

超臨界流体の魅力

東北大学教授 阿尻 雅文

1 気体と液体、そして超臨界流体

気体と液体について、身近な現象を考えてみましょう。水を加熱すると沸騰し水蒸気になることは、誰もが知っています。また、気圧が低い高地では、より低い温度で沸騰し、煮炊きをするには圧力釜が必要ということも、聞いたことがあるのではないのでしょうか。この現象を理解すれば、逆に、加圧した場合には、沸騰がより高温で起きることも想像できるのではないかと思います。このような気体と液体との変化を相変化と呼びます。

図1は、広い温度、圧力範囲で測定した水蒸気、そして液体状態の水の密度を示しています。相変化が起きるときの液相（水）と気相（水蒸気）に着目しましょう。温度計の原理からもわかるように、液体は、温度が高くなるほど膨張します。つまり、温度とともに密度は低下します (①)。

一方、凝縮が生じるときの気相の密度はどうで

しょうか。絶対温度が298K（室温25℃）から573K（300℃）まで2倍程度まで上がったとき、相転移が生じる圧力は1気圧（0.1MPa）から百数十気圧にまで、上がっています。それとともに、大気密度は増大します (②)。

さらに温度を上げるとどうでしょうか。気体の密度 (②) と液体の密度 (①) はさらに近づき、最後は同じになってしまいます。この温度が臨界温度、そしてその時の圧力が臨界圧力です。それ以上の温度にすると、気体は圧縮しても液体とならない高密度のガス状態となります。これが超臨界流体です。

この超臨界状態について、もう少し分子運動の視点で説明しておきましょう。分子間には引力が働いていますから、引きつけ合います。しかし、近づきすぎると反発し合います。図2は、その様子を坂道の傾きと深さ（ポテンシャルエネルギーといいます）で表しています。坂道の形状と深さは、分子の種類が決まれば決まります。一方、温度を上げると、分子は激しく動くようになり、運動エネルギーは大きくなります。運動エネルギーは坂道の底から、どの高さまで上られるのかに対応しています。この温度依存性（ $f \propto kT/2$: f は自由度で分子種に依存、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度）も、分子の種類が決まれば決まります。

図2を見ると、分子運動が激しくなり坂道の上の方にいくほど、分子間の平均距離は大きくなっていくことがわかります。液体の密度が温度とともに低下したことは、この図からも理解できます。

ここでさらに温度を上げていきましょう。ポテ

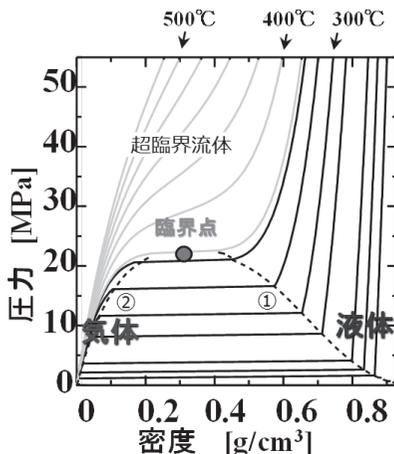


図1 水蒸気とお湯の密度と臨界点

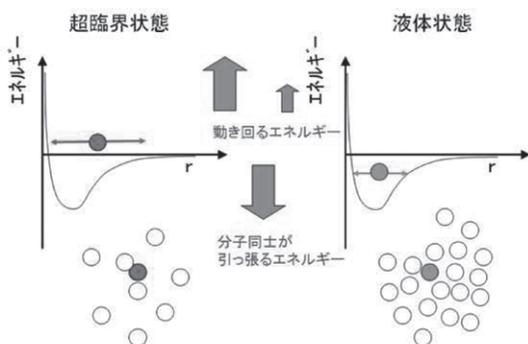


図2 分子間引力と分子運動のせめぎ合い¹⁾

ンシャルエネルギーの深さ以上の運動エネルギーが与えられるとどうなるのでしょうか。いくら分子間距離を短く（圧縮し、密度を高く）しても、分子は自由に動ける状態となります。これが超臨界状態です。つまり、超臨界流体とは、分子間ポテンシャルエネルギーよりも高い運動エネルギーをもった流体ということになります。この分子論的な理解に基づけば、超臨界流体は、（多くの教科書には臨界温度、かつ臨界圧力以上と書かれていますが）、臨界温度以上の流体と定義できます。

