

FT-IR 分光法を用いた超臨界二酸化炭素に対する フェナントレンの308.2Kにおける溶解度測定*

三 島 健 司**
本 城 政 稔***
櫻 井 誠**
松 山 清**

Measurement of Solubility of Phenanthrene in Supercritical Carbon Dioxide by FT-IR Spectroscopy at 308.2K

Kenji MISHIMA, Masatoshi HONJO, Makoto SAKURAI and Kiyoshi MATSUYAMA

The solubility of phenanthrene in supercritical carbon dioxide (CO₂) was measured by using a static recirculation method combined with on-line Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. Experiments were carried out from 11.2 MPa to 16.7 MPa at 308.2 K. The peak of C-H symmetric stretching band for phenanthrene was used to measure the solubilities of phenanthrene. The solubility of phenanthrene in supercritical CO₂ was found to be very small, less than 0.002. It was also found that the solubility of phenanthrene in supercritical CO₂ increased with an increase in the density of CO₂, because of the interaction between CO₂ and phenanthrene.

Key Words: Supercritical carbon dioxide; Phenanthrene; Solubility; FT-IR spectroscopy

1. 緒言

近年の環境問題に対する社会的要請から、有害な有機溶媒の代替溶媒技術として、環境への負荷の少ない水や二酸化炭素を機能性溶媒として利用する超臨界流体技術が注目されている^{(1), (2)}。超臨界流体を用いた技術は、既に食品、医薬、廃棄物処理等の幅広い分野で工業化が進行しつつある^{(3)~(5)}。特に、二酸化炭素は、アンモニア合成などの多くの化学プロセスの副生成物として生産され入手が容易であり、工業的利用が期待されている。さらに、二酸化炭素は、生体関連物質に対して穏和で、難燃性であり、操作温度が35℃程度(常温)であることから、グリーンケミストリー⁽⁶⁾を実現するための機能性溶

媒として、その工業的利用が注目されている。

超臨界二酸化炭素を用いた製造プロセスの最適設計や効率的な操作には、超臨界二酸化炭素に対する対象物質の溶解度データが必要である。しかし、超臨界二酸化炭素に対する高沸点化合物の溶解度データは少なく、十分ではない^{(7)~(10)}。また、超臨界二酸化炭素に対する高沸点化合物の溶解度測定については、流通法、静置法やクロマトグラフ法など種々の方法が提案されている^{(11)~(14)}。これらの測定法において、目的物質の検出法として、質量法、紫外分光分析法など種々の方法が提案されている。高沸点化合物の超臨界二酸化炭素に対する溶解度が極めて小さいため、質量法では測定時間が極めて長く、紫外分光分析法では十分な検出感度がないなどの問題点があった。

本研究では、超臨界二酸化炭素に対するフェナントレンの溶解度測定に関して、検出感度の高いフーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectro-

* 平成19年5月31日受付

** 化学システム工学科

*** 福岡大学大学院薬学専攻科博士課程後期

scopy; FT-IR spectroscopy) を併用した静置循環方式の超臨界二酸化炭素溶解度測定装置を試作し^{(15)~(17)}, 超臨界二酸化炭素に対するフェナントレンの溶解度を、定温 (温度一定) にて、種々の圧力条件下で測定し、測定法の健全性について述べる。

2. 実験

2.1 試薬

超臨界二酸化炭素に対する溶解度測定には、分子構造を Fig.1 に示すフェナントレン (純度98%以上, 和光純薬工業株製) を目的物質として用いた。フェナントレンの純度は赤外分光測定を行うために十分高い純度を有していたので、更なる精製を行わず、そのまま溶解度測定に使用した。超臨界流体として二酸化炭素 (純度99.9%以上, 福岡酸素株製) を用いた。

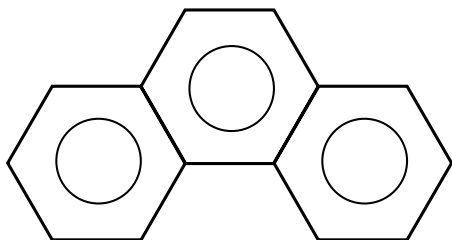


Fig.1 Chemical structure of phenanthrene.

