

化学工学会 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」
2022.11.28-29 東北大学東京分室

Confidential

**超臨界流体を利用した
分離・抽出技術**

後藤元信
超臨界技術センター株式会社
名古屋大学マテリアルイノベーション研究所

SCTC
Super Critical Technology Centre Co., Ltd. (SCTC)

Outline

超臨界流体抽出における溶解度

- 溶解度パラメータ
- 超臨界流体抽出における抽出速度
- 抽出プロセス
- 高压(アドバンスト)超臨界CO2抽出
- 向流抽出プロセス
- カロテノイドの異性化

2

溶解度

超臨界二酸化炭素の天然物の溶解特性 (40°C, 30MPa)

相互溶解あるいは溶解度大	僅かに溶解	溶解しない
<ul style="list-style-type: none"> 低分子物質 脂肪族化合物 エステル類 アルデヒド類 ケトン類 アルコール類 モノテルペン類 セスキテルペン類 	<ul style="list-style-type: none"> 高分子物質 脂肪族化合物、エステル類、アルデヒド類、ケトン類、アルコール類 置換基を有するモノテルペン類 置換基を有するセスキテルペン類 カルボン酸 アミノ基(-NH2)、スルフィド(-SH)を有する極性物質 	<ul style="list-style-type: none"> 糖 タンパク質 無機塩 ポリフェノール 極性物質

- 極性が高いほど溶解度は小さい。例えば、水酸基が増えるにつれて極性が高くなり、水酸基をメチル化することにより極性が下がり、それにつれて溶解度も変化する。
- 分子量の増加に伴い溶解度が減少する。
- 側鎖は溶解度を増加させる。
- 不飽和結合は溶解度を増加させる。
- 芳香族は溶解度を減少させる。
- 極性の低い低分子の物質は完全に溶解する。
- 高分子や極性の高い物質は溶解しにくい。

3

溶解度

Chrastilモデル

$\ln(s) = k \ln(\rho) + a/T + b$

$a = \Delta H / R$
 $b = -\ln(M^*c / (M_s + kMc)) + q$

s は溶質の溶解度, ρ は流体密度,
 k 溶媒と分子数, q は定数,
 M_s と M_c は溶質と溶媒の分子量

溶質の溶解度を超臨界流体の密度と両対数プロットで直線となる関係で相関させるもので、溶質が溶媒のk個の分子と溶媒和して溶媒流体と平衡にあるという仮定を基にしている

4

溶解度

魚油成分のChrastilパラメータ

$\ln(s) = k \ln(\rho) + a/T + b$ $s, \rho = [g/L]$

Lipid Component	k	a	b
Myristic acid, C14:0	6.42	- 9,300	- 10.2
Palmitic acid, C16:0	7.00	- 12,029	- 07.0
Stearic acid, C18:0	5.81	- 15,890	- 12.0
Oleic acid, C18:1	7.92	- 3,982	- 38.1
Linoleic acid, C18:2	9.71	- 5,211	- 46.3
Triolein (Triglyceride)	10.28	- 2,057	- 61.5
Stearic Acid Ethyl Ester, C18:0	5.80	- 2,446	- 26.7
Oleic Acid Ethyl Ester, C18:1	7.78	- 1,947	- 40.9
Linoleic Acid Ethyl Ester, C18:2	7.17	- 2,193	- 36.2
EPA Ethyl Ester, C20:5 ω-3	8.62	- 2,473	- 45.2
DHA Ethyl Ester, C22:6 ω-3	7.76	- 1,784	- 42.1
Squalene	6.54	- 3,937	- 28.2
Vitamin A	5.07	- 3,072	- 21.7
β-Carotene	8.63	- 11,576	- 23.3

5

溶解度

超臨界二酸化炭素中への精油成分の溶解度 (40°C, 30MPa)

