

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289271

研究課題名(和文) 超臨界CO₂利用技術の高効率化へ向けた多成分系吸着挙動予測手法の開発研究課題名(英文) Development of Prediction Method of Multi-component Adsorption Behavior for Supercritical CO₂ Technology

研究代表者

猪股 宏 (INOMATA, HIROSHI)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10168479

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界CO₂利用プロセスの高効率化を目的とし、実プロセスで想定される5種の揮発性有機化合物VOC(トルエン, デカン, ヘキサン, アセトン, メタノール)をモデル吸着質として、様々な物性を有する4種の吸着剤(活性炭, ゼオライト, メソポーラスシリカ, メソポーラスシリカ)に対する超臨界CO₂雰囲気下における吸着平衡を測定、推算した。その結果、本研究で新たに開発したDA(Dubinin-Astakhov)-NIAST(Non-ideal adsorbed solution theory)モデルにより、様々な吸着剤に対する高精度のVOC多成分系吸着平衡の推算に成功した。

研究成果の概要(英文)：Prediction of adsorption equilibria of volatile organic compounds (VOCs, toluene, n-decane, n-hexane, acetone and methanol) on various adsorbents (activated carbon, zeolite, mesoporous silica and mesoporous carbon) under supercritical carbon dioxide conditions was investigated with a new methodology by using the non-ideal adsorbed solution theory (NIAST) coupled with the Dubinin & Astakhov (DA) equation. The proposed DA - NIAST model could provide accurate predictions of VOCs adsorption equilibria on the various adsorbents in comparison with the conventional methodology by using the ideal adsorbed solution theory (IAST).

研究分野：化学工学

キーワード：Dubinin-Astakhov式 揮発性有機化合物 吸着平衡 推算手法 超臨界CO₂ VOC

1. 研究開始当初の背景

超臨界 CO₂(scCO₂)は、その低界面張力と高拡散性、そして温和な条件下(臨界温度:304.1 K)で操作可能かつ人体に無害という特徴から、抽出や反応、洗浄等の幅広い用途の溶媒として期待されている。こうした scCO₂ 利用技術の高効率化へ向けては、目的生成物、不純物の選択的分離、および CO₂ の再利用が重要であり、吸着分離を用いるプロセスが注目されている。

本プロセスの戦略的設計に向けて、系内で想定される様々な温度、圧力条件、さらには多種多様な溶質や吸着剤の存在を考えると、これらの因子を全て表現可能な吸着平衡推算手法の確立が極めて重要となる。超臨界 CO₂ 中における吸着平衡の研究事例は複数存在するが、これらはほとんど単一の吸着剤と少数の吸着質についての報告にとどまっており、また推算に関する試みは皆無という状況にあった。

2. 研究の目的

そこで本研究課題では、実プロセスで想定される5種の揮発性有機化合物 VOC(トルエン、デカン、ヘキサン、アセトン、メタノール)をモデル吸着質として、様々な物性を有する4種の吸着剤(表1)に対する超臨界 CO₂ 雰囲気下における吸着平衡を測定及び相関した上で、吸着相の非理想性を考慮可能な新たな推算モデルを開発し、その精度について検討した。

表1 本研究で対象とした吸着剤の物性

Adsorbents	Activated carbon	Zeolite	Mesoporous silica	Mesoporous carbon
Specific surface area [m ² /g]	1300	940	926	213
Mean pore diameter [nm]	0.69	0.90	2.70	7.28
Pore volume [cm ³ /kg]	441	498	980	438

3. 研究の方法

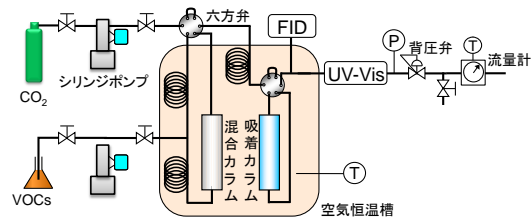


図1 超臨界 CO₂-VOC 吸着平衡測定装置概略

超臨界 CO₂ 雰囲気下における多成分系 VOC 吸着平衡の測定は、図1に示す固定層法に基づく装置により実施した。本測定においては、吸着剤を充填したカラムに CO₂ 及び VOC の混合流体を流通させ、流体中の VOC 濃度を UV 及び FID シグナルにより経時的に計測することで破過曲線を獲得し、その面積から各 VOC 成分の平衡吸着量が決定可能である。

続いて推算へ向けた最初のステップとして、吸着等温式による吸着平衡の相関を検討した。相関には、吸着ポテンシャル理論に基づき熱力学的かつ物理的意味が明確なフィッティン

