

二酸化炭素を利用した分離・抽出・洗浄技術 Technology of Separation, Extraction and Detergency with Carbon dioxide

金重 麻美 駒城 素子

Mami KANESHIGE and Motoko KOMAKI

(お茶の水女子大学 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

超臨界流体 (Supercritical Fluid: SFC) はその溶解特性、反応特性から、近年様々なプロセスへの応用が検討され、実用化が活発になってきている。その中でも超臨界二酸化炭素 ($scCO_2$) は温暖化現象を除いて安全性も高く、しかも安価な溶媒として、分離・抽出、化学反応、染色、洗浄など様々な分野に利用され始め、注目を集めている。

$scCO_2$ 系では、二酸化炭素の低い極性から、極性物質を溶解させるためには、界面活性剤(水マイクロエマルション)やコーソルベント(アルコール)など、添加剤の添加が不可欠である。そのため、 $scCO_2$ 中への極性物質の溶解を可能にする界面活性剤やコーソルベント等の研究も行われている^{1),5),6),7),8),9)}。

そこで本稿では、 $scCO_2$ の工業的利用、主に極性物質の溶解性を中心に同じような系である分離・抽出と、繊維製品の洗浄についてまとめた。

2. 超臨界二酸化炭素($scCO_2$)

SFC は、一般に臨界温度 (T_c) と臨界圧力 (P_c) を超えた非凝縮性高密度流体と定義される。

相図を図 1. に示す。ここで、気相と液相の間は蒸気圧曲線である。この蒸気圧曲線が高圧・高温側に伸びると、気相と液相とが共存する限界点、臨界点 (Critical Point: CP) に達する。この点では、気相と液相の界面が消滅し、CP 以上で物質は SFC となる。この CP は全ての物質に存在する。

また、温度は CP 以下 (付近)、圧力のみ CP を超えた (液体) 状態を特に亜臨界状態と呼んでいる。この状態では、SFC よりも高密度・高粘度の流体が得られる。

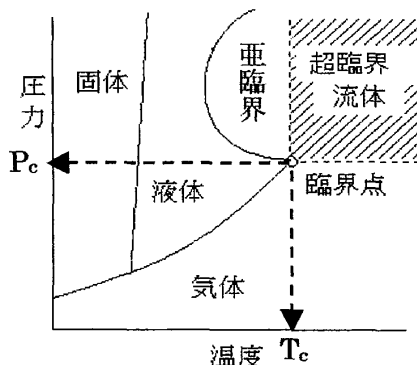


図 1. 二酸化炭素の相図

SFC の特徴を以下に簡単にまとめた。

- 液体並みの溶解性をもち、気体並みの高い拡散性をもつ
- 圧力変化や固体表面などで凝縮相 (液体) を作らない
- 密度、極性、粘性を広い範囲で制御することが可能
- 分子間の相互作用と、溶媒和構造は反応を阻害しない

SFC の中でも $scCO_2$ は、気体的な性質が強く、大きな自由体積を持ち、また分子内に四重極子を持つためルイス酸性を有している¹⁾ という特徴がある。

次に、この $scCO_2$ を様々な分野に利用する上での利点について簡単にまとめた^{2), 3), 4)}。

- 無極性物質を溶解する (*n*-ペンタンに近い性質)
- 無害で、不燃性である
- 臨界温度 (T_c : 31.3°C) が低いため、容易に SFC にすることができる
- 臨界圧 (P_c : 72.9MPa) が高いため、密度が高く、物質溶解性が高い
- 常温・常圧で気体であるため、使用後に溶質との分離が簡単であり、溶媒・溶質共にリサイクルでき、環境適合性が高い
- 安価である

3. 分離・抽出分野

分離・抽出分野ではコーヒーや紅茶からの脱カフェイン、ビールからのホップ、香料や魚油の抽出など食品分野での利用が知られているが、 $scCO_2$ の低い極性のため、初めは二酸化炭素と同等の極性の物質しか溶解させることができず、常圧付近で蒸気圧のきわめて小さい高分子量の物質も溶解させることができなかつた⁶⁾。

