高密度CO₂による α -トコフェロールの抽出に対する エタノールおよびH₂Oのエントレーナ効果[†]

大垣一成・西川 亮*・古市 正**・片山 俊

大阪大学基礎工学部 化学工学科^{††}

本研究では、超臨界流体抽出のエントレーナ効果に注目し、先に報告した α -トコフェロール-CO₂系に対してH₂Oあるいはエタノールを添加することにより、各3成分系の高圧相平衡関係がどのように変化するかを実験的に検討した。

その結果、高圧下でCO₂、 α -トコフェロール両成分に対して完全溶解するエタノールをエントレーナとした場合、エタノールの添加量に対応して2相分離領域がせまくなり、CO₂高濃度相におけるエタノール濃度と α -トコフェロール濃度との間に比例関係が成立する領域があることが確認された。

緒 言

超臨界流体を利用した高圧分離技術に関する研究は、様々な分野の企業を始め大学・研究所などで数多く行われている。本技術の応用あるいは新展開にとって、その鍵を握るのが溶解度の増加や選択性の向上をもたらすエントレーナの探索、ならびにエントレーナ効果の因子についての解明であると言っても過言ではない¹⁻⁴⁾

本来、超臨界流体抽出(以降SFEと省略)においてCO₂を溶媒とした場合、人体に対する溶媒の有毒性の面で安全であるという長所を損なわないためにも、H₂Oやエタノールがエントレーナとして利用できることが望ましい。

本研究ではこうした点を考慮して、先に報告した α -トコフェロール(通称ビタミンE)-CO₂2成分系⁶⁾に対して、H₂Oおよびエタノールを第3成分とする各3成分系の高圧相平衡関係を実測した。H₂Oは本実験範囲で α -トコフェロール、CO₂両成分に対して大きな相分離領域を持ち、3成分系の相平衡関係でも広い3相分離の存在が予測される。一方、エタノールは両成分に対して完全溶解することから、 α -トコフェロール-CO₂2成分系の相分離領域を決めることが考えられる。こうした性質の全く異なる2つのエントレーナによる相平衡関係への影響を検討することは熱力学的にも興味深い。

1. 実験装置および方法

本研究で作製した実験装置は、流通式で基本的には先に報告したもの^{5,6)}と同様である。改良点としては、本研究で取り扱う混合系の場合、相挙動を観察する必要があり、高圧容器全体が見通せるように縦16cm、横1.2cmの窓が取り付けられている。また内容積は約100cm³、耐圧30MPa、最高使用温度は60°Cである。内容積はあらかじめH₂Oで検定しておき、界面の位置から各相の容積が約5%の誤差で求まるようにした。高圧容器の攪拌には永久磁石を用いた。温度、圧力の測定方法は先に報告したもの⁵⁾と同一である。

1.1 H₂O-CO₂2成分系の測定方法

H₂O-CO₂2成分系のCO₂高濃度相におけるH₂Oの組成分析は、次のような手順で行った。平衡状態にある混合流体を膨張バルブで減圧し、その後CO₂のモル数はガスメータで測定した。膨張バルブのすぐ後ろには、過塩素酸マグネシウム(8~24 mesh)を充填した水分分析用サンプラーを取り付け、H₂Oを吸収させ重量分析した。予備実験でモル数既知のH₂Oを使って吸収能力を調べたところ、H₂Oが過塩素酸マグネシウムの質量の約5%以下であれば、99%以上のH₂Oが分析用サンプラーに吸収されることを確認した。

1.2 エントレーナ成分を含む α -トコフェロール-CO₂混合系の測定方法

α -トコフェロール-H₂O-CO₂3成分系の場合、この系が3相に分離するため温度および圧力を固定すると平衡状態が自動的に定まる。したがって、各成分の適当量(3相共存範囲内に対応する)を高圧容器に仕込みCO₂で加圧した後攪拌し、圧力が一定となったところで

† 1987年5月29日受理; 化学工学協会第52年会(名古屋, 1987年4月)にて発表

†† 〒560 豊中市待兼山町1-1

* (株)クラレ

** (株)山武ハネウェル

平衡状態と見なした。CO₂のみを供給する本流通法では厳密には平衡状態を実測することは困難である。そこで、先に報告したように⁶⁾、平衡状態にある混合流体の高圧容器上層部 (CO₂ 高濃度相) だけを、圧力は一定に保った状態で少量取り出し、その組成を平衡組成とした。

