

## 超臨界流体の利用技術の開発について

主任研究員 中西 勉

### 【はじめに】

公益財団法人かがわ産業支援財団地域共同研究部の事業は、超臨界流体（およびマイクロ波）の利用技術の開発を通して得られた新発見・新技術を、産業界で利用可能な技術として体系化し、企業の行う技術開発に供することを目的としている。事業実施のスキームを図1に示した。企業等のユーザーからのニーズに関し、①機能付与のための新しいプロセスの開発、②環境への負荷低減、③作業環境や人への安全性確保など、従来技術のみでは解決できない課題について、二酸化炭素を主として用いた超臨界流体利用技術を活用し、ニーズ発信元の産業界と協働して取り組むことによって新製品・新技術を開発するものである。本報告では、これまでの財団の取り組みの中から、成果の一例と本技術の今後の展望などについて紹介する。

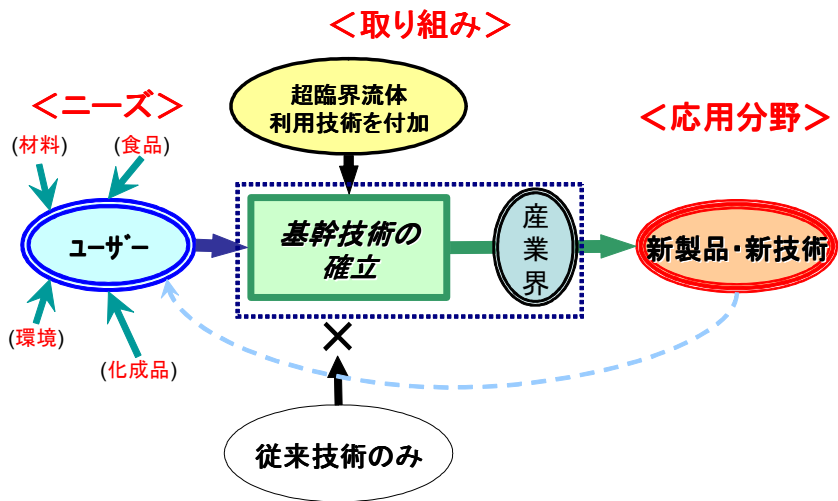


図1 超臨界流体利用技術を用いた新商品・新技術の開発スキーム

本報告では、これまでの財団の取り組みの中から、成果の一例と本技術の今後の展望などについて紹介する。

### 【超臨界流体とは】

物質は、固有の物性値である臨界点（臨界温度、臨界圧力）を有している。その臨界点の温度と圧力をともに超える領域にある流体を超臨界流体という。超臨界流体は気体と液体の両方の物性を併せ持ち、物質移動媒体（キャリアー）としての性質（有機物質の溶解、物質への浸透拡散）、分解媒体

