

超臨界二酸化炭素中での固体成分の溶解度および合成繊維への染色

著者	篠田 隆
著者別名	Shinoda, Takashi
雑誌名	博士学位論文要旨 論文内容の要旨および論文審査結果の要旨 / 金沢大学大学院自然科学研究科
巻	平成16年12月
ページ	1-8
発行年	2004-12-01
URL	http://hdl.handle.net/2297/16593

氏名	篠田 隆
生年月日	
本籍	茨城県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第584号
学位授与の日付	平成15年3月31日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	超臨界二酸化炭素中での固体成分の溶解度および合成繊維への染色
論文審査委員(主査)	田村 和弘(工学部・教授)
論文審査委員(副査)	山田 敏郎(工学部・教授) 元井 正敏(工学部・教授) 中本 義章(工学部・教授) 国本 浩喜(自然科学研究科・教授)

学位論文要旨

Abstract

Supercritical fluid process has a great potential in chemical, food, pharmaceutical and waste treatment processes because of using non-toxic and environmentally safe solvents such as carbon dioxide instead of traditional organic solvents. From many applications of supercritical fluid technology, we aimed at the supercritical fluid dyeing (SFD) process which can reduce or eliminate effluent wastewater in comparison with a conventional dyeing process and a supercritical fluid extraction process for eliminate pollutant such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polluted soil or wastes.

To design the SFD and the supercritical fluid extraction processes, solubility data of solids in supercritical carbon dioxide (SC-CO₂), entrainer effect on their solubilities, and their accurate representation as well as sorption data of dyes in SC-CO₂ are required. So, we measured the solubilities of nine kinds of disperse dyes, one blend dye and two PAHs in SC-CO₂ and the solubilities of dye in SC-CO₂ with ethanol as a entrainer by using a flow-type apparatus. We also carried out the supercritical fluid dyeing in polyester textile to examine the relation between the dye uptake in the textile and the solubilities of dye.

We estimated the solubilities of solids using equation of state (EOS) with the following two cases. (1) When we correlate the experimental solubility data of dye whose saturation pressure is unknown, we found that the experimental solubilities can be described successfully by using a modified form of the Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) EOS with simultaneously calculation of vapor pressures and molar volume of dye in addition to the fugacity coefficient of dye in supercritical phase. (2) When we predict the solubilities of PAHs and aliphatic higher alcohol whose saturation pressure is

known or the chemical structure is simple we found that the solubilities of the solids can predict accurately by using a modified form of the Predictive-Soave-Redlich-Kwong (PSRK) EOS combined with an extended UNIFAC group contribution method.

超臨界流体は液体のような溶解性、気体のような高い流動性を併せ持つという特異な溶媒特性から様々な分野で注目されている。超臨界流体利用技術は、有機溶媒利用技術と比較して廃液問題の起こらないクリーンな環境適合型プロセスであり、「グリーンテクノロジー」をキーワードに食品をはじめ、材料、医薬など幅広い分野で工業化が進行しつつある。

本研究では、近年注目されている超臨界流体利用技術として2つの技術に着目した。ひとつは、染色工業において従来の合成繊維の染色法で問題となっている染料や助剤を大量に含む廃水処理の問題を解決する環境対応型染色法として期待されている超臨界流体染色技術[1]である。この方法では、染色媒体として水の代わりに超臨界二酸化炭素(SC-CO₂)を用いるため、助剤を用いずに染料のみで染色でき、繊維の乾燥工程が不要であり、未染着染料と二酸化炭素が比較的容易に分離回収、再利用できるなど、環境にやさしい染色法となり得るため、その期待が大きい。もうひとつは、化学工業の原料となる多環芳香族・脂肪族炭化水素類の石炭液化油、植物、海洋性動植物等の天然物からの抽出、また、一方で、環境汚染物質でもある多環芳香族炭化水素類(PAHs)の土壌、廃棄物、焼却飛灰からの除去などに期待されている超臨界流体抽出技術である。

このような超臨界流体利用技術の設計・開発には、対象となる固体成分の超臨界流体中での溶解挙動の把握が重要となるため、本研究では、超臨界流体抽出装置を用いて、超臨界二酸化炭素中での染料、多環芳香族炭化水素類の溶解度を測定した。また、状態方程式を用いて溶解度の解析を試みた。溶解度の解析の際には、構造が複雑であり、その蒸気圧が明らかでない染料、また、蒸気圧が明らかであるか構造が簡単な多環芳香族・脂肪族炭化水素類の場合についてそれぞれ検討した。さらに、超臨界流体染色技術に関して合成繊維への染着性について検討するため、超臨界流体染色(SFD)を試み、染色条件が染色性に及ぼす影響を調べた。

