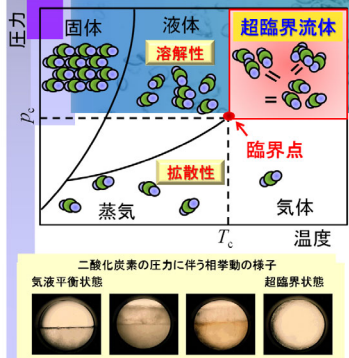


超臨界流体部会 2022年度 基礎セミナー
「超臨界CO₂および亜臨界水・超臨界水の基礎と応用技術」
2022(令和4)年11月28日(月), 東北大学東京分室会議室

展望講演

超臨界流体技術の概論
—歴史と今後の展望—



内田 博久 (Hirohisa Uchida)

金沢大学 理工研究域 フロンティア工学系 教授
〒920-1192 石川県金沢市角間町
TEL: 076-234-4820 FAX: 076-234-4829
E-mail: uchida@se.kanazawa-u.ac.jp

超臨界CO₂を利用した身近な技術
—食品分野(1)—



カフェインレスコーヒー



10ml

講演内容

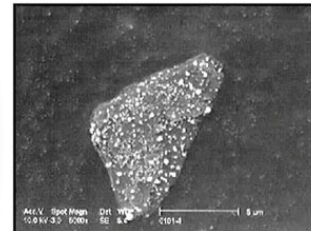
1. はじめに
2. 超臨界流体を利用した身近な技術
3. 超臨界流体とは
4. 超臨界流体の物性(マクロ物性とミクロ物性)
5. 超臨界流体関係の研究の歴史
6. 超臨界流体関係の研究の動向と現状
7. 超臨界流体技術の工業例(超臨界流体抽出, 超臨界洗浄, 超臨界染色, 超臨界発泡, 超臨界高分子成形加工, 超臨界殺菌, 超臨界水酸化分解, 超臨界水熱合成)
8. 超臨界流体利用のストラテジー
9. 超臨界流体利用技術の現状と今後の展望
10. おわりに

超臨界CO₂を利用した身近な技術
—材料分野(2)—



Racemic ibuprofen particles
produced by the RESS in
this work ($d_m = 270\text{ nm}$)

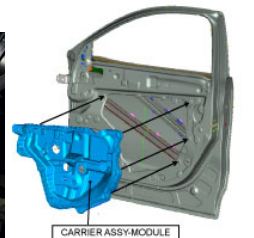
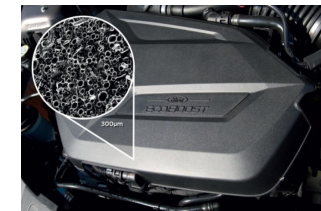
薬物の微粒子創製(イブuproフェン)



化粧品の複合粉体創製(花王(株)HPより)



超臨界染色された繊維と洋服(Nike社)



自動車用部品

超臨界CO₂を利用した身近な技術 —その他の分野(3)—

MITSUBISHI Eco-Cyber
フルオート
追いたき

三菱電機 エコサイバー WUシリーズ フルオートタイプ 460L SRT-HP46WJG

「自然冷媒CO₂ヒートポンプ式給湯機」の原理
(図は沸き上げ時の状態です)

1 空気から熱を回収しCO₂を蒸発させる
2 コンプレッサーでCO₂を圧縮・加熱する
3 CO₂の熱を水に伝える
4 高温になった水を湯にする
5 キャッチャーでお湯を回収する

超臨界洗浄装置

エコキュート(空気でお湯をわかす)

物質の三態

◆ **固体** ... 分子は規則的な状態(定位置で振動)
運動エネルギーは小さい
分子間力は大きい
モル体積:小(密度:大)

◆ **液体** ... 分子配列の規則性は壊れている
運動エネルギーは比較的小さい
分子間力は比較的大きい
密度は固体状態より小さい

◆ **気体** ... 分子の運動が自由になる
運動エネルギーは大きい
分子間力は小さい
モル体積:大(密度:小)

圧力

固体 液体 蒸気

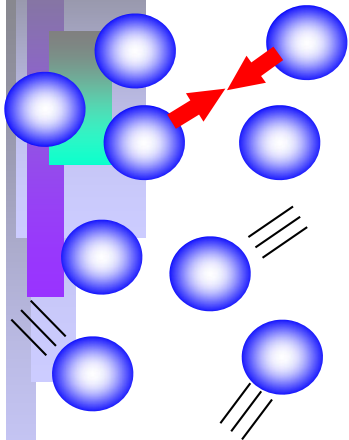
分子間力優勢

運動エネルギー優勢

三重点(t.p.)

温度

分子運動と凝縮



分子間にはvan der Waals力などによる引力(分子間力)が働くが、その値は有限である。

分子は温度に応じて運動エネルギーを持つ。
この値は温度が高くなれば無限に増大することができる。

温度をどんどん上げて運動エネルギーの量を増やし、同時に圧力をどんどん増加させる(密度を上げる → 分子間距離を減少させる)とどうなるだろうか？

超臨界流体とは —純物質の場合—

超臨界流体

超臨界流体

蒸気

液体

圧力

臨界圧力 p_c

臨界点(c.p.)

超臨界流体

分子間力優勢

運動エネルギー優勢

三重点(t.p.)

