

超臨界流体技術の試験と評価

超臨界流体とは臨界温度、臨界圧力以上の領域で存在する気体でも液体でもない非凝集性の流体で、その特異的な溶解力や分解力のゆえに「夢の流体」とも称せられている¹⁾。

超臨界流体は歴史的には1822年にフランスのCagniard De la Tourによって初めて実験的に明らかにされ、それから約半世紀後、1879年にHannayとHogarthが固体のような不揮発性物質を溶解することができる事実を初めて発表した。

さらに時を経ること76年、アメリカのToddとElginは、1955年に超臨界流体の溶解力を工業的な分離プロセスへ積極的に取り入れようとする具体的な提案をAIChE (米国化学工学会) 誌に発表した。これが現在の超臨界流体抽出の始まりとなっている。以来、旧西ドイツのZoselの「炭酸ガス超臨界によるコーヒーの脱カフェイン」プロセスを始めとして、欧米を中心に世界中で超臨界抽出の実用化が進められた。

日本においても1980年代には香料、機能性食品素材や医薬品原体の抽出への適用が試みられ、1990年代に入って、世相を反映して環境がらみの用途が展開し、DXNやPCBをはじめとする有機塩素化合物の分解、ポリマーの分解とリサイクル、洗浄、等々への適用が試みられてきた。(株)コベルコ科研では、高圧力の受託試験を得意としており、高圧力の加圧試験をはじめ、超臨界試験、圧力晶析試験、CIP試験、およびHIP試験等々を遂行してきている。今回は、さまざまな分野で期待されている超臨界流体技術と試験について、これまでの試験実績を踏まえて紹介する。



超臨界流体の特長

E-1

超臨界流体とはその名のとおり、第1図に示したように臨界温度、臨界圧力以上の温度、圧力領域で存在する高温、高圧の流体で、気体と液体の長所を兼ね備えている²⁾。すなわち、液体のように分子密度が高く、しかも気体のように低粘性でサラサラしており、液体に比較して拡散速度が速い(第1表)。

第1表 超臨界流体の物性値

物性	液体	超臨界流体	気体
密度(kg/m ³)	1,000	200~900	0.6~1.0
粘度(Pa·s)	10 ⁻³	10 ⁻⁵ ~10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
拡散係数(cm ² /s)	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁷	10 ⁻⁵

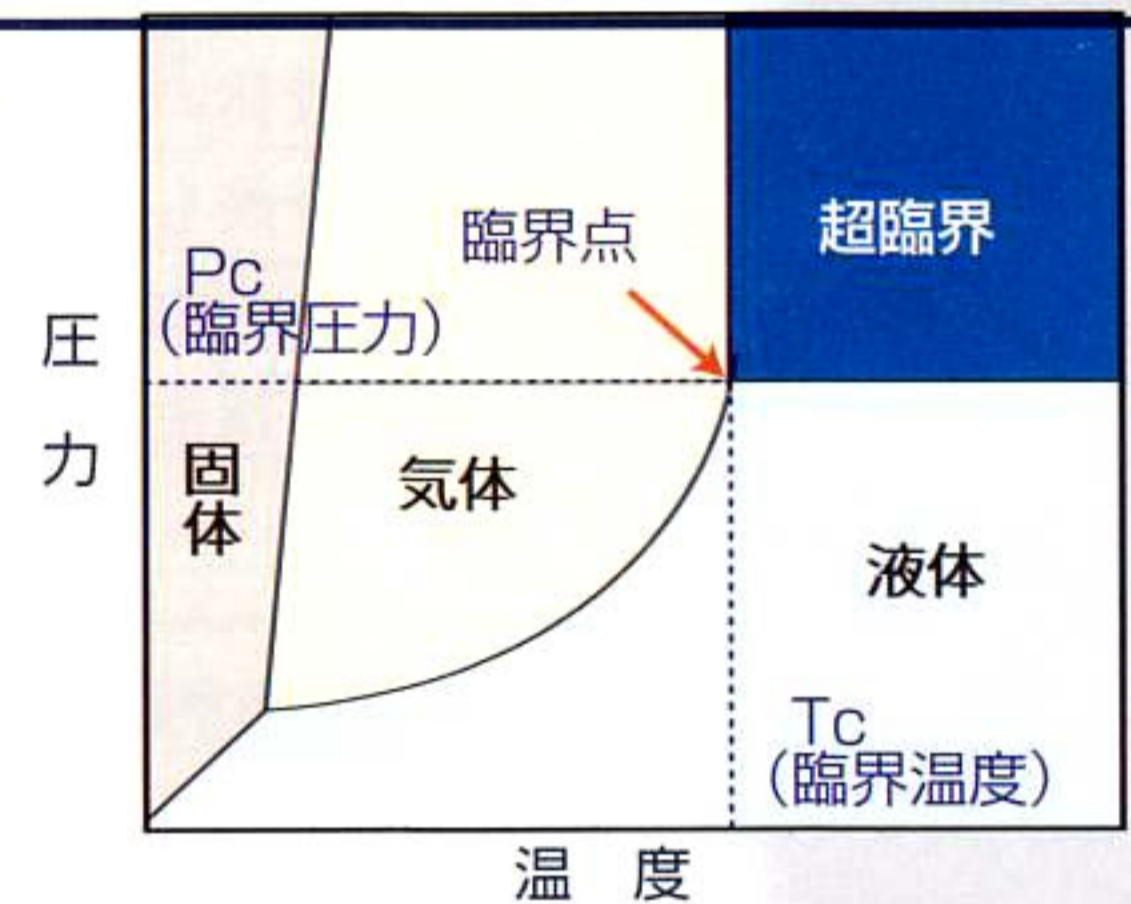
今、密閉容器に入れた液体を加熱していくと、始めの低い温度では、液体の密度が気体の密度の1,000倍程度であるため、容器の下側の液体と上部の気体が完全に分離している。しかしながら、温度の上昇と共に、液体の密度は熱膨張により低下し、一方、蒸気の密度は蒸気圧の増加にともなって増大し、最終的には両者の密度が等しくなって完全に混じり合い均一な状態になる。この点を臨界点といい、この時の温度を臨界温度、圧力を臨界圧力という(第1図)。