1.超臨界流体中での固体成分の溶解度の測定

本研究では、流通式超臨界流体抽出装置(日本分光(株)製 SCF-201 型:図 1)を用いて、SC-CO₂ 中の 9 種の染料、Anthracene, Naphthacene を用いて、11 系の 2 成分系、2 系の 3 成分系について、308.15~383.15 K, 10.0~30.0 MPa の幅広い温度・圧力範囲において溶解度測定を行った。試料を抽出カラム内に入れ、オープンにより温度を設定し、自動圧力調整弁により圧力を設定した。二酸化炭素を超臨界状態にした後、六方バルブ(V-6)を開き、カラム内に SC-CO₂ を流入させた。SC-CO₂ 中に溶解した試料はエタノール入りの冷却トラップで回収された。回収した溶液の吸光度を紫外可視分光光度計((株)島津製作所製 BioSpec-1600)により測定した。検量線(吸光度と濃度の関係)による溶液濃度と湿式ガスメータ(シナガワ製 W-NK-1B)で測定された CO₂ 流量により溶解度を求めた。また、SFD の際は、染料入りのカラムの後に染色槽(50ml カラム)を

設け、ポリエステル繊維の染色を試みた。

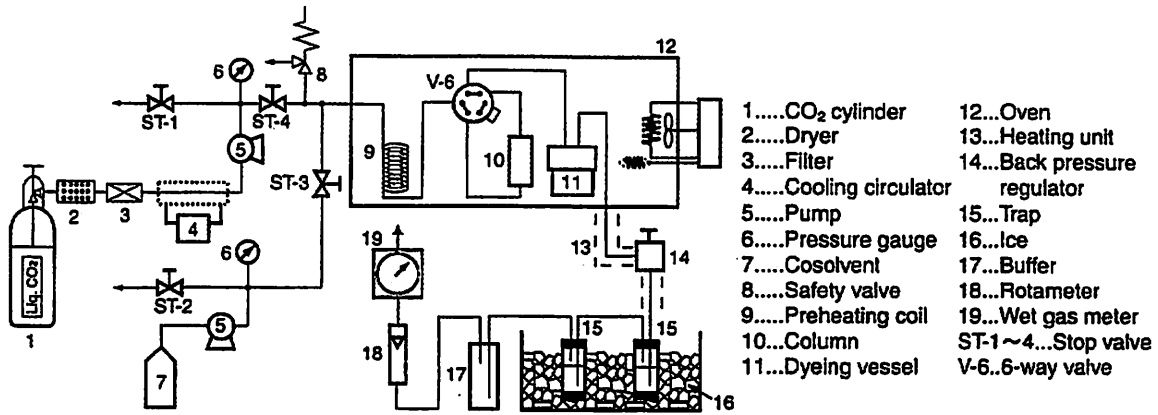


Fig.1 Experimental Apparatus

2.超臨界流体中での固体成分の溶解度の解析

状態方程式による SC-CO₂ 中での溶解度の解析においては、超臨界流体を高密度気体と近似し、固気平衡関係として取り扱うのが一般的である。このとき、超臨界流体成分が染料には溶解せず、さらに染料の蒸気圧が十分小さく、その分子容積が圧力に依存しないとすると、固気平衡の熱力学的条件より、超臨界流体中での固体成分の溶解度 y_2 は次式で与えられる。

$$y_i = \frac{P_i^{sat} \exp[V_i^s (P - P_i^{sat}) / RT]}{\phi_i^{SCF} P} \quad (1)$$

従って、固体成分の物性値（モル体積 $V_{m,i}^s$ 、蒸気圧 P_i^{sat} ）と状態方程式により算出できる超臨界相中の固体成分のフガシチー係数 ϕ_i^{SCF} が明らかとなれば、任意の温度 T 、圧力 P における溶解度が計算できる。

