

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23651068

研究課題名(和文)超音波支援型超臨界二酸化炭素媒体を用いた有価資源の抽出回収プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of ultrasound-assisted supercritical carbon dioxide extraction process for recovery of valuable resources

研究代表者

小島 義弘(Kojima, Yoshihiro)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：80345933

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本申請研究では、高効率な超臨界二酸化炭素抽出プロセスの構築を目指して、超音波支援型超臨界二酸化炭素抽出装置を設計、開発し、超臨界二酸化炭素抽出プロセスにおける超音波照射効果について検討した。なお、各温度、圧力条件で得た周波数-インピーダンス曲線から決定した最適な周波数条件で実験を行った。その結果、超音波照射なしの超臨界二酸化炭素抽出処理と比較して超音波照射併用した処理では抽出促進が認められた。

研究成果の概要(英文)：In the present study, to establish the high efficient supercritical carbon dioxide extraction process, the effect of ultrasonication on supercritical carbon dioxide extraction process was investigated using the ultrasound-assisted extraction apparatus that we had designed and developed. All experiments were carried out at the ultrasonic frequencies determined from respective frequency-transducer impedance curves, which were obtained under different pressure and temperature conditions. The results demonstrated that the extraction rate in ultrasound-assisted process was faster compared with that without ultrasonication.

研究分野：環境学

科研費の分科・細目：環境技術・環境材料

キーワード：超音波 超臨界二酸化炭素 抽出 資源回収 振動子インピーダンス

1. 研究開始当初の背景

環境への負荷が比較的低く、廃棄物中の有価資源を効果的に分離、回収できる技術として超臨界流体媒体を活用した抽出技術が知られている。有価資源の抽出分離能を制御または向上させる上で圧力、温度、エントレーナ等の効果に関する検討がこれまで行われてきたが、本技術のさらなる効率化や操作条件の緩和を目指す上で、他の物理化学的手法と組み合わせた複合プロセスに関する検討も併せて進めていくことが重要である。

常温、常圧下での液媒体中に超音波を照射すると、音響流やキャピテーションに関連した物理的作用による攪拌促進や物質移動促進が可能のため、超臨界流体のような加圧媒体に対しても超音波技術を支援的に応用することで、抽出効率の改善が期待できる。しかしながら、超臨界流体のような高圧媒体、もしくは加圧した液媒体中での超音波物理作用または化学作用に関する知見がこれまで十分得られているとは言い難く、超音波支援抽出もしくは反応技術開発を進めていく上で関連した実験データの蓄積が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本申請研究では、高効率な超臨界二酸化炭素抽出プロセスの構築を目指して、超音波支援型超臨界二酸化炭素抽出装置を設計、開発し、超臨界二酸化炭素抽出プロセスにおける超音波照射の効果について検討した。また、本研究で開発した装置を用いて、水溶液中に発現する超音波化学作用に及ぼす圧力、温度、周波数の影響、および最適化に関する検討を一部行った。

3. 研究の方法

(1)本研究では、温度・圧力制御が可能な流通式超音波支援超臨界二酸化炭素抽出装置を本多電子(株)の協力のもと設計、開発した。装置概略図を図1に示す。二酸化炭素をポンプ入口で-5℃以下に冷却し、液体にした状態で高圧ポンプ(PU-2086,日本分光(株))を用いて、流体を流量一定でステンレス製抽出器へ供給した。抽出器内の流体温度と圧力は抽出器内に設置された熱電対と抽出器出口側配管に圧力計(長野計器(株))を設置して測定した。抽出器、さらには抽出器と高速ポンプ間の配管を恒温槽に浸すことで所定の温度になるように制御した。一方、圧力は抽出器後段に設置した背圧弁(高圧用背圧弁, TESCOM)を調整することで所定の圧力に制御し、抽出器内の二酸化炭素が超臨界流体として維持できるように操作して実験を行った。振動子に印加される有効電力(振動子駆動電力)は、振動子の両端電圧と振動子に流れる電流をオシロスコープ(TDS3012C, テクトロニクス(株))と電流プローブ(TCP202, テクトロニクス(株))を測定した結果から計算した。ファンクションジェネレータ