二酸化炭素の臨界点は31.1℃、7.38MPaであり、比較的低温領域、低圧力領域で超臨界状態になる。超臨界流体の一つの特徴は密度のゆらぎである。

超臨界二酸化炭素の密度はわずかな温度や圧力の変化によって、1~1.55g/cm³の範囲で大きく変化し、このことが超臨界流体の溶解・抽出力を引き出している。さらに、少量のアルコールやケトン添加剤を加えると極性が増加して超臨界流体への溶解度が上がる。

さらに、高圧力下においては強固な分子集合体(クラスター)を形成するため反応が効率的に進行する。第2図にクラスターのイメージとその効用を示した。溶媒と溶媒分子のクラスター形成は溶液内の化学反応速度に影響をおよぼす。例えば、触媒反応においてクラスター化により触媒分子周辺における溶質の局所濃度が上昇すれば、バルク溶液中に比べて反応性が向上するものと考えられる。

二酸化炭素は安全性や操作性にすぐれており、これを溶媒として利用すると、反応後に気体として系外に除去のできるため、生成物の分離・回収が容易であり、従来から使用されてきたベンゼンや含ハロゲン系有機溶媒の代替物質となる。



第1図 液体の状態図

1) 長浜邦雄ら:新しい抽出技術、(2002)、培風館
2) 佐古猛:超臨界流体、(2001)、アグネ承風社

超臨界流体の特徴

- 密度が高い**
反応が促進され反応率が高い
- 粘度が低い**
分子の運動が妨害されず反応の進行が容易
- 分子の拡散が速い**
反応が容易に均一に進行する
- クラスターを容易に生成する**
溶解力、抽出力が大きい



超臨界流体の効用

- 加水分解が促進される**
PETなどの難分解性のプラスチックやフロン、DXN、PCBなどの有害化合物および木材の分解が容易である
- 化学反応が促進される**
超臨界流体の浸透力により、固体物質に対する化学反応が効率的に進行する
- 抽出・洗浄能力が高い**
高圧力下で生成される強固なクラスターによる溶解作用によって、目的物質の抽出・洗浄が容易に進行する

第2図 超臨界液体のクラスターイメージと効用

また、超臨界二酸化炭素を反応物質として利用すれば、二酸化炭素の固定化が達成される可能性があるという利点もある。

超臨界点近傍の水においても溶質周りの溶媒密度の上昇、すなわちクラスタリングが生じる。溶媒および溶質分子によるクラスター形成により溶質の局所濃度が上昇し反応性が向上する。このため、超臨界条件下では抽出力や分解力が飛躍的に増大する。また、超臨界水は高密度であるにもかかわらず、低粘性で拡散係数が大きいことから、多孔性物質からの抽出や乾燥、洗浄などのプロセスで有効に作用する。

