

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06884

研究課題名(和文) エントロピー型溶解度パラメータに基づく高圧物性の体系化と予測シミュレーション開発

研究課題名(英文) Theoretical systematization for high-pressure thermodynamic data and predictive separation simulation with entropy-based solubility parameter

研究代表者

大田 昌樹 (Ota, Masaki)

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：50455804

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、オリジナルに開発したエントロピー型溶解度パラメータに基づく天然・合成化合物の抽出分離プロセスの予測シミュレーション構築のための高圧基礎物性(溶解度や気液平衡比)を整備し、その理論体系化を試みた。結果として、固体物性や超臨界二酸化炭素の溶媒特性に基づく超臨界二酸化炭素中の固体溶質の溶解度の理論予測モデル(predictive Dimensionless Solubility(pDS) Model)の開発に成功した。その一方で、向流接触分離実験において、気液平衡比の相関モデルを応用した結果、超臨界二酸化炭素を用いた複雑な分離挙動をも理論的かつ定量的に解析することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超臨界・亜臨界流体など高圧状態でも定量化できるエントロピー型溶解度パラメータ(eSP)は、抽出分離実験の理論予測に役立てることができる。また、開発した向流接触型亜臨界溶媒分離装置は、スケールアップも可能であり、今後の社会実装に期待される。なお、これらの業績が評価され、平成30年度には、文部科学大臣表彰(若手科学者賞)を受賞することができた。

研究成果の概要(英文)：In this work, an original entropy-based solubility Parameter (eSP) was developed for high-pressure extraction and separation processes with supercritical carbon dioxide. As a result, predictive Dimensionless Solubility (pDS) model was also originally developed for solid-solute solubility estimation in supercritical carbon dioxide. Counter-current extractions was modeled with a originally-developed equilibrium stage model based on the high-pressure vapor-liquid equilibrium data. We succeeded in theoretical and quantitative analyses for extraction and separation processes with supercritical carbon dioxide.

研究分野：化学工学

キーワード：超臨界流体 二酸化炭素 亜臨界流体 溶解度パラメータ 熱力学 化学工学 モデル 理論

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、人々の健康志向の高まりから天然由来の機能性成分の利用が進んでいる。これら成分の抽出分離操作には、人体における安全性を第一要件とした超臨界 CO₂ 抽出法が適しているが、一般的な回分式単抽出では低生産効率が課題となることがある。そこで当研究室では、高圧下での向流接触操作による連続精留プロセスを検討している。本プロセスは、安全性の高い溶媒であるエタノール (EtOH) や水 (H₂O) に溶解させた天然物エキスを超臨界 CO₂ と向流で充填塔内に供給することで気液相分離を誘起し、上昇する気相と下降する液相が連続的に向流接触することで塔内の気液組成に分布が生じて精留効果を得る仕組みとなる。この組成分布を温度、圧力や原料組成等を変数として操作することでエキス中の有用成分 (溶質) を目的の組成で分画できる可能性がある^[1]。この検討からは、混合溶媒の臨界点に近づくほど、また高温高圧ほど高い分離性能が得られることが示されているが、この系にさらに水を加えると、気液間の極性差がより大きくなることで、エタノールエキスの場合と比較してより温和な条件で高い分離性能を達成できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究ではこの水による添加効果の確認と、高圧基礎物性に基づく分離予測を目的とすることにした。実験より獲得した基礎データに基づく相関モデルを構築し、精留シミュレーションを実施した。なお、実験対象はビール原料ホップの超臨界 CO₂ 抽出物とし、これを溶解させたエタノール水溶液エキスから香氣 (F) 成分やレジン (B) 成分などを分画する実験を検討している。

3. 研究の方法

【溶質の気液平衡比測定】 Fig. 1 に示す流通式気液平衡比測定装置^[2]を用いて CO₂-EtOH-H₂O 系雰囲気下におけるホップ含有成分の気液平衡比 ($K=y_i/x_i$) を新たに測定した。本測定で使用したホップ中の主要成分とその組成を Table 1 に示す。測定条件は温度 313-353 K、圧力 10-20 MPa とし、供給組成はモル基準の H₂O/Ethanol (H/E) 比 1.0-4.0 に調節した。