2.2 実験方法

1) 測定原理

溶解度測定では、目的物質の各仕込み量に対して、FT-IR の吸光度が飽和になる圧力を求め、その時の圧力、目的物質の仕込み量 (質量)、装置の容積から溶解度を算出する。溶解度測定に先立って、装置の内容積を密度既知の二酸化炭素を用いて、その質量から装置の容積を求めた。なお、二酸化炭素の密度は、Huang らの状態方程式により決定した⁽¹⁸⁾。

実際の操作では、測定に適当な仕込み量の測定目的物質 (フェナントレン) を溶解度測定装置に仕込み、徐々に注入する二酸化炭素量を増やし (圧力を徐々に増加)、種々の圧力 (一定) で、吸光度が飽和する圧力を探す。吸光度の飽和値を求めるには、吸光度の変化と二酸化炭素の密度をプロットする。一定の仕込み量の目的物質 (フェナントレン) に対して、二酸化炭素の吸光度の影響しない波長 (フェナントレンの場合 3063cm^{-1}) を、目的物質の測定波長とする。目的物質の吸光度は、二酸化炭素の圧力の増加にともない増加し、吸光度は、二酸化炭素のある密度以上で飽和値となる。その以上の圧力 (二酸化炭素の密度) では、ほぼ一定の値となる。この吸光度が一定となる圧力と、仕込みのフェナントレンの

質量および装置の内容積から、フェナントレンの二酸化炭素に対する溶解度を算出する。

2) FT-IR 分光測定を併用した静置循環方式溶解度測定装置

本研究では、Fig.2 に示すようなオンライン計測可能なフーリエ変換赤外分光測定装置 (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR spectroscopy) を併用した静置循環方式の超臨界二酸化炭素溶解度測定装置を試作し、超臨界二酸化炭素に対するフェナントレンの溶解度を、定温 (温度一定) にて、種々の圧力条件下で測定した。FT-IR 分光測定装置としては、日本分光株製の Henschel series FT-IR-350 type (JASCO Co.) を使用した。

二酸化炭素ポンペ (1) より供給された液体二酸化炭素は、乾燥管 (2) を通り冷却器 (4) により冷却される。冷却された液化二酸化炭素は、ガス供給ポンプ (5) により加圧され、バルブ v-2 から予熱管 (8) へ送液される。液化二酸化炭素供給側圧力を、背圧弁 v-1 にて所定圧力に調整する。供給側圧力は、圧力計 (17) で測定し、安全のために安全弁 (6) を設置する。所定圧力となった二酸化炭素を、バルブ v-2 から予熱管 (8) を通して、FT-IR 分光測定装置 (11) を含む循環測定系に導入する。循環測定系は、主に循環ポンプ (9)、平衡セル (10)、FT-IR 分光測定装置 (11) から成る。平衡セル (10) の内容積は、 50.2cm^3 である。FT-IR 分光測定に先立って、循環測定系より下流側の閉塞の有無を確認するため、バルブ v-3 を開き、バルブ v-4 を閉じた。この時、循環測定系への二酸化炭素の逆流を防ぐために、バルブ v-5 を閉じた。測定試料は、液体で注入可能であれば、試料注入器 (20) にて循環測定系へ注入する。今回の測定試料であるフェナントレンは、常温常圧にて固体であるため、予め所定量を平衡セル (10) 内に設置した。平衡セル (10) の前後にはインラインフィルタを設置して、溶解していない固体試料の飛沫同伴による FT-IR 分光測定の誤測定を予防した。FT-IR 分光測定は、十分な信号精度 (S/N 比) を得るために、波数精度 4cm^{-1} にて行った。FT-IR 分光測定では、予め FT-IR 分光測定器の電源を入れ、計測系の安定化をはかり、以下の手順に従って測定した。

