特 集
高温高圧水を利用した
化学プロセスの最前線

高温高圧水：基礎およびその利用技術の特徴

渡邉 賢

High Temperature High Pressure Water : Basic and its Utilization

1. 高温高圧水と我々の関わり

1.1 高温高圧条件の水

水は地球環境と私達生命を支える基本的かつ極めて重要な物質である。水というと，通常我々は，水は0°Cで凍り，100°Cで沸騰する物質として理解している。このことは現在地球上かつ大気圧環境で生活している多くの生命体にとって同様である。人類を含め全ての生命にとって，存在を支えるのが水であり，氷からお湯までの温度範囲の水が生命維持活動に必要不可欠なものとして認識されている。

しかしこれでは，水としての一側面しか見ていない。日常の環境を変化させた温度（100°C以上），圧力（大気圧以上）の条件の高温高圧水は，私達の常識からはずれた水となる。しかし，私達と高温高圧水との関係はそれなりに深い。本特集における「高温高圧水を利用した化学プロセスの最前線」の導入として，ここでは簡単に私達と高温高圧水との関係について，以下では，生命，生活，産業と関連させながら見ていきたい。

1.2 生命

地球は水の惑星であることは言うに及ばない。地球表面の7割は海であり，生命体の体内には豊富に水が含まれており，そして我々人間の体内もその7割が水である。地球および地球上に住む全ての生命体にとって，水は主構成物質であり，欠かすことができない。この事実は，その端を発した時から水が深く関わっていると考える見方もある。すなわち，NASAを始めとする宇宙開発機関が火星探索を行うに当たり，水の存在の重要性を強調していることともつながる。

このような今を生きる生命に対する水の重要性に加え，水は生命誕生そのものにも大きな貢献をしているという，熱水起源説と呼ばれる説が提唱されている[1, 2]。生命誕生前夜の地球環境は，大気には酸素がなく，メタンや二酸化炭素などに覆われていた。地表でも圧力が高く，さらに1500°Cといった，いわゆる火の玉地球という状態であったと考えられている。いつしか，火の玉地球も雨により冷やされ，それと同時に海が形成され，地表の温度は下がった。それでも依然として，海底には高温のマグマにより加熱された熱水が深海底に吹き出す熱水噴出口が存在する。そこは300～400°Cの温度かつ数百気圧にも達する。こうした高温高圧状態の水中には，温度・圧力に応じて様々な有機物や無機物が水の中に溶解し，そこでは激しい化学反応が進行する。この化学反応の結果，アミノ酸が合成され，その重合によりペプチドが生成し，さらに複雑化したと言われ，それを示すいくつかの実験結果も存在する[2]。こうして海底には生命誕生のための材料が熱水中に蓄えられ，さながら生命の揺りかごの様相を呈した。材料がそろった生命のスープのような熱水噴出口付近で，生命が誕生したと言われている。

1.3 生活

生活の中で高温高圧水に出会う場面は，高圧鍋やある種の炊飯器である。温度が高いほど水の運動性が高まり，素材の中に水が浸透しやすく，また水への成分の溶解も加速する。仮に，水が食品素材に浸透する速度の活性化エネルギーが20 kJ/mol程度だとした場合，120°Cの浸透速度は100°Cの15倍程度となる。こうした物質移動（浸透速度や溶解速度）の増大のために，高圧鍋やある種の炊飯器では調理時間が短くなったり，水の浸透性が向上し食感が変化したりする。コーヒーの淹れ方の一つのエスプレッソは高圧力の水を活用している。微粒化した焙煎コーヒー豆をエスプレッソマシンに用いるバスケットに充填し，9 barの圧力で注水し30秒程度で抽出する。直火式のマキネッタで抽出したコーヒーもエスプレッソと呼ばれ，この淹れ方では2 barほどの圧力がかかるとされる。微粒化することに

Masaru WATANABE（正会員）
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
現 在 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 システム開発部 教授
連絡先；〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-11-406
E-mail masaru.watanabe.e2@tohoku.ac.jp

