ニコチンの高圧二酸化炭素への溶解度測定と相関[†]

鈴木順二・米井祥男*

日本たばこ産業(株) たばこ中央研究所^{††}

横山千昭

東北大学 反応化学研究所^{†††}

ニコチンの高圧二酸化炭素への溶解度データは、Gähns の報告があるのみであり、しかも特異な挙動を示している。そこで、可視窓の付いた高圧セルを用いて、二酸化炭素-ニコチン 2 成分系の相挙動を確認し、ニコチンの高圧二酸化炭素への溶解度を 313 K と 343 K で測定した。その結果、ニコチンの高圧二酸化炭素への溶解度は Gähns のデータとは異なり、二酸化炭素の密度の増加に伴い単調に増加した。また、得られた溶解度データを溶解度パラメータと SRK 状態方程式によって相関したところ、溶解度パラメータを用いることによって、SRK 式と同程度の精度で、ニコチンの溶解挙動を簡便に表現でき実用性の高い方法であることがわかった。

緒 言

葉たばこ中に含まれるニコチンは、たばこアルカロイドの主成分であり、神経系統の興奮といった生理作用を示し、いわゆるたばこののみごたえに関与する。近年の消費者動向から低ニコチン・低タールたばこへの要求が高まっている。たばこの低ニコチン化は種々考えられ、高圧ガスによるたばこ原料からのニコチンの抽出もその一つである。高圧ガスを用いたたばこからのニコチンの抽出分離については、1970 年代に Hubert ら^{5,10)}が報告しているが、操作条件や工程の基礎的な解析検討については明らかにされていない。

高圧二酸化炭素は抽出溶媒として様々な利点があるため、食品や香料の分野でよく用いられている。高圧二酸化炭素によりたばこ中のニコチンを抽出分離する場合、操作条件の検討のためにニコチンの高圧二酸化炭素への溶解度データが必要である。ニコチンの高圧二酸化炭素への溶解度データは、Gähns⁹⁾が報告しているが、溶解度の測定結果を図示しているだけであり、数値データは与えられていない。しかも、Gähns のデータでは、二酸化炭素の密度に対するニコチンの溶解度は、ある密度

において最大値をとり、高密度領域においては密度の増加に伴い溶解度が急激に減少している。このような溶解度の挙動は、二酸化炭素-ニコチン 2 成分系の相平衡関係において高圧下で液液相分離を生ずることを示唆している。しかしながら、これまで測定されている多くの系のデータから類推しても、ニコチンに類似の化合物と二酸化炭素との混合系において液液相分離を起こすような高圧相平衡関係は報告されておらず、Gähns のデータは特異な挙動を示していると考えられる。

本研究では、Gähns のデータの妥当性を検証し、あわせて正確な溶解度データを得ることを目的として、可視窓の付いた高圧セルを用い、はじめに二酸化炭素-ニコチン系の相挙動を確認し、次いで 313 K と 343 K におけるニコチンの高圧二酸化炭素への溶解度の測定を行った。また、得られたデータを溶解度パラメータと SRK 状態方程式によって相関した。

1. 実 験

1・1 試薬類

ニコチンは、和光純薬工業社製の 1 級試薬を減圧蒸留して用いた (純度 99.7%)。二酸化炭素は昭和炭酸社製のもの (純度 99.9 vol% 以上) をそのまま使用した。

1・2 実験装置

Fig. 1 に実験装置のフローを示した。二酸化炭素は、リザーブタンク (2) (ナックオートクレーブ社製、内容積 2600 cm³) に蓄えておいた。系内を真空ポンプ (15)

[†] 1994 年 7 月 27 日受理; 化学工学会第 58 年会 (鹿児島, 1993 年 3 月) にて発表

^{††} 〒 227 横浜市青葉区梅が丘 6-2

^{†††} 〒 980 仙台市青葉区片平 2-1-1

* 富士フレーバー(株)

1. CO₂ Cylinder 2. Reservoir 3. Pressure Gauge 4. Cooler 5. CO₂ Pump 6. Back Pressure Regulator
7. Reducing Valve 8. Nicotine 9. Liquid Pump 10. Preheating Coil 11. High Pressure Cell 12. Agitator
13. Thermostat 14. Thermometer 15. Vacuum Pump 16. Sampling Line 17. Metering Valve
18. 6-Way Valve 19. GC Line 20. Gas Chromatograph 21. Gas Meter V1-V4. Stop Valve