(WF1943B,(株)エヌエフ回路設計ブロック)とオシロスコープはPCに GPIB と USB で接続されており、ファンクションジェネレータで発生する正弦波の周波数と振幅を PC から設定でき、またオシロスコープで観測した振動子両端電圧、電流及び振動子駆動電力を PC に読み込むことが可能である。実験を行う際は 30~80 W 一定で行った。水溶液中における超音波化学作用の評価に関する実験についても、操作方法は基本的には同じである。

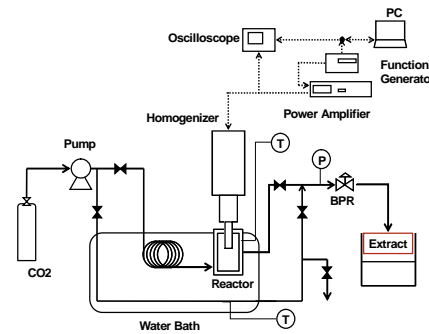


図1 実験装置概略図

(2)圧電セラミックスは使用する周波数近傍で振動子インピーダンスが大きく変化し、また音響負荷が変わってもインピーダンスは変化する。振動子のインピーダンスが極小になるときに超音波抽出器内の流体が共振し、この時に流体に最も効率よく超音波が伝播していると予想される。したがって、抽出実験の際には、共振状態にして抽出器内に超音波を伝播させることが重要となるが、抽出器内の温度、圧力条件によって振動子のインピーダンスが部分的に極小になるときの駆動周波数 f_{min} が変化することが考えられる。そこで f_{min} を以下の手順で観測した。高圧ポンプを用いて抽出器内に二酸化炭素を流量 2.0 ml/min で供給した。各条件温度、圧力となるように制御した後、インピーダンス測定を開始した。温度、圧力条件は 20-50℃、8-10 MPa の範囲とした。基本周波数が 20kHz 近傍の振動子を使用した場合は、周波数 19 kHz から 22 kHz の間を、0.1 kHz または 0.2 kHz 刻みで測定した。振動子の両端電圧と振動子に流れる電流をオシロスコープと電流プローブで測定し、振動子インピーダンスの絶対値を実効電圧と実効電流の比によって計算した。

(3) コーヒー豆(市販の粉末状コーヒー豆)からのカフェイン抽出実験では、ふるいにかけた試料を抽出容器内に一定量仕込み、超臨界二酸化炭素を抽出器へ供給した。振動子インピーダンス測定で求めた傾向をもとに、振動子インピーダンスが極小となる周波数で超音波を照射した。抽出器出口から排出される抽出物を同伴した二酸化炭素を一定量の水にバブリングさせることで抽出物を回収した。一定時間間隔で順次、反応器出口で処理溶液をサンプリングして、試料から抽出さ

れたカフェイン量を測定した。

(4) 金属の抽出実験には、処理試料、金属と錯体を形成するキレート剤、および超臨界二酸化炭素を抽出器に送入し、回分式処理の形式で実験を行った。処理試料としてアルミナに一定量の硝酸ニッケルを含浸させたものを用い、ニッケルの抽出挙動から超音波照射効果について評価を行った。

(5) 溶液中における超音波化学作用の評価に関する実験については、25℃で空気飽和させたイオン交換水で調製した KI 水溶液を使用した。この溶液を反応器へ一定流量で供給し、基本周波数 500kHz、1.1MHz で実験を行った。単位エネルギー (P_{US}) 当たりの KI 酸化反応の速度定数 k_e の値で超音波化学作用の評価を行った。

4. 研究成果

(1) 図 2 に超臨界二酸化炭素、または液化二酸化炭素に超音波を照射した場合の周波数 - インピーダンス曲線の一例を示す。振動子インピーダンスは周波数に依存し、極小値が存在する。この極小値をとる周波数を f_{min} とし、圧力・温度依存性を調べた。その結果を図 3 に示す。 f_{min} は圧力、温度条件によって変化した。とくに超臨界温度近傍では大きな変化が認められた。また、超臨界条件下では、音速度の温度・圧力依存性と類似した挙動を示すことがわかった。この結果に基づいて抽出実験を行う際の超音波周波数条件を決定した。