2-1.超臨界二酸化炭素中での染料の溶解度の相関と推算

溶解度計算に必要な物性値のうち、特に重要となる蒸気圧について、染料のように蒸気圧の非常に低い物質は、その実測値が存在しない。また、蒸気圧を様々な経験的推算法により求める方法があるが、染料は構造が複雑であるため、正確な値が得られない。そのため、染料のような複雑な構造を持つ物質の溶解度を状態方程式により理論的に解析することは困難であり、これまでその研究報告例はない。そこで本研究では、状態方程式と相平衡条件を活用し、状態方程式により超臨界流体相のフガシチー係数のみならず染料の蒸気圧、モル体積についても同時に算出する方法を新たに提案し、溶解度の解析を試みた。以下に本研究で用いた3つの状態方程式について示す。

Peng-Robinson 状態方程式(PR 式) [2]

PR 式は化学プロセスでの諸物性値を求める際に用いられる代表的な3次型状態方程式で以下のように表される。

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

ここで、引力に関するパラメータ $a(T)$ および体積に関するパラメータ b はそれぞれ以下の通りである。

$$a = (0.457235 R^2 T_c^2 / P_c) \alpha(T, \omega) \quad (3)$$

$$b = 0.077796 R T_c / P_c \quad (4)$$

ただし、

$$\alpha(T, \omega) = [1 + \kappa(1 - (T/T_c)^{0.5})]^2 \quad (5)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (6)$$

PRSV 状態方程式 (PRSV 式) [3]

純物質の特に対臨界温度が低い領域の蒸気圧を表現できるよう PR 式を修正した式で、新たに PRSV パラメータ κ_1 を導入することで、式(6)は、以下の様に表される。

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 [1 + (T/T_c)^{0.5}] [0.7 - (T/T_c)] \quad (7)$$

$$\kappa_0 = 0.37889 + 1.4897\omega - 0.17132\omega^2 + 0.019655\omega^3 \quad (8)$$

修正 PRSV 状態方程式 (修正 PRSV 式)

本研究で新たに提案した式で、PRSV パラメータに温度依存性を考慮した。

混合則には van der Waals の一流体混合則を用い、引力に関するパラメータ中に二成分系相互作用パラメータ k_{ij} を導入した。

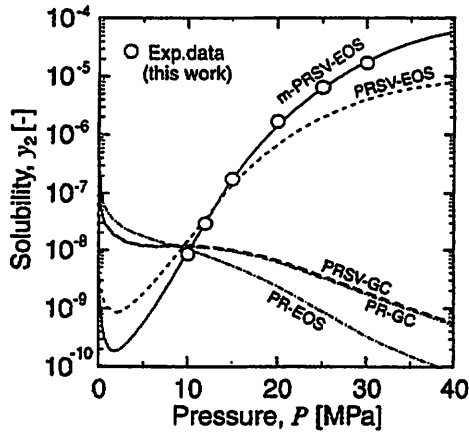


Fig.2 Solubility correlation of C.I. Disperse Orange 25 in SC-CO₂ at 383.15 K.

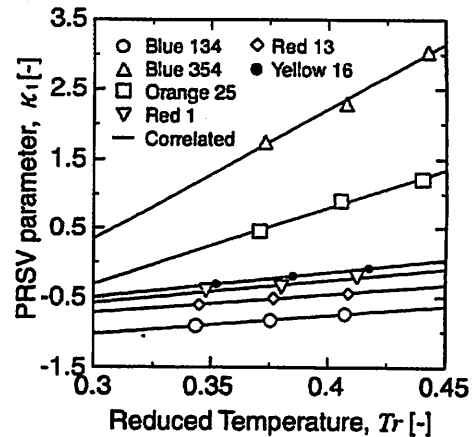


Fig.3 PRSV parameter of disperse dyes in m-PRSV EOS plotted versus reduced temperature.

溶解度相関結果の一例として図 2 に 383.15 K における C.I. Disperse Orange 25 の圧力に対する溶解度の実測値と状態方程式による相関結果を示す。比較のために、図 2 中の PR-GC 式と PRSV-GC 式は、染料の蒸気圧を求める際に経験的な推算法である Lee-Kestler 法を用い、超臨界流体相のフガシチー係数の計算のみそれぞれ PR 式、PRSV 式を用いたときの相関結果である。図より、Lee-Kestler 法、PR 式により得られた結果は染料の蒸気圧を正確に表現できないためか、溶解度を精度よく表現できていない。しかし、純物質の対臨界温度の低い領域での蒸気圧を精度良く表現できるように工夫された PRSV 式での相関精度は、PR 式等と比べ、大きく向上している。図 3 には各染料の修正 PRSV 式中の PRSV パラメータ (κ_1) と対臨界温度との関係を示す。図より、6 つの染料の PRSV パラメータはそれぞれ温度の一次式で表すことができ、PRSV パラメータに温度依存性を考慮した修正 PRSV 式により染料の溶解度を高い精度で表現できることが分かる。

