

超臨界CO₂のユニークな溶媒特性と応用技術

東北大学工学研究科
附属超臨界溶媒工学研究センター
猪股 宏

inomata@scf.che.tohoku.ac.jp

Outlines

1: 超臨界流体とは

2: 物性の特徴 — 特徴的な挙動

3: 応用技術

材料製造における超臨界流体の役割

分離操作を利用した例

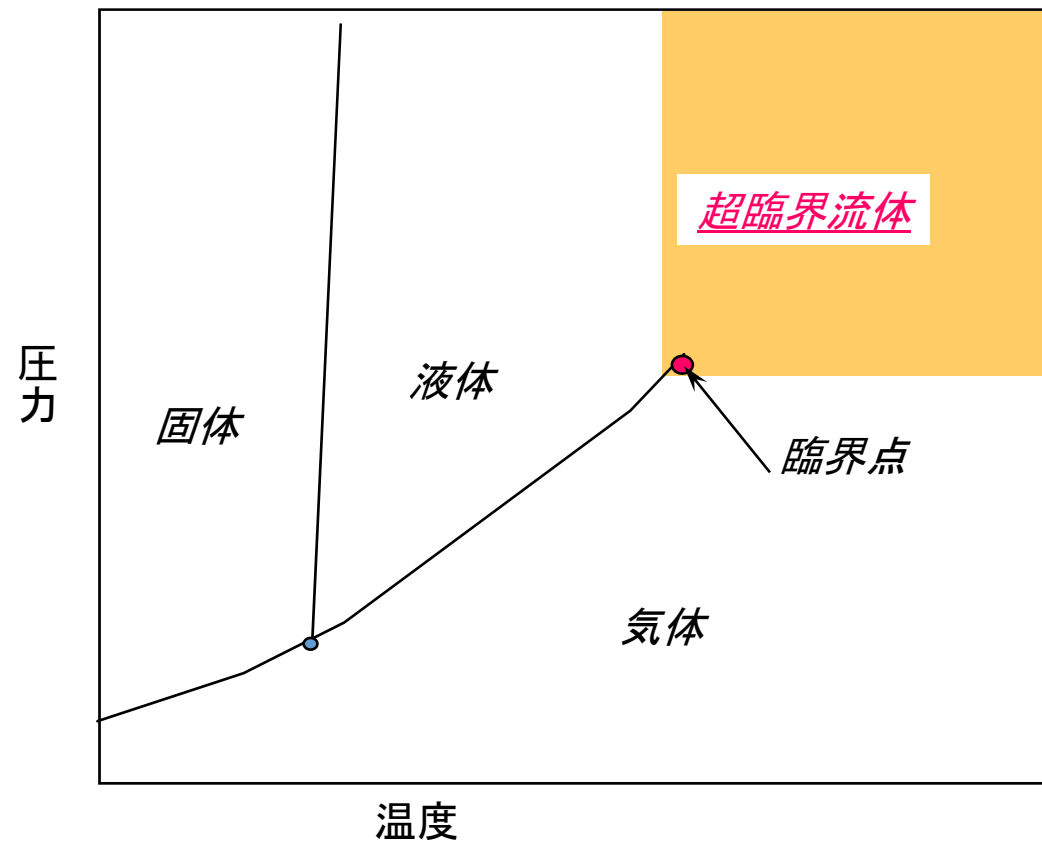
反応操作を利用した例

4: まとめ

超臨界流体とは？

臨界温度以上(超えた状態)にある非凝縮性流体

温度, 圧力を操作変数とした物性の大幅な制御が可能

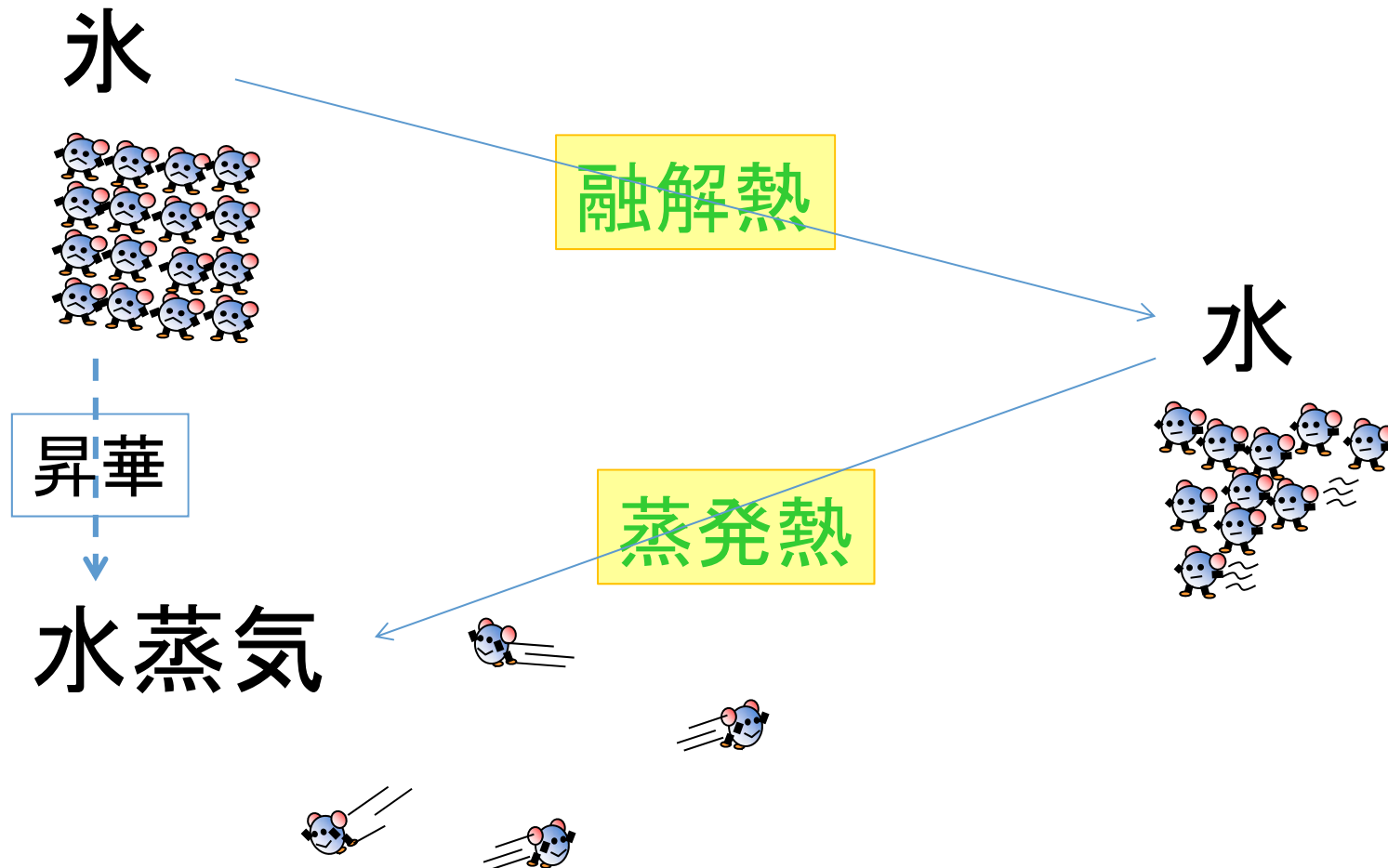


CO ₂	水
T _c =31°C,	374°C
P _c =7.38MPa	22.1MPa

超臨界の詳しい説明の前に

気体-液体-固体

(水蒸気 $\Leftrightarrow$ 水 $\Leftrightarrow$ 氷)



