

# 亜臨界水・超臨界水系の状態・物性・相平衡

東北大学大学院工学研究科 附属超臨界溶媒工学研究センター 渡邊賢

1999年 東北大学大学院工学研究科 化学工学専攻 博士後期課程修了  
博士(工学)取得  
2000年 東北大学大学院工学研究科 助手  
2006年 東北大学大学院工学研究科 助教授  
2018年 東北大学大学院工学研究科 教授  
2020年 東北大学 環境保全センター 教授  
2022年 現職  
この間、2005年 文部科学省海外教育研究実践プログラム研究員としてドイツに派遣

1

# 概要

- ✓ 亜臨界水・超臨界水：高温高圧状態において温度・圧力で水の性質を変える操作
- ✓ バイオマス、プラスチック、金属酸化物の反応がどのように進むのか
  
- ✓ 水の状態図の理解
- ✓ 水の機能性に与える温度、圧力の影響
  
- ✓ バイオマス、プラスチック、金属酸化物に関わる反応性

2

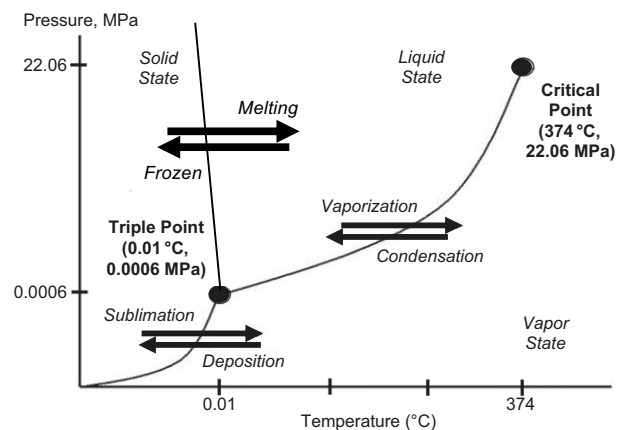
# 講演内容

1. 高温高圧水
2. 加水分解性プラスチックの相平衡と反応性
3. ポリエチレン・重質油の反応と相平衡
4. リチウムイオン電池の水熱酸浸出とイオンの解離
5. まとめ

3

1. 高温高圧水

# 高温高圧水：水の状態図（水の三態）

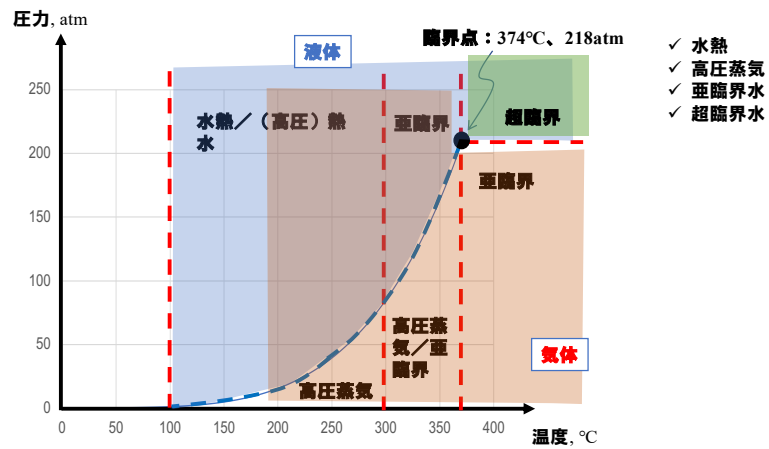


Advanced  
Nanotechnology  
and Application  
of Supercritical  
Fluids

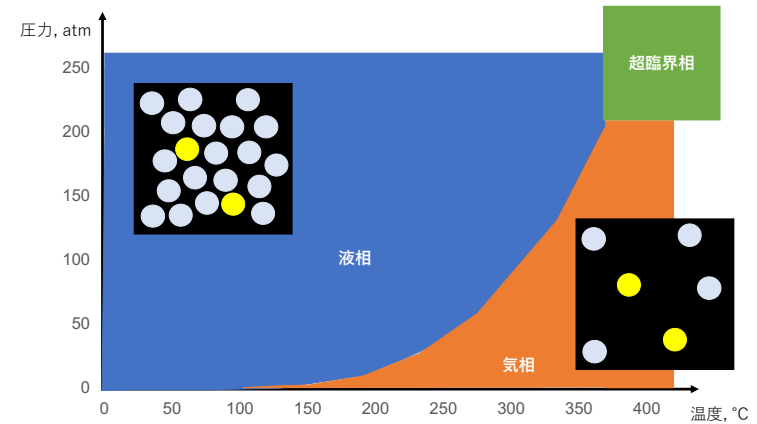
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-44984-1>

4

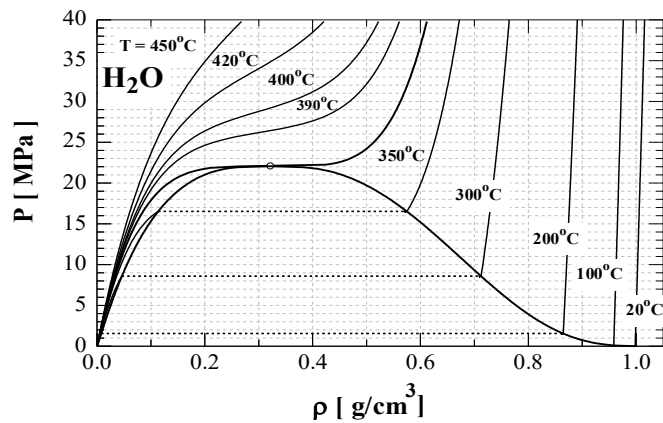
# 高温高压水：水の状態図（高温高压水）



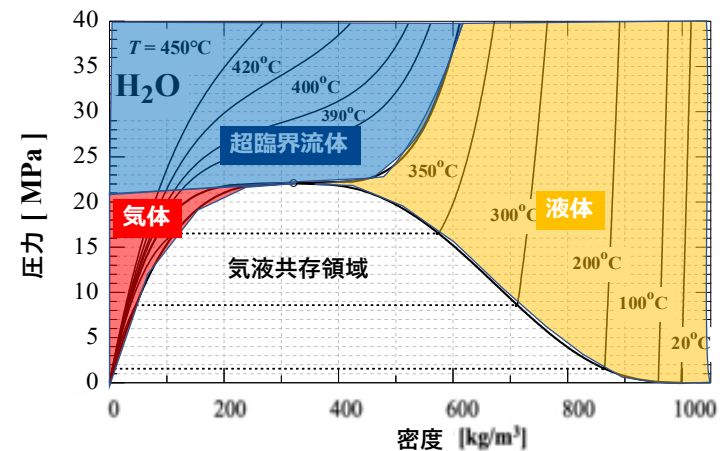
# 高温高压水：水の状態図（高温高压水）



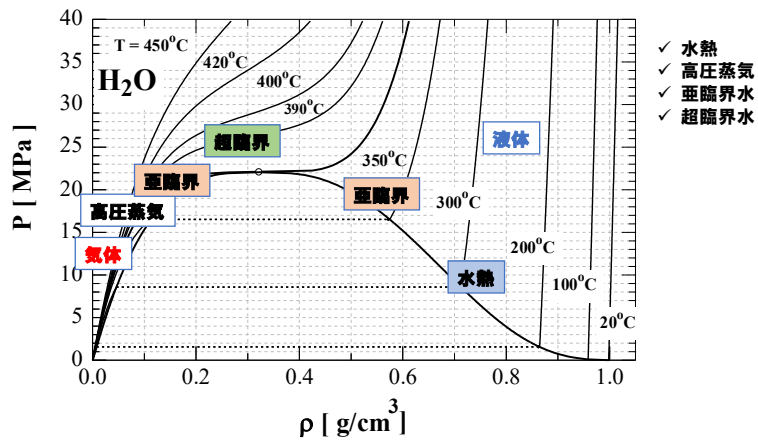
# 高温高压水：水の状態図 ( $P-\rho-T$ )



