亜臨界・超臨界水の特性と応用

Properties of Sub- and Supercritical Water and its Application

後藤 元信*
Motonobu GOTO

Key Words: Supercritical Fluid, Physical Property, Reaction, Material Processing, Separation

1. 緒言

コーヒー生豆からのカフェイン抽出やホップの抽出などの分離溶媒として、廃水処理や材料調製などの反応場として広く使われている超臨界流体は各種の媒体としての優れた性質を有しており、環境調和型のグリーンテクノロジーとして各種プロセスへの応用が注目されている。超臨界流体プロセスで用いられている流体は専ら水と二酸化炭素であるが、アルコールも反応媒体としては有望である。ここでは亜臨界・超臨界水の反応場としての適用を中心に概説する。詳細は成書^{1)~7)}を参考にされたい。

2. 亜臨界・超臨界水の特性

超臨界流体は臨界温度、臨界圧力以上の状態にある高密度流体であり、温度および圧力の操作により、密度、溶解度、相状態などの物性を制御できるというマクロ的な特性の他に、ミクロ的な溶液構造においても密度ゆらぎ、溶媒和などの特異な性質を有している。

Fig. 1 は物質の PVT 関係を模式的に示したものであり、図中の曲線は温度あるいは圧力、容積が一定の条件での変化を示している。臨界点の温度 T_c を臨界温度、圧力 P_c を臨界圧力とよぶ。臨界温度・臨界圧力以上の超臨界流体領域では流体の密度が温度と圧力により連続的に変化することがわかる。代表的な物質の臨界定数を **Table 1** に示す。特に、水の PVT 関係は国際水・蒸気性質協会 (IAPWS) により国際標準が設定され、作表化されており、日本機械学会からも蒸気表⁸⁾が出版されている。PVT 挙動は IAPWS 推奨の状態方程式により高精度で計算できる。また、米国の国立標準技術研究所 (NIST) のホームページ⁹⁾でも計算できる。

Table 2 に超臨界流体の輸送物性を気体、液体と比較したものを示す。密度は液体並みから液体の 1/10 程度、粘度は気体と液体の中間であり、表面張力が小さく、拡散係数が液体に比べてはるかに大きいため、大きい浸透力を有し

Fig. 1 PVT diagram.

Table 1 Critical parameters.

	Critical temperature [K]	Critical pressure [MPa]
CO ₂	304.15	7.38
Methanol	512.6	8.08
Water	647.3	22.12

Table 2 Properties of supercritical fluid.

	gas	Supercritical fluid	liquid
density [kg/m ³]	1	100 ~ 1000	1000
viscosity [mPa·s]	0.01	0.1	1
diffusion coefficient [m ² /s]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷ ~ 10 ⁻⁸	10 ⁻¹⁰

ている。

さらに、水については超臨界水中での反応において重要となる、次の性質がある。

通常の水の誘電率 ϵ は 78 程度であるが、**Fig. 2** に示すように超臨界水では 2 ~ 10 程度と小さくなり有機溶媒と匹

*名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町)
Department of Materials Process Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 463-8603)

Fig. 2 Dielectric constant and ion product of water.

Fig. 3 Critical curve of water with organic compounds or inorganic gas.

敵する値となるため、有機物質を溶解する。さらに、 10^{-14} である水のイオン積 ($\log K_w$) が高温高压下の水では 10^{-11} 程度まで増大し、水自体が強酸、強アルカリの性質を有するためイオンの反応場を提供する。一方、超臨界の領域ではイオン積が急激に減少し、ラジカル反応が支配的となる。ただし、圧力の増加に伴い、イオン積も増加するため、高压ではイオンの反応場としての性質を有する。従って、超臨界水あるいは亜臨界水中では無触媒で加水分解が進行する。

さらに、水と有機化合物あるいは無機化合物の溶解性は反応場として興味深く、二成分系臨界挙動は Fig. 3 に示す混合物の臨界軌跡に表わされる³⁾。臨界軌跡の高温側は均一相をなすことを表しており、超臨界水中では有機化合物

や無機ガスが均一相となり、反応系において物質移動の制限から解放される。

3. 反応場としての超臨界流体

超臨界水中での反応においては、水の臨界温度が 647K と比較的高温であること、気体に比べて密度が大きいこと、反応物同士の衝突頻度が高いこと、反応物が均一相に存在するときは物質移動の影響がないことなどから、反応速度が大きくなる。

実用化の観点から、酸化反応や加水分解反応による廃水・廃棄物やバイオマスの処理や資源化¹⁰⁾への関心が高く、基礎から応用にわたって研究開発が行われてきたが、有機化学反応の媒体としても興味深い研究が行われている。例えば、通常は強酸が触媒下で進行する Beckmann 転移反応やピナコール転移反応、あるいは塩基触媒下で進行するベンズアルデヒドの不均化反応が超臨界水中では無触媒で進行する。

高温高压水中では酸や塩基触媒を添加しなくてもエーテル結合、エステル結合、酸アミド結合が容易に加水分解する。そのため脱水縮合系高分子の解重合の反応場として超臨界水が利用できる。セルロース系バイオマスの資源化や廃プラスチックのケミカルリサイクルへの応用が期待できる。

4. 縮重合系ポリマーの反応

セルロースは超臨界水中でグルコシド結合が加水分解し、単糖や多糖に変換される。超臨界条件下の高温で熱分解を抑え、加水分解の選択性を上げることにより、バイオマスから糖類に効率的に変換することができる。一方、より温和な亜臨界の条件下でバイオマスを加水分解して資源化する手法も実用的観点から有用である。Fig. 4 はセルロースの超臨界水中での反応経路を示している¹¹⁾。

