



研究ノート

## 超臨界流体を利用した抽出分離

片山 俊\* 大垣 一成\*\*

新しい分離技術のひとつとして超臨界状態にある高圧流体を利用して高沸点不揮発性成分を抽出分離する技術（以降 SCE と省略）の研究開発が、石油化学、生物化学、医薬品化学、食品化学等広範な分野で注目されてきている。気液あるいは液液臨界点付近における熱力学的諸物性の急激な変化を利用した SCE 分離法には次のような特徴がある。

- a) 装置がコンパクトで簡単なため従来のベンチスケールの大きさで十分実際のプラントとして使用できる。
- b) 操作変数として温度および圧力が考えられ、抽出溶媒の選定あるいは抽出目的成分の物性に応じて操作条件を広範囲に設定できることから、高温で変質を起すような不安定物質の精製分離も可能である。
- c) 不揮発性成分の分離は従来真空蒸留等により行われてきたが、SCE 分離の場合、同一温度における抽出割合が  $10^6 \sim 10^{10}$  倍と驚異的に有利である。
- d) 分離に使用する抽出溶媒としては、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等が使用でき、環境問題の視点からも安全であり、医薬、食品化学等の分野に適用するのに有利である。
- e) 抽出成分を含んだ混合高圧流体は温度または圧力を変化させるだけで簡単に抽出成分を析出させることが可能である。

SCE 分離は以上のような利点を持っているが、取扱う沸点差の非常に大きい混合系の複雑な相挙動や相平衡関係に関する基礎的研究の遅れが SCE 分離技術の発展にとってひとつの障害となっている。

これらのことにより、当研究室では以前から沸点差の大きい混合系の高圧相平衡に関する研究に取り組んできた実績を生かし、臨界軌跡および臨界点近傍における相平衡に関する基礎的研究と同時に SCE 分離技術の実際的な応用研究をテーマのひとつとしている。

### 高圧下の相挙動と SCE 分離の基本

一般に混合系を SCE 分離する場合、気一固、固一液、液一液、気一液あるいは気一液一固等さまざまな異相間での抽出形態をとることが考えられ、非常に複雑なため、ここでは実際良く使われる気一液もしくは液一液系に限ってそれらの混合系の相挙動と分離の基本的な考え方について説明する。

抽出溶媒として考えられる炭酸ガスと、高級炭化水素、たとえば octadecane、との 2 成分系をとりあげその臨界軌跡を描くと図 1 のようになる。この臨界軌跡の特徴は octadecane の臨界点 ( $C_1$ ) から出発した気液の臨界曲線は変曲点を通じた後、液液臨界軌跡へと連続的な軌跡を描く。一方、炭酸ガスの臨界点 ( $C_2$ ) か

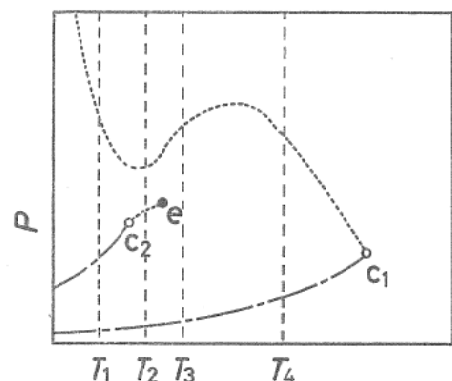


図1 臨界軌跡の温度 ( $T$ )~圧力 ( $P$ ) 平面への投影図

- : 臨界軌跡
- · — : 各純粋成分の飽和蒸気圧曲線
- $C_1$ ,  $C_2$  : 各純粋成分の臨界点
- e : 臨界軌跡の消失点

\*片山 俊 (Takashi KATAYAMA), 大阪大学, 基礎工学部, 化学工学科, 教授, 工学博士, 化学工学  
 \*\*大垣一成 (Kazunari OHGAKI), 大阪大学, 基礎工学部, 化学工学科, 助手, 工学博士, 化学工学