2025年2月3日受理

著作権法により無断での転載等は禁止されています

加え，高圧の水を注水することで，フィルターでコーヒーを淹れるドリップ式のコーヒーには溶出しない油分も抽出されることで，コクのあるコーヒーとなる。

1.4 産業

水は，私達人類が現在の高度文明社会を築く際に，素晴らしい力を与えた。産業革命を推進した蒸気機関がそれである。蒸気機関は水から水蒸気への体積変化を利用した動力機関であり，蒸気をシリンダに導き，ピストンを動かして往復運動をさせるレシプロ機関型のものが蒸気機関車などの動力として用いられた。一方，蒸気で羽根車をまわすタービン型のものは蒸気タービンと呼ばれ，火力発電や原子力発電所の発電媒体として高温高圧水が活用されている。すなわち電気の作り方は複数あるものの，現状我が国の発電の主力は火力発電であり，ここで高温高圧水が活用されている。すなわち石炭や天然ガスを燃焼させて得られた熱で高温高圧水が発生し，それが蒸気タービンをまわすことで発電される。

産業革命に話を戻すと，蒸気機関は産業が全く別の次元まで押し進めた。高温高圧水の力が機械を動かし，それにより労働が著しく軽減された。

水を媒介とした動力機関以外にも，産業において水はなくてはならない。機器の洗浄，混合物の分離・精製，物資生産の溶媒や反応物質，また機器の冷却などあらゆる現場で水が大量に使用されている。高温高圧水を産業に用いる様々な事例は，本特集のそれぞれの章で詳しく説明がなされる。本稿は，高温高圧水の基礎と産業における利用技術の概観を担当する。

2. 高温高圧水の基礎

2.1 温度と圧力

図1に水の気体，液体および超臨界流体の温度，圧力範囲と，それぞれの温度，圧力範囲での呼び名を整理する。**図1**に示すように，大気圧下での水は100°Cで沸騰し，液体から気体へとその状態が変化する。気体と液体が共存する飽和状態では，飽和蒸気圧曲線に従い，各温度での水の蒸気圧が決定される。その曲線の終点が臨界点であり，374°C，218 atmである。臨界点以下の高温高圧の液体もしくは気体の温度，圧力条件に応じて水熱，熱水，高圧蒸気，亜臨界水などの名称が当てられる。ここで，これら名称に対する明確な温度，圧力の定義がない。著者の感覚的な判断になるが，主として液相を反応場とする無機微粒子合成を水熱合成というように，水熱は100°Cを超えた液体水に適用される。熱水という言葉は，熱水噴出孔以外にあまり使用されない。従来，臨界点付近，温度もしくは圧力が臨界点を超えていない高温高圧水に対して亜臨界水という言葉が充てられていた。しかし昨今，いわゆる水熱という言葉で説明されていた100°Cを超えた液体状態の水に対しても，亜臨界水を用いる場面が増えている。亜臨界水は有機物を対象とする反応プロセスに対し用いられることが多いと感じる。

こうした様々な言葉で表現される臨界点以下の高温高圧水について，技報堂出版から出されている『水熱科学ハンドブック』では以下のように説明されている[3]。

- 亜臨界水：水の臨界点374°C以下で，その温度に近い領域の高温高圧水の呼び名
- 熱水と水熱：熱水という語は本来，地学の用語であり（中略），名詞として高温高圧水の意味。水熱もまた熱水もともにHydrothermalの訳語。混乱を避けるために用語の統一が必要であり（中略）熱水という場合には高温高圧の純水を（中略）水熱という場合には形容詞的に使用

ここに示すように，『水熱科学ハンドブック』では統一的な使用を提案している[3]ものの，依然として定義は曖昧で，特に高温高圧の水蒸気に対して正しいニュアンスを持った言葉が，高圧水蒸気以外に定義されていない。本稿では，**図1**に示すように，水熱という言葉は300°C程度の液体状態の水に適用し，それを超えた温度では亜臨界水を充て，当然臨界点を超えた水を超臨界水と呼ぶこととする。