蒸気

気体

臨界温度 T_c

温度

超臨界流体とは何か？

- ◆ 超臨界流体とは、**臨界温度および臨界圧力を越えた状態にある流体**である。
- ◆ 超臨界流体とは、**臨界温度または臨界圧力のどちらかを越えた状態にある流体**と呼ばれる場合もある。
- ◆ 超臨界流体とは、**特別なものではなく、物質のある物理的状態の物質を示す言葉**である。

超臨界流体として用いられる物質の臨界定数

物質名	化学式	分子量	沸点 T_b [K]	臨界温度 T_c [K]	臨界圧力 p_c [MPa]	臨界体積 V_c [cm ³ /mol]	臨界圧縮率 Z_c [-]	偏心因子 ω [-]
フロン 12	CCl ₂ F ₂	120.913	243.45	385.10	4.130	217.00	0.280	0.179
フロン 22	CHClF ₂	86.468	232.14	369.28	4.986	166.00	0.274	0.221
メタン	CH ₄	16.043	111.66	190.56	4.599	98.60	0.286	0.011
メタノール	CH ₃ O	32.042	337.69	512.64	8.097	118.00	0.224	0.565
二酸化炭素	CO ₂	44.010	194.70	304.12	7.374	94.07	0.274	0.225
エチレン	C ₂ H ₄	28.054	169.42	282.34	5.041	131.10	0.282	0.087
エタン	C ₂ H ₆	30.070	184.55	305.32	4.872	145.50	0.279	0.099
エタノール	C ₂ H ₅ O	46.069	351.80	513.92	6.148	167.00	0.240	0.649
プロパン	C ₃ H ₈	44.097	231.02	369.83	4.248	200.00	0.276	0.152
ベンゼン	C ₆ H ₆	78.114	353.24	562.05	4.895	256.00	0.268	0.210
水	H ₂ O	18.015	373.15	647.14	22.064	55.95	0.229	0.344
アンモニア	NH ₃	17.031	239.82	405.40	11.353	72.47	0.255	0.257
亜酸化窒素	N ₂ O	44.013	184.67	309.60	7.255	97.00	0.273	0.160
キセノン	Xe	131.290	165.01	289.74	5.840	118.00	0.286	0.002

主な超臨界流体と応用範囲

超臨界流体として一般に使われているもの

水 ($T_c = 374.0 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_c = 22.06 \text{ MPa}$)

臨界条件が厳しく、反応性が高いために、もっぱら有機物の分解などに利用される。最近では反応溶媒としての利用が活発。

メタノール ($T_c = 239.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_c = 8.09 \text{ MPa}$)

反応媒体として面白い性質を有するが、**毒性・可燃性・臨界条件(臨界温度)の厳しさ(高さ)がネック**。

二酸化炭素 ($T_c = 31.0 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_c = 7.34 \text{ MPa}$)

従来は抽出溶媒として注目。**穏和な臨界条件**、既存の**有機溶媒に類似した性質**のため、代替溶媒・新規溶媒として期待される。

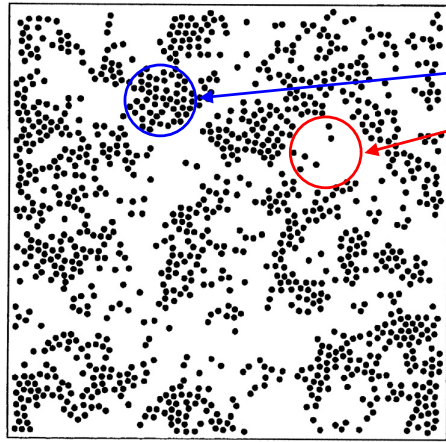
超臨界流体のマクロ物性

気体, 液体, 超臨界流体のマクロ物性値

物性	気体	超臨界流体	液体
密度 (kg m ⁻³)	0.6~2.0	300~900	600~1600
粘度 × 10 ⁶ (Pa · s)	1~3	1~9	20~300
動粘度 × 10 ⁸ (m ² s ⁻¹)	500~5000	2~20	10~500
拡散係数 (m ² s ⁻¹)	1 × 10 ⁻⁵ ~ 4 × 10 ⁻⁵	5 × 10 ⁻⁸ ~ 4 × 10 ⁻⁷	2 × 10 ⁻¹⁰ ~ 2 × 10 ⁻⁹
熱伝導率 × 10 ³ (W m ⁻¹ K ⁻¹)	4~30	20~150	80~250

- ◆ 気体と液体の中間の性質を有する
- ◆ 動粘度(粘度/密度)が小さく、自然対流が起こりやすい(熱移動・物質移動に有利)