また、亜臨界、超臨界の高温・高圧状態において水の解離が進みイオン積が増大する。水の臨界点は374.1℃、22.12MPaであり、比較的高温、高圧を要する。臨界点近傍までは温度が高いほどイオン積は増大し臨界温度以上では減少するが、臨界温度以上においても十分に高圧ならば 10^{-14} 以上の大きなイオン積をとりうる(第3図)。イオン

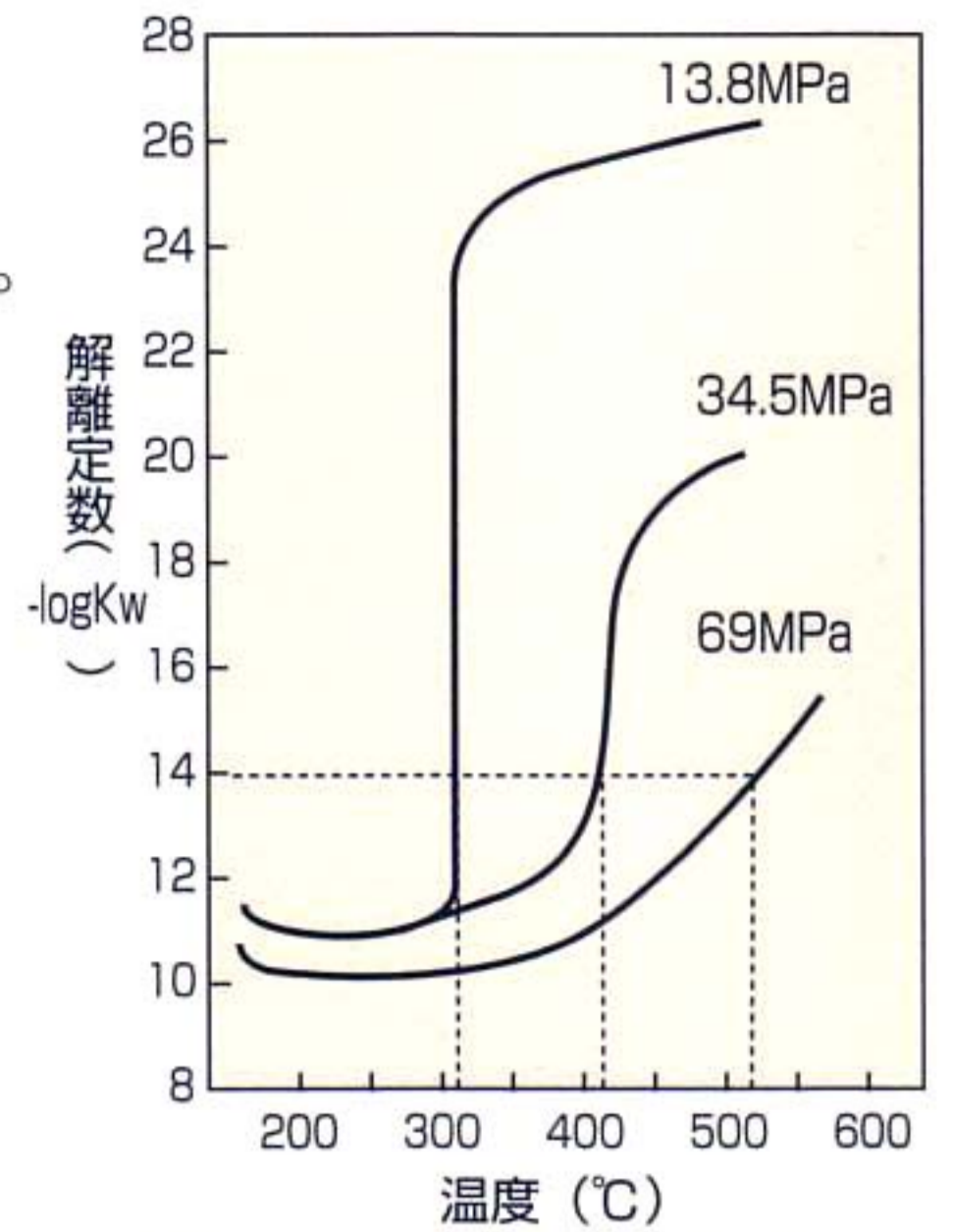
積は、常温、常圧では 10^{-14} が425℃、60MPaでは 10^{-12} となり100倍に増大する。

