超臨界二酸化炭素について
Supercritical Cabon Dioxide

中山仁礼 小川昭二郎
Nirei NAKAYAMA and Shojiro OGAWA
(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

有機化学合成において溶媒は必要不可欠である．しかし近年増加し続ける環境問題を考えると、必要とは言え影響を与える化学物質を見直さなくてはならないだろう．そのような環境問題を軽減するため、一部の企業や研究室では環境に影響を与えると思われる物質に代わる代替物質の研究が進められている．実際に行われている例は、ホスゲンを使わないウレタンの合成、超臨界二酸化炭素中の触媒反応、作業者・消費者・生態系には無害な農薬の開発などがあり、グリーンケミストリーを考慮した、環境に優しい化学反応が次々に生み出されている [1]．「グリーンケミストリー」とは「環境にやさしい化学」、「環境にやさしい分子・反応の設計」を考える化学、という意味で使われていることが多い．グリーンケミストリーを念頭においた研究が、近頃活発であると言うのは先に述べたが、中でも特に注目を集めているのが「超臨界流体」である．これは、学会や専門誌などで目にする機会が多く、その分野は多彩である．現在、分析・抽出・反応溶媒などに用いられているが、これからさらに発展し、ますます多くの分野で活躍する事が期待される．

ここでは超臨界流体、特に超臨界二酸化炭素の定義や性質、実用例などを見ていきたい．

2．超臨界流体とは

日常生活では、水道の蛇口をひねれば液体状態の水が出てくる．そして、その水を冷凍庫で十分に冷やせば氷、つまり固体状態の水が取り出され、水をやかんに入れ、火にかければやがて熱せられ、一部の水分子は蒸気となり、気体の水が空気中に分散してゆき、部屋の湿度を上昇させることになる．このように物質は３体といわれる、気体・液体・固体のいずれかの状態をとっており、どの状態をとるかはそのときの圧力・温度に依存している．その際に役立つ、いわば地図の様な役割を果たすのが相図であり、相図（Fig.1）を見ればその圧力と温度の関係を目でみることが出来る．

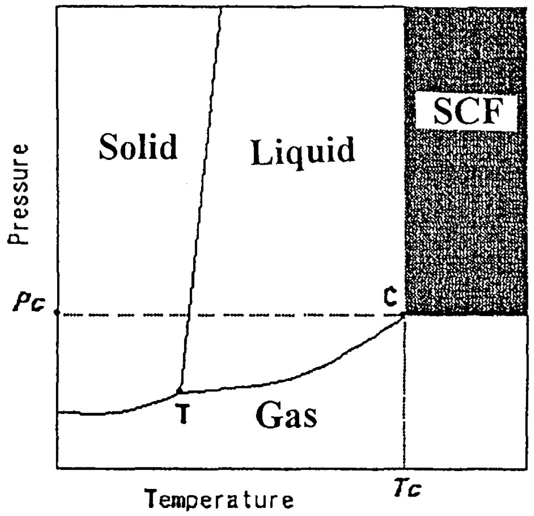

Fig.1 Phase diagram for a compound(T,triple point;C,critical point;Tc,critical temperature;Pc,critical pressure).

超臨界流体とは、物質の温度と圧力を調節して「臨界点」に到達させ、液体と気体の中間的な性質の流体にしたものをいう．超臨界状態に達する条件は物質により異なり、例えば二酸化炭素の場合Fig.1において臨界温度は(Tc)31.0℃、臨界圧力(Pc)は72.9atmという比較的マイルドな条件で臨界点(C)に達し、図の灰色部分の超臨界流体（Supercritical fluid,SCF）となる．水の臨界条件は臨界温度が374.2℃、臨界圧力218.3atmで厳しい環境で臨界点に達する．その他の、いくつかの物質の臨界条件Table.1示す．これを見ても二酸化炭素は他の物質に比べて、扱いやすい条件である事がよくわかる．

Table.1 Critical Constants [2]

materials	Tc(℃)	Pc(atm)
CO_2	31.1	72.9
H_2O	374.2	218.3
C_2H_5OH	243	63
NH_3	132.3	111.3
H_2	-239.9	12.8
N_2	-147	33.5
C_2H_6	32.3	48.2

超臨界状態に達した物質は、密度は液体に近い．粘度は気体に近く、かつ拡散係数が液体より大きいため、有機合成反応における良い溶媒となり、さらに物質の抽出速度が速いので、抽出などにも用いられる．Fig.2は気相、超臨界流体相、液相のそれぞれにおける分子触媒反応の様子を模式的に示したものである．液相の場合を見てみると、溶媒分子が反応の手助けをしてくれるものの、触媒分子と基質分子との間に溶媒分子が入り込み、混み合った状態で分子同士がぶつからずに反応が進まない場合がある．逆に、気相を見てみると媒体の密度が低いために、触媒分子と反応分子は自由に動き回れるものの、他の分子と出会うことが少なく、この場合も反応する物質にとっては満足な状況とはいえない．超臨界流体相の場合、ちょうど２つのよいところをとった、ほどよい環境を作り出すことが出来るのである．