先に述べたように、分子間引力も、分子運動エネルギーの温度依存性も、分子の種類が決まれば決まります。つまり、臨界温度はそれぞれの分子に固有の値ということになります。もちろんその時の圧力（臨界圧）、そして臨界密度も決まることとなります。図1に示した水の場合には、臨界温度374℃、臨界圧22.1MPa、臨界密度322kg/m³、また二酸化炭素の場合にはそれぞれ、31.2℃、7.4MPa、468kg/m³です。

2 超臨界流体の発見の歴史

臨界点の存在を初めて発見したのは、カニヤール・デ・ラツール（1822年）のようです。昔は臨界点のことをカニヤール・デ・ラツール点と呼んだこともあるようです。

どのようにして、臨界点を見つけたのでしょうか。グラスに水を入れて音をたたいて音色を楽しむことがありますね。その方法を使ったようです。

大砲に液体と球を入れて蓋をし、砲身をたたいたり、球が転がる音を聞いたりして、音の変化が無くなる温度があることを見つけたそうです。

その発見を受けて、トーマス・アンドリュースは、二酸化炭素について、温度・圧力・体積の関係を正確に測定し（1869年）、図1の二酸化炭素版を作りました。その測定精度は驚くほど高く、現在の測定結果とほとんど変わりません。有名なファンデルワールス（1873年）の実在気体に対する状態方程式は、この高精度の測定結果から生まれました。そしてファンデルワールスはその成果によりノーベル賞を受賞することになります。

臨界点が見いだされるまでは、気体には圧縮して液体になるものと、ならないものの2種類があるとされていました。当時は、水素、ヘリウム、窒素、酸素等は、圧縮しても液体にならず永久気体と呼ばれていました。これらの気体の臨界点はとても低く（ヘリウム-267.9℃、水素-239.9℃、窒素-149.1℃、酸素-118.6℃）、そこまで冷やす技術がなかった時代には、圧縮しても液体にできなかったのです。実は、これらの気体は、その温度では超臨界流体だったわけです。もちろん、今は、液体窒素も液体ヘリウムも使われていることはご存じの通りです。

これらの超臨界流体についての説明からもわかる通り、超臨界流体を一言で表すと、圧縮しても液体にならない高密度のガスとってよいでしょう。通常のガスと同様、粘性が低く、拡散しやすいのはもちろんですが、液体と同程度の高い密度を持つので、液体と同じように物質を溶かす力（溶解力）があります。

超臨界流体が液体と同じように溶解力を持つということを見つけたのは、ハネイとホガース（1879年）でした。しかも、圧力によって、その溶解力は大きく変わります。この特徴が、後述するように、物質を精密に分離することに使われるようになるには、さらに100年の年月を待たなければなりません。

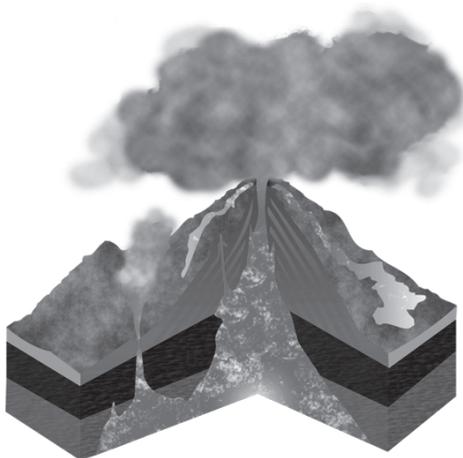


図3 自然の中の超臨界水 火山活動

3 自然と超臨界流体

超臨界流体の利用技術の説明の前に、自然の中の超臨界流体を見てみましょう。

筆者は、マグマとは地中深く火山活動により岩が溶けた状態かと思っていました。しかし、地球物理の先生から、マグマは実は超臨界水溶液と考えた方が良くと教えていただきました。火山活動の近くでは、地下水は当然 374℃以上、すなわち超臨界水となっています。地中深く高圧下では密度も高いので溶解力も高く、周囲の岩を溶解し、超臨界水溶液となります。最新の計測技術によって、岩石の融点（1000 数百℃以上）より低くても流動するマグマがあることがわかっているようです。マグマが超臨界水溶液だと考えれば、その

現象も理解できます。

岩を溶け込ませた超臨界水溶液が地上にゆっくり上がってくると、圧力も低くなり、また温度も下がります。そのため溶解力が低くなり、析出しやすい岩石から順に析出します。これが鉱脈となります。