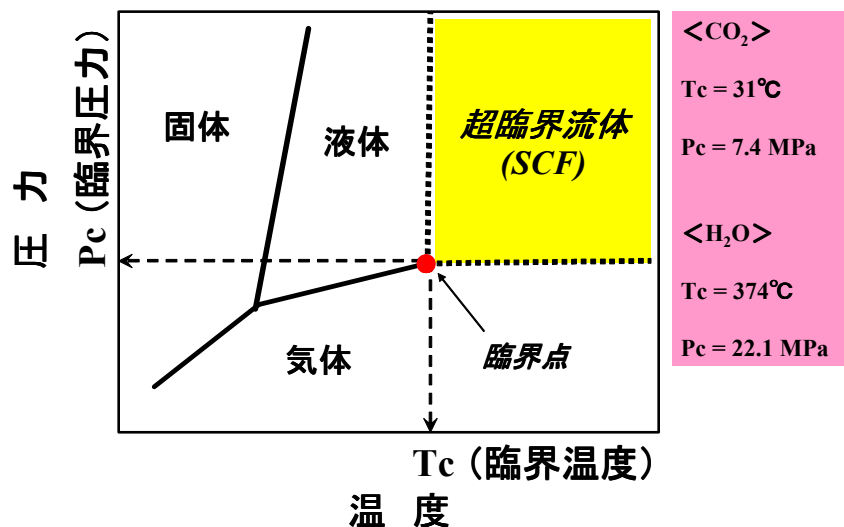


図2 物質の相図の一例

としての性質（熱分解、加水分解、酸化反応）、反応溶媒としての性質（有機合成、水熱合成）などを有している。さらに、温度と圧力を操作することによって当該性質を制御することが可能である。特に、二酸化炭素は安全で安価であり環境への負荷が少ないことから工業的に多くの技術開発が成されてきた[1]。当財団においても二酸化炭素を用いた技術開発が多数進められてきた。次項にその実施例を紹介する。

### 【超臨界流体を用いたプロセスの例】

超臨界流体をキャリアとして用いて製品を製造するプロセスの概略を図3に示した。処理対象物としての試料を処理槽に充填し、所定の温度と圧力の条件下で二酸化炭素と試料を接触させる。試料から有価物を回収する場合は「超臨界抽出」、試料に機能性物質を含浸させる場合は「超臨界注入」、ウエハなど精密部品から不純物を除去する場合は「超臨界洗浄」など、多くのプロセスは本フローによって実現可能である。

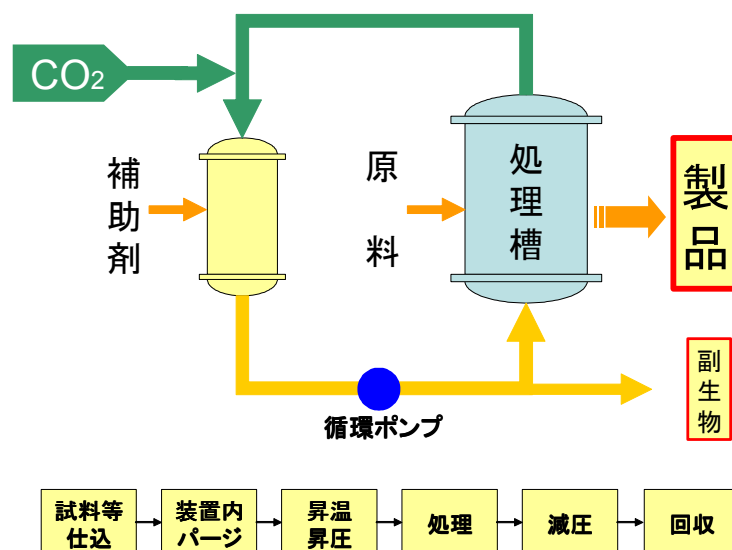


図3 超臨界流体を用いたプロセスの例

### 【超臨界二酸化炭素を用いた有用成分抽出の事例】

超臨界二酸化炭素を用いてバイオマス原料から有用成分を抽出した例を図4に示した。これらは、温度 35～50℃、圧力 15～25MPa の条件における低压超臨界二酸化炭素抽出法によって抽出した結果である。現在では、国内関連メーカーの技術開発が進み、圧力が 100MPa 程度の高圧超臨界抽出が可能となってきた。当該高圧法によれば、

#### 柑橘果皮含有有用成分の抽出

- ☒ 精油/テルペン (d-リモネンなど)
- ☒ 脂肪酸/脂肪酸エステル
- ☒ フラボノイド (フラバノン配糖体、フラボン配糖体、ポリメトキシフラボンなど)
- ☐ クマリン (ウンベリフェロン、ヘルニアリンなど)
- ☒ カロテノイド (β-カロテン、クリプトキサンチンなど)
- ☐ リモノイド (リモニン、ノミリンなど)

#### その他

- ☒ ワカメ含有フコキサンチン (特願2008-170910, キタイン, フードリサーチ)
- ☒ おから含有イソフラボン (ゲニステイン, ダイゼイン)
- ☒ 植物油 (ココナツオイル, 綿実油)
- ☒ 香気成分 (ハーブ, 香木, スダチ, ダイダイなど)
- ☒ 医薬成分 (イチイ: 特許, 鹿茸など)