成分	溶解度	備考
Anisole	miscible	トキシベンゼン、香料等
Camphor	miscible	シヨウノウ、香料、防虫剤等
Furfural	miscible	殺菌剤、除草剤等
Limonene	miscible	オレンジ油の主成分
Pinene	miscible	精油成分の一種
Salicylaldehyde	miscible	香料等
Valealdehyde	miscible	バレアルデヒド
Hydrocinamaldehyde	17wt%	
Eugenol	10wt%	オイゲノール、スパイス、香料等
Piperonal	10wt%	ビペロナル、香料等
Thymol	9wt%	殺菌剤等
Cinnamaldehyde	4wt%	香料等
Lupulones	0.124wt%	β酸
Humulones	0.50wt%	α苦味酸、ビール調整剤

6

SCITC

Outline

Outline

- 超臨界流体抽出における溶解度
- 溶解度パラメータ**
- 超臨界流体抽出における抽出速度
- 抽出プロセス
- 高圧(アドバンスト)超臨界CO2抽出
- 向流抽出プロセス
- カロテノイドの異性化

7

SCITC

溶解度パラメータ

ハンセン(Hansen)溶解度パラメータ

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

水素結合項
極性項
分散項

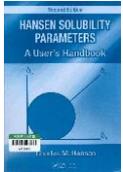
$$\delta_i = (\Delta E_{v,i} / V)^{1/2}$$

温度依存性 $\frac{\delta}{\delta_{ref}} = \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{r,ref}} \right)^{0.34}$

超臨界流体 $\delta_{fluid} = 1.25(P_C)^{1/2} (\rho_{r,fluid} / \rho_{r,liquid})$

溶質と溶媒間の最大の溶解度 $\delta_{fluid} = \delta_0$

完全混合するときの条件 $(\delta_{fluid} - \delta_0) = 5.11 \text{ MPa}^{1/2}$

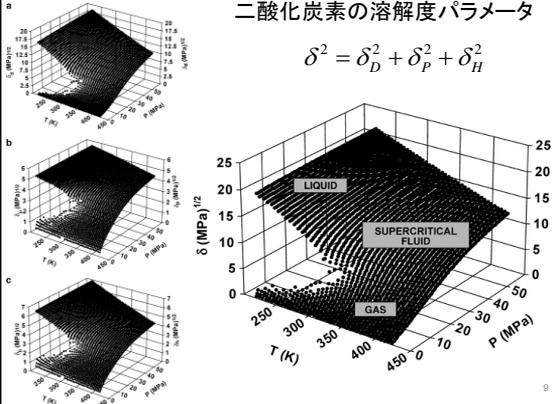


8

SCITC

溶解度パラメータ

二酸化炭素の溶解度パラメータ

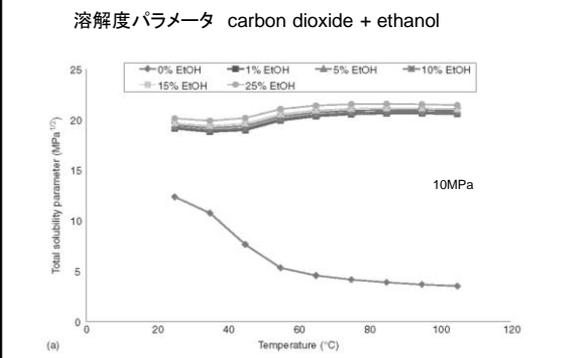
$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$