このことは、単なる水だけで酸触媒あるいはアルカリ触媒効果があることを意味しており加水分解に適している。

さらに、水の誘電率は室温付近では78と極性有機溶媒の2~20に比較して大きな値を示すが、水の臨界点である374℃以上では急激に減少し2~10と有機溶媒並の値となり無極性に近くなる。

このことは、超臨界水が炭化水素系の溶媒になりうることを示している⁴⁾。

このように、溶媒として多くの利点を持つ超臨界流体はさまざまな分野で応用される。



第3図 高温・高圧力下における水の解離定数³⁾

3) 特開平5-31000(神戸製鋼所)

4) 阿尻雅文:化学装置、2月号、(1992)、P.31

E-2 超臨界流体の利用技術

超臨界流体の利用技術は非常に広範囲にわたっており、今後もその用途開発は進められることと予想されるが、ここでは、それらのうち、最近注目されている技術について、文献からの引用で紹介する。

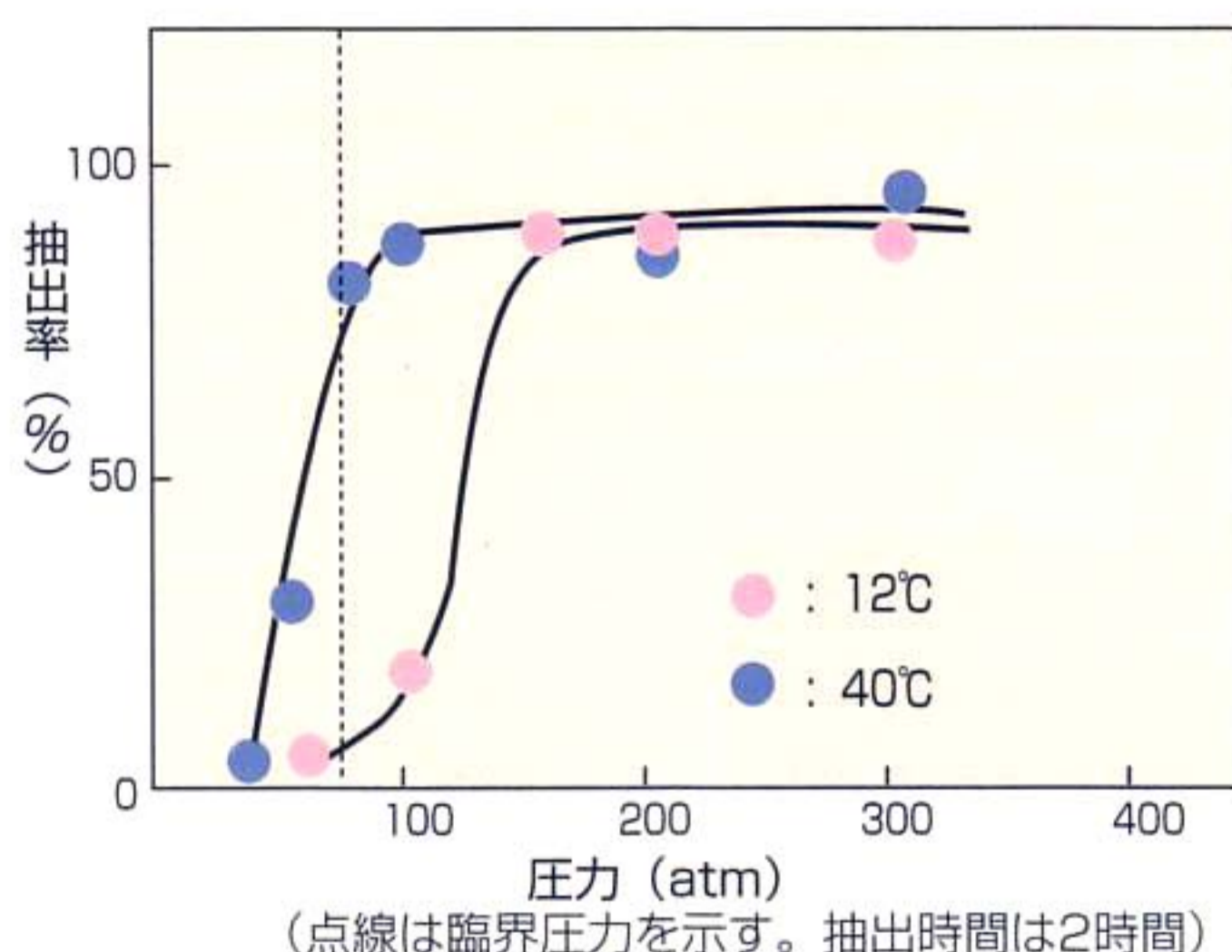
超臨界炭酸ガスの利用分野

1) 有用物質の抽出

上述した超臨界炭酸ガスの抽出力は、食品からのフレーバーや、薬用成分等の有用物質の抽出に利用される。第4図には超臨界炭酸ガスによる小麦胚芽からの胚芽油の抽出結果の例を示す⁵⁾。

5) 山下隆司:新しい食品加工技術、(1986)、p.97、工業技術会

6) 小林ら:超臨界流体の最新利用技術、(1986)、p.176、テクノシステム



第4図 小麦胚芽油の抽出結果⁵⁾

2) 有害物質の抽出

超臨界炭酸ガスの抽出力に着目して、同様に、煙草中のニコチン、コーヒー豆中のカフェイン、あるいは鶏卵中のコレステロールなどの有害物質抽出などにも利用される。

3) 洗浄

超臨界炭酸ガスの抽出・溶解力は吸着剤である活性炭への吸着物質の脱着にも利用される。

第2表には、55~120℃の温度条件下で、31.4~40.0MPaの超臨界炭酸ガスにより吸着済みの活性炭を処理した結果、活性炭に吸着されていた成分が脱着されて活性炭が再生された例を示した⁶⁾。酢酸の脱着回収率はほぼ100%、フェノールの脱着回収率は約70~86%である。この超臨界炭酸ガスによる洗浄作用はクリーニングにも実用されている。

第2表 超臨界処理による活性炭の再生⁶⁾

	1	2	3	4