また α -トコフェロール-エタノール-CO₂ 3 成分系の場合、2 相の平衡関係が成立するため、温度と圧力の他にもうひとつの自由度を固定すれば平衡状態が定まる。したがって本実験では α -トコフェロールとエタノールの最初の仕込モル比を約 1/3 一定として、総仕込量の違う 2 通りの混合系を用いて溶解度実験を行った。各総仕込量について約 10, 13, 16 MPa の 3 通りの圧力での溶解度を引続き測定するため、エタノールが減少し α -トコフェロールとエタノールのモル比は 1/3 (10 MPa) から 2/5 (16 MPa) へと変化した。ここで、モル比の変化は各圧力における溶解度測定の際流出したエタノール、 α -トコフェロールの量を最初の仕込量から差し引いて求めた。最後に高圧容器に残っている CO₂ をガスメータを通してすべて放出し、そのモル数を測定した。最後の状態 (約 16 MPa) の仕込組成と液相の平衡組成とを両相の容積から求めた。なお、液相の平衡組成の計算では混合気体のモル容積は CO₂ のモル容積に等しいと仮定した。

α -トコフェロールとエタノールあるいは H₂O とからなる抽出混合物は、いったん約 -60°C でトラップしておき、溶解度実験終了後、乾燥窒素ガスを緩やかに流すことによりエタノールあるいは H₂O のみをサンプラーから流出させ、 α -トコフェロールと分離させた。H₂O の場合は上記分析サンプラーを使い、エタノールは -60°C の冷媒中に浸した容器内にトラップした。窒素ガスで分離する前後の重量分析の結果、いずれの場合も試料の系外への流出はなかった。また予備実験でそれぞれ組成既知の混合物を同様の手順で分離した結果、 α -トコフェロール-H₂O 混合系では 1~2% の誤差、また α -トコフェロール-エタノール混合系では 5% 内の誤差で一致した。

試薬 溶媒成分として使用した CO₂ は高千穂化学 (株) 製の純度 99.95 mol% 以上のものである。また H₂O は脱イオン水を蒸留したものを用い、 α -トコフェロールおよびエタノールは 99.5 mol% 以上の和光純薬製特級試薬を使用した。

2. 結果および考察

2.1 H₂O-CO₂ 2 成分系

本実験範囲でこの混合系は 2 液相分離が成立しており、25°C および 40°C における CO₂ 高濃度相の H₂O のモル分率を各圧力に対して測定した結果を Table 1 に示す。この混合系を取り上げた理由は、本系が 3 成分系の構成 2

Table 1 Mole fraction of H₂O in CO₂-rich phase for H₂O-CO₂ system

Temperature	P[MPa]	$y_{H_2O} \times 10^3 [-]$
25°C	7.86	3.42
	7.88	3.23
	9.75	3.35
	9.77	3.39
	12.3	3.52
	12.3	3.47
	14.7	3.47
40°C	14.7	3.43
	7.85	2.65
	7.86	2.65
	9.93	4.17
	9.95	4.34
	12.3	4.75
	12.3	4.77
	14.7	5.09
	14.7	5.21

成分系の一つであること、文献値が報告されているので装置の健全性を検討できることなどである。

本系の 25°C における相平衡関係は Wiebe と Gaddy⁸⁾ によって報告されているので、本研究で得られた結果と比較して Fig. 1 に示す。25°C における両者の値は実験誤差内で一致した。H₂O-CO₂ 2 成分系の相挙動の特徴としては、25°C で 6 MPa 付近に付加的な気液共存領域が存在し、40°C、7 MPa 付近に溶解度の大きな圧力依存性が確認されたことである。実験結果を SRK 状態方程式⁷⁾を用いて相関したところ、2 成分系定数 k_{12} は 25°C、40°C でそれぞれ 0.1534、0.1503 の値となり、Fig. 1 中に示すようにほぼ満足のいく結果が得られた。

2.2 α -トコフェロール-H₂O-CO₂ 3 成分系

この系の 25°C、40°C における実験結果は Table 2 にまとめて示し、CO₂ との 2 成分系における α -トコフェロールおよび H₂O の溶解度と比較して Figs. 2, 3 に示す。3 成分系の H₂O の溶解度は H₂O-CO₂ 2 成分系の H₂O のそれと比較して、どちらの温度でもわずかに減少し、3 成分系の α -トコフェロールの溶解度についても 25°C でわずかに減少し、40°C でわずかに増加したが、全体的には α -トコフェロールおよび H₂O の溶解度とも、CO₂ との 2 成分系におけるそれと大きな変化はみられなかった。CO₂ 高濃度相における H₂O の濃度が非常に小さいことと、 α -トコフェロール-H₂O 混合系の場合、この温度、仕込組成で液液分離が生じていることから、 α -トコフェロール-H₂O 混合系における α -トコフェロールの分圧は純粋状態の飽和蒸気圧とほとんど等しいことなどにより、各構成 2 成分系におけるそれぞれの CO₂ への溶解度に大