3) 実験手順

実験開始前に冷却ユニット (4) を用いてポンプ (5) のヘッドを冷却した。固体試料の場合、既知量の試料サンプルを平衡セル (10) 内に仕込んだ。配管・各バルブの開閉状態を確認した後、空気恒温槽 (16) を所定の温度に設定した。系内の温度は、温度計により測定した。液体二酸化炭素のポンペ (1) を開き、昇圧部 (ポンペからストップバルブ v-2 まで) にて、背圧弁 v-1 を用い

て系の圧力を調整した。

循環測定系内に二酸化炭素を導入するために、バルブ v-5 を閉じたまま、バルブ v-4 を開き、バルブ v-3 を閉じた。循環測定系内で二酸化炭素を循環させるために、循環ポンプ (9) を使用した。循環系内の圧力は背圧弁 v-7 により調整し、デジタル圧力計 (18) および精密圧力計 (19) (測定誤差 ± 0.02 MPa) により測定した。本研究では、循環測定系を所定の温度に保持するため、これらを誤差 ± 0.1 Kの精度で温度制御可能な空気恒温槽 (16) 中に設置した。FT-IR 分光測定装置 (11) の分光セルは、温度制御された熱媒体 (水) を外部に設置した循環ポンプにより循環させる保温システムを併用した保温ジャケットにて所定温度に保温した。超臨界二酸化炭素の循環を開始すると、試料が超臨界二酸化炭素に溶解する。1時間以上、循環測定系内で二酸化炭素を循環し、溶解が平衡に到達した後、FT-IR 分光測定装置 (11) にて、溶質について、超臨界二酸化炭素中での特定波長 (フェナントレンに対しては、フェナントレンの C-H 伸縮振動である 3063cm^{-1}) の吸光度を測定した。得られた吸光度をもとに溶質の超臨界二酸化炭素に対する溶解度を算出した。FT-IR 分光測定は、十分な信号精度 (S/N 比) を得るために、波数精度 4cm^{-1} にて行った。

4) 装置各部の詳細

[1] 乾燥管 (2.Dryer)

ガスボンベから送られる二酸化炭素中の水分を除去す

るために、ボンベとポンプの間に乾燥管を設置した。乾燥管はジーエルサイエンス株式会社製であり、仕様は SUS316、最高仕様圧力 20MPa、内径 35.5mm、長さ 310mm である。また、乾燥剤にはジーエルサイエンス株式会社のモレキュラーシーブ 5A (1/16"pellet) を使用した。

[2] フィルター (3.Filter)

フィルターは、NUPRO 社製 4FT2 型を使用した。フィルターの細孔は、 $4\mu\text{m}$ である。

[3] ポンプ (5.Pump)

ポンプには、AKICO 株式会社製のダイヤフラム型ポンプを使用した。流量は $3\ell/\text{hr}$ 、最大使用圧力 29.8MPa である。

[4] 冷却ユニット (4.Cooling unit)

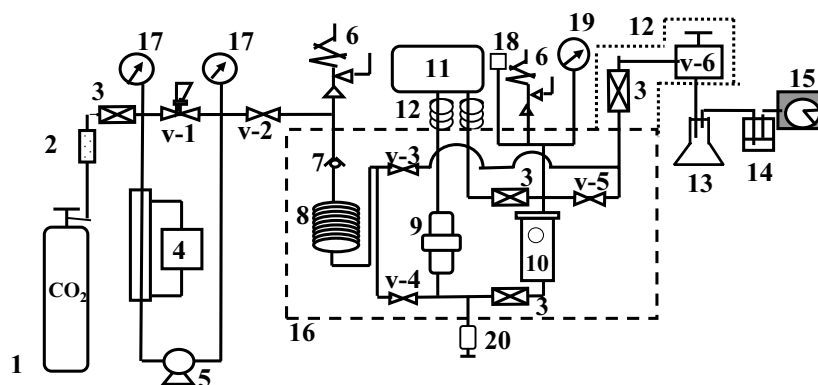
冷却ユニットには、大和科学製 BL-22 を使用した。ポンプには、冷却ユニットにて液化された二酸化炭素が流入する。

[5] 背圧弁 (v-1, v-7.Back Pressure Regulator)