活性炭種	A	B	C	D
溶質	フェノール	フェノール	フェノール	酢酸
脱着温度(℃)	55	120	70	120
圧力(MPa)	31.4-40	31.4	31.4	31.4
吸着容量(g/g)				
サイクル度				
1	0.35	0.19	0.17	0.048
2	0.25	0.16	0.15	0.043
3	0.24	0.15	0.12	0.044
4	0.24	0.16	0.13	0.045
5	0.25		0.14	0.046
6	0.26			0.044
7	0.23			0.045
8	0.22			0.050

4) 発泡処理

ポリマーを超臨界炭酸ガス処理することによってマイクロオーダーの発泡(マイクロ発泡)が可能である。

第5図にはポリエチレンを100℃、15MPaで超臨界炭酸ガス処理して作製したマイクロ発泡体を示す⁷⁾。このような発泡体は軽量な断熱材などの用途に適している。



第5図 ポリエチレンの発泡処理事例⁷⁾(SEM像)

7) 家村正三ら:電気学会、電線ケーブル研究会資料、(2002)、p.19

5) コンクリートの高強度化

コンクリートの超臨界炭酸ガス処理

約31℃の温度条件下で、コンクリートを14.1~47.9MPaの超臨界炭酸ガスにより処理すれば、コンクリートの炭酸化が促進され高強度のコンクリートが得られる(第3表)⁸⁾。超臨界炭酸ガスにより圧縮強度は約2倍になり耐水性が向上する。

この特性を利用し、フライアッシュをコストの安い主原料とすれば、薄肉・高強度・軽量の床材、カーテンウォールなど新しい商品開発が可能になる。

第3表 コンクリートの超臨界炭酸ガス処理⁸⁾

処理後			処理前		
試験片	圧縮強度 (psi)	圧縮強度 (Kgf/cm ²)	試験片	圧縮強度 (psi)	圧縮強度 (Kgf/cm ²)
SCTP-201	13,220	930	PP-101	6,760	475
SCTP-202	12,680	892	PP-102	6,220	437
SCTP-203	13,100	921	PP-103	6,610	465
SCTP-204	13,220	930	PP-104	6,010	423
SCTP-205	12,640	889	PP-105	6,550	461
平均	12,972	912	平均	6,430	452