Fig. 1 P - y isotherms of $\text{H}_2\text{O}(1)\text{-CO}_2(2)$ system at 25°C and 40°C

Fig. 2 P - y relations of ternary α -tocopherol (A) - H_2O (B) - CO_2 (C) system and binary H_2O - CO_2 and α -tocopherol - CO_2 systems at 25°C

Fig. 3 P - y relations of ternary α -tocopherol (A) - H_2O (B) - CO_2 (C) system and binary H_2O - CO_2 and α -tocopherol - CO_2 systems at 40°C

Table 2 Mole fractions of α -tocopherol and H_2O in CO_2 -rich phase for α -tocopherol(A) - H_2O (B) - CO_2 (C) system

Temperature	P [MPa]	$y_A \times 10^4$ [-]	$y_B \times 10^3$ [-]
25°C	9.88	3.23	3.19
	9.95	3.55	3.20
	11.6	2.78	3.18
	11.8	2.70	3.31
	14.0	3.56	3.48
	15.9	3.92	3.42
	15.9	4.02	3.31
	17.9	7.52	3.51
	17.9	7.49	3.35
40°C	9.86	1.09	3.92
	9.87	1.16	3.96
	11.8	3.17	4.49
	13.8	4.59	4.82
	17.1	6.92	4.92
	17.3	7.09	4.84

きな変化が生じなかったものと考えられる。なお3成分系にSRK式を適用して相関を試みたが満足な結果が得られなかった。図中の実線は実験値を滑らかに結んだものである。

2.3 α -トコフェロール-エタノール- CO_2 3成分系

この3成分系は α -トコフェロールとエタノールが完全

Table 3 Mole fractions of α -tocopherol and ethanol in CO₂-rich phase for α -tocopherol(A)- ethanol(B)- CO₂(C) system at 40°C and composition of feed

	P [MPa]	$y_A \times 10^4$ [-]	$y_B \times 10^3$ [-]	Feed (mol)		
				n_A	n_B	n_C
run I	10.3	4.35	3.59	0.035	0.100	**
	13.0	5.74	3.71	0.035	0.097	**
	16.1	10.3	3.23	0.035	0.091	2.47
run II	10.1	6.04	5.40	0.063	0.174	**
	13.3	10.0	4.96	0.063	0.162	**
	16.2	12.4	5.12	0.063	0.154	2.18

** : Total moles of CO₂ were not obtained

溶解し本実験条件で2相平衡となった。40°Cにおける溶解度データをTable 3に示し、 α -トコフェロール-CO₂ 2成分系の溶解度と比較してFig. 4に示した。

α -トコフェロールとエタノールの最初の仕込モル比はほぼ1/3 (16MPaでは2/5に変化する)に保ち、2つの違う総仕込量の混合系 (run I, II)を用いて実験を行った。仕込量が少ない場合 (run I), CO₂ 高濃度相におけるエタノール濃度は約3.5 mol% とほぼ一定となり、仕込量が多い方 (run II) は約5 mol% でほぼ一定となった。図にはこれら2通りの仕込量に対する α -トコフェロールの溶解度を破線と実線で示した。この系に対してもSRK式は満足な結果を与えないので、経験的に、エタノールによるエントレーナ効果はCO₂ 高濃度相でのエタノール濃度に比例し、圧力に依存しないとして次式を得た。

$$y_A = y_A^0 + 1.3 \times 10^{-2} y_B$$

ここで y_A , y_B はそれぞれCO₂ 高濃度相における α -トコフェロール, エタノールのモル分率であり, y_A^0 はその温度, 圧力における α -トコフェロールの純CO₂ 中でのモル分率である。

