

「超臨界流体利用環境負荷低減技術研究開発」 周辺動向調査

平成14年4月25日

川鉄テクノロジー株式会社

「超臨界流体利用環境負荷低減技術研究開発」周辺動向調査報告書

目次

1. グリーンケミストリーと超臨界流体	1
2. 国内外の超臨界流体技術の動向	2
2.1 超臨界流体技術の歴史と利用技術マップ	2
2.2 超臨界流体の基礎研究	4
(1) ミクロ物性研究	4
超臨界流体の構造	
溶質分子混合系の溶液構造	
コンピュータシミュレーション	
(2) マクロ物性研究	5
水のマクロ物性	
拡散係数	
反応速度	
溶解度	
エントレーナー効果	
2.3 超臨界流体の利用技術研究	8
(1) 抽出溶媒としての超臨界流体利用	8
抽出の原理	
エッセンスの抽出	
脂質の抽出	
化学工業での利用	
環境汚染対策	
反応媒体（抽出溶媒としての利用）	
材料製造	
石炭・重質油の処理	
その他	
(2) クロマトグラフィー	14
(3) 材料製造への超臨界流体利用	15
微粒子の製造	
マイクロカプセル	
樹脂の可塑化	
樹脂の発泡	
(4) 反応媒体としての利用（抽出効果利用ではないもの）	17
超臨界 CO ₂ を用いる反応	
超臨界炭化水素を用いる反応	
超臨界メタノールを用いる反応	
超臨界水を用いる反応	
(5) 資源・エネルギー関連	26
廃プラスチック処理	

廃タイヤ処理	
PETのモノマー化	
廃バイオマス処理	
超臨界タービンによる発電	
有害物質処理・廃棄物処理	
材料・装置の開発	
(6) 日本における研究動向	33
2.4 国内外の工業化例と問題点	36
(1) 国内外の工業化例	36
(2) 設備費ならびに運転コスト	38
香料抽出	
コーヒーの脱カフェイン	
(3) 工業化における問題点	40
2.5 国内外の超臨界流体技術関連プロジェクト	42
3. 技術分野の動向	46
3.1 新聞記事の動向	46
3.2 特許の公開状況	48
3.3 論文の発表状況	49
引用文献	51
付録：最近10年間の経済環境の変化（経済指標の経年変化）	53

1. グリーンケミストリーと超臨界流体

グリーンケミストリーの推進に中心的役割を果たしている IUPAC (国際純正応用化学連合) によるグリーンケミストリーの定義は、“有害な物質の生成や使用を削減もしくは、除去するような化学物質や製造プロセスの創出、設計、応用”である。

これは非常に直接的な表現であり、化学産業の中心的課題である分子の設計や分子変換において、環境問題が必須の課題となっていることが示されている。

一方、OECD (経済協力開発機構) には「サステイナブルケミストリー計画」があり、これは“ 接続可能な環境のための化学 ”を意味しており、グリーンケミストリーとともによく用いられる言葉である

どちらを用いるべきかという論議もあるが、立場や地域で違うものとなっている。いずれにしても、環境問題の解決に化学が中心的な役割を担うことが認識されていることに違いはない。

このグリーンケミストリーのなかで重要な役割を演ずる「キーテクノロジー」として、超臨界流体利用技術に大きな期待が寄せられている。

IUPAC はグリーンケミストリーの発展にかかわる領域として、以下のことを確認している。

- I. 代替原料の利用：枯渇性ではない、再生可能で、人間の健康や環境に、より害の少ない原料を使用すること。
- II. 無害な試薬の使用：可能ならば本質的に有害性が低く、触媒的なものを使用すること
- III. 自然界のプロセスの利用：効率と選択性の面で、生合成、生体触媒、生物工学的な化学反応を利用すること
- IV. 代替溶媒の使用：環境に悪影響の少ない溶媒を使用し、揮発性溶媒や塩素系溶媒など、自然環境に有害な溶媒に代替させること。
- V. より安全な化学物質の設計：有害性が最小で性能面では同等のものを、毒性のメカニズムを考えて分子構造から設計すること。
- VI. 代替反応条件の開発：選択性を高め、生成物の分離に化学物質を用いないような反応条件を開発すること。
- VII. エネルギー消費の極小化：機械的あるいは熱的なエネルギーの使用を抑え、余分なエネルギー使用による環境への影響を少なくするような化学反応を設計すること。

これは1999年にIUPACが開催した誌上シンポジウムを収録して発行されたグリーンケミストリー特集号 (Pure and Applied Chemistry, vol.72, No.7, 2000) の序論 (Pietro Tundoら) から引用したものであり、超臨界流体技術は上記の項目では、I・II・III・VI・VIIに関連していると考えられる。

この特集号の中に、超臨界流体の利用をテーマとした論文が、「Part III. 代替溶媒の使用」の項目に2編収録されており、またルイス酸についての論文においても超臨界二酸化炭素中におけるルイス酸の触媒作用に触れられている。これらのことはグリーンケミストリー、ひいては環境負荷低減に果たす超臨界流体応用技術の役割が大きいことの一端を示している。

2. 国内外の超臨界流体技術の動向

2.1 超臨界流体技術の歴史と技術利用マップ

超臨界流体の研究は1822年フランスのC.C. de LaTourにより存在が発見された時代にさかのぼる。表2-1に超臨界流体技術の歴史年表を示す。

当初はその物性の解析に関心が集まっていたが、既にde LaTourは超臨界流体中で特異な反応が起こる可能性を指摘していると云う¹⁾。

超臨界条件下でのアンモニア合成(Haber-Bosch法)や一酸化炭素と水素によるメタノール合成、エチレンの超高压重合などが1900年初め頃から開発・実用化されたが、これらは超臨界流体の特質を用いる為に開発されたのではなかった。

また、ボイラーの世界でも水蒸気の科学は蒸気機関の開発と改良に熱力学と密接なつながりをもって発展したが、火力発電の進展によって高温高压化し、超臨界水蒸気が50年代後半から西ドイツやアメリカで発電に用いられ、日本でも67年には発電プラントの運転が開始されている。

表2-1 超臨界流体技術の歴史年表^{2)など}

年	科学/工学	工業	備考
1822	超臨界流体の発見(フランス)		
1950代		超臨界圧ボイラー	
1953	チタン酸塩の水熱合成研究(高知大)		
1967		超臨界発電プラント(日本)	
1968		Zimmerman プロセスプラント稼動(横浜市下水処理)	
1978		コーヒーの脱カフェイン(Bremen、ドイツ)	世界初 CO ₂
1982		ホップの抽出(ドイツ)	
1984		香料抽出(川崎、富士フレーバー)	日本初
1985		ホップ抽出(アメリカ、Pfizer) n-ブテンの水和(出光石油化学) 通産省アルコール濃縮プロジェクト開始	アメリカ初
1987	化学工学会に「超臨界流体高度利用研究会」発足		
1988	文部省重点領域研究開始 JSCF 発刊 第1回 SCF 国際会議	紅茶抽出(ドイツ) 抗生物質脱溶媒(光、武田薬品工業)	
1989		タバコ脱ニコチン(アメリカ、Philip Morris)	
1991		製油廃棄物(重質油)処理(アメリカ、Texaco)	
1993	NEDO 委託研究「有害物質分解」開始		
1994		スパイス抽出(インド)	EPA ヘキサンを有害物質指定
1998	通産省委託研究「フライアッシュの分解」開始		
2001	化学工学会「超臨界部会」発足		

1970年代末から80年代中頃にかけて、二酸化炭素を用いた超臨界抽出が各国で相次いで実用化され、その後研究が盛んになった。

いわゆる「水熱合成」も超臨界状態で行われる場合がある。「水熱科学」の流れは超臨界研究よりも古く、地球化学の分野で鉱物は主として水により合成・変質されるので、高温高圧の関与する水熱反応に関する学問が進展し、実験技術としてのオートクレーブも開発された。無機化合物合成（水晶の単結晶育成）や汚泥の湿式酸化（Zimmerman process）等に工業化された例もあるが、超臨界水酸化の研究が進むのは、やはりこの頃からである³⁾。

超臨界流体の利用技術研究課題をまとめると表 2-2 のようになる。2.3 ではこれを逐次概観して行くことにする。

表 2-2 超臨界流体利用技術研究課題マップ

流体	CO ₂	水	メタノール	炭化水素	その他
抽出・分離	抽出原理 エッセンス 脂質 化学工業 環境 反応媒体 材料			化学工業（プロパン）	(N ₂ O)
クロマトグラフィー				（ペンタン）	(N ₂ O)
反応	反応性 カーボネート 合成 酵素反応	反応性 加水分解 酸化 分解	反応性 メチル化 エーテル化 アセタール 化	オレフィン重合 Fischer-Tropsch 合成 アルキル化 酸化 異性化 その他	
材料	微粒子 マイクロカプセル 可塑化 発泡	水熱合成 微粒子			
資源・エネルギー		廃プラ 廃バイオマス 廃タイヤ 発電	PET のモノマー化		
有害物質・廃棄物	ダイオキシン	有機塩素化物 装置 廃プラ 廃バイオマス 廃タイヤ			ダイオキシン

は本プロジェクトで取り上げている分野

2.2 超臨界流体の基礎研究

超臨界流体の基礎研究は、物性・溶媒構造に関する研究（マイクロ物性研究）と物性推算研究（マクロ物性）とに大別される。

(1) ミクロ物性研究

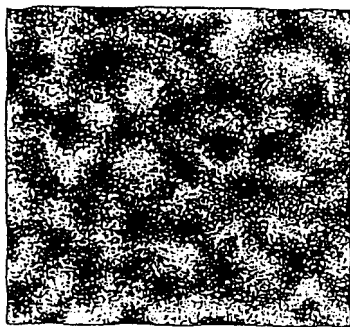
超臨界流体は物質に固有の気液臨界温度・圧力を越えた非凝縮性流体と定義される。臨界温度を超えている為に分子の熱運動が激しく、かつ密度を理想気体に近い希薄な状態から液体に対応するような高密度な状態まで圧力を変えることによって連続的に変化させる事が出来る。

このため、溶解力、平衡物性、輸送物性などの溶媒特性の制御が可能であることを意味しているが、このような超臨界流体の特徴は溶質分子の周りに形成されるクラスター構造にあると考えられるようになっており、超臨界流体の持つ特性の本質的な理解のためにクラスター構造の分子レベルの解析が行われている。

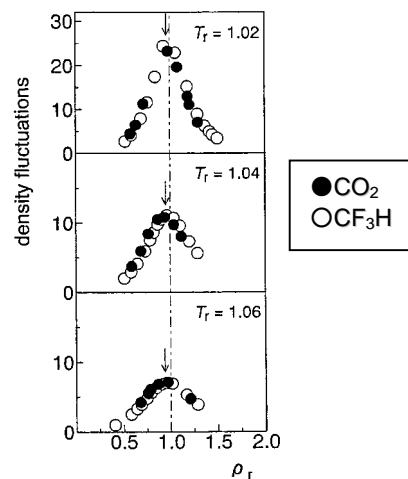
このような解析のためには、X線や中性子回折、NMR、ラマン分光等の利用が必要であるが、高圧・高温下での測定・観測を実現しなくてはならないと云う困難を伴っている。

超臨界流体の構造

西川ら⁴⁾は、シンクロトロン放射光による強力なX線を用いて、超臨界CO₂及びCF₃Hの小角X線散乱の実験を行い、密度ゆらぎと相関距離を調べた。密度-温度平面上に密度ゆらぎや相関距離の値を等高線でプロットすると気液曲線の延長に沿って尾根(ridge)状のプロットが得られた。この尾根線をよぎる所で溶解度の変化率が最大となり、反応の特異点が現れること、密度を臨界密度で、温度を臨界温度で規格化してプロットすると尾根線は物質によらず、同一の位置に見出される可能性が高いことなどの興味深い結論が導かれている。



臨界点近傍での密度ゆらぎの模式図²⁾



密度ゆらぎの等温線
(小角X線散乱測定による)⁴⁾

図 2-1 超臨界流体の溶液構造

溶質分子混合系の溶液構造

1980年代以降、さまざまな分光法により超臨界流体溶液の構造が研究されてきている。検討されてきた分光法は、紫外可視、赤外、Raman、蛍光、EPR(電子スピン共鳴)、NMR、X線、中性子散乱、シンクロトロン放射光などに及んでいる。

梶本らは、溶媒和構造の検討を蛍光スペクトル分析により行い、波長シフトから局所密度・クラスターサイズを検討している。

また、超臨界溶液では溶質分子同士の相互作用は小さく、無視しても良いと考えられてきたが、最近の研究では超臨界流体中では溶質分子の相互作用が増強され、水素結合による溶質分子会合等が生ずる事が明らかにされている。

さらに、超臨界流体の溶媒和が化学平衡にも影響を与える事があることも分かってきている。

コンピュータシミュレーション

超臨界流体中の溶質周辺の溶媒和構造の解析のために、分子間ポテンシャルに基づくコンピュータシミュレーションが用いられており、理論と実験を橋渡しする手法としての位置を確かなものになっている。

(2) マクロ物性研究

超臨界流体の利用の為にはまずその特性(物性)を明らかにしなくてはならないのは勿論であろう。実用的な諸プロセスの開発に際しては設計の基本物性として、溶解度などのマクロ物性が不可欠である。図2-2にCO₂と水のP-T線図、図2-3に実用技術開発のために必要な流体の物性値を示した。超臨界流体の物性値測定は高圧(高温)下となるために容易ではなく、データの信頼性にも問題がないではないが、データ蓄積が進んできているもののまだ充分ではない。推算法の充実とともに、データベース構築が課題である。

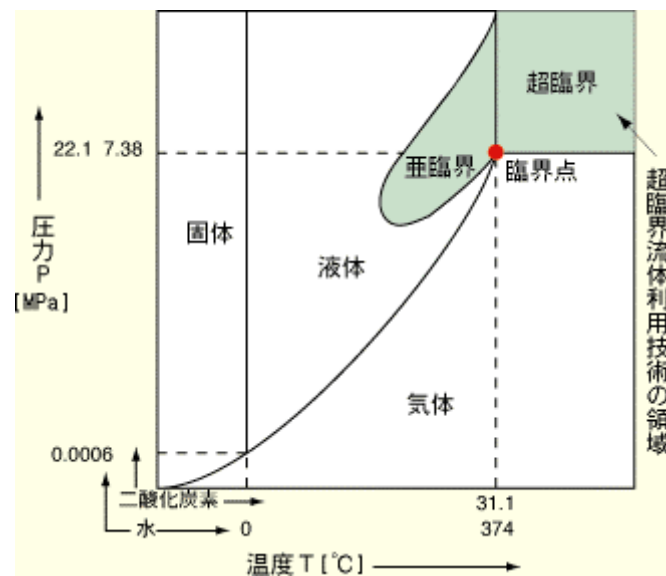


図 2-2 CO₂ と水の超臨界領域⁵⁾

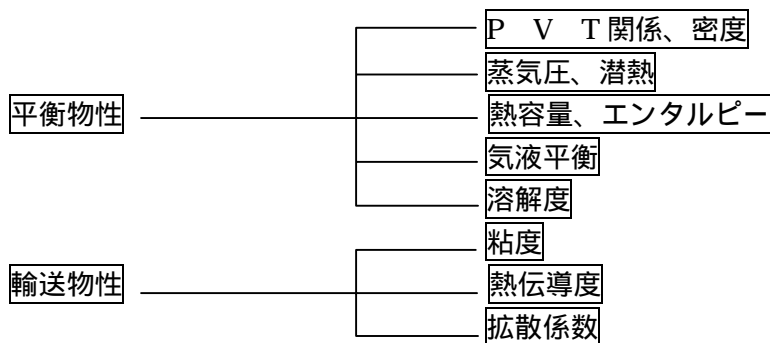


図 2-3 実用技術開発のために必要な流体の物性値⁶⁾

表 2-3 臨界点近傍での特異な物性⁷⁾

熱物性値（熱容量、熱伝導率、粘度）にピークが生じる
 音速が極小となる
 表面張力、蒸発潜熱が 0 になる
 高密度、低粘性、高拡散性を有する
 相互拡散係数が減少
 大きな溶解度差が生じる
 反応速度に極大が生じる

