2023 年度（令和 5 年度） 一般財団法人杉山産業化学研究所研究助成 報告書

東北大学 大学院環境科学研究科・准教授　大田昌樹

【研究題目】新しい亜臨界溶媒分離法における理論予測の精度向上に向けて

【背景】

※この報告書は、「化学工学論文集, 49, 51-55 (2023)」に掲載された内容[1]からの転記・抜粋となります。この場をお借りして、関係各位に深くお礼を申し上げます。

二酸化炭素（CO_2）を用いた天然物からの超臨界流体抽出法は環境調和型プロセスとして，コーヒーやビール等の食品や医薬品等の製造に広く用いられている．近年では無極性溶媒である CO_2 に対して，極性および密度を増加させることを目的としてエタノールや水などのグリーン溶媒を助溶媒として添加することでその適用性を拡大させている．

現在超臨界 CO_2 抽出法で広く用いられている固定床半回分式抽出法では，助溶媒の添加により目的成分の抽出率が上昇する一方で夾雑物の同伴抽出が課題となるケースがある．この課題の解決として，抽出部に充填塔を付与した精留システムや常圧下で汎用される向流接触抽出法の応用が検討されている．

ここで，本抽出プロセスの設計においては CO_2-エタノール-水 3 成分系の高圧気液平衡データが重要となると考えられ，これまでに広範な操作条件についての実験的な報告がされている．また，最近の報告では，流通式測定装置を用いた CO_2-エタノール-水 3 成分系の温度 313 – 353 K，圧力 10 – 20 MPa における高圧気液平衡データについて測定し，状態方程式として Peng-Robinson（PR-EoS）状態方程式（Peng and Robinson, 1976），混合則として Wong-Sandler（WS）混合則（Wong and Sandler, 1992）を用いた相関によってそれらのデータを良好に表現できることが述べられている．

本研究では，精留実験において想定される下限付近の圧力となる 8 MPa の条件での測定を追加しつつ，状態方程式として PR-EoS，混合則として G^E 型混合則よりも簡便に用いることができるより汎用的な van der Waals 1 流体（vdW1）混合則を用いた高精度の推算の可能性を検討した．

【実験方法】

気液平衡測定実験

1.1　実験試料

試料として CO_2（大陽日酸株式会社，純度 99.5 %），ethanol（和光純薬工業株式会社，純度 99.5 %）および蒸留水製造装置から製造した超純水（アドバンテック東洋株式会社，RFD250NB）を使用した．

1.2　実験装置・方法

気液平衡の流通式測定装置は，供給部，平衡到達部，組成分析部から構成され，設計最高温度，最高圧力は 373 K，25 MPa である．

供給部では，CO_2 が冷却機能付き HPLC ポンプ（日本分光㈱製，PU-2080-CO_2）によって装置内に一定流量で送液される一方で, 所定濃度で調製されたエタノール水溶液が HPLC ポンプ（日本分光㈱製，PU-2085）により装置内に供給される．加圧された液体は平衡到達部において予熱コイルを通じて Dixon packing（□ 1.5 mm）を充填したミキサー（1/2 インチ, □ 9.4×200 mm）に流入する．混合液体は空気恒温槽（㈱東洋製作所，DRM420DB）によって系内の温度が所定温度に制御された気液分離セルにおいて気液相に分離される．組成分析部では圧力が作動時間間隔を調整した連動式背圧弁によりコントロールされるとともに, 気液界面の位置が一定に保持される．気相および液相のサンプルは，それぞれエタノール-ドライアイスからなる冷却トラップを用いて採取される．気相（抽出相）に含まれる CO_2 は乾式流量計（㈱シナガワ，DC-2）によって，液相（抽残相）に含まれる CO_2 は湿式流量計（㈱シナガワ，W-NK-0.5）によって測定された．気相および液相からそれぞれ得られるエタノールと水は GC-TCD（㈱島津製作所，GC2014AT）によって分析された（Sato et al., 2019）．実験条件は，精留実験で使用する温度範囲および圧力範囲の下限を想定し，温度 313 - 353 K，圧力 8 MPa とした．なお，CO2 流量は 0.042 mol/min で固定し，エタノール流量および水の流量を 0.0033 ~ 0.012 および 0.0046 ~ 0.013 mol/min として測定を行った．