しかし、一気に地上にでてくれば、急速に膨張し、水蒸気状態になります。いわゆる水蒸気爆発です。水蒸気は岩を溶かすことはできませんから、溶けていた岩は全て微粒子となって析出します。これが火山灰です。自然が生んだナノ粒子ともいえます。関東ローム層は、富士山の噴火により生成したナノ粒子、火山灰の堆積層です。

海底火山の近くも 374℃以上ですので超臨界水です。最近、海底探査船の技術も向上し、かなりの深さまで潜れるようになり、深海の現象もわかってきました。図4に示すように、メタン、アンモニア、硫化水素といったガスが噴き出していますが、気泡は見えません。超臨界水は、高密度の水蒸気状態ですから、ガスとも完全に混合するからです。ここで有機分子が合成され、様々な有機合成反応が生じます。この状態では、おもしろいことに、水と油が均一に混ざりあい、通常生じないような反応も生じます。実は、生命の起源はこの超臨界水にあったというのが有力な説の一つになっています。

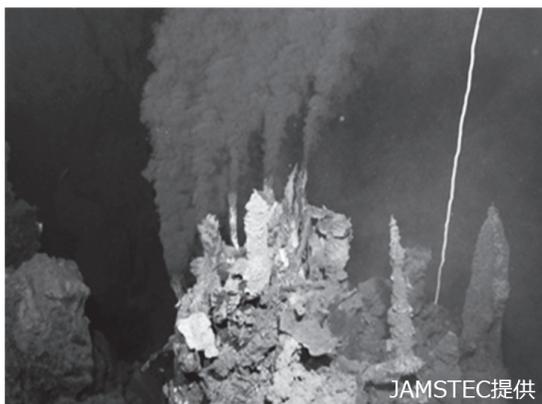


図4 自然の中の超臨界水 生命誕生の場

	基礎研究	開発	工業化
食品			抽出
化粧品 医薬品		微粒子製造	
化学		重合 合成	
繊維		結晶化・微細発泡 染色	
電子部品 精密機械		洗浄 薄膜形成	
半導体		洗浄	

図5 超臨界二酸化炭素利用技術の実用化状況²⁾

4 超臨界二酸化炭素の応用技術

超臨界二酸化炭素の調節可能な溶解力が、実際に物質の分離に使われるようになったのは、1980年代です。いわゆる超臨界二酸化炭素抽出です。特に二酸化炭素は、臨界点が室温付近の31.2℃で、無味・無臭・無毒ですので、食品・医薬品、香料関連分野への応用開発が進みました(図5)。有機溶媒は、食品・医薬品に少しでも残留すると、大きな問題となります。香り成分の抽出の場合も、微量の有機溶媒が香りに悪影響を及ぼします。そういった問題が二酸化炭素を用いれば完全に回避できます。

超臨界炭酸ガス抽出のもう一つ重要な点は、抽出の選択性です。超臨界流体はガスですので、決して液体ほどの溶解力はありません(超臨界流体は溶解力が高いと誤解している人がとても多いようです)。溶解度は、密度が高いほど高くなります。図1をみれば、密度が臨界点近辺で大きく変化しますから、溶解度は大きく変化することがわかります。

溶解度の大きさではなく、溶解度を制御できるという点に着目し、目的のものだけを選択的に抽出する手法が開発されました。“デカフェ”と呼ばれるコーヒーは、超臨界炭酸ガス抽出で製造されています。香り、味の成分は残したまま、カフェインだけを抽出することに成功し、製品化されました。

この抽出操作を材料の乾燥に用いることもできます。材料を乾燥させるとサイズが縮んだり、割れたりすることは良く知られています。材料の細かい孔にある水と空気の界面で、毛管力という力が働くためです。それに対し、超臨界二酸化炭素を抽出操作に適用した場合どうでしょうか。液体を超臨界二酸化炭素で完全に抽出した後、臨界温度以上で減圧させれば、相変化をとまわず二酸化炭素ガスとなります。界面ができませんから、毛管力は一切働かず、乾燥させてもサイズは変化しません。このようにして作られたポーラス材料がエアロゲルです。同じ方法で、微細構造を形成さ