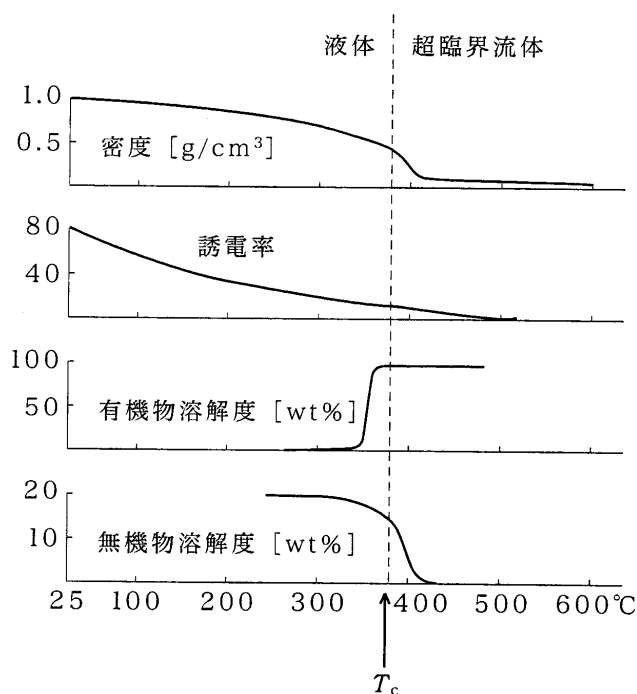


図 2-4 臨界点近傍の密度、溶解度の変化（水の例）⁶⁾

表 2-4 気体・液体・超臨界流体のマクロ物性

物性	気体	超臨界流体	液体
密度 (g / cm ³)	0.6 ~ 2.0 × 10 ⁻³	0.2 ~ 0.9	0.6 ~ 1.6
拡散係数 (cm ² / sec)	0.1 ~ 0.4	0.2 ~ 2.0 × 10 ⁻³	0.2 ~ 2.0 × 10 ⁻⁵
粘度 (Pa · sec · 10 ⁻³)	1 ~ 3 × 10 ⁻²	1 ~ 9 × 10 ⁻²	0.2 ~ 3.0

水のマクロ物性

水の誘電率は臨界点を超えると急激に低下し、無機化合物の溶解性は減少するが、有機化合物の溶解度は増大する。

拡散係数

超臨界流体は高密度である割には低粘度で拡散係数が大きい。これは、抽出、乾燥、洗浄などの操作に有効である。

反応速度

臨界点近傍では反応速度が急激に大きくなる事があり、また、一般に熱伝導度、粘度、比熱などの熱物性値に極大値が生じるので、反応溶媒として用いると有効である事が期待されている。

溶解度

抽出や洗浄、分離等の操作に溶解度は重要な物性である。この推算のために、超臨界流体の溶解度に関しても色々な推算式、相関法が得られている。また、実測値のデータベースも整備されつつある。

エントレーナー効果

溶解性の選択性を上げ分離効果を高める為に、超臨界流体に第 2 の溶剤 (エントレーナー、またはモディファイヤ -) を添加する事が試みられている。その効果の推定には、状態方程式や溶液モデルからの相関などが用いられている。

表 2-3、2-4 には、これら超臨界流体の性質をまとめて示し、図 2-4 はそれを図示した。超臨界流体は、気体と流体の中間の性質を有していること、臨界点でそれらが急激に変化することが示されている。

2.3 超臨界流体の利用技術研究

(1) 抽出溶媒としての超臨界流体利用

技術として超臨界流体を扱い、工業に利用するのは西ドイツが先行し、コーヒーの脱カフェイン溶媒として従来の塩化メチレンの使用が規制された事もあって、70年代に Max Planck 研究所と HAG 社が超臨界 CO₂ を溶媒に用いることを研究し、78年にプレーメンに第1号プラントが完成している。以後、アメリカでも大規模化などが行われ、欧米各地にホップ、紅茶、スパイスなど天然食品やタバコの抽出に主として CO₂ を用いるプラントが作られている。また、色素や香料の抽出、薬効成分の抽出など食品・香料・医薬品などの工業で天然物中の特定成分の抽出分離・精製に実用化が進み、既に一定の地位を築いていると理解される。現在までに作られた最大の工場は90年のホップ抽出工場(50,000トン/年、ドイツ)である。また、石炭や石油の抽出処理、例えば、石炭の液化や石油蒸留残渣油の脱瀝処理への応用研究も多く行われている。

我が国では、企業における応用研究が先行し、84年に香味料抽出プラントが完成して以後現在までに10余りの商業プラントが稼働している。ただ日本にはコーヒーやホップの処理工場はなく、香料・色素・スパイス・医薬品等の天然物に含まれるエッセンスの抽出が殆どである。最大のプラントは、医薬品製造における超臨界 CO₂ によるアセトンの除去プロセスで抽出槽の容積は1.3m³である⁸⁾。

なお、表2-2に示したように抽出に用いられる超臨界流体はもっぱら二酸化炭素 CO₂ である。

抽出の原理

超臨界流体であっても通常の溶剤であっても抽出の原理には変わるところはない。要は、温度、圧力等の変化による物質の溶解度の変化、あるいは物質による溶解度の差を利用して、目的物質を取り出す操作である。

CO₂ の臨界圧力は7.38MPa、臨界温度は31.0℃であり、この温度・圧力を超えた CO₂ は超臨界状態にある。例えば、35℃で12MPaの CO₂ でナフタレンを含む物質を処理すると、CO₂ 1 liter には28.2g が溶解、抽出される。これを同じ温度のまま圧力を6MPaに下げると CO₂ は気相になり、溶解度は殆どゼロになるので、その差約28.2g/l が析出・分離される事になる。このように高圧で抽出(溶解)し、低圧(気化しなくても良い)で析出・分離するのが超臨界抽出の原理である。一般の溶媒による抽出では、高温で抽出し、溶液の温度を下げて溶解度を小さくする操作が普通であるが、超臨界流体での抽出は、温度・圧力いずれか(双方でも良い)を変化させることで分離操作が可能である特徴がある。

なお、抽出プロセスの概念を図2-5に示す。基本的には、超臨界流体により原料中の目的物を抽出する抽出槽と抽出した目的物を溶剤から分ける分離槽から成る。抽出・分離には、天然物からのエッセンス抽出のように抽出物が製品になる場合とコーヒーの脱カフェインのように抽残物が製品となる場合の両者がある。

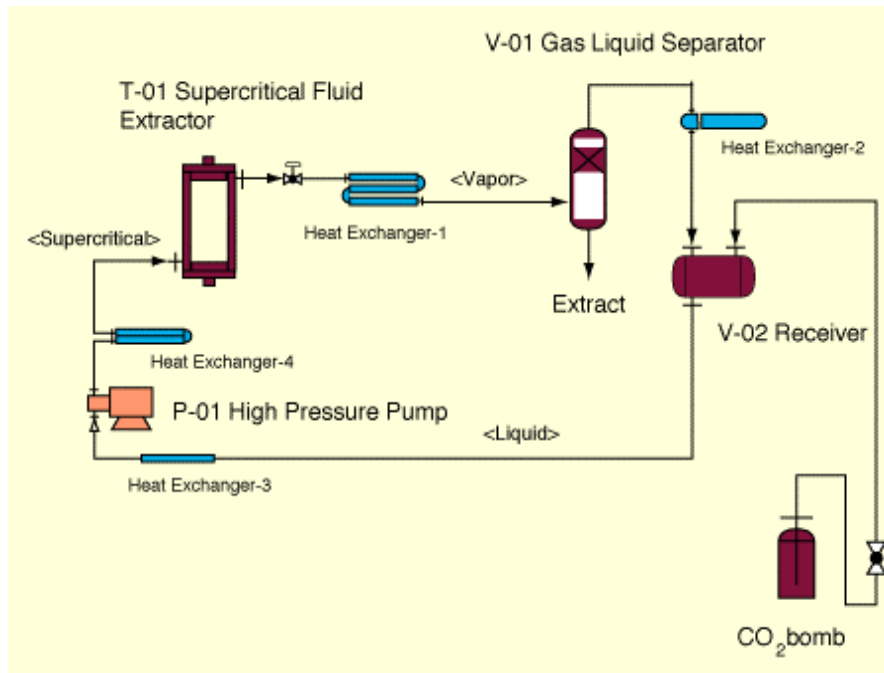


図 2-5 超臨界炭酸ガス抽出プロセスの例⁵⁾

エッセンスの抽出

植物の種子、花、葉などから有用なエッセンシャルオイル（香料あるいは香味成分）を分離する為に、超臨界流体抽出プラントが各地で稼働している。エッセンシャルオイルとは、テルペン、含酸素テルペン、セスキテルペン、ジテルペン、脂肪酸エステルなどの複雑な化合物である。

コーヒー豆の脱カフェインやホップの抽出なども含めて、二酸化炭素（CO₂）による超臨界抽出がもっぱら用いられる。

（ ）香料の抽出

ローズマリー、ジャスミン、レモングラスなどの抽出が実用化されている。Reverchonによれば⁹⁾、ローズマリーを原料に超臨界 CO₂（40℃、10MPa）抽出と水蒸気蒸留によるエッセンスの成分を比較すると表 2-5 のようになり、モノテルペン類と含酸素モノテルペン類の含有率に大きな差が出る。官能試験の結果によると、超臨界 CO₂ による抽出オイルの方がローズマリー本来の香りを有する事が明らかにされている。これは、水蒸気蒸留では沸点の低いフレーバー成分が抽出されやすい上に、加熱による劣化が起こる事に起因するものと思われる。同様な傾向は他の香料の抽出でも報告されており、一般に超臨界流体抽出物の方が色が濃く、香料の深みを良く残している様である。

表 2-5 ローズマリーの抽出物組成⁹⁾

成分	超臨界抽出	水蒸気蒸留（従来法）
モノテルペン炭化水素類	15.5%	36.5%
含酸素モノテルペン類	73.7	59.4
セスキテルペン炭化水素類	6.6	2.2
含酸素セスキテルペン類	0.8	0.9
その他	1.3	0.7

（ ）オレンジ油の連続抽出

オレンジ油中に含まれる芳香成分リナロールを分離する為に超臨界 CO₂ による多段抽出が行われている。特に、リモネン（モノテルペン）の選択効率を高める事が可能と成っているようである。

脂質の抽出

超臨界 CO₂ は脂溶性であるので、食品等の脂質抽出にも用いられる。

（ ）魚油中の不飽和脂肪酸の分離

イワシやマグロの油には多くの飽和・不飽和脂肪酸が含まれ、その中でもエイコペンタエン酸（EPA）は抗血栓作用を持つ為に既に医薬品として上市されており、ドコサヘキサエン酸（DHA）は健脳作用や視神経活性化作用から濃縮 DHA（グリセリド）を添加した粉ミルクや缶詰、ドリンク剤が販売されている。

イワシ油には EPA が 15%、DHA が 9% 程度、マグロ油はそれぞれ 7%、23% 含まれている。魚油中ではグリセリドとして存在する為に、抽出しやすいように分解してエステル化したものが原料として用いられる。プロセスの研究はわが国で盛んで、いくつかの方法が確立されている。

（ ）食品中の脂質の除去

食品中の脂質は、酸化、劣化、あるいは高カロリー化の原因となるので、従来ヘキサン等により抽出処理されてきたが、超臨界 CO₂ による抽出が検討されている。

マスタード種子中の油分除去、日本酒原料米の脱脂、アーモンドの脱脂等が研究されている。卵黄からのコレステロールの除去は実用化されている。

化学工業での利用

有機化合物の超臨界 CO₂ への溶解度は水より高いので、希薄水溶液からの CO₂ 抽出による有機化合物回収や、オリゴマー・ポリマーの溶解・分別が検討されている。また、超臨界水の加水分解性を用いて、ポリウレタン原料である TDI（トリレンジイソシアネート）製造工程の蒸留残渣から TDA（トルエンジアミン）として回収するプロセスが神戸製鋼所により開発され、実用化されている。

() TDI の超臨界水による回収



ポリウレタンの原料である TDI の製造工程では蒸留残渣として TDI とその重合物が含まれているが、有効な回収方法がなかった。神戸製鋼所では、超臨界水による反応により、触媒等を用いることなく TDI とその重合物を分解して TDA を回収、再度 TDI の原料として利用する技術を開発、商業規模プラントで実証している。TDA の回収率は 80% 以上であると云われる⁵⁾。

図 2-6 にプラントの外観、図 2-7 に分解反応、図 2-8 にプラントのフローを示した。

図 2-6 TDA 回収プラント

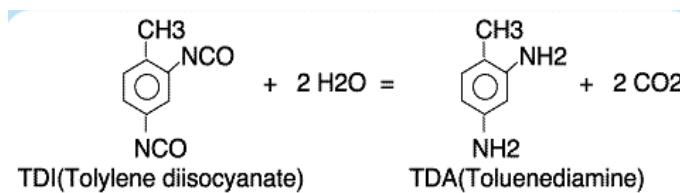


図 2-7 TDI の超臨界水による分解反応⁵⁾

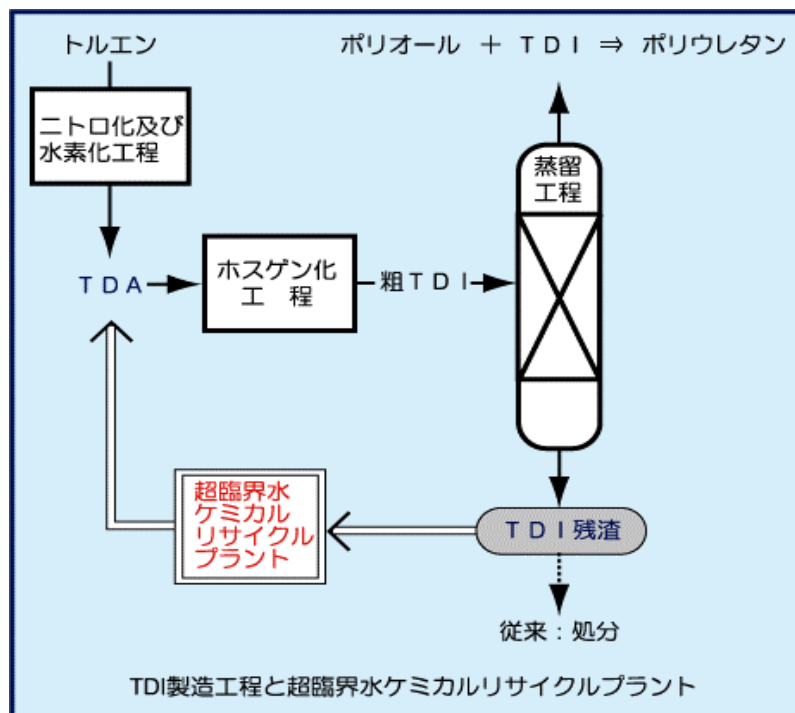


図 2-8 TDI 製造・リサイクルプラントのフロー⁵⁾

() 水溶液中の有機物質濃縮

有機物質の希薄水溶液からの有機物質の回収（蒸留）には多量の熱（蒸発熱）が必要であるので、超臨界流体による抽出が出来れば省エネルギープロセスとして有用であろう。エタノールの濃縮（発酵エタノール水溶液からのエタノール回収）に関しては多くの研究が行われ、超臨界 CO₂ によるエタノールの抽出で共沸がなくなり無水エタノールが得られる可能性も明らかになっているが、コスト面での問題があって実用化されてはいない様である。

() ポリマーの分別

超臨界プロパンを用いるとポリエチレンのような高分子の溶解が可能であるので、これを順次減圧、或いは温度低下させれば溶解度の小さいもの（分子量が高いもの）から析出するので、分子量による分別が可能となる。用途により、不要な分子量範囲の成分を除去する事も自由に出来るようになる。勿論高分子としてはさらに分子量が小さいオリゴマーの処理も可能であるし、分別後に所要分子量成分のみを利用する事も可能である。研究開発のツールとしては価値があるが、処理コストに見合う用途が存在するかどうか問題で、実用化（工業化）は難しいのではないかと思われる。