9

SCITC

溶解度パラメータ

溶解度パラメータ carbon dioxide + ethanol



10MPa

J. W. King

10

SCITC

溶解度パラメータ

各種天然物の溶解度パラメータ

物質名	溶解度パラメータ [MPa ^{1/2}]			
	δ_D	δ_P	δ_H	δ
1 クルクミン	23.2	7.88	16.8	29.5
2 シクロコップサイシン	20.7	6.32	10.8	24.1
3 カプサイシン	19.6	6.01	10.5	22.9
4 ビベリン	19.4	7.10	8.16	22.6
5 カプサンチン	17.5	4.64	10.2	20.6
6 ルチン	17.5	3.97	9.98	20.4
7 ヴィオキサントレン	18.0	4.83	7.79	20.2
8 セアキサンチン	17.8	4.52	7.53	19.7
9 ルチン	17.6	3.78	7.14	19.3
10 カプソルビン	17.8	3.6	6.01	19.0
11 ルチン	17.5	3.62	4.91	18.4
12 クリプトキサンチン	17.4	3.50	5.40	18.4
13 β -カロテン	17.1	2.39	5.54	18.0

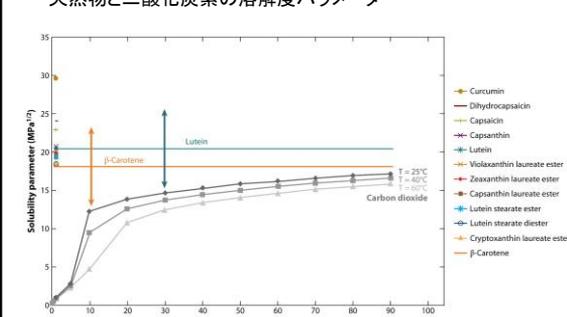
J. W. King

11

SCITC

溶解度パラメータ

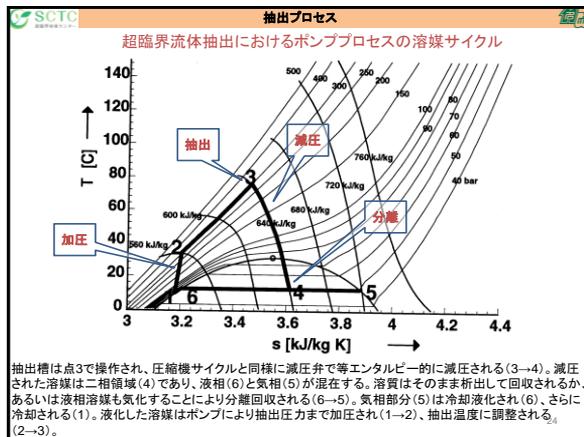
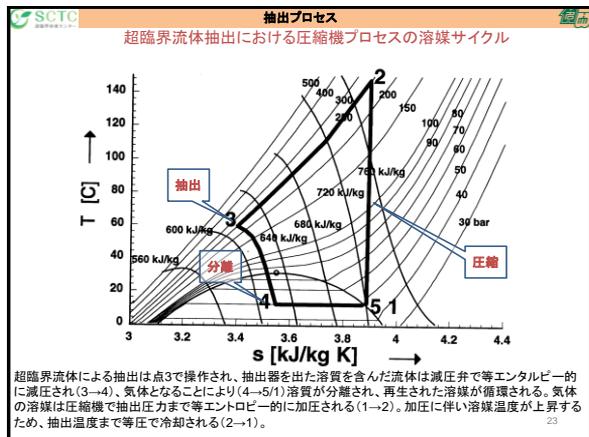
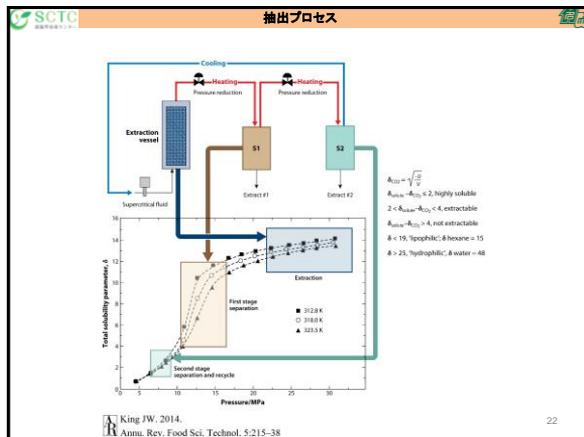
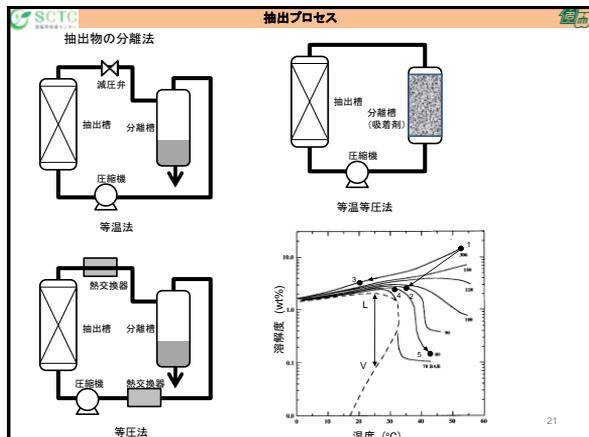
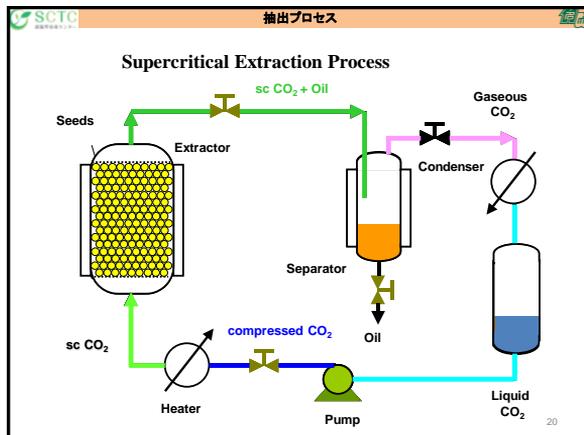
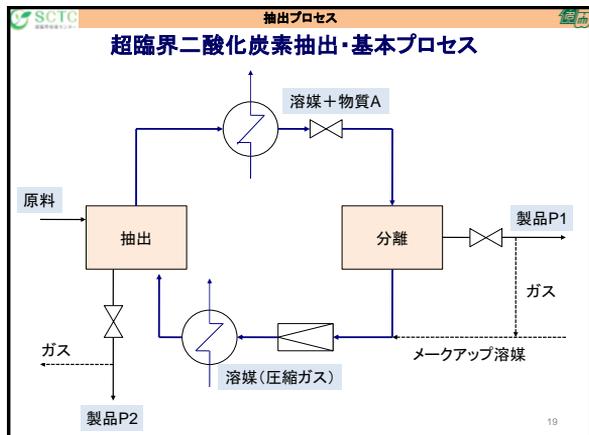
天然物と二酸化炭素の溶解度パラメータ



King JW, 2014. Annu. Rev. Food Sci. Technol. 5:215-38

カロテノイドの溶解度は圧力に伴い増加する

12



抽出プロセス

生産規模プラントの例

Company	Equipment Provider	Application	Autoclave Size	Capacity	Location
CEA	Müller	Extraction	3 x 200 l	500 t	France
