

## 論文の内容の要旨

論文題目 擬似移動層クロマト分離装置の設計手法の開発

氏名 草場 敏彰

近年、我が国の石油化学産業における開発の中心は、エチレン、プロピレン、ベンゼン、スチレンモノマー等の汎用化学品から、電子材料や液晶材料、光学材料に代表される高機能化学品へとシフトしている。高機能化学品の特徴として、構造が複雑、分子量が大きい、高沸点、固体、重合性を有するといった点が挙げられる。また、高機能化学品は求められる純度や不純物のスペックが汎用化学品に比べて厳しいことが多い。高機能化学品の分離を考えた場合、このような特徴のため、蒸留が適用できない場合がある。そこで本研究では、このような特徴を有する高機能化学品の分離方法として、擬似移動層クロマト分離 (SMB) に着目した。SMB の設計検討は次の7つの Step に分類できる。

- Step 1 分離目標の設定
- Step 2 吸着剤と溶媒の選定
- Step 3 吸着等温線と吸着速度の測定
- Step 4 シミュレーションによる SMB の操作条件の探索
- Step 5 SMB ラボ機による確認
- Step 6 スケールアップ時の最適化・経済性評価
- Step 7 スケールアップ検討

上記の各 Step において、それぞれ以下の課題が挙げられる。

### Step 2

- ・ 吸着剤と溶媒の選定に時間を要する。
- ・ SMB に適用可能な吸着力の範囲が明確になっていない。

### Step 3

- ・ 回分吸着法による吸着量の測定において、吸着前後での溶液量の変化を考慮した真の吸着量の測定方法が確立されていない。

- ・ 吸着等温線と吸着速度の測定手法・測定条件が標準化されていない。

#### Step 6

- ・ 経済性という観点で分離条件の最適化に取り組んだ研究例が少なく，検討手順が標準化されていない。

そこで本研究では，SMB をなるべく短い期間でかつ高い確度で設計するために，上記の課題を解決するとともに，SMB の設計手順を標準化することを目的とした。より具体的な目的は以下の通りである。

- ① 吸着剤と溶媒の組合せの選定基準を明確にするとともに，従来の「勘」と「経験」に頼った実験的かつ非効率な選定方法を改善するため，吸着剤と溶媒の選定システムを開発する。
- ② 吸着等温線と吸着速度の測定手法ならびに測定条件を標準化する。
- ③ ADM 酸化反応混合物の分離実験を例に，上記①，②の検討結果の妥当性を評価するとともに，スケールアップ時の分離条件の最適化手順を標準化する。

本論文は全編 6 章から構成される。

第 1 章では，本研究の背景と目的ならびに SMB の基礎知識・基礎理論について述べた。第 2 章では，吸着剤・溶媒の選定手法，SMB ならびに SMB の設計に必要な吸着物性の測定方法について，既往の研究例を調査した結果について述べるとともに，それぞれの課題について論じた。第 3 章では，本研究で開発した吸着剤-溶媒選定システムについて記述した。まずは本システムの位置づけ・開発目標ならびに対象とする吸着剤について述べた後，システムのベースとなる吸着量データベースの構築について記述した。続いて，選定システムの開発において最も重要なポイントである吸着性能予測モデルの構築について論じた。さらには，構築した選定システムの精度について評価した。第 4 章では，SMB の設計に必要な物性とそれぞれについての適切な測定方法，ならびに種々の測定条件の標準化について論じた。第 5 章では，アダマンタン酸化体混合物からの 2-アダマンタノン (2-ADO) の分離を対象に，SMB ラボ機の運転，さらにはスケールアップ時の運転条件の最適化について論じた。第 6 章では，結言として本研究の成果を総括した。

以下，本論文の成果について概説する。

- (1) 分離に適したゼオライトと溶媒の組合せの選定について，選定確度の向上と選定に要する時間短縮を目的に選定システムを開発した。システム構築のベースとなる分配係数予測モデルについて，溶質の構造記述子を説明変数，分配係数の測定値を目的変数として，GAPLS 法によりゼオライト-溶媒の組合せ別に回帰モデルを構築した。結