超臨界流体のミクロ的性質



超臨界流体の溶媒構造

液体のように「密度の高い部分」と気体のように「密度の低い部分」が混ざり合った状態

超臨界流体の分子運動

ピコ秒オーダーで激しく動き回り集合・離散を繰り返している

→ 「密度ゆらぎ」を持つ状態

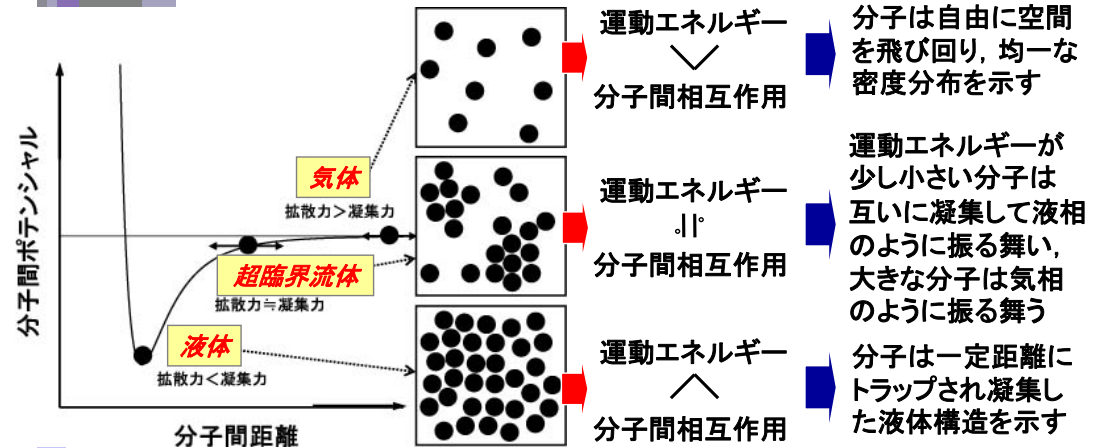
超臨界流体の特異な溶媒特性

密度ゆらぎから生じる溶媒和(クラスター)の生成に起因

Snapshot of a supercritical fluid obtained by molecular dynamics simulations

S.C. Tucker, Chem. Rev., 99, 391-418 (1999)

超臨界流体を運動エネルギーと分子間相互作用の観点から考えてみる



分子間相互作用と運動エネルギーの比較からみた物質の状態

超臨界流体のミクロ的性質

- (1) 溶質分子の周囲に溶媒分子(超臨界流体)が高密度で多数配位する溶媒和現象(クラスタリング)が生じる。→ 液体のような状態
- (2) 密度が非常に高いため、溶質分子同士の会合体(2量体以上)が生成しやすい。
- (3) 極性を有する溶質には極性を有するエンレーナ(共溶媒)分子が溶質に選択的に溶媒和(クラスタ)を生じる。極性を有しない溶質に対して極性を有するエンレーナ分子が溶媒和を形成するが、極性を有する場合よりも弱い結合状態である。

超臨界流体のマクロ的性質 (1)

- (1) 温度ならびに圧力を操作変数として密度を制御することができるため、**密度の関数で表される多くの溶媒特性の微調整が可能**である。
- (2) 熱に不安定な物質に対して、臨界温度の低い超臨界流体を用いれば**低温処理・操作が可能**であり、**熱変性が避けられる**。
- (3) 低粘性・高拡散性であり、表面張力がないため、**固体材料・多孔性物質・ナノ加工材料(微細構造等)への浸透性に優れており、高い物質移動速度が期待される**。
- (4) 臨界点近傍では、熱伝導率が極大を示すため**高い熱移動速度が得られ、反応熱などの除去が効果的に行える**。

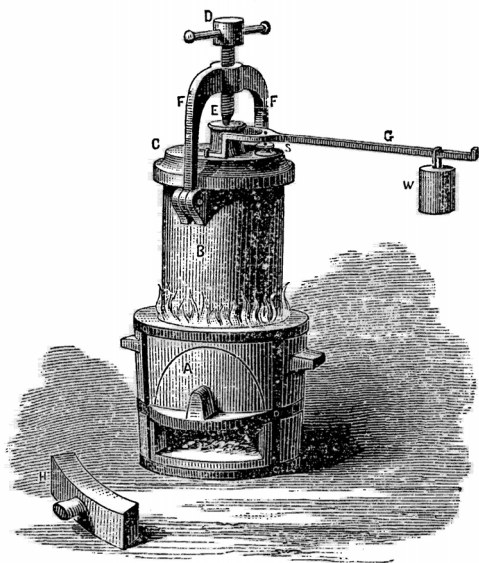
超臨界流体のマクロ的性質 (2)

- (5) 動粘度(=粘度/密度)が気体・液体に比較してかなり小さく、**自然対流が発生しやすい物質**および熱移動に関して気体・液体溶媒より 大きく有利である。
- (6) 溶媒和の構造及びダイナミクス, さらに誘電率やイオン積も温度・圧力の操作により調整されるため、**反応速度及び経路の制御が期待できる**。例えば、超臨界水の比誘電率は 有機溶媒と同程度であり、イオン積は常温の100倍となるため、ラジカル反応場(高温定圧)からイオン反応場(亜臨界水)の制御が可能である。つまり、**温度・圧力の条件によって反応機構が変化**する。温度が高いことから、**反応は全般的に高速**であり、また活性化エネルギーの高い分解反応が促進され、熱分解、酸化分解、加水分解やメタノリシスが迅速に進む。