バイオマスの資源化において亜臨界水処理を前処理として使われている研究は多くあり、亜臨界水中での反応により、リグノセルロースの低分子化や分離をして、その後の酵素処理などにより資源化することが可能となる。

プラスチックの中でも縮重合系ポリマーは超臨界水あるいは超臨界アルコール中で容易に加溶媒分解（加水分解や加アルコール分解（アルコリシス））によりモノマーに分解する（Fig. 5）。モノマーを生成する加溶媒分解のみが起これば、ポリマーをその原料モノマーに戻しリサイクルできる¹²⁾。

ナイロンは酸アミド結合をもつポリマーであり、ナイロン 6 は超臨界・亜臨界水中で加水分解され、生成物としてナイロン 6 のモノマー原料である ϵ -アミノカプロン酸と脱水環化された ϵ -カプロラクタムが得られる。ポリウレタンはジイソシアネートとポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールとの混合反応によって製造されるポリマー

Fig. 4 Main reaction pathway of D-glucose and D-fructose in sub- and supercritical water.

Fig. 5 Solvolysis of various plastics.

であり、加水分解によりジアミンとポリオールにモノマー化できる。

ポリカーボネートはビスフェノール A とホスゲンから製造されるポリマーであり、亜・超臨界水中でビスフェノール A 等に分解される。

我々は PET の超臨界メタノール中でのモノマー化反応における反応機構や反応速度を解析し、三菱重工と連携して、パイロットプラントによる実証試験を行った。また、繊維強化プラスチックである FRP のリサイクルにも亜臨界・超臨界流体を適用することで、繊維の回収や高分子の資源化が可能となる。

5. 超臨界水酸化による廃水処理

超臨界水を反応場とした酸化反応である超臨界水酸化は、有機物の水への溶解性、酸素と水が均一相を形成することから、有機化合物の二酸化炭素への完全酸化が高速で進行する。酸化反応は発熱反応であるから反応プロセスの温度を維持するために必要な熱エネルギーは有機物濃度がある程度以上では反応熱により賄うことができる。また、NO_x や SO_x の生成がほとんどないため、後段の排ガス処理が簡略になる。反応器材料の腐食、反応器内での無機塩の析出とそれに伴う閉塞に対する工夫が必要である。超臨界水酸化の流通型反応器の方式は圧力バランス方式の二重管構造を有する反応器や浸出壁型反応器が提案されている。一方、管型反応器では反応中に析出する無機塩による閉塞を防ぐため、一般に高流速で流体を流すことから滞留時間を稼ぐために数百メートル程度の長い反応器が使われる。

我が国でもパイロットプラントによる下水汚泥処理の実証試験などが行われた。韓国では廃水処理のプラントが稼働している。

6. 超臨界水熱合成

超臨界流体中での化学反応を利用して微粒子を調製する方法に超臨界水熱合成法がある¹³⁾。金属塩を出発原料に水熱反応により金属酸化物を得る次の反応により金属酸化物微粒子が得られる。

超臨界状態では水の誘電率が低いことから、大きい反応速度と大きい過飽和度が得られるため、優れた反応晶析場となり、上述の水熱反応を超臨界水中で行うことにより、ナノサイズの微粒子が得られる。

通常の水熱合成は一般に回分式で行われるが、昇温と降温に長時間を要し、その間に結晶生成・成長ならびに溶解・再結晶が進行するために、制御が難しい。一方、超臨界水熱合成法では反応が迅速であるため、回分式の代わりに急速昇温と急速冷却が可能な流通式反応器が用いられる。反

応が迅速であるため、超臨界水と原料溶液の混合過程が極めて重要であり、T字型継手のほかにスワールミキサーなど工夫されている。

7. 結 論

超臨界二酸化炭素は分離溶媒とし広範に用いられているが、超臨界水は反応場として優れた場を提供すると同時に、環境低負荷の資源循環プロセスを実現できる可能性を有しており、ナノ粒子調製の有望な反応場でもある。また、亜臨界水は反応場の他に分離溶媒としての価値があり、天然物等への適用が進んでいる。今後も、亜臨界・超臨界水は反応場ならびに分離溶媒としての応用の広がりが期待できる。

引用文献

- 1) 齋藤 (監修)、超臨界流体の科学と技術、三共ビジネス、285 (1996)。
- 2) 佐古猛編、超臨界流体、アグネ承風社、(2001)。

- 3) 荒井 (監修)、超臨界流体のすべて、テクノシステム、(2002)。
- 4) 化学工学会超臨界流体部会編、超臨界流体入門、丸善、(2008)。
- 5) 後藤元信編、躍進する超臨界流体技術、コロナ社、(2014)。
- 6) 福里、後藤、実用超臨界流体技術、分離技術会、(2012)。
- 7) 化学工学会編、化学工学便覧、第7版、19.3 (2011)。
- 8) 日本機械学会編、1999 日本機械学会蒸気表、日本機械学会、(1999)。
- 9) <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- 10) 吉田弘之監修、亜臨界水反応による廃棄物処理と資源・エネルギー化、シーエムシー出版、(2007)。
- 11) 佐々木満、超臨界流体の最新応用技術、2-1 (2004)。
- 12) 高分子学会グリーンケミストリー研究会編、プラスチックの資源循環のための化学と技術、8 章、高分子学会、(2010)。
- 13) 阿尻雅文監修：超臨界流体技術とナノテクノロジー開発、シーエムシー出版、(2004)。

代表者メールアドレス

後藤元信 goto.motonobu@material.nagoya-u.ac.jp