では？  10気圧にしたら 水は何度で沸騰するのでしょうか？

180°C

圧力釜では？

2気圧



0°C

100°C

120°C



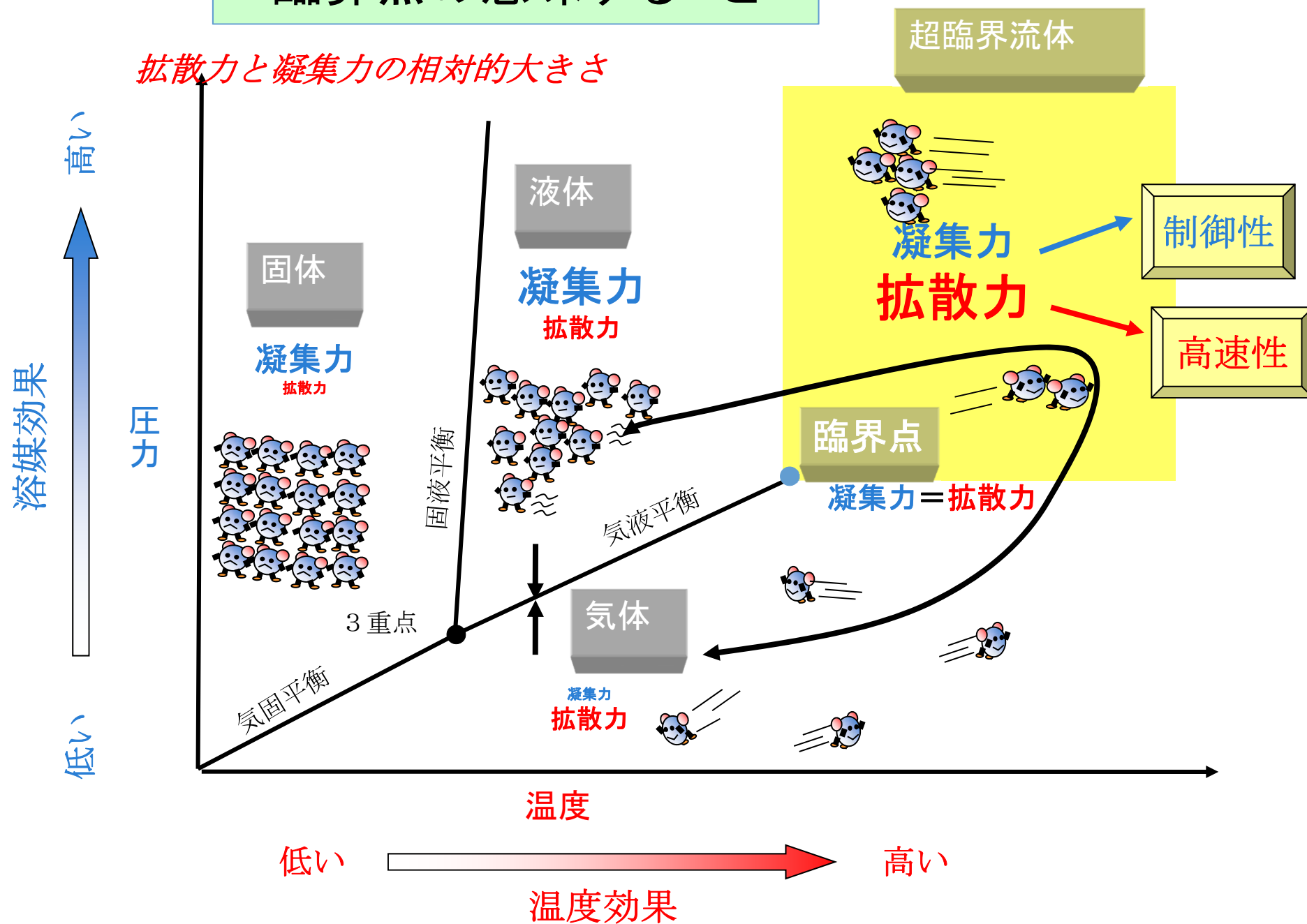
富士山では？・・・気圧は0.65気圧



温度

88°C

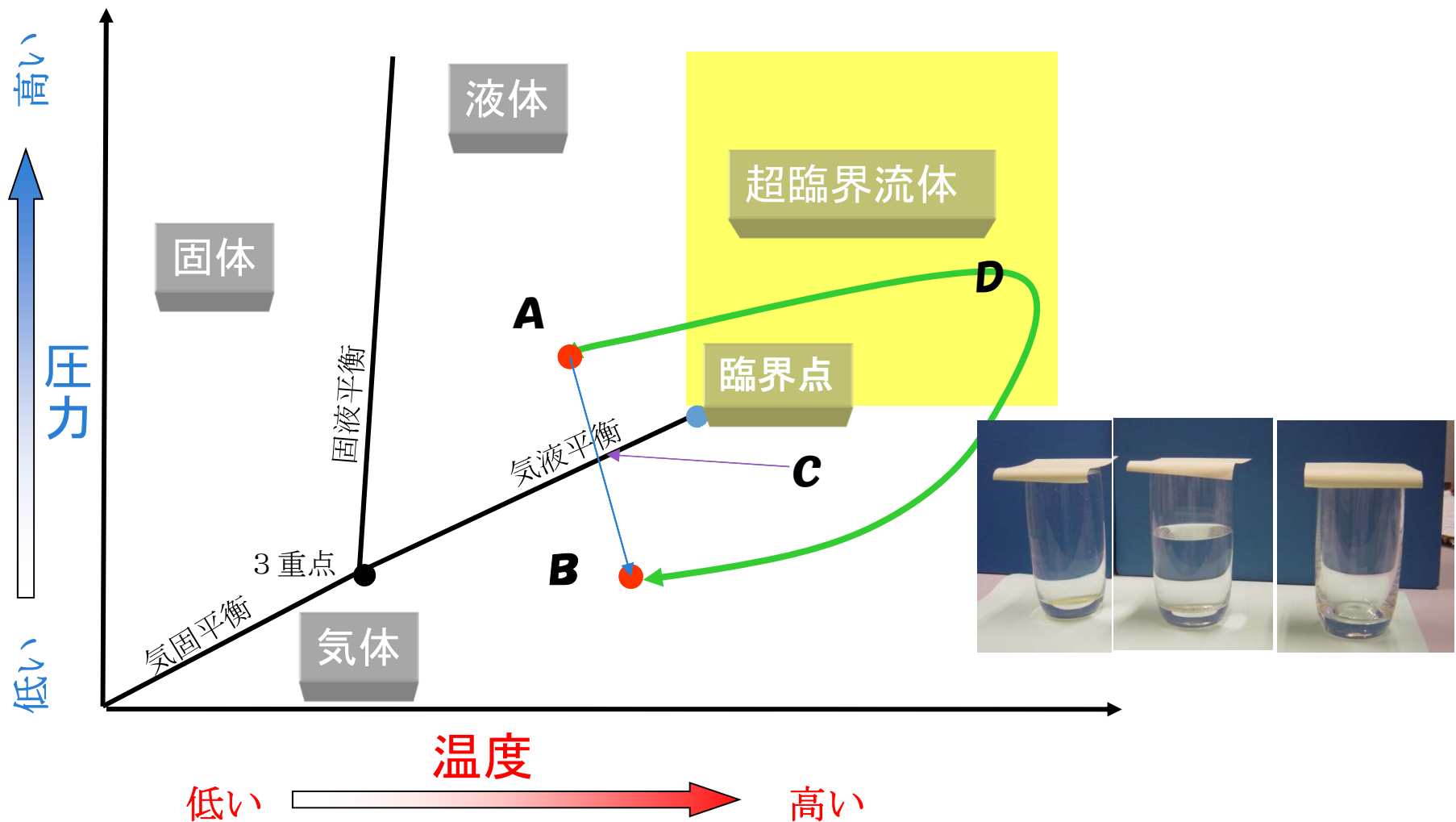
臨界点の意味すること





Question

$A \rightarrow (C) \rightarrow B$ **C で界面が**
 $A \rightarrow (D) \rightarrow B$ **なら どうなる？**