超臨界流体関係の研究の歴史

- ◆ **臨界点の発見**
1822年の**Cagniard de la Tour**による大砲の砲身を用いた実験により、エタノール等に対する**臨界点**を発見。(Ann. Chim. Phys., 2, 127 (1822))
- ◆ **臨界点(Critical Point)の名称の提案**
1869年の**Andrews**による二酸化炭素を用いた実験により**Critical Point**という名称が提案。(Philos. Trans. Roy. Soc. London, 159, 575 (1869))
- ◆ **超臨界流体の特異的な溶解特性の発見**
1879年に**Hannay**と**Hogarth**により、**超臨界エタノールへのヨウ化カリウムの溶解現象**が発見。(Proc. Roy. Soc. London, 29, 324 (1879))
- ◆ **超臨界流体抽出の提案・発展**
1954年に、Kerr-McGee社(米国)による**超臨界流体を利用した残渣油脱漚法(ROSE法)のパイロットプラント稼働**。
1955年に、**Todd**と**Elgin**により、超臨界エチレンに対する非揮発性物質の溶解性が分離プロセスに利用できることが発見。
1960年代に、Max Plank研究所の**Zosel**により、超臨界流体抽出法に関する200以上の研究および特許が提出。
1971年に、HAG社(西独)により、**超臨界二酸化炭素による脱カフェインプロセスが工業化**。

Cagniard de la Tourが用いた装置



大砲の砲身を加工した耐圧容器の中に1/3ほどのエタノールと石を封入して加熱し、石の転がる音を聞いたところ、ある温度で液相が消失するのがわかった。

(Ann. Chim. Phys., 2, 127 (1822))

超臨界流体関係の研究の歴史 (1)

年	事項と発見者・発明者
1822-1823年	気液臨界点の発見[C. Cagniard de la Tour]
1845年	Michael Faraday(電磁気学で有名)が臨界点および超臨界状態について言及
1857年	超臨界水とガラスおよび鉱物との反応[G.-A. Daubrée]
1861年	液体CO ₂ に対する固体の溶解[G. Gore]
1869年	CO ₂ の相平衡関係の研究 → 「臨界点」の命名[T. Andrews]
1873年	van der Waals 状態方程式の発表[Johannes Diderik van der Waals]
1875年	Thomas Andrews が超臨界流体への物質の溶解性を発見(ただし、Andrewsの死後まで未発表)
1879年	超臨界水と鉱物の反応に関する系統的研究[C. Friedel, E. Sarasin]
1879-1880年	超臨界流体に対する固体の溶解現象の発見[J.B. Hannay, J. Hogarth] 超臨界流体の急速膨張による固体の微粒化現象の発見[J.B. Hannay, J. Hogarth] 高圧NH ₃ とNaの反応[J.B. Hannay, J. Hogarth]
1896年	超臨界流体の固体への溶解(固体の融解)[P. Villard]
1898年	超臨界エチレンとヨウ素の反応[P. Villard]
1906年	超臨界エチレンの重合反応(オリゴマーの生成)[V. Ipatiev]
1913年	超臨界NOおよびCOの反応性[E. Briner, N. Boubnoff]
1914年	超臨界NH ₃ とクロロエチレンの反応[A. Stähler]
1938年	HClとプロピレンの反応[C.H. Holder, D. Maass]
1946年	SO ₂ とNH ₃ の酸化反応(臨界点近傍での反応速度の増大・異常現象の発見)[島海達郎ら]
1954年	超臨界流体を利用した残渣油脱漚法(ROSE法)のパイロットプラント稼働[Kerr-McGee社(米国)]
1955年	超臨界エチレンによる非揮発性物質の抽出の可能性について言及(超臨界流体抽出法の原理の発見)[D.B. Todd, J.C. Elgin]
1962年	超臨界流体クロマトグラフィーの発案[E. Klesper, A.H. Corwin, D.A. Turner]
1963年	超臨界流体を利用した混合物の分離法の提案[K. Zosel(Max-Planck研究所)]
1970年	超臨界CO ₂ によるコーヒー豆の脱カフェインプロセスの提案[K. Zosel(Max-Planck研究所)]
1971年	超臨界CO ₂ によるコーヒー豆の脱カフェインプロセスの工業化[HAG社(西独)]
1978年	超臨界CO ₂ によるコーヒー豆の脱カフェインプロセスの大型プラント稼働[HAG社(西独)]
1979年	超臨界流体を利用した残渣油脱漚法(ROSE法)の工業プラント稼働[Penzoil社, Kerr-McGee社(米国)]

超臨界流体関係の研究の歴史 (2)

