

超高压領域における超臨界二酸化炭素利用技術

当社は、超臨界流体技術・圧力晶析技術のような高压化学プロセスを使った受託試験を行っている*1)*2)。これら高压試験の受託業務の実績を積みながら、試験装置の改良・増設なども行いつつ技術の深耕に努め、さらなる試験サービスの拡大・充実を目指している。

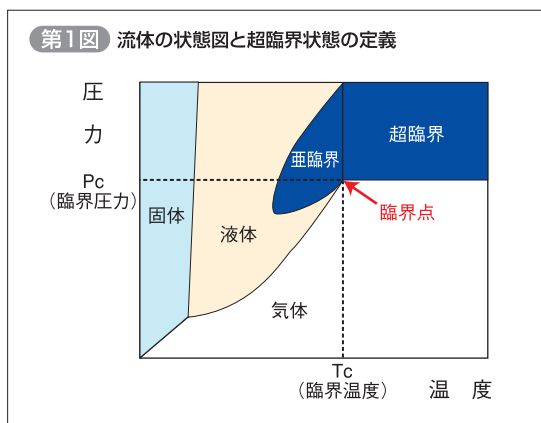
このなかで、超臨界二酸化炭素(Supercritical CO₂、以下SC-CO₂と略す)を用いた受託試験の分野でも、2006年に、圧力80MPa(大気圧の800倍の圧力)の利用が可能な超高压二酸化炭素(以下、超高压SC-CO₂と略す)試験装置を導入した。これまでの通常のSC-CO₂試験装置は最高使用圧力が35MPa程度までのものが大半で、80MPaの条件で流通試験が可能な超高压SC-CO₂試験装置は国内ではほとんど例がない。SC-CO₂は従来法の有機溶剤抽出にくらべて健康あるいは環境影響をもたらすおそれのある有機溶剤の使用を低減できることや抽出分離操作の容易さなどを特徴としているが、超高压SC-CO₂による抽出はその利点を活かしながらさらに抽出率向上や抽出速度向上が期待できる方法として、食品分野を中心として注目され始めている*3)。今回は、この超高压SC-CO₂試験装置を利用した抽出基礎試験結果に実例を取上げながら、超高压SC-CO₂を利用した新規プロセス開発の可能性を紹介する。



技術本部
応用化学事業部
技術部
増田 薫

D-1 超臨界二酸化炭素の特徴

第1図に示すように、超臨界流体とは、物質固有の臨界温度や臨界圧力を越えた領域の状態をいう*4)。このように一般的に表されるが、分子構造によって、臨界温度や臨界圧力が異なり、また化学的性質も異なることから、個々の物質によって超臨界流体としての利用用途は異なる。たとえば、代表的な超臨界流体である超臨界水とSC-CO₂についてくまると、おおまかには、超臨界水=反応溶剤、SC-CO₂=抽出溶剤という形で説明することができる。それには、両者が基本的に持つ性質の違いが反映されている。