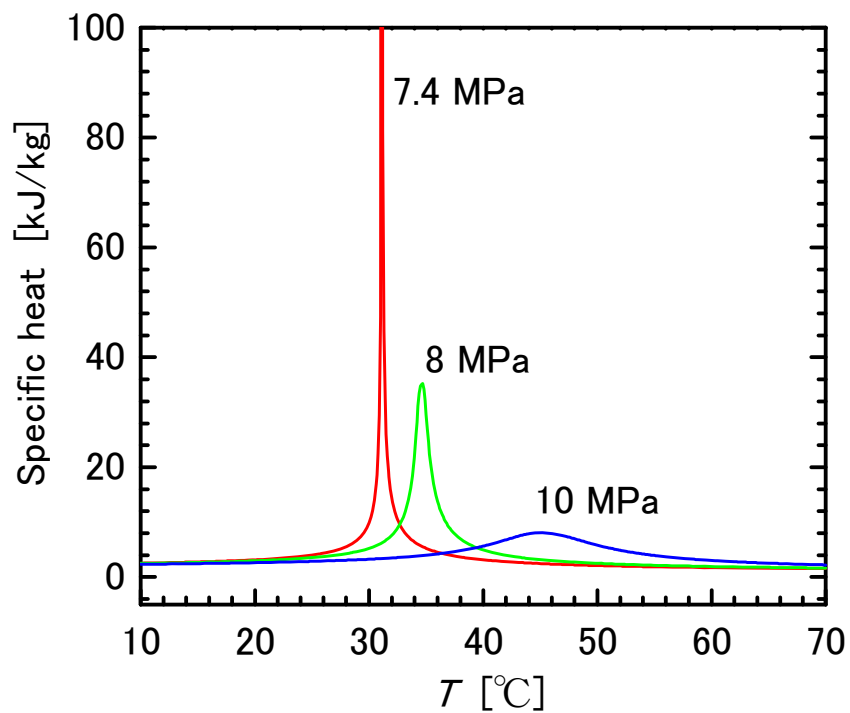


-超臨界流体の物性の特徴

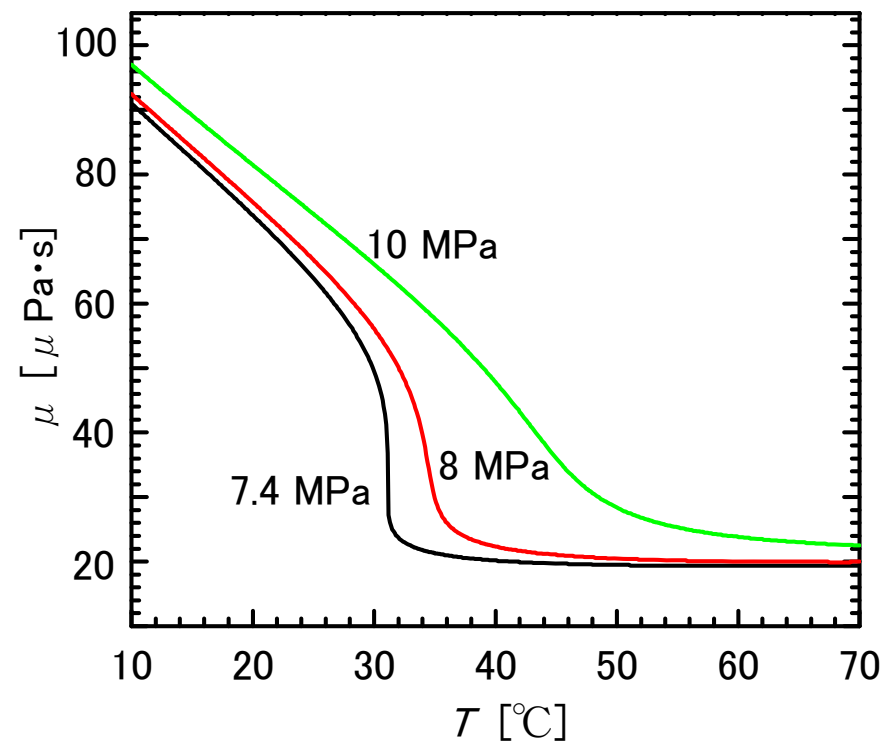
気体，液体および超臨界流体の物性値

物 性	気体	超臨界流体	液体
密度 [kg/m ³]	0.6~2	300~900	700~1600
粘度 [10 ⁻⁵ Pa・s]	1~3	1~9	200~300
拡散係数 [10 ⁻⁹ m ² /s]	1000~4000	20~700	0.2~2
動粘度 [10 ⁻⁷ m ² /s]	100	1~10	10

比熱
Specific Heat

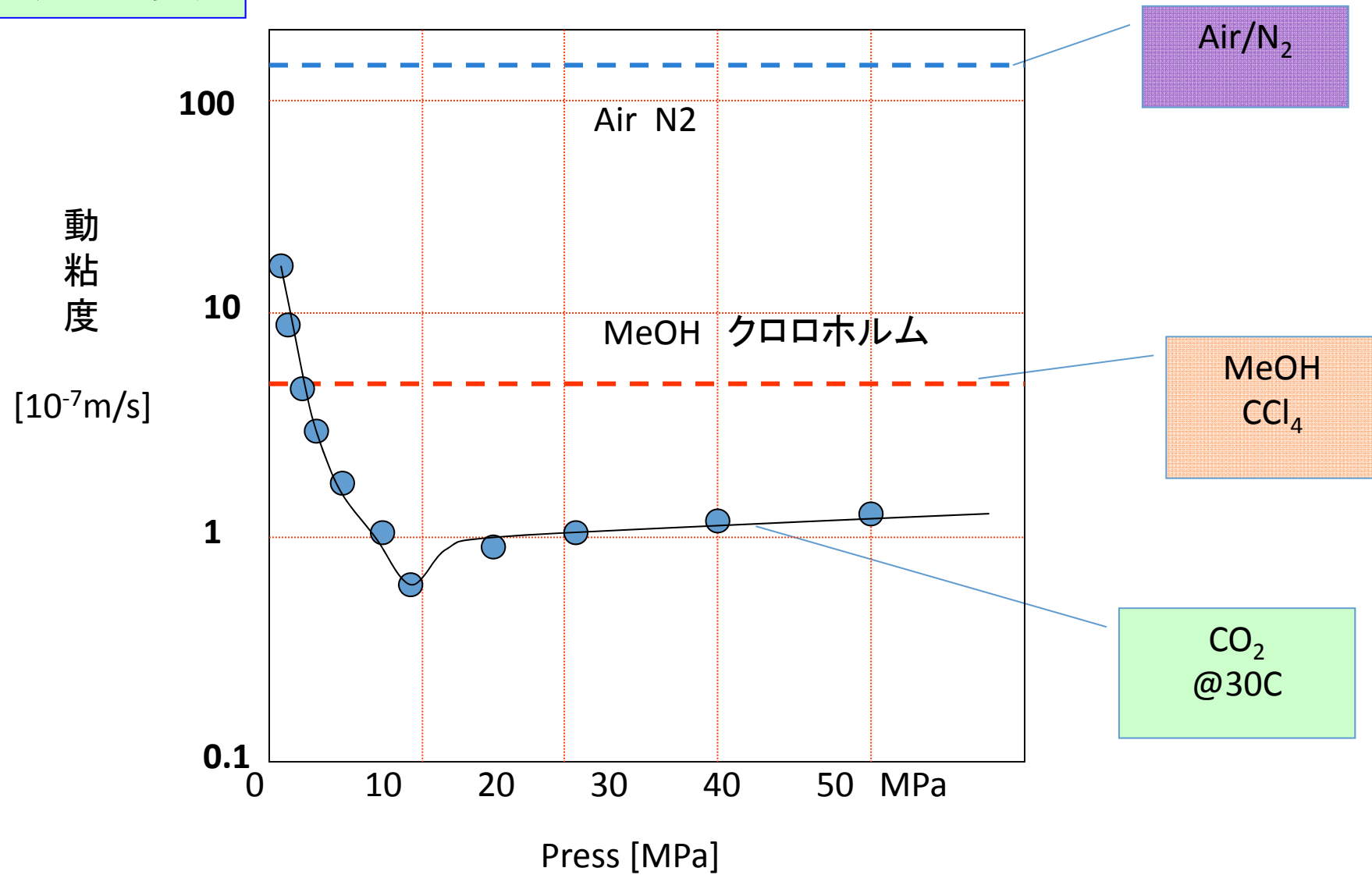


粘度



臨界点近傍での物性値の大幅な変化
特に、熱物性(比熱など)の発散(CO₂)