グパラメーターを有する Dubinin-Astakhov 式 [1] (Eqs. (1)-(2))を用いた。

$$W = W_{0,\text{VOC}} \exp \left\{ - \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^n \right\} \quad (1)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[\frac{f_s(T)}{f(T, P, y_{\text{VOC}})} \right] \quad (2)$$

推算手法に関して、本研究で目指す様々な吸着剤、温度、圧力条件下における超臨界 CO₂-VOC 多成分系吸着平衡の推算へ向けては、CO₂、VOC それぞれの純成分吸着平衡データから推算が可能となれば非常に有用である。そこで本研究では、上記の DA 式と、純成分吸着データから吸着相活量係数 γ を推算する NIAST (Non-ideal adsorbed solution theory) [2] とを組み合わせた多成分系吸着平衡推算モデル DA-NIAST を新たに開発した。

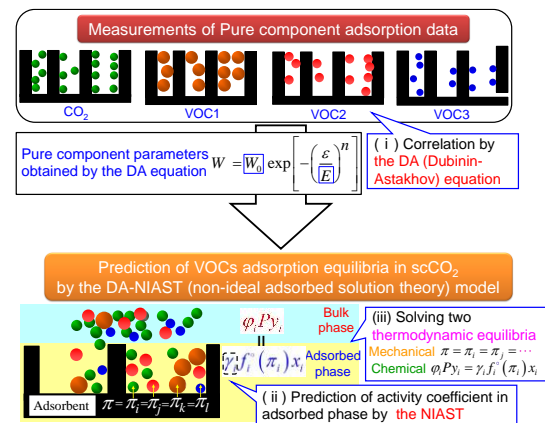


図2 DA-NIAST モデルの推算フロー

本推算モデルでは、図2に示すように、まず重量法により各吸着剤に関して測定した純成分吸着平衡に対して DA 式による相関を行い、純成分パラメーター W_0 及び E を獲得する。続いてこれら純成分パラメーターを NIAST モデルに適用し吸着相活量係数 γ_i を推算後、図2に示す①機械的平衡条件及び②化学的平衡条件を共に満たすように吸着相組成 x_i を決定することで、多成分系吸着平衡が推算可能である。このように開発した DA-NIAST モデルに関して、吸着相の理想性を仮定、即ち $\gamma_i = 1$ とする従来型推算モデルである DA-IAST (ideal adsorbed solution theory)[3][4]と比較することで、その推算精度に関して議論した。

4. 研究成果

本研究ではまず、最も汎用的に用いられる活性炭をモデル吸着剤として、超臨界 CO₂-VOC の2成分系吸着平衡の測定及び相関を検討した。

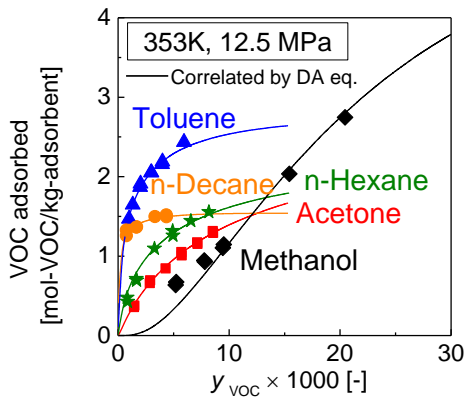


図3 活性炭に対する超臨界 CO₂-VOC 2成分系吸着平衡測定及び相関結果

図3はその結果であり、超臨界 CO₂系における吸着平衡は VOC 種により大きく異なり、これは各成分のモル体積や蒸気圧等の物性から説明可能であった。続いて DA 式を用いた結果、全 VOC 種において平均相対偏差 (ADR)5%以内での相関が可能となり、DA 式の超臨界 CO₂系に対する適用性の高さが実証された。