果、全 182 通りについて、相関性・予測性ともに優れたモデルを構築することができた。併せて、SMB に適用可能な分配係数は、工業的に操作可能な条件において 0.3～10 (mol/L 基準、強吸着成分) の範囲内であることを見出した。本検討結果は、組合せを選定する際の制約条件としてシステムに反映させている。2-ADO と 2-AdOH, ならびに *m*-Xylene と *p*-Xylene の分離を対象に本システムの有効性を評価した結果、システムが選定した組合せと実測値から選定した組合せは概ね一致しており、本システムの有効性が確認された。本システムは、アルカンからアルコールまで幅広い物質群の溶質 61 種、低極性から高極性まで極性が異なる溶媒 13 種、高機能化学品を対象とした細孔径の大きいゼオライト 14 種と、膨大な量の測定データを基にモデルを構築しており、非常に汎用性の広いシステムと言える。選定システムを利用することで、実測の場合に 1 ヶ月を要するゼオライト-溶媒の組合せの選定が瞬時に計算でき、検討期間を大幅に短縮できる。さらに、実測の場合は検討期間の関係上、最適な組合せが測定対象から外れてしまう可能性があったが、本システムを利用することで、182 通りの組合せについて測定したのに等しい結果を得ることができ、選定確度の向上に繋がる。これにより、SMB の設計検討において最も律速となる組合せの選定上の課題を解決することができ、本研究において最も大きい成果と言える。

- (2) SMB の設計に必要な種々の物性ならびにパラメータについて、解析上あるいは測定上の留意点について論ずるとともに、測定条件や測定方法を標準化した。吸着量に関して、回分吸着法により真の吸着量を算出する上で、単位吸着剤当たりの全吸着容量  $S$  を考慮する必要があることを述べるとともに、 $S$  の値としては 0.5 mL/g<sup>吸着剤</sup> 程度が適当であることを明らかにした。一方で、単カラム法により吸着量を求める上で必要となる空隙率については、0.4 程度が適当であることを明らかにした。さらには、回分吸着法における  $S$  と単カラム法における空隙率が、空隙率の定義から求まる両者の関係を満たす限り、吸着における各相の考え方は両測定方法で同じとなり、得られる吸着量が同じになることを証明した。一方の総括物質移動容量係数について、容量係数に影響を与える各種因子の測定条件ならびに解析方法を標準化した。最後に測定方法と測定手順について整理した。結果、入手が容易な溶質については、吸着量と総括物質移動容量係数が同時に測定できる破過法が適切である。一方、入手が困難な溶質については、サンプルの使用量が少なく済むように、吸着量は回分吸着法、総括物質移動容量係数はパルス法と、別々の方法で測定するのが適当である。これらの研究成果は、同じ炭化水素系の溶媒・溶質、ならびにゼオライトを対象とした液相吸着において一般的に適用できるものであり、パラメータ測定の効率化ならびに高精度化に繋がる。

- (3) アダマンタン酸化体混合物からの 2-ADO の分離を対象に、SMB ラボ機による一連の

検討手順ならびに実験方法の確認，さらにはスケールアップ時の運転条件の最適化について検討した。まず，2-ADO の分離に適したゼオライトと溶媒の組合せを回分吸着法により選定した結果，NaY100 と 2M2BuOH の組合せが適切であることを見出した。その組合せについて，4 章で論じた測定方法ならびに測定条件に従い，吸着等温線と総括物質移動容量係数を測定した。続いて，Triangle Theory と  $W_{smb}$  を活用して SMB ラボ機の運転条件を決定，その条件に従い実験を行った。結果，実験結果とシミュレーション結果は概ね一致しており，測定した吸着パラメータが妥当であること，2-ADO が高純度・高回収率で分離可能であることを確認した。さらには，スケールアップを想定した際の運転条件の最適化検討を行った。本検討を通して整理した  $\Gamma$  パラメータと製品純度・回収率の関係や，最適化手順の考え方は，分離系に因らず適用可能であり，検討の効率化に寄与するものである。

- (4) 本研究の学術的新規性としては，選定システムを構築する過程で測定した 1 万点を超える分配係数のデータから，物質群，溶媒種，ゼオライトの構造・カチオンタイプ・Si/Al 比といった観点で吸着傾向を整理した点が挙げられる。さらに分配係数の予測モデルについても，アルカンからアルコールまで，幅広い物質群について相関性・予測性ともに優れたモデルを構築した研究例は見当たらない。これらの成果は，ゼオライトにおける液相吸着の特性を理解する上で大きな意義を有している。また，SMB の設計に必要な真の吸着量の算出方法を明確にしたこと，真の吸着量を算出する上で導入した  $S$  の考察より，修正 Langmuir 式の最後の項の物理的意味を明確にしたことや，共吸着点という概念を取り入れることで，SMB に適用可能な分配係数の上限を定量的に示したことについても，今までに報告例は見当たらず，新たな発見と言える。さらには総括物質移動容量係数について， $D/d_p$  や液相濃度との関係を実データを用いて整理した報告例は無く，貴重なデータである。

これらの成果は，擬似移動層クロマト分離装置の工業化に要する検討期間の短縮と設計精度の向上，ならびに吸着現象の本質的な理解に寄与するものである。