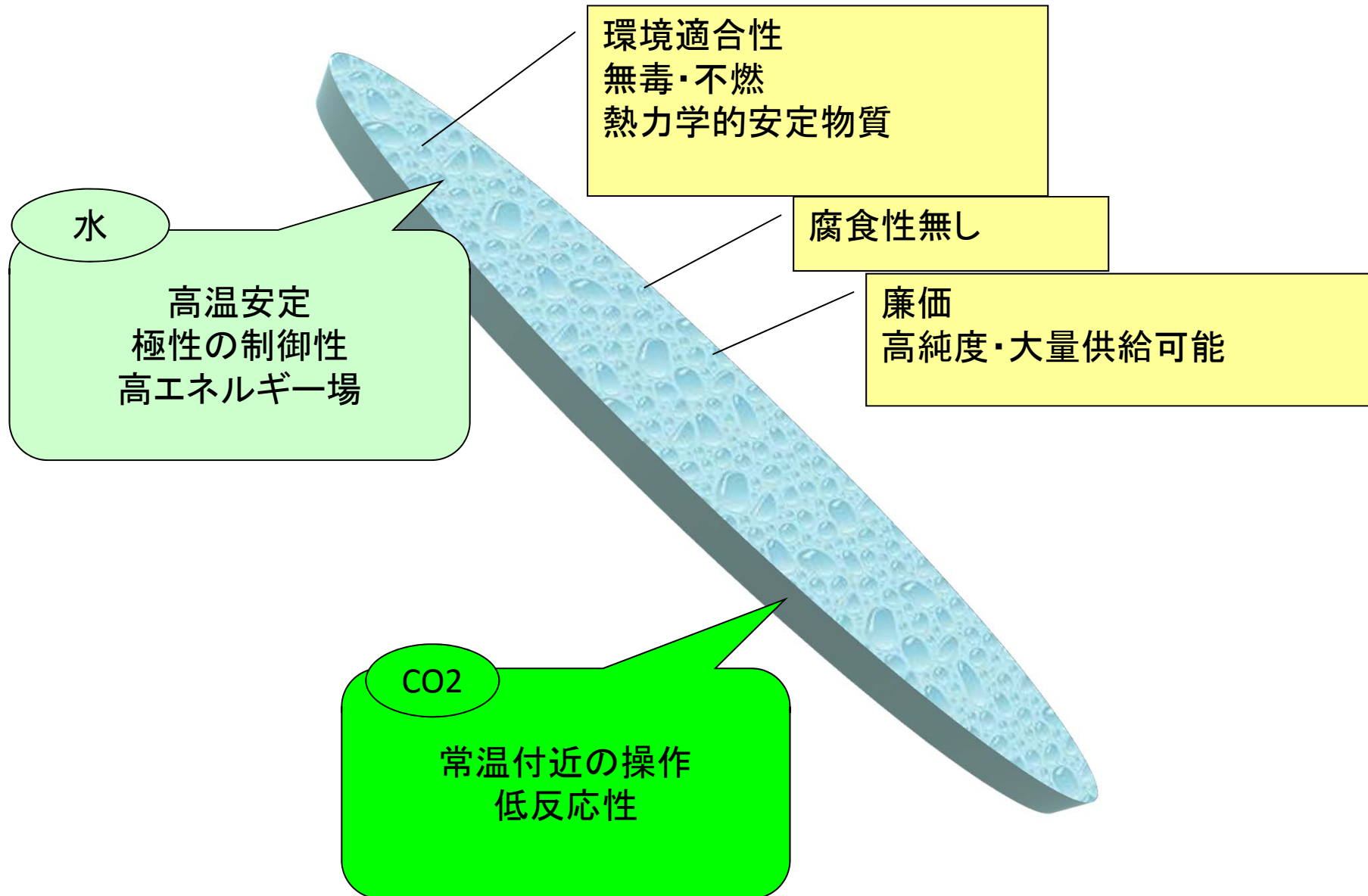
動粘度



どのような物質も超臨界流体になれる！！！！

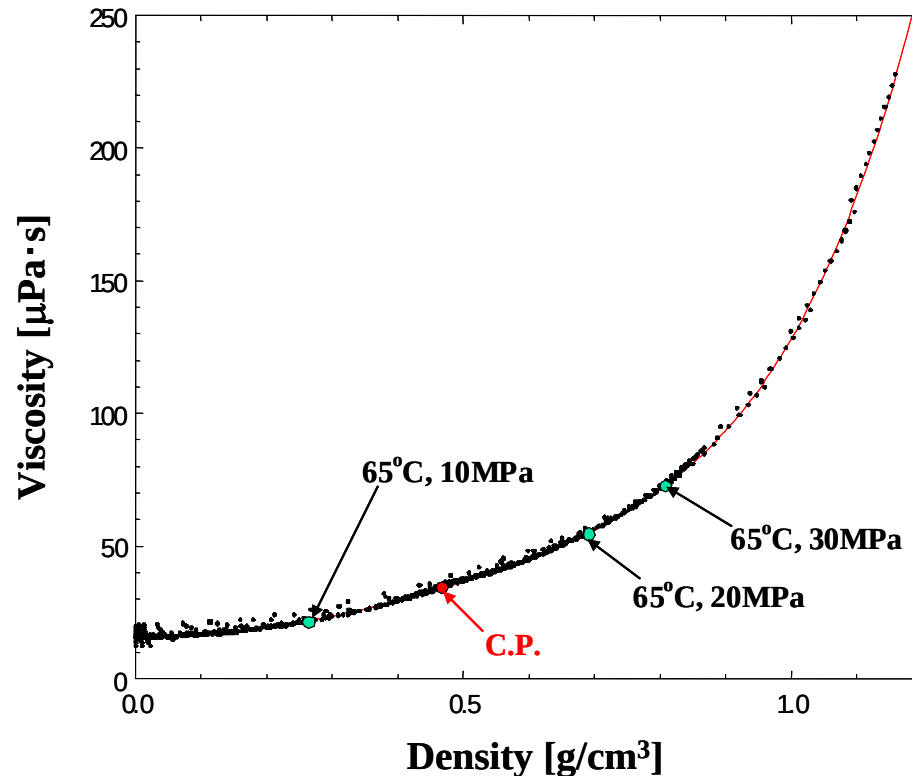
物質名	化学式	Mw	Tb	Tc[K]	Pc[MPa]	Zc	ω
Hydrogen	H ₂	2.02	20.4	33.2	1.30	0.31	-0.220
Methane	CH ₄	16.04	111.7	190.6	4.60	0.29	0.008
Ammonia	NH ₃	17.03	239.7	405.6	11.27	0.24	0.250
Water	H ₂ O	18.02	373.2	647.3	22.04	0.23	0.344
Nitrogen	N ₂	28.01	77.4	126.2	3.39	0.29	0.040
Ethylene	C ₂ H ₄	28.05	169.4	282.4	5.03	0.28	0.085
Ethane	C ₂ H ₆	30.07	184.5	305.4	4.88	0.29	0.098
Oxygen	O ₂	32.00	90.2	154.6	5.04	0.29	0.021
Methanol	CH ₄ O	32.04	337.8	512.6	8.09	0.22	0.559
Argon	Ar	39.95	87.3	150.8	4.87	0.29	-0.004
CO ₂	CO ₂	44.01	194.7	304.2	7.37	0.27	0.225
Propane	C ₃ H ₈	44.10	231.1	369.8	4.24	0.28	0.152
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46.07	351.5	516.2	6.38	0.25	0.635
Butane	C ₄ H ₁₀	58.12	272.7	425.2	3.80	0.27	0.193
Benzene	C ₆ H ₆	78.11	353.3	562.1	4.89	0.27	0.212
Toluene	C ₇ H ₈	92.14	383.8	591.7	4.11	0.26	0.257
Phenol	C ₆ H ₆ O	94.11	455.0	694.2	6.13	0.24	0.440
Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	106.17	409.3	617.1	3.61	0.26	0.301