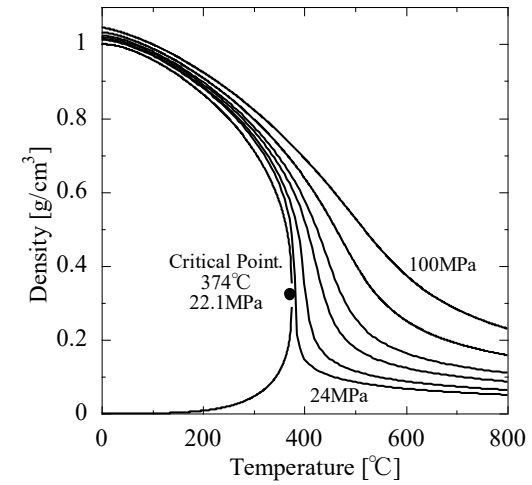
# 高温高压水：水の状態図 ( $P-\rho-T$ )



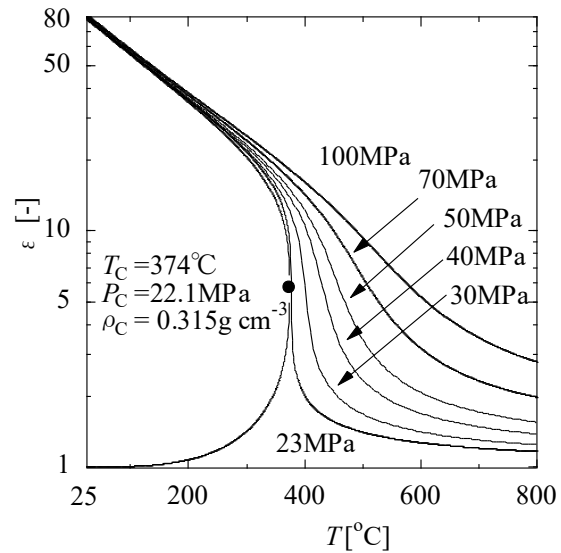
# 高温高压水：水の状態図 ( $P$ - $\rho$ - $T$ )



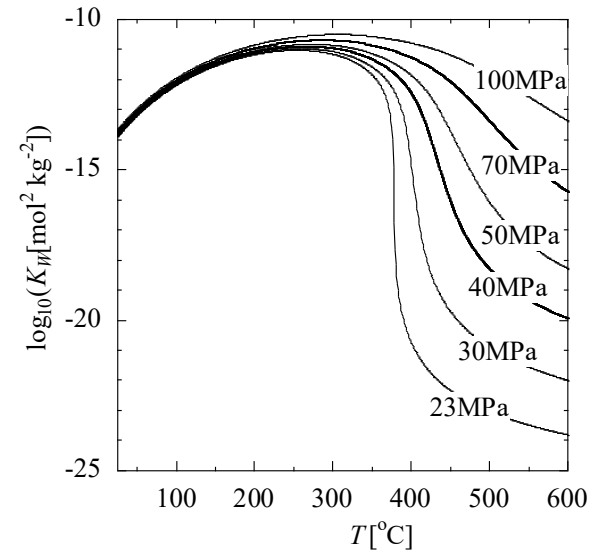
# 高温高压水：水の状態図 ( $P$ - $\rho$ - $T$ )



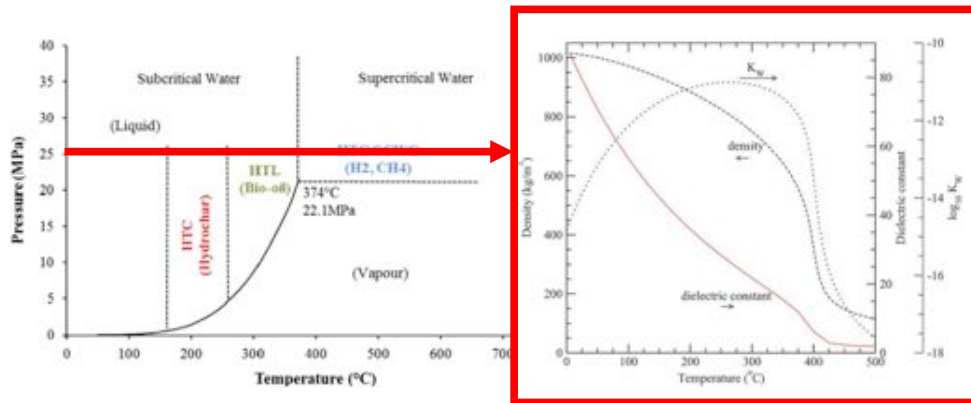
# 高温高压水：誘電率



# 高温高压水：イオン積

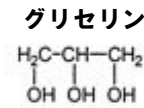


# 水の物性（イオン積、誘電率）と反応性



H.S.Kambo,A.Dutta,Acomparativereviewofbiocharandhydrocharintermsof production, physico-chemical properties and applications, Renew. Sustain. Energy Rev. 45 (2015) 359–378.

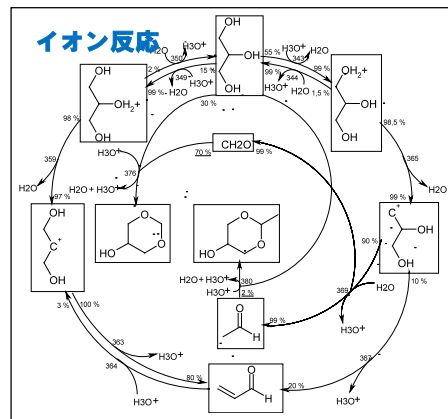
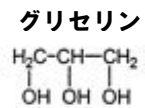
# 高温高圧水中での反応：イオン反応



Reaction type	Example
1. Autoprotolysis	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
2. Protonation	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH}_2^+ \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
3. Deprotonation by OH <sup>-</sup> ion	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O}^- \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
4. Dehydration	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
5. Keto-enol-tautomerization	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
6. Acetalization	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{C}=\text{O} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
7. Aldol condensation	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{C}=\text{O} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$

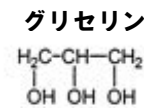
W. Böhler et al. / J. of Supercritical Fluids 22 (2002) 37–53

# 高温高圧水中での反応：イオン反応



W. Böhler et al. / J. of Supercritical Fluids 22 (2002) 37–53

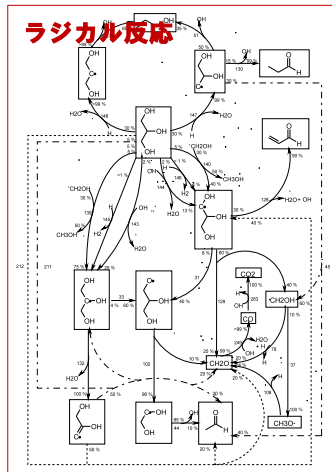
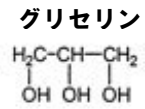
# 高温高圧水中での反応：ラジカル反応



