

## 特集

## 超臨界流体研究開発の最前線

超臨界流体利用技術について、様々な分野への応用が継続的に進められている。超臨界流体部会では、毎年サマースクールを開催し、最新の知識を得る機会を設けている。本特集では、昨年の若手研究者による発表をベースとした研究紹介を企画した。まず、前超臨界流体部会長である名古屋大学の後藤元信先生に「超臨界流体技術の最近の動向と今後の展望」として実用化の現状も含めて本分野の全体像を解説して頂いた。次に、超臨界二酸化炭素の利用、高温高压水中での有機物の反応、マイクロリアクターとその高温高压水中での適用に関する内容を取り上げた。これらを通じ、実用化の例も含めて超臨界流体利用技術に関する最新的话题を紹介する。

(編集担当：佐藤剛史)†

## 超臨界流体技術の最近の動向と今後の展望

後藤 元信

## 1. はじめに

超臨界流体の適用分野は着実に広がってきており、抽出溶媒、反応場、材料調製場としての応用以外でも研究開発が進んでいる。これまでに多くのプロセスが実用化されてきており、近年のアジアでの実用化が著しい。超臨界領域のみならず、グリーン溶媒の観点からも臨界点以下の亜臨界状態の液体や気体も反応場、分離溶媒として有用であることが示されてきている一方、臨界点を遥かに超えた高压の超臨界流体の利用も始まっている<sup>1,2)</sup>。

最近の研究開発は新たな分野への応用や既知事項への再整理による理論構築などがおこなわれており、本特集号では2012年の超臨界流体部会サマースクールで講演された若手の研究者により最近の研究を紹介して頂いた。



Trends and Future of Supercritical Fluid Technology

Motonobu GOTO (正会員)

1984年 名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了

現在 名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻 教授

連絡先：〒464-8603 名古屋市千種区不老町

E-mail [mgoto@nuce.nagoya-u.ac.jp](mailto:mgoto@nuce.nagoya-u.ac.jp)

2013年2月5日受理

## 2. 国際会議の状況

超臨界流体に関する多くの国際会議が各地で開催されている。3年毎に開催されるISSF (International Symposium on Supercritical Fluids)、隔年で主にアジアで開催されるSuperGreen (International Conference on Supercritical Fluids)、3年毎に開催されるISHA (International Solvothermal & Hydrothermal Association Conference)、ほぼ毎年ヨーロッパで開催されるEMSF (European Meeting on Supercritical Fluids)などがある。

2012年5月に最大規模の国際シンポジウムISSFが米国で開催され、発表された論文の分野は天然物抽出、バイオ関連の抽出分離を始め、材料調製、バイオマスなど多岐にわたっている。3件のPlenary講演の中でも韓国のY.-W. Lee<sup>3)</sup>の講演は目を見張るものがあり、アジアの超臨界流体技術力が世界にアピールされた。本シンポジウムは次回韓国で開催される予定である。一方、2011年にオランダで開催されたEMSFの発表分野では材料調製の他に、各種多糖体のエアロゲルの製造に関する研究も多く見られ、エアロゲルの国際会議も欧州で開催されている。2013年1月に米国で開催されたISHAでは水熱反応、ソルボサーマル反応が中心であるが、超臨界二酸化炭素に関するセッションもあり、今回はフランスでの開催となる。

† Sato, T.

平成23、24年度化工誌編集委員(4号特集主査)  
宇都宮大学大学院工学研究科物質環境化学専攻

### 3. 最近の研究開発動向

#### 3.1 超臨界二酸化炭素抽出の高圧化

通常、超臨界二酸化炭素への溶質の溶解度は圧力と共に増加する。特に、油(トリグリセリド)の溶解度は温度、圧力とともに増加し、70℃以上では圧力の上昇にともなって急激に溶解度が増加する。このため、高温高圧の条件下で操作することにより超臨界抽出の操作コストが大幅に下がり、韓国でゴマ油の抽出が実用化されていることからわかるように、油の抽出が経済的に見合うようになる。また、低圧ではエンレーナ(共溶媒)を用いないと抽出できない天然物成分についても高圧にすることで抽出が可能となる。

実用プラントについても、高圧化の傾向が顕著で、55MPa対応の抽出装置は各国で稼働しており、試験装置については100 MPaのものが多くなっている。欧州のNATECO<sub>2</sub> (<http://www.nateco2.de/>)では100 MPa対応の800 Lの装置が完成しているとの情報がある。