2.2 密度

密度は分子の集合の度合いを示す数値であり，水の性質を決める基本的なものである。水の密度が変化することで誘電率（水が食塩などの電解質を溶かせることと関係する数値）とイオン積（水溶液の酸性やアルカリ性を決めている水の基本的な性質）が変化する[4]。水の性質を大幅に変化させるためには密度を大幅に変化させなければならず，それは温度と圧力を制御できる高温高圧水でなければできない。**図2**に，**図1**で整理した高温高圧水の整理に基いた飽和蒸気圧と飽和密度の関係を示す。図中に，密度の概念を示し，すなわち

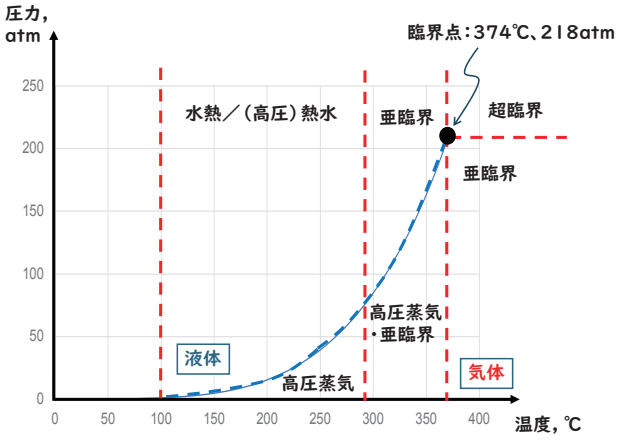

図1 水の状態図と高温高圧水の名称の整理

著作権法により無断での転載等は禁止されています

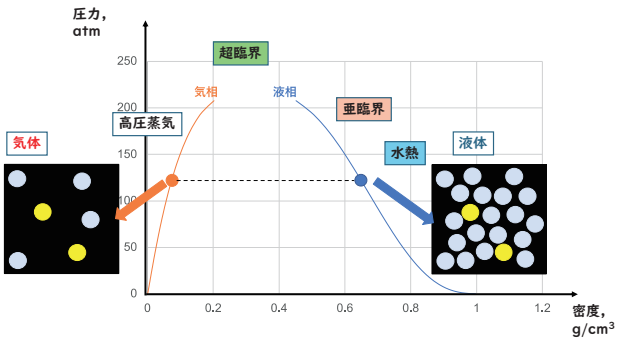

図2　高温高圧水の名称の密度による整理

気体とは単位体積当たりの分子数が少ない疎な状態であり，液体とは分子数が多い密な状態である。密度は，気体では飽和蒸気圧の増大にともない（すなわち高温での飽和水蒸気では）密度が高くなる一方，液体では密度が低くなる。臨界点では気体密度と液体密度が合一することになり，超臨界水では気体と液体に明確な境界が存在せず，温度，圧力に応じて連続的に密度を制御し得る。

2.3　回分式装置内部の合計水分量

図3には，ある温度と圧力における高圧容器の中の気体および液体の体積割合を模式的に示す。ここでは，容器の中に封入された水の量の合算値ならびに，その水が存在し得る装置体積を把握し，装置内部において液体と気体それぞれの体積比率を把握する必要があることを強調したい。例えば，装置に固体サンプルが封入されるとその分，気体もしくは液体が占める体積が減る。この際，固体サンプルに水が含まれている場合と，含まれていない場合では，装置内部に封入された水の量が異なる。この2つの状態（固体サンプルが水を含んだ場合と含まない場合）でボイラーから加熱した水蒸気を送り込み内部温度を上昇させたとする。ここで，装置に取り付けた温度と圧力が所定の値に到達したとして，送り込んだ水蒸気量が同じであった場合，容器に封入された水の量は当初固体サンプルが保持していた水分量だけ，多いことになる。固体サンプルが液体水に浸漬して処理されているのか，気体に晒されているのか，全く状況が異なる。空隙体積と封入された水分量を把握することの重要性は再度強調したい。なお，温度と圧力を操作する流通装置であれば，このような心配が不要である。