環境汚染対策

超臨界流体の抽出力を用いれば、汚染された液体（水）や固体（土壌）の浄化が可能である。CO₂ を用いれば、抽出速度が大きいので短時間の処理が出来、残留による二次汚染の問題もないので、メリットが期待できる。

汚染物質としては、ダイオキシン、PCB、各種農薬、多環式炭化水素、VOC（揮発性有機物）、重金属などがあり、処理方法が検討されている。CO₂ + メタノールの処理で、90% 以上の土壌中のダイオキシンが抽出される事が報告されている。

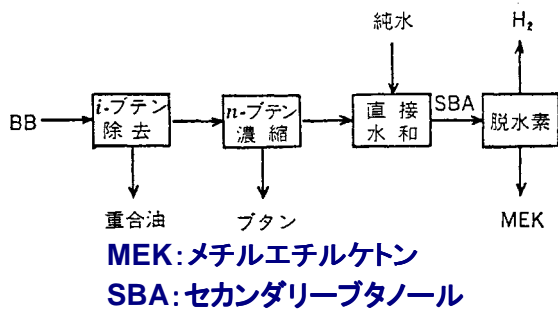
反応媒体（抽出溶媒としての利用）

超臨界流体の溶解力・選択的な抽出力に着目して、反応媒体として超臨界流体を利用して反応の収率増大・平衡反応の推進などが行われている。

() メチルエチルケルトンの製造

メチルエチルケルトン（MEK）の製造プロセスでは、sec ブタノール（SBA）を n ブテンの水和によって誘導する（図 2-9）。この水和工程が MEK の心臓部であり、一般的には硫酸を使用する間接水和法が採用されている。間接水和法は、n ブテンを硫酸でエステル化した後、エステルを加水分解して SBA を生成させるが、工程が複雑で硫酸を用いるため、腐食や廃酸処理などの問題がある。直接水和法では触媒を用いて、ブテン 水

SBA 系の超臨界状態で行なわれる。この状態で、生成する SBA がブテン相側に高濃度に分配していることが見出され、反応器より取り出した超臨界ブテン相を冷却液化させることにより、同伴された水が分離し、共沸組成を超える高濃度の SBA がブテン相側に濃縮される。このことを利用して、フローシートを図 2-10 の（1）から（2）へ変更した。このプロセスは完全なクローズドシステムであり、シンプルな流れとなった。このプロセスは 1985 年、出光興産（株）徳山製油所内に年産 4 万 t の MEK 製造プラントとして建設された。これは超臨界抽出技術が、大型実用プラントに応用された例である。



間接水和と直接水和の条件比較

	間接水和	直接水和(本法)
触媒	80%H ₂ SO ₄	ヘテロポリ酸水溶液
反応温度	15°C	180~300°C
反応応力	7atm	150~250atm
ブテン転化率	90%	5~10%
SBA 選択率	95%	99%以上

図 2-9 MEK 製造工程と水和条件

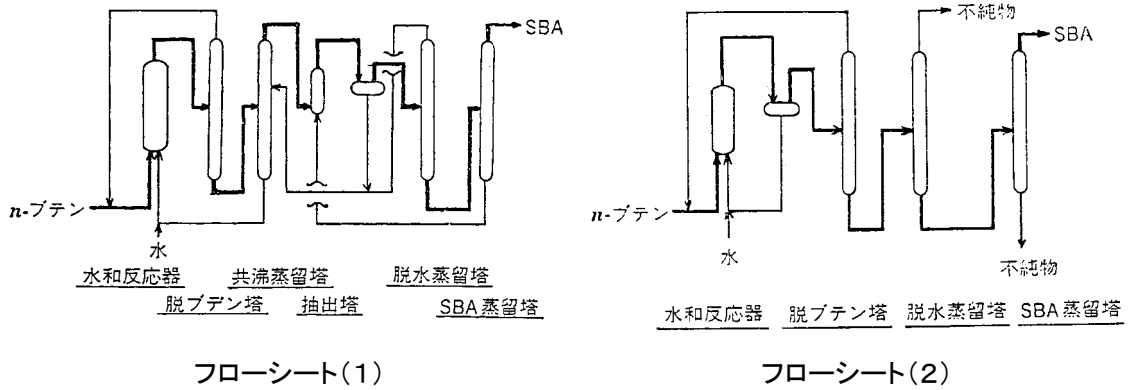


図 2-10 水和工程フローシート

() バイオマスからのフルフラール合成

麦わら、木材などのバイオマスの加水分解により、キシロースを経てフルフラールを得るプロセスでは、キシロースの縮合やフルフラールの分解や樹脂化が起こりやすいので、反応槽に濃縮塔を取り付けて反応槽に超臨界 CO₂ を供給してフルフラールを抽出、塔の上部から分離するプロセスが提案されている。CO₂ 抽出により副反応が抑制されて、反応率が高くなってもフルフラールの選択率が保たれる。

材料製造

電子材料、セラミックス、ポリマーなど諸材料の製造には多くの有機化合物が溶剤、結合剤、洗浄剤、可塑剤、分散剤などとして用いられ、最終製品からの除去に多くの手間がかけられている。これらの除去に、超臨界抽出が応用されている。

セラミックスの焼結時に用いられるバインダーは、通常は熱分解により気化して除去されるが、気化の際の体積膨張によってセラミックスの変形をもたらすので問題が多い。これを解決する方法として、超臨界脱バインダー法が考案され、アルミナの射出成形製造などに応用されている。また、ゾルゲル法で得られるゲルの脱アルコールにも超臨界流体が用いられている。

エレクトロニクス関係では、フロンや水による洗浄法に代わり、超臨界流体による洗浄が検討されている。高い浸透性（低い表面張力）から複雑形状の部品の洗浄にも適し、加熱変形や水腐食などの恐れがある材料にも適用できる。

シリコン半導体デバイスのパターンは微細化の一途をたどり、線幅はナノメートルの領域に入ってきている。しかし、パターンの高さ（深さ）は材料の制約からミクロンオーダーを保たなければならない事もあり、高さ／幅で定義されるアスペクト比は大きくなっていく傾向にある。この結果、パターン形成後のレジストがパターン間に残存するリンス液（アルコール）の表面張力によって倒れる現象が観察されるようになっている。このパターンの倒れは、特に乾燥工程において顕著であり、これを防止するのに表面張力がゼロであることを利用する超臨界乾燥法が有効である事が分かってきた¹¹⁾。

超臨界乾燥は、パターン形成後にアルコールで洗浄された製品を液体 CO₂ で置換し、これを超臨界状態にして放散させる工程からなる。外力が作用しない乾燥方法として有用である。

石炭・重質油の処理

超臨界の水や炭化水素による石炭の処理により、石炭から液状物質が得られ（石炭の液化）重質油の超臨界水による処理では、水素化分解も伴って軽質油が抽出される事が分かっている¹²⁾。分解反応が起こっており純粋な抽出とは云えないが、超臨界流体の抽出能力の利用でもある。

その他

その他超臨界 CO₂ の利用には、食品の殺菌などが検討されている。

抽出の変形ではあろうが、微生物の細胞膜、或いは細胞から機能物質を抽出する事で微生物を死滅させ、殺菌作用がえられるものと考えられている。

(2) クロマトグラフィー

超臨界流体を移動相として用いる超臨界流体クロマトグラフィー（SFC）に関してはこれより早く 80 年代に基本的技術が検討された²⁾。

分析技術として特定の地位を占め、機器メーカーから装置が市販されて各分野で用いられている。現在では、日本分光（型式 SCF201）、エムエス機器（型式 SFE/FC）が市販されている。

(3) 材料製造への超臨界流体利用

材料製造に関しては、80年代に入ってから RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solution) の検討がアメリカの Matson らによって行われたのが最初であり、ポリマーや金属酸化物の微粒子を製造する技術として利用される。操作条件のコントロールにより、数 nm から数 μm の粒子が得られる。また、上述した成形時等に用いる溶剤の除去等の他に超臨界流体の性質を利用する材料技術がある。

微粒子の製造

() ポリマー

超臨界 CO_2 は高分子量物質の貧溶剤であるが、有機溶剤との混合系を用いることにより溶解度が増し、溶液を急速膨張させる事によって高分子微粒子の製造、高分子塗膜の生成などが可能になっている (RESS 法)。高分子としては、アクリル樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂等が微粒子 (直径数 μm) 化されている。

また、ポリ乳酸、スルファチアゾールなどの微粒化も検討されているが、 CO_2 消費量の問題や粒子の回収 (高压容器中で析出させるので、粒子の取り出しが簡単ではない) の問題があるようである。

() 水熱合成

金属塩の水溶液と超臨界水を接触させる事による水熱合成により金属酸化物を生成すると、酸化物の溶解度が小さいので急速な析出 (反応晶析) が起こる。これに冷水を混合する事によって急激に反応を停止させると特徴ある酸化物微粒子が得られる事が分かっている。東北大の阿尻らは種々の金属塩を用いて超臨界水熱合成による微粒子製造を試み、それによると、超臨界法の特徴として、ア) 粒径が小さい微粒子が得られる、イ) 臨界点近傍では粒子形状が大きくなる、ウ) 反応場の制御により、生成酸化物の価数制御が可能をあげている¹³⁾。

さらに、複合金属塩を用いて磁性材料や蛍光体、電池材料の合成を試み、通常の方法 (固相法) に比して均一な温度条件での反応が可能であるので、均一な粒子が得られやすいとしており、さらに処理が高温高压であるので装置が小型化できるとしている。得られた微粒子の特性 (蛍光特性など) も熱処理することなく遜色ないものが得られていると報告している。図 2-11 は神戸製鋼所が RESS 法を改良した急速膨張法により開発した、シリカの微粒子の例である。

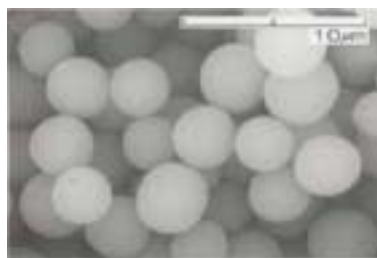


図 2-11 超臨界水熱合成 SiO_2 微粒子 (超臨界水 ; 823K、100MPa)⁵⁾

マイクロカプセル

医薬品の刺激対応性、徐放性、耐久性、時効性等をコントロールする為に、マイクロカプセルを用いる Drug Delivery System (DDS) の開発から、薬剤の微粒化、コーティングなどの技術が求められている。

粒径が 100 μm を超える比較的大きな粒子のコーティングには、流動層やスプレーによる方法が用いられてきたが、100 μm 以下の微粒子については粒子の凝集により流動層コーティングなどを用いる事が難しく、有機溶剤や界面活性剤を利用する方法もあるが粒径の制御の困難さや環境負荷の大きい事などに問題がある。

上記 の高分子微粒子の製造と同じく、超臨界 CO_2 と少量の有機溶媒の混合流体を用いた微粒子のコーティング法が提案されている。プロセスとしては、高分子微粒子製造と同じような系に薬剤の微粒子を共存させて急速膨張させるだけである。これにより、薬剤微粒子を核とする微粒子が生成される事が明らかになっている。また、徐放特性も良好である事も判明しており、薬効成分以外の有機物質の共存しないコーティングが可能である事が示されている。

DDS に応用されるならばコストの問題はかなりの程度吸収できるので、実用化の可能性は高いのではないかと考えられる。

樹脂の可塑化

CO_2 等の超臨界流体は、ポリマー（固体）に対して幅広い溶解性（浸透性）を有しており、流体の溶け込み（吸着）の結果ポリマーは膨潤して、可塑化、ガラス転移温度の低下、粘度低下、拡散係数増加、結晶化促進などの物性変化をもたらす事が分かっている。

特に CO_2 は、各種ポリマーのガラス転移温度 (T_g) を著しく低下させて可塑化する。すなわち、ポリスチレン (PS)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリイソブレン、ポリ塩化ビニール (PVC)、ポリアミド (ナイロン樹脂)、ポリ(2,6 ジメチルフェニレンオキシド) (PPO)、ポリメタクリレート (PMMA)、ポリカーボネート (PC)、ポリウレタン (PU)、ポリイミド、架橋エラストマー、ブロックコポリマー、ポリマーブレンド等に対して良い可塑剤となる、或いは可塑化効果がある事が知られている。

このようにポリマーが膨潤・可塑化すると、ポリマー相での物質移動特性が著しく向上するので、超臨界流体を用いて抽出や精製、各種薬剤の注入が容易になり、高分子材料の調製・加工、機能化の分野での様々な材料開発が可能になる。

たとえば、残存モノマー・オリゴマー・溶媒等の抽出除去による高純度化、染色・化学変性、膨潤したポリマー中での重合によるポリマーブレンド生成、発泡体生成などの操作・加工が可能となり超臨界流体によるポリマー可塑化は、ポリマー加工技術の基盤となっている。

樹脂の発泡

樹脂の発泡体は、軽量性、断熱性、緩衝性、電気特性等に優れるばかりでなく省資源性にも優れるので、食品包装容器、梱包材、建築断熱材、緩衝材、電気絶縁材として各種製品に用いられている。

プラスチック材料に気泡を発生させる方法には、大別して物理発泡と化学発泡とがある。前者は CO_2 、 N_2 などの不活性ガスを樹脂に溶解した後に急激な減圧・昇温によりガスを過

飽和状態にして樹脂中に気泡を発生させる方法であり、後者（化学発泡）は樹脂に発泡剤を混練した後所定の温度条件で分解・ガスを発生させることにより樹脂中に気泡を発生させる。この気泡の直径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ で数密度が $10^9 \sim 10^{15}$ 個 / cm^3 であるような発泡体はマイクロセルラープラスチック（MCP）と呼ばれ、樹脂中の欠陥サイズよりも小さい気泡を分散させる事により、機械強度・物性を損なわずに材料節減を可能にするといわれる。また、気泡径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のものをスーパーマイクロセルラープラスチックと称し、気泡径が可視光線の波長よりも小さい事から透明シートなどへの用途も広がっている。

一般的発泡樹脂と MCP の比較を表 2-6 に示した。

表 2-6 一般的発泡樹脂と MCP

	一般的な発泡樹脂	MCP（超臨界発泡樹脂）
発泡剤	化学発泡剤：アゾ化合物など 物理発泡剤：フロン、ブタンなど	超臨界 CO_2
気泡径	$80 \mu\text{m}$ 程度	$1 \sim 10 \mu\text{m}$
気泡密度	10^7 個 / cm^3 以下	$10^9 \sim 10^{15}$ 個 / cm^3
物性	軽量化（気泡増）に伴い強度は大きく低下	軽量化しても強度は保たれる 一般的発泡体と比べて、断熱性、電気絶縁性に優れている

超臨界状態の CO_2 を用いて樹脂に溶解させると、条件によっては質量比で 5～20%もの CO_2 を溶解させる事ができるという。また、生成する気泡の径は圧力が高く発泡温度が低い程小さく、気泡密度は圧力が高く温度が低いほど大きくなり、理論的な解析結果と（傾向は）一致している。

MCP の製造プロセスに関するアメリカの動きを紹介する。1984 年に MIT の Suh らにより、MCP の基本概念特許が発表され、1992 年には同人により連続成形法の特許が出された。1996 年に MIT 特許の実施権を有する TREXEL 社が設立され、実用的な操業を目指した取り組みが開始された。TREXEL 社は、MCP を生産する企業とライセンス契約をして技術移転をはかっている。日本では、三豊グループが TREXEL 社の事業の窓口となっており、（株）日本製鋼所は、TREXEL 社から超微細発泡成形用射出成形機の独占的な製造・販売権を取得している¹⁴⁾。

(4) 反応媒体としての利用（抽出効果利用ではないもの）

超臨界流体は溶解特性に基づく「抽出」から応用範囲を広げてきたが、最近に至り反応媒体としての利用が研究されるようになってきている。現在のところは、反応速度や反応機構を初めとした比較的基础的な研究が多いが、超臨界流体の特性を生かした利点と効果が得られるものと期待されている。

表 2-7 超臨界流体の反応媒体としての利用

超臨界流体	反応利用	効果
CO ₂	水素化、カルボニル化、カーボネート合成、酵素利用反応	選択性向上 反応速度上昇
炭化水素	オレフィン低重合、Fischer Tropsch 合成、アルキル化、酸化、異性化、その他	触媒寿命延長 反応速度上昇 選択性向上
メタノール	メチル化、エーテル化、アセタール化	選択性向上 反応速度上昇
水	加水分解、酸化、分解	プラスチック分解 難分解性物質無害化