#### 3.2 亜臨界水抽出

常温常圧で80程度の水の誘電率は温度の上昇にともない減少し、有機溶媒に匹敵する値となり、イオン積も $10^{-14}$ の値が $10^{-11}$ 程度まで増加する。常温常圧の10~100倍も水分子が解離するため、水自体が酸・アルカリ触媒作用を示す。従って、亜臨界水は優れた溶解性や反応性を有しており、バイオマス等の低分子化反応の他にも抽出溶媒としての利用が可能である。多くの研究事例があり、天然物からの精油、アントシアニン色素等をはじめ薬効成分の抽出などが検討されている。霊芝からのβグルカンの抽出、柑橘類からのペクチンの抽出等のように低分子化を伴う抽出溶媒としても有望である。

#### 3.3 超臨界流体含浸法

E. Weidner<sup>4)</sup>は含浸法の応用として、ポリマーの着色、インプラント材料への生体適合性を増すための徐放性薬剤(抗酸化物質)の含浸、ナッツへの抗酸化物質の含浸による保存性の向上、皮革のなめしなどについて報告している。図1

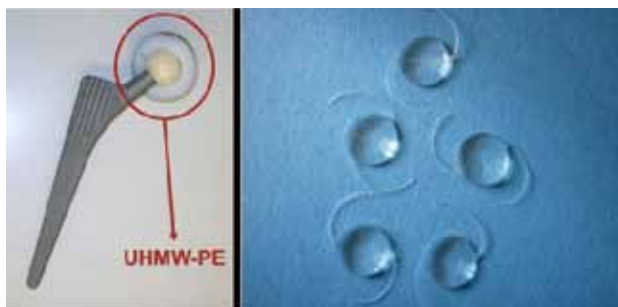


図1 超臨界流体により薬剤を含浸させた(左)超高分子ポリエチレンの股関節インプラント、(右)薬剤を含浸した眼内レンズ

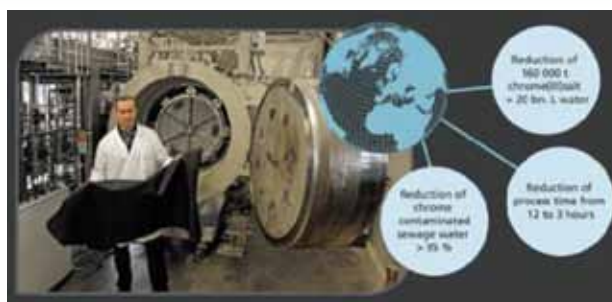


図2 パイロット設備(1700 L)による皮革なめし処理

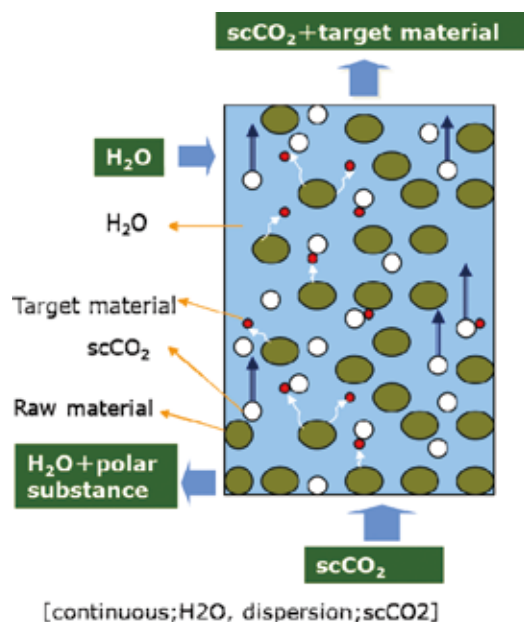


図3 超臨界CO<sub>2</sub>+水による向流ハイブリッド抽出プロセス

は超臨界CO<sub>2</sub>(30 MPa, 170℃)による人工股関節のポリマー部分へのトコフェロールの含浸についてのものである。同様に、白内障用の眼内レンズに対して徐放性薬剤(抗生物質、抗炎症薬)を注入する研究もおこなわれている<sup>5)</sup>。

図2はFraunhofer UMSICHTでの超臨界二酸化炭素による皮革のなめし処理装置を示しており、従来法にくらべて3 tの皮革を処理するのに水(3 t→0 t)、Cr(III)塩(300 kg→140 kg)、食塩(300 kg→0 kg)と環境に低負荷なプロセスとなっている<sup>6)</sup>。

#### 3.4 超臨界CO<sub>2</sub>/水によるハイブリッドプロセス

超臨界二酸化炭素と亜臨界領域を含む水との混合溶媒を利用した分離、反応プロセスが検討されている。抽出プロセスにおいては極性の幅の広い物質を抽出でき、反応プロセスにおいては二酸化炭素と水のシナジー効果により、反応が促進されるなどの効果がある。J.W.Kingら<sup>7)</sup>は亜臨界水+超臨界CO<sub>2</sub>のハイブリッドシステムの炭酸水がアントシアニンの抽出やバイオマス廃棄物の処理に有効であることを示している。