2.2.超臨界二酸化炭素中での多環系芳香族・脂肪族炭化水素類の溶解度の推算

多環芳香族・脂肪族炭化水素類などの蒸気圧が明らかであるか、構造が簡単な系については、これまでも、状態方程式による溶解度の相関が行われており、一般に結果は良好である。そこで本研究では、まだ検討が十分でない溶解度の推算法について検討した。溶解度の推算を行う際に、成分を構成する化学的基団（グループ）の寄与の加算性により各成分の物性値を推算可能なグループ寄与型状態式に着目した。中でも本研究の研究対象である二酸化炭素を含め、8種のガスと様々なグループとの UNIFAC グループ対パラメータがすでに決定しているという特徴がある Predictive-Soave-Redlich-Kwong 状態方程式 [4] (PSRK 式) を用いた。以下にその式を示す。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (9)$$

混合則には、以下に示す PSRK 混合則を用いる。

$$a = b \left[\frac{\Delta G_0^E}{A_1} + \sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{RT}{A_1} \sum x_i \ln \frac{b}{b_i} \right] \quad (10)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (11)$$

ここで、 ΔG_0^E は過剰ギブスエネルギーであり、 A_1 は定数で 0.64663 である。

ΔG_0^E は混合物中の成分の活量係数 γ_i を用いて次式で表される。

$$\Delta G_0^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (12)$$

ΔG_0^E について、PSRK 式では γ_i にグループ寄与法のひとつである UNIFAC 法[5]を用いている。

本研究では PSRK 式に用いるグループ寄与法、およびグループの分け方について検討した。グループ寄与法としては、長田 [6]が気・液、液・液平衡関係を精度良く表現出来るモデルとして提案した Extended UNIQUAC 式を基にグループ活量係数式として Extended UNIFAC 法を新たに提案した。推算能力を検討するために本研究で用いた状態方程式は以下の3式である。①PSRK 式(γ_i に UNIFAC 法、グループは原報のまま)、②修正 PSRK β 式(γ_i に Extended UNIFAC 法、グループは原報のまま)、③修正 PSRK 式(γ_i に Extended UNIFAC 法、グループは AC と ACH とを区別し、細分化)

図 4 には、323.15 K での 4 種類の PAHs の溶解度推算結果を示す。これらはすべてナフタレンの溶解度データから決定したグループ対パラメータを用いて推算した結果である。PSRK 式、修正 PSRK β 式の場合、十分な精度で溶解度が推算できているとはいえないが、本研究で提案した修正 PSRK 式により、実験値を精度良く推算できることがわかる。

図 5 には、318.15 K での CO_2 -2,6-dimethylnaphthalene-2,7-dimethylnaphthalene の 3 成分系の溶解度を各 2 成分系で決定した Extended UNIFAC グループ対パラメータにより ΔG_0^E を表した修正 PSRK 式で推算した結果を示す。図より、修正 PSRK 式による推算値が三成分系の溶解度を精度良く表現していることがわかる。

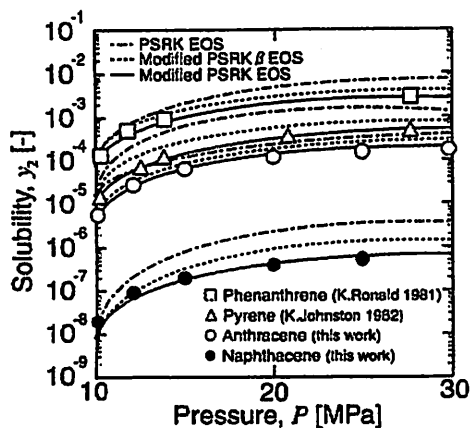


Fig.4 Solubilities of four PAHs in SC-CO₂ at 323.15 K.