【計算方法】

気液平衡相関モデル

2.1　状態方程式

本研究では状態方程式として Peng-Robinson（PR-EoS）状態方程式（Peng and Robinson, 1976）を使用した．

2.2　混合則

混合則として van der Waals 1 流体（vdW1）混合則および Wong-Sandler（WS）混合則（Wong and Sandler, 1992）を用いた．vdW1 混合則は，平均場近似に基づく比較的簡便な混合則である．なお，式中の相互作用パラメータおよびサイズパラメータ k_{ij}, l_{ij} はフィッティングパラメータとした．一方で WS 混合則は，溶液の局所組成に基づいた G^E 型混合則であり，水-アルコール系などの極性および会合成分を含む系への適用性が高いことが報告されている．WS 混合則は以前の報告においても，G^E の算出に non-random two-liquid（NRTL）モデルを用いることで CO_2-エタノール-水系への適用性が確認されている．相互作用パラメータ k_{ij}, α_{ij} はフィッテイングパラメータとし，このうちノンランダムファクターα_{ij} は，それぞれ α_{12}=0.3, α_{13}=0.4 およびα_{23}=0.3 とした．なお，成分 1 は，CO_2，成分 2 はエタノール，成分 3 は水である．ここで，C^*（=-0.62323）は定数とした．vdW1 および WS 混合則におけるフィ

ッティングパラメータ k_{ij}, l_{ij} および k_{ij}, τ_{ij} はそれぞれ温度依存性のパラメータとして，平均相対偏差 ARD に従って各相のモル組成の ARD が最小となるように決定した．なお，相関に際して実測値は本研究で測定した 8 MPa における気液平衡データと，以前の報告における 10 ~20 MPa の値を用いた．

【結果と考察】

Figure 1 に 8 MPa における CO_2-エタノール-水系の気液平衡測定結果の生データと文献値（Lim *et al*., 1994）との比較をそれぞれ示す．まず，測定された実験結果は 313 K における文献値の組成と良好に一致した．また，図より気液平衡組成の挙動は温度増加に伴って，特にエタノール組成の変化によって気液二相共存領域が広がる傾向が見られた．これは以前の 10 - 20 MPa，313 - 353 K 条件の報告においても，圧力減少にしたがって組成変化の温度依存性が増加する傾向が報告されており，同様の傾向が観察された．

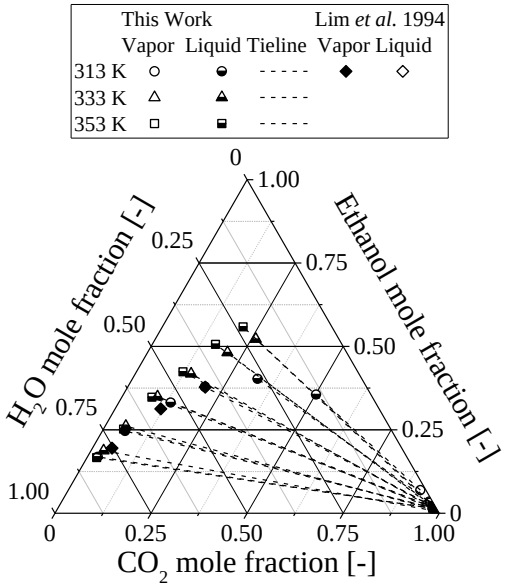


Fig. 1 Comparison of vapor-liquid equilibrium compositions in ternary systems at 8 MPa. Circle, triangle and square show 313.2, 333.2 and 353.2 K in this work and diamonds show 313 K in reference (Lim *et al*., 1994).