超臨界のCO₂と水の利点



超臨界CO₂の特徴

(1)非極性有機溶媒と類似の粘度



C_5H_{12} : 224 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$

C_6H_6 : 606

H_2O : 891

C_6H_{12} : 895

CCl_4 : 909

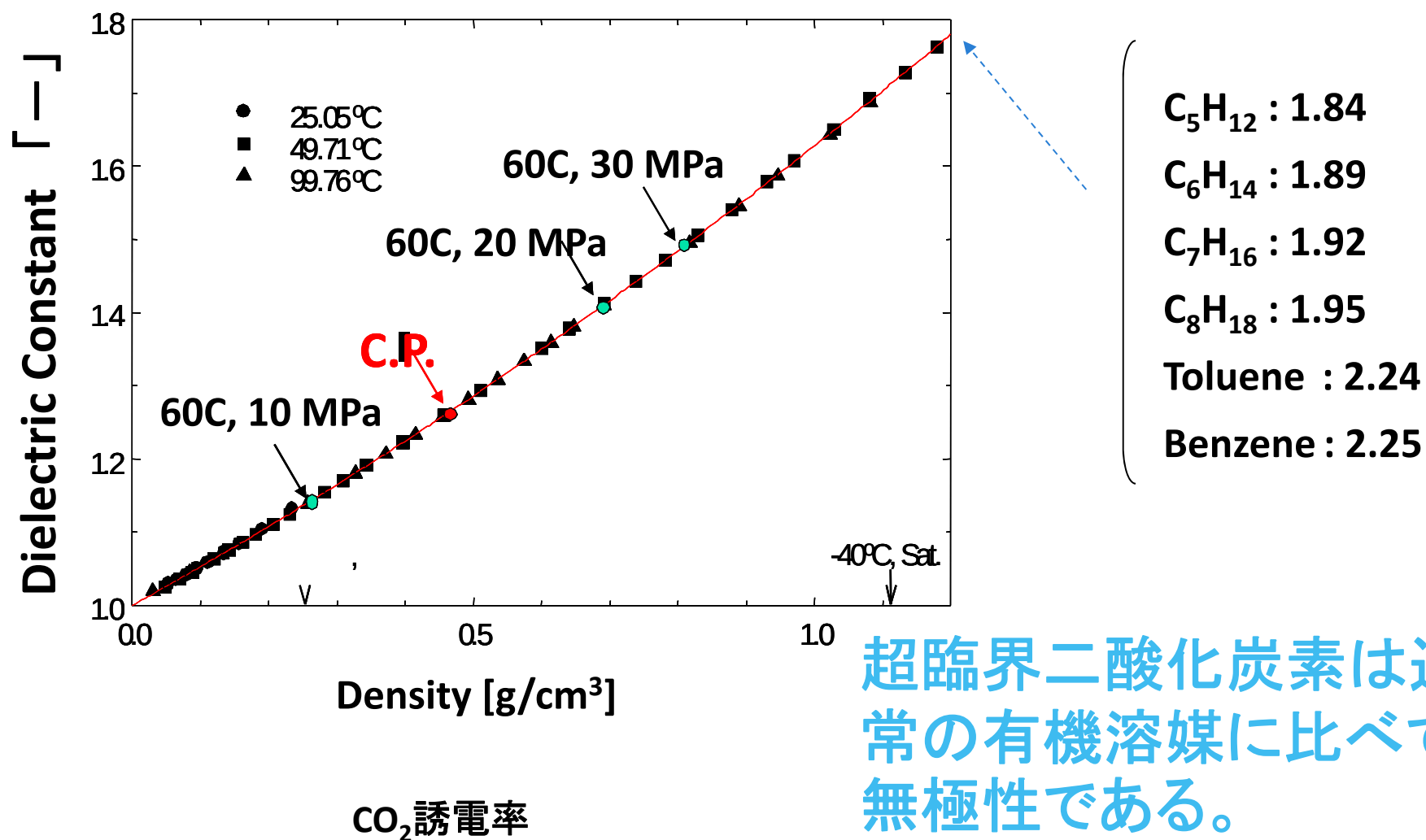
超臨界二酸化炭素は通常の有機溶媒に比べてさらさらしている。

超臨界CO₂の粘度

粘性率=分子同士の摩擦(衝突)によるモーメントの移動
→ 密度に依存する(液体では)