そこで、 $scCO_2$ の極性を増加させるために行なわれたのが、メタノールやエタノールといった極性コーソルベント (co-solvent) の添加である。 $scCO_2$ 中に極性物質、高分子物質の可溶化領域を形成するため、界面活性剤による分散相の形成が考えられ、様々な市販の界面活性剤の溶解性についても確かめられている⁵⁾。

ここでは、分離・抽出分野において、二酸化炭素の欠点を補うため、これまでに研究されてきた技術についてまとめた。

3.1. アルコールの添加⁶⁾

様々な圧力と温度における二酸化炭素の比誘電率が測定され、大気状態で 1.0 である比誘電率が、300bar・40℃で 1.6 となることがわかっている。さらに、12vol.%というエタノールの少量添加で、100bar、40℃における比誘電率が2.62まで増加することが報告されている。それにより、アルコール添加で、ある程度極性のある物質を scCO₂ 中に溶解することが出来るということが確認された。

3.2. 界面活性剤の添加

scCO₂中のマイクロエマルションは、図2に示すような逆ミセルを形成し、熱力学的に安定な系である。

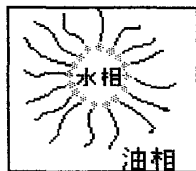


図.2 逆ミセル

scCO₂中には water in oil (W/O) マイクロエマルションの形成に使用される一般的なイオン性の界面活性剤 (Aerosol OT 等) はほとんど溶解しないことが知られている。そのため、親二酸化炭素基であるフッ素やシロキサン基を含む界面活性剤など、scCO₂に可溶性な界面活性剤の開発が行なわれている⁷⁾。

ここで、図3に Aerosol OT (ビスジエチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム) と、scCO₂のために開発された界面活性剤の構造を示した。

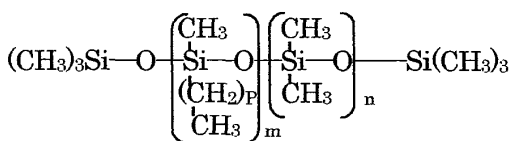
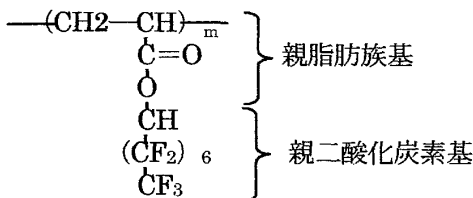
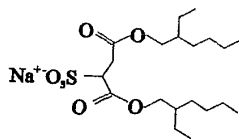


図.3 AOT (上) と二酸化炭素専用に開発された界面活性剤 (中：フッ素系、下：ケイ素系)

3.2.1. 二酸化炭素用の界面活性剤^{1),7),8)}

フッ化炭素化合物やケイ素系化合物は、双極子を持たず、ファンデルワールス力がかかなり小さいなど、二酸化炭素と同様の性質を持つため、scCO₂中に良く溶解することが知られている。

フッ素化された鎖は、結合エネルギー密度が低い集まりとなるため、溶解度パラメーターと分極率が非常に低い界面活性剤が設計でき、また NMR 測定によって二酸化炭素とフッ素化炭素化合物間に特別なファンデルワールス相互作用が存在することも観測されている。ここでは最も有望視されているフッ素系界面活性剤についてのこれまでの研究結果をまとめた。

研究に用いられている界面活性剤は大別すると、PFPE (パーフルオロポリエーテル) 鎖を 1 本持った一鎖型のもの (図 3 中)、炭化水素とフッ化炭素鎖を持つハイブリッド型、二鎖ともフッ化炭素であるものとの三種類がある。

w/ scCO₂ マイクロエマルション形成能力の一般的な指標とされているのは、界面活性剤 1 分子あたりいくつの水分子を可溶化できるかを示す、式 1 により与えられる W₀^Cである。

$$W_0^C = \frac{[\text{water}]_0 - [\text{water}]_s}{[\text{surfactant}]_0} \dots\dots \text{(式 1)}$$

