



Title	High-Pressure Phase Equillbria for Binary Mixtures of Supercritical Fluids and Solids
Author(s)	山本, 誠一
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/37041">https://hdl.handle.net/11094/37041</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名 ・ (本籍)	やま	もと	せい	いち
学 位 の 種 類	山	本	誠	一
学 位 記 番 号	工	学	博	士
学位授与の日付	第	9 2 1 5	号	
学位授与の要件	平成 2 年 3 月 24 日			
学位論文題目	基礎工学研究科化学系専攻			
	学位規則第 5 条第 1 項該当			
	High-Pressure Phase Equilibria for Binary Mixtures			
	of Supercritical Fluids and Solids			
	(超臨界流体と固体からなる 2 成分系混合物の高圧相平衡)			
論文審査委員	(主査)			
	教授 片山 俊			
	(副査)			
	教 教 伊藤 龍象 教授 今中 利信			

## 論 文 内 容 の 要 旨

超臨界流体を利用したプロセスの設計や操作の際に、その基礎物性となる混合物の高圧相平衡関係を事前に理解しておくことは重要である。ところが、これらの混合物の高圧相平衡関係は、しばしば固相を含むことがあり、非常に複雑となる。現在のところ、こうした複雑な相挙動を熱力学的推算法を用いて予測することは、困難である。本研究は、超臨界流体の工学的利用のための基礎研究として、超臨界流体を含む 2 成分系混合物の高圧相平衡関係を実験的に明らかにすることを目的としている。そして本論文は、以下の 2 つの主要なテーマについて、その研究成果をまとめたものである。

まず第 1 部では、多相平衡や臨界軌跡などの高圧相挙動を 16 の 2 成分系に対して実験的に明らかにしている。実験には、内部可視型の高圧容器を用い、この中に仕込んだ 2 成分系混合物に対して、圧力または温度を変化させ、相転移を注意深く観察した。超臨界流体成分には室温付近に臨界温度を有する  $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  および  $\text{CHF}_3$  を選び、他の成分にはインドール、キノキサリン、ピラジンおよびピリミジンを使用した。これら後者の成分の融点範囲はおよそ  $20 \sim 50^\circ\text{C}$  である。実験で対象とした温度範囲は  $-60 \sim 80^\circ\text{C}$ 、また圧力範囲は  $30 \text{ MPa}$  までである。2 成分間の分子レベルでの大きさ・形状・極性や化学的性質の違いが増すにつれて、その高圧相挙動は、種々の型に分類することができる。本研究で取り上げた 16 の 2 成分系に対しては、各系の相挙動は 4 種類の型を示した。これらの混合物の示した相境界、すなわち 3 相平衡曲線・4 相平衡点や気液・液液の臨界軌跡等の圧力-温度関係より、任意の温度・圧力における相平衡関係、たとえば定温での圧力-組成関係等を定性的あるいは半定量的に予測することが可能となる。従って、これらの高圧相境界に関する情報は、基礎物性として大変有用である。

第 2 部では、インドールおよびその誘導体の超臨界流体中への溶解度について述べている。超臨界流体

中への固体成分の溶解度については、実験データが少なく、また推算法も十分には確立していない。さらに、溶解度におよぼす置換基（官能基）の影響についても、詳細な研究はほとんどなされていない。本研究では、固体成分であるインドールと生化学的に重要であるその誘導体、すなわちスカトールおよび5-メトキシインドールの超臨界流体中への溶解度を測定し、置換基が溶解度におよぼす影響について考察を行った。実験装置には、組成分析のための超臨界流体クロマトグラフを組み込んだ回分式装置を新たに開発した。使用した超臨界流体は第1部の実験と同じであり、各成分の臨界温度よりもわずかに高温側の35℃で溶解度の測定を行った。測定圧力範囲は5～20 MPaである。実験結果より、置換基の極性が大きくなるほど、また置換基そのものの大きさが大きくなるほど溶解度が低下する傾向が現れた。溶媒としては、 $\text{CHF}_3$ の溶媒能力が最も大きいことが明らかとなった。溶解度におよぼす置換基の影響は、これまでのところ実験的あるいは理論的にほとんど取り扱われていないことから、本研究で得られたデータは貴重な情報を提供している。

## 論文の審査結果の要旨

本研究は超臨界流体を含む2成分系の高圧相平衡関係を工学的立場より研究したもので、研究成果は2部にまとめられている。

第1部は2成分系多相平衡の温度-圧力関係に関するもので、内部可視型相平衡測定装置を用い、約30 MPaまでの圧力範囲で測定を行っている。測定系としては臨界温度が室温付近にある $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CHF}_3$ と、融点が室温近くのインドール、キノキサリン、ピラジン、ピリミジンとの組合せよりなる16の2成分系である。そして、4重点、3相平衡曲線、臨界軌跡等をはじめとし、液窓と呼ばれる液1相領域を持つ相挙動等の貴重な結果をえている。

第2部はインドールとその誘導体であるスカトール、5-メトキシインドールの高圧下における超臨界流体中への溶解度に関する研究で、超臨界流体としては前記の4種を用い、合計12種の系について35℃において測定を行っている。測定圧力は5～20 MPaの範囲にわたっており、これら固体の溶解度が流体により、また圧力によって如何に変化するかを示すとともに、置換基の溶解度に及ぼす影響を論じている。

これらの研究成果は超臨界流体の工学的応用に関して数多くの新しい知見を与えており、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。よって本論文は博士論文の価値あるものと認める。