図6 超臨界水中で燃焼³⁾

せた半導体の洗浄、さらにその後の乾燥に使えば、微細構造を壊すことなく乾燥できます。

5 超臨界水の応用技術

1980年代初頭に、米国で、超臨界水を反応の場としても使えないかという試みが始まりました。米国マサチューセッツ工科大学のモデル教授は、汚泥処理を目的とし、高温高压の水の中に酸素を導入し、炭化水素を燃焼させる研究をおこなっていました。それまで以上に幅広い温度範囲で実験をおこなったところ、面白い現象を見つけました。水の臨界点、374℃を超えると、急速に燃焼反応が速く進んだのです。

この原因は、この反応場の相の状態にありました。低い温度では、水と油は分離してしまいます。酸素も気泡になってしまいます。それに対し、超臨界水は、高密度の水蒸気状態ですから、酸素と

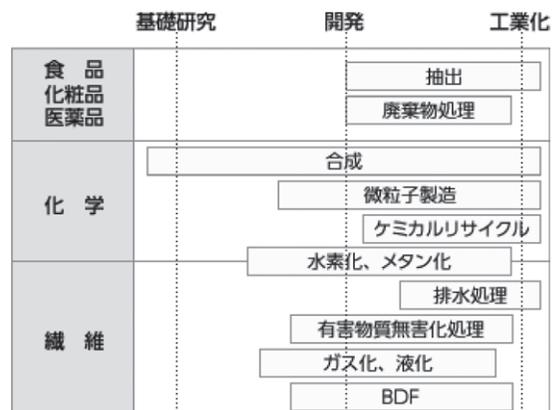


図7 超臨界水利用技術の実用化状況²⁾

完全に混ざり合います。また、油も気体となって水蒸気と完全に混ざり合います。つまり、水と油と酸素ガスが完全に混ざり合った状態になっていたのです。これが、高速燃焼の理由でした。

このように説明しても、水の中でのものが燃えるということ、不思議に思われる人も多いのではないかと思います。ドイツのフランク教授は、高温高压での反応の様子を観測できる装置を作り、燃焼の様子を直接観測しました(図6)。超臨界水中では気相中と比べると拡散速度が遅く、また少しの温度差でも対流が生じやすいので、細長い炎になっています。

アメリカで活発に行われていた超臨界水酸化研究の背景には、宇宙ステーションでのトイレの廃水処理技術の開発がありました。できる限り小型の装置で完全に燃焼させ、水、二酸化炭素、窒素だけに戻すことが必要でした。NASAでの宇宙ステーション用の研究が、実は、日本人、高橋敬雄教授(新潟大学)によって始められていたことはあまり知られていません。また超臨界水酸化の技術開発は1980年代から世界中で行われましたが、モデル教授の超臨界水酸化技術を初めて実用化したのは、日本の水処理関係の企業でした。

「超臨界流体中での反応」ですが、調べてみると、実は、世界で最初に超臨界場での反応の研究を始めたのは、東北大学の非水溶液化学研究所(現多元物質科学研究所)にいらした、鳥海教授だったということがわかりました。戦後間もないころです。超臨界アンモニアの中で起こる反応を詳しく調べ、臨界点近傍で特異的な反応が生じることを初めて発見されました。極めて先見性の高い研究が、日本で生まれていたことがわかります。

超臨界流体の反応の溶媒としての魅力は、超臨界状態での物性にあります。相平衡の制御性、低粘性・高拡散だけでなく、溶媒効果の制御性も期待できます。

このような超臨界反応の特性が理解できると、様々な反応を超臨界流体中でやってみてはどうかという考えが、次々に思い浮かんできます。1990年代から、東北大学では、超臨界水中での反応を

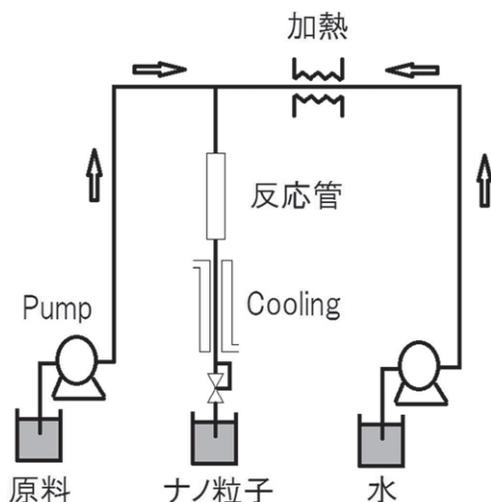


図8 流通式超臨界ナノ粒子合成プロセス

広い応用分野に展開してきました。バイオマスの変換の技術、有機合成、無機、ナノ粒子の合成の研究等、今世界中で行われている研究が、その時、始められました^{4) 5)}。