背圧弁 v-1 には、TESCOM 社製 26-1721 を使用した。このバルブは、 ± 0.1 MPa で系内の圧力を制御できる。また、最大使用圧力は 34.5MPa である。背圧弁 v-7 には、JASCO 社製 26-1721 を使用した。このバルブは、加熱振動式で ± 0.1 MPa で系内の圧力を制御できる。また、最大使用圧力は 34.5MPa である。

[6] 圧力計 (17,18,19.Pressure gauge)

圧力計 17, 19は、ブルトン式であり、山崎計器製作所



- | | | |
|-----------------------|-------------|----------------|
| 1.CO ₂ ボンベ | 9.循環ポンプ | 17.圧力計 |
| 2.乾燥管 | 10.平衡セル | 18.デジタル圧力計 |
| 3.フィルター | 11.FT-IR分光器 | 19.圧力計 |
| 4.冷却器 | 12.ヒーター | 20.試料注入器 |
| 5.ポンプ | 13.試料トラップ | v-1 圧力調節弁 |
| 6.安全弁 | 14.飽和器 | v-2~v-5ストップバルブ |
| 7.逆止弁 | 15.湿式ガス流量計 | v-6流量調節弁 |
| 8.予熱カラム | 16.空気恒温槽 | |

Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus.

製 AT 型を使用した。最大使用圧力は、50MPa である。圧力計 18 は、デジタル圧力計であり、山崎計器製作所製 AT 型を使用した。最大使用圧力は、50MPa である。

[7] 安全弁 (6.Safety valve)

安全弁は、AKICO 株製であり、圧力が 29.8MPa で作動するように調整・検定した。

[8] 逆止弁 (7.Stopper)

逆止弁には、AKICO 株製の PT1/4CS-3 を使用した。逆止弁の最大使用圧力は、34.3MPa である。

[9] 予熱管 (8.Pre-heater)

予熱管は、ジーエルサイエンス株製の SUS306 のステンレス管をスパイラル状 (直径 100mm) にしたものを使用した。ステンレス管は、外径 3.2mm、内径 2.2mm である。予熱管の長さは 3m である。

[10] 平衡セル (10.Cell)

セルは、JASCO 社製である。

[11] 循環ポンプ (9.Circulation pump)

循環ポンプには、ジーエルサイエンス株製の液クロ用ポンプを使用した。

[12] 空気恒温槽 (16.Air bath)

空気恒温槽は、AKICO 株製であり、内容積は 250 ℓ である。槽内の温度は、白金測温抵抗を用いて測定し、デジタル表示温度調整計により温度調製した。精度は、±0.1K である。

[13] 湿式ガス流量計 (15.Wet gas meter)

湿式ガス流量計には、品川精器株の湿式ガスメーター NWK-0.5B を使用した。1ml まで測定可能である。対象流体は、二酸化炭素であるため、使用前に二酸化炭素で流量計内の水を飽和させた。

[14] 注入器 (20.Injector)

AKICO 株製の注入器 MDP-300-2 を使用した。最高使用圧力は 29.8MPa であり、最大注入量は 300ml である。

[15] 温度計 (18.Thermometer)

温度計には、白金測温抵抗体を接続したチノー株製の DB-1100 を用いた。

[16] ストップバルブ (V-2~V-5.Stop valve)

ストップバルブには、AKICO 株製の高圧バルブ T3-350-W16 を使用した。最大使用圧力は 34.3MPa である。

[17] 配管 (Pipe)

ジーエルサイエンス株製の SUS306 のステンレス管を使用した。外径 3.2mm、内径 2.2mm である。

3. 実験結果および考察

3.1 FT-IR 分光測定

常温常圧での赤外分光測定には、パーキンエルマ製の FT-IR 分光測定器 (Spectrum One) を使用した。常温常圧にて測定したフェナントレンの赤外分光測定の結果