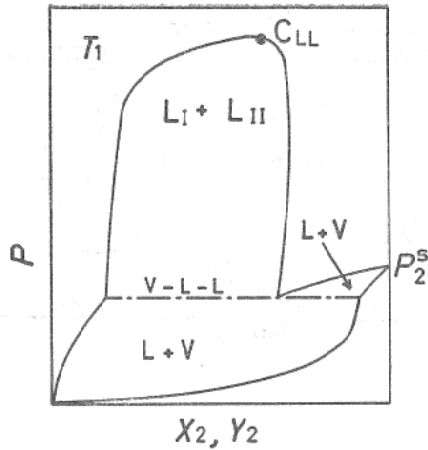


図2 温度  $T_1$  における圧力 ( $P$ ) ~ 組成 ( $X, Y$ ) 関係

L : 液相      V : 蒸気相  
 C : 臨界点  
 $P_2^s$  : 純粋第 2 成分の飽和蒸気圧  
 - · - : 気液液三相平衡圧力

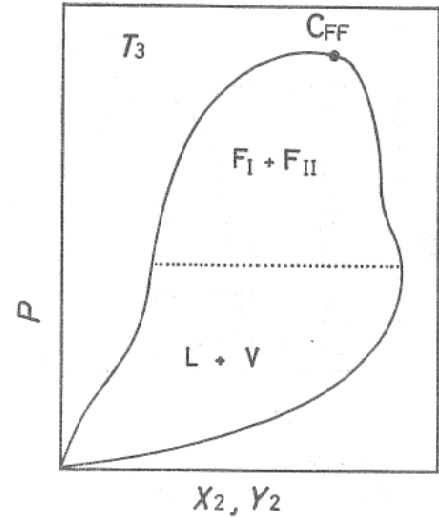


図4 温度  $T_3$  における圧力 ( $P$ ) ~ 組成 ( $X, Y$ ) 関係

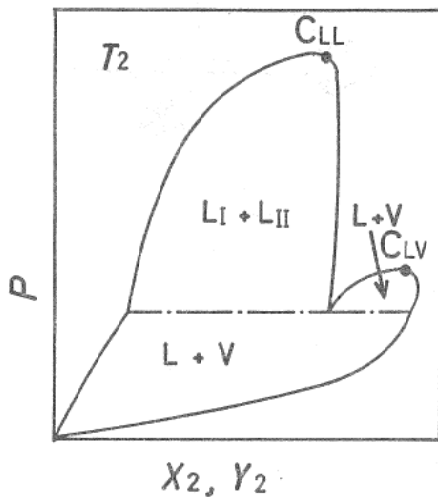


図3 温度  $T_2$  における圧力 ( $P$ ) ~ 組成 ( $X, Y$ ) 関係

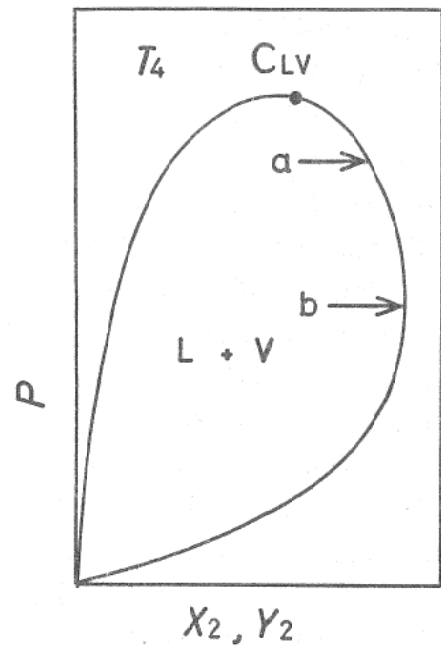


図5 温度  $T_4$  における圧力 ( $P$ ) ~ 組成 ( $X, Y$ ) 関係

ら出発した気液臨界軌跡は end point (e) で消失する。この混合系に対して、図中に示す等温線、 $T_1$  (炭酸ガスの臨界温度より低温)、 $T_2$  (炭酸ガスの臨界温度と end point との間)、 $T_3$  (end point よりわずかに高温)、さらに高温の  $T_4$ 、各温度における相平衡関係 (圧力—組成の関係) をそれぞれ図 2 から図 5 に示した。

等温線  $T_1$  と  $T_2$  とには気液液平衡圧力 (V-L-L) が存在し、さらに高圧力域には液液共存領域と気液共存領域が存在する。特に  $T_2$  では、その付加的な気液共存領域には気液臨界点