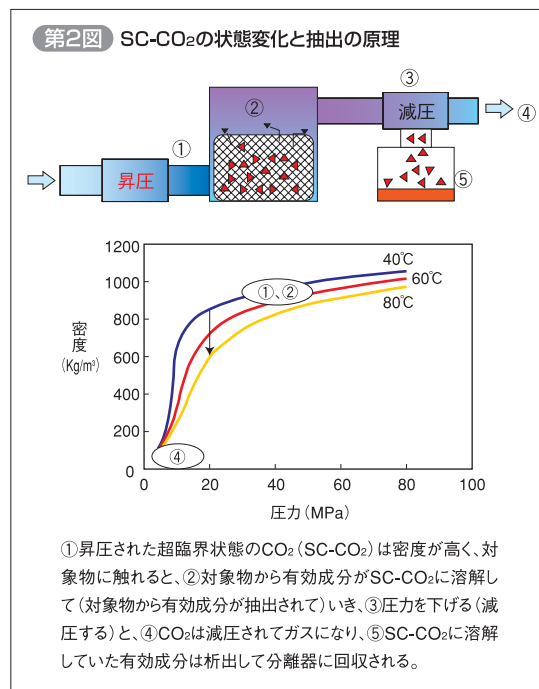


水は、常温・常圧で液体(高密度の流体)であり、物質をよく溶かすことができる。超臨界水のような高压水を使う大きな理由は、沸点以上の温度にしても気体(水蒸気)にならずに密度の高いままの熱水の状態が利用できるため、常温・常圧の持つ水の性質をさらに拡張することができる点にある。とくに、臨界点付近まで加熱した熱水は物質を溶かす性質だけでなく酸やアルカリに似た反応性の高い性質を持った状態となることが知られている*4)。その性質を使ってケミカルリサイクルや廃棄物処理、バイオマスの低分子化に利用されている*5)*6)。最近では、無機物質の反応を利

用したナノ粒子合成技術なども注目されている*7)。このように、「熱水利用」という点から、必ずしも超臨界状態が必要ではなく、圧力や温度が若干低い状態(亜臨界状態)で利用されることも多い。

これに対して、CO₂は常温・常圧では気体である。この状態では、物質を溶かすことはできない。しかし、臨界温度(31℃)以上の温度で、圧力を高くしていくと、CO₂の密度は連続的に上昇し、臨界圧力(7MPa)を超えるとSC-CO₂となる。SC-CO₂となった高密度流体状態(密度:200~1000kg/m³程度)では、液体に似た性質を持ち、物質を溶解することができるようになる。

第2図にSC-CO₂による抽出や洗浄の原理図を示す。たとえば、植物中の有効成分は抽出容器の中で高压の密度が高いSC-CO₂に溶解して植物の骨格成分(セルロースなど)から分離される(抽出操作)。



参考文献

- *1) 西口信彦：
こべるにくす、
Vol.14(2005), Apr., p.13.
- *2) 西口信彦：
こべるにくす、
Vol.13(2004), Apr., p.13.
- *3) 山形昌弘：
月刊フードケミカル、
Vol.10(2006), p.66.
- *4) 荒井康彦監修：
超臨界流体のすべて、
(2002)、テクノシステム。
- *5) 山形昌弘ほか：
KOBELCO Technology
Review、Vol.22(1999)、
p.11.
- *6) 新井邦夫ほか：
超臨界流体の最新応用技
術、(2006)、エヌティー
エス。
- *7) 大原智ほか：
粉体工学会誌、
Vol.43(2006)、p.590.

参考文献

*8)
神戸製鋼所超臨界技術
ホームページ、
<http://www.SCCO2.jp>

*9)
公開特許、
2005-246872

*10)
増田 薫ほか：
成形加工、Vol.19(2006)、
p.287.

その後、抽出容器の外で減圧されるとSC-CO₂の密度が下がり溶解度が低下するため溶解していた有効成分は分離されて回収される。このように、圧力の上げ下げにより物質の溶解と分離操作が容易に行えるという点が、SC-CO₂が抽出や洗浄用途で利用されている大きな理由である。洗浄の場合も、汚れ成分が高圧下の洗浄容器内でSC-CO₂に溶解することによって被洗浄物から取り除かれ、洗浄容器の外で減圧されて回収される。また、SC-CO₂を使った乾燥も同様の原理で、溶剤成分で濡れた対象物から、溶剤成分をSC-CO₂に溶かして除去することで結果的に乾燥をすることができる。臨界温

度を超える領域では、圧力変化によって相分離が起こらないため、高密度流体から気体に変化するまでに気体と液体の界面ができない。したがって、界面張力による微細構造体の破壊が起こらない乾燥が可能であることが半導体基板の洗浄・乾燥やエアロゲル乾燥などの例で実証されている*⁶⁾ *⁸⁾。

また、木材などの多孔質体への薬剤含浸やプラスチックへの含浸技術*⁹⁾ *¹⁰⁾、あるいは微粒子製造技術などにおいても同様な溶解度の変化を利用した応用が図られている*⁶⁾。