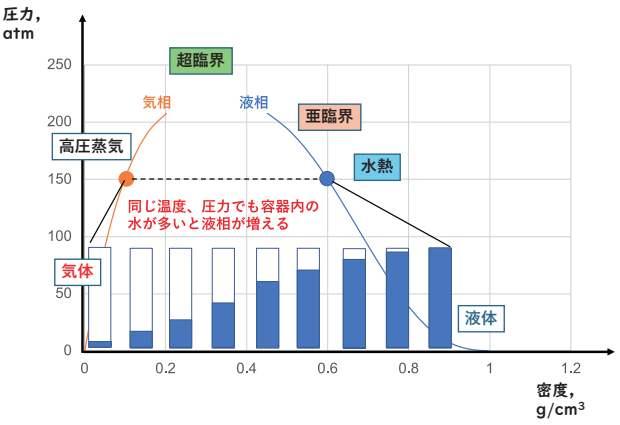

図3　回分式装置における同温・同圧における気液相体積の変化

3.　高温高圧水の利用技術

3.1　有機資源変換

高温高圧水を化学反応の場として利用することに注目する。密度変化にともなうイオン積や誘電率の変化は，物質の溶解性を変化させるばかりでなく，化学反応の経路や速度も変化させることができる。有機資源に関わる化学反応では，イオン反応，ラジカル反応，そして分子反応により進行する。

3.1.1　低分子有機物の変換反応

高温高圧水中での低分子有機物の変換反応は事例が多い。イオン反応に関しては，低分子有機物の構造中の官能基の酸性・塩基性に従い，水からのプロトン供給や水酸化物イオンの作用により反応の経路が変化するか，もしくは反応速度が変化する。高温高圧条件であることから，有機化合物中の共有結合が均一的に解離する反応も生じ，この場合，反応を媒介するのはラジカル中間体である。バイオマス関連物質であり，水酸基を3つ構造中に有するグリセリンの反応は，反応条件に応じてイオン反応かラジカル反応のいずれが優勢になるのかが詳細に検討されている[5]。低分子有機物を高温高圧水中で処理する事例として多く検討されているのは，酸化剤を共存させた酸化反応であり，この反応を理解するための詳細ラジカル素反応解析も積極的になされている[6]。

3.1.2　重質有機物資源

3.1.2.1　重質油・ポリエチレン

炭化水素は，構造と炭素数により異なるが，水の臨界点を超えた条件では均一相を形成するものが多い。この水への溶解性は反応場における炭化水素濃度を制御することができる[7]ため，総括熱分解反応速度が大きく変化する。これに基づき，超臨界水など高温高圧水が存在することで重質油改質やポリエチレンの軽質化が促進される[7,8]。

3.1.2.2　バイオマス

高温高圧水中において，木質，草本，藻類バイオマスは，処理温度に応じて，糖化，炭化，液化，ガス化と各種生成物を対象として反応を制御することができる（**図4**）[9]。セルロースの糖化は結晶性により変化するが，非晶質や低分子であれば，ヘミセルロースの加水分解も含め，200°C程度までに生じる。250°C程度の反応温度で炭化が進行し，350～450°C程度で液化が進行，さらなる高温ではガス化が進む。添加物により反応速度や反応経路が変化すること

著作権法により無断での転載等は禁止されています

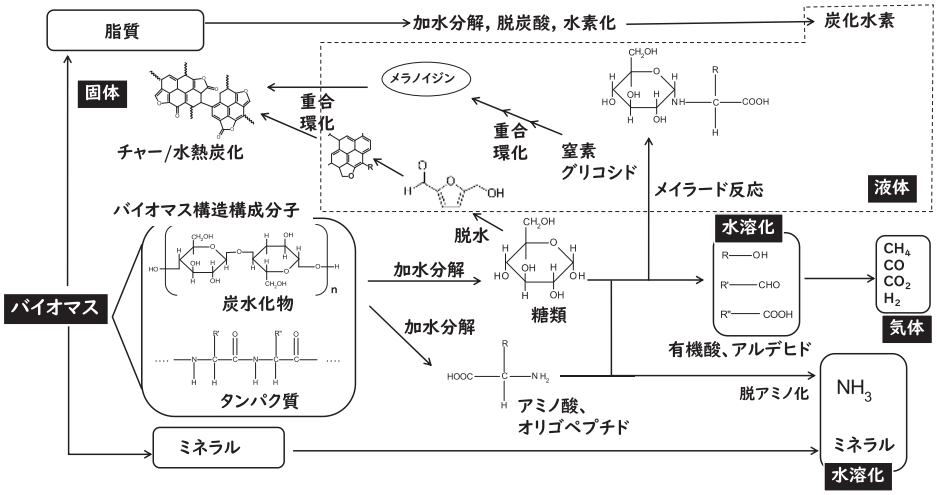

図4　タンパク質を含有するバイオマスの反応経路概略マップ[9)]