【気液平衡比のモデル化】測定した K 値と操作条件との相関関係をモデル化した。この際、Peng-Robinson 状態式 (PR-EOS)^[3]により算出できる熱力学量として、温度、圧力および組成の操作条件を 1 つの物性値に置き換え整理できるエントロピー型溶解度パラメータ^[3]より気液間の溶媒の極性の比を無次元数化して表現し、温度と原料組成の無次元化も考慮した Eq. (1) を検討した。式中の A 、 B 、 C および D はそれぞれフィッティングパラメータである。

Table 1 Composition of main

| Flavor [wt%] | | |
|--------------------------------|---------|-------|
| 1,5-heptadiene-3,3,6-trimethyl | (F hep) | 0.24 |
| Myrcene | (F myr) | 2.68 |
| Caryophyllene | (F car) | 1.23 |
| Humulene | (F hum) | 3.47 |
| Bitter [wt%] | | |
| Cohumulone | (B coh) | 10.39 |
| Humulone | (B hum) | 21.21 |
| Colupulone | (B col) | 11.02 |
| Lupulone | (B lup) | 8.74 |

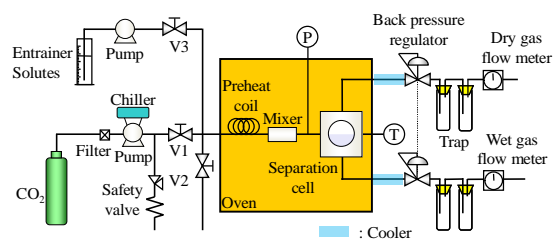


Fig. 1 Experimental apparatus

$$K_{i,calc.} = A_i \left(\frac{\delta_S^V}{\delta_S^L} \right)^{B_i} \left(\frac{T}{298.15} \right)^{C_i} \left(\frac{z_{H_2O}}{z_{Ethanol}} \right)^{D_i} \quad (1)$$

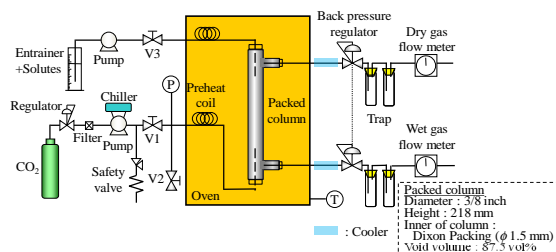


Fig. 2 Experimental apparatus

【向流接触抽出による連続精留実験】 Fig. 2
 に示す向流接触抽出装置^[1]を用いて, EtOH
 と H₂O を含むホップエキスと超臨界 CO₂ と
 の向流接触による連続精留実験を行った。
 実験条件は温度 313-353 K, 圧力 10-20 MPa, エキス中の H/E 比 3.0, 重量基準の溶媒原料供
 給比 3.3 とした。実験結果の整理には, Eqs. (2)および(3)でそれぞれ定義する気相における F
 成分の選択率と回収率を指標とした。

$$\text{Selectivity} = \frac{\text{Flavor compounds extracted [g/min]}}{\text{Targeted compounds extracted [g/min]}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Recovery} = \frac{\text{Flavor compounds extracted [g/min]}}{\text{Flavor supplied as Feed [g/min]}} \times 100 \quad (3)$$

4. 研究成果

【向流接触抽出による連続精留実験】 313
 K, H/E 比 1.0 における測定結果を Fig. 3 に
 示す。図より, F 成分と B 成分ともに K 値
 は圧力とともに増加した。これは気相密度
 の増加とそれに伴う Ethanol 組成の増加に
 よる気相への溶質の溶解性が向上したた
 めと考える。また, F 成分間, B 成分間
 では類似の値をとった。これは, 各成分間
 では類似した化学構造を示すためと考える。
 また, F 成分の軽質で揮発性が高い特性
 が, 逆に言えば B 成分の高分子量で低揮
 発性の特性が Fig. 3 のプロットに表れてい
 た。溶質の気液分配は K 値が 1 を基準に
 それより高ければ気相に, 低ければ液相に
 分配しやすいことになるが, 低圧では K 値
 が F 成分 > 1 > B 成分となることが示され,
 充填塔内での気液の組成分布を付与しや
 すいことがわかった。

【気液平衡比のモデル化】 Eq. (1)による相
 関結果は, Fig. 4 に示すように良好であっ
 た。これより, 構築した相関モデルによる
 ホップエキス含有溶質の気液平衡比が整
 理できることがわかった。