超臨界 CO₂ を用いる反応

() 反応性

超臨界流体の反応場としての特徴は高収率、溶媒性、CO₂ 固定の 3 点である。

a 高収率（反応活性、選択性の向上）

超臨界流体の物性は温度、圧力によりかなりの範囲で調整可能であり、易拡散性、弱い溶媒和など反応の速度や選択性を変化させうる可能性を有している。

また、超臨界流体は気体分子を高濃度に溶解するので、反応相中の気体濃度に依存する反応の高速化が可能である。

均一系触媒反応においては、液体と気体の中間的性質を有する超臨界流体は、液相反応の高い選択性と気相反応の高速性を兼ね備えた優れた媒体になると考えられる。

さらに、媒体、溶質分子のクラスター形成も反応速度に影響する。たとえばクラスター化により触媒周辺の反応物質の局所濃度が上昇すれば、通常溶液中に比較して反応速度が大きくなると考えられる。密度変化に対応する媒体の「籠効果」も圧力を変えるだけで制御できる可能性がある。この点に着目して超臨界 CO₂ 中での種々のラジカル反応が研究されている。

(例) ハロゲン化アルキルのカルボニル化

AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を開始剤として、超臨界 CO₂ 中、CO の存在下で 1-ヨウ化 4-ヘキセンの環化カルボニル化反応を行わせると、5 員環ケトンと 6 員環ケトンが生成するがその選択比は媒体圧力により変化し、高圧では 6 員環の生成が優先する。これは、反応速度的には優位に生成する 5 員環が、圧力増大による媒体粘度の増大による籠効果の為に起こる異性化効果が大きくなるからであると解釈されている。

b 有機溶媒代替

二酸化炭素は安全性や操作性に優れるばかりでなく、これを反応媒体とすると反応後に気体として除去できるので、生成物の分離回収が容易であるメリットがあり、各種有機溶媒の代替物質となる。

c 二酸化炭素の固定

超臨界 CO₂ を反応媒体として用いると同時に反応物質として活用できれば、二酸化炭素の固定化が効率よく出来る可能性がある。

(例) 有機カルボン酸の高効率合成

徳田ら¹⁵⁾は、超臨界状態 CO₂ を反応溶媒かつ反応試薬として用い、電気化学的手法により有機基質に固定化し、有用なカルボン酸を合成する開発を行っている。

このように、超臨界 CO₂ 中における有機合成プロセスは様々な可能性を有しており、環境負荷低減の大きな柱となる事が期待されている。

() 反応利用の例

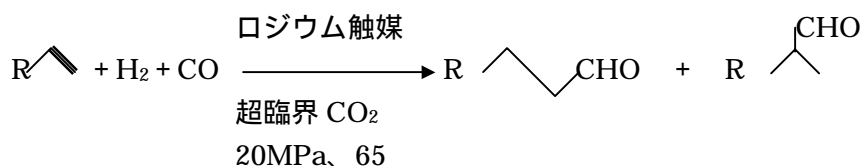
a 水素化反応

有機溶剤中のオレフィン類の不斉水素化反応の光学異性体収率は水素濃度(分圧)に依存する事が知られている。水素が高濃度に溶解する超臨界 CO₂ 中でこの反応を行うと、異性体選択性の制御が可能になると考えられ、立証されている。

b カルボニル化反応

超臨界 CO₂ は一酸化炭素の溶解能力が高いため、カルボニル化反応の高速化が期待され、多くの研究が行われている。

上述の AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を開始剤とする 1-ヨウ化 4-ヘキセンの環化カルボニル化の他に、コバルト、ロジウム錯体を触媒として用いるオレフィン類のヒドロホルミル化反応がよく研究されている。(下図)



c 多相系錯体触媒反応

超臨界相と他の相を適当に組み合わせると、超臨界流体の抽出能力等をうまく用いた多相系の触媒反応が設計できる。既存の反応の高速化、高選択化が出来る可能性がある。

例えばロジウム触媒によるヒドロホルミル化では、生成するアルデヒドを選択的に抽出、分離する事が出来、抽出物中のロジウムは極めて微量で、反応容器中に残るロジウム触媒は再利用できる。

d 超臨界 CO₂ - 水の 2 相系反応

有機相 - 水相の 2 相系反応は、水溶性錯体を用いることによる触媒の有機物からの分離回収や相間移動触媒による反応効率向上などが知られている。

同じような 2 相系反応は、超臨界流体を用いても可能で、触媒の回収再利用も行われる。

(例) スチレンからエチルベンゼンへの水素化

水溶性ロジウム錯体の存在下、超臨界 CO₂ - 水系に界面活性剤を添加してエマルジョン化しスチレンの水素化によるエチルベンゼンへの反応速度が飛躍的に向上し、トルエン - 水系に比べて 75 倍、界面活性剤不添加の超臨界 CO₂ - 水系の 12 倍に達する事が知られている。

e 超臨界 CO₂ - 液状反応基質の 2 相系反応

無溶剤条件での反応基質反応は、溶剤の回収・廃溶剤処理の問題を軽減するだけでなく、

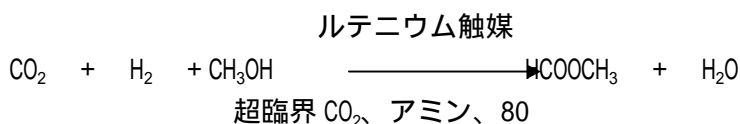
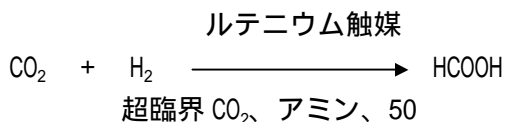
反応基質が 100% 反応すれば生成物分離の問題もなくなり、反応プロセスとしては理想的であるが、工業的には反応熱の制御や副反応などの問題が起きる可能性がある。このような場合に超臨界 CO₂ を共存させるなどすることで過剰反応の抑制や選択性の制御が可能になる。

例えば、ハロゲン化アリアルとエチレンとから Pd 触媒の存在下スチレンを生成する反応を超臨界 CO₂ 存在下で行うと、生成スチレンが CO₂ に抽出されて、選択率・反応率共に向上する。

f 二酸化炭素固定反応

(例) 超臨界二酸化炭素の水素化反応

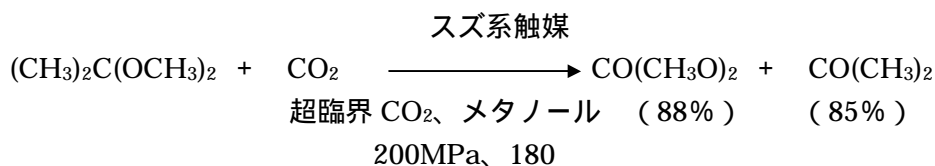
水素を超臨界 CO₂ に溶解し、ルテニウム触媒を用いると二酸化炭素の水素化反応が高速で進行し、蟻酸が高収率で得られる。また、アルコールを共存させると蟻酸エステルが、アミンを共存させるとホルムアミドが生成する。



(例) 炭酸ジメチルの合成

二酸化炭素とメタノールから炭酸ジメチル (DMC) を合成する事が試みられているが、メタノールを反応基質とする場合には、副生する水が反応を阻害するので、反応系中に脱水剤を添加する必要があると効率が悪くないといわれる。

超臨界 CO₂ 中でメタノールの代わりに 2,2 ジメトキシプロパンを用いると、スズ触媒によって DMC が高収率で得られる事が見出された。副生するアセトンは、メタノールと反応させればジメトキシプロパンに変換できるので、実質的にはメタノールと CO₂ から高効率で DMC が合成される事になる。



(例) ポリカーボネートの合成

二酸化炭素とエポキシドからポリカーボネートを合成する反応は、多量の二酸化炭素を出発原料として利用できる事から多くの研究が行われてきたが、ポリカーボネートにポリエーテルが混在する不都合があった。高活性な錯体触媒を用い、高圧二酸化炭素を媒体とすると、生成物の分離が容易になるばかりでなく、ポリエーテルの生成が抑えられるが、さらに超臨界二酸化炭素を用いる事により、ポリカーボネート収率は 93% を超え、分子量分布が狭いポリマーが得られる。

以上のように合成化学の分野で超臨界流体 CO₂ の持つ優位性が発揮できる分野は単に

有機溶媒代替ではなく、反応の高速化、選択性向上、生成物分離の簡素化、副生物・廃棄物の削減、温暖化ガスの固定、有害物質の分解など多岐にわたっている。

g 酵素利用反応

酵素反応は一般的には水中で、酵素に水分子が水和した形で存在して化学反応を進行させる異相系反応と考えられている。超臨界流体を用いる酵素反応では酵素が超臨界流体には不溶となるので不均一系の反応ではあるが、超臨界流体の高拡散性のために反応速度が大きくなる事が期待される。

実際には反応基質も超臨界流体に不溶のケースが多く、従って反応系では反応基質のバルク溶剤（超臨界流体）への拡散、バルク溶剤から酵素表面への拡散、酵素内での酵素活性部位への拡散、ついで酵素活性部位での反応と云うステップを取る事になるが、超臨界流体の高浸透・高拡散性から反応速度の上昇が見られる。

酵素の多くは熱的に不安定であり、酵素反応で扱う反応物質は多くの場合有機化合物であるから、溶剤としては低温で超臨界状態になり誘電率の高いものが適している。CO₂、エタン、クロロフォルムなどが考えられるが、中でもCO₂は安全性、毒性、価格の点から食品・医薬品の媒体としても有用であり検討されている例が圧倒的に多い。

検討されている酵素反応の例は限られており、リパーゼによるエステル合成、エステル交換、加水分解が大部分であるが、油脂の改質、香料成分の合成、光学異性体分割など多岐にわたる応用の可能性がある。

超臨界CO₂を用いた酵素反応例を表2-8に示す。

超臨界流体中での酵素反応に及ぼす種々の因子についての研究も行われており、酵素活性への溶媒の効果、水の影響、圧力の影響、温度の影響、物質移動の影響等について報告されている。

超臨界流体中の酵素反応は多くの優れた特徴を有し、環境への負荷を低減する技術として位置付けられるが、残念ながらまだ工業的には利用されるに至っていない。その理由は、超臨界ならでは、と云う酵素反応系が見出されていない為であるといわれている。実用化できるような反応系の探索が求められる。

表 2-8 超臨界 CO₂ を用いた酵素反応研究例

反応	基質	酵素	条件	反応器	文献
Acidolysis (酸分解)	トリラウリン + ミリスチン酸	Rhizopus arrhizus	35 8 - 11MPa	バッチ	16)
Acidolysis	トリラウリン + パルミチン酸	Rhizopus arrhizus	40 10 - 30MPa	バッチ	17)
Acidolysis	トリオレイン + ステアリン酸	Mucor miehei	50 29MPa	バッチ	18)
Alcoholisis	メチルメタアクリレート + 2 エチルヘキサノール	Candida rugosa	40 11MPa	バッチ	19)
Alcoholisis	鱈肝油 + イタノール	Candida antarctica	40 9 - 24MPa	バッチ + 抽出	20)
Alcoholisis	酢酸プロピル + ゲラニオール	Candida rugosa	40 - 110 11MPa	バッチ	21)
内部エステル化	Tricaprylin + 酢酸メチル	Mucor miehei	40 10MPa	バッチ + 抽出	22)
内部エステル化	Cnola oil + Milk fat	Candida rugosa	40 30MPa	バッチ	23)
内部エステル化	Triolein + ヘキサノール	Mucor miehei	40 - 70 10 - 30MPa	バッチ	24)
内部エステル化	ノニアルコール + 酢酸エチル	Mucor miehei	60 11 - 30MPa	バッチ	25)
エステル化	吉草酸 + シトロネール	Candida cylindracea	35 7 - 25MPa	フロー	26)
エステル化	ブタノール + ラウリン酸	Candida lipase B	40 15 - 50MPa	バッチ	27)
エステル化	オレイン酸 + イタノール	Mucor miehei	40 13MPa	バッチ	28)
エステル化	ミリスチン酸 + イタノール	Mucor miehei	50 12.5MPa	バッチ	29)
酸化	2,4-ジクロロフェノール + クロロフェノール	ホルリフェノールオキシダーゼ	36 36MPa	バッチ	30)
酸化	コレステロール	コレステロールオキシダーゼ	35 10MPa	バッチ / フロー	31)

超臨界炭化水素を用いる反応

超臨界炭化水素の反応性等に関する一般的な傾向は超臨界 CO₂ の項に記載した事と共通であるので、ここでは超臨界炭化水素を用いた固体触媒反応の例について述べる事にする。

() 固体触媒を用いるオレフィンの低重合

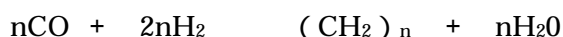
ゼオライトによるエチレンの重合を気相で行うと、炭素数 12 程度のオリゴマーの生成が多い温度範囲での触媒活性低下が顕著である事が知られており、失活後の触媒を n - ペンタンで超臨界抽出すると活性が回復する。このことから、重合を超臨界 n - ペンタンの共存する条件 (臨界温度 ; 196.1 、 圧力 3.3MPa) で行くと、系中でオリゴマーが抽出されるために触媒の活性低下がコントロールできる。

他にも、アルミナ、シリカに Ni、Ti、Zr の酸化物を担持した触媒で 60 ~ 280 、 2 ~ 30MPa で炭素数が 2 ~ 6 の直鎖オレフィンを 2 量化してオクテン、ドデセンを合成する反応や、

アルミナ担持硫酸ニッケル触媒によるブテンからのオクテン合成に、超臨界状態の炭化水素溶媒に使用が有効である事が報告されている。これらの反応では、反応原料であるオレフィン自身を超臨界溶剤として用いる事が出来るので、生成物分離に有利である。

() Fischer - Tropsch 合成

Fischer - Tropsch 反応とは、合成ガス (CO と H₂) から炭化水素を合成する方法で、大規模に利用されて年産 500 万トンの燃料製造が行われている。



この反応は大きな発熱反応で、気相法では反応制御、副生タールによる触媒細孔閉塞、触媒被毒と云う問題があった。これに対する為に、オイル中に合成ガスを吹き込む液相法がドイツ、アメリカで開発されたが、液中では合成ガスの拡散が遅く、十分な反応速度が得られない、スラリー粘度を低く保つ為に触媒濃度を高く出来ない、生成物と触媒粒子の分離を有する等の問題がある。これらの問題を解決する為に、超臨界流体を反応溶媒とする超臨界 F - T プロセスが提案されている。

超臨界流体として、n - ヘキサン (臨界温度 ; 233.8 、臨界圧力 ; 3.0MPa) あるいは n - ペンタン (196.1 、 3.3MPa) を用い、通常の固定層反応器にコバルト、ルテニウム、溶融鉄触媒を充填して反応させている。その結果⁶⁾を、超臨界 / 気相 / 液相で比較すると、表 2-9 のようになる。

表 2-9 Fischer - Tropsch 反応の比較

	気相法	液相法	超臨界法
生成物炭素数分布	生成物中の炭素は 25 位までで、触媒抽出物中には炭素 40 位迄含まれる	生成物中炭素は 20 位までで高沸点物は少ない	生成物に炭素 40 位までの高沸点物も含まれる
メタン生成	多	少	中
オレフィン含有率	少	少	多
触媒層温度	急上昇あり		安定
触媒寿命	短 (タール付着)		長

超臨界 Fischer - Tropsch 合成は、生産効率、製品構成等の点で特徴があり、新しい技術として期待される。

() アルキル化反応

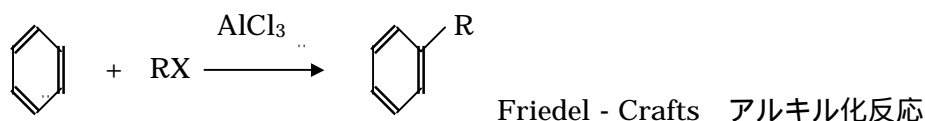
イソオクタンはガソリンの基礎素材として重要であり、イソブテンとイソブタンから製造するアルキレーション反応で作られるが、このプロセスでは硫酸、あるいはフッ化水素を触媒として用いるために、生成物分離、装置腐食、廃酸処理、安全性など多くの問題を抱えており、固体触媒プロセスの開発が望まれてきた。