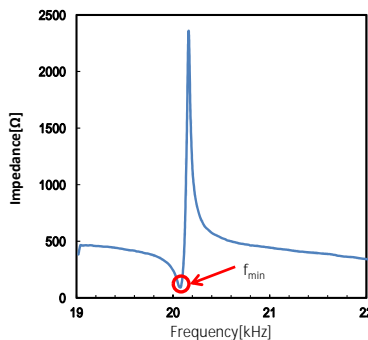


図 2 周波数-振動子インピーダンス曲線

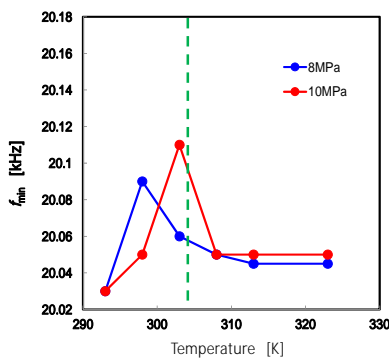


図 3 各圧力での f_{min} の温度依存性

(2) コーヒー豆からのカフェイン抽出実験における超臨界二酸化炭素抽出法 (SFE) と超音波支援型超臨界二酸化炭素抽出法 (USFE) の 10MPa、35℃におけるカフェイン抽出量の経時変化を図 3 に示す。USFE の方が SFE より抽出時間 4 h でのカフェイン抽出量は増大しており、超音波照射による抽出促進効果が確認された。また、図 4 の結果から、超音波駆動電力が大きい方が同じ処理時間で比較すると、その抽出量が多いことがわかる。

不可逆一次抽出モデルで仮定し、初期 30min までのデータで解析を行ったところ、SFE、USFE (50W)、USFE (80W) による初期抽出速度はそれぞれ 7.1×10^{-4} 、 9.7×10^{-4} 、 $20 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ であった。この初期抽出速度の結果からも、抽出促進に対して超音波照射が有効であることがわかる。

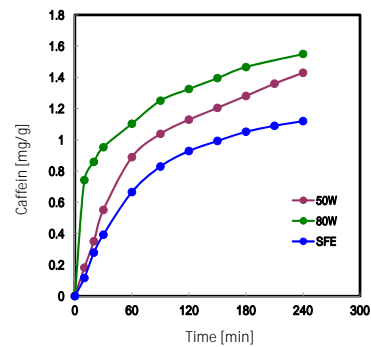


図 4 カフェインの抽出挙動の比較

熱水抽出、SFE、USFE によって回収した抽出物の液体クロマトグラムの結果を図 5 に示す。熱水抽出で抽出した場合は、カフェイン以外にクロロゲン酸が同時に抽出されているが、SFE、USFE の場合は、カフェインに相当するピークは観察されたものの、クロロゲン酸に相当するピークは確認されなかった。

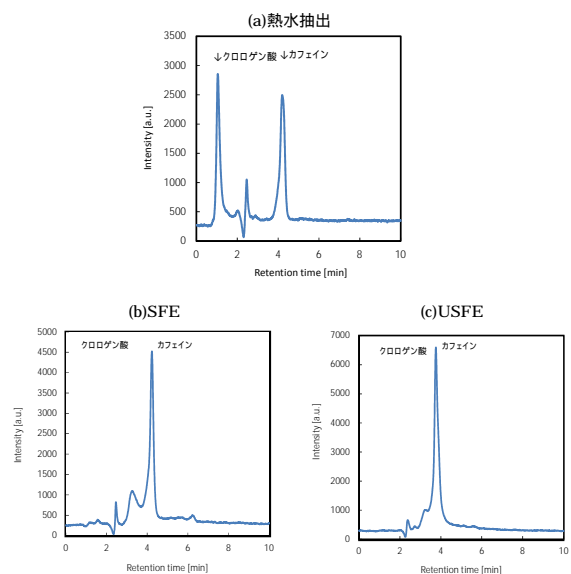


図 5 抽出物の液体クロマトグラム

超臨界二酸化炭素抽出過程に超音波照射を併用しても、抽出物の選択制に影響を及ぼさないことがわかった。

(3) 固体試料からの金属の抽出実験を 10MPa, 40 一定の条件で USFE, SFE の両方について行った。その結果, USFE の方が SFE と比較して, 同じ処理時間で抽出量が多いことがわかった。したがって, コーヒー豆からのカフェインの抽出実験と同様, 超音波照射による抽出促進効果が確認された。