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

で脱気した後、可視窓付き高压セル(11)(AKICO 社製、設計温度 373 K、設計圧力 34.4 MPa、内容積 500 cm³)に二酸化炭素をポンプ(5)(Milton Roy 社製)で圧入した。温度は恒温水槽(13)で、圧力は保圧弁(6)(Tescom 社製)で制御した。実験圧力がリザーブタンクの二酸化炭素圧力より低いときは、ガス状態の二酸化炭素を取り出し、減圧弁(7)(AKICO 社製)を用いて圧力を制御した。ニコチン(8)は高压ポンプ(9)(日本精密科学社製)で圧入し、高压セル内部を十分に攪拌して2相分離させ平衡に到達させた。高压セルの圧力はブルドン管式精密圧力計(長野計器製作所製、精度±0.04 MPa)、温度は白金抵抗測温体(精度±0.2 K)で測定した。

1・3 二酸化炭素-ニコチン系の相挙動の確認

2成分系の臨界点は、温度、圧力、組成によって一義的に決まり、2成分系の臨界点を結んだものが2成分系の臨界軌跡である。ここでは、Fig. 1に示した可視窓付き高压セルを用いて二酸化炭素-ニコチン系の気液共存領域を目視によって確認した。温度を一定とし、二酸化炭素とニコチンをバルブV1、V2から加え、気相と液相をバルブV3、V4から抜き出すことにより組成と圧力を変化させ、高压セルのほぼ中央で気液界面が出現・消滅するように試行錯誤操作を行い、その時の温度と圧力を読みとり臨界軌跡のデータとした。この場合は、厳密な臨界軌跡とは言えないが、圧力計の指示が変動しない程度の操作であり、圧力の測定精度は±0.04 MPa

である。

1・4 ニコチンの溶解度

二酸化炭素とニコチンを高压セル(11)に仕込み、温度・圧力を一定とし平衡状態にした。実験温度と同じ温度に制御しておいたサンプリグンライン(16)を通してメータリングバルブ(17)(Whitey 社製)からガスメータ(21)の20～40 cm³・min⁻¹の流量で気相の一部を抜き出した。サンプリングは高温用6方弁(18)(ジエールサイエンス社製、耐熱573 K)で行い、二酸化炭素とニコチンをガスクロマトグラフ(20)(以下GCと略記する)で分析した。この方法では、メータリングバルブとGC間のGCライン(19)を加熱して溶質の凝縮を防ぐ必要がある。しかし、ニコチンは不安定な物質であり沸点以下の温度でも一部分解することが知られている。そこで、GCラインの加熱温度を検討し、200℃とした。また、GC分析条件をTable 1に示した。組成は絶対検量線法により決定した。すなわち、二酸化炭素とニコチンのモル数とGC面積の関係を最小2乗法により決定しておき、GC面積より組成を決定した。溶解度の実験値の精度は±1×10⁻⁶ g・g-CO₂⁻¹であった。

2. 結果と考察

2・1 二酸化炭素-ニコチン系の相挙動の確認

二酸化炭素-ニコチン系の臨界軌跡を目視によって確認した結果をTable 2に示した。また、Fig. 1の装置と同様の可視窓付き高压セル(内容積15.4 cm³)⁷⁾によ

Table 1	Analytical conditions of gas chromatograph
Column	Stainless steel 3mm ϕ ×3m
Packing	PEG-HT Uniport HP 5% 60/80mesh
Column Temp.	100°C(5min)–200°C(10min), rate 20°C/min
Detector	TCD(250°C, 75mA)

Table 2 Critical locus for the CO₂-Nicotine system

T [K]	P [MPa]
313.0	8.70
323.0	11.40
328.0	12.70
333.0	13.80
338.0	15.00
343.0	16.20
348.0	17.10

り、298 K から 318 K の温度範囲で、各温度における二酸化炭素の飽和蒸気圧または臨界軌跡上の圧力近傍までの範囲において、微量の気相共存下での液相の状態を観察した。その結果、すべての測定条件下において液相の分離現象は観察されなかった。したがって、二酸化炭素–ニコチン系の相平衡関係においては気液の 3 相平衡は存在せず、Prausnitz ら⁹が区分したタイプ I に相当すると推定され、二酸化炭素はニコチンに対する良溶媒といえることがわかった。

2・2 ニコチンの溶解度

313 K、343 K の溶解度測定結果を Table 3 に、Gähres のデータと本実験値の比較を Fig. 2 に示した。Table 3 の二酸化炭素の密度は Angus ら²⁰の本から求めた。ニコチンの二酸化炭素への溶解度は、いづれの温度でも 1～3 MPa で最小となった。また、343 K の 15 MPa 以下では本実験値は Gähres のデータとよく一致したが、それ以上の圧力では大きく異なる結果が得られた。Table 2 の結果より 323 K の 11 MPa (0.542 g·cm⁻³) 以上、343 K の 16 MPa (557 g·cm⁻³) 以上では、いかなる組成としても 1 相となるはずであり、Gähres の溶解度データは、これ以上の圧力においては信頼できない。