もあり，例えば触媒を添加することにより低温でガス化を進ませることもできる。循環型社会構築に向け，更なる検討が進められている。

3.1.2.3　プラスチック類

高温高圧水中では，エーテル結合，エステル結合といった脱水縮合系化合物に対し，無触媒で加水分解が進行する。この反応を利用した廃棄プラスチック処理技術の開発は継続して検討されており，反応経路，反応速度，モノマー生成挙動などに関する知見はかなり蓄積されている[10, 11)]。複合プラスチックに当該技術を適用すれば，ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリアミド（PA）が加水分解されモノマーとして水溶液中に回収できるのに対し，ポリエチレンなどの炭化水素系プラスチックは分解が進まず，マテリアルとして回収できる。著者が参加するNEDOプロジェクトにおいて，実用化実証について検討を進めている。

3.2　無機化合物

高温高圧水への金属化合物（塩や酸化物）の解離定数や溶解度の測定例は多く，化合物種の存在分布の温度，pHによる変化などを予想するモデル式も複数構築されている[12, 13)]。これら基礎的知見をベースとし，過飽和度をコントロールしたナノ粒子合成は広く実施されている。また近年蓄電デバイスとして欠かせないリチウムイオン電池について，正極材の合成に高温高圧水が有用であることは知られている[14)]一方，LIBに関する欧州規制[15)]に応えるべく，正極材再生に対する高温高圧水利用技術開発[16, 17)]も積極的に展開されている。

4.　おわりに

高温高圧水は，様々な資源変換に活用できる溶媒である。水という環境・生体に適合する物質を広範囲な条件で活用し，有機資源，無機資源を高効率に変換するプロセスを構築するためにも，高温高圧条件を含めた水の利用技術の開発を進める必要がある。我々の生活に欠かせない電力は高温高圧水の働きにより生み出されており，意識の外にあっても常に高温高圧水の恩恵に預かっている。高温高圧水技術は，モノづくりの動脈においてもその威力を発揮するが，各種リサイクルといった静脈側でもその有用性は示されている。今後その重要性はますます高まるものと思い，実用に資する大型プラント開発も加速度的に進められることを期待する。

参考文献

1）酒井均著：地球と生命の起源，講談社ブルーバックス(1999)
2）大島康郎著：生命は熱水から始まった，東京化学同人(1995)
3）編集委員会編：水熱科学ハンドブック，技報堂出版(1997)
4）Harvey AH, Peskin AP, Klein SA（2013）NIST/ASME Steam Properties Database, software version 3.0. Standard Reference Database, NIST.
5）Buhler, W *et al.*：J. Supercrit. Fluids, **22**(1), 37-53(2002).
6）Jiang, Z.：Appl. Sci. **10**, 4937(2020)
7）渡邉賢他：高分子論文集，**58**(12)，631-641(2001)
8）Osato, K. *et al.*：J. Jpn Inst. Energy, **91**, 303-310(2012)
9）渡邉賢：日本エネルギー学会機関誌えねるみくす，**99**, 672-680(2020)
10）新井邦夫，阿尻雅文，渡邉賢：高圧ガス，**36**(9)，816-820(1999)
11）渡邉賢他：ケミカルエンジニヤリング，2010年10月号 55-61(2010)
12）Sue, K., *et al.*：Ind. Eng. Chem. Res., **41**, 3298-3306(2002)
13）Voisin, T. *et al.*：J. Supercrit Fluids, **120**, 18-31(2017)
14）Kang, S. *et al.*：J. Energy Storage, **67**, 107515(2023)
15）EU Legislation：COM[2020]798
16）Qingxing, Z. *et al.*：J. Chem. Eng. Jpn., **54**(6)，344-350(2021)
17）Cao, Y., *et al.*：Energy Storage Materials, **70**, 103475(2024)

著作権法により無断での転載等は禁止されています