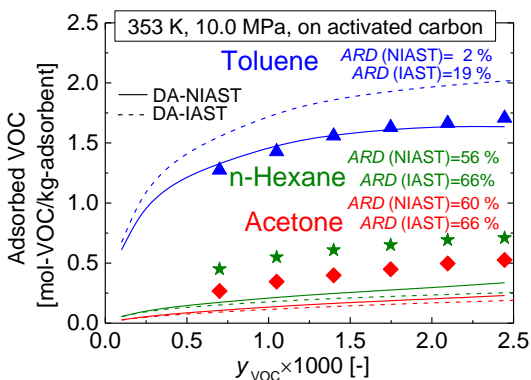


図4 活性炭に対する超臨界 CO₂雰囲気下における VOC 3成分系吸着平衡の測定・推算結果

次に、3成分以上の多成分系への適用性を検討するため、活性炭に対する超臨界 CO₂-VOC 多成分系吸着平衡の測定を行い、DA-NIAST モデルの適用性を検討した。その結果、図4に示すように、本研究で開発した DA-NIAST モデルは従来法である DA-IAST と比べ多成分系吸着平衡を良好に推算可能であることが分かった。この際、図4から分かるように、CO₂-トルエン-アセトン-ヘキサン 4成分系吸着平衡では、いずれの場合でもトルエンの吸着量については比較的高い推算精度を示した一方、ヘキサンやアセトンについては推算偏差がやや大きくなる傾向となった。これはトルエンと活性炭との親和性が他の吸着質と比べて大きく、吸着平衡推算においてこの影響が支配的であったためと考える。

最後に、活性炭に対する高い適用性が示された超臨界 CO₂-VOC(揮発性有機化合物)多成

分系吸着平衡の推算手法を、様々な極性や細孔径を有する多様な吸着剤(ゼオライト、メソポーラスシリカ、メソポーラスカーボン)へと拡張し、その推算精度を検討した。

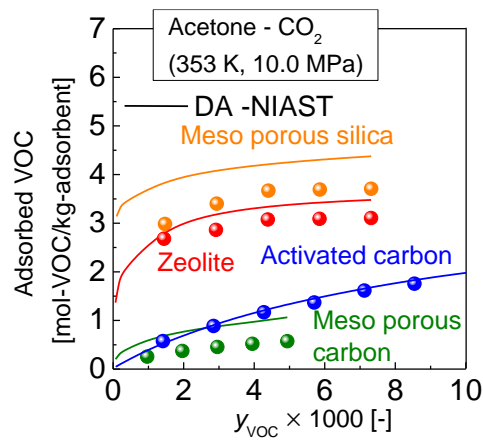


図5 様々な吸着剤に対する超臨界 CO₂-VOC 2成分系吸着平衡測定及び推算結果

これら吸着剤に対する超臨界 CO₂-VOC 吸着平衡の測定を新たに行った結果、図5に示すように、VOC 種、吸着剤依存性については、VOC 種と吸着剤との組み合わせにより吸着量が大きく異なることが分かり、これは吸着質、吸着剤双方の極性の差異によって説明可能であった。また本報告書では示していないが、温度、圧力依存性については、全ての吸着剤、VOC に関して温度減少、圧力増加に伴い VOC 吸着量が減少するという傾向となり、超臨界 CO₂中における吸着現象では CO₂密度効果が支配的であることが示された。

続いてこうした吸着平衡測定結果に対して開発した DA-NIAST モデルを適用した結果、図5のように良好な推算精度を示したことから、本モデルが多様な物性を有する吸着剤に対しても有効であることが明らかになった。また、その推算偏差の大小は吸着剤-吸着質の組み合わせによって大きく異なったが、これは両者の極性の差異の観点から考察可能であった。

以上をまとめると、本研究課題では、超臨界 CO₂利用技術の高効率化へ向けて、様々な吸着剤、吸着質に対する超臨界 CO₂雰囲気における多成分系吸着挙動予測手法について検討し、従来法と比べた高精度の吸着平衡推算モデルの開発に成功した。

【参考文献】 [1] M. M. Dubinin, V. A. Astakhov, *Adv. Chem. Ser.*, 102, 69 (1971). [2] A. L. Myers, *Adsorption*, 11, 37 (2005). [3] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 11, 121 (1965). [4] V. Goetz *et al.*, *Adsorption*, 12, 55 (2006).

【記号】 E : 特性吸着エネルギー, f : バルク相フガシティー, f_s : 吸着相フガシティー, n : 定数 (=1 or 2), R : 気体定数, T : 温度, W : 体積基準の吸着量, W_0 : 全細孔容積, x : 吸着相モ

ル分率, y : バルク相モル分率, y_{VOC} : バルク相 VOC モル分率, ε : 吸着ポテンシャル, γ : 吸着相活量係数, φ : バルク相フガシティー係数, π : 表面圧, i, j, k : 成分