続いて，実測した気液平衡データおよび文献値に関して任意の条件における予測を可能とするために，PR-EoS を用いて相関を行った．混合則には vdW1 および WS を用い，広く用いられる簡便な混合則と比較的複雑な G^E 型混合則との相関精度の違いについて確認した．相関は，実験での Feed 組成を与えた TP フラッシュ計算で，その際の気液平衡各組成における実験値と計算値の偏差とし，これを最小化するようフィッティングパラメータを決定した．

vdW1 および WS を用いて決定したパラメータをそれぞれ Table 1 および Table 2 に示す．

結果より，まず図において 8 MPa および 15 MPa の気液平衡組成についてどちらの混合則を用いても良好に相関することができた．

Table 1　Fitting parameters determined by correlation with vdW1.

T [K]	Parameter	i=1, j=2	i=1, j=3	i=2, j=3	ARD [%]
313.2	k_{ij}	0.0703	0.0148	-0.105	9.42
	l_{ij}	0.0475	0.0262	0.0526	
333.2	k_{ij}	0.0615	0.0440	-0.0787	6.70
	l_{ij}	0.000591	0.0547	0.0582	
353.2	k_{ij}	0.0511	0.0779	-0.0756	5.72
	l_{ij}	-0.00527	0.0709	0.0611	

また，表に示した ARD を比較すると vdW1 よりも WS の方が全条件において 1 ~ 2 %程度良好に相関可能であった．これは WS は G^E 型混合則であるため本系における局所溶液組成を表現可能であったことや，フィッティングパラメータが vdW1 に比べて多いことも理由として挙げられる．

Table 2　Fitting parameters determined by correlation with WS.

T [K]	Parameter	i=1, j=2	i=1, j=3	i=2, j=3	ARD [%]
313.2	k_{ij}	0.433	0.0269	0.0152	8.65
	τ_{ij}	0.161	4.71	0.457	
	τ_{ji}	1.64	4.05	1.09	
	α_{ij}	0.3	0.4	0.3	
333.2	k_{ij}	0.427	0.0772	0.0477	5.17
	τ_{ij}	0.0964	3.84	0.204	
	τ_{ji}	1.50	3.67	1.55	
	α_{ij}	0.3	0.4	0.3	
353.2	k_{ij}	0.427	0.118	-0.218	4.84
	τ_{ij}	0.395	3.39	0.847	
	τ_{ji}	1.12	3.91	1.87	
	α_{ij}	0.3	0.4	0.3	

【謝辞】

ご選考いただいた財団関係各位・先生方に心より御礼を申し上げます。また、コロナ禍の中、理論研究を重視した対応にご協力いただいた事務局にも深く感謝申し上げます。今回いただいた研究助成のもと、世界を牽引する研究成果へと独自の理論をさらに進展させることができました。構築した国産技術・理論が将来的な社会貢献の現場に役立てられれば幸いです。

なおこの研究は、本学　八田四郎次名誉教授より続く化学工学という学問領域において、

特に熱力学の研究分野を応用しています。斎藤正三郎名誉教授のもと、新井邦夫名誉教授、今野幹男名誉教授、横山千昭教授、阿尻雅文教授、猪股宏教授、スミスリチャード教授、佐藤善之特任教授、渡邉賢教授、長尾大輔教授など挙げればきりがありませんが、著名な先生方のご指導、また背中を見て進むことができたことに深く感謝を申し上げます。

薬学部の大泉康名誉教授、山國徹特任教授などのご支援も受けることができました。ここに感謝を申し上げます。

学生諸氏の活躍にも大いに助けられました。精緻な実験データは、日本分光株式会社の実験装置があってこそと深く感謝しています。

研究資金は、文部科学省・日本学術振興会科学研究費補助金，NEDO・官民による若手研究者発掘支援事業よりいただくことができました。貴財団をはじめとする多くの民間財団からの研究助成にも助けられました。

この度の研究助成、誠にありがとうございました。

【文献】

[1] 大田昌樹ら，化学工学論文集, 49, 51-55 (2023).