り上げた。図 4 には超臨界水 (温度 390 °C、圧力 25 MPa) 中のメタノールおよび酸素、中間酸化生成物であるホルムアルデヒド、一酸化炭素、さらに中間的に現れる過酸化水素のピークのラマンスペクトルを示す。高温、高压の過酷な条件ではあるが、ラマン分光によってこれらの化学種の濃度変化が追跡できることがわかる。滞在時間を変化させつつこれらの化学種の濃度の消長を追跡した結果を図 5 に示す。これから、メタノール→ホルムアルデヒド→CO→CO₂ への反応の進行過程が明らかになった。これらの反応をさらに素反応に分けて解析し、逆にそれらの素反応を基にシミュレーションを行うと、実験データをほぼ再現できることがわかった。このように、超臨界水酸化反応に関しては、素反応に基づいて総括反応を設計する方法論を確立した。

同様に、超臨界水中の加水分解反応、固体触媒を共存させた系での酸化反応など、幅広く反応の基礎過程の解析とその反応速度論、反応設計の方法論を示すことに成功した。

一方、超臨界二酸化炭素中では光酸素酸化反応⁶⁾、触媒酸素酸化反応などを検討し、超臨界二酸化炭素が酸化反応に対して実用性のある溶媒であることを示した。

3. 結論

超臨界二酸化炭素中の溶質の溶存状態、溶液構造および溶解特性を明らかにした。拡散係数などに関する特異性を示すとともに溶質-溶媒間相互作用を定量的に解明した。これらに基づき、新しい超臨界分離プロセスを提案し、シトラスオイルの分離が可能であることを実証した。

超臨界水と超臨界二酸化炭素中の酸化反応を主な対象として、新規な反応の追跡法を実験とシミュレーションから確立した。また反応の

速度論の詳細な検討を行って、反応の基本である素反応過程から反応機構、総括的な反応速度を算出し、反応設計技術を構築した。

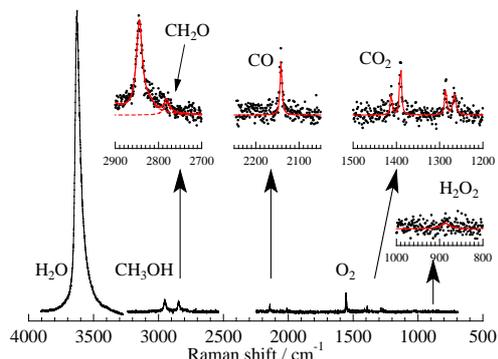


図 4 メタノール SCWO 混合物のラマンスペクトル

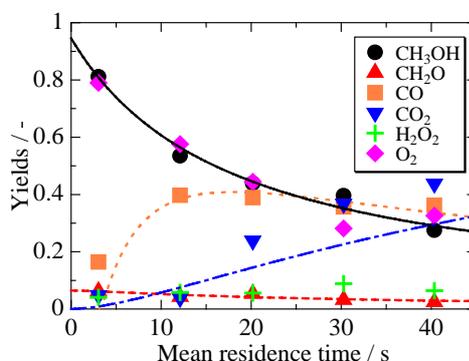


図 5 メタノール SCWO の化学種の時間変化

主な発表論文

- 1) Density of Supercritical Carbon Dioxide - Heavy Alkane Binary Systems, S. Takishima, S. Hiraoka, Y. Suzuki, Y. Sato and H. Masuoka, Proc. of 8th Int. Conf. on Prop. Phase Equil. Prod. & Proc. Des., p.128 (1998)
- 2) High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide+Limonene+Linalool, T. Morotomi, Y. Iwai, H. Yamaguchi and Y. Aari, J. Chem. Eng. Data, 44(6), 1370-1372 (1999)
- 3) Correlation of Diffusion Coefficients for Naphthalene and Dimethylnaphthalene Isomers in Supercritical Carbon Dioxide, H. Higashi, Y. Iwai, Y. Nakamura, S. Yamamoto and Y. Aari, Fluid Phase Equilibria, 166, 101-110 (1999)
- 4) Fractional Extraction by Supercritical Carbon Dioxide for the Deterpenation of Bergamot Oil, M. Kondo, M. Goto, A. Kodama, T. Hirose, Ind. Eng. Chem. Res., 39 (12) 4745-4748 (2000)
- 5) Kinetics of Supercritical Water Oxidation of Methanol Studied in a CSTR by Means of Raman Spectroscopy, S. Koda, N. Kanno, H. Fujiwara, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 3861-3868 (2001)
- 6) KrF Eximer Laser-Induced Ozone Formation in Supercritical Carbon Dioxide, J. Otomo, Y. Oshima, A. Takami, S. Koda, J. Phys. Chem. A, 104, 3332-3340 (2000)