ゼオライトなどの固体触媒では生成副生物である重合物の触媒への付着等があり活性の低下が著しく実用化には至らなかったが、イソブタンを超臨界状態とすることで、生成物の抽出が容易になり活性低下が大幅に緩和される事が判明した (さらに触媒の処理も行われている)。同様に、各種イソパラフィンとオレフィンのアルキレーション反応においても

超臨界のイソパラフィンを用いる事により、触媒寿命の延長が可能となっている。

芳香族炭化水素のアルキレーション (Friedel - Crafts 反応) においても超臨界芳香族溶媒が用いられ、触媒寿命の延長、生成物の分離簡略化などのメリットが出ている。

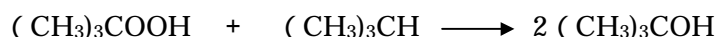


() 炭化水素の空気酸化反応

t - ブタノールの新しい製法として、超臨界イソブタンの空気酸化が検討されている。



イソブタン



t - ブタノール

この反応を気相 (4.4MPa) と超臨界相 (5.4MPa) とで反応させて比較すると、超臨界相での反応では、イソブタン、酸素の反応率の上昇が見られたが、t - ブタノール選択率には気相・超臨界相で大差はなかった。従って、超臨界層での反応では t - ブタノールの生成反応率が選択率の悪化なしに上昇する事が分かった。また Pd/C 触媒では t - ブタノールの脱水反応により生成するイソブテンの選択率が極めて高くなる事が分かった。なお、超臨界相反応とは、反応温度とイソブタンの分圧が、イソブタンの超臨界温度 (135) 超臨界圧力 (3.6MPa) を超えた場合を云う。

() 異性化反応

アルミナ触媒によるヘキセンの異性化反応が研究されており、生成するオレフィン重合物が超臨界流体 (ヘキセン) により触媒上からすばやく抽出される為に触媒寿命が大幅に改善される事が判明している。

() その他

超臨界相でのオレフィンとアンモニア、またはアミンからのアミン合成で、アンモニア、アミンの過剰使用が緩和され、さらにオレフィンの重合反応が抑制されて、触媒寿命が実現される。

重質油の分解反応でも、超臨界軽質化反応が検討されている。

超臨界メタノールを用いる反応

メタノール (臨界温度 240、臨界圧力 8.09MPa) を超臨界状態で利用すると、他の超臨界流体と同様に通常のメタノールよりも大きな反応性と拡散性を有しているため、メタノリシス (メタノールを用いる加溶媒分解。 $\text{RCl} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{ROCH}_3 + \text{HCl}$) やメチル化のような反応の速度を増加させると共に副反応を抑制して反応選択性を高くする。未知の領域が多い分野であるが、廃プラスチックのリサイクル、メチル化、アセタール合成などが検討されている。

() PET のモノマー化

PET (ポリエチレンテレフタレート) を超臨界メタノールを用いて分解し、モノマーで

ケミカルリサイクルは、反応を用いて分解、解重合（モノマー化）、部分酸化（ガス化）して化学原料等として再利用する方法であるが、反応速度が小さい事や触媒反応では触媒による腐食の問題などがあり、より良い方法が求められている。

超臨界水は、加水分解、熱分解、酸化反応等が速やかに進行する上に二次反応を抑制する事も出来る為に、廃プラスチック資源化の反応場として注目されている。

プラスチックは、熱特性から熱可塑性ポリマーと熱硬化性ポリマーに大別でき、重合方法からは縮合重合ポリマーと付加重合ポリマーに大別できる。熱可塑性ポリマーの内、縮合系ポリマーは解重合反応が比較的容易に起こり、モノマーに戻す事が可能であるが、熱硬化性ポリマーは焼却や熱分解による処理すら困難である。また、プラスチックには各種の添加物が比較的多く含まれており、特に難燃化の為に臭素などハロゲン化合物が添加されるために焼却に伴うダイオキシン発生の問題もある。

このような状況であるために、縮合系ポリマーのモノマーへの加水分解、付加重合系ポリマーの分解油化、モノマー化に関する研究が行われている。

() 縮合系ポリマー

ポリマーの中でもエーテル結合、エステル結合、酸アミド結合を有する縮合系ポリマーは、超臨界水、超臨界アルコール中で容易に分解してモノマーとなる。既に述べた PET のモノマー化分解の他に、下記のようなポリマーのモノマー化が可能である。

表 2-11 加水分解によるポリマーのモノマー化

ポリマー	反応	構成モノマー	
PET	加水分解	テレフタル酸	エチレングリコール
ナイロン 6	加水分解 / 脱水環化	-カプロラクタム	
ナイロン 66	加水分解	ヘキサメチレンジアミン	アジピン酸
ポリウレタン	加水分解	ジアミン	ポリオール
ポリカーボネート	加水分解	ビスフェノール A	(CO ₂)

関連する技術として、ポリウレタンの原料であるトリレンジイソシアネート (TDI) を亜臨界水を用いてリサイクルする技術は - () で説明した。

() 付加重合系ポリマー

付加重合系のポリマーでは、PE (ポリエチレン)、PP (ポリプロピレン)、PS (ポリスチレン) の生産量が多いが、PE を超臨界水で処理すると、450、1 時間でほぼ完全に分解し、オレフィン類が水和、酸化されたプロパノール、ブタノール、プロパノン、ブタノン等が生成すると云われる。

PS については、400 での熱分解ではトルエン、キシレンの収率が大きくそれぞれ 20% 程度であり、スチレンとメチルスチレンが少量生成される。超臨界水中の反応の場合は、スチレン (27%) とメチルスチレン (10%) の生成が多く、トルエン、キシレンは数% 生成するだけである。

難分解性であるエポキシ樹脂 (ビスフェノール型エポキシ) を超臨界水中で分解すると、ビスフェノール由来のフェノール類モノマー、硬化剤由来の芳香族カルボン酸が得られる。

フェノール樹脂（フェノールノボラック樹脂）は超臨界水での分解は分解率、フェノール類モノマー収率がアルゴン中熱分解よりも高くなっている。

ガラス繊維が入った強化プラスチック（FRP）は処理が難しく問題になっているが、380 の超臨界水での処理の結果、固体残存物はガラス繊維のみとなるという。THF（テトラヒドロフラン）可溶分は重質油であるという。

廃タイヤ処理

日本では毎年約 100 万トンの廃タイヤが発生している。超臨界流体（水、ペンタン、トルエン、窒素）で処理すると、約 5 時間の反応後、超臨界水、超臨界ペンタン、同トルエンでほぼ同様な結果が得られ、約 1/2 がオイル、1/2 が固形残渣となっている。

PET のモノマー化

メタノールによる反応の項で述べたように超臨界メタノールによる処理で、300 、30 分の反応でほぼ 100% の分解が起こっている。

超臨界水での 300 の処理でも反応は早く、5 分程度で 100% 分解すると云う。図 2-12 に超臨界水による PET の分解を示す。

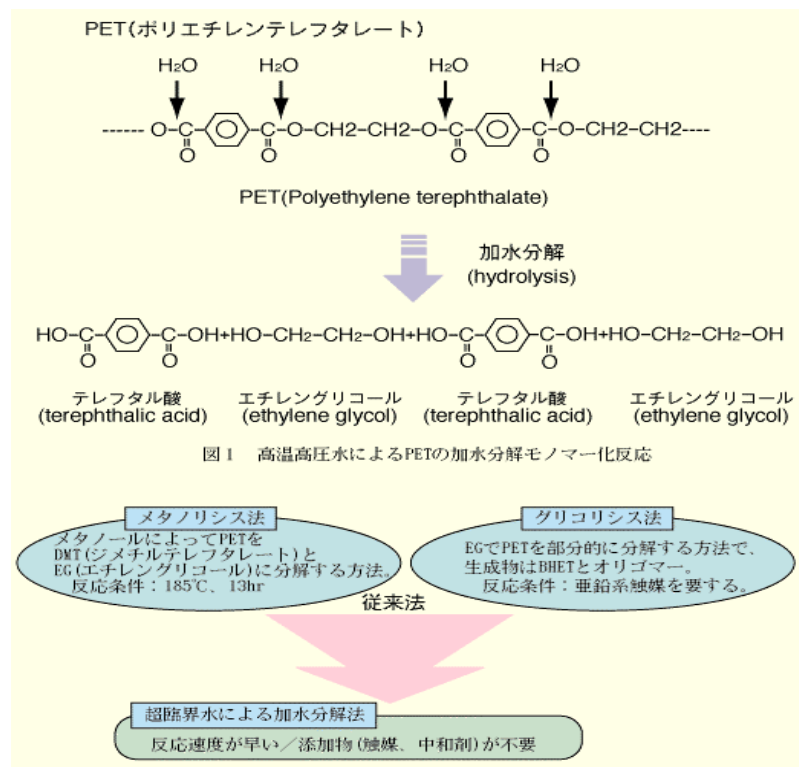


図 2-12 PET の超臨界水による分解（神戸製鋼所による）

廃バイオマス処理

バイオマス資源の内最も豊富に存在するのはセルロースであり、ついでキチンである。セルロースは、超臨界水による処理で極めて早く分解し、すべて水溶性のオリゴ糖、グルコース、フルクトース、エリトース、グリセルアルデヒド等になる。

超臨界タービンによる発電

超臨界を使う技術にはもう一つの流れがあって、超臨界スチームによる発電技術の開発が行われている。本プロジェクトには直接の関係はないが、現況を概観しておく。

日本の火力発電プラントの蒸気条件は、1945年頃から上昇の一途を辿り、67年には超臨界（24.1MPa、538 / 566；臨界圧は22.1MPa、臨界温度374）条件の時代に入っているが、さらにこれを高温高圧化して一層の効率改善を図る超超臨界圧発電が80年度からプロジェクトとして検討されて、82年度からは経済産業省支援の国家プロジェクトとして2000年度まで実施されている。93年度までのphase-1では、フェライト系タービン材で593、31.4MPa、オーステナイト系で649、34.3MPaを目標に開発、効率で5～6.5ポイントの向上を実現、2000年度までのphase-2ではプラントの早期実現を図り、経済性に優れたフェライト系材料で630、30MPa、効率改善4.8%を目指して実施した。

この成果として、2000年には、電源開発（株）の橘湾火力1、2号機（各1,050MW；600、25MPa）が稼動している（図2-13）。

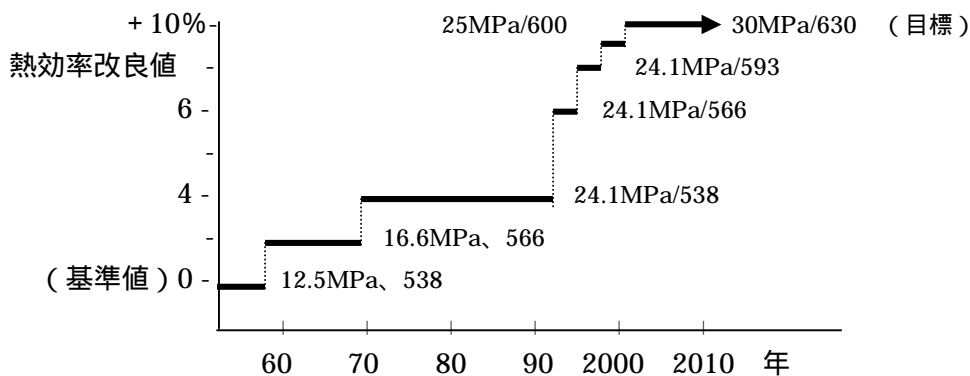


図 2-13 日本における蒸気条件と効率向上（東芝による）³³⁾

なお、アメリカでは57年に621、31MPa、出力125MWの超超臨界発電プラントが稼動しており、イギリスでも66年に593、24.1MPa、375MWのプラントが動いているが、ヨーロッパ各国ではさらに650～700級の高温化を目指してプロジェクトが98年頃から実行されている。COST522はイギリスを中心にヨーロッパ16カ国の参加で98年にスタート、650級の材料開発を目指す。また、デンマークを中心にヨーロッパ40社が参加して700級の材料開発を2014年までの17年計画も98年にスタートした。ドイツでは99年から4年計画で700級の開発を独自に行っている（図2-12）。

	80年代	90年代	2000年代	2010年代
イギリス等 16カ国	COST501 (材料開発) → 600級 (フェライト)		COST522 (材料) → 650級フェライト ~ 03年	
デンマーク等 40社	THERMIE 計画 → 700級 98~14年			
ドイツ	MARCKQ DE → 700級 (Niベース) 99~03年			

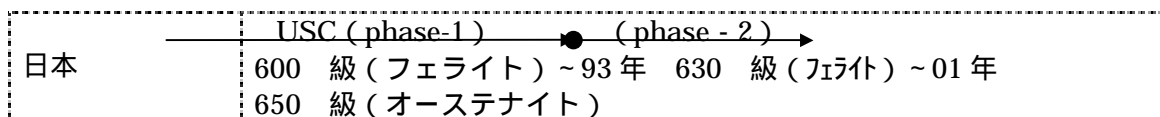


図 2-14 超臨界発電のプロジェクト³⁴⁾

超超臨界発電の開発は、主としてボイラーとタービンの材料開発であり、超臨界水の高活性 (= 腐食) 環境に耐えて、経済性を有する鋼材の開発がポイントであって、本プロジェクトとは趣を異にするが、その成果を超臨界水を利用する化学プラントに応用することは可能であろう。Phase - 2 での検討によるタービン用フェライト系材料を表 2-12 に示す。

表 2-12 630 タービン用フェライト系材料 (日本のプロジェクトによる)³⁴⁾

用途	適用部	鋼種
主蒸気フランジ	本体 ボルト ナット	高強度 9Cr 鍛鋼 (CrMoWVNb) Ni 基超合金 Ni 基超合金
主蒸気弁フランジ	本体 ボルト ナット	新 12Cr 鍛鋼 Ni 基超合金 19Cr12Ni3W 鋼
ケーシング	本体 ボルト	高強度 9Cr 鍛鋼 高強度 12Cr 鍛鋼
主蒸気弁装置	本体、上蓋 弁棒	新 12Cr 鍛鋼 13Cr40NiTiMo 鋼
配管付属弁	本体	高強度 9Cr 鍛鋼

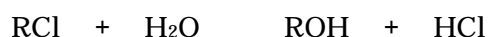
有害物質処理・廃棄物処理

上述の再資源化との区別が難しいが、有害廃棄物としての PCB、ダイオキシン等の有機塩素化合物の分解処理法としての利用がある。

従来高濃度の有機物処理は焼却法が最も一般的であったが、77 年にゴミ焼却場からダイオキシンが発生するとの報告がオランダからあり、わが国でも 83 年に愛媛大学で確認されてから焼却に代替する技術の開発が求められた。代替技術に求められたのは、高分解能力とクローズ化であって、この両面を解決できる技術として超臨界水の利用が注目されるようになった。

超臨界水は加水分解反応により有害物質を無害物質に分解する超臨界水分解 (SCWH; Supercritical Water Hydrolysis) と酸化反応を行わせる超臨界水酸化技術 (SCWO; Supercritical Water Oxidation) とに大別される。

一般に炭素 - 塩素結合を有する有機塩素化合物は、アルカリ条件下で脱塩素されて無害化される。(超臨界水分解)



超臨界水酸化では、加水分解に加えて熱分解、酸化分解を起こし、完全に有機化合物を炭酸ガスと水 (と塩酸) に分解する。反応は 600 ~ 650、25MPa 前後で行われる。