【向流接触抽出による連続精留実験】 333
 K における測定結果は, Fig. 5 のように圧
 力増加に伴う選択率の低下と回収率の増
 加を示していた。これは, 圧力増加に伴っ
 て各成分の K 値が増加したためである。
 高圧条件で選択率および回収率が一定値
 に収束したのは, 原料エキス中の着目成分
 がほぼ全量気相に分配されたためである。

【精留シミュレーション】シミュレーショ
 ンには以下の仮定を考慮した。(a) 充填塔
 は n 段の槽列で (b) 各段の気液平衡は瞬
 時に達成され, その気液全量は速やかに隣
 接する段に移動する。このとき, (c) 溶質

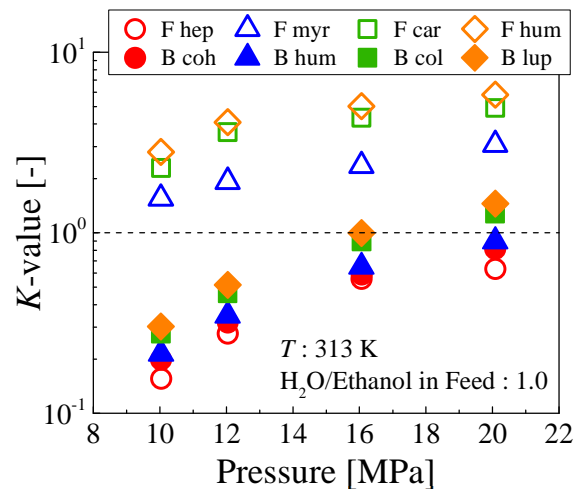


Fig. 3 Measurement result of K-value

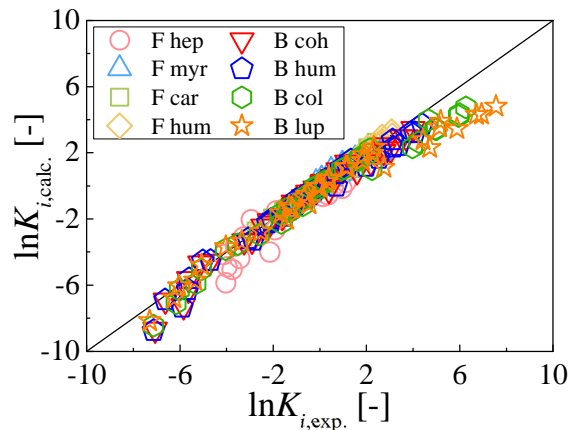


Fig. 4 Correlation result by Eq. (1)

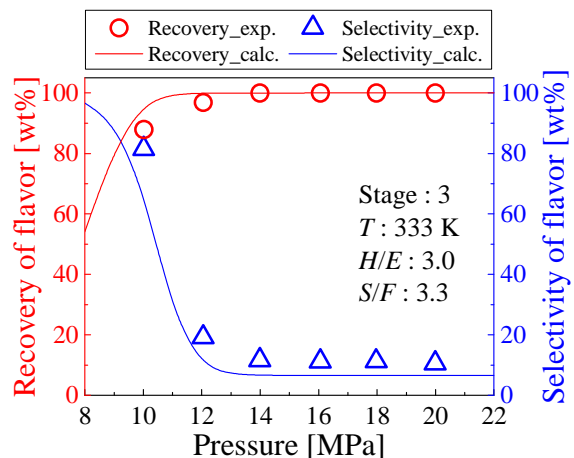


Fig. 5 Measurement and calculation

は溶媒に対して希薄であるため気液流量には影響せず, また, 多成分系気液平衡を Eq. (1) のように, 溶媒系気液平衡とそれに追従する溶質の分配として表現することになっている.

計算フローは, 塔頂および塔底において各成分の供給流量を与え, 各成分の Extract および Raffinate 流量を仮定する. 各段の初期流量は, 塔頂(あるいは塔底)と等しく一定値とする. 物質収支と PR-EOS による溶媒の気液平衡を考慮して, 各段で生じる気液流量および溶媒組成を算出する. 先の初期流量を の算出値で置き換える.以降 を繰り返して, 気相組成の変化が 10^{-10} 以下となった時点まで, 物質収支を満足しながら各段の平衡状態が達成されたものと判断した.

計算結果は, Fig. 5 の実線に示すように, 段数を 3 段とした計算により実験値を十分に再現できることがわかった. 現在, 種々の条件での計算に加えて精留シミュレーションによる条件最適化も検討している.