2・3 相関

溶解度パラメータによる相関 Ziger and Eckert¹²⁾ は溶解度パラメータを用いて固体成分の超臨界流体への溶解度を相関する式として次式を提案した。

$$\ln E = \eta \left[\frac{v_2^L}{RT} (2\delta_1\delta_2 - \delta_1^2) - \ln \left(1 + \frac{\delta_1^2}{P} \right) \right] + \nu \quad (1)$$

ここで、 δ は溶解度パラメータ、 P は圧力、 v はモル容積、 R は気体定数、 T は温度、 η と ν はパラメータである。下添字 1, 2 はそれぞれ二酸化炭素、ニコチンを表す。 δ_1 は Allada¹¹⁾ が提案した式

Table 3 Solubility of nicotine in CO₂

T [K]	P [MPa]	ρ_1^* [g·cm ⁻³]	S [g·g-CO ₂ ⁻¹]	y_2 [-]
313.4	0.91	0.0161	0.000119	0.0000323
	1.82	0.0336	0.000119	0.0000323
	2.84	0.0553	0.000117	0.0000317
	3.83	0.0794	0.000168	0.0000456
	4.72	0.104	0.000382	0.000104
	7.09	0.203	0.000960	0.000260
	8.09	0.288	0.00403	0.00109
	342.6	0.93	0.0148	0.000495
	1.80	0.0295	0.000363	0.0000985
	2.61	0.0441	0.000383	0.000104
	3.71	0.0654	0.000448	0.000122
	4.79	0.0884	0.000604	0.000164
	7.13	0.148	0.00139	0.000376
	8.12	0.179	0.00483	0.00131
	9.03	0.211	0.00974	0.00263
	10.11	0.255	0.0129	0.00348
	11.29	0.311	0.0148	0.00400
	12.14	0.358	0.0186	0.00503
	12.76	0.393	0.0267	0.00719
	14.03	0.465	0.0427	0.0114
	14.95	0.510	0.0652	0.0174
	15.46	0.533	0.578	0.136
	15.91	0.551	1.58	0.300

†: from Lit. 2)

Fig. 2 Solubility data comparison with literature data for the CO₂-Nicotine system at 343K

$$\delta = \left(\frac{E^* - E}{v} \right)^{1/2} \quad (2)$$

に、3変数対応状態に基づいた Lee and Kesler¹⁰⁾ の一般化式から算出した値を代入して求めた。 v_2^L と δ_2 は、Fedors の原子団寄与法³⁾で求めた。その結果、 $\delta_2 = 21.2$ MPa^{1/2}、 $v_2^L = 150.7$ cm³·mol⁻¹ となった。なお、 δ_2 の温度依存性は無視した。以上の方法で得られた δ と v を用いて、Eq. (1) における傾き η と切片 ν を最小 2 乗

Fig. 3 Correlation of enhancement factor, E by Eq. (1) for the CO₂-Nicotine system

法で決定した結果, η は 0.663, ν は -0.401 となった (Fig. 3). 本相関法は, 液相への二酸化炭素の溶解度が無視できないこと, δ_2 と v_2^L の温度, 圧力依存性が不明なことにより本系への適用に問題があるが, 異なる温度の溶解度データを簡便な 1 つの式で整理できたことは, 天然物由来の様々な溶質の溶解度データの整理法として, 非常に実用性の高い方法であることを示している.

Figs. 4, 5 には, Fig. 3 で決定した直線から逆に求めた相関値を示した.

SRK 状態方程式による相関 SRK 状態方程式により実験データの相関を行った. 二酸化炭素の物性値は Reid らの本⁹⁾から, ニコチンの臨界定数は Ambrose の方法¹⁰⁾で求めた. ニコチンの臨界温度を 753.8 K, 臨界圧力を 3.03 MPa, 偏心因子を 0.406 とした. 簡易型混合則を用い異種分子間相互作用パラメータ k_{12} は, Eq. (3) を目的関数とし, 実験値に合うように最適化して決定した. SRK 式による相関結果を Figs. 4, 5 に示した.

$$\frac{1}{N} \sum_i^N \left(\frac{y_{2, \text{exp}, i} - y_{2, \text{cal}, i}}{y_{2, \text{exp}, i}} \right)^2 \quad (3)$$

各相関方法の相関誤差を Eq. (3) で計算したところ, 溶解度パラメータでは 0.079 (313 K), 0.558 (343 K), SRK 式では 0.182 (313 K), 0.286 (343 K) となり, 相関誤差が温度によってかなり異なった. 溶解度パラメータによる相関は比較的広い圧力範囲で良好であるが 2 成分系臨界点付近の圧力ではエンハンスメントファクターが非常に大きくなることを表せないのに対し, SRK 式は 2 成分系臨界点付近の圧力でも精度の高い計算ができるためと考えられる.