超臨界CO₂の特徴

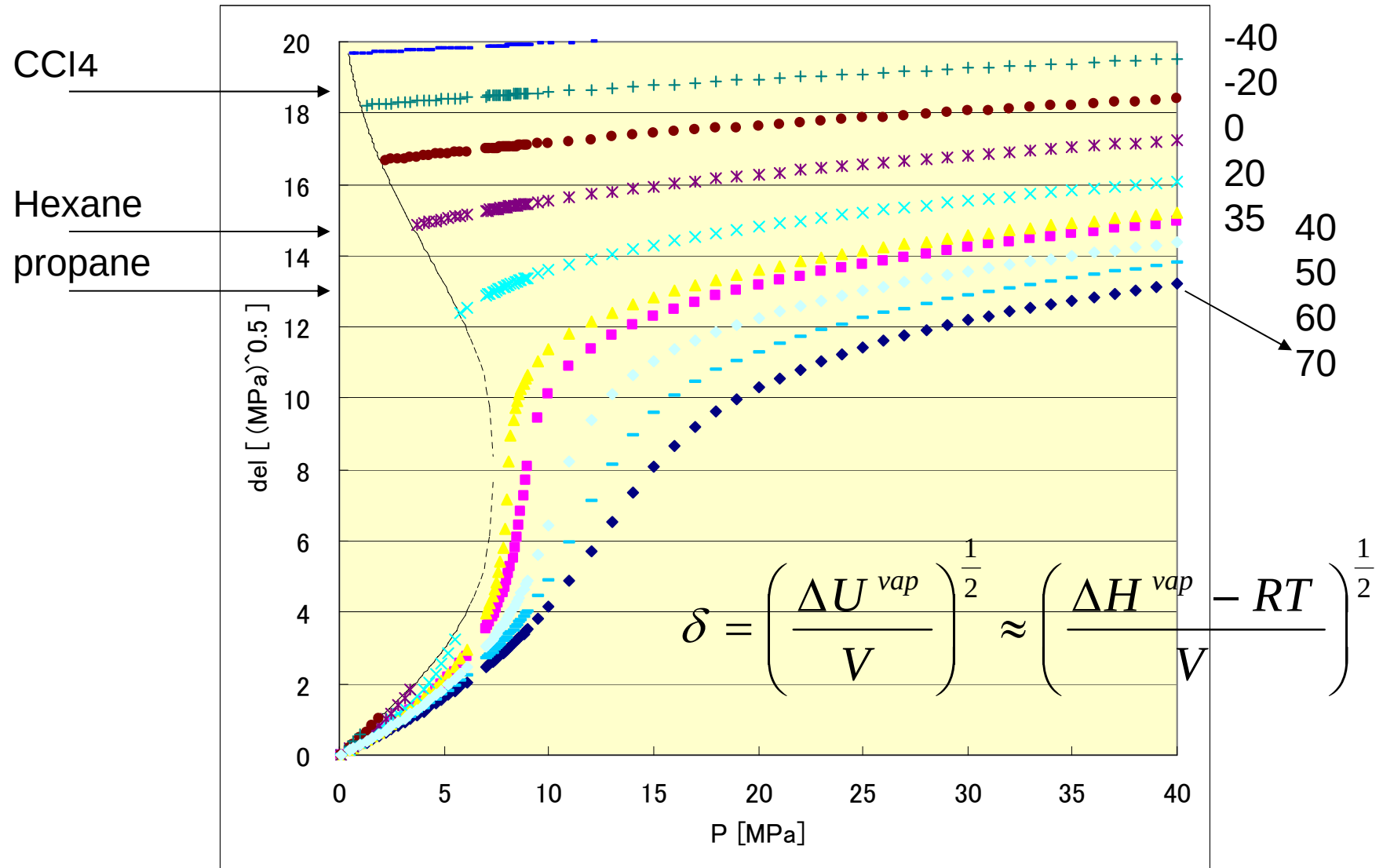
(2)非極性有機溶媒と類似の誘電率



超臨界二酸化炭素は通常の有機溶媒に比べて無極性である。

極性物質を溶かさない。

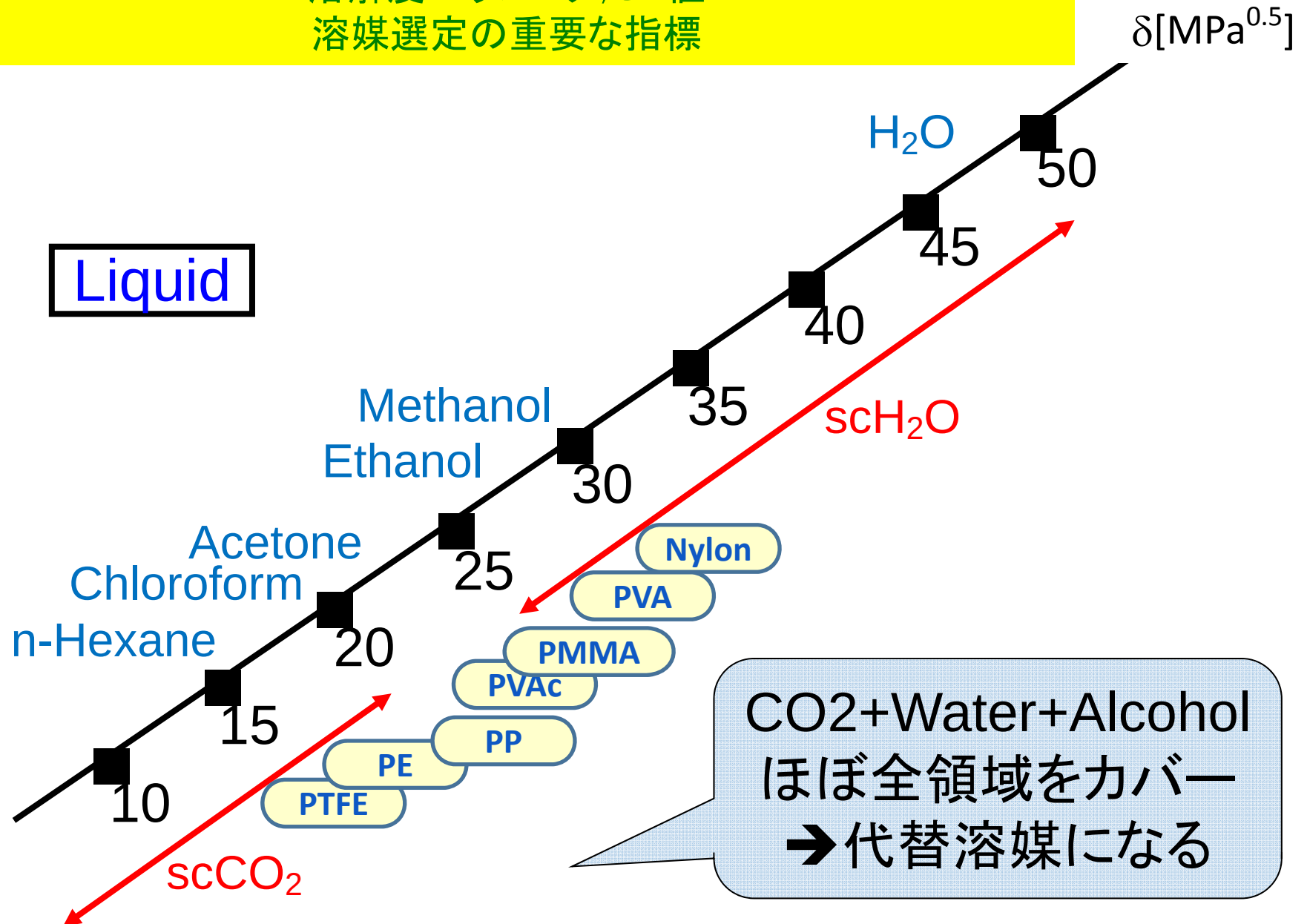
溶解度パラメータ CO₂ (Solubility parameter)