著者ら<sup>8)</sup>は図3に示すように超臨界CO<sub>2</sub>と水の向流ハイ

ブリッド抽出プロセスを提案しており、極性成分と低極性成分の同時分離抽出が可能であることを報告している。また、CO<sub>2</sub>を含んだ亜臨界水が柑橘類からのペクチンの低分子化抽出に有効であることを示した。

### 3.5 亜臨界・超臨界炭化水素抽出

超臨界プロパン(沸点231.0 K, 臨界温度369.8 K, 臨界圧力4.2 MPa)を溶媒としたプロセスは海外では研究開発がおこなわれているが、プロパンより沸点が高く、比較的安全なジメチルエーテル(沸点248.3 K, 臨界温度400.1 K, 臨界圧力5.4 MPa)を溶媒としたプロセスも注目されている。ジメチルエーテルは一般には塗料、農薬、化粧品用のスプレー用噴射剤や燃料として用いられている。神田<sup>9,10)</sup>は微細藻類からのオイルの抽出に亜臨界ジメチルエーテルを用いた抽出法を提案しており、細胞破碎や乾燥工程が不要で湿潤状態の藻類から抽出が可能であり、エネルギー収支の点で他の方法に比べて優位である。B.-M. Leeら<sup>11)</sup>はRDX(Cyclotrimethylenetrinitramine)のRESS法による微粒子化の溶媒として溶解度の点から亜臨界ジメチルエーテルを用いてサブミクロンサイズの微粒子を得ている。

### 3.6 超臨界流体中でのプラズマ処理

放電あるいはレーザーによる超臨界流体中でのプラズマ生成およびその応用が研究されてきており、新たな反応・材料調製場として期待できる。通常、放電プラズマやレーザー照射によるプラズマは減圧下あるいは大気中、水中で発生され、材料調製や表面処理、化学反応などに利用されているが、亜臨界・超臨界流体中でのプラズマに関する研究が注目されている。特に、現在進行中の文部科学省科研費の新学術領域研究「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」(<http://mm4.ed.kyushu-u.ac.jp/kyudai/index.html>)において複数の大学で研究されている。著者らの研究<sup>12,13)</sup>もそのひとつであり、亜臨界・超臨界流体中あるいは超臨界流体/液体界面での放電プラズマの生成および応用に関する研究や超臨界流体中でのレーザーアブレーションの研究があり、新規な反応場、材料調製場としての可能性が示されている。

## 4. 実用化の現状

### 4.1 超臨界流体抽出

エッセンシャルオイルについては超臨界二酸化炭素抽出による製品の割合が多くなっており、着実にプラント数が増えてきている。抽出対象が植物油や生理活性成分に対しては高圧力が有効であるため、プラントの操作圧力が高くなってきており、実用プラントでも70 MPa程度、ラボ機では100 MPa対応のものが各国に導入されている。

### 4.2 超臨界水酸化

表1 実規模の超臨界水酸化プラント

企業名	操業	建設	計画
GA	0	2	2
Hanwha	1	3	0
Innoveox	1	0	4
SCFI	0	0	1
SuperWater Solutions	0	0	1
SRI/Mitsubishi	1	0	0



図4 超臨界染色プラント([www.dyecoo.com](http://www.dyecoo.com))

P. A. Marrone<sup>14)</sup>は超臨界水酸化の実用プラントの現状について報告している。現在稼働中のプラント(原料処理量: 数10 kg/hr以上)を表1に示しており、計画中のプラントも数基ある。SRI/MitsubishiのプラントはPCBを処理するもので2,000 kg/day-PCBs, 100,000 kg/day-waterの規模である。Innoveoxはフランス南西部に建設されており100 kg/hrの規模である。

### 4.3 バイオマス変換

木質系バイオマスを亜臨界・超臨界水で分解して糖化するプラントは各国で活発に研究開発されているが、米国のRenmatix社(<http://renmatix.com/>)は3 dry-ton/dayの処理量でバイオマスをグルコース、キシロースに変換するパイロット試験をしており、100,000 tons/yearの規模の実プラントを計画中である。糖化したバイオマスは燃料やプラスチック等の化学原料に変換される。