分解物中に窒素を含むときは硝酸、亜硝酸イオンまたは窒素ガスとして、硫黄は硫酸イ

オンとなるために NO_x や SO_x を生じない特徴がある。

() 有機塩素化合物の分解

国連環境機関が 95 年に 12 種類の POPs (残留性有機汚染物質) を指定したが、これらはすべて有機塩素化合物であり、分解処理に超臨界水の利用が有効である。

a 超臨界水分解

a 1 PCB

ポリ塩化ビフェニル (PCB) は、ビフェニル骨格の 1 ~ 10 個の水素原子が塩素置換されたものである。佐古らは、450 °C、30MPa の超臨界水条件下で、PCB / 水 = 1wt% で NaOH を添加している。その結果、反応時間 20 分、NaOH 5 倍等量の添加でほぼ 100% の脱塩素化が起こり、フェノール、ビフェニル、ヒドロキシビフェニルを生成することを確認している。

a 2 ダイオキシン

ごみ焼却時のアッシュを用いて、亜臨界水 ~ 超臨界水条件下での処理を行い、原灰中のダイオキシン毒性等価濃度 0.28ng / g が 400 °C、24MPa、8 分の処理で 0.003ng / g に減少したが、処理水中 (灰に対して 100 倍量) の濃度は 320pg / l となり (排水基準 10pg / l) を満たさなかった。これから、少なくとも 400 °C 以下では脱塩素化反応が起こっていると云うよりは、水による抽出が起こっていることが示唆された。なお、500 °C、5 分の処理では灰中のダイオキシンは 0.003ng / g のレベルに減少しながら、水中濃度は 1.8pg / l となっており、分解反応が起こっている事が示された。

b 超臨界水酸化

b 1 PCB

酸化剤として酸素を用いて、510 °C、25MPa で PCB 濃度 2.75% の分解を行ったところ、PCB は 10 μg / l 以下に分解された。

また、過酸化水素を酸化剤として 400 °C、30MPa で行った例では、10 秒以上の反応時間で 99% 以上の分解率が得られる事が報告されている。

表 2-13 PCB の分解³⁵⁾

PCB 濃度	処理水						処理ガス			
	PCB		全有機炭素		コプラ ナ -PCB	ダイオキ シン	PCB	コプラ ナ - PCB	ダイオ キシ ン	CO
	濃度	分解率	濃度	分解率	濃度	濃度				
wt%	μg/l	%	mg/l	%	pgTEQ/l	pgTEQ/l	μg/Nm ³	ng/m ³	ng/m ³	ppm
0.1	<0.5	>99.9 99	<0.5	>99.9 99	<10	<10	<0.5	<0.05	<0.05	<0.5
1.0	<0.5	>99.9 999	<0.5	>99.9 99	<10	<10	<0.5	<0.05	<0.05	<0.5
7.0	0.6	>99.9 9997	<0.5	>99.9 99	<10	<10	<0.5	<0.05	<0.05	<0.5

表のように、高濃度（7wt%）の PCB もダイオキシン等の有害副生物を殆ど生じないでほぼ 100%の分解が行われる事が明らかとなり、超臨界水酸化法は 98 年 3 月の「廃棄物の処理と清掃に関する法律」改正において、PCB 処理技術として認められるに至った。

b 2 ダイオキシン

佐古ら³⁶⁾は、焼却炉灰中のダイオキシンを対象として、400、30MPa の超臨界水で 30 分処理を行った。酸化剤として空気、酸素、過酸化水素を用いて、いずれの場合も 97% 以上のダイオキシン濃度の減少をみた。

佐藤ら³⁷⁾は、ダイオキシン汚染した土壌の処理を、亜臨界水抽出+超臨界水酸化と云う 2 段階プロセスで行う事を提案している。汚染土壌を 300 の亜臨界水で抽出し、分離されたダイオキシン抽出水に過酸化水素を添加して 400、30MPa、10 分処理で分解する。ダイオキシンは 99% 以上分離・除去可能であり、抽出水中のダイオキシンは、酸化処理で排出基準以下まで分解する。

b 3 含窒素化合物

船迫³⁸⁾は、酸素及び過酸化水素を酸化剤として用い、水の亜臨界、超臨界条件下での 2 アミノエタノールの酸化分解について調べている。

材料・装置の開発

超臨界水酸化は高分解能力を示す事を見てきたが、このことは（超臨界発電の開発で分かるように）このプロセスに用いる材料に対しても過酷な腐食環境である事を意味している。超臨界水酸化反応には、一般にはニッケル合金が用いられるが、有機塩素化合物や硫黄含有化合物を扱う場合には、条件はさらに過酷であり、材質の検討が必要となる。

また、酸の生成に対して中和を行うと塩類が生成、超臨界水の溶解度が低い事による析出・付着の問題も起こりやすく、プロセス機器の構造上の工夫も必要になってくる。多孔板を積層する TRPR（Transpiring Wall Platelet Reactor；浸出壁積層反応器）や、セラミックを用いた二重管型反応器（SUWOX）、2 ゾーン型反応器などが提案されている。

なお、二重管型反応器を用いた半導体製造廃液の超臨界水酸化による最初の商業プラントが 98 年に完成し、運転されていると云う³⁹⁾。

(6) 日本における研究動向

日本ではオイルショック以後 80 年代前半から注目され、食品、医薬品などの分野を中心に有効成分の抽出やクロマトグラフィーの研究が盛んになったのは上記世界の動向と軌を一にしている。しかし、実用化には高温高压の装置を要する為に、一般的には設備コストが高くなる等の理由で実用化はあまり進まなかったようである。また、超臨界流体の溶解力・選択性も期待したほどには特異的ではなかった事もあって、一時研究が下火になる時期もあった。

90 年代にはコンピュータ利用による溶解度や溶媒特性の解析なども盛んに行われる様になり、最近では、反応溶媒や材料製造媒体としての利用が注目されるようになり、環境配慮の一環としてグリーンケミストリー等の動きとも関連して研究が行われている。通産省や文部省（いずれも当時）による重点的な研究の取り組みも行われ、特に下水汚泥や廃プラスチック、PCB やダイオキシンのような難分解性有害物質の分解処理方法として脚光を浴びつつある。

通産省アルコール濃縮プロジェクト

85 年には、通産省のアルコール濃縮精製プロジェクトが開始された。工業用アルコール製造を目的に 10 年をかけてパイロットプラントによる実証試験を終了している。

化学工学会の特別研究会

87 年から（社）化学工学会に超臨界流体高度利用特別研究会が作られ、物性、分離、分析、材料、反応の 5 分野の調査研究を行い、成果が 91 年、95 年に刊行されている。2001 年には、超臨界部会として再発足している。

文部省重点領域研究

88 年から「超臨界流体の溶媒特性の解明とその高度な工学的利用」のテーマの下に、文部省重点領域研究として 溶液構造の解明、平衡・輸送物性の測定と推算、分離溶媒としての応用、反応溶媒としての応用研究が行われた。

NEDO の委託研究

93 年から「難分解性有害化学物質処理技術」の委託研究が行われた。トリクロロエチレンの分解実験をパイロットプラントで行い、ほぼ完全な分解が行われる事を実証、PCB の分解もダイオキシンの生成なしに分解できる事を示した。この結果に基づき、97 年には PCB の処理法として化学的方法が厚生省（当時）により認められるようになった。

日本下水道事業団の共同研究

96 年から「超臨界水酸化処理法による下水汚泥の処理に関する研究」が行われている。パイロットプラント（2%汚泥濃度、10t/日）による実証テストを実施している。

地域コンソーシアム研究開発事業（NEDO 委託）

97 年から「超臨界流体を用いた環境調和型工業洗浄装置の開発」として、インテリジェントコスモス研究体（工技院東北工業技術研究所と共同研究）により、半導体やハイテク産業に不可欠の洗浄に超臨界流体を用いた洗浄装置の開発研究が行なわれた。

通産省委託研究

98年から、「ダイオキシンを含むフライアッシュの処理」実験が行われている。超臨界水+酸化剤を用いて焼却飛灰中のダイオキシン類の分解をする実験であり、97%以上の分解に成功している⁶⁾。

NEDO 地球環境産業技術研究開発事業

2000年から、「超臨界流体を用いたダイオキシン等難分解性化学物質の無害化技術の開発」が、2004年までの計画で行なわれている。

以上の国等主導の研究内容の流れを見ても、単なる溶媒利用から分解などの反応を伴う領域への展開が行われている事が窺える。なお、95～96年にRITEと化学工学会により、「超臨界流体を利用した化学プロセス技術に関する調査研究」が、97～99年に化学技術戦略推進機構により「超臨界流体利用先導研究」が実施され、本プロジェクトの先導研究となった。

図 2-14 超臨界流体利用プロジェクト

	80	85	90	95	00	05	備考
アルコール濃縮精製プロジェクト (通産省)		●	—	●			
化学工学会特別研究会 / 部会		●	—	—	●	→	
文部省重点領域研究 「超臨界流体の溶媒特性の解明と その高度な工学的利用」		●	●				
難分解性有害化学物質処理技術 (NEDO)				●	●		
超臨界水酸化による下水汚泥の処理 (下水道事業団)				●	→		
地域コンソーシアム研究開発事業 「超臨界流体を用いた環境調和型 工業洗浄装置の開発」				●	●		
ダイオキシンを含む飛灰の処理 (通産省)					●	→	
地球環境産業技術研究開発事業 「超臨界流体を用いたダイオキシ ン等難分解性化学物質の無害化技 術の開発」 (NEDO)					●	→	
環境負荷低減技術研究開発 (NEDO)				●	●	→	本研究

オルガノ(株)、(株)神戸製鋼所等の取り組み

オルガノ(株)は、超臨界水酸化法の開発実用化を進めており、Modar 社(現 General Atomic 社)の MODAR プロセスを導入、実証試験を行った。また、(株)神戸製鋼所等の重工各社も、超臨界流体技術実用化に積極的に取り組んでいる。

学会においては、各大学、研究所における個々の研究者の取り組みの他、前述したように、化学工学会の活動が顕著である。研究センターなどを形成しているグループとして、産業技術総合研究所の超臨界流体研究センター、東北大学の超臨界溶媒工学研究センターがあり、精力的に研究がなされ本プロジェクトにも参加している。

2.4 国内外の工業化例と問題点

(1) 国内外の工業化例

表 2-1 に超臨界流体利用技術の展開の概況を示したが、工業化の例をやや詳しく見ると表 2-14(1)～表 2-15 のようになる。

表 2-14(1) 日本における超臨界流体利用技術の工業化例（抽出）²⁾

企業名	年	内容	抽出器規模
富士フレイバー	84 など	しょうが、柚、カレー、山椒、鰹節、醤油、ごま、パプリカ、コーヒー	200L、300L × 2
ヤスマ	87	パプリカ、その他スパイス抽出	100L
武田薬品	88	溶媒回収（抗生物質）	1200L × 1
高砂香料	89	コーヒー、鰹節、紅茶	420L、
長谷川香料	89	フレイバー、色素、生理活性物質	300L × 2、 500L × 2
住友精化		鰹節、コーヒー、オクタコサノール、ビタミン E など	50L × 2
茂利製油	89	カプサイシン、アーモンドオイル、コーヒーなど	500L
湘南香料		フレイバー	
出光石油化学		トウモロコシ胚芽	
東洋鶏卵 (キューピー)	99	卵黄からのコレステロール・中性脂肪除去 (栄養食品)	

表 2-14(2) 日本における超臨界流体利用技術の工業化例（反応、他）

企業名	年	内容	備考
出光石油化学	85	n プテンの水和	4 万トン/年
帝人		PET の分解	超臨界？
武田薬品	98	TDA の回収	神戸製鋼所
日本ファウヅリー (オルガノ)	98	半導体製造廃液処理 (MODAR プロセス(含塩素廃棄物分解)導入)	SWCO

表 2-14(3) 日本における超臨界流体利用技術パイロットプラント例

企業名	年	内容	備考
物質工学工業技術研究所		ダイオキシン類の分解・無害化(焼却飛灰、土壌)	SWCO
三菱重工		PCB 分解	水熱分解法
神戸製鋼所	00	PCB 分解	SWCO
神鋼パンテック	00	汚泥処理(EWT 社と提携)	SWCO
三菱重工・東北電力		ポリエチレン分解油化	SCWH

表 2-15 海外における超臨界流体利用技術の工業化例²⁾

会社名	場所	年	内容	能力トン/年
HAG	Bremen (ドイツ)	78	コーヒー	10,000
SKW Trostberg	Munchsmuster (ドイツ)	82	ホップ	6,000
Barth & Co	Wolnzach (ドイツ)	84	ホップ	
SKW Trostberg	Munchsmuster (ドイツ)	84	紅茶	6,000
Pfizer	Sydney (アメリカ)	85	ホップ	
Maxwell	Houston (アメリカ)	88	コーヒー	50,000
Philip Morris	Chester (アメリカ)	89	タバコ	
Ensco		89	固形廃棄物	
HAG	Bremen (ドイツ)	90	コーヒー	50,000
SKW Trostberg	Trostberg (ドイツ)	90	フレーバー	
Barth & Co	Wolnzach (ドイツ)	90	コーヒー	
Raps & Co		90	スパイス	
Johns Maas	Yakima (アメリカ)	90	ホップ	
Pitt-Des & Co		90	ホップ	
SKW Trostberg	Venafiro (イタリア)	91	コーヒー	20,000
Texaco		91	製油残渣	
Agrisana		93	医薬品	
PhaseX	Lawrence (アメリカ)		コレステロール / 卵黄	1,000
Supercritical Proc	Allentown (アメリカ)		コーヒー	1,000
	Madras (インド)	94	スパイス	
Huntsman	Austin (アメリカ)	94	廃棄物 (研究所)	9,200
GNI Gr	Deer Park (アメリカ)	95	有機廃棄物	5,000gal./day
Dupont	Fayetteville (アメリカ)	00	フッ素樹脂合成	

これらの内、抽出・分離操作で工業化されている技術を見ると、対象は、コーヒー/紅茶の脱カフェイン、香辛料エキスの抽出、ホップエキスの抽出、鯉節エキスの抽出、天然香料の抽出、タバコの脱ニコチンなど食品工業での固体抽出を中心にした極めて限られた範囲であり、使われている超臨界流体も殆どがCO₂である事が分かる。

特許等から見ると、超臨界流体を用いた分離精製の対象物は、この他にも、食品、医薬品、香料、石油、化学品等の分野で多くの検討が行われているが、超臨界流体としては多くが二酸化炭素が好ましいとしている⁴⁰⁾。

また、抽出以外で公けにされている工業化例は極めて少なく、発電、高圧ポリエチレン、超臨界クロマトグラフィーを除けば数件しかないものと思われる。

各種プロセスに関する膨大な特許³⁵⁾に対して、実際に工業化されている例が極めて少ない理由はいくつかあろうが、設備費、操業条件、操業コスト、製品規格等の各因子に関して従来法を転換するほどの比較優位性が見出せないのではないかと考えられる。さらに操作圧力がCO₂の場合に300気圧程度になることも一般化する妨げになっているようにも思われる。

特に、工業化に際して重視される設備費並びに運転コストに関して、抽出の実プラントのデータを下記に示すが、従来法である水蒸気蒸留のコストデータが明らかではないので、厳密な比較は出来ていない。

(2) 設備費ならびに運転コスト

たとえば、香料抽出とコーヒー脱カフェインの製造コストに関しては、次のようなアメリカの解析例がある。

香料抽出⁴¹⁾

プラント概要を表 2-16(1)に、主要機器を表 2-16(2)、操業コストを表 2-16(3)に示す。

日米の事情の差異、10年以上前のデータである事など直ちに現状比較は出来ないにしても、800 トン/年(約 3.2 トン/日)の耐圧 320Kg/cm²のセミバッチ抽出プラントの建設費が約 3.5 億円(1\$ = 約 125 円)、運転費(労務費 + 用役費)が年間約 65 百万円で、製品 1kg 当りの処理費が約 130 円(\$1.07)と云うのはかなりの誤差を含む可能性はあるが、製品価格レベルに比較すれば大きなものではなく、ほぼ妥当なスケールではないかと思われる。(仮に建設費を 3 倍、運転費を 2 倍としても、1kg 当りの処理費は 2.56 \$、約 320 円となり香料の価格レベル(小売価格では 1kg 当たり数万円から数百万円)から見れば極微である)

なお、実際のスパイス、ハーブの抽出条件から製品コスト(原料代を含む)を算出しているが、それによると種類により製品収率と処理時間が大きく異なる事もあって、スパイスの抽出物は 1kg 当たり\$3.5(クローブ; 製品収率 22%、原料費含む)から\$60.6(シナモン; 製品収率 2%)まで、ハーブは\$6.4(フェネル; 製品収率 16%)から\$113.1(アーニカ; 製品収率 3.8%)まで、とされている。