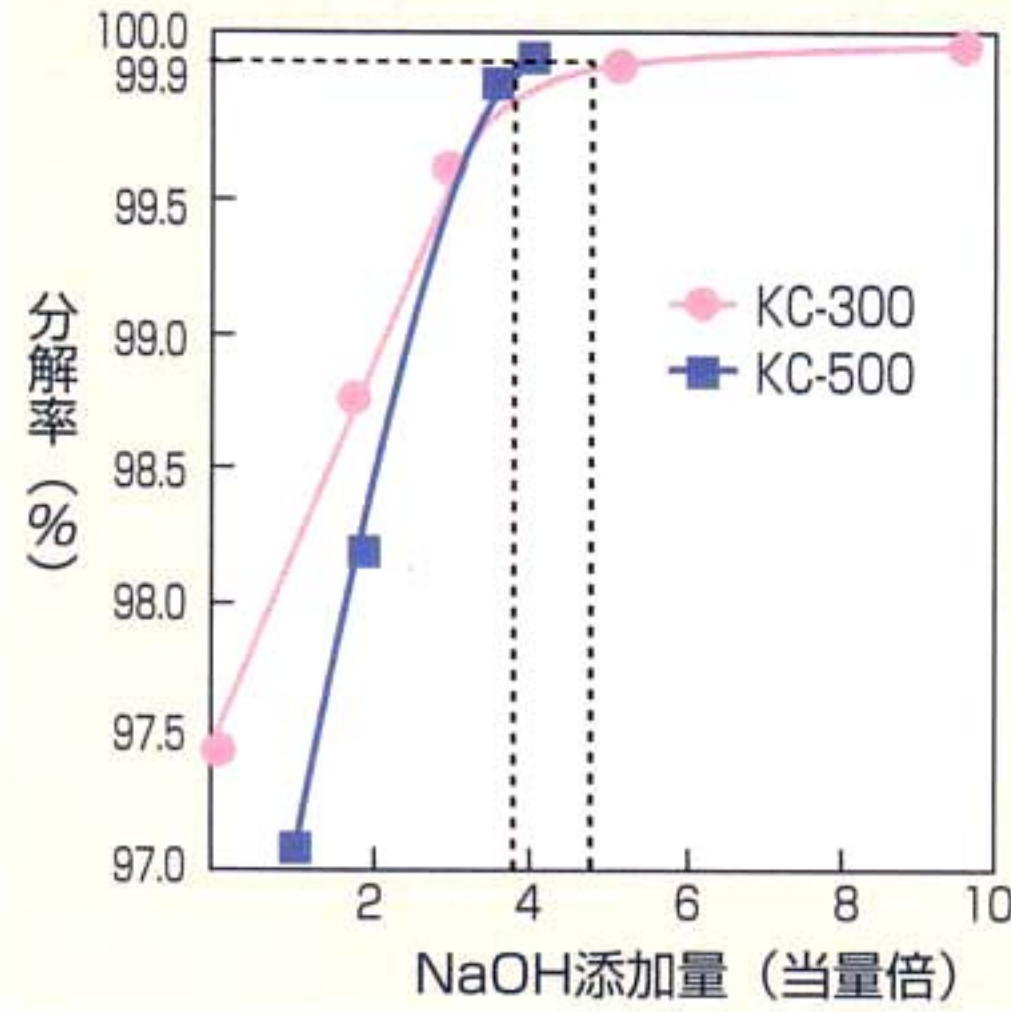
超臨界水の利用技術

1) 有害物質の分解

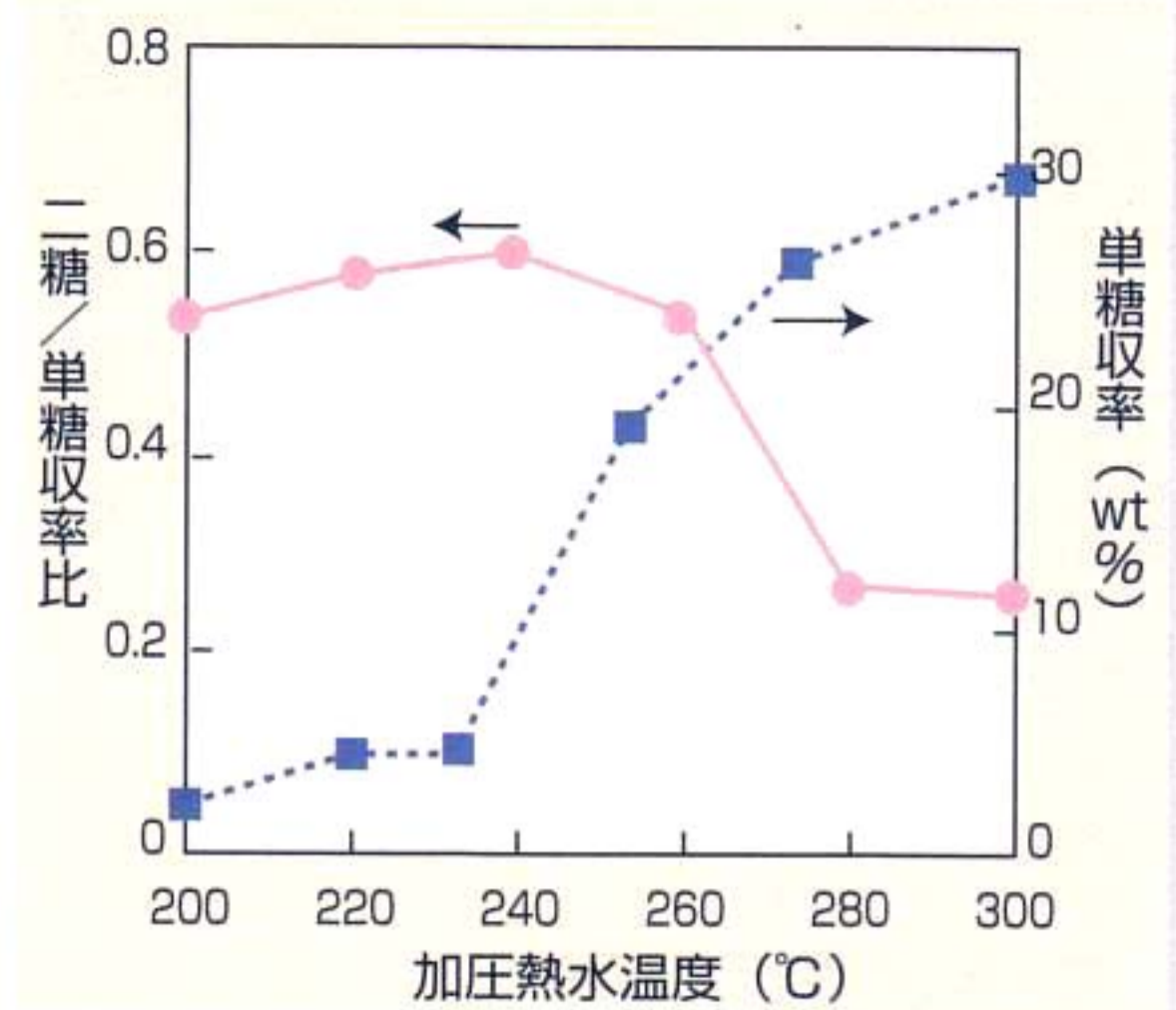
超臨界水の加水分解力を用いるとPCBやDXNなどの難分解性有機塩素化合物の分解が可能である。第6図には超臨界水によるPCB分解の例を示した⁹⁾。