溶媒特性の制御性

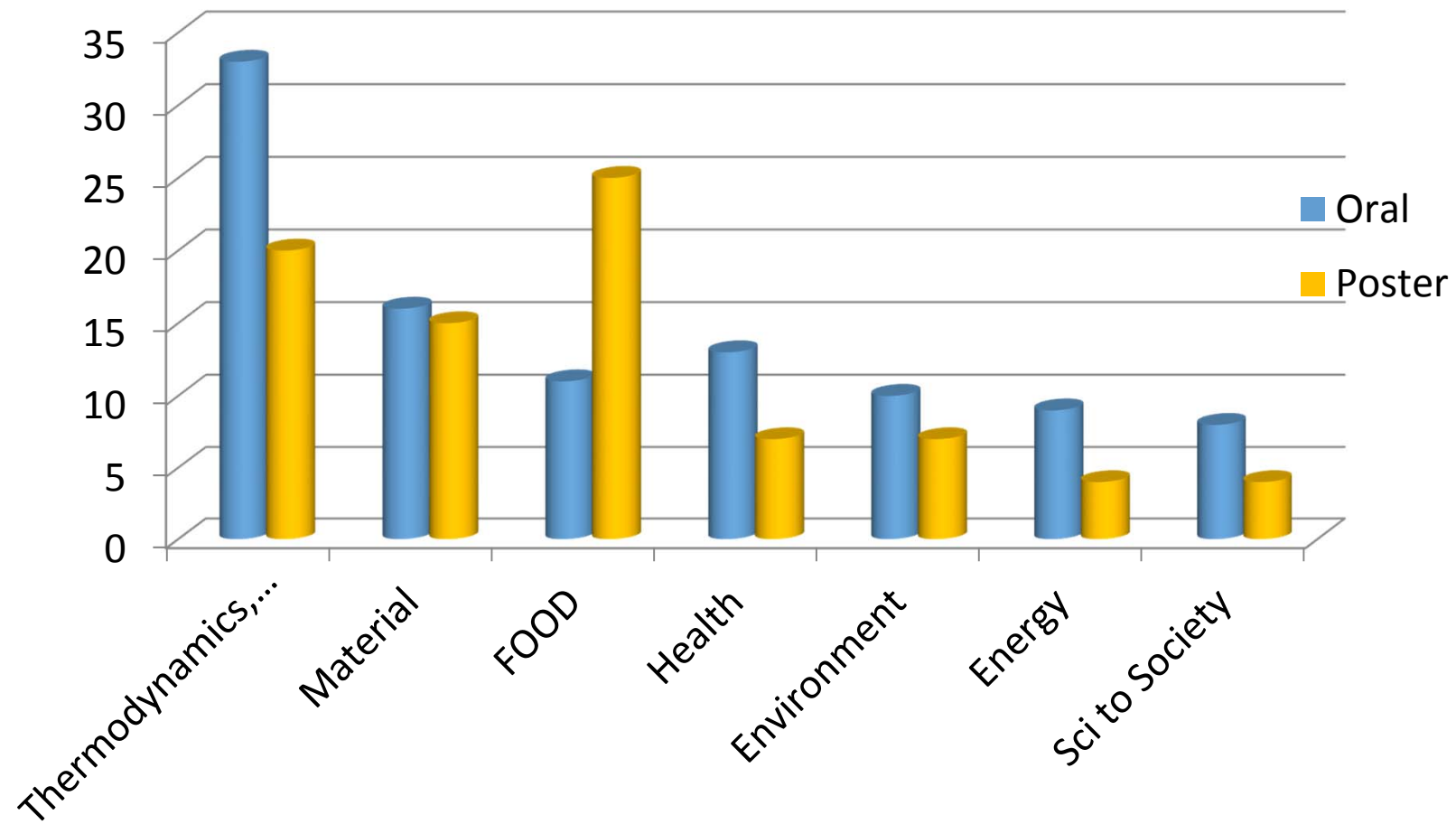
溶解度パラメータ; SP値

溶媒選定の重要な指標

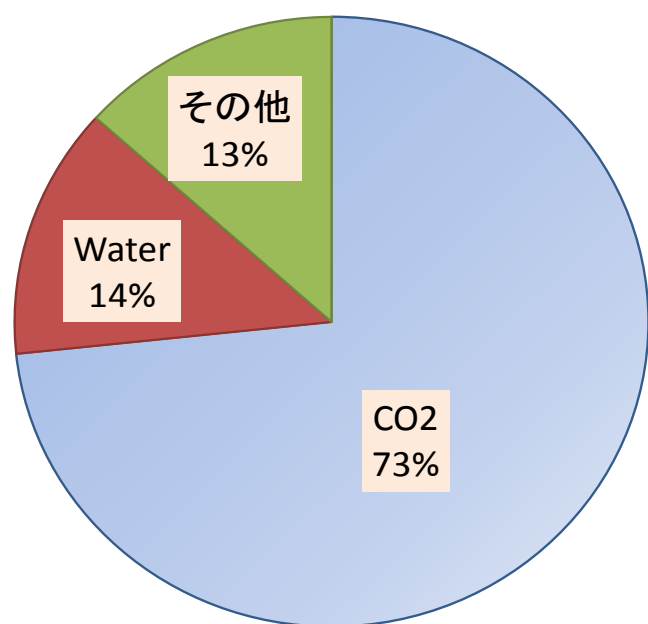


超臨界流体研究の動向

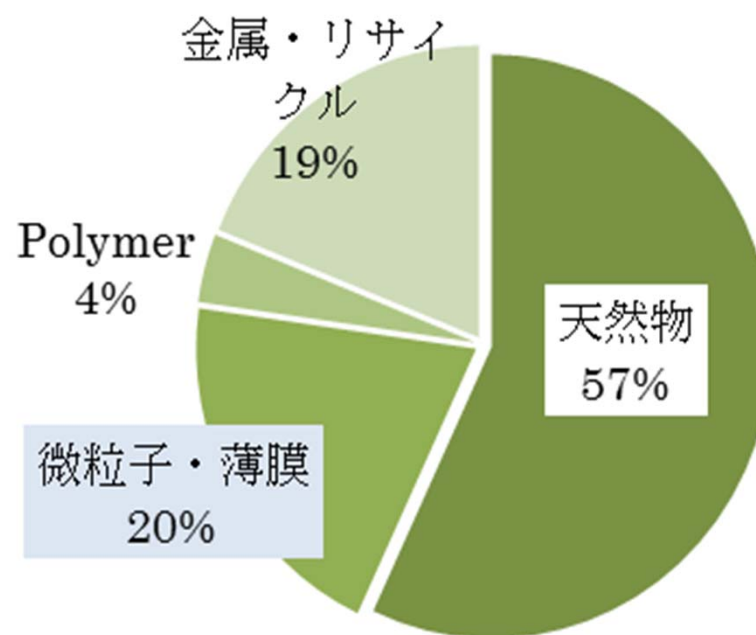
2016年の欧州SCFシンポのデータ



分離技術会年会における発表動向 2010～の5年間



超臨界他のセッションでの
使用溶媒分布



抽出セッションでの対象物

応用事例・(全般・学会、Journal, Seminar)

①食品／香料

- ・ 香料、フレーバー、スパイスの抽出
- ・ 動植物性脂肪、カフェインなどの抽出
- ・ 醸造製品の濃縮、風味保全
- ・ 脱臭、脱色、殺菌/滅菌、包接、膨化による食品素材／香料製品の加工
- ・ 食用色素の精製
- ・ 食品の脱油脂、脂肪酸分離
- ・ 天然果汁飲料の酵素失活、風味保全

②医薬品／医療材料

- ・ ホルモン、ビタミンなど生理活性物質の濃縮・分画・精製
- ・ グリセリド、EPA、DHA等脂質成分の抽出・分画・精製
- ・ 植物質からの精油、薬効成分の抽出
- ・ 医薬中間体の精製、脱溶剤
- ・ コンタクトレンズ、人工透析用素材等の医療材料から溶媒、モノマー等の不純物除去
- ・ ディスポーザル容器の殺滅菌
- ・ 抗体含有粉体から脂質除去、薬効保全
- ・ 医薬品の晶析、微粒化、結晶構造制御