図4 超臨界抽出の例

図4に示した有効成分の抽出効率を更に向上することか可能となる。次に、柑橘果皮から抽出した有効成分を利用して商品化を実現した例を図5に示した。

本実施例は、従来では廃棄物であった柑橘果皮残滓を有効活用したいという要望に対して開発したものである。まず、超臨界抽出によって果皮中の有効成分を特定し、超臨界抽出法のメカニズムを再現可能な代替技術としてオリーブオイルによる柑橘成分の抽出技術を開発して製品化に至った。

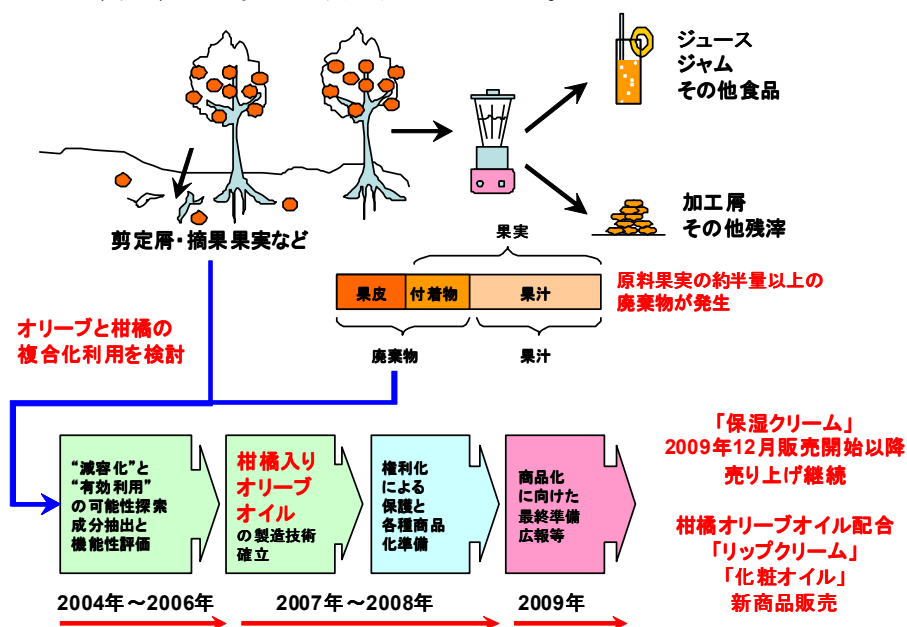


図5 未利用柑橘残滓を利用した商品化の例

### 【超臨界二酸化炭素を用いた機能性材料創製の事例】

一方、超臨界法を応用して、徐放性材料、表面機能化材料、ナノコンポジット材料などの創生が可能である。当財団において機能性材料を開発した例を図6に示した。徐放性材料としては、香りつけ天然皮革素材を、表面機能化材料としては撥水性皮革素材を、無機系ナノコンポジットとしては紫外線