Reaction type	Example
1. Initiation reaction	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \cdot\text{CH}_2$
2. β-Scission	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \begin{array}{c} \cdot\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
3. Hydrogen transfer	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H} \cdot \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2$
4. Radical isomerization	$\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2-\text{O} \cdot$
5. Radical addition	$\text{H}_2\text{C}=\text{O} + \dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{OH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
6. Radical dehydration	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
7. Radical substitution	$\text{CH}_3-\text{OH} + \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{C} \cdot + \text{H}_2\text{O}$
8. Radical termination reaction	$\text{H} \cdot + \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2$

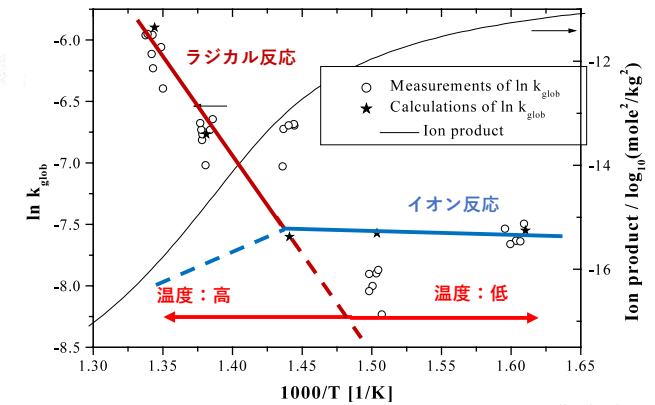
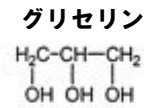
W. Böhler et al. / J. of Supercritical Fluids 22 (2002) 37–53

# 高温高压水中での反応：ラジカル反応



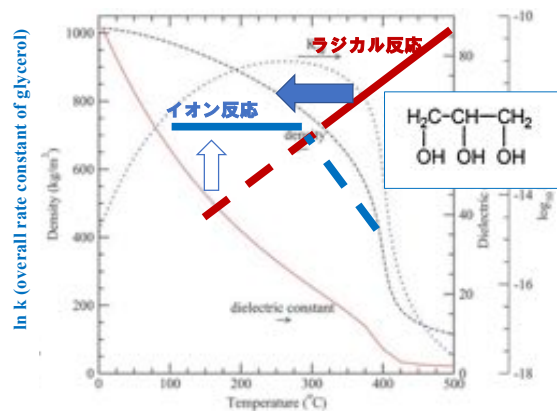
W. Bühler et al. / J. of Supercritical Fluids 22 (2002) 37-53

# 高温高压水中での反応： イオン反応とラジカル反応



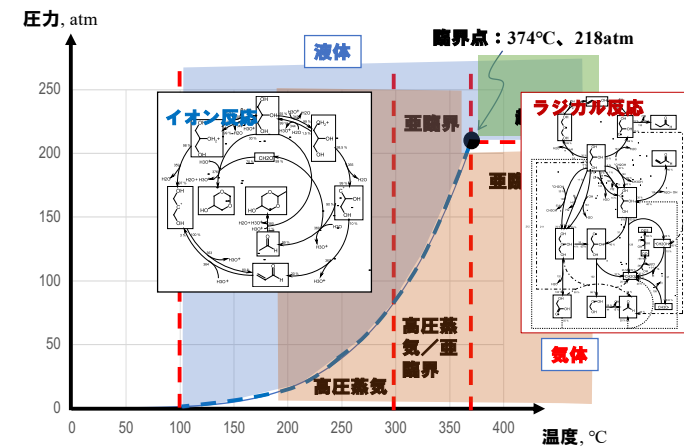
W. Bühler et al. / J. of Supercritical Fluids 22 (2002) 37-53  
18

# 高温高压水中での反応：イオン反応とラジカル反応

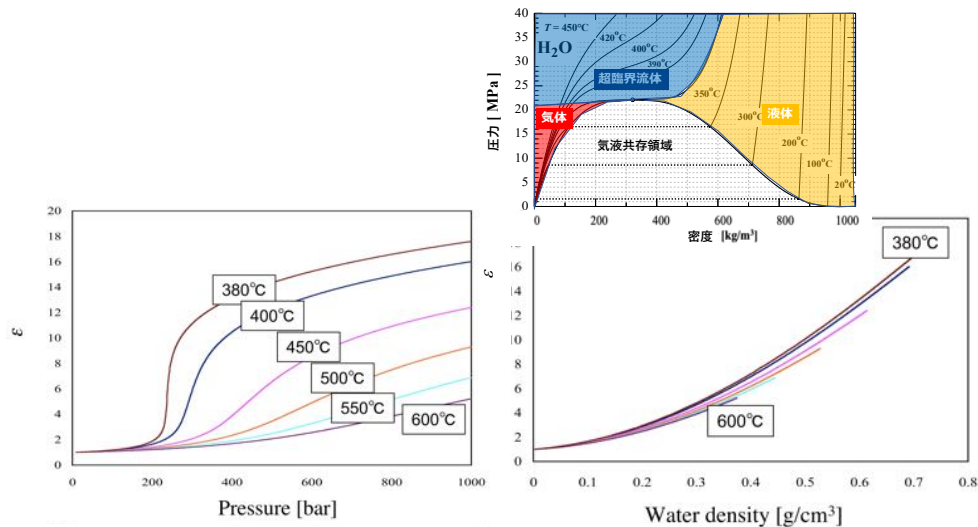


H.S.Kambo,A.Dutta,A.comparativeriewofbiocharandhydrocharintermsf production, physico-chemical properties and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 45 (2015) 359-378.

