

技術解説

超臨界水と加圧熱水

- 水の温度-圧力変化 -

化学部 安藤浩毅

1 はじめに

超臨界流体とは、液体とも気体とも区別のない流体のことをいい、一般的に温度と圧力に大きく依存されます(図1)。よく用いられている超臨界流体に二酸化炭素と水があります。それぞれの臨界温度(TC)及び臨界圧力(PC)を表1に示します。臨界温度を超える温度では、どんなに圧力を変えても気体と液体の間の不連続的な変化は見られません。また、この状態は液体や気体の状態では見られない特殊な物性を示し、特に固体をよく溶かす優れた溶媒としての働きをもつようになることが知られています。超臨界流体の中でも二酸化炭素の臨界温度は31℃と低く、また安定した物質であることから、特定の成分の抽出及び分離に用いられております。初めて実用化された例として、超臨界二酸化炭素を用いたコーヒー豆からのカフェインの除去(1978年、ドイツ)があります。

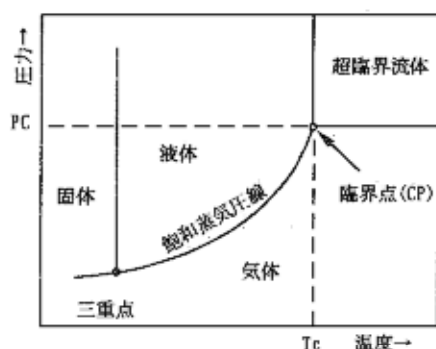


図1 物質の状態図

表1 代表的な超臨界流体

| | 臨界温度(TC) | 臨界圧力(PC) |
|-------|----------|----------|
| 二酸化炭素 | 31℃ | 7.4 MPa |
| 水 | 374℃ | 22.0 MPa |

一方、超臨界水としては、最近ダイオキシンなど環境問題で騒がれている有害物質を完全分解できることで注目されるようになりました。水は、溶媒の中でも極めて特殊で、その機能は生物の誕

生、生命現象にも深く関わっており、未解明なところも多い不思議な物質であります。ここでは特に、超臨界水や、臨界点より低い加圧熱水を用いた処理技術について解説します。

2 水の性質

水の基本構造については、近年大分解明されてきました。中でも水の物質としての構造と性質は、二酸化炭素と同様、温度と圧力により支配されます。図2及び図3に水の反応媒体の特性として、イオン積と誘電率を示します。