年	事項と発見者・発明者
1979年	超臨界水酸化(SCWO)法による廃棄物処理技術の提案[Michael Model]
1980年	超臨界水酸化(SCWO)法による廃棄物処理装置の開発[MODAR Inc.(米国)]
1982年	超臨界CO ₂ によるホップ抽出の工業化[SKW Trostberg AG社(西独)]
1983年	日本で初めての超臨界CO ₂ 抽出に関する学会発表[山口勝巳ら,「超臨界ガス抽出法の水産物への適用」,昭和58年度日本水産学会秋季大会,講演要旨集p.185]
1984年	超臨界CO ₂ を利用した微粒子創製技術(RESS法)の発案[V.J. Krukonic] 日本での最初の超臨界CO ₂ 抽出プラントの稼働[富士フレイバー(株)]
1985年	超臨界流体抽出を応用した1-ブテン水和プロセスの工業化[出光石油化学(株)(現 出光興産(株))][平成元年度(第30回)石油学会賞受賞(1990)]
1986年	超臨界溶体急速膨張(Rapid Expansion of Supercritical Solutions: RESS)法の命名[D.W. Matsonら]
1989年	ガス貧溶媒晶析(GAS)法の提案[P.M. Gallagherら]
1990年	超臨界水酸化(SCWO)法による廃棄物処理装置(Industrial Supercritical Water Oxidation:iSCWO)の販売[General Atomics Electromagnetic Systems Group(GA-EMS)(米国)]
1991年	超臨界流体堆積(SCFD)法による薄膜創製技術の提案[B.M. Hybertsonら] 超臨界CO ₂ 染色技術の提案[Ciba-Geigy AG社, J. Jasperら, D. Werthemannら]
1992年	超臨界水熱合成法によるナノ粒子合成技術の提案[T. Adchiriら]
1993年	エアロゾル溶媒抽出(ASES)法による微粒子創製法の提案[J. Bleichら] 超臨界貧溶媒晶析(SAS)法による微粒子創製法の提案[D.J. Dixonら]
1994年	ガス飽和溶体利用粒子創製(Particles from Gas Saturated Solutions: PGSS)法の提案[E. Weidnerら] 超臨界流体抽出装置の開発[Supercritical Fluid Technologies, Inc.(米国)]
1995年	溶体による固体の分散促進(SEDS)法による微粒子創製技術の提案[P. Yorkら]
1999年	超臨界CO ₂ を冷媒として用いた自然冷媒ヒートポンプ給湯機(エコキュート)の発明[(株)デンソー・東京電力(株)・(財)電力中央研究所]
2000年	超臨界CO ₂ を利用したテフロン(フッ素樹脂)の製造技術の工業化[デュボン][商業化は2002年]
2001年	気泡乾燥を用いたCO ₂ 利用噴霧(CAN-BD)法による微粒子創製技術の提案[R.E. Sieversら] 超臨界CO ₂ 利用微細化(SAA)法による微粒子創製技術の提案[E. Reverchon] 膨張溶液減圧晶析(DELOS)法による微粒子創製技術の提案[N. Ventosaら]

超臨界流体関係の研究の歴史 (3)

年	事項と発見者・発明者
2001年	超臨界CO ₂ を冷媒として用いた自然冷媒ヒートポンプ給湯機(エコキュート)の発売[(株)コロナ, 三菱電機(株), 積水化学工業(株), 四変テック(株), 九州変圧器(株)[現 (株)キューベン], (株)日立空調システム[現 日立アプライアンス(株)] 超臨界CO ₂ を利用した殺菌装置(マイクロバブル超臨界CO ₂ 殺菌装置 MBSS-1000)の発売[(株)島津製作所][第44回日刊工業新聞社十大製品賞受賞(2001)]
2002年	超臨界CO ₂ 抽出でコレステロールを除去したキュービーゼロ ノンコレステロールの発売[キュービー(株)] 超臨界CO ₂ を利用した木材への殺菌剤の含浸技術の実用化[FLS milio社(デンマーク)]
2004年	超臨界CO ₂ を利用した晶析技術による化粧品(ファインフィット)の製造技術の工業化[花王(株)]
2005年	超臨界CO ₂ を利用したDIAM コルク製造技術の実用化(プラントはスペインに建設)[Sabat社(現 Ocnco Bouchage社)(フランス)]
2006年	超臨界水熱反応技術による廃棄物処理技術の開発[Supercritical Solutions Inc.(米国)]
2007年	超臨界水熱反応技術 Cat-HTR™(Catalytic Hydrothermal Reactor)によるプラスチックの油化技術の開発[Licella Holdings Ltd.(オーストラリア)]
2008年	超臨界CO ₂ を利用した染色技術の実用化[DyeCoo Textile Systems(オランダ)の設立] 超臨界流体(窒素, CO ₂)を利用したコアバック法と組み合わせた自動車用プラスチックの射出発泡成形技術の開発[マツダ(株)][マツダ CX-5のドアモジュールに適用(2012)] 超臨界水熱合成法による金属有機構造体(MOF: Metal Organic Frameworks)の製造[Promethean Particles Ltd.(英国)]
2011年	超臨界CO ₂ を用いた塗装システムの実用化[加美電子工業(株)][第3回ものづくり日本大賞受賞(2009)] 超臨界CO ₂ を用いたエアフィルター再生技術の実用化[ダイダイン(株)] 超臨界CO ₂ ガスタービン発電システムの成功[(株)エネルギー総合工学研究所, 熱技術開発(株), 東京工業大学, 東京大学]
2012年	超臨界水熱合成法によるLiFePO ₄ の製造[Hanwha Chemical(Hanwha Solutions Chemical Division Co.)(韓国)] 超臨界CO ₂ を用いた生地染色の実用化技術(ColorDry)の発表[Nike Inc.(米国), DyeCoo Textile Systems B.V.(オランダ), Far Eastern New Century Corp.(遠東新世紀)]
2014年	ColorPR™により染色されたボロシャツの発売[Nike Inc.(米国)]
2016年	超臨界水熱反応法 Cat-HTR™を利用したプラスチックの油化技術(HydroPR™)開発[Mura Technology Ltd.(英国)]
2018年	超臨界水熱合成法によるナノ材料合成装置の基本設計・ナノ材料製造・販売[(株)スーパーナノデザイン(日本)]
2021年	超臨界水熱反応技術を利用したHydroPR™によるプラスチックの油化事業の開始[三菱ケミカル(株), (株)ENEOS]