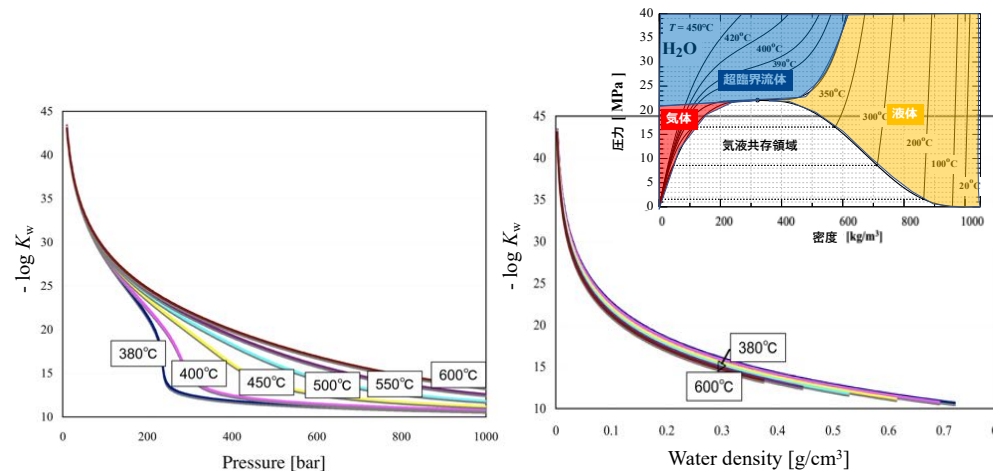
# 高温高压水：水の状態図（高温高压水）



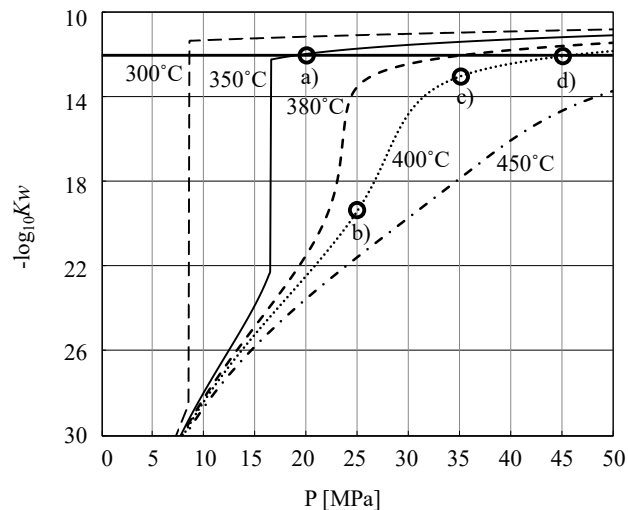
# 超臨界水：水の物性（誘電率）



# 超臨界水：水の物性（イオン積）



# 超臨界水：水の物性（イオン積）

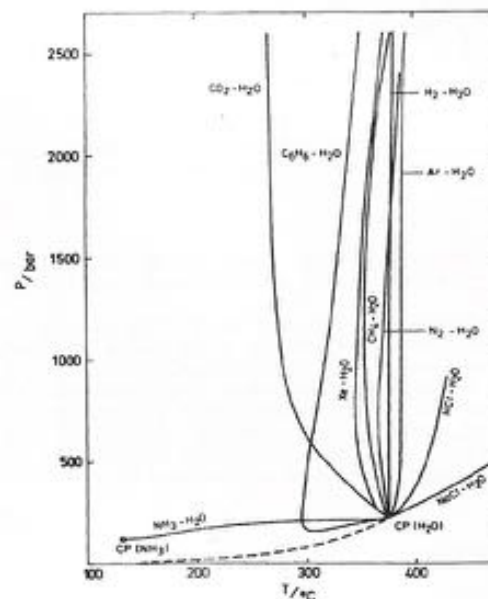


300°C～450°Cの水のイオン積の圧力に対する等温線：図中の黒丸は、以下の条件を示す。  
 a) 350°C、20MPa、  
 b) 400°C、25MPa  
 c) 400°C、35MPa  
 d) 450°C、45MPa

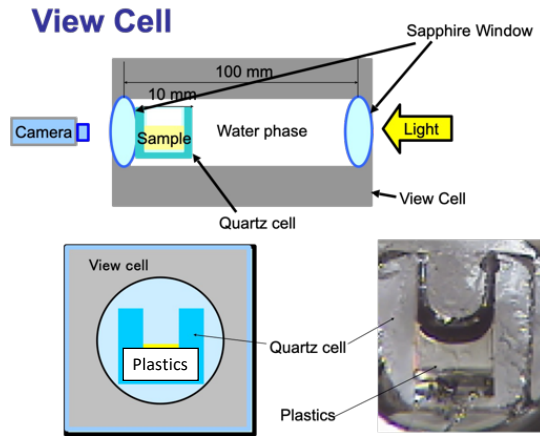
デンマーク・Aalborg大学のグループは390°C～420°C、30MPa～35MPaでのHTLを検証した。その結果、高い液化収率を達成しさらに、プロセスが安定して操業できたことを報告<sup>1)</sup>

1) Castello, D.; Pedersen, T. H.; Rossendahl, L. A.; Energies, 11, 3165 (2018)