イオン積は加水分解の能力を表す尺度であり、誘電率は反応媒体と反応物質の化学結合の親和性を示す指標となります。

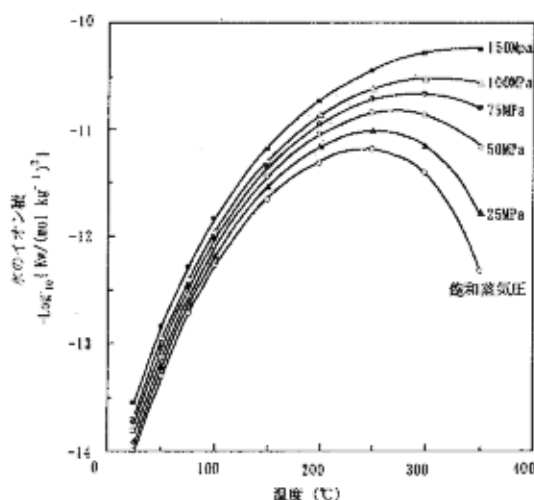


図2 水のイオン積の温度変化

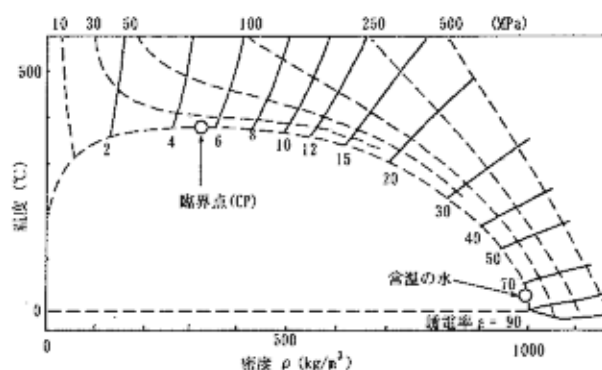


図3 水の等誘電率曲線

飽和蒸気圧下では、イオン積は250℃近辺に最大値を持ち、それ以上では減少します。つまり、加水分解の性質は250℃までは液体の水によるもので、それ以上では液体というよりむしろ気体の性質が支配的になるため、加水分解なのか熱分解によるものか判然としなくなります。しかし、圧力をかけるとイオン積が250℃以上でも更に増加することから、高温高压下では水の性質が残ることになります(図2)。また、誘電率は常温の水で約80であるのに対し、低温・高圧ほど高くなり、高温・高圧では極端に減少します。臨界点(CP)近傍でも誘電率は10以下になり、更に臨界圧以下ではベンゼンと同様2~3まで下がり、有機物と均質に混合するようになります(図3)。このように水は、温度-圧力の変化により無機物質から有機物質まですべての化合物となじむようになります。

3 熱水条件を考慮した応用例

水は、温度-圧力を制御することによって物性が大きくかわることから、多様な反応媒体としての機能を持つようになります。また、更に各種無機イオンの溶解した溶液では、その濃度により飽和蒸気圧が下がり、臨界点も上昇します。すなわち、この反応系では無機反応としての領域を広げることにも可能となります。一方、有機物質(特にアルコール)の溶解した溶液では、飽和蒸気圧が上がリ、臨界点を下げることが多いので、この系でも有機反応媒体として反応領域を広げることが可能です。このような水熱条件下を考慮した反応例や応用例を図4に示します。

当センターでは、水の温度-圧力領域における物質転換前材料として本県内のバイオマス資源を用い、その有効利用を図るための技術開発を行っています。当面、酸やアルカリなどの触媒を用いない加水分解に着目し、水のみによるバイオマス資源(竹、イタジイ、スギ、ケナフ等の植物系バイオマス)の分解及び有用成分の抽出に取り組んでいます。この場合、図4にも示されているように植物系バイオマスから取り出す有用成分によっても異なりますが、主成分であるセルロースを分解する場合は臨界点近傍の水を用いるのが有効であり、また抽出を考えた場合は水の温度を100数十度以上~臨界温度近傍、圧力を臨界圧以下(蒸

気にならない程度の圧力)にすることが有効となります。私達は、このような臨界点以下の水の状態を”加圧熱水”と呼び、現在植物系バイオマスからの有用成分の一例として、ピフィズス菌等の腸内細菌の増殖に有効であると言われるオリゴ糖類の効率よい生産方法について検討しております。

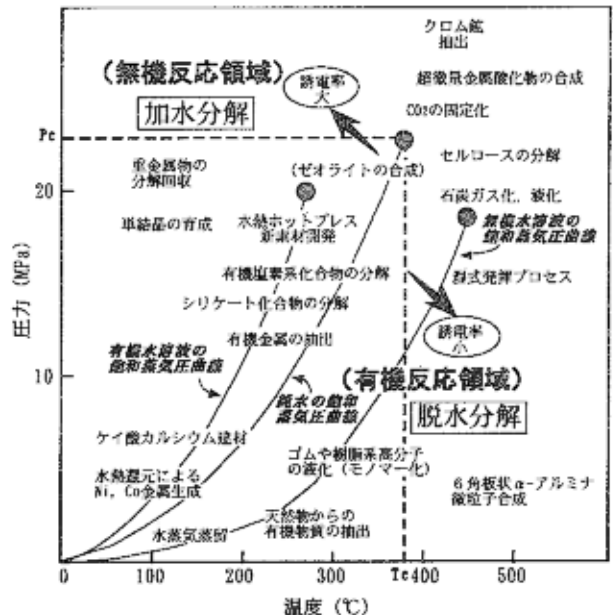


図4 水の温度-圧力領域における物質転換図

4 おわりに

水は温度-圧力の変化によって、その性質が大きく異なってきます。その性質を有効に利用しますと、応用範囲は大きく広がっていきます。

最近では、環境問題がよく取り上げられております。冒頭に述べた超臨界水による難分解性物質の完全分解は、超臨界状態という特異的な状況でなしえる技であります。超臨界状態に限らず加圧熱水(亜臨界状態を含む)においても、生物と密接に関係のある自然に優しい反応媒体として今後ますます注目されるようになるものと考えられます。

文献

- 1) 斉藤正三郎監修:超臨界流体の科学と技術, 三共ビジネス出版(1996)
- 2) 宗宮重行監修:水熱化学ハンドブック, 技報堂出版(1997)
- 3) 山崎伸道: Sekiyu Gakkaisi, 41, No. 3(1998)