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Ikuo Ushiki, Yoshiyuki Sato, Masaki Ota and Hiroshi Inomata, “Multicomponent (Binary and Ternary) Adsorption Equilibria of Volatile Organic Compounds (Acetone, Toluene, and n-Hexane) on Activated Carbon in Supercritical Carbon Dioxide”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 査読有, 2016, 55, pp. 2163-2173. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b04383
2. Ikuo Ushiki, Masaki Ota, Yoshiyuki Sato and Hiroshi Inomata, “VOCs (acetone, toluene, and n-hexane) adsorption equilibria on mesoporous silica (MCM-41) over a wide range of supercritical carbon dioxide conditions: Experimental and theoretical approach by the Dubinin–Astakhov equation”, *Fluid Phase Equilibria*, 査読有, 2015, 403, pp. 78-84. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.06.019
3. Ikuo Ushiki, Masaki Ota, Yoshiyuki Sato and Hiroshi Inomata, “A kinetic study of organic compounds (acetone, toluene, n-hexane and n-decane) adsorption behavior on activated carbon under supercritical carbon dioxide conditions at temperature from 313 to 353 K and at pressure from 4.2 to 15.0 MPa”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 査読有, 2014, 95, pp. 187-194. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.08.021
4. Ikuo Ushiki, Masaki Ota, Yoshiyuki Sato and Hiroshi Inomata, “Prediction of VOCs adsorption equilibria on activated carbon in supercritical carbon dioxide over a wide range of temperature and pressure by using pure component adsorption data: Combined approach of the Dubinin–Astakhov equation and the non-ideal adsorbed solution theory (NIAST)”, *Fluid Phase Equilibria*, 査読有 2014, 375, pp. 293-305. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.05.004
5. Ikuo Ushiki, Masaki Ota, Yoshiyuki Sato and Hiroshi Inomata, “Measurements and Dubinin–Astakhov correlation of adsorption equilibria of toluene, acetone, n-hexane, n-decane and methanol solutes in supercritical carbon dioxide on activated carbon at temperature from 313 to 353 K and at pressure from 4.2 to 15.0 MPa”, *Fluid Phase Equilibria*, 査読有, 2013, 344, pp. 101-107. DOI: 10.1016/j.fluid.2013.01.014

[学会発表] (計 7 件)

1. 宇敷 育男, 大田 昌樹, 佐藤 善之, 猪股 宏, “純成分吸着データを用いた活性炭に対する超臨界 CO₂-VOC 混合系吸着平衡の高精度推算モデル開発”, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16 日, 岡山大学津島東キャンパス(岡山県岡山市).
2. Ikuo Ushiki, Masaki Ota, Yoshiyuki Sato and Hiroshi Inomata, “Development of an accurate prediction method for VOC adsorption equilibria under supercritical carbon dioxide conditions”, *International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan*, 2013, September 30, Sendai international center (宮城県仙台市).
3. Ikuo Ushiki, Masaki Ota, Yoshiyuki Sato and Hiroshi Inomata, “Prediction of VOCs adsorption equilibria on activated carbon under supercritical carbon dioxide conditions by using pure components data”, 2013 AIChE annual meeting, 2013, November 5, San Francisco (United States).
4. 宇敷 育男, 大田 昌樹, 佐藤 善之, 猪股 宏, “超臨界 CO₂ 雰囲気下における VOC 多成分系吸着平衡の測定及び推算モデルの開発” 化学工学会第 46 回秋季大会, 2014 年 9 月 17 日, 九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市).
5. Ikuo Ushiki, Masaki Ota, Yoshiyuki Sato and Hiroshi Inomata, “Prediction of VOCs adsorption equilibria under supercritical carbon dioxide conditions”, 10th International Conference on Separation Science and Technology, 2014 年 10 月 31 日, Nara Prefectural New Public Hall (奈良県奈良市).
6. Ikuo Ushiki, Masaki Ota, Yoshiyuki Sato and Hiroshi Inomata, “Prediction of VOCs Adsorption Equilibria on Various Adsorbents in Supercritical Carbon Dioxide by Using Pure Component Adsorption Data”, 7th International symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation, 2015 年 8 月 6 日, 福岡大学七隈キャンパス(福岡県福岡市).
7. Ikuo Ushiki, Masaki Ota, Yoshiyuki Sato and Hiroshi Inomata, “Development of a generalization model of VOCs adsorption equilibria on various adsorbents under supercritical carbon dioxide conditions by using the Dubinin-Astakhov equation” 7th International symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation, 2015 年 8 月 7 日, 福岡大学七隈キャンパス(福岡県福岡市).

[その他]

ホームページ等

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~scf>

6. 研究組織

(1)研究代表者

猪股 宏 (INOMATA Hiroshi)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10168479

(2)研究分担者

佐藤 善之 (SATO Yoshiyuki)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50243598

大田 昌樹 (OTA Masaki)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50455804

小野 巧 (ONO Takumi)
東北大学・大学院工学研究科・教育研究支
援者
研究者番号：20637243

(3)連携研究者 該当なし