[water]₀ : 系内の水の総モル数

[water]_s : CO₂に溶解する水の総モル数

[surfactant]₀ : 系内の界面活性剤の総モル数

現在までに、W/ scCO₂形成における W₀^C値は、一鎖型のものが約 15、ハイブリッド型 (F₇H₇) で約 32、二鎖のフッ化炭素鎖 (di-HCF₄) で約 20 であることが確認されている。しかし、一般の W/O で汎用されている AOT では約 60~70 (W/O マイクロエマルション中) と比べると遥かに低い。さらに F₇H₇では常温の大気中で加水分解が起こり、di-HCF₄ではマイクロエマルションの調整に scCO₂に水と同程度の密度 (500bar 以上の高圧力) が必要になることが報告されている。

安定性や調整条件の難しさなどを考慮すると実用に適した W/ scCO₂ マイクロエマルションを調整できる界面活性剤は確認されていないのが現状である。

3.2.2. Aerosol OT (AOT)

AOT は二酸化炭素にほとんど溶解しないと考えられていたが、コーソルベントとして 7.5%のエタノールを加えることによって溶解し、溶剤の比誘電率

が1.61以上で溶解させうるなど報告され、コーソルベント(エタノール)が微量だとしてもAOTが $scCO_2$ に溶解させられることも報告されている。

実際にAOTで形成されたマイクロエマルジョン中に極性物質を溶解させた研究では、中程度の極性物質(メチルオレンジ、リボフラビン)の溶解は可能だが、極性の高いHPTS(8-ヒドロキシ1,3,6-ピレントリルスルホン酸トリナトリウム塩)は溶解しない、その結果からAOTで形成されたマイクロエマルジョン中の水は、通常状態の水よりも低い極性(比誘電率 20 ± 5 程度)をもつことがわかっている。

これに対してフッ素系界面活性剤によって形成されたW/ $scCO_2$ マイクロエマルジョンの内部は、界面活性剤のイオン性の官能基と強く結合した水と、ミセル中心部のバルクの性質を有する水との二相構造になっている(図4)⁷⁾。

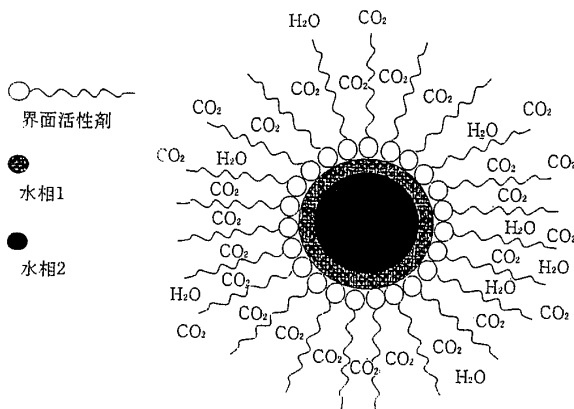


図4 フッ素系界面活性剤で形成されたW/ $scCO_2$ マイクロエマルジョン構造

しかし、AOTを用い、イーストからの極性物質の抽出が可能であったという報告⁹⁾もあり、今後の展開が期待される。

4. 繊維製品の洗浄

現在日本ではドライクリーニング溶剤として主に、塩素系溶剤、炭化水素系溶剤が用いられている。しかし、それら溶剤の人体に対する有害性(発ガン性、急性慢性毒性)や危険性(引火性、爆発性など)さらに、環境への有害性が問題であり、国際的にも使用されているドライクリーニング溶剤、特に塩素系溶剤は今後環境規制の対象になってくる。

代替溶剤・代替技術の検討として、ドイツを中心に欧米では、 $scCO_2$ ・液体二酸化炭素による洗浄システムの研究開発、実用化が活発に行われてきた。わが国では今年1月、東北大学他、機械メーカー5社の共同開発により、 $scCO_2$ による宅配クリーニングサービスが全国展開されはじめた¹⁰⁾。