Arkopharma	Separex	Extraction : phytopharm	2 x 400 l	-	France
Cal Chauvet ou Cal Pfizer	Müller	Extraction : Perfumes	4 x 100 l	400 t	France
Hytex	Separex	Extraction	3 x 350 l	2 000 t	France
Flavex		Extraction		2 000 t	Germany
Agrisana	Separex/Fedegari	Extraction	4 x 350 l	1 000 t	Italy
SKW / Trosberg	Uhde/Krupp	Bitter component from hop	6 x 6500 l	20 000 t	Germany
SKW / Trosberg	Uhde/Krupp + Scholler-Bleckman	Extraction of caffeine from tea and coffee	2 x 2000 l	20 000 t	Germany
SKW / Trosberg	Uhde/Krupp + Scholler-Bleckman	Extraction of caffeine		22 000 t	Italy
Barth & Co	Uhde/Krupp	Hop	4 x 4000 l	-	Germany
Hag AG ou HACO AG	Uhde/Krupp	Extraction of caffeine	3 x 3000 l	50 000 t	Germany
Hag AG ou HACO AG	Uhde/Krupp	Hop	4 x 4000 l	20 000 t	Germany
Maxwell House Division of Kraft General Foods	-	Extraction of caffeine	1 x 35 000 l	50 000	USA Houston
Pitt-Des-Moines (John Haas, Inc.)	Uhde/Krupp	Hop	4 x 3000 l	-	USA: Yakima, WA
Pfizer	-	-	-	12 000 t	USA: Sydney, NB
Fuji Flavor Co	Uhde/Krupp	Flavors	1 x 3000 l	-	Japan
Philip Morris	Vereinigte Schmiedewerke	Extraction of nicotine	7 x 10 000 l	-	USA Champion