【記号】 K : 気液平衡比[-], T : 温度[K], z : 供給組成[-], d_s : エントロピー型溶解度パラメータ $[(\text{Pa}/\text{K})^{0.5}]$, A, B, C, D : 定数[-]【添え字】 V : 気相, L : 液相, i : 成分【文献】 [1] Y. Hoshino *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **136**, 37 (2018)., [2] Y. Maeta *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, **405**, 96 (2015)., [3] D. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **15**, 59 (1976)., [4] M. Ota, *Fluid Phase Equilibria*, **425**, 65 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Masaki Ota, Yoshiyuki Sato, Richard L. Smith Jr., Hiroshi Inomata | 4. 巻 136 |
| 2. 論文標題 Predictive dimensionless solubility (pDS) model for solid solutes in supercritical CO ₂ that requires only pure-component physical properties | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Engineering Research and Design | 6. 最初と最後の頁 251-261 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cherd.2018.04.033 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yuki Hoshino, Masaki Ota, Yoshiyuki Sato, Richard L. Smith Jr., Hiroshi Inomata | 4. 巻 136 |
| 2. 論文標題 Fractionation of hops-extract ethanol solutions using dense CO ₂ with a counter-current extraction column | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids | 6. 最初と最後の頁 37-43 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.supflu.2018.02.005 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 大田 昌樹 | 4. 巻 28 |
| 2. 論文標題 経口物質製造における安心安全な抽出分離溶媒の開発 | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 公益財団法人戸部眞紀財団研究成果報告書 | 6. 最初と最後の頁 51～55 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Hoshino Yuki, Ota Masaki, Sato Yoshiyuki, Smith Richard Lee, Inomata Hiroshi | 4. 巻 136 |
| 2. 論文標題 Fractionation of hops-extract?ethanol solutions using dense CO ₂ with a counter-current extraction column | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids | 6. 最初と最後の頁 37～43 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.supflu.2018.02.005 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 大田昌樹 | 4. 巻 47 |
| 2. 論文標題 基礎物性に基づく高圧抽出分離プロセスの開発 | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 分離技術 | 6. 最初と最後の頁 374-378 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Ota Masaki, Sugahara Satoshi, Sato Yoshiyuki, Smith Richard Lee, Inomata Hiroshi | 4. 巻 434 |
| 2. 論文標題 Vapor-liquid distribution coefficients of hops extract in high pressure CO2 and ethanol mixtures and data correlation with entropy-based solubility parameters | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria | 6. 最初と最後の頁 44 ~ 48 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2016.11.011 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 宮間 志帆, 大田 昌樹, 佐藤 善之, 猪股 宏 |
| 2. 発表標題 高圧CO2を用いた青ジソ含有成分の抽出挙動の解析 |
| 3. 学会等名 化学工学会第83年会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 星野 友貴, 大田 昌樹, 佐藤 善之, 猪股 宏 |
| 2. 発表標題 高圧気液平衡に基づくホップエキスの向流接触型連続抽出のモデル化 |
| 3. 学会等名 化学工学会第83年会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Erika Oda, Masaki Ota, Yoshiyuki Sato, Richard Lee Smith Jr., and Hiroshi Inomata |
| 2. 発表標題 Estimation of solubility on supercritical fluid extraction of butter-milk components |
| 3. 学会等名 11th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST17) (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Yuki Hoshino, Masaki Ota, Yoshiyuki Sato, Richard Lee Smith Jr., and Hiroshi Inomata |
| 2. 発表標題 High pressure counter-current extraction of hops extract |
| 3. 学会等名 11th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST17) (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Masaki Ota, Yoshiyuki Sato, Richard Lee Smith Jr., and Hiroshi Inomata |
| 2. 発表標題 Study on correlation methodology of solubility of natural components in supercritical CO2 with/without ethanol co-solvent -A versatile aggregation parameter based on thermal pressure |
| 3. 学会等名 11th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST17) (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Masaki Ota, Hiroshi Inomata |
| 2. 発表標題 Supercritical Fluid Technology for Food Processing |
| 3. 学会等名 International Food Research Conference 2017 (IFRC 2017) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|---------------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 大田昌樹, 青山裕紀 | 4. 発行年 2019年 |
| 2. 出版社 技術情報協会 | 5. 総ページ数 600 |
| 3. 書名 分離プロセスの最適化とスケールアップの進め方(分担執筆) | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------|--|---|----|
| 研究 分担 者 | 小野 巧 (Ono Takumi) (20637243) | 東北大学・工学研究科・学術研究員 (11301) | |