超臨界流体部会の歴史

◆ 化学工学会「超臨界流体部会」の歴史

- (1)「新しい状態方程式の開発に関する研究会」(状態方程式研究会)
(代表:齋藤正三郎東北大学名誉教授)
[1982年に化学工学協会(現化学工学会)に設置]
- (2)化学工学協会「超臨界流体高度利用研究会」が発足(1987年)
- (3)化学工学会「超臨界流体高度利用特別研究会」に改組(1990年)
- (4)化学工学会「超臨界流体部会」の設立(部会制)(1991年3月1日)

◆ 化学工学会「超臨界流体部会」の歴代部会長

- 1) 幸田 清一郎(東京大学), 2) 荒井康彦(九州大学), 3) 栃木 勝己(日本大学), 4) 佐古 猛(静岡大学), 5) 船造 俊孝(中央大学), 6) 後藤 元信(熊本大学 → 名古屋大学), 7) 阿尻 雅文(東北大学), 8) 大島 義人(東京大学), 9) 古屋 武(産業技術総合研究所), 10) 猪股 宏(東北大学), 11) 渡邊 賢(東北大学)

超臨界流体関係の研究の動向と現状

超臨界流体研究の世界的動向

第1期 1980年代 → 石油ショックによる省エネルギーブーム

超臨界CO₂抽出等の超臨界CO₂を利用した分離技術に関する研究

第2期 1990年代 → 環境問題の深刻化と意識の高まり

超臨界水に関する研究(超臨界水による廃棄物分解, 超臨界水酸化(SCWO)法による廃棄物分解・プラスチック油化等

- ・レイチェル・カーソン,「沈黙の春」,新潮社(1974)
- ・ドネラ H.メドウズ,「成長の限界(ローマ・クラブレポート)」,ダイヤモンド社(1972)
- ・アル・ゴア,「不都合な真実」,ランダムハウス講談社(2007)

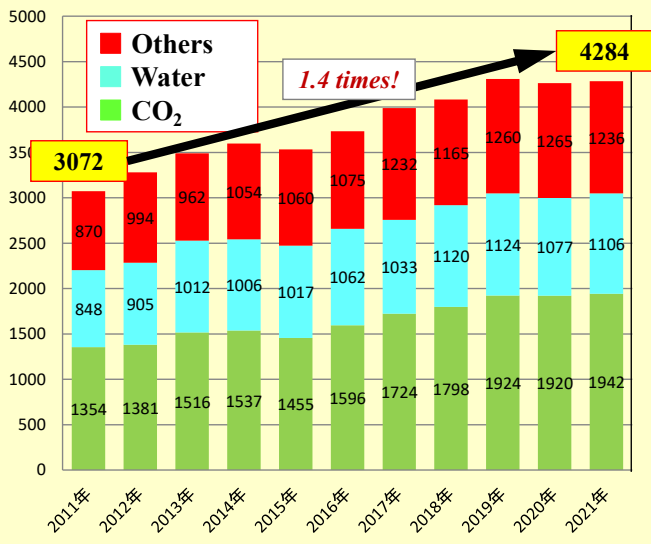
第3期 90年代後半~2000年代 → 機能性材料開発指向の高まり

超臨界流体(CO₂・水)を利用した材料創製技術(ナノ粒子・複合粒子など)・材料加工技術が多い。特に,超臨界CO₂を有効利用した技術(超臨界洗浄,超臨界発泡,超臨界染色等)が数多く提案されている。

第4期 ~現在 → 持続可能な開発目標(SDGs),環境・エネルギー問題

低コスト,省エネルギー,低環境負荷である超臨界流体(CO₂・水)技術への再評価が高まる。食品・医療・エレクトロニクス分野への新展開。

世界の超臨界流体関連研究の動向



超臨界流体を利用した研究報告は、10年で1.4倍以上増加している。

超臨界水を利用した研究報告は、この5年間に増加している。

超臨界CO₂を利用した研究報告の約1/3は材料製造・処理に関するものである。

超臨界流体に関する研究の論文発表数の10年間の動向 (Web of Knowledgeによる検索結果)

超臨界流体関係の研究の動向と現状

超臨界流体研究の現在の状況

- ◆ **分離精製への応用** → 超臨界CO₂抽出[カフェイン・ホップ・コレステロール・健康食品等]・薬効成分・香料・色素・スパイス類・油脂類の抽出, アルコール濃縮, 石油精製, 食品・薬物・木材・土壌等からの有害物の除去など, 超臨界洗浄[精密機械の洗浄, クリーニングなど], 超臨界乾燥
- ◆ **反応** → 超臨界CO₂中での有機合成・酵素反応・ポリマー重合, 超臨界水酸化反応(SCWO)による廃棄物分解・プラスチック油化, 超臨界・亜臨界水による廃棄物・バイオマス等の分解
- ◆ **材料創製への応用** → 超臨界CO₂晶析による医薬品・化粧品の微粒子製造, 薄膜製造(メッキ・コーティングを含む), 微細部品への埋込, マイクロカプセル製造, 高分子成形加工, 高分子の機能加工, 高分子の発泡, 超臨界染色, 高分子・繊維の表面加工, セラミックの脱バインダー, エマルジョン製造・微細化, 塗装, 超臨界水熱合成によるナノ材料創製
- ◆ **分析への応用** → 超臨界流体クロマトグラフィー
- ◆ **その他** → 殺菌, 殺菌剤の木材への含浸, ヒートポンプの冷媒, ガスタービン用媒体