抽出プロセス

米の洗浄プラント

台湾




残留農薬と重金属を抽出除去

Capacity: 5,800L x 3
Throughput : 4 tons/hr

抽出プロセス

Extraction: Purification of Cork

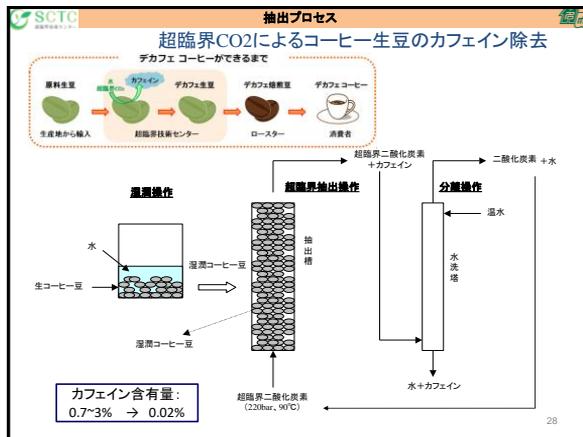
Cork production: capacity 6000 t/y, 1.2 billion of cork stoppers




Trichloro-Anisole



Cork purification Plant, DIAM Bouchage , San Vicente de Alcantara [Spain]
(Autoclaves: 3 x 18 m³ / 150 bar) <https://www.youtube.com/watch?v=LUT61yaVp1k>



抽出プロセス





PROZESSTECHNOLOGIE

Specifications
 YEAR 1992
 COUNTRY Italy
 PLANT Decaffeination plant
 CUSTOMER SKW/Degussa now Lavazza
 PRODUCT Coffee
 CAPACITY 10 000 MT/year 3x20 m³
 REMARK First caffeine recovery
 EXECUTED under Schoeller-Bleckmann GesmbH

- 抽出プロセス**
- Outline**
- 超臨界流体抽出における溶解度
 - 溶解度パラメータ
 - 超臨界流体抽出における抽出速度
 - 抽出プロセス
 - **高圧(アドバンスト)超臨界CO₂抽出**
 - 向流抽出プロセス
 - カロテノイドの異性化