D-2 超高压抽出技術に対する期待

上記のようにSC-CO₂は、抽出溶剤や洗浄溶剤として利用されているが、弱点は溶解力の低さである。常温・常圧のヘキサン程度の溶解力である。たとえば、水はCO₂に対して0.1%程度、小さな分子のナフタレン（分子量128）でも5%程度しか溶けない*⁴⁾。そこで、その溶解力を補うためアルコールやケトンなどのエンレーナあるいは相溶剤（Co-solvent）とよばれる溶剤が添加されてきた。従来はむしろ、これらエンレーナをうまく利用することにより、温度・圧力が低いマイルドなプロセス条件を狙い装置コストを下げようとする傾向にあった。

しかし、近年、欧州を中心に、逆に圧力をこれまで以上に高くすることにより、SC-CO₂の溶解力

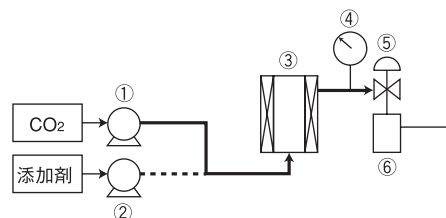
が飛躍的に向上する可能性が示されてきた*³⁾。より高圧の領域を使うことへの期待は以下のとおりである。

- ①圧力上昇にともなう装置コスト上昇をカバーできるような、溶解力の向上あるいは抽出時間短縮の可能性
- ②エンレーナのような添加溶剤を加えずにSC-CO₂のみで溶解力が向上すれば、溶剤の残留による抽出物性状への悪影響（品質低下、環境影響、健康影響）がさらに低減される可能性
- ③SC-CO₂のみで抽出できれば、エンレーナ薬剤費削減、ポンプやタンク削減やあるいは抽出後の分離工程の簡素化によるユーティリティを含むトータルの装置コスト削減可能性

D-3 超高压超臨界二酸化炭素試験装置

以上のようにいろいろと期待される超高压SC-CO₂技術であるが、日本国内では試験に使える装置がほとんどなく、研究例も限られている。そこで、このようなニーズを持つ顧客へのサービス提供が必要と考え、高压装置と超臨界装置の豊富な実績を持つ神戸製鋼所*⁸⁾の超高压SC-CO₂試験装置（第3図）を新たに導入した。現在、この装置を使った受託試験を開始するとともに、社内で基礎試験を実施している。最大で、圧力80MPaおよび温度80℃での試験が可能であり、内容積約0.1dm³の高压容器、CO₂を供給するポンプや圧力を制御するための圧力調整弁が備わっている。通常の試験ではCO₂のみを使うが、溶剤ポンプを使ってエンレーナ成分を供給することも可能であり、抽出にとまらず各種超臨界試験に対応可能である。

第3図 超高压超臨界二酸化炭素試験装置



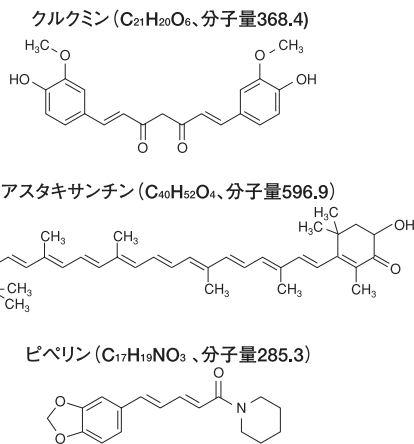
- ①:CO₂供給ポンプ、②:添加剤（エンレーナ等）供給ポンプ、
③:圧力容器（内容積約0.1dm³）、④:圧力計、
⑤:圧力調整弁、⑥:気液分離器、
太線:高压ライン、細線:低压ライン

D-4 研究事例

機能性成分の抽出

超高压SC-CO₂試験装置を用いた試験結果の一例として、機能性食品として注目されているものなかから、ウコン、ヘマトコッカスおよびブラックペッパー中の有効成分抽出試験を行った例を紹介する。それぞれ、有効成分として、クルクミン、アスタキサンチンおよびピペリンなどが含まれている。(第4図)