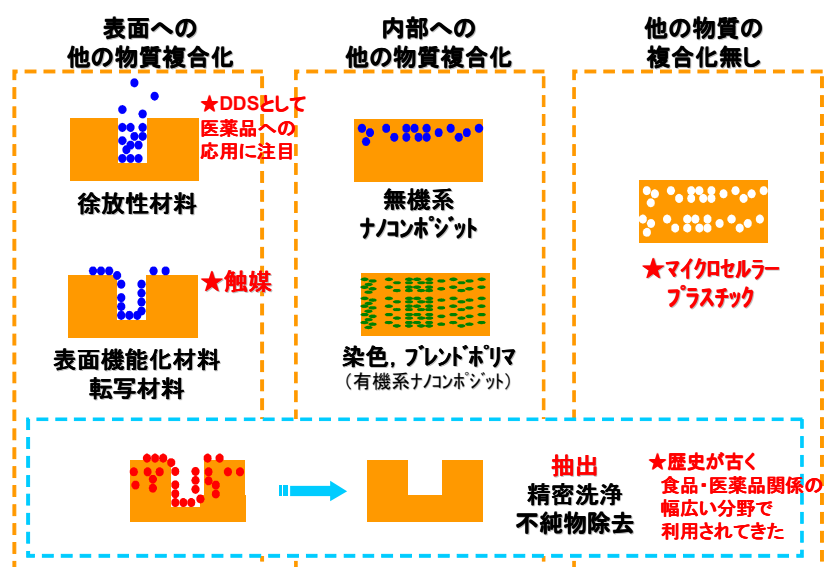


図6 超臨界法を応用した機能性材料の開発事例

カットめがねレンズ素材などを開発してきた。全国的に見ると、徐放性機能を有する医薬品としての DDS 試薬の開発が注目を浴びている分野である。マイクロセルラープラスチック素材は実用化されており、超臨界染色技術も実用化に近い。

## 【水熱処理技術の活用事例】

次に、水熱処理技術を活用したものについて紹介する。図2に示した超臨界状態の水は強力な酸化分解能を有していることから、PCBなどの難分解性有害物質の無害化や下水汚泥の分解が可能である。しかし、超臨界水をプロセス溶媒として用いる実用化装置は、システム全体としての整備

費用の低減化、過酷な条件に耐える材料の開発、運転操作の簡便化などの課題が有り、現在では特殊な用途における利用に限定されているのが実情である。

そこで、超臨界水条件よりも低温低压の条件で実施する水熱処理による有機物の加水分解反応を利用した例を図7に示す。本取組は、小豆島町内の産業廃棄物系バイオマスの循環利用の可能性を検討したものである。実験の結果（図8）、後段に続くメタン発酵によるガス発生量が、水熱処理によって増加することが確認できた。しかし、今回調査した実験条件の範囲内においては、メタン発酵の効率が顕著に向上する条件を見いだすには至らなかった。さらに詳細な実験によって最適な条件を絞り込み、水熱処理とメタン発酵との相関関係を明らかにして経済的に成り立つ処理プロセスを確定していくことが今後の課題であると考えられた[2]。