本研究室では、ドライクリーニング溶剤として CO_2 を利用した洗浄装置を試作、設計し、多成分を複合した汚れによる綿人工汚染布を用いて洗浄実験を行なっている。そこで、これまでに得られた結果と、既に報告されている成果についてまとめて比較した。

4.1. 汚れの種類と洗浄性

これまで油脂汚れは二酸化炭素によって効果的に洗浄される一方、粒子汚れは洗浄されにくいことがわかっている¹¹⁾、砂の様な比較的大きな粒子は、機械力の増加とともに除去率も増加する(PERC(パークロエチレン)と比べて不十分)が、一方小さな汚れ粒子の除去には機械力は寄与せず、界面活性剤が必要である¹²⁾ことが報告されている。

4.2. 液体(亜臨界)と超臨界

繊維製品の洗浄には、 $scCO_2$ 以外に、液体二酸化炭素(LCD)による洗浄が行われ、密度の高さから機械力が多くかかるなどの理由で、LCDのほうが洗浄効率が高いことが報告¹²⁾され、実用的には $scCO_2$ での洗浄よりも、LCDを用いる系が主流となってきている。

しかし、本研究室で行った(機械力が二酸化炭素の流れによる流体力のみでの)実験では、 $scCO_2$ でも、低温・高圧条件下ではLCDに匹敵した洗浄効率が得られることがわかった¹³⁾。

4.3. コーソルベント(アルコール)添加

二相領域(液体-気体)で短鎖のアルコール6種についてRoosmalenらが行なった研究で良好な結果をもたらしたコーソルベントは、1プロパノール、2プロパノール、1ブタノール、2ブタノール、1ペンタノールであったが、経済性・安全性などから2-プロパノールが最適なコーソルベントであると結論付けている。¹⁴⁾

彼らは、そこでは大多数の汚れ(カーボンブラックで色付けした皮脂汚れ以外)除去においてコーソルベント添加により洗浄効率が増加し、その種類によって洗浄結果に差があることを明らかにし、その原因として

- ① アルコール添加による二酸化炭素の密度増加から、溶解力が増加
- ② 極性の添加物による汚れと添加物間の水素結合による溶解力の増加
- ③ 溶剤の粘度増加により抗力(drag force)が増加し、機械力が高くなる
- ④ 二酸化炭素と布、二酸化炭素と汚れ間の界面張力が減少する

などを考えている。また、彼らは溶媒の誘電率に着

目し、二酸化炭素混合溶媒の比誘電率 ϵ [-] を計算した (式 2)。

$$\epsilon = \sum v_i \epsilon_i \quad \dots\dots (式 2)$$

ϵ : 混合物の比誘電率
 v_i : I 成分の容積
 ϵ_i : I の比誘電率

式 2 より得たコーソルベント-二酸化炭素-水混合溶剤の比誘電率において 2.6 辺りでよい洗浄効率が得られており (図 5)、これは PERC の比誘電率 (21°C で 2.5) とほぼ等しいことなどを確かめている。

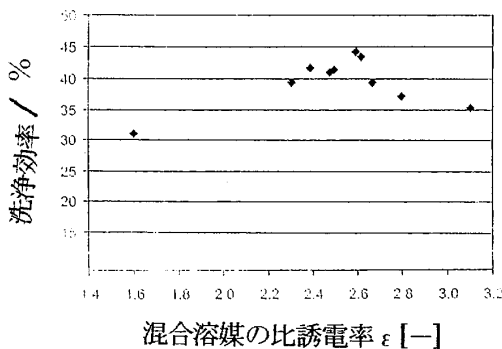


図.5 混合物の比誘電率の関数としての平均洗浄効率

超臨界・亜臨界状態で炭素数 3 までのアルコールを添加して本研究室で行った実験結果では、アルコールの比誘電率に比例して洗浄効率は高くなり、使用したアルコールの種類ではエチレングリーコールが最適な添加剤であるという結果となった。ただし、ここで用いた比誘電率は常温・常圧条件下でのアルコール単体についての値¹⁵⁾であり、洗浄実験条件下での系全体 (二酸化炭素とアルコール混合) の比誘電率ではない。