(4) 抽出実験で使用した同様の装置を反応装置として用いて, 水溶液中での超音波の化学的作用(単位エネルギー当たりの KI 酸化反応速度)に及ぼす圧力, 温度, 周波数条件の影響について評価を行った。その結果を図 6 に示す。結果より, 加圧, 加温条件下では, 全般的に高周波条件で反応速度が速いことが明らかとなった。周波数が高くなると音圧変動周期が短くなり, キャピテーション気泡の成長・収縮サイクルが速くなることで, 温度が高い条件でも過度に気泡が成長することなく効率的に収縮・圧壊過程に移行できるため, 温度および圧力条件と併せて適正な周波数条件を設定することにより, 溶液内にホットスポットが発生しやすい状況が生み出されたものと推察する。

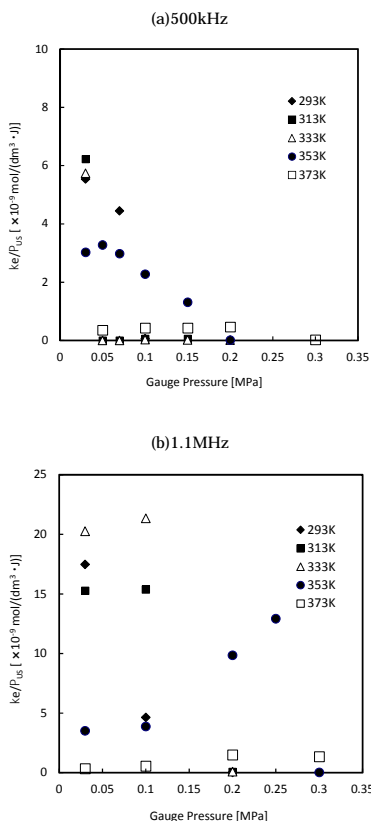


図6 各温度条件でのKI酸化反応速度の圧力依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

T. Yotsumoto, T. Morita, Y. Noiri, Y. Kojima, Y. Asakura, S.Koda; Influence of pressure and temperature on sonochemical reaction in a flow-type reactor equipped with a PZT transducer, Jpn. J. Appl. Phys.(in press)

〔学会発表〕(計 5 件)

T. Yotsumoto, Y. Kojima, Y. Asakura, S.Koda; Effects of pressure and temperature on the sonochemical reaction in a flow-type reactor equipped with a PZT transducer Proceedings of the 20th Annual Meeting of the Japan Society of Sonochemistry & the International Workshop on Advanced Sonochemistry, 2011/11/3, Nagoya

T. Yotsumoto, Y. Kojima, Y. Asakura, S.Koda; Effects of temperature and pressure on the sonochemical reaction, International Symposium on EcoTopia Science 11, 2011/12/11, Nagoya

伊藤舜, 山本寛, 小島義弘, 超臨界二酸化炭素を用いた抽出プロセスへの超音波照射効果, 化学工学会第 79 年, 岐阜大, 2014 年 3 月 18 日.

野入洋亮, 四元達也, 丸山貴之, 小島義弘, 朝倉義幸, 香田 忍, 流通式ソノリアクタ内の化学反応に及ぼす圧力・温度・周波数の影響, 第 22 回日本ソノケミストリー討論会, 信州大, 2013 年 10 月 26 日.

野入洋亮, 四元達也, 丸山貴之, 小島義弘, 朝倉義幸, 流通式反応器のソノケミカル反応に及ぼす圧力, 温度, 周波数の影響, 第 34 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, 同志社大, 2013 年 11 月 22 日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小島 義弘 (KOJIMA, Yoshihiro)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・
准教授
研究者番号: 80345933