第4図 試験対象物質に含まれる有効成分の分子構造



試験方法

試験手順を第3図の装置図に沿って説明する。まず、対象となる原料物質を乾燥して粉碎したあと、ろ布に包んだ状態で、圧力容器③内にセットする。CO₂をポンプ①で供給し、所定温度に加熱しながら圧力容器③の中に供給する。高压容器③の中では、有効成分がSC-CO₂に溶解して原料物質から分離される(抽出操作)。SC-CO₂に溶解した有効成分は、そのまま流れによって圧力調整弁⑤の下流の低压ラインに導かれる。低压ラインで減圧されるとSC-CO₂の密度が低下して、溶解していた成分は気液分離器⑥内で析出して分離回収される。

上記操作によって抽出分離された成分量の原料物質中の成分量に対する割合を抽出率とし、有効成分(クルクミン、アスタキサンチン、ピペリン)の抽出前後の含有量分析値によって求めた。分析は、有機溶剤抽出と高速液体クロマトグラフィーによる分離定量法を用いた*11)。

$$\text{抽出率} = \frac{\text{抽出された成分量}}{\text{抽出前の原料中の成分量}} \times 100$$

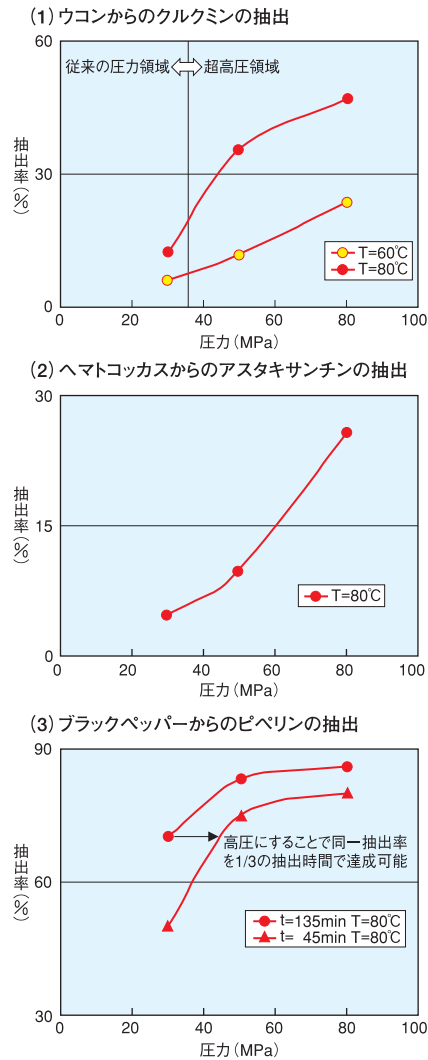
試験結果

第5図に、今回の試験でえられた結果について、3つの対象物ごとに有効成分の抽出率と使用圧力との関係を示す。いずれの対象物質についても圧

力が高くなるほど有効成分の抽出率が向上することがわかる。とくに、従来の装置で多用されてきた30MPa程度までの圧力領域に比べ、50~80MPaの超高压領域での抽出率が格段に高くなった。

第5図 機能性食品からの有効成分の超高压SC-CO₂領域における抽出挙動

t: 抽出時間 / T: 抽出温度



図に示したように、ウコンからのクルクミン抽出では、抽出温度による圧力依存性についても調べた。抽出温度が60℃よりも80℃の方が抽出率の圧力依存性が大きくなる傾向が見られた。すなわち、低压領域では温度効果が小さく、高压領域で温度効果が現れるともいえる。第2図に示したように、20MPa付近~80MPaにいたるSC-CO₂密度の変化割合は温度によって異なり、温度が高いほど変化が大きい。常圧下で有機溶剤を使って今回の対象物のような有機物質を抽出する場合には、一般的に温度が高いほど溶解度が上がるが、SC-CO₂の場合は低压では温度が高くなると密度が低下してしまう逆効果(第2図中↓)も働くため、単純に温度を上げるだけでは溶解度が上がらない。それに対して、超高压領域では、温度上昇にともなう密