を Fig.3 に示す。フェナントレンに特徴的な 715.1, 736.7, 817.1, 871.4 cm^{-1} の C-H 面外変角振動が観察される。また、3063 cm^{-1} の C-H 伸縮振動が観察される。Fig.4 に示すバックグラウンドからもわかるように、2000 cm^{-1} 付近にある二酸化炭素の吸収帯は、超臨界二酸化炭素中のフェナントレンの濃度測定の場合、大きい吸収帯となってフェナントレンのピーク観測が困難となる。そこで、Fig.3 中の 3063 cm^{-1} 付近の C-H 伸縮振動を用いて超臨界二酸化炭素中でのフェナントレン濃度の測定を試みた。

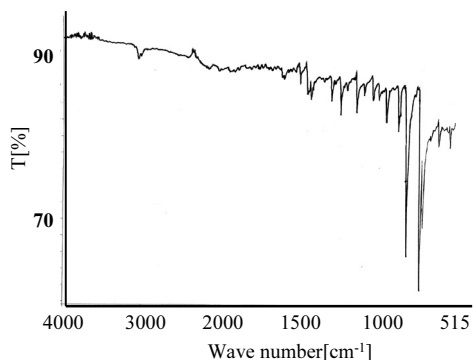


Fig.3 IR spectra of phenanthrene at atmospheric pressure.

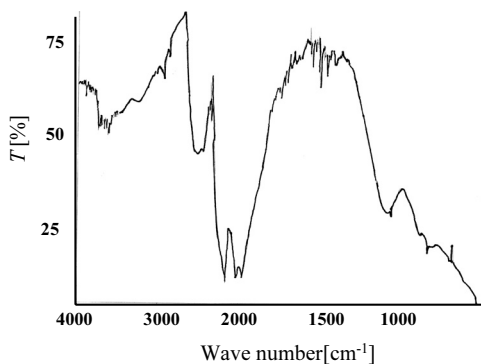


Fig.4 Background of IR spectra.

3.2 超臨界二酸化炭素中におけるフェナントレンの FT-IR 分光測定

静置循環方式の溶解度測定装置を用いて、超臨界二酸化炭素中に溶解したフェナントレンの FT-IR 分光測定を行った結果の一例を Fig.5 に示す。一定温度 (35 $^{\circ}\text{C}$) の条件で、8.6, 9.9, 11.1, 20.7MPa の各圧力で測定した。8.6MPa では、3,000~3,150 cm^{-1} の付近にフェナントレンのきわめて小さいピークが観察される。二酸化炭素の臨界圧力である 7.34MPa 以上の測定圧では、超臨

界二酸化炭素中のフェナントレンの吸光度は、 $3,000 \sim 3,150\text{cm}^{-1}$ の付近で圧力の増加にともない増加している。この傾向は、超臨界二酸化炭素中に溶解した高沸点化合物の溶解度をFT-IR分光測定にて報告した他の文献と一致する^{(15)~(17)}。また、一定の仕込み量のフェナントレンに対して、二酸化炭素の圧力を変化させた場合の吸光度の変化を、横軸に二酸化炭素の密度をとってFig.6に示す。一定の仕込み量のフェナントレンに対して、 3063cm^{-1} でのフェナントレンの吸光度は、二酸化炭素の圧力の増加にともない増加している。この場合、吸光度は、二酸化炭素の密度が 17kmol/m^3 付近で飽和値となり、その以上の圧力(二酸化炭素の密度)では、ほぼ一定の値となっている。この吸光度が一定となる圧力と、仕込みのフェナントレンの質量および装置の内容積から、フェナントレンの二酸化炭素に対する溶解度を算出する。

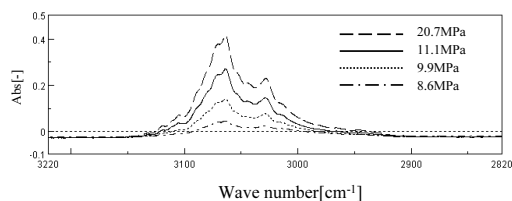


Fig.5 Effect of pressure on the C-H stretch band of phenanthrene in supercritical CO_2 at 308.2K.