溶媒として用いる場合、温度と圧力を臨界点以上で変えると溶媒特性も変わるので都合のよい状態にすることが可能である．また加圧して密度を液体程度に高めることも、減圧して気体にすることもできる．液体程度の密度に高める事によって、通常の液体の様に液体や固体物質を溶解する事も出来、その中で化学反応を行わせることも可能である[3]．超臨界流体を反応場として用いることで、特異な媒体効果と相挙動・相平衡により、溶解性・拡散性が増加する事で反応性が上がることが期待される．特に二酸化炭素に関しては前述のような緩和な条件で取り扱うことが出来る上に、さらに「無溶媒化学反応」が可能になる．つまり、二酸化炭素は常温常圧下では気体として存

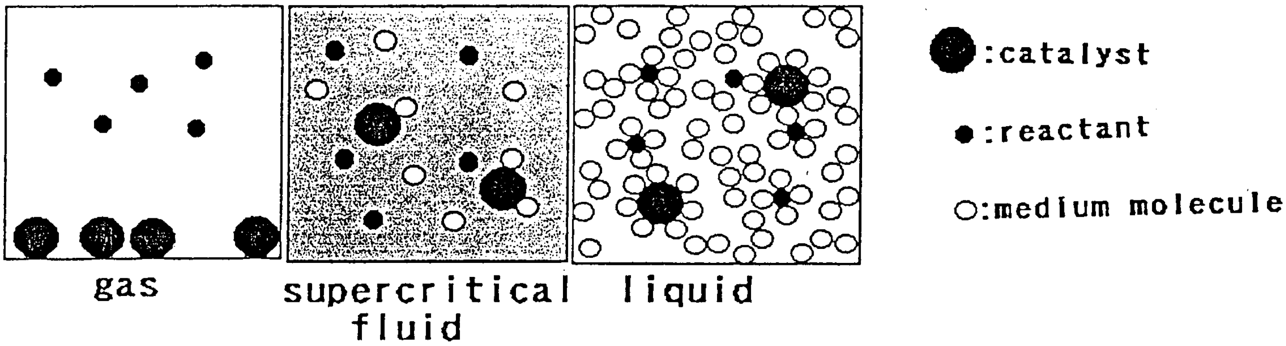

Fig.2

在するため、反応終了後、大気圧に戻すだけで反応媒体を目的物から簡単に除去することが出来、これは結果的に廃棄物を軽減することになる．

このような性質を活かして、超臨界二酸化炭素は有機合成に用いられる溶媒だけにとどまらず、抽出や分析、分離操作、などに実用化され、また更なる研究が様々なところに応用されているのである．

次の３節では超臨界二酸化炭素がどのような分野に応用されているか見ていく．

３．超臨界二酸化炭素の技術の実用例

本研究室でも以下のような装置(Fig.3)を用いて、超臨界二酸化炭素を溶媒とした有機合成を試みている．そのスケールは実験室的な規模であり、用いている反応用セルもごく小さいもの(長さ約 7cm、容量約 2ml)である．企業の工場などでは、合成や抽出は工業的にまた大量に作ることが要求されるために、使用している装置は比べ物にならないぐらいの大きさである．そしてその様な装置を用いて、超臨界流体での抽出や分解の実用化が徐々に始まってきている．以下にその実用例をあげる．

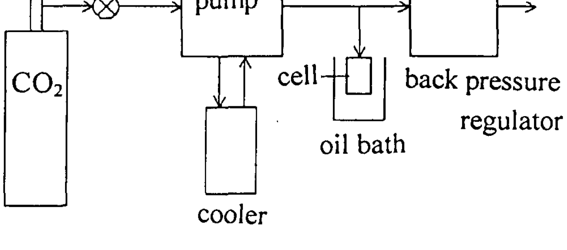

Fig.3 Appartus for synthesis in SCF

・エッセンシャルオイルの抽出

天然物からのエッセンシャルオイルの調整は一般には水蒸気蒸留、溶媒抽出などによって行われている．これらの方法では、芳香成分が熱によって分解したり、溶媒分離の時に成分損失があったりする．この場合も超臨界流体の利用は有効な方法であり、国内でも富士フレーバー株式会社[4]では香料の抽出を行っており、また神戸製鋼所[5]では動植物原料からの油脂類、香料、薬効成分の分離精製（人参エキス中の農薬除去）などを行っており、いくつかの企業では小規模ながら生産を行っており、既存の方法に比べてモノテルペンやアルデヒド含有量の少ないものが得られる事が報告されている[6]．