参考文献

- *11)
倉田忠男ほか：
新・食品分析法〔11〕
(2006), p.117, 光琳。

度低下が低圧領域よりも少なくなつて、高密度のまま高温に保つことができ、温度の効果が強く現れることになる。

また、今回対象にした成分については、ピペリン<クルクミン<アスタキサンチンの順番で抽出率の圧力依存性が大きくなった。このような物質による抽出率の圧力依存性の違いについては、まだじゅうぶん解明されていないが、今回の系では、分子量の大きな成分ほど圧力の効果が大きく現れている（第4図に示したように分子量はピペリン<クルクミン<アスタキサンチンの順に大きい）。したがって、分子量の比較的大きな成分の抽出にはとくに高密度状態のSC-CO₂の利用が有効と考えられ、超高压領域のSC-CO₂の応用への期待度が大である。

ところで、分子量の比較的小さいピペリンの抽出では、抽出時間をじゅうぶん長く（135分）すると、30MPaと50MPa以上での抽出率変化が確か

に小さいが、抽出時間を1/3（45分）にした場合には抽出率変化が大きくなった。第5図中に→で示したように比較すると、圧力を高くすることによって同一の抽出率をえるための抽出時間を1/3にできることがわかる。この知見は、抽出コストを考へてプロセス設計をするうえでの重要なポイントとなる。

以上のような実験例から、比較的分子量の大きな物質を高い温度で効率的に抽出する場として超高压SC-CO₂が有効であることや、分子量の小さな物質でも抽出時間の短縮化の可能性が示された。実際のアプリケーションへの適用においては、さらに複雑な現象が関係してくるが、そのような場合でも、第5図のような形での実験データを蓄積し整理することで対象とする物質の性状の違いによる抽出挙動を明らかにして新製品開発やプロセス開発に活用していくことが重要である。

D-5 抽出以外への適用可能性

ここでは、機能性食品からの有効成分の抽出試験を例にして超高压領域を利用したSC-CO₂法の有効性を示したが、その他の分野への応用可能性もいろいろと考えられる。抽出の応用、すなわち超高压SC-CO₂の高溶解力の利用については、とくに従来技術である常圧有機溶剤抽出やエントレーナを添加した低圧超臨界抽出と比較して、有機溶剤フリーなプロセスの実現という特徴がある。例をあげると、

- ①医薬品原料や機能性成分などでの有効成分抽出では製品への残留有機溶剤による健康被害などを極力抑えて高回収率のプロセス開発が可能となる。
- ②近年、木材・建材などに含まれる健康被害を及ぼすVOC成分の除去のニーズがあるが、この目的に対して、有機溶剤抽出処理では抽出後の残留溶剤自体がかえってVOC成分として問題になるため、有機溶剤フリーの超高压SC-CO₂技術の適用が期待される。
- ③環境問題ばかりではなく、電子部品などでの工

程汚染の原因物質除去という観点からも原料樹脂からの残留モノマ・オリゴマや残留溶剤の抽出除去という形で同じく有機溶剤フリーな残留性のない処理方法として活用できる。とくに、樹脂製造過程で発生したオリゴマなどの比較的分子量の大きな残留成分の除去方法に有望と考えられる。

- ④また、本稿では、SC-CO₂の抽出溶剤としての機能に着目して紹介したが、反応溶剤としての利用も超高压領域での高密度状態やあらたな物性発現という観点から注目される分野である。

当社では、上記のようなプロセス開発や課題解決に対して今回紹介した超高压装置を使った基礎試験やサンプル試作などの受託試験をニーズに合わせて対応することが可能である。また、単なる受託試験にとどまらず、社内の各部門の力を結集して対象物の性状把握、ミクロ観察、抽出物の分析評価ならびにシミュレーション解析なども含めた総合的なソリューションを提供する受託研究体制を目指している。

当社では、広い分野にわたってお客様のご依頼による超臨界の受託試験を実施している。そのなかで、今回、ご紹介した超高压SC-CO₂試験装置は、国内で他に例をほとんどみない高压領域での試験が可能であり、最先端の研究開発に活用できると

考えている。ここに紹介した事例を参考にさせていただき、高压利用技術を活用してお客様の抱える課題解決や商品開発への活用など、ニーズとマッチした試験受託でお役に立てればと希望している。