### 4.4 超臨界染色

ドイツのSchollmeyerら<sup>15)</sup>が提案した超臨界二酸化炭素を溶媒とする染色法は、廃水処理とエネルギーの低減が可能であり、我が国をはじめ多くで研究開発が進められてきた。ポリプロピレンやアラミド繊維などでも染色可能であり、近年、オランダでDyeCoo社(<http://www.dyecoo.com/>)により図4に示すように実用化され、2012年にはNikeがその超臨界染色技術を導入することを発表した。

### 4.5 超臨界水熱合成

Adschiriら<sup>16)</sup>により提案された流通式超臨界水熱法によるナノ粒子の合成は、世界各国で研究が進められており、東北大学でナノ粒子の10 t/年の大量合成装置が2012年に開発されたのをはじめ、英国ではNottingham大学のEd



図5 超臨界水熱合成プラント  
(1,000 tons/year) (Hanwha Chemical, 韓国)

Lesterらによる Promethean Particles 社 (<http://www.prometheanparticles.co.uk/>)では10 t/年の能力のプラントが稼働している。韓国では Hanwha Chemical 社で図5に示すような1000 t/年の実装置が稼働しており、LiFePO<sub>4</sub> ナノ粒子が生産されている。

## 5. アジア諸国での実用化

アジア諸国での超臨界流体プロセスの実用化が急速に進んでおり、韓国、中国、台湾において顕著である<sup>2)</sup>。韓国のごま油のプラントは2.5 m<sup>3</sup> × 2塔の容量で3000 t/年の生産能力である。台湾では米からの農薬・重金属抽出除去の抽出設備が5.8 m<sup>3</sup> × 3塔で4 t/hの能力で稼働している。韓国においては超臨界水酸化、ナノ粒子の超臨界水熱合成染色などの分野で実装置の設置が進んでいる。亜臨界水中での加水分解反応を利用したTDI(トリレンジイソシアネート)の蒸留残渣のTDA(トリレンジアミン)への反応によるケミカルリサイクルのプラントは1998年から我が国で稼働してい

る10 t/日のプラントが2003年から増設されており、同様な20 t/日のプラントが韓国でも2007年から稼働している。TPA廃液の超臨界水酸化処理において同時にCo-Mn微粒子を製造する6.5 t/hの能力のプラントが韓国で建設されている。

## 6. おわりに

ハンブルク工科大学のG. Brunnerの功績を讃えて *Journal of Supercritical Fluids* から特集号が発刊された。欧州を始め各国で世代交代が急速に進むと思われる、我が国でも次世代を担う研究者の育成とともに活躍できる場を整える必要がある。超臨界流体の適用分野は化学工学のみならず、広範に広がりつつあるが、流体の物性などの重要な基礎的理解は十分とは言えず、化学工学の知識を有する我々が果たす役割は大きいと考える。

### 参考文献

- 1) 福里隆一, 後藤元信: 実用超臨界流体技術, 分離技術会(2012)
- 2) Adschiri, T., Y.-W. Lee, M. Goto and S. Takami: *Green Chem.*, **13**, 1380-1390 (2011)
- 3) Lee, Y.-W.: Proceedings of 10th Int. Symp. Supercritical Fluids (ISSF2012), L201 (2012)
- 4) Weidner E.: Proceedings of 10th Int. Symp. Supercritical Fluids (ISSF2012), L115 (2012)
- 5) Masmoudi, Y. et al.: Proceedings of 13th European Meeting on Supercritical Fluids (EMSF), CO62 (2011)
- 6) Renner, M. et al.: Proceedings of 10th Int. Symp. Supercritical Fluids (ISSF2012), L239 (2012)
- 7) King, J. W. et al.: *J. Supercritical Fluids*, **66**, 221-231 (2012)
- 8) Goto, M.: Proceedings of 10th Int. Symp. Supercritical Fluids (ISSF2012), L122 (2012)
- 9) 神田英輝: *J. Japan Institute Energy*, **91**(11), 1172-1176 (2012)
- 10) Kanda, H. and P. Li: *Fuel*, **90**(3), 1264-1266 (2011)
- 11) Lee, B.-M. et al.: *J. Supercritical Fluids*, **57**(3), 251-258 (2011)
- 12) 後藤元信, 佐々木満: ケミカルエンジニアリング, **55**(12), 903-907 (2010)
- 13) Wahyudiono et al.: *Chem. Eng. Proc.*, **61**, 51-57 (2012)
- 14) Marrone, P. A.: Proceedings of 10th Int. Symp. Supercritical Fluids (ISSF2012), L117 (2012)
- 15) Poulakis, K. and E. Schollmeyer: *Chemie Fasern/Textilind.*, **41**, 93 (1991)
- 16) Adschiri, T., K. Kanazawa and K. Arai: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1019 (1992)