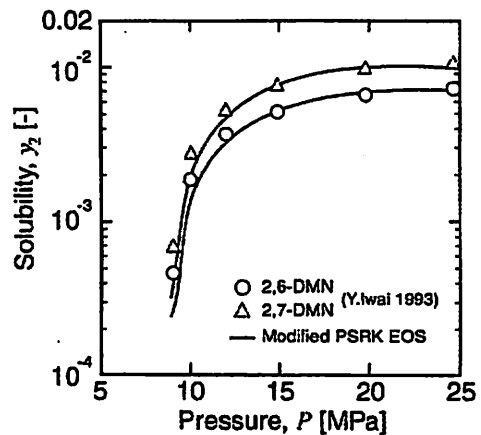


Fig.5 Solubility of 2,6-dimethylnaphthalene and 2,7-dimethylnaphthalene mixture in SC-CO₂ at 318.15 K.

3.超臨界二酸化炭素を用いた合成繊維への染色

本研究では、合成繊維としてポリエステル繊維を用い、染色温度 383.15 K において様々な条件で超臨界流体染色を試み、特にその知見が乏しいエントレーナ効果による影響を中心に、染色条件が染色性に及ぼす影響について検討した。

本研究ではまず、染色した繊維の表面を走査型電子顕微鏡（(株)日立製作所 S-5400 形）で観察したが、高温・高圧下において染色を行う超臨界流体染色において繊維の変形、断裂は見られなかった。また、測色機による色の評価において均染色性に優れていることがわかった。

図 6 には、C.I. Disperse Orange 25 を用い、383.15 K、25.0 MPa の条件で染色したときの染色時間と染着量の関係を示す。図より、エントレーナとしてエタノールを少量 (5.0 mol%) 添加することにより染着量は増加する。また、染着平衡に達するまでの時間はほとんど変わらないが、同程度の色に染まるまでの染色時間は短くなることわかる。

図 7 には、C.I. Disperse Orange 25 を用い、383.15 K、30 min の染色条件において、染色圧力を変化させて染色したときの染着量との関係を示す。これらより、染着量は、圧力が高くなるほど大きくなっており、染料の溶解度が圧力増加と共に大きくなることに関連づけることができる。また、圧力が低いほど、エタノールを添加したときの効果が大きくなることわかる。

図 8 と図 9 には、C.I. Disperse Orange 25 を用い、383.15 K、25.0 MPa、90 min の染色条件において、エタノールの濃度を変化させて染色をしたときの染着量と、繊維表面濃度に比例する値である K/S 値との関係をそれぞれ示す。これらの図より、エタノールを添加することで、染着量は増加するが、K/S 値はほぼ一定となっていることがわかる。これより、エタノールを添加した場合、主にまだ染着が進んでいない繊維内部への染着が促進され、ある程度濃色に染色されると考えられる。

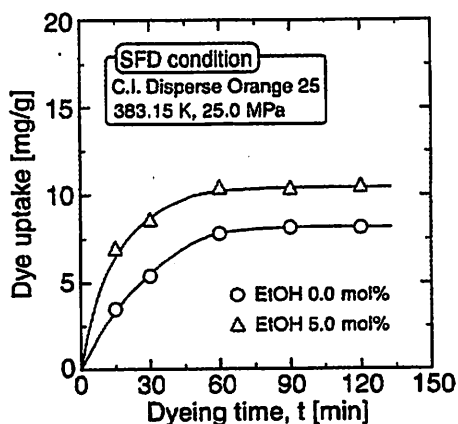


Fig.6 Relationship between dye uptake and dyeing time.

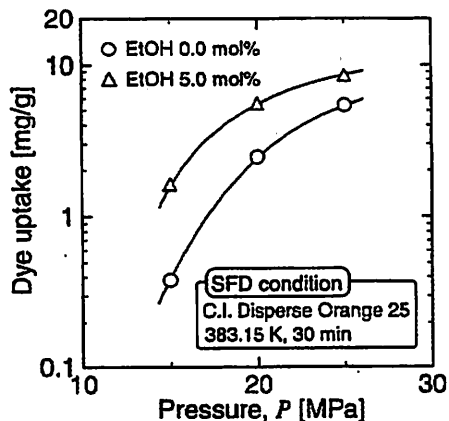


Fig.7 Relationship between dye uptake and dyeing pressure.

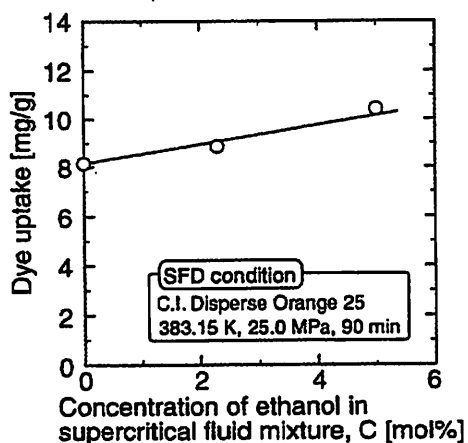


Fig.8 Relationship between dye uptake and entrainer concentration.