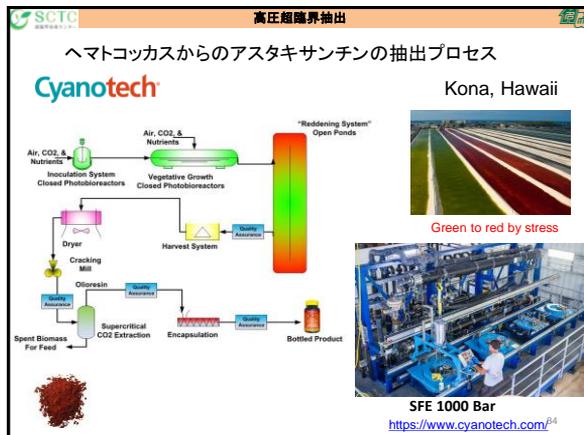
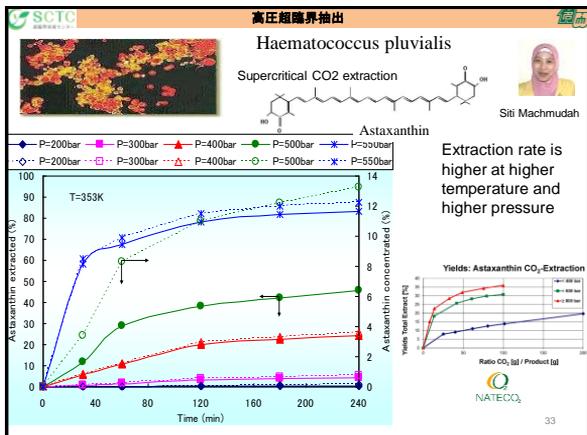
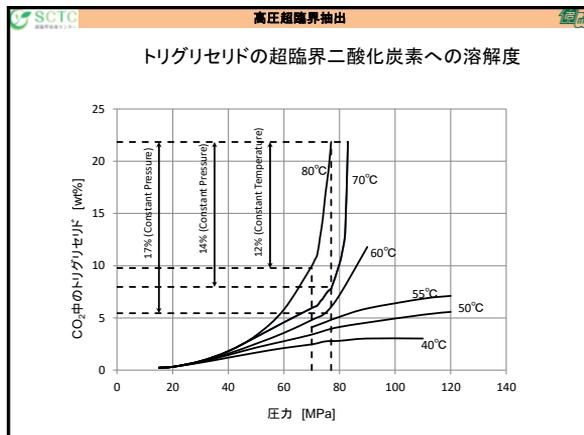
SCIC 高圧超臨界抽出

高圧超臨界二酸化炭素抽出 Ultrahigh pressure SFE

高圧(300bar以上)のメリット

- 1. 操作コストの低減
- 2. 装置の小型化
- 3. 低圧CO₂に難溶性の物質が抽出可能
- 4. エントレーナを使わず抽出可能
- 5. 全成分抽出+多段分離による分画

31



SCIC 高圧超臨界抽出

1000 bar Extractor

Joben Bio-Medical Co., Ltd., Taiwan

キノコ "Antrodia cinnamomea"
牛樟芝
ベニクスノキタケ

35

SCIC 高圧超臨界抽出

ゴマ種子オイル

Extractor (2 x 3000L, 800 bar)