Roosmalen の報告と本研究室での結果の違いは、被洗物や、測定条件、添加剤添加方法の違いなどがあげられる。

これまでに添加剤を加えた系での種々の洗浄実験が行われているが、添加剤を加えたことにより、どのような作用で洗浄効率が上昇するかということはまだ明らかになっていない。

4.4. 界面活性剤

洗浄分野では LCD に対する溶解性の良好な界面活性剤について調査されている。その条件として

- 1) 極性が非常に低いこと、
- 2) 塩や無機物などの夾雑物質がないこと

が明らかになった。例として低エトキシ脂肪アルコールがあげられる¹⁶⁾。

LCD に使用されるコハク酸塩系洗剤に (特にプロテ

アーゼやアミラーゼなどの様な) 酵素を加える事も可能で LCD の洗浄能力を著しく増加させることができ、よい洗浄効果をもたらす¹⁷⁾ことも報告されている。

アミノ酸基を持つ界面活性剤 AmihopeLL が、二酸化炭素中の粒子汚れ除去に対し効果的であり、PERC と比較して粒子汚れの除去率は 84%、非粒子汚れの除去率は 98%、全汚れの除去率は 92% である^{11),12)} ことなどが確かめられ、二酸化炭素による洗浄で、従来の溶剤 (PERC) と比較できる程度の洗浄効率が得られることが明らかとなっている。

5. おわりに

二酸化炭素を溶媒に用いた研究、特に二酸化炭素に不溶な水溶性の物質や高分子物質を溶解させるための研究は、どの分野でも未だ発達段階である。二酸化炭素に最適な界面活性剤が開発され、それらの物質を容易に溶解させることが可能になれば、これらの分野は飛躍的に発展するであろうと思われる。今後の展開に期待したい。

- 1 表面、大竹勝人、鷺坂将伸、好野則夫、阿部正彦、40、353-367 (2002)
- 2 Jasco Report 超臨界最新技術特集号、1997
- 3 Jasco Report 超臨界最新技術特集第 2 号、1997
- 4 Jasco Report 超臨界最新技術特集第 3 号、1999
- 5 Keith A. Consani, Richard D. Smith, J. of Supercritical Fluids, 3, 51-65 (1990)
- 6 Brenda H. Hutton, Jilska M. Perera, Franz Grieser, Geoffrey W. Stevens, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 146, 227-241 (1999)
- 7 荒井康彦、超臨界流体のすべて、株式会社テクノシステム (2002)
- 8 Julian Eastoe, Audrey Dupont, David C. Steytler, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 8, 267-273 (2003)
- 9 Brenda H. Hutton, Jilska M. Perera, Franz Grieser, Geoffrey W. Stevens, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 189, 177-181 (2001)
- 10 日本経済工業新聞、9月26日 (2002)
- 11 M.J.E. van Roosmalen, G.F. Woerlee, G. J. Witkamp, 41st International Detergency Conference, 258-266 (2003)
- 12 M.J.E. van roosmalen, M. van Diggelen, G.F. Woerlee and G.J. Witkamp, J. Supercritical Flu., 27(1), 97-108(2003)
- 13 金重麻美, 駒城素子, 平成 16 年度繊維学会年次大会発表予稿集, 59, 148 (2004)
- 14 M.J.E. van Roosmalen, G.F. Woerlee, G.J. Witlamp, J. of Supercritical Fluids, 27, 337-344 (2003)
- 15 化学便覧-基礎編 II, 日本化学会編, 昭和 50 年
- 16 K. D. Hasenclever, 39th International Detergency Conference, 202-206 (2000)
- 17 Beatrix Follner, Georg Rohm, Jurgen Bohnen, 41st International Detergency Conference, 281-289 (2003)