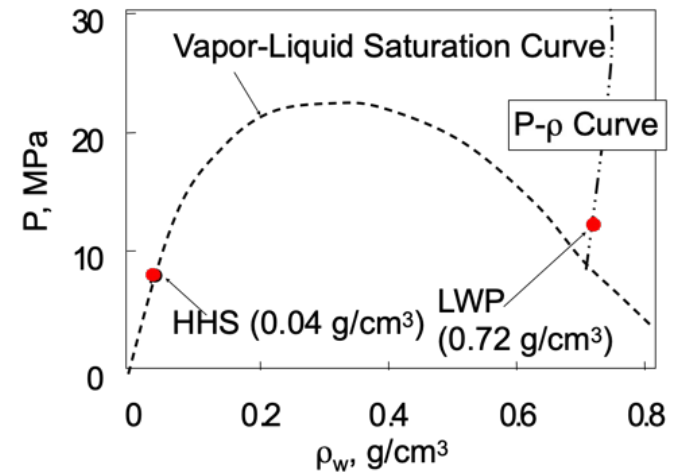
# 超臨界水との相平衡



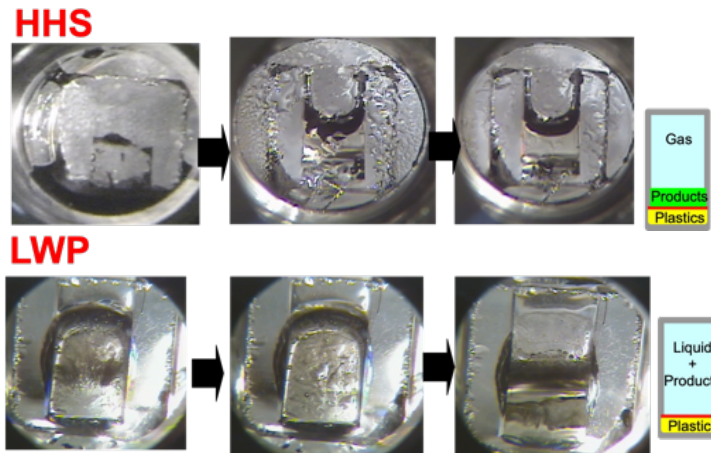
# 観察実験：蒸気相と液相



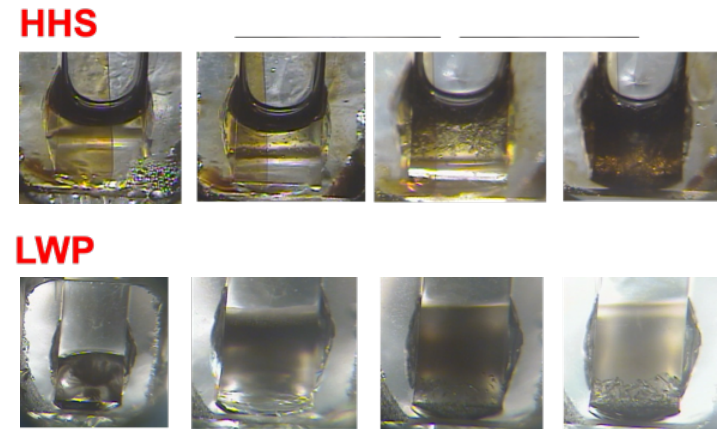
# 観察実験：蒸気相と液相



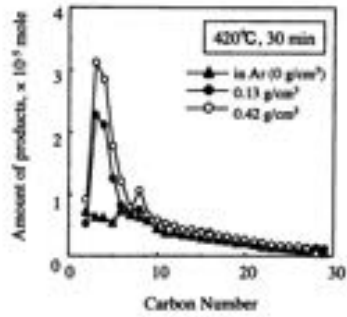
# 観察実験： 蒸気相（HHS）と液相（LWP）におけるPCの反応



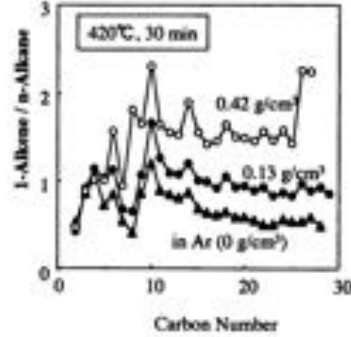
# 観察実験：PET



# PEの反応性



- ✓ 超臨界水中では低分子生成物が増える
- ✓ 高密度（圧力が高い）ほど低分子が多い

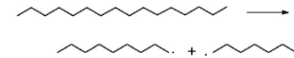


- ✓ 超臨界水中ではアルケンが多い
- ✓ 高密度（圧力が高い）ほどアルケンが増える

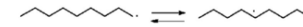
高分子論文集, Vol. 58, No. 12 (2001)

# PEの反応性

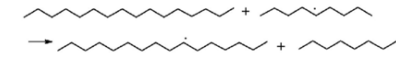
1) 開始反応 (C-C結合開裂のみ考慮)



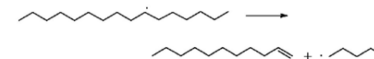
2) 異性化反応 (ラジカル部位の分子内移動)



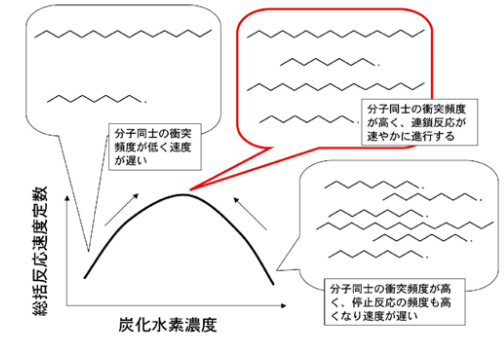
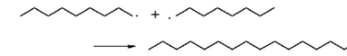
3) 水素引き抜き反応 (ラジカル部位の分子間移動)



4) ラジカル開裂反応 (ラジカル分子の低分子化反応)

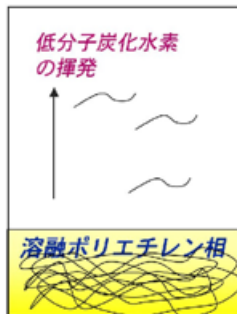


5) 停止反応 (ラジカル再結合反応のみ考慮)

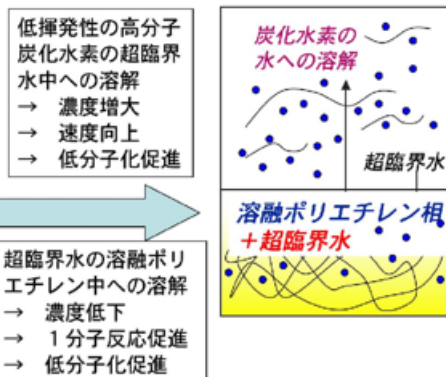


# PEの反応性

気相熱分解



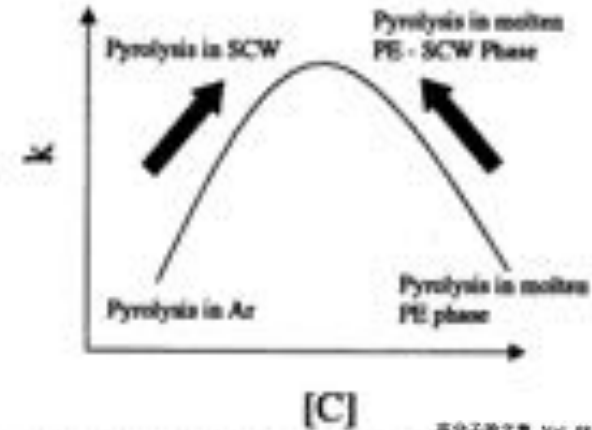
超臨界水中熱分解



低揮発性の高分子炭化水素の超臨界水中への溶解  
 → 濃度増大  
 → 速度向上  
 → 低分子化促進

超臨界水の融解ポリエチレン中への溶解  
 → 濃度低下  
 → 1分子反応促進  
 → 低分子化促進

# PEの反応性



高分子論文集, Vol. 58, No. 12 (2001)



# 炭化水素と水の相平衡

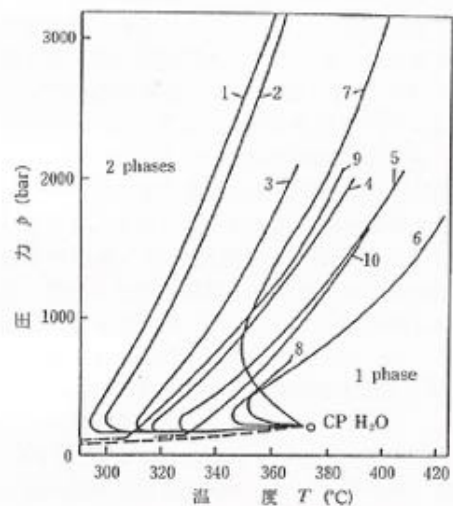
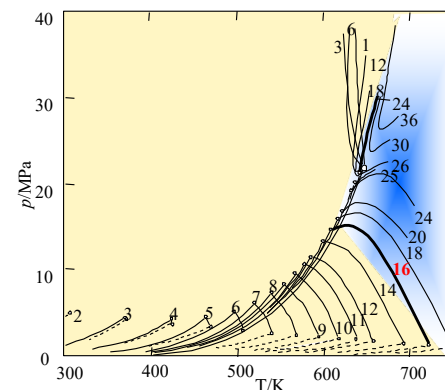


図 1.3-30 水-芳香族系、水-脂環式化合物系の臨界軌跡  
 1. ベンゼン 2. ベンゼン-重水 3. トルエン 4. o-キシレン 5. 1,2,5-トリメチルベンゼン 6. シクロペンゼン 7. エタン 8. n-ブタン 9. ナフタレン 10. ビフェニル 33

# 炭化水素と水の相平衡



○— : 水の蒸気圧曲線および臨界点  
 ○- - - : n-アルカンの蒸気圧曲線および臨界点  
 ○— : 液-液-気の3相共存線および液-気共存線の上臨界点