高抽出率: ~100%
機能成分を高含有: tocopherol, sesamol, sesamin

韓国

36

高圧超臨界抽出

従来法と高圧超臨界二酸化炭素抽出法との比較

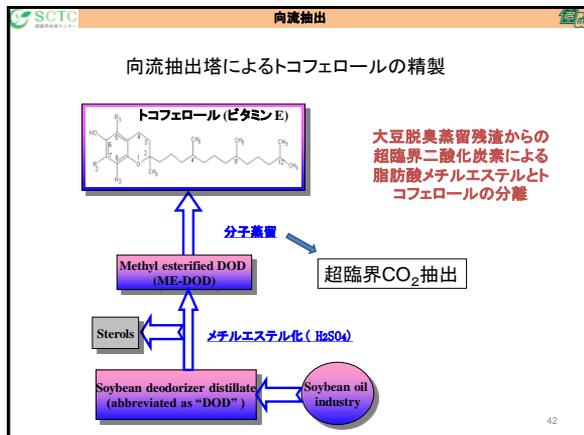
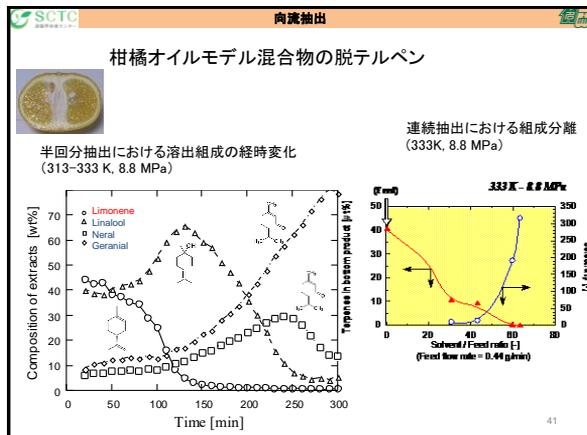
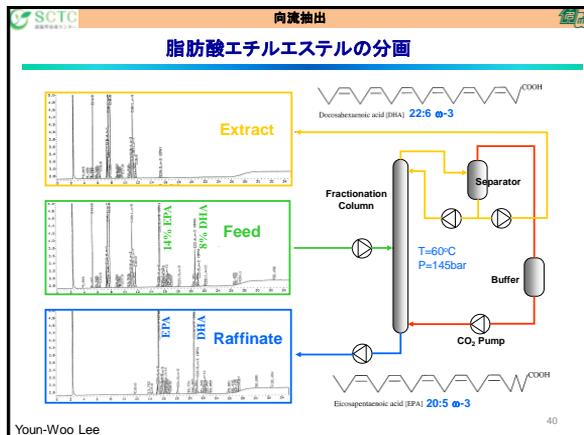
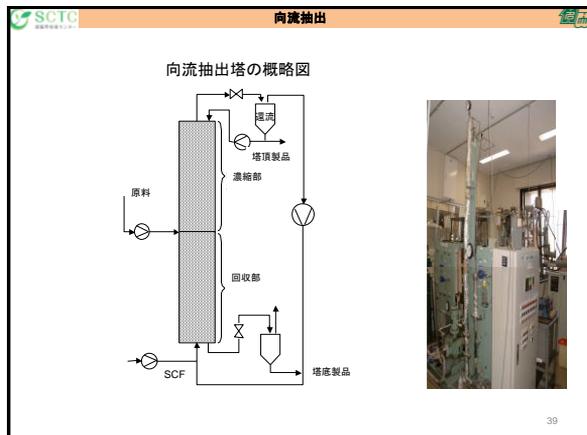
項目	溶媒抽出法	従来型超臨界二酸化炭素抽出法 (30MPa, 40°C)	高圧超臨界二酸化炭素抽出法 (50MPa, 80°C)
抽出操作	・ヘキサン抽出: 低圧二酸化炭素抽出と収率はほぼ同じ ・収率向上のために各種有機溶媒を選定	・ナツメグ種子の抽出率: 約16% ・ピペリンの溶解度: 0.8g/kg ・クルクミン(ターメリックの主要成分、オレオレンジンは色素)は殆ど溶解しない	・ナツメグ種子の抽出率: 約27% ・ピペリンの溶解度: 6g/kg ・クルクミンの抽出率: 5~12%
分離操作	(溶媒除去操作) ・抽出物からの残留溶媒除去 → (蒸留法) ↓ ・低沸点成分(低分子物質)の蒸発損失: 収率低下 ・抽出物の熱安定性の恐れ ・抽出物中への溶媒残留の懸念 (食品、医薬品分野での残留溶媒規制クリアへの課題)	・上記、溶媒除去操作での課題克服	(二段精分離操作) ・高圧分離 (15MPa, 50°C): オレオレンジンを回収 ・低圧分離 (6MPa, 50°C): 精油を回収 ↓ ・オレオレンジン、精油双方の回収が可能 ・精油成分が高品質

37

Outline

- 超臨界流体抽出における溶解度
- 溶解度パラメータ
- 超臨界流体抽出における抽出速度
- 抽出プロセス
- 高圧(アドバンスト)超臨界CO₂抽出
- 向流抽出プロセス**
- カロテノイドの異性化

38



SCIC 向流抽出

トコフェロール精製のための向流抽出塔(中国)