超臨界流体技術の工業例 —超臨界流体抽出—



超臨界CO₂抽出によるフレーバー成分抽出プラント(曾田香料(株))



超臨界CO₂抽出装置 (最大600 L)(三菱化工機(株)製, 会社HPより引用)



超臨界二酸化炭素洗浄装置(洗浄槽容積: 1.5 m³)(ダイダ(株)のプレスリリースより引用)



超臨界CO₂抽出による脱カフェインプラント(超臨界技術センター(株)製, (株)堀口珈琲のHPより引用: <https://www.kohikobo.co.jp/channel/16517/>)

超臨界流体技術の工業例 —超臨界流体抽出—

海外での超臨界流体抽出の応用例

- ・ **コーヒーの脱カフェイン**(アメリカ, ドイツ, イタリア) HAG AG社(旧西独)の工場が世界最初の実用例(1971年~) 10,000~50,000トン/年のプラントが稼働
- ・ **ホップエキスの抽出**(アメリカ, ドイツ, オーストラリア) 2,000~6,000トン/年のプラントが稼働



ハーブの抽出(インド) 2×600 L(55 MPa)



米からの農薬の抽出(台湾) 3×5800 L(32.5 MPa)



ホップと栄養補助食品の抽出(ニュージーランド) 3×850 L(55 MPa)

超臨界流体技術の工業例 —超臨界流体抽出—



食用油の抽出(韓国) 2×3800 L(55 MPa)



コルクからの2,4,6-トリクロロアニソール(TCA)の抽出(スペイン)
3×8300 L(15 MPa) → 「DIAMコルク」として販売
☆現時点で世界最大の超臨界二酸化炭素抽出プラント

29

超臨界流体技術の工業例 —その他の応用例—



超臨界乾燥装置((株)レグザムHPより)



超臨界CO₂染色(ColorDry)装置,
(Sole Collector News (2013)HPより)



マイクロバブル超臨界CO₂殺菌装置((株)島津製作所製 MBSS-1000)



MuCell射出成形装置((株)日本製鋼所ホームページ: <http://www.jsw.co.jp/>)



30

超臨界流体技術の工業例 —超臨界水酸化法—



超臨界水酸化(SCWO)によるプラスチックの油化技術(HydroPROSTM)
(Mura Technology Ltd.のHPより引用)

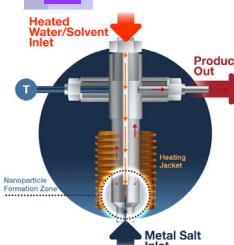


超臨界水酸化(SCWO)に廃棄物処理装置
(General Atomics Electromagnetic Systems (GA-EMS)社の(iSCWO), 会社のHPより引用)



31

超臨界流体技術の工業例 —超臨界水熱合成—

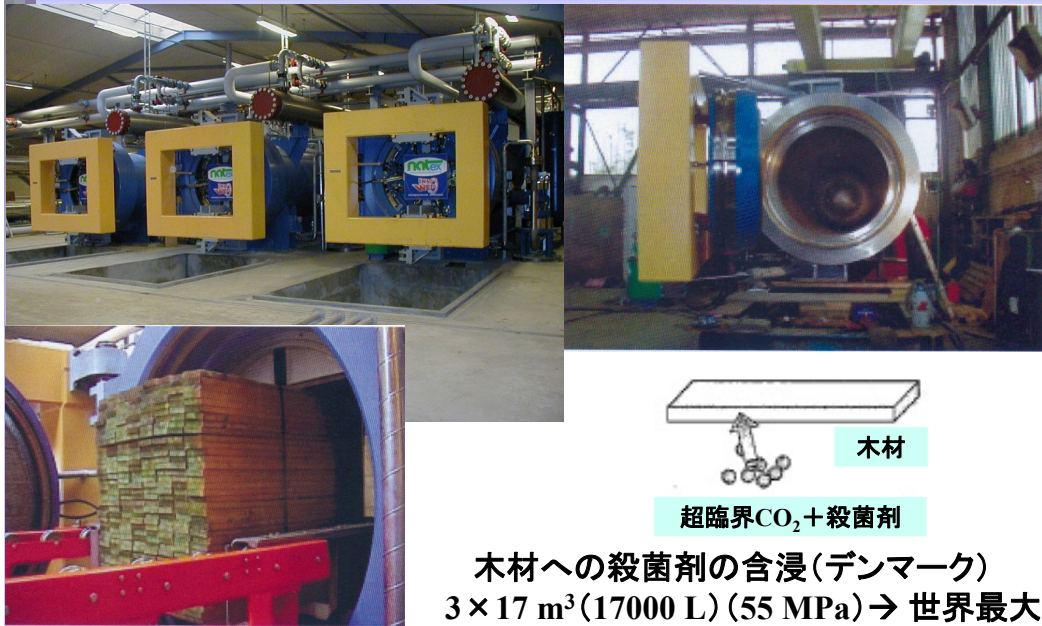


超臨界水熱合成法によるナノ粒子合成装置 (Promethean Particles Ltd.製, Institute of Physics (IOP)のHPより引用)

超臨界水熱合成法によるナノ粒子合成装置 (Hanwha Co.製, T. Adschiri et al., Green Chem., 13, 1380–1390 (2011)より引用)