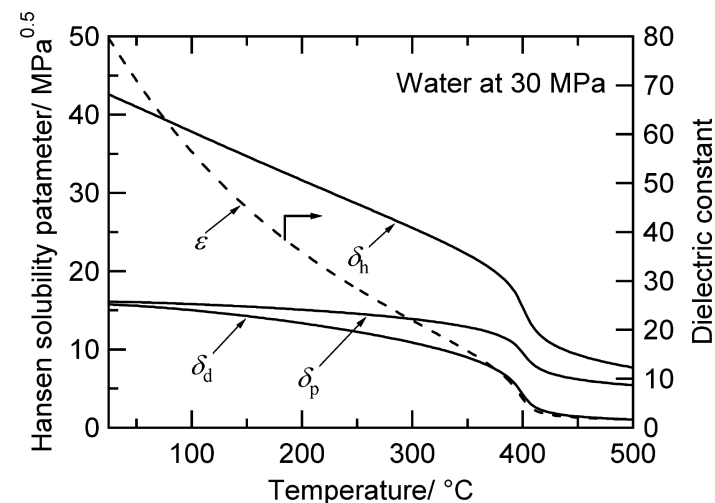
低分子炭化水素であれば超臨界水と一相を形成

高分子になるほど不均一領域が広がる → 高分子炭化水素は溶にくい

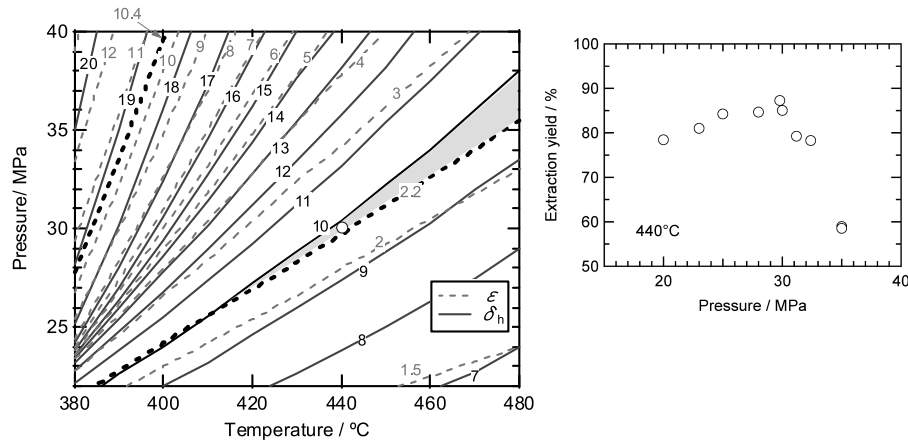
# 炭化水素の反応性におよぼす水の影響

	$\epsilon$	HSP [MPa <sup>0.5</sup> ]		
		$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
Good solvents				
1,2-Dichloroethane	10.4	19.0	7.4	4.1
1,2-Dichlorobenzene	9.84	19.2	6.3	3.3
Dichloromethane	8.51	18.2	6.3	6.1
Tetrahydrofuran	7.36	16.8	5.7	8.0
Chlorobenzene	5.54	19.0	4.3	2.0
Chloroform	4.63	17.8	3.1	5.7
1,2-Dimethylbenzene	2.55	17.8	1.0	3.1
Toluene	2.41	18.0	1.4	2.0
Benzene	2.27	18.4	0.0	2.0
Poor solvents				
Water	78.5	15.5	16.0	42.3
N,N-Dimethylformamide	37.7	17.4	13.7	11.3
Acetone	21.2	15.5	10.4	7.0
Butyraldehyde	13.4	15.6	10.1	6.2
Decane	2.00	15.7	0.0	0.0
Heptane	1.92	15.3	0.0	0.0
Pentane	1.89	14.5	0.0	0.0

# 炭化水素の反応性におよぼす水の影響



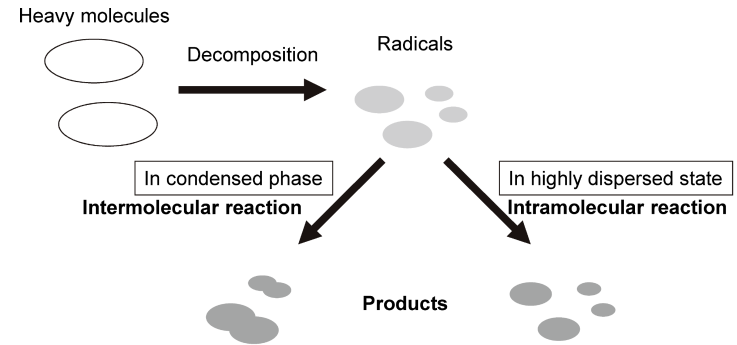
# 炭化水素の反応性におよぼす水の影響



Shaded area: estimated optimal conditions. : condition under which the highest extraction yield of asphaltene was obtained.

Journal of the Japan Petroleum Institute, 57, (1), 11-17 (2014)

# 炭化水素の反応性におよぼす水の影響

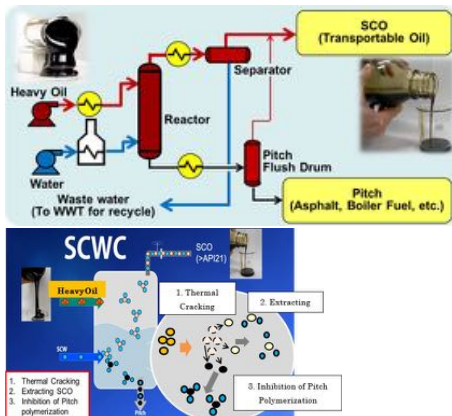


- Reactants are close to each other
- Radical coupling reaction
- Intermolecular dehydrogenation
- Main pass for coke formation

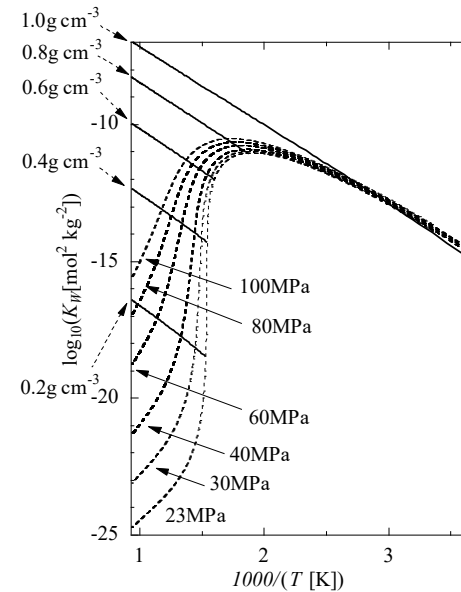
- Reactants are highly dispersed
- Intramolecular dehydrogenation
- Products have lower molecular weight  
→ Maintaining solubility to toluene (coke suppression)  
→ Keeping heavy sulfur compounds in liquid

Journal of the Japan Petroleum Institute, 57, (1), 11-17 (2014)