同様な基準で従来法による天然物抽出プラントの建設費・運転費を比較できれば、超臨法の優劣が検討できるが、Novak らは調査中であるとし報告していない。ただし、設備費が高圧のために高くついても、収率が高い事、抽出速度が速い事、抽剤(CO₂)コストが安い事から処理費は従来法よりも安く、さらに、環境対策費、廃棄物処理費が少なくて済む為にトータルコストは安くなる筈だとしている。しかし、超臨界 CO₂ 抽出の最も大きな特徴は従来法では得られない製品の品質にあるとしている。

表 2-16(1) 香料抽出プラントの概要

処理量		800	トン/年
抽出器	容量	975	litre
	圧力	33	MPa (約 320 気圧)
	温度	20 ~ 80	
	材質	SUS300 相当(すべての機器)	
分離器	圧力	24	MPa (約 240 気圧)
	温度	15 ~ 40	
CO ₂ ポンプ能力		4,550	kg/h
運転		セミバッチ	

表 2-16(2) 主要機器コスト

機器	主要仕様	価格 (1000\$)
抽出器 (2 基)	33MPa 975L	170 × 2
内部バスケット (10 基)	700L	10
分離器 (2 基)	24MPa 208L	74 × 2
余熱器 (2 基)	24MPa 43ft ² + 117ft ²	31
回収槽 (2 基)	0.01MPa 760L	15
フィルター	33MPa 7MPa	7
循環溶媒冷却器	7MPa	28
精製器 (吸着塔)		60
溶媒凝縮器		28
溶媒タンク		60
真空ポンプ		6
溶媒ポンプ		38
溶媒余熱器		25
機器 計		約 800
設備費 計	機器コスト × 3.5	約 2,800

表 2-16(3) 運転費

費目	内訳	コスト	
		1000\$/年	\$/kg
労務費		359	0.45
直接労務費	2 名/直 15\$/h	287	0.36
間接労務費	直接費 × 25%	72	0.09
用役費		162	0.20
電力	134kw 4.3 ¢ /kwh	43	0.05
スチーム	0.9MMBTU/h 4.9\$/MMBTU	32	0.04
冷却水	6.9mgal/h 7.4 ¢ /mgal	4	0.01
二酸化炭素	110kg/h 10 ¢ /kg	83	0.10
キャピタルコスト		337	0.42
減価償却費	15 年 280 万\$	185	0.23
税・保険	1.5%	42	0.05
補修費	4%	111	0.14
合計		858	1.07

コーヒーの脱カフェイン⁴²⁾

アメリカのエンジニアリング会社 Fluor Daniel 社は、コーヒー豆の脱カフェインプラントの設備費、処理コストを示している。表 2-17(1)に建設費、表 2-17(2)に運転コスト・条件を示す。

年産 5,000 トンの工場の場合、建設費 1,620 万\$、償却費込みの運転コストは kg 当たり約 1\$程度と概算される。日本でのデカフェコーヒー（豆）の販売価格（2002 年初め。小売価格）は 100g 当たり数百円（400～500 円）であってオリジナル（デカフェしてない）

豆との価格差は 100g あたり 100 円程度である。処理コスト（100g あたり 10 ¢ 程度）のウェイトは極めて小さいといえようが、従来法と比較した場合の優劣については製品品質など別の観点（従来品は薬臭さがあつたという）からの比較も必要である。

表 2-17(1) コーヒー豆の脱カフェインプラントの建設費

項目	内容
建設費	5,000ton/年
	16,200,000 \$
	10,000
	22,000,000
	20,000
	34,500,000
原料	コロンビアアラビカ豆 カフェイン 1.25%
製品	97%脱カフェイン（非焙煎）
操業率	90%
立地	USA ガルフ コーヒー工場隣接
抽出条件	圧力
	14 - 35 MPa
	温度
	70 - 130
	滞留時間
	6 - 12 hr
分離条件	圧力
	5 - 10 MPa
	温度
	15 - 50

表 2-17(2) 脱カフェインプラントの運転条件・コスト

費目	内容	コスト (5,000t/年、¢/kg)
労務費		7.9
直接労務費	2 名/シフト 15\$/hr	6.4
間接労務費	25% 直接労務費	1.6
用役費		26.8
電力	2,000kw 4.3 ¢/kwh	8.2
スチーム	34.8 百万 BTU/hr 4.94\$/BTU	12.8
冷却水	5,000G/min 7.4 ¢/MG	1.8
CO ₂	1,100kg/hr 4.9 ¢/kg	4.0
資本費		39.1
減価償却費	15 年定額	19.4
補修費	4% 設備費	14.5
税・保険	1.5% 設備費	4.6
管理費	25% 直接労務費	1.6
合計		73.8

(3) 工業化における問題点

超臨界流体の応用が各方面で検討されているが、工業化された例はボイラーや高圧ポリエチレンを除けば、炭酸ガスを用いる抽出プロセスのみであるといっても過言ではない。この理由はどこにあるのか必ずしも明確にされていないが、以下のように考えられる。

- 高圧の扱い
- 金属材料

既存プロセスを置き換えるほどのメリットが無い

この内 が原因であるとするのは個別の製品の問題になるので措くとして、一般論としては 1kg あたりの価格が千円以下 (1g 1 円以下) のものでは既存プロセスの置き換えは難しいように見える。

の高圧力の点は、日本の高圧ガス保安法 (昭和 26 年法律第 204 号) では、常用温度で 10MPa (約 100 気圧) 以上のものを高圧ガスと定めているので、炭酸ガス (臨界圧力; 7.38MPa)、水 (臨界圧力; 22.12MPa) 等良く研究されているものはほぼ高圧ガスとしてみなされるが、多くの有機化合物は臨界圧力が 5MPa 程度であるので、法の対象にならないものが多いと思われる。しかし、5MPa であっても約 50 気圧であって、通常の機器で扱う圧力を超えているので、本体以外の周辺機器の操作・耐圧などの点が、案外大きな障壁になっている可能性は否定できない。

の金属材料の問題は、特に超臨界水を扱う廃棄物処理の場合に問題になっているようで、取り扱う物質中にハロゲンや N、P、S などが含まれると装置を激しく腐食することが知られている。Pt (白金)、Au (金)、Ta (タンタル)、Ti (チタン) の耐食性が良好である事は知られているが、装置材料としては高価であって、廃棄物分解・処理の設備等に採用できるようなものではないであろう。セラミックスのコーティングも検討されているが、製造方法により耐食性が変わるなどの問題があって、実用的には課題が残されているようである。

いずれにしても、実用化の壁になるような致命的な障害では無い筈であるが、やはり最大のネックは 既存プロセスを置き換えるほどのメリットが無い事なのかも知れない。これは、コーヒーの脱カフェインのように従来有機溶媒 (ヘキサンなど) で抽出していた場合には製品にその臭気が残ったとの事であるが、炭酸ガス抽出ではその様な事は無く、品質的に向上した様なケースに相当する場合には置き換えが速やかに起こっている事からも推測される。

2.5 国内外の超臨界流体技術関連プロジェクト

日本国内の超臨界流体技術関連プロジェクトは上記研究動向の項に記したように、以下の研究があげられる。

通産省アルコール濃縮プロジェクト

工業用アルコール製造を目的にパイロットプラントによる実証試験を終了している。

化学工学会の特別研究会・部会

超臨界流体高度利用特別研究会が作られ、調査研究を実施。

文部省重点領域研究

「超臨界流体の溶媒特性の解明とその高度な工学的利用」をテーマ

NEDO の委託研究

「難分解性有害化学物質処理技術」の研究が行われた。リクロロエチレン、PCB の分解。

日本下水道事業団の共同研究

「超臨界水酸化処理法による下水汚泥の処理に関する研究」

通産省委託研究

「ダイオキシンを含む飛灰の処理」実験

また、本プロジェクトの先導研究として以下の研究がある。

NEDO 地域コンソーシアム研究開発事業

「超臨界流体を用いた環境調和型工業洗浄装置の開発」

NEDO 地球環境産業技術研究開発事業

「超臨界流体を用いたダイオキシン等難分解性化学物質の無害化技術の開発」

超臨界流体を利用した化学プロセス技術に関する調査研究 1995～96 (RITE)

超臨界流体利用技術先導研究 1997～99 (化学技術戦略推進機構)

一方、海外の研究プロジェクト・グループの主なものには、表 2-18(1)～(6)に示すようなものがある。

研究グループは約 50 存在し、特に研究が集中している分野は見当たらないが、研究グループが存在する国はアメリカ、カナダ、イギリス、ドイツ、オランダ、フランス、スウェーデン、フィンランド、スロベニアの欧米各国と韓国に限定されている様である。(勿論このデータがすべてのグループを網羅しているとは限らないが、国際学会も開催されている分野であるから、殆どの研究者グループは相互に認知されているものと思われる)

この内、(国の)プロジェクトとして実施されているのがどの研究であるかは明確ではないが、少なくともアメリカには「反応」に関して NASA(航空宇宙局)と NSF(科学財団)のプロジェクトが存在するようである。(反応研究グループの No.1 と 2)

アメリカは超臨界研究では各分野で世界をリードしていると考えられる。特に基礎研究と反応利用の分野での研究が盛んであると思われる。

中国などアジアの研究グループが韓国以外に見られないのは、研究の実態であるのか Web での情報収集のためであるのか明らかではない。(ケンタッキー大学がどのように情報を収集したか不明である)

なお、本プロジェクトで課題の一つにあげている、資源・エネルギーに関連するテーマは海外ではあまり見られないようである。

表 2-18(1) 海外の基礎研究グループとテーマ

	グループ	内容	備考
1	Stanford Univ (USA)	超臨界状態の分子の動力学	Fayer Group
2	Univ of Nebraska (USA)	超臨界流体の溶媒和状態のコンピュータシミュレーション	Prof Zeng
3	Pacific Northwest National Lab (USA)	超臨界流体中の逆ミセル/マイクロエマルジョン、イオンハイドレーション、金属キレートの反応性	
4	Univ of Maryland (USA)	超臨界流体の物性	Center for Environmental Energy Engineering
5	MIT (USA)	熱力学、統計力学、分子シミュレーション	
6	Univ of Texas (USA)	物理化学、コロイド、界面	
7	Bordeaux Inst Condensed Matter Chemistry (フランス)	基礎物性	
8	Ruhr Univ (ドイツ)	熱力学	
9	ETHZ Groups (スイス)	超臨界流体の物質移動、伝熱	
10	Sogang Univ (韓国)	熱力学	

表 2-18(2) 海外の抽出・洗浄研究グループとテーマ

	グループ	内容	備考
1	Los Alamos Natl Lab (USA)	精密洗浄、材料処理、溶剤転換	
2	エネルギー・環境研究所 (US Dept of Energy)	抽出	
3	UCLA (USA)	非揮発性物質の非破壊抽出	
4	Southwest R I (USA)	クリーニング溶剤	
5	Univ of Manitoba (カナダ)	バイオ抽出	
6	Univ of Waterloo (UK)	抽出	
7	Inst Tech Chem at Karlsruhe Research Center (ドイツ)	超臨界の化学、抽出	
8	Delft Univ (オランダ)	重金属抽出、CO ₂ ドライクリーニング	
9	Umea Univ (スウェーデン)	廃棄物からの有機金属抽出	
10	Univ of Lund (スウェーデン)	CO ₂ による lipids、アロマ抽出	
11	Univ of Maribor (スロベニア)	固体抽出	

表 2-18(3) 海外の反応研究グループとテーマ

	グループ	内容	備考
1	NASA プロジェクト (USA)	超臨界 N ₂ のナイトライド合成利用	Princeton Univ
2	NSF STC (Science and Tech Center) プロジェクト (USA)	CO ₂ 溶媒利用	Univ of North Carolina、NC State U、NC Agriculture & Technical State U Univ of Texas
3	Argonne Natl Lab (USA)	超臨界水中の触媒反応 (OXO、Ziegler)	
4	Sandia Natl Lab (USA)	超臨界水酸化反応	
5	MIT (USA)	超臨界水による酸化	Supercritical Water Oxidation Group
6	Univ of Connecticut (USA)	合成	
7	Nottingham Univ (UK)	CO ₂ の反応媒体利用	Clean Technology Research Group
8	Univ of Cambridge (UK)	超臨界流体中の化学合成及び高分子合成	Melville Lab
9	Fraunhofer Inst (ドイツ)	含塩素有機化合物を含む廃棄物処理	
10	Zurich Group (スイス)	超臨界流体の反応への利用	Dr Baiker
11	ETHZ Groups (スイス)	超臨界流体の物質移動、伝熱、超臨界水酸化、装置研究	
12	Univ of Lund (スウェーデン)	酵素反応	
13	Uni of Maribor (スロベニア)	バイオ反応	

表 2-18(4) 海外の材料研究グループとテーマ

	グループ	内容	備考
1	Boston Univ (USA)	RESS 微粒子製造	
2	Univ of Connecticut (USA)	材料処理	
3	Michigan State Univ (USA)	熱可塑性樹脂の改質	
4	Purdue Univ (USA)	微粒化 (医薬)	
5	Ohio State Univ (USA)	ポリマーコーティング、ポリマーブレンド	
6	Univ of London (UK)	超臨界状態の分子を利用した新材料開発	Dr Darr Group
7	Univ of Karlsruhe (ドイツ)	微粒子	
8	Tec Univ Hamburg (ドイツ)	微粒化	
9	Delft Univ (オランダ)	微粒化	
10	French National Center for Scientific Research (フランス)	超臨界流体と膜、多孔質物質	
11	Univ of Maribor (スロベニア)	微粒化、バイオ反応	

表 2-18(5) 海外の プロセス研究・その他 グループ (研究内容不明のものを含む)

	グループ	内容	備考
1	Air Force Research Lab(USA)	液滴、ジェット、噴霧、混合	
2	Cornell Univ (USA)	CO ₂ マイクロリソグラフィ	Ober Research Group
3	Uni of Iowa (USA)	噴霧および熱伝導	
4	Ohio State Univ (USA)	分離、医薬精製	
5	Texas Tech Univ (USA)	超臨界抽出プロセス制御理論	
6	Bristol Univ (UK)	ポリマー晶析	
7	Univ of Nancy (フランス)		研究内容不詳
8	Delft Univ (オランダ)	製薬プロセス	
9	ETHZ Groups (スイス)	装置研究	
10	Uppsala Univ (スウェーデン)		研究内容不詳
11	VTT Group (フィンランド)		研究内容不詳

表 2-18(6) 海外の超臨界流体研究グループの数 (重複を含む)

	USA	カナダ	UK	ドイツ	フランス	オランダ	スイス	スウェーデン	フィンランド	スペイン	韓国	計
基礎	6			1	1		1				1	10
抽出	4	1	1	1		1		2		1		11
反応	6		2	1			2	1		1		13
材料	5		1	2	1	1				1		11
その他	5		1		1	1	1	1	1			11
計	26	1	5	5	3	3	4	4	1	3	1	

3. 技術分野の動向

3.1 新聞記事の動向

1992年から最近（2002年1月末）までの新聞記事データベースを、（超臨界）×（環境）で検索した結果、（“×”は“論理and”である）

日経4紙（日本経済、日経産業、日経流通、日経金融） 64件

化学工業日報 40件

日刊工業新聞 37件

のヒットがあった。約10年間で各紙とも100件以内であるから、掲載は多いとは云えない。内容の内訳は下表の通りである。

表 3-1 超臨界に関する新聞報道件数（掲載紙別）

	基礎物性	抽出・洗浄	反応・分解	材料	資源	プロセス他	計
日経4紙	5	5	31	1	9	13	64
化学工業日報	1	2	19	2	1	15	40
日刊工業新聞	0	3	17	1	5	11	37
計	6	10	67	4	15	39	141

表 3-2 超臨界に関する新聞報道件数（年次別）

	基礎物性	抽出・洗浄	反応・分解	材料	資源	プロセス他	計
92		1				2	3
93			1				1
94			2				2
95	1	1	2			4	8
96		1	3		3	1	8
97			5		1	4	10
98	2	2	17		2	2	25
99	3	5	23	3	4	15	53
00			8	1	5	7	21
01			6			4	10
02							0