各runとも最高圧力16MPaで溶解度実験を終了し、この圧力での仕込量ならびに液相での溶解度を両相の容積を使って計算した。その結果run Iの場合の液相の組成は、 $x_A=0.21$, $x_B=0.08$, $x_C=0.71$ となり、一方run IIの場合、 $x_A=0.20$, $x_B=0.16$, $x_C=0.64$ となった。このことから、CO₂ 高濃度相での平衡データとあわせて、40°C, 16MPa付近ではFig. 5-aに示すような平衡関係が成立しているものと考えられる。図中破線は α -トコフェロールとエタノールの仕込組成、一点鎖線はタイラインを示す。実線で囲まれた部分は2相領域を表わすが、CO₂ 低濃度域についてはわかりやすいように模式的に描いた。またFig. 5-bは頂点C付近の拡大図で、図中の点線は α -トコフェロール-CO₂ 2成分系における同じ条件下での溶解度を比較のためにプロットした。

Fig. 4 P - y relation of ternary α -tocopherol (A)-ethanol (B)-CO₂ (C) system at 40°C

結 言

α -トコフェロール-CO₂系に対してH₂Oを添加した場合3相分離を生じ、エントレーナ効果はほとんど確認できなかった。一方、エタノールをエントレーナとした場合、約3.5 mol%のエタノール添加により純CO₂ 溶媒への溶解度と比較して、10MPa付近では10倍以上、15MPa付近では2倍以上の溶解度となった。これはCO₂ 高濃度相における α -トコフェロールの溶解度がエタノールの濃度に比例していることから、エタノール-CO₂混

Fig. 5 Phase diagram of α -tocopherol(A)-ethanol(B)-CO₂(C) system at 40°C and 16 MPa

合溶媒の溶媒力が増大したことに起因しているものと考えられる。

本研究では、溶媒溶質それぞれに対して不溶解領域を持つH₂Oと、逆に両成分に対して完全溶解するエタノールをエントレーナとして選んだが、今後溶質成分との間に不溶解、溶媒成分には完全溶解するエントレーナや、あるいはその逆の性質を持つエントレーナを使った研究により、エントレーナ効果の原因……混合流体の溶媒力と溶質成分の揮発度の変化……についてさらに詳しい情報が得られるものと考えられる。

[付 記] 本研究は文部省科学技術研究補助金により援助を受けた。

Nomenclature

- P = total pressure [MPa]
 x = liquid mole fraction [-]
 y = mole fraction in carbon dioxide-rich phase [-]
 <Subscripts>
 A = α -tocopherol
 B = entrainer (water or ethanol)
 C = carbon dioxide
 $\circ$ = in pure carbon dioxide

Literature cited

- 1) Brunner, G. : *Fluid Phase Equilibria*, **10**, 289 (1983)
- 2) Gopal, J. S., G. D. Holder and E. Kosal : *IEC. Proc. Design and Develop.*, **24**, 697 (1985)
- 3) Holder, G. D. : *Fluid Phase Equilibria*, **29**, 447 (1986)
- 4) Kurnik, R. T. and R. C. Reid : *ibid.*, **8**, 93 (1982)
- 5) Ohgaki, K., I. Tsukahara and T. Katayama : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **10**, 372 (1984)
- 6) Ohgaki, K., K. Semba, I. Tsukahara and T. Katayama : *ibid.*, **13**, 298 (1986)
- 7) Soave, C. : *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197 (1972)
- 8) Wiebe, R. and V. L. Gaddy : *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 815 (1940)

Entrainer Effect of H₂O and Ethanol on α -Tocopherol Extraction by Compressed CO₂

Kazunari Ohgaki, Makoto Nishikawa*, Tadashi Furuichi**
 and Takashi Katayama

Dept. of Chem. Eng., Osaka Univ., Toyonaka 560

Key Words : Supercritical Fluid Extraction, Phase Equilibrium, Entrainer, Tocopherol, Carbon Dioxide, H₂O, Ethanol, Solubility

Solubilities of α -tocopherol in the CO₂-rich phase were measured for α -tocopherol-H₂O-CO₂ (10-18 MPa, 25°C and 40°C) and α -tocopherol-ethanol-CO₂ (10-16 MPa, 40°C) systems by means of a flow method to investigate the entrainer effect in supercritical fluid extraction.

The solubility of α -tocopherol in the ternary α -tocopherol-H₂O-CO₂ system was almost the same value as in the binary α -tocopherol-CO₂ system. In the ternary α -tocopherol-ethanol-CO₂ system, the solubility of α -tocopherol increased proportionally to the concentration of ethanol in the CO₂-rich phase.

* Kuraray Co., Ltd.

** Yamatake-Honeywell Co., Ltd.