32

世界最大の超臨界流体技術装置



超臨界流体利用のストラテジー

有機溶媒類似の特性

温度、圧力による溶媒特性の制御

溶媒和の影響小

高拡散性・低粘性

気液界面の消失

- 地球環境への負荷小
- 高い安全性
- 溶媒除去工程の省略可
- 溶解度の制御
- 誘電率、イオン積の制御
- 高過飽和度付与可能
- 反応速度増大
- 短時間での特性変化
- プロセスの単純化
- 反応速度増大
- 有機物の導入
- 多孔質体への拡散
- 溶液との混合性向上
- 反応速度増大
- 材料創製時間の短縮
- 収縮の抑制
- 均一材料創製場の生成
- ナノ・マイクロ空間への応用

液体の代替溶媒 (平衡, 定常, 長時間, 大型)

既存の手法でできることを代替する代替溶媒プロセスの開発

+

特異的特性の積極的な利用 (非平衡, 非定常, 短時間, マイクロ化)

既存の手法では困難なこと, または問題が生じるプロセスの構築

応用

- ◆ 食品・薬物分野
- ◆ 電気電子分野
- ◆ 医療・介護分野

超臨界流体利用技術の現状と今後の展望

◆ 超臨界流体利用技術に関する研究は、既存の手法の操作特性の解明や新しい手法の提案に関する研究だけでなく、**既存手法のアプリケーションの拡大へ研究が移行している。** 今後は、**環境分野, エネルギー分野, ナノテクノロジー・MEMS分野, エレクトロニクス分野, 医療・介護分野**といった**先端技術への超臨界流体の適用がこれまで以上に活発になることが予想され、超臨界流体利用技術の大きな進展が期待できる。**

超臨界流体技術は現在の技術革新のキーテクノロジーの一つ

これらの技術は新しいものであり、現時点では工業化された例は少ないが、徐々に基礎研究からパイロットプラントレベルに展開している実用化間近の技術が提案されている。

超臨界流体利用技術の現状と今後の展望

SDGsが目指す脱炭素社会という言葉に代表される持続可能・循環型の産業・社会システムの構築が求められる昨今、**超臨界流体の特異的な溶媒特性を積極的に利用することにより、種々の分野で従来にない画期的な工学的応用が期待される。**



超臨界流体利用技術のさらなる実用化展開促進には、これまでの研究成果を整理・再検討し、問題点を抽出・明確化することにより、「**基礎研究レベル**」から工業化を念頭に置いた「**応用研究 (汎用性の強化, 連続プロセスの実現, 生産性・品質・コスト等の検討および高圧ガス保安対応)**」に対して**スパイラル方式のステージアップが必要**となる。

超臨界流体関連の書籍類(代表例)



超臨界流体技術を深く勉強するための参考書

- 1) 齋藤正三郎 監修, 超臨界流体の科学と技術, 三共ビジネス (1996)
- 2) 佐古猛 編, 超臨界流体—環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開—, アグネ承風社 (2001)
- 3) 荒井康彦 監修, 超臨界流体のすべて, テクノシステム (2002)
- 4) 長浜邦雄, 鈴木功, 食品への超臨界流体応用ハンドブック, サイエンスフォーラム (2002)
- 5) 長浜邦雄, 加藤覚, 乗富秀富, 新しい抽出技術—超臨界・液膜・逆ミセル—, 培風館 (2002)
- 6) 碓屋隆雄 監修, 超臨界流体反応法の基礎と応用, シーエムシー (2004)
- 7) 超臨界流体の最新応用技術—環境保全・高分子加工・各種合成反応—, NTS (2004)
- 8) 佐古猛, 岡島いづみ, 超臨界流体のはなし, 日刊工業新聞社 (2006)
- 9) 佐古猛 監修, 超臨界流体技術の開発と応用, シーエムシー (2008)
- 10) 化学工学会超臨界流体部会 編, 超臨界流体入門, 丸善 (2008)
- 11) 阿尻雅文 監修, 超臨界流体技術とナノテクノロジー開発, シーエムシー (2010)
- 12) 近藤英一 編, 半導体・MEMSのための超臨界流体, コロナ社 (2012)
- 13) 福里隆一, 後藤元信, 実用超臨界流体技術, 分離技術会 (2013)
- 14) 後藤元信 編, 躍進する超臨界流体技術—新しいプロセスの原理とその実用化—, コロナ社 (2014)

超臨界「CO₂」利用技術の意義

化学産業から排出される「CO₂」



CO₂分子

温室効果ガスとして問題視

Carbon dioxide Capture and Strage (CCS) 技術の
発展と問題点の顕在化 → 「貯留」の問題化

溶媒として「CO₂」を利用 ⇒ 「超臨界CO₂」

→ CO₂を利用した技術の開発

地球温暖化を始めとする環境問題, ひいては人類の
持続的発展を可能にする技術になることを実現!



Prof. Hirohisa UCHIDA, Ph.D.
 Faculty of Frontier Engineering, Institute of Science and Engineering,
 Kanazawa University
 Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa, 920-1192 JAPAN
 TEL: (81)-76-234-4820 FAX: (81)-76-234-4829
 E-mail: uchida@se.kanazawa-u.ac.jp

Higashi Chaya District