・脱カフェイン

コーヒー独特の芳香は、焙煎時のアミノ酸やショ糖などの熱分解によって初めて得られるため、芳香を失わずにカフェインを除去するには生豆の時点で行う必要がある．カフェインは極性が強い物質であるため二酸化炭素のみでは抽出が難しく、エントレーナー(超臨界流体に適当な成分を添加して溶解度を増加させることがある．このような目的で加えられる物質を一般にエントレーナーという)として水を加えた抽出方法がとられている．この方法はドイツやイギリスで広く生産が行われている[7]．

・染色

繊維の染色にも使われることがある．染料を超臨界二酸化炭素に溶かすとポリプロピレンのような普通では染色しにくい繊維でも、染める事が出来る．実際にドイツの E.Bach[8] らは Poly(ethylene-

terephthalate)の繊維に対して超臨界二酸化炭素を用いて染色をしているということが報告されている．また、福井県工業技術センターでは、そのような染色の過程で出た繊維に染着せずに残った、いわゆる未染着染料を回収できるという装置を考案しており、さらにここでも難染色繊維への染色の研究がされている[9]．

・有機合成

Tanko[10]らは超臨界二酸化炭素($scCO_2$)を溶媒にしたラジカル臭素化を報告している．条件を整えれば、選択性でも収率でも満足にいく結果になると言っている．たとえばトルエンは、臭素又はN-ブロモコハク酸イミド（NBS）でラジカル臭素化できるということを報告している(Fig.4)．臭素を使うと臭素化ベンジル（70%以上）と4-ブロモトルエンの混合物が、N-ブロモコハク酸イミドを使うと収率100%で臭化ベンジルが出来る．この反応は従来、溶媒としてクロロフルオロカーボン、四塩化炭素を用いていたところを超臨界二酸化炭素に置き換えた．

超臨界二酸化炭素の溶解度はヘキサンに似ている．このように、合成の溶媒として有機溶媒の代替物質として用い例場無害な気体を超臨界状態にしているので、環境にやさしい化学反応を行うことができる[1]。

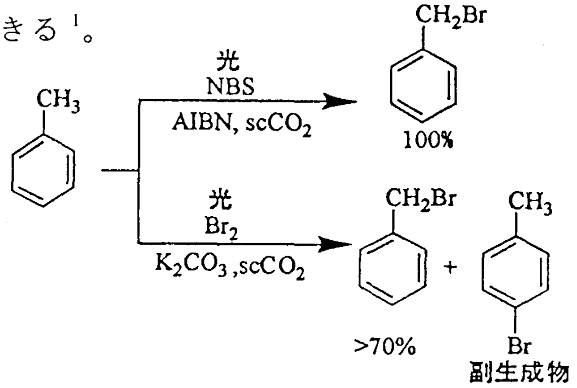

Fig.4 Scheme of radical bromination

4.おわりに

超臨界二酸化炭素は、毒性が少ない、引火性がない、容易に入手できる、反応後の処理がしやすいなどの理由で様々なところで用いられている．しかし、環境の面を考慮すると、ますます利用されるべきだという気がしてならない．超臨界水はダイオキシンやPETの分解など、廃棄物の分解をすることでよく知られているが、超臨界二酸化炭素においてもそのような機能があれば、水よりも穏やかな条件で分解可能であり、その後の回収も楽にできることからケミカルリサイクルがしやすくなるであろう．今後もこの分野のより一層の発展を期待したい．

---

1 P.T.Anastas and J.C.Warner,グリーンケミストリー,丸善(1999)

2 森俊明ら,現代科学,**8**,60(2000)

3 石井亮,化学と教育,**3**,158(2000)

4 株式会社富士フレーバー・ホームページ http://www.jtnet.ad.jp/WWW/fjf/ryuutaiJ.html

5 株式会社神戸製鋼所・ホームページ http://www.kobelco.co.jp/eng/p14j/sfe01.htm

6 武藤恒久「高圧力の科学と技術」**5**,2,85 (1996)

7 K.Zosel:Angew.Chem.Int.Engl.,**17**,702 (1978)

8 E.Bach,E.Cleve,International Symposium in Wakayama on Dyeing and Finishing of Textiles(1998)

9 福井県工業技術センター・ホームページ http://www.vcnet.fukui.fukui.jp/

10 Tanko,J.M.,and Blackert,J.F., Science,**263**,203(1994)