# 連続プロセスでの実証： 溶融重質油と水との接触プロセス



<https://www.jgc.com/jp/business/tech-innovation/gas-petro-chemi/scwc.html>



## 無機化合物の溶解度

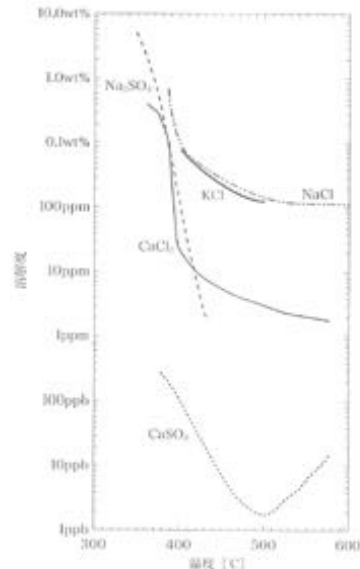
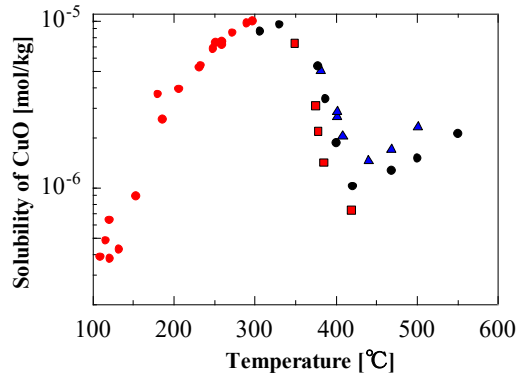
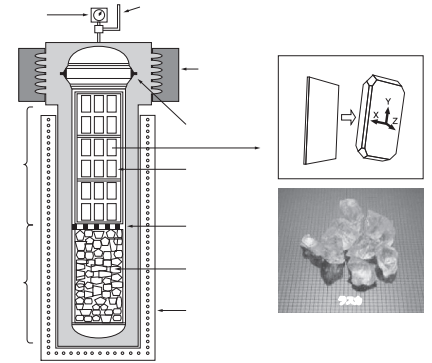
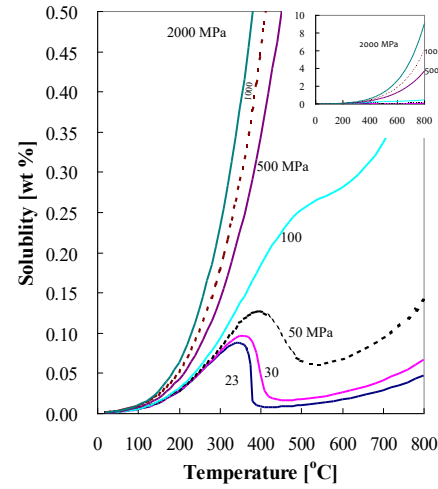


図8 水への無機塩の溶解度の温度依存性<sup>1)</sup>。圧力は25MPa

## シリカの溶解度とプロセス



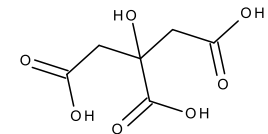
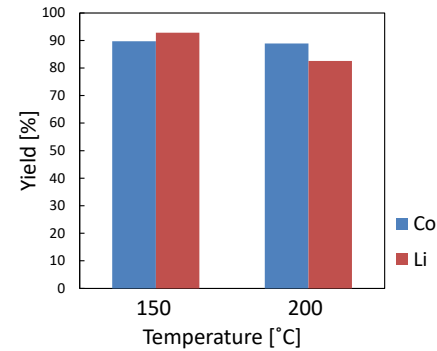
育成温度は300~400°C  
育成圧力は90~145MPa

## リチウムイオン電池正極材・酸浸出

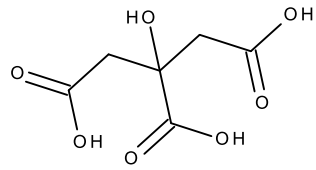
Leachant	Conc. [M]	Reductant	Conc. [vol%]	Temperature [°C]	Time [min]	pulp density [g/L]	Leaching efficiency		Ref.
							Li [%]	Co [%]	
Sulfuric acid	2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	75	60	100	99.1	70	[1]
Nitric acid	1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.8	75	30	20	95.8	93.9	[2]
Lactic acid	1.5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5	90	30	40	98	99	[3]
Succinic acid	1.5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4	70	40	15	96	100	[4]
DL-malic acid	1.5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	90	40	20	99	93	[5]
L-Tartaric acid	2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4	80	30	17	99	99	[6]
Citric acid	1.25	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	90	30	20	99	92	[5]

[1] M.K. Jha et al, Waste Manage. 33, 1890 (2013) [2] C. K. Lee & K. I. Rhee et al., J. Power sources, 109, 17 (2002) [3] Li Li et al., ACS Sustain Chem Eng, 5, 5224 (2017) [4] Li Li et al., J. Power Sources, 282, 544 (2015) [5] Li Li et al., J. Power sources, 233, 180 (2013) [6] Li-Po He et al., ACS Sustain Chem Eng, 5, 714 (2017)

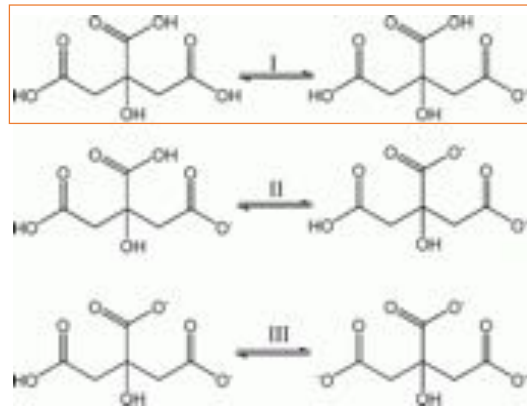
## リチウムイオン電池正極材・水熱酸浸出



## リチウムイオン電池正極材・水熱酸浸出



- ✓ 解離が促進
- ✓ pHが上昇
- ✓ 反応性が向上



## リチウムイオン電池正極材・水熱酸浸出

$$\log K_{H_3Cit} = \frac{-\Delta G^\circ}{2.303RT}$$

$$G^\circ \equiv \Delta G_f^\circ + \left( \Delta G_{P,T}^\circ - \Delta G_{R,T}^\circ \right)$$

Revised Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF) equation of state

$$\begin{aligned} \Delta G_{P,T}^\circ - \Delta G_{R,T}^\circ = & -S_{R,T}^\circ (T - T_r) - c_1 \left( T \ln \left( \frac{T}{T_r} \right) - T + T_r \right) \\ & + a_1 (P - P_r) + a_2 \ln \left( \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right) \\ & - c_2 \left[ \left( \frac{1}{T - \Theta} \right) - \left( \frac{1}{T_r - \Theta} \right) \right] \left( \frac{\Theta - T}{\Theta} \right) - \frac{T}{\Theta^2} \ln \left( \frac{T_r (T - \Theta)}{T (T_r - \Theta)} \right) \\ & + \left( \frac{1}{T - \Theta} \right) \left[ a_3 (P - P_r) + a_4 \ln \left( \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right) \right] \\ & + \omega \left( \frac{1}{\epsilon_{P,T}} - 1 \right) - \omega \left( \frac{1}{\epsilon_{R,T}} - 1 \right) + \omega Y_{R,T} (T - T_r) \end{aligned}$$

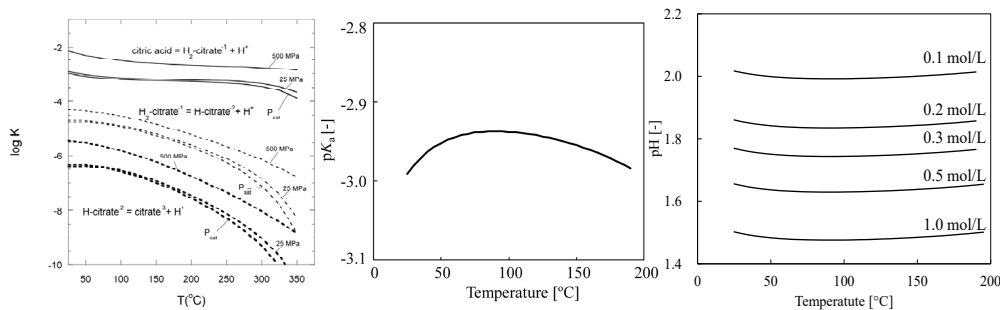
$\psi$  (= 2600 bar),  $\theta$  (= 228 K): Solvent Parameters  $T_r$  (= 298.15 K),  $P_r$  (= 0.1 MPa): Reference conditions

