

Title	Monte Carlo Simulation Studies on Adsorption in Supercritical Fluids
Author(s)	重田, 武史郎
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/41503">https://hdl.handle.net/11094/41503</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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏 名	しげ た たけ し ろう 重 田 武 史 郎
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 2 2 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 10 年 12 月 22 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科 化学系専攻
学 位 論 文 名	Monte Carlo Simulation Studies on Adsorption in Supercritical Fluids (モンテカルロシミュレーションによる超臨界流体相の吸着に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 新 田 友 茂 (副査) 教 授 駒 沢 勲 教 授 平 田 雄 志 教 授 上 山 惟 一

## 論 文 内 容 の 要 旨

超臨界流体は適度な溶解力と高い拡散性を持ち、且つその性質を連続的に変化させることが可能な溶媒として注目されている。しかし、プロセスの最適制御を行うために必要な吸着特性が十分把握出来ていないのが現状である。本研究では超臨界流体中に溶解した微量成分の吸着特性を分子論的に解明することを目的とした。2成分系では溶媒を超臨界 CO<sub>2</sub>、溶質をベンゼン、吸着剤を活性炭とするモデル系とし、3成分系では溶質をナフタレン、エントレーナーをベンゼンとして分子シミュレーションを行った。

2成分系において、ベンゼンの吸着等温線は CO<sub>2</sub> の臨界圧力よりかなり低圧で極大値を持ち、圧力の増加に対して減少するが、CO<sub>2</sub> の吸着量は圧力の増加に対して単調増加する。ベンゼンの吸着量の減少は、第一に超臨界 CO<sub>2</sub> の溶解力の増加、第二に CO<sub>2</sub> とベンゼンの競争吸着に起因することが明らかになった。また、超臨界流体の密度効果による吸着等温線の逆転現象など、超臨界流体の特異な吸着特性を LJ モデルで表現できることが分かった。

ベンゼンの分配係数の対数は、流体相密度一定条件では温度の逆数に対して直線となったが、圧力一定条件では極大値を示した。そして、溶媒密度の増加は溶質の分配平衡を流体相側に移動させる効果があること、その効果は流体相ではベンゼン分子と相互作用する CO<sub>2</sub> 分子の数が増え、ベンゼンが安定化すること、細孔内では逆に CO<sub>2</sub> 分子が単分子層を先に占有し、ベンゼン分子が良い席を見つけられなくなって不安定になることが原因であることが分かった。

3成分系では超臨界 CO<sub>2</sub>-スリット状細孔間に分配されるナフタレンの分配係数( $K_3$ )を計算し、 $K_3$ に対するエントレーナー(ベンゼン)の添加効果を調べた。少量(2 mol %まで)のベンゼンの添加に対して  $K_3$  が急激に減少する結果を得たが、この主な理由は、添加されたベンゼンが優先的に吸着されナフタレン分子を排除するためであることが明らかになった。

## 論文審査の結果の要旨

超臨界流体は適度な溶解力と速い拡散速度、小さな粘性を持ち、温度と圧力を変えることによってその溶媒特性を大幅に変えることができる新しいタイプの溶媒である。超臨界流体を利用した高度分離技術では、超臨界流体中の吸着現象を利用しその特性を制御することが重要なポイントである。

本論文は、モンテカルロ法を用いて超臨界流体中の吸着特性を分子レベルで解明することを目的としており、比較的簡単なモデル系を用いて、現象を支配している基本的な因子を抽出することに成功している。計算に用いたモデル系は、超臨界流体としてCO<sub>2</sub>、吸着質にベンゼンあるいはナフタレン、吸着剤にスリット状炭素細孔であり、分子間相互作用はLennard-Jonesポテンシャルで近似している。

第1章では、CO<sub>2</sub>中に微量に溶解したベンゼンの吸着等温線が、(1)比較的低圧で極大値を持ち、(2)高圧域では圧力が増加すると吸着量が減少し、(3)超臨界流体域では温度が上がると吸着量が増加する、という従来の実験結果を再現する結果を得た。化学ポテンシャルの変化からこの現象の原因を調べることにより、超臨界流体域での密度増加による(a)CO<sub>2</sub>の溶解力の増加と(b)CO<sub>2</sub>の吸着力の増加に伴う競争吸着という2つの因子の相乗作用であることを明らかにした。また、吸着相のマイクロ構造を解析して、壁近くの単分子層では液体状の濃密な構造をとり、細孔内部では気体状の粗な構造をとっていることを示した。

第2章では、細孔内部と超臨界CO<sub>2</sub>間のベンゼンの分配平衡を調べるために、圧力一定あるいは流体密度一定という異なった操作条件で、分配係数の温度変化を計算した。その結果、密度一定の条件では分配係数が温度の上昇とともに単調に減少するが、圧力一定の条件では極大値を持つことを示し、これらが、主として超臨界流体の大きな密度変化によること、および、溶質の化学ポテンシャルの密度依存性が流体相と吸着相で異なる（反対になる）ことを明らかにした。

第3章では、細孔内部と超臨界CO<sub>2</sub>間のナフタレンの分配係数がベンゼン（エントレーナ）の添加によって変化する様子を調べた。その結果、極微量のエントレーナの添加によってナフタレンの分配係数が2桁以上も減少したが、これは、流体相での溶解力が変化する効果ではなく、吸着相がエントレーナ物質で覆われるためであることを示した。また、この計算の過程で、粒子交換法という新しいアルゴリズムを提案し、その計算効率が従来法に比べて非常に高いことを示した。

以上のように、本研究は、モンテカルロ法を用いて超臨界流体中の吸着特性を熱力学および分子論的に解明することにより、吸着特性に関する新しい知見を得たものであり、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。