Fractionation tower (14 m)

Kaidi Fine Chemical Co. Ltd., Wuhan, China

43

SCIC Outline

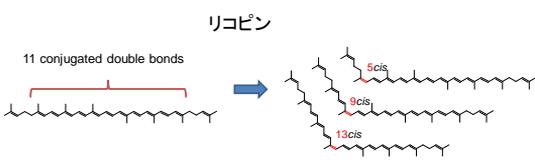
Outline

- 超臨界流体抽出における溶解度
- 溶解度パラメータ
- 超臨界流体抽出における抽出速度
- 抽出プロセス
- 高圧(アドバンスト)超臨界CO2抽出
- 向流抽出プロセス
- カロテノイドの異性化**

44

SCIC カロテノイドの異性化

カロテノイドの立体異性体(シス体)の利用



リコピン

11 conjugated double bonds

all-trans-lycopene

cis-isomers of lycopene

- 植物中での存在形態
- 多くがシス体として存在
 - 動物体内
 - 食品

本田 真己 准教授 (名城大学)

M. Honda et al., LWT - Food Sci. Tech., 86 (2017) 69など

45

SCIC カロテノイドの異性化

溶解度

■ シス体含有率による溶解度への影響

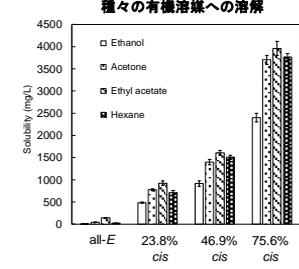
Lycopene

メタノールへの溶解

all-trans	20% cis	40% cis	70% cis
0.1	25.8	179.3	635.1

Solubility (mg/L) low to high

種々の有機溶媒への溶解



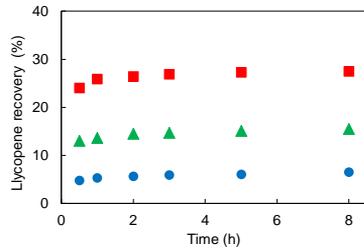
Isomer Type	Solubility (mg/L)
all-E	~100
cis (23.8%)	~500
cis (46.9%)	~1500
cis (75.6%)	~4000

46

SCIC カロテノイドの異性化

Supercritical CO₂ extraction from tomato

■ Change in lycopene recovery



Lycopene recovery (%)

Time (h)

- 75% cis tomato
- 30% cis tomato
- 10% cis tomato

Amount of raw material: 3 g Pressure: 50 MPa Extraction time: 8 h
 CO₂ flow rate: 3 mL/min Temperature: 50 °C

47

SCIC 超臨界技術センター株式会社

創立2013年、ケーイーシーグループ <http://www.sctc.co.jp/>

名古屋市 福里 隆一 後藤 元信

技術相談 委託開発 試作品製造 委託生産

(30 L) pilot plant

田中 雅裕 社長とメンバー(一部)

Commercial plant (2019)

デカフェコーヒー

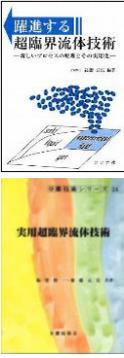
デカフェ緑茶

GREEN DMCAP PROCESS

48

SCTC 参考文献

1. M. Mukhopadhyay, Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide, CRC Press (2000)
2. R. B. Gupta, J.-J. Shim, Solubility in Supercritical Carbon Dioxide, CRC Press (2007)
3. C. M. Hansen, Hansen Solubility Parameters A User's Handbook, CRC Press (2007)
4. J. L. Martinez (ed), Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds, CRC Press (2008)
5. T. Fornari, R. P. Stateva (eds), High Pressure Fluid Technology for Green Food Processing, Springer (2015)
6. 福里隆一、後藤元信“実用超臨界流体技術”, 分離技術会 (2012)
7. 後藤元信編著“躍進する超臨界流体技術”, コロナ社 (2014)



49