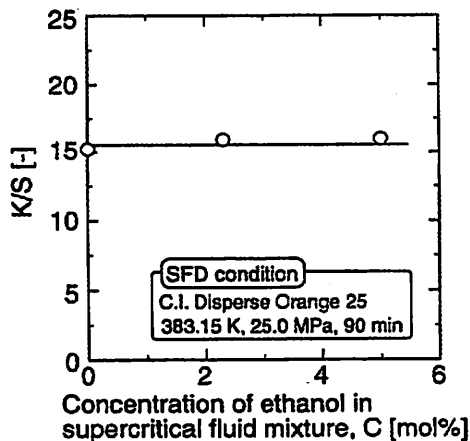


Fig.9 Relationship between dye uptake and entrainer concentration.

以上より、得られた結論を以下に要約する。

- ・ 11 系の二成分系、2 系の 3 成分系の溶解度を広い温度・圧力範囲において測定し、超臨界流体染色技術、抽出技術の設計・開発の際に重要となる固体成分の溶解挙動に関する貴重な知見が得られた。
- ・ これまで困難とされてきた蒸気圧等の物性値が明らかでなく、分子構造が複雑な染料の溶解度解析について検討した結果、本研究で提案した超臨界流体相のフガシチー係数のみならず染料の蒸気圧、モル体積も同時計算する方法を用い、また、状態方程式には本研究で修正した修正 PRSV 式を用いることで、染料の溶解度が高い精度で表現可能となった。
- ・ 蒸気圧が明らかであるか、構造が簡単な多環芳香族・脂肪族炭化水素類の溶解度解析について検討した結果、本研究で提案したグループ寄与法として Extended UNIFAC 法、および、AC と ACH のグループを区別した修正 PSRK 式により、精度良く溶解度を推算できる。
- ・ ポリエステル繊維への染料の染着量は、染着平衡に達するまで、時間、圧力、染料の溶解度に依存する。

・SFD においてエントレーナとしてエタノールを添加した場合、同程度の色に染まるまでの染色時間の短縮、また、染色時の圧力を抑えることができるため、エネルギーの節約が可能となる。また、同条件において、繊維内部まで染色が進み、より濃色に染色することができる。

Reference

- [1] W. Saus, D. Knittel, and E. Schollmeyer, *Textile Res. J.*, **63** (1993) 135.
- [2] D.-Y. Peng and D. B. Robinson *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **15** (1976) 59.
- [3] R. Stryjek and J. H. Vera *Can. J. Chem. Eng.*, **64** (1986) 323.
- [4] T. Holderbaum, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilib.* **1991** 70, 251.
- [5] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC" Elsevier, 1977.
- [6] I. Nagata, *Thermochimica Acta* **1982**, 56, 43.

学位論文審査結果の要旨

各審査委員によって、提出学位論文に関して個別に審査するとともに、平成15年1月21日に第1回論文審査委員会を開催、平成15年1月29日開催した口頭発表後、それらの結果をふまえて第2回論文審査委員会を開催し、協議の結果、以下のとおり判定した。

超臨界流体がもつ特異な溶媒特性を利用した技術が様々な分野で利用され始めており、超臨界流体を利用したプロセス設計や開発には種々の物質の溶解度などの基礎物性データが必要となる。申請者は超臨界二酸化炭素中での難溶性物質や固体染料の溶解度を測定し、状態式による理論的解析法について検討している。特に、染料のような蒸気圧が不明な物質の溶解度計算法を新たに提案し、溶解度の実験値を正確に表現することに成功した。また、環境対応型技術として注目される超臨界二酸化炭素による染色法に関して、分散染料のポリエステル繊維への染色性や染色条件について明かにしている。特に、分散染料の溶解度と繊維への染着性を増大するために、超臨界二酸化炭素に添加するエントレーナの効果とその濃度依存性と染着性および染色性を実験的に明らかにした。

以上の成果は超臨界流体の基礎物性の解明およびその利用技術の新たな応用への知見を与えるものである。よって、本論文は博士（工学）の学位に値するものと判定する。