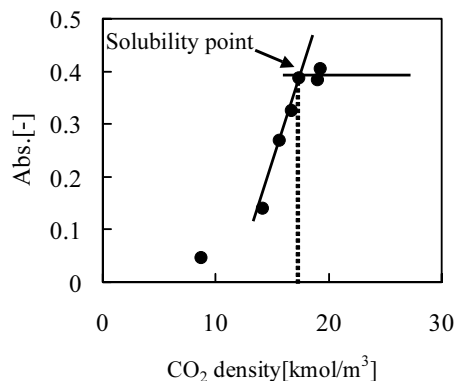


Fig.6 Absorbance of phenanthrene in pure supercritical CO_2 as a function of CO_2 density at 308.2K.

3.3 超臨界二酸化炭素中のフェナントレンの溶解度

308.2Kにおける超臨界二酸化炭素に対するフェナントレンの溶解度をTable 1およびFig.7に示す。超臨界二酸化炭素の圧力が増加するとフェナントレンの溶解度が増加することが知られている。Fig.7でも、圧力の増加に伴い、フェナントレンの溶解度も増加している。ま

た、測定した溶解度データは、Dobbsらが報告した文献値⁽¹⁹⁾とほぼ一致しており、本研究で試作した溶解度測定装置の健全性を確認することができた。

Table 1 Experimental results for solubilities of phenanthrene in supercritical carbon dioxide at 308.2K.

P [MPa]	$y_2 \times 10^3$
11.2	0.747
14.9	0.979
16.7	1.15

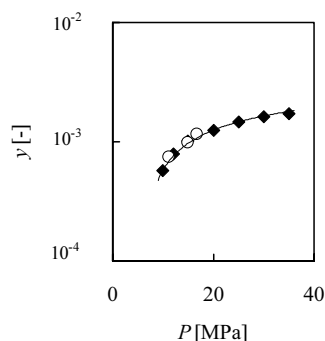


Fig.7 Solubilities of phenanthrene in supercritical carbon dioxide at 308.2K. (○) this work, (◆) Dobbs et al.⁽¹⁹⁾, (—) SRK equation of state with interaction parameter ($k_{12} = 0.197$, $l_{12} = 0.140$).

3.4 溶解度の相関

超臨界二酸化炭素に対する高沸点化合物(固体成分)の溶解度は、混合物を超臨界流体(1)–固体成分(2)の2成分系と考えて、熱力学的基礎式から次式のように求められる。ただし、下付きの数字1は、二酸化炭素、2は第2成分(フェナントレン)である固体成分を示す。

$$y_2 = \frac{p_2^{\text{SAT}}}{p} \frac{1}{\phi_2^{\text{G}}} \exp \left[\frac{v_2^{\text{S}}(p - p_2^{\text{SAT}})}{RT} \right] \quad (1)$$

ここで、 p_2^{SAT} 、 v_2^{S} は、それぞれ固体成分の飽和蒸気圧と固体モル体積であり、 ϕ_2^{G} は固体成分の気相フガシティー係数である。上付きの数字SATとGは、それぞれ飽和とガスを示す。 p 、 R 、 T はそれぞれ全圧、絶対温度、ガス定数である。また、式の導出において、(i) 固体中に超臨界流体は溶解しない、(ii) 純固体の気相フガシティー係数は1と近似できる、(iii) 固体のモル体積は圧力により変化しないとする三つの仮定を用いている。

固体成分の気相フガシティー係数 ϕ_2^{G} の計算には、次に示すSRK状態方程式⁽²⁰⁾を用いた。

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (2)$$

ここで、定数 a , b は次式で与えられる.

$$a = a_c \{1 + m(1 - T_c^{0.5})\}^2 \quad (3)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

また、 a_c , m は次式で与えられる.

$$a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c}{P_c} \quad (5)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (6)$$

状態方程式を混合物系に適用するためには、混合物の a , b を混合則により計算しなければならない. 本研究で使用した混合則を以下に示す.

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (7)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j y_i y_j b_{ij} \quad (8)$$

ここで、 a_{ij} , b_{ij} は次式で与えられる.