Fig. 4 Solubility of Nicotine in CO₂ at 313K

Fig. 5 Solubility of Nicotine in CO₂ at 343K

結 言

可視窓の付いた高压セルを用いて, 二酸化炭素-ニコチン系の相挙動を確認し, 二酸化炭素はニコチンの良溶媒であることがわかった. 313 K, 343 K における, ニコチンの高压二酸化炭素への溶解度を測定し, 溶解度パラメータと SRK 式による相関を行なったところ, 同程度の相関精度であった. しかし, SRK 式は各温度について k_{12} を決定しなければならないのに対して, 溶解度パラメータは異なる温度でも 1 つの式で簡便に相関でき, 実用性の高い方法であることがわかった.

【謝 辞】 本研究を進めるに当たり御指導いただいた, 東京都立大学工学部, 長浜邦雄教授に感謝致します.

Nomenclature

E = enhancement factor $E = Py_2/P_2^{\text{sat}}$ [-]

E = internal energy [J·mol⁻¹]

E^* = internal energy of the gas isothermally

	expanded to zero pressure	[J·mol ⁻¹]
k_{12}	=binary interaction parameter	[-]
N	=number of data points	[-]
P	=pressure	[MPa]
R	=gas constant (8.314 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	
		[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
S	=solubility of nicotine	[g·g-CO ₂ ⁻¹]
T	=temperature	[K]
v	=molar volume	[cm ³ ·mol ⁻¹]
y	=mole fraction in carbon dioxide rich phase	
		[-]
δ	=solubility parameter	[MPa ^{1/2}]
η	=parameter in Eq. (1)	[-]
ν	=parameter in Eq. (1)	[-]
ρ	=density	[g·cm ⁻³]
<Subscripts>		
cal	=calculated	
exp	=experimental	
i	=data point	
1	=carbon dioxide	
2	=nicotine	
<Superscripts>		
L	=liquid	
sat	=saturated	

Literature cited

- 1) Allada, S. R.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 344-348 (1984)
- 2) Angus, S., B. Armstrong and K. M. de Reuck: "IUPAC International Thermodynamic Tables of The Fluid State Vol 3. Carbon Dioxide", Pergamon Press, Oxford (1976)
- 3) Fedors, R. F.: *Poly. Eng. Sci.*, **14**, 147-154 (1974)
- 4) Gähns, H.J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 894-897 (1984)
- 5) Hubert, P. and O. Vitzthum: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 710-715 (1978)
- 6) Lee, B.I. and M.G. Kesler: *AIChE J.*, **21**, 510-527 (1975)
- 7) Ohtake, K., C. Yokoyama, M. Takahashi and S. Takahashi: Preprint of the 32nd High Pressure Conference of Japan, p. 106, Yokkaichi (1991)
- 8) Prausnitz, J. M., R. N. Lichtenthaler and E. G. de Azevedo: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd ed., p. 449, Printice-Hall, New Jersey (1986)
- 9) Reid, R. C., J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood: Hirata Mitsuho kanyaku: "Kitai, Ekitai no Bussei Suisan Handobukku", 3rd ed., p. 631, McGraw-Hill, Tokyo (1985)
- 10) Reid, R. C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling: "The Properties of Gases & Liquids", 4th ed., p. 12-14, McGraw-Hill, New York (1988)
- 11) Roselius, W., O. Vitzthum and P. Hubert: German Patent 2043537 (1970)
- 12) Ziger, D. H. and C. A. Eckert: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 582-588 (1983)

Measurement and Correlation of Solubility of Nicotine in High Pressure Carbon Dioxide

Junji Suzuki and Yoshio Yonei*

Tobacco Science Research Laboratory, Japan Tobacco Inc., Yokohama 227

Chiaki Yokoyama

Institute for Chemical Reaction Science, Tohoku Univ., Sendai 980

Key Words: High Pressure, Solubility, Carbon Dioxide, Nicotine, Solubility Parameter

Gähns's data only exist for the solubility of nicotine in high pressure carbon dioxide. Moreover, Gähns's data show singular behavior. By using a high pressure cell which had glass windows, the phase behavior of a carbon dioxide-nicotine system was observed visually and the solubility of nicotine in high pressure carbon dioxide was

measured at 313 K and 343 K. As a result, the solubility data obtained in this work were enhanced by increment of the density of carbon dioxide and differ from Gähns's data. These data were correlated with solubility parameters and the Soave-Redlich-Kwong equation of state. According to the correlation by solubility parameters, the solubility behavior of nicotine in carbon dioxide could be described easily with accuracy using the SRK equation. It became clear that the correlation with solubility parameters is one of the most practical methods.

* Fuji Flavor Co., Ltd.

~~~~~