(CLV) が含まれる。この等温線より少し高温の  $T_3$  では先ほどの付加的な気液共存領域が消失してその名残りをみることはできるが、 $T_2$  の等温線のように気液、付加的気液そして液液各共存領域が明確には区別できなくなる。ここでは便宜的に流体 I と流体 II の共存領域 ( $F_I$  と  $F_{II}$ ) として、それより低圧の気液共存領域と区別して描いているが、圧力—組成関係は連続となる。さらに高温の  $T_4$  における等温線で

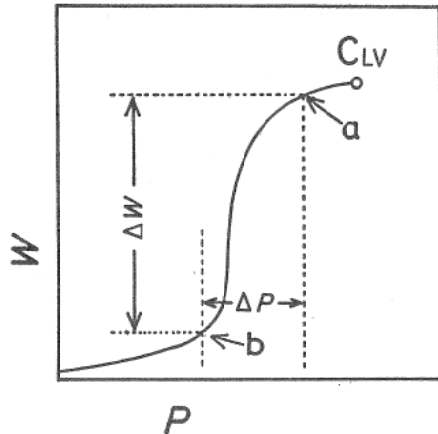


図6 単位体積あたりの不揮発性成分の溶解量 ( $W$ ) と圧力 ( $P$ ) の関係

は気液の臨界点 ( $C_{LV}$ ) を持ち、露点曲線にはいわゆる逆行凝縮現象 (図中の  $b-a-C_{LV}$  の部分) が出現する。

超臨界流体を利用した抽出分離では、この露点曲線上の逆行凝縮現象に加えて、臨界流体特有の微小な圧力変化が大きな密度差をひきおこすという特徴が大きな役割を果す。モデル的に図5の露点曲線上の2点  $a$ ,  $b$  における組成変化と密度変化が引き起す単位体積あたりの不揮発性成分の含有量,  $W$ , の変化を図6に示した。すなわち等温操作を想定して操作変数の圧力を  $a$  から  $b$  まで  $\Delta P$  だけ降圧することにより、単位体積あたりの溶解度変化は  $\Delta W$  だけ変化する。このわずかな圧力変化による急激な溶解度変化を利用するのが SCE 分離である。同様に定圧操作の場合の温度変化によっても急激な溶解度変化が得られる領域が存在する。

このように SCE 分離技術における操作変数は基本的には温度および圧力であることが、SCE分離装置を非常に単純なものにした要因のひとつである。従って実際の抽出装置は図7に示すように圧力変化を利用するP型と、温度変化を利用するT型とに大別され<sup>1)</sup>、いずれの場合も抽出溶媒は循環使用される。P型の抽出装置の場合均一混合流体の抽出器出口における状態が図6中の  $a$  点に対応し、分離器出口の状態が  $b$  点に対応する。

#### SCE分離の応用例

はじめに述べたように SCE 分離技術は広範な分野で応用される可能性を持っており現在す

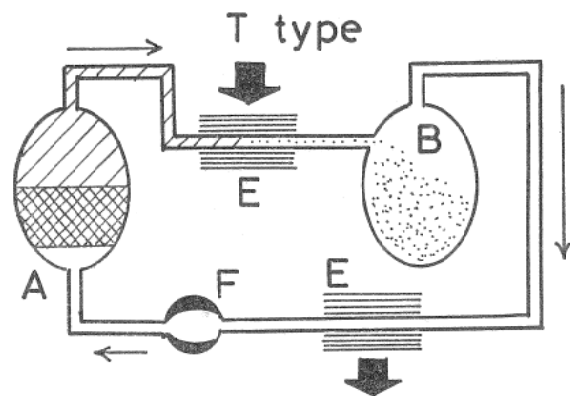
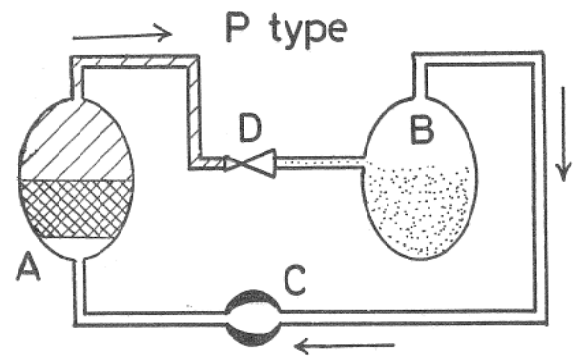