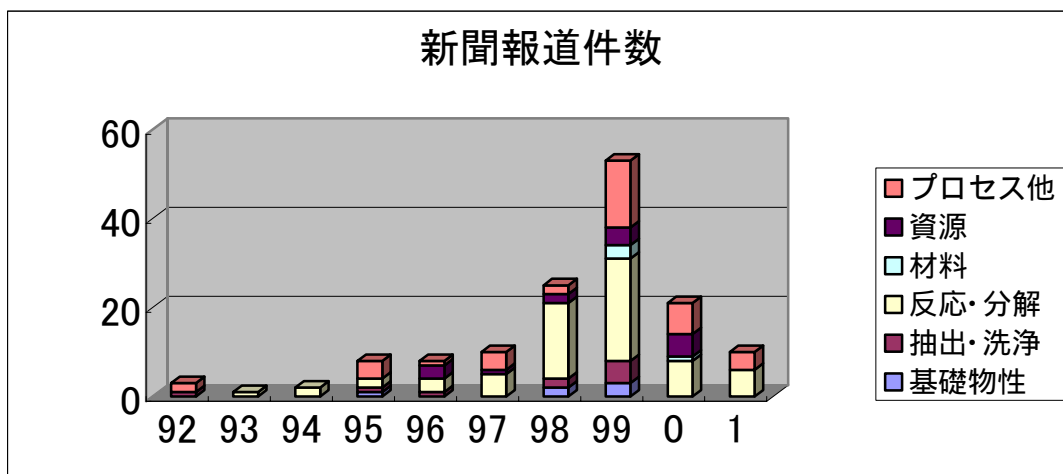


図 3-1 新聞報道件数の推移 (日経 4 紙、日刊工業新聞、化学工業日報)

報道には勿論重複があるが、内容は反応・分解に関するものが最も多い。これには、ダイオキシンや PCB の処理 (分解無害化) が含まれており、この問題へのマスコミの関心の高さを示すものである。98 年、99 年に掲載件数が多くなっているのも、この頃にいわゆる環境ホルモン (エンドクリンディスラプター) による環境汚染問題が賑やかであったタイミングである為であろう。

工業的に用いられているコーヒーや香料・スパイス等の抽出に関する報道は極めて少ないことも特徴的である。技術開発が 80 年代には完成しているのではあるが、90 年代になって食品産業での実用化が行われているのであるが、地味でマスコミ的に関心と呼ばないのであろうか。

合計報道件数が 99 年をピークにして減少に転じていることにも注意したい。国内の技術開発の成果が出ていない事に対応していなければ良いが、少なくとも世間的に注目される結果が出ていないのであろう。

(主要な記事)

報道された記事の中から、注目される内容を含むものをいくつか紹介する。

フッ素樹脂製造に超臨界 CO₂

アメリカのデュボン社は、ノースカロライナ大学と共同で、代替フロンガスの代わりに超臨界 CO₂ を溶媒とするフッ素樹脂製造の実証試験に着手し、40 百万 \$ をかけてプラントを建設した。今後、総額 275 百万 \$ (約 360 億円) の研究費を投じて 2006 年を目標に工業化する計画であるという。(日経産業新聞、2000 年 6 月 7 日)

2002 年 3 月のデュボン社の発表によれば、40 百万 \$ で Fayetteville (NC) にフッ素樹脂プラントの能力増強を行った (2000 年スタート) が、超臨界法によるもので、廃棄物が少ない上に製品特性、生産性ともに向上しているとのことである。

ピナコール転位反応

工技院東北工業技術研究所 (現産総研東北センター) は、酸触媒を使うことなく超臨界水でピナコール ピナコロン転位反応を起こす事に成功。反応速度は現行の 100 倍に達し、反応率も 100% であった。(日経産業新聞、99 年 9 月 9 日)

この報道は同研究センターが成功する超臨界水によるベックマン転位反応（カプロラクタムを無触媒で合成）に通じるものと考えられる。

魔法の水（創造循環型ビジネス）

超臨界水は殆どの化学物質を分解する「魔法の水」であり、PCB や廃液、廃プラの処理から光ケーブルのリサイクルに至るまで、幅広い用途に応用でき循環型社会の形成に貢献しそうだ、と位置づけて紹介。ただし、高コストである点に工夫が必要とも述べている。（日経産業新聞、01 年 5 月 10 日）

以上の例の様に、新聞報道は、おおむね超臨界技術に好意的であり、開発に期待するところが大きい。また、超臨界とは何かと云う解説を伴っているのも特徴的であって、まだそれ程ポピュラーではない現実を表している。

3.2 特許の公開状況

日本特許の出願件数を年次別に図示すると、図 3-2 のようになる。

検索には、PATOLIS を用いて、（超臨界または亜臨界）で（合成、分解、抽出、・・・）等でヒットしたものの内容を検討して、本プロジェクトの内容に該当しないものを捨てた。検索経過は、

$$\begin{aligned} &（超臨界）+（亜臨界）= 1,332 件 \quad （ここで“+”は論理“or”を示す） \\ &\quad \times（流体+溶媒）= 600 件 \\ &\quad \times（合成+触媒+分解+分離+精製+抽出+吸着+回収+洗浄+除去+超微粒子 \\ &\quad \quad +超微細）= 898 件 \\ &\quad + \quad \quad \quad = 1,028 件 \end{aligned}$$

この 1,028 件を個別に検討し解析した結果、

化学反応に関するもの	83 件
プロセスに関するもの	384
資源・エネルギー・環境	174
装置その他	139（以上計 780 件）
本プロジェクト対象外	248

であり、対象となる特許は 780 件である事が判明した。これらについて年次別変化を見たのが図 3 2 である。

この結果からは 98 年をピークに減少傾向に入った事になるが、公開公報から出願年をみているので、出願から公開までに最大 1 年半の時間遅れがあることを考慮すると、2000 年以降の数字はまだ確定していないと考えるべきであるので結論は出せず、98 年までの急増傾向にストップがかかった様であるとしか云えない。

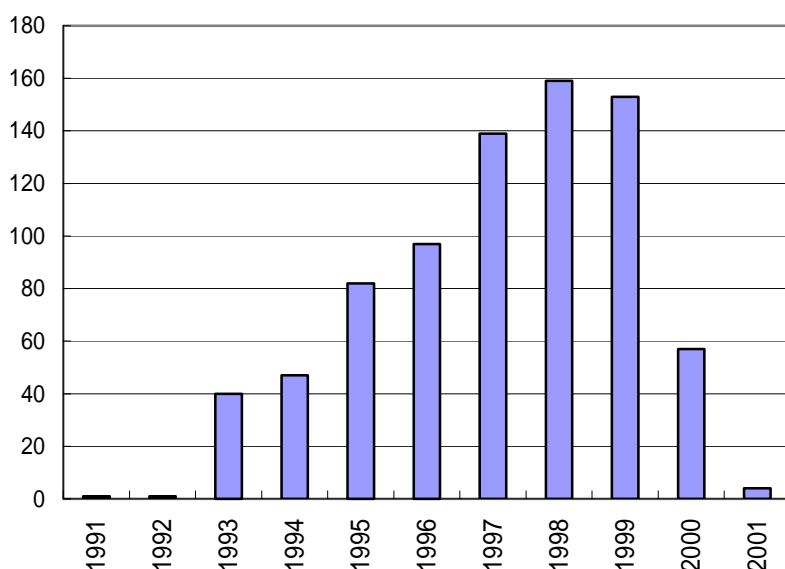


図 3-2 特許出願数の経年変化 (2002 年 2 月現在で公開されたもの)

3.3 論文の発表状況

論文の発表状況は、JOIS を検索した。キーワードは (超臨界) × (環境 + 省エネ) とした。(“ × ” は “論理 and” であり、“ + ” は “論理 or” である)

JOIS は、JST (科学技術振興事業団) が作成公開している内外の学術雑誌約 28,000 種に掲載された論文要旨のデータベースである。

92 年から最近までを検索した結果、件数を表 3-3 と図 3-3 に示す。

表 3-3 超臨界関連論文発表状況 (JOIS の検索による)

	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	計
環境	75	79	114	129	139	181	183	189	222	121	0	1432
省エネ	3	4	7	7	5	11	14	10	18	10	0	89
合計	77	83	118	133	143	185	185	192	229	123	0	1468

(平成 14 年 2 月 15 日現在; 合計は重複を除く)

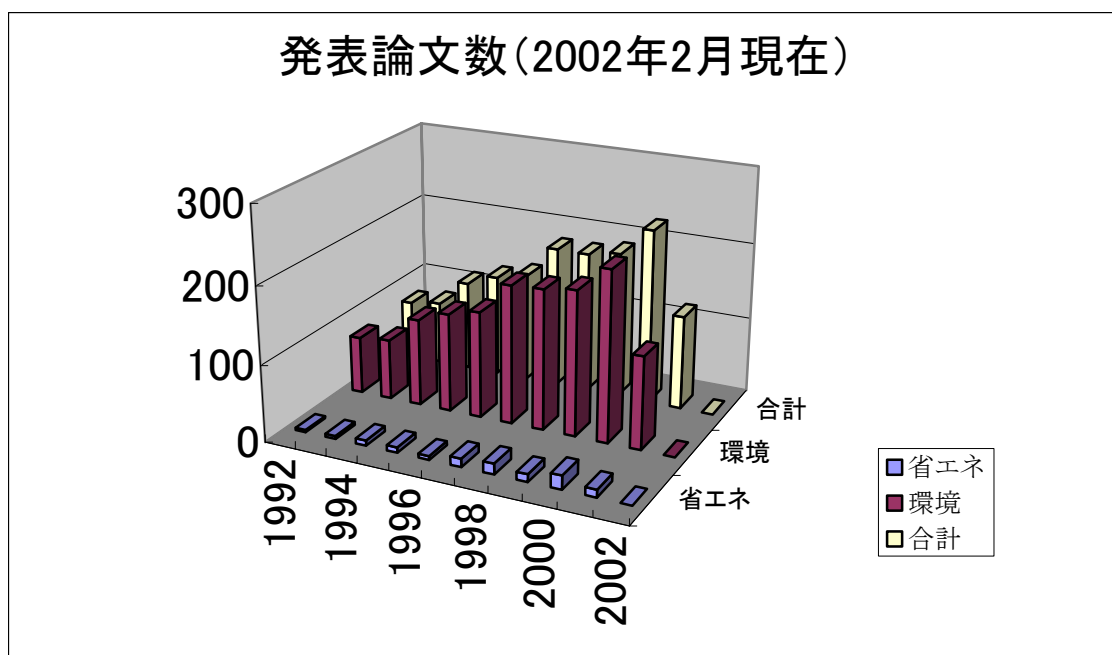


図 3-3 発表論文数の推移 (2002年2月までに JOIS に採録されたもの)

JOIS 収録の論文誌は、日本のみならず海外の有力誌を網羅しているが、収録には時間遅れがあって、2002年2月半ばの時点では2001年発行の雑誌に掲載された論文がすべて登録済とは云えない。従って、発表(掲載)論文数の経年変化をみるのに2001年以降のデータは有用ではない。

1992年から2000年に至る9年間は超臨界に関する論文の数は毎年増加の一途を辿っていると云えよう。

2001年までの1,468件の論文の内、473件が日本語の論文であり、この著者をみると表3-4の様な頻度ランクが得られる。

表 3-4 超臨界に関する論文発表件数ランク

順位	件数	著者	所属
1	32	佐古 猛	静岡大、物質研(産総研)
2	15	菅田 孟	物質研(産総研)
3	11	新井 邦夫	東北大
	11	生島 豊	東北工技研(産総研)
4	9	福里 隆一	神戸製鋼所

研究機関では、物質工学工業技術研究所(物質研、現産業技術総合研究所)、東北大学、東北工業技術研究所(現産業技術総合研究所)が目立つが、他に福岡大学、熊本大学、企業では神戸製鋼所、オルガノ、三菱重工が多い。しかし、同じ研究グループに所属しているかどうかなどの詳細が分からないと、論文数に基づく機関としてのアクティビティー比較は困難であるので軽々に判断すべきではないだろう。(本検索結果からは、研究機関別の論文数は直ちには出せない。検索されたすべての論文の原報にあたる等の作業が必要であ

る)

なお、欧文の論文の著者または所属機関・国別の解析もすべての原文にあたらぬと難しいので、ここでは実施していない。ただし、著者名・機関名からの推測ではアメリカが圧倒的に多く、次いで日本、イギリス、ドイツなどの順になるようであり、大学の論文が研究所のものより多いようである。また、個人では North Dakota 大学の S.B.Hawthorne 教授の名前が目立つようである。

引用文献；

- 1) 碓屋隆雄監修：超臨界流体反応法の基礎と展開，シーエムシー（98）
- 2) 斎藤正三郎監修：超臨界流体の科学と技術，三共ビジネス（96）
- 3) 山崎仲道：水熱科学ハンドブック 1（宗宮重行監修，技報堂出版，1997）
- 4) 西川恵子ら：Chem. Phys. Lett., **316**, 238(2000) など
- 5) （株）神戸製鋼所：ホームページ：URL：<http://www.kobelco.co.jp/>
- 6) 佐古猛編著：超臨界流体，アグネ承風社（01）
- 7) 古屋、荒井：化学工業，**46**(4)，14（95）
- 8) 長浜邦雄：超臨界流体反応法の基礎と展開，シーエムシー（98），p158
- 9) E. Reverchon et al：J. Supercrit. Fluids,**10**,1(97)
- 10) 山田侃ら：化学工学，50(8)，565(86)
- 11) 生津英夫：超臨界流体プロセスの実用化，p132，技術情報協会（2000）
- 12) 東北電力：特開平6 279763 など
- 13) 阿尻雅文：超臨界流体，アグネ承風社（01），p111
- 14) 津田文朗：プラスチックエージ，Jam，2001，123(01)
- 15) 徳田昌生：超臨界流体プロセスの実用化，p104，技術情報協会（2000）
- 16) Miller et al：Ind Eng Chem Res, **30**, 939(91)
- 17) Erichson et al：AIChEJ, **36**,299(90)
- 18) Nakamura et al：Chem Eng Commun, **45**,207(86)
- 19) Kamat et al：Biotechnol Bioeng, **40**, 158(92)
- 20) Gunnlaugsdottir et al：J Am Oil Chem Soc, **72**,399(95)
- 21) Chlalaksananukul et al：Enzym Microb Technol, **15**, 691(93)
- 22) Bernard et al：Biocatal Biotrans, **12**, 299(95)
- 23) Yu et al：Biotechnol Prog, **8**, 508(92)
- 24) Yoon et al：J Ferment Bioeng, **82**, 334(96)
- 25) Vermue et al：Enzym Microb TecnoI, **14**, 649(92)
- 26) Ikushima et al：J Chem Eng Jpn, **29**, 551(96)
- 27) Steytler et al：Enzym Microb Technol, **13**, 221(92)
- 28) Marty et al：Biotechnol Bioeng, **39**, 273(92)
- 29) Dumont et al：Biotechnol Bioeng, **39**, 329(92)
- 30) Hammond et al：Appl Biochem Biotechnol, **11**, 393(85)
- 31) Randolph et al：AIChEJ, **34**, 1354(88)
- 32) Y.Ikushima et al：Angew. Chem. Int.,**38**,2910 (99)
- 33) 大森ら：東芝レビュー，**56**(6)，18(01)
- 34) 山田ら：火力原子力発電，**52**, 1217(01)

- 35) 安生ら：環境管理, **33**, 895(97)
- 36) 佐古：ケミカル・エンジニアリング, **43**(4), 278(98)
- 37) 佐藤ら：化学工学会 65 年会講演要旨集, 126(2000)
- 38) 船迫俊孝：超臨界流体プロセスの実用化, p41, 技術情報協会 (2000)
- 39) 大江：化学装置, **41**(2), 37 (99)
- 40) 超臨界流体の技術と応用における最新動向：住ベテクノリサーチ(株) (98)
- 41) Novak et al : ACS Symp. Ser., **406**, 511(89)
- 42) Leyers et al : Proc. 2nd Int. Symp. Supercrit. Fluids, 261(91) ; 斎藤著 ²⁾から引用

付録：最近 10 年間の経済環境の変化（経済指標）