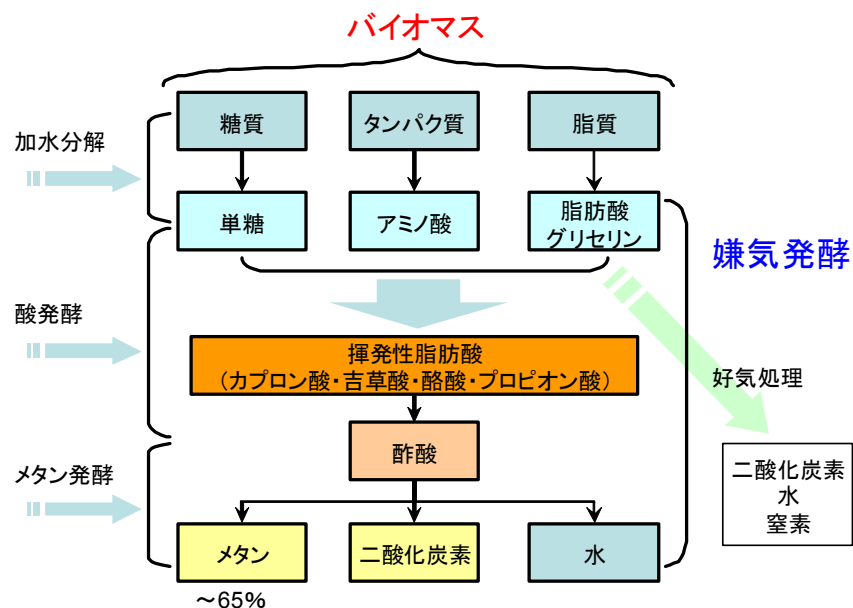


図7 水熱処理によるバイオマスの可溶化

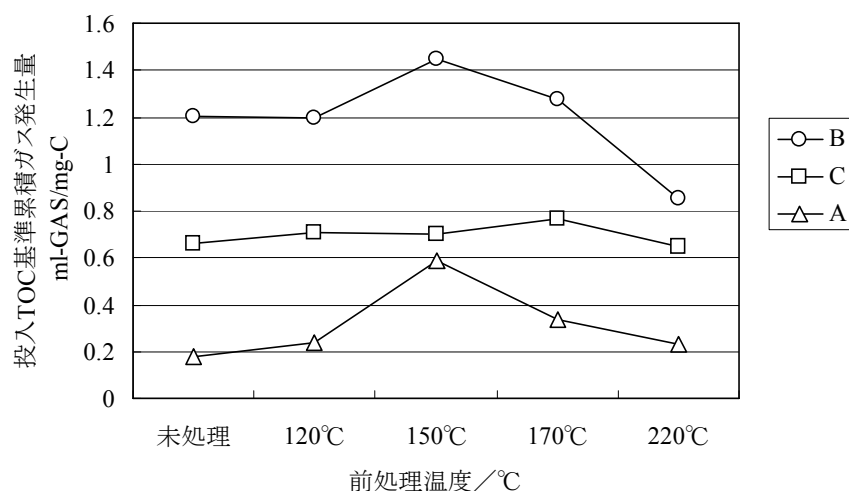


図8 水熱処理によるバイオガス発生量の変化

## 【今後の展望】

以上、超臨界二酸化炭素を用いた超臨界流体抽出法による有価物の回収に関する技術と水熱処理によるバイオマスの可溶化の技術に関する実施例を踏まえ、当該技術の実用化の可能性を示唆することができたと考えるが、県内産業の広範囲に亘って技術を普及するには至っていない。一方、当該技術の有する可能性については一般的事実としても示されている。図9は、動物性バイオマスの例として魚のアラを水熱処理することによって有価物（DHA など）を回収したものである。図10は植物性バイオマスの例としてサトウキビの搾りかすであるバカスを水熱分解して糖化した後、後段でバイオエタノールを製造したものである。図11は、超臨界処理によって得られた機能成分を添加

して製品化した商品の例である。財団の実施例と併せて考察すると、超臨界技術によって得られた機能性成分、あるいは機能性付与加工物そのものを製品化したものよりも、抽出成分を添加原料として製品化したものが多く見受けられるようになってきた。当該製品化の実例は今後の製品開発の参考になると考えられる。