図7 超臨界抽出装置の種類  
 A : extraction stage  
 B : separation stage  
 C : compressor  
 D : throttle valve  
 E : heat exchanger  
 F : blower

で提案されているもの、あるいは適用の可能性のあるものの中からいくつか例をあげて紹介する。

まず石炭あるいは石油に関する分野では、原油やオイルサンドからのアスファルト分の分離にプロパンなどの炭化水素を抽出溶媒として使用する方法がある。その他使用済みのモーターオイルなど廃油の処理にエタン、エチレンを使用する方法、また石炭から比較的揮発性のある物質の抽出にトルエン、ヘプタンを使用する方法等種々の技術が開発されつつある。

医薬品および食品関係では、茶やコーヒーからカフェイン、タバコからニコチン、さらには大豆油、パーム油、牛脂、魚油等の天然動植物油、ホップ、スパイス、生薬、ビタミン等の有効成分の抽出に炭酸ガスやエチレンなどの抽出

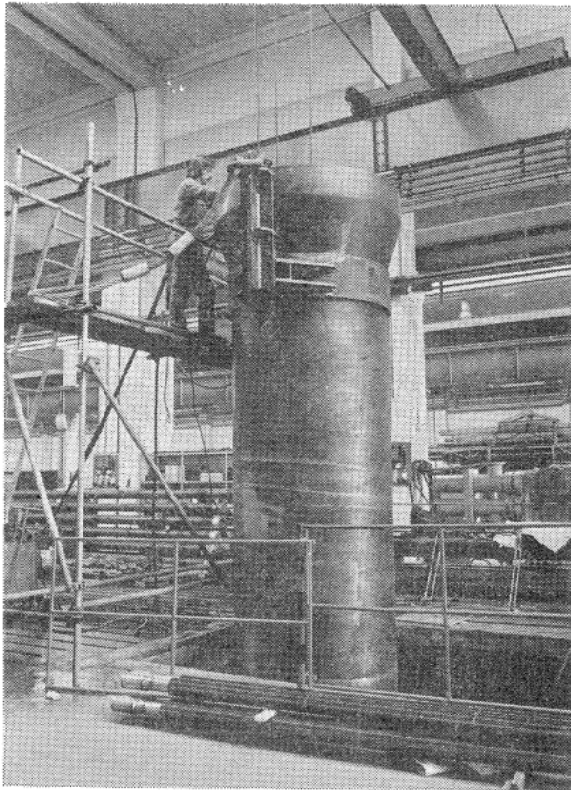


図8 UHDE GMBH 製ホップ抽出装置  
(岩谷産業株式会社提供)

(中央の煙突状のものが抽出器で、内容積  
約 $6.5\text{m}^3$ 、常用圧力および温度はそれぞれ  
 $350\text{atm}$ 、 $120^\circ\text{C}$ )

溶媒が提案されている。またカフェインやニコチンの抽出では高圧力下での吸収、吸着操作とを組み入れた装置の改良も提案されており、今後益々その有用性が注目されることになりそう

である。現在西欧で稼動している超臨界抽出プラントの一例として、ホップ抽出装置の写真を図8に示した。これは図7中のP型に属するUHDE GMBH 製のものである。

その他環境科学に関する分野では脱臭操作への応用とか、分析化学の面ではクロマトグラフィーへの応用などが提案されている。

#### 今後のSCE分離の課題

現在SCE分離についての技術開発の具体的問題では、操作温度および圧力の設定と抽出溶媒の選定に関する課題が残されており、そのためにはまず抽出分離装置の設計や最適操作条件の探索を行う際の基礎物性である高圧力下の相挙動、相平衡に関する研究の充実が不可欠である。また現在、抽出溶媒の選択性の向上を目的とした抽出添加剤の有効性に対する検討もなされており溶媒選定の課題のひとつの解決法として注目される<sup>2)</sup>。

以上述べてきたようにSCE分離技術はその特徴を生かして今後種々な分野に応用され、さらにその技術開発に伴ってより広範な分野での適用が可能となるであろう。

#### 文 献

- 1) Hubert, P. and O.G. Vitzthum: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **17**, 710 (1978).
- 2) Peter, S. and G. Brunner: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **17**, 746 (1978).