Revised HKF model parameters (Peter Dalla-Betta and Mitchell Schulte, Int. J. Mol. Sci. 2009, 10, 2809-2837)

	$G_f^\circ$	$G_{P,T}^\circ$	$a_1^c$	$a_2^d$	$a_3^e$	$a_4^f$	$c_1^b$	$c_2^g$	$\omega^h$
H <sub>3</sub> Cit	-1243.4	329.4	7.2438	12247.7	39.901	-166961	195.456	614557	-23333
H <sub>2</sub> Cit <sup>-</sup>	-1226.3	286.2	6.4344	11671.9	-4.096	-164580	241.056	-149109	248464

<sup>a</sup>-[kJ mol<sup>-1</sup>], <sup>b</sup>-[J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>], <sup>c</sup>-[J mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>], <sup>d</sup>-[J mol<sup>-1</sup>], <sup>e</sup>-[J K mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>], <sup>f</sup>-[J K mol<sup>-1</sup>], <sup>g</sup>-[J K mol<sup>-1</sup>]

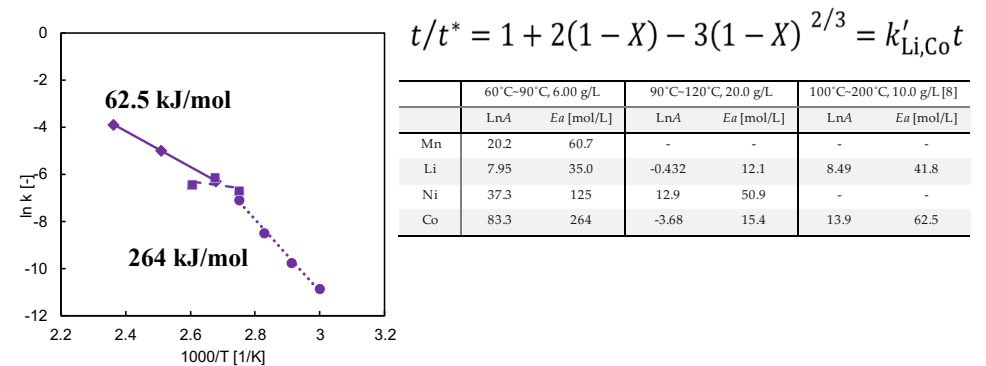
## リチウムイオン電池正極材・水熱酸浸出



Int. J. Mol. Sci. 2009, 10, 2809-2837;  
doi:10.3390/ijms10062809

化学工学論文集, 2019年 45巻 4号 p. 147-157

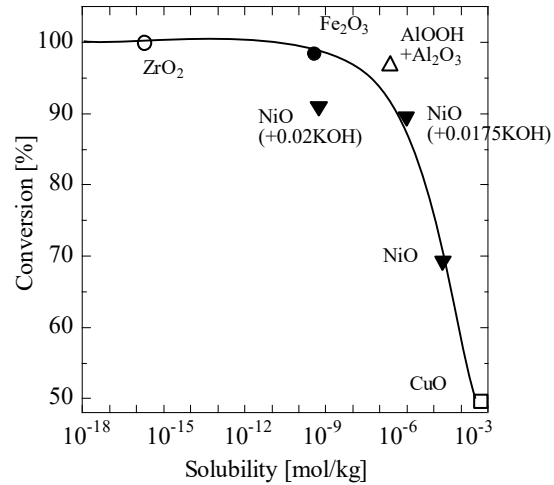
## リチウムイオン電池正極材・水熱酸浸出



~120°C: クエン酸の反応性が低い  
120°C~: クエン酸による浸出が短時間で進行

# 水熱正極材再生

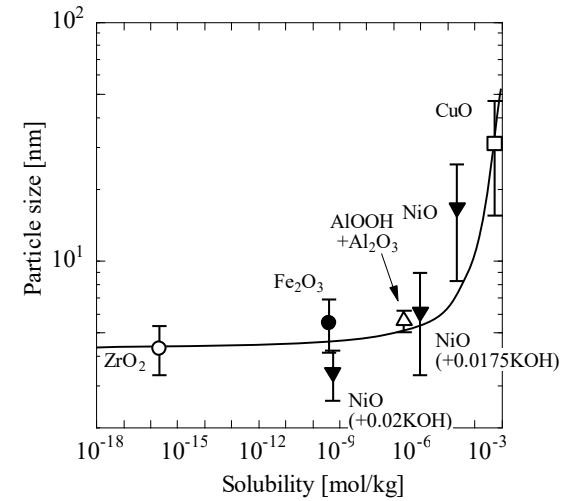
4. リチウムイオン電池の水熱酸浸出とイオンの解離



49

# 水熱正極材再生

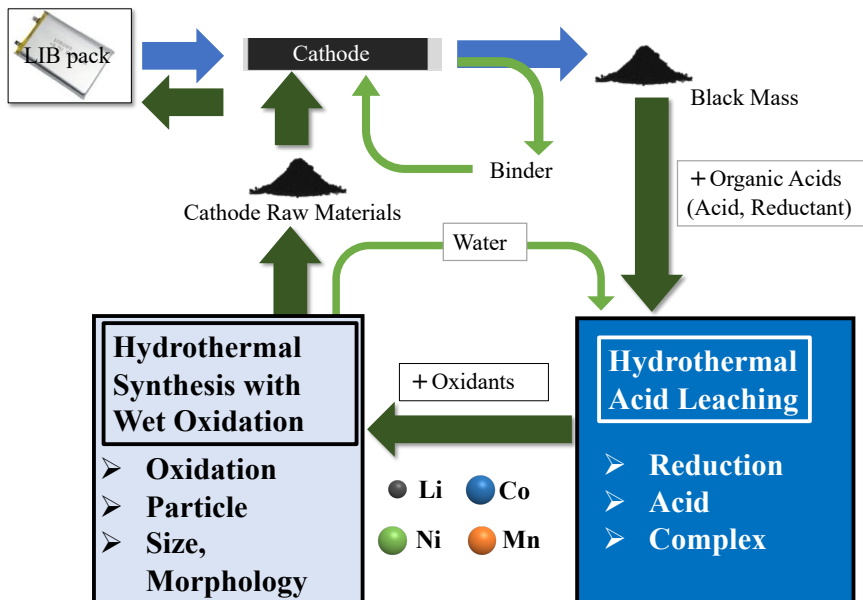
4. リチウムイオン電池の水熱酸浸出とイオンの解離



50

# 水熱正極材再生

4. リチウムイオン電池の水熱酸浸出とイオンの解離



51

# まとめ

1. 高温高压水  
温度、圧力で水の性質を制御し、分離・反応を制御
2. 加水分解性プラスチックの相平衡と反応性  
水との相平衡が反応性が制御可能
3. ポリエチレン・重質油の反応と相平衡  
水と油の相互溶解性を知ることによって高効率な低分子化が可能
4. リチウムイオン電池の水熱酸浸出とイオンの解離  
無機化合物の溶解性と反応性を利用し新規プロセスを開発

52