③発酵

- ・ 菌体生成物の抽出・分画・精製
- ・ 医薬成分、脂肪などの抽出・分画・精製

④化粧品

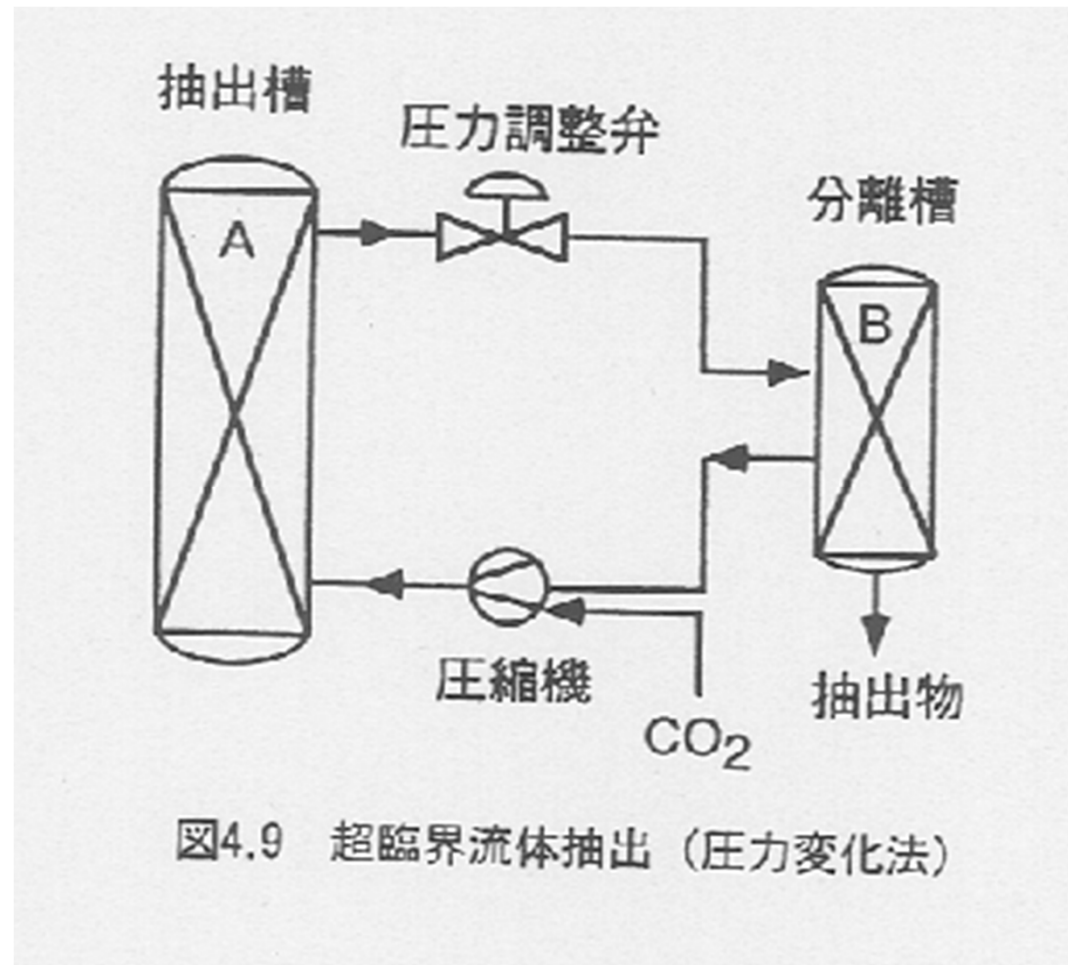
- ・ 精油、香料の抽出・精製

⑤化学／機能材料

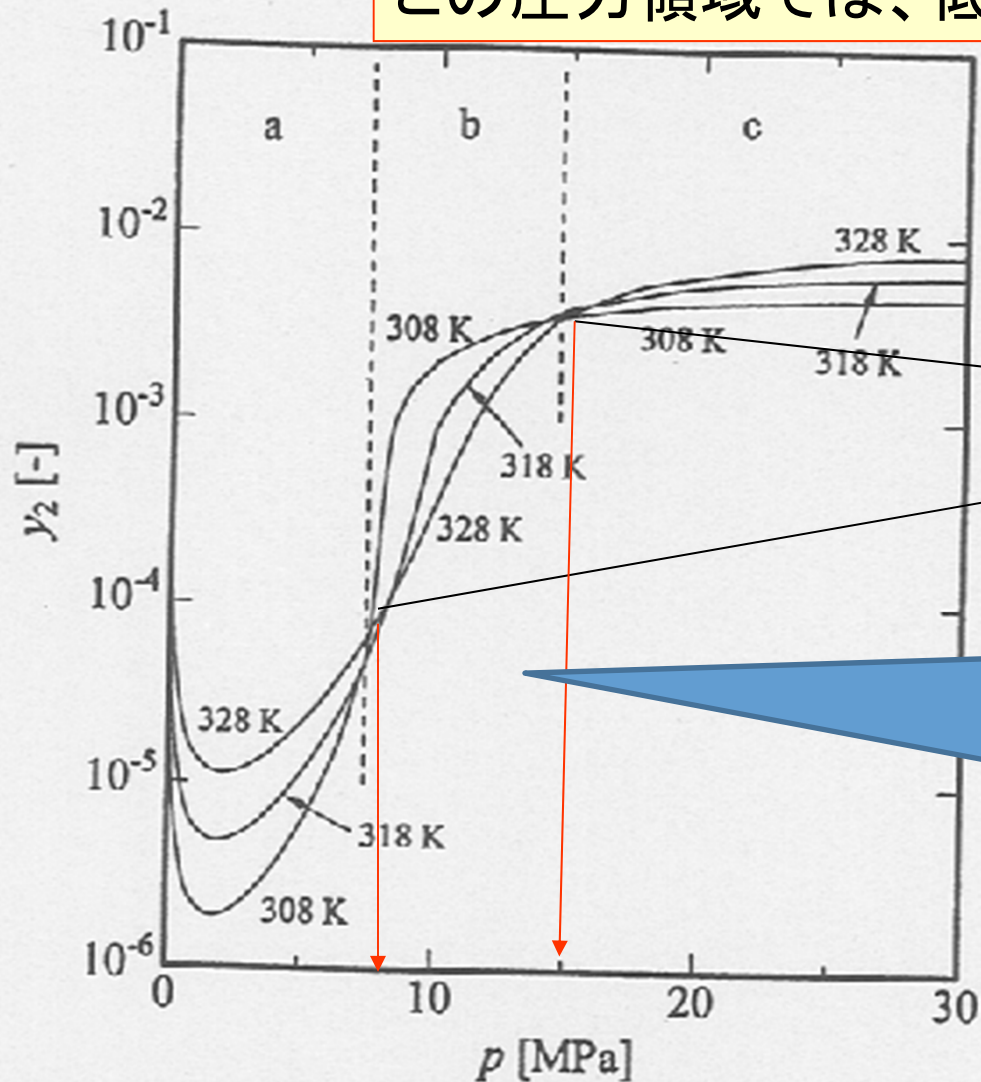
- ・ ゲルの無収縮乾燥
- ・ 粘土層間化合物等の微細構造をもつ多孔質体の乾燥
- ・ 高分子材料から溶媒、モノマー等除去
- ・ 高分子材料のマイクロセルラー化
- ・ 微粒子スラリーの乾燥
- ・ 高分子材料の微粒子製造
- ・ 有機顔料の調質

超臨界流体技術の基本

抽出・分離の原理



この圧力領域では、低温ほど溶解度が大きい



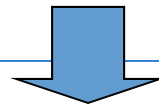
交差圧力

15MPa→8MPaで
15倍溶解度変化。
90%以上の回収率

図4.4 超臨界 CO_2 に対する2,3-ジメチルナフタレンの溶解度 (P-R状態方程式による計算値)

材料製造における超臨界流体の役割

- [分離・抽出] 抽出溶媒として，材料基質・マトリックス中から不要成分を除去することにより，材料あるいはその原料を製造する方法.
- [分離・晶析] 熱力学安定状態から不安定状態（良溶媒から貧溶媒）へ，すなわち過飽和度の大きさと変化速度を制御することにより，微粒子，薄膜，ファイバーなどを製造する方法
- [反応] 高拡散・低界面張力の反応溶媒として，あるいは反応基質として用い，材料あるいは原料を製造・改質する方法.



溶解度，相挙動とそれらの変化速度の重要性

【分離（抽出）操作を利用とした応用例】

脱バインダー，脱脂

セラミック成形体製造
焼結金属製造
オリゴマー・可塑剤除去
合成ポリマー脱溶媒

洗浄

精密機械部品洗浄
光学材料洗浄・再生
半導体基板洗浄
医療器具洗浄
ドライクリーニング

乾燥

エアロゲル製造
石炭・木製品乾燥

【分離（晶析）操作を利用とした応用例】

RESS法

金属酸化物微粒子
有機物微結晶
表面修飾

発泡ポリマー

断熱材・梱包材用発泡プラスチック
通気性ポリマーシート
機能性（高衝撃強度・低誘電率・高重量剛性）
マイクロセルラープラスチック

GAS法

火薬微粉体
DDS用マイクロカプセル製造
医薬品結晶製造
クエン酸精製
微粒子コーティング

薬剤含浸法

芳香材
繊維染色
機能性材料

【反応操作を利用した応用例】

水熱合成・反応晶析

複合金属酸化物微粒子
(記録材, 発光材, 電池材料)
金属回収
触媒合成

Polymer重合

PS, PMMAなどの分散重合
PTFE重合
カプセル化
被覆・表面処理

発泡ポリマー

断熱材・梱包材用発泡プラスチック
通気性ポリマーシート
機能性 (高衝撃強度・低誘電率・高重量剛性)
マイクロセルラープラスチック

おわりに

- 超臨界流体は、「溶媒は液体である」・・・など、従来の常識「固定概念」を打破できる第4の状態である。

「CO₂」は、熱力学的にも安定で、豊富な資源であり、その利活用を推進したい。

- 超臨界流体でないと・・・あるいは「液体・気体」では難しいという分野への適用が対象としては望ましい。
洗浄・含浸・精留など・・・。