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$b_{ij} = \frac{(1 - l_{ij})(b_i + b_j)}{2} \quad (10)$$

本研究で使用した純物質の物性値を Table 2 に示す. SRK 状態方程式により決定した溶解度の測定結果を Fig.7 に示す. 相互作用パラメータ k_{ij} および l_{ij} を最適化することにより、SRK 状態方程式により溶解度データを良好に相関することができた.

4. おわりに

超臨界二酸化炭素に溶解したフェナントレンの飽和溶解度を、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR spectroscopy) を併用した静置循環方式の超臨界二酸化炭素溶解度測定装置にて測定した. 検出感度の高いフーリエ変換赤外分光法を用いることで、従来困難であった超臨界二酸化炭素での低い溶解度に対しても測定の可能性を示した.

参 考 文 献

- 1) 斎藤正三郎, “超臨界流体の科学と技術”, 三共ビジネス (1996)
- 2) 荒井康彦, “超臨界流体のすべて”, テクノシステム (2004)
- 3) 三島健司, ケミカルエンジニアリング, **43**, 945 (1998)
- 4) 三島健司, 松山清, 表面, **36**, 607 (1999)
- 5) 三島健司, ファームテックジャパン, **16**, 45 (2000)
- 6) P.T. Anastas, J.C. Warner, “Green Chemistry: Theory and Practice”, Oxford University Press (1998)
- 7) K.D. Bartle, A.A. Clifford, S.A. Jafar, G.F. Shilstone. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**, 713-756 (1991).
- 8) K. Arai, T. Adschiri, *Fluid Phase Equilibria*, **160**, 673-684 (1999).
- 9) H. Higashi, Y. Iwai, Y. Arai, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 3027-3044 (2001).
- 10) M. Christov, R. Dohrn, *Fluid Phase Equilibria*, **202**, 153-218 (2002).
- 11) W.J.Schmitt, R.C.Reid, *Fluid Phase Equilibria*, **32**, 77-87 (1986)
- 12) C.-S.Tan, J.-Y.Weng, *Fluid Phase Equilibria*, **34**, 37 (1987)
- 13) K.D. Bartle, A.A. Clifford, S.A. Jafar, *J.Chem. Eng.Data*, **35**, 355-360 (190)
- 14) 古賀芳夫, 荒井康彦, ケミカルエンジニアリング, **37**, 41 (1992)
- 15) T.T. Ngo, D. Bush, C.A. Eckert, C.L. Liotta, *AIChE J.*, **47**, 2566-2572 (2001).
- 16) Y. Iwai, M. Uno, H. Nagano, Y. Arai, *J. Supercritical Fluids*, **28**, 193-200 (2004).
- 17) Y. Iwai, H. Nagano, G.S. Lee, M. Uno, Y. Arai, *J. Supercritical Fluids*, **38**, 312-318 (2006)
- 18) F.-H. Huang, M.-H. Li, Lloyd, L. Lee, K.E. Starling and F.T.H. Chung, *J. Chem. Eng. Japan*, **18**(6), 490-496 (1985).

Table 2 Properties of pure components and interaction parameters.

Substance	T_c [K] ^a	P_c [MPa] ^a	ω [-] ^a	v^S [m ³ ·mol ⁻¹] ^b	P^S [Pa] ^c
Carbon Dioxide	304.1	7.37	0.224	—	—
Phenanthrene	878	2.90	0.431	1.512×10 ⁻⁴	2.69

^a Reid et al. [21]

^b Perry et al. [22]

^c Kudchadker et al. [23]

- 19) J.M. Dobbs, J.M. Wong, K.P. Johnston, *J.Chem. Eng.Data*, **31**, 303 (1986)
- 20) G. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203 (1972)
- 21) R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Edition, McGraw-Hill, New York, 1987
- 22) R.H.Perry, D.W.Green, J.O.Maloney, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 6th Edition, McGraw-Hill, New York, 1984
- 23) S.A. Kudchadker, A.P. Kudchadker, B.J. Zwolinski, *J.Chem. Thermodynamics*, **11**, 1051 (1979)