2) 有用物質への分解

500℃の温度条件下で、25~40MPaの超臨界水により木材成分であるセルロースの加水分解を行



第6図 超臨界水によるPCBの分解⁹⁾
KC-300: 3塩化ビフェニルが主成分
KC-500: 5塩化ビフェニルが主成分

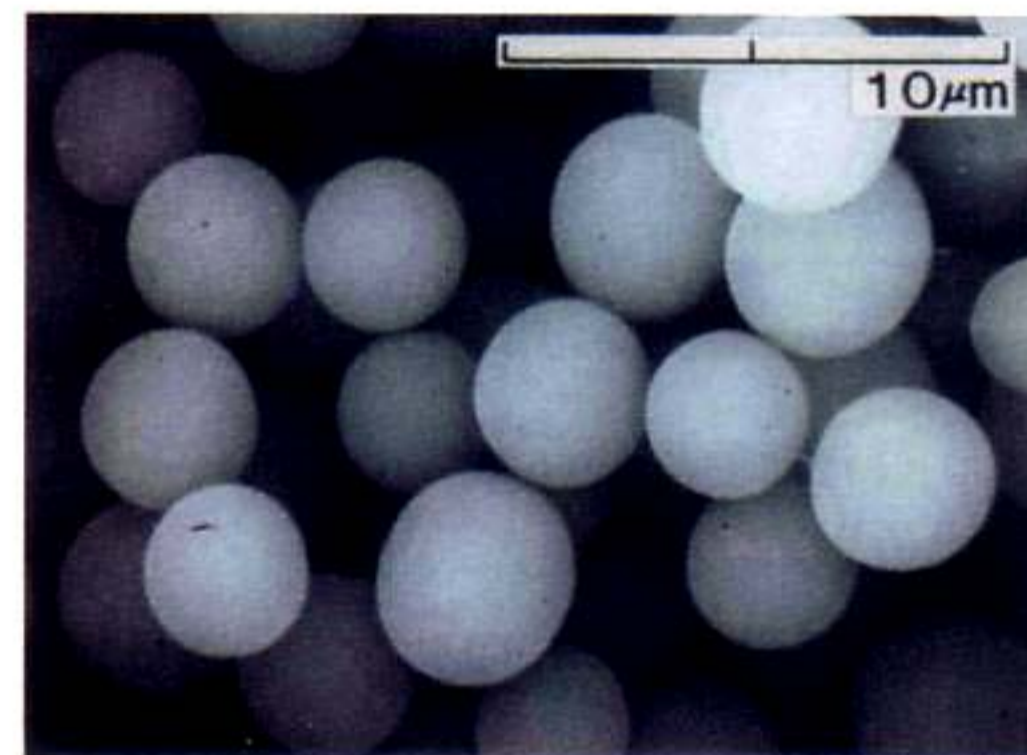


第7図 セルロースの分解における二糖/単糖の生成収率比と加圧熱水温度の関係¹⁰⁾

えば、単糖類や二糖類を生じる。第7図にその研究結果の一例を示した¹⁰⁾。また、ポリマーリサイクルの一方法として超臨界水の加水分解によるモノマー化も可能である。

3) 形態の制御

超臨界水はシリカのような無機酸化物をよく溶解するので、この高圧力下の溶液をノズルから噴出させ、急激に常圧まで減圧すると析出するシリカ粒子の性状を制御できる。急速膨張法(RESS法)によって作製した均一な粒径のシリカ粒子のSEM像を第8図に示した¹¹⁾。



第8図 急速膨張法(RESS)によって生成したシリカ粒子のSEM像(550℃、100MPa)

8) Los Alamos National Laboratoryの資料

9) 佐古猛ら: 超臨界流体の環境利用技術、(1999)、p.92、エヌディーエス

10) 坂本剛: BIO INDUSTRY, Vol.15 (1998), No.10, p.28

11) 服部孝弘ら: 化学工学会、第55年会講演要旨集、(1990)、C315

超臨界流体を用いた試験の実績

当社では広い分野にわたってお客様のご依頼による超臨界の受託試験を実施している。バッチおよび流通式の高圧設備を取り揃え、お客様の多様な超臨界試験ご要望にお応えしている。第4表にはこれまでに当社にて実施した代表的な受託試験例を紹介した。

表中の試験のほか、ポリマーのコンポジット化や重金属汚染土壌の無害化などの実施事例がある。さらに、超臨界水環境における金属材料の腐食試験についても多数の試験実績を有している。

以上、常圧の溶媒では不可能で、超臨界にして初めてなし得る効果を、適用事例を中心に紹介した。ここに紹介した技術はほんの代表にすぎず、本稿の限られた紙面では到底全てを紹介しきれぬものではなく、参考文献などをご覧いただきたい。一般の方々には高温、高圧力はなじみやすいと思われるが、常圧の実験で行き詰まった場合のプレ

第4表 超臨界流体処理試験の事例

No.	試験名	試験条件	
		温度(℃)	圧力(MPa)
1	超臨界水による有機塩素化合物汚染土壌の処理試験	300~500	20~23
2	超臨界炭化水素による活性炭の再生試験	100~200	7~10
3	超臨界水による木質系廃棄物の化学分解	200~300	8~23
4	超臨界炭酸ガスによるポリマーの転化反応試験	100~150	10~15
5	超臨界炭酸ガスによるポリマーの発泡試験	50~150	5~15
6	超臨界炭酸ガスによるDXNの抽出試験	60~110	25~35
7	超臨界炭酸ガスによるポリマーの複合化処理	140~200	12
8	超臨界水による金型の洗浄試験	400	24
9	超臨界炭酸ガスによるポリマーからの特定物質抽出	45	30

ークスルーの手段の1つとして、高圧力を用いた超臨界流体を利用する試みは、状況によっては極めて有効と期待される。高圧を試みることにより、皆さん方の研究課題が一つでも解決されることを祈ってやまない。

[環境化学事業部 技術部 西口信彦]