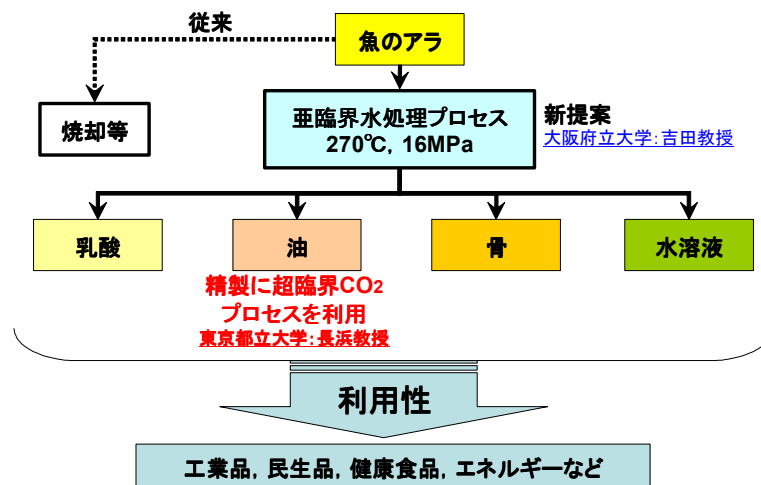


図9 水熱処理による魚介類残滓の処理

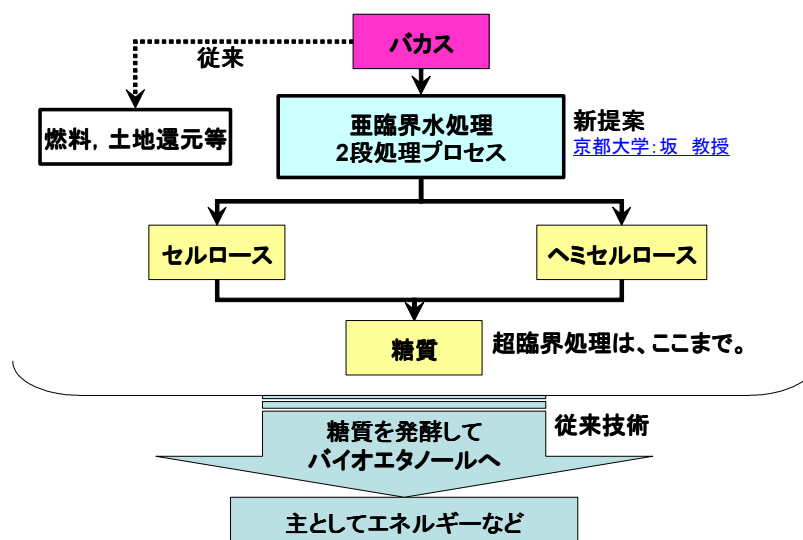


図10 水熱処理による植物残滓の処理



図11 超臨界流体利用技術による商品化の例

## 【おわりに】

超臨界技術によって素材を開発し、商品化を目指す場合のフローを図12に示した。まずは情報収集から開始し、基礎研究によってターゲットを選択し、開発研究によってそれらの中から有望なものを絞り込み、続いて実証実験によって商品を試作して市場調査を行う。そして最終的に商品として完成させて上市するという流れになるであ

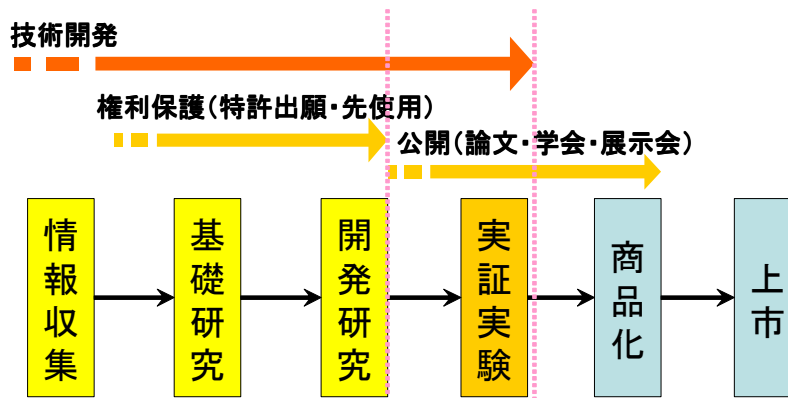


図12 技術開発から商品化まで

ろう。そして、この流れをシームレスに進むことが重要である。地域共同研究部では、主として情報収集から開発研究までを中心に実施している。実証実験の段階では、商品化の判断のための高度なプロセス技術と要素技術を用いて最適条件下で実験を行うことが必要であるが、このような取り組みが可能なところは大手プラントメーカーレベルの技術を有するところ[3]に絞られるであろう。役割分担として地域共同研究部では技術開発の可能性の検証を行うことが可能であると考えている。

地域共同研究部において、平成23年度から「超臨界流体抽出技術を用いた安心・安全な機能性食品素材の開発」を推進することとし、基礎実験から開発研究までの技術開発を可能とするため大型超臨界抽出装置を用いた機能性成分の抽出実験の委託開発に着手している。当該事業はまた、県内企業の皆様からのニーズ、大学・公的研究機関・各種産学官連携支援団体の皆様の協力によって成り立つものである。これまでに蓄積した技術シーズ、人材、設備、その他ノウハウなど、総合的資産とともに是非とも活用下れば幸いである。

## <引用文献>

- [1] 荒井康彦監修，“超臨界流体のすべて”，テクノシステム，東京（2002）
- [2] 小豆島緑地株式会社，“小豆島町における共同利用型バイオマス施設の事業化に関する調査報告書”，（2010）
- [3] 山形昌弘，“超臨界二酸化炭素の利用技術と実用化”，高温高压流体技術研究会 TETTER, 26（2008）