その中で、実用化したプロセスもあります(図7)。その一つが世界初の超臨界水ケミカルリサイクルプロセスです。ポリウレタンの原料TDIを合成する工場内では、不純物が残渣として廃棄燃焼されていました。しかし、その残渣を高温の水と接触させると、TDAというTDIを合成するための原料を回収できます。このように化学反応を利用してリサイクルする方法をケミカルリサイクルと呼びます。超臨界水を使えば、高価な触媒や有害な有機溶媒などを用いる必要がありません。超臨界状態では水と油は均一に混ざりますから、水は有機溶媒の代わりとなりますし、高温高压下では、水の水素・水酸化物イオンへの解離がすすみ、それが触媒として働くからです⁵⁾。

東北大学では金属塩から金属酸化物ナノ粒子を合成する研究も進めました。火山爆発では、急速な減圧によって、溶解していた岩石が火山灰となって析出しました。それと同じことを温度操作でも行えます。臨界圧力以上で、急速に温度を上げれば、水は相変化をとまなうことなく水蒸気状態にまで膨張します。急激に溶解度が低下しますから、溶けていた物質を一気にナノ粒子として析出

させることができます。しかも、原料の金属塩濃度は高い濃度に設定できますから、極めて高い生産性が期待できます。しかし、金属塩を超臨界状態まで、急速に昇温させるにはどうすれば良いでしょう。それを図8に示すような流通系反応装置を提案して、達成できました⁴⁾。

自然の営みと同じ条件ですから、地球上で見出される物質であれば、どのような物質でも合成できるはずで。この東北大学発のナノ粒子連続大量合成技術も実用化されています⁵⁾。

6 超臨界流体の今後

超臨界流体という、その語感からか、特殊な状態のように思えますが、自然の営みの中ではごく普通に存在します。また、この誌面で説明してきたように、超臨界状態は、身近な現象から簡単に理解できます。決して難しいものではありません。

原理さえ理解できれば、いままでにない新たなプロセスを提案し、また新たな物質、材料を合成することもできます。高活性触媒の合成、有機分

子結合ナノ粒子の合成、さらにそれを利用した複合ポリマー材料、ナノフルイド、3Dプリンター用のインクの合成等々、様々な新規技術が生まれようとしています。皆さんも、こんなことも超臨界でやってみてはどうかと、考えてみてください。きっと今までにない新しい技術が生まれると思います⁵⁾。

引用文献

- 1) Mark A. McHugh, Val J. Krukonis: Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, New York, USA, Butterworth (1986)
- 2) 福里隆一, 後藤元信: 実用超臨界流体技術 分離技術シリーズ; 24 (2012)
- 3) W. Schilling and E. U. Franck, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 92, 5, 631-636 (1988)
- 4) 阿尻雅文: 超臨界流体技術とナノテクノロジー開発 CMC テクニカルライブラリー — 新材料・新素材シリーズ 単行本 (2004)
- 5) Tadafumi Adschiri: Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications Edited by VLADIMIR ANIKEEV pp. 89-109, Elsevier Ltd. Oxford, UK, (2014)

増 補 新 訂 版

生物基礎・生物 対応

生物実験・観察室
BEST100

PLUS

 DVD教材

各巻指導用資料CD-ROM付き
3巻セット価格: 本体 57,000円+税
各巻価格: 本体 19,000円+税

第1巻 生命の連続(98分)

第2巻 情報の伝達と反応(77分)

第3巻 環境への適応(107分)

- 全クリップにコンパクトでわかりやすい解説ナレーションを収録。
- 各クリップの収録時間は1~4分。導入、展開、まとめ、あらゆる授業場面で活用可能。

POINT!

- ▶各巻に指導用資料CD-ROM(全クリップのナレーションテキストデータ、生徒用ワークシート Word データを収録)付き!
- ▶新たに25項目のクリップを制作し、追加・差し替えを行いました!

以下のDVDも発売いたします



DVD 物理実験・観察室 BEST100 PLUS

※2016年3月発売



DVD 化学実験室 BEST100 PLUS

※2016年9月発売