

要 旨

超臨界流体は液体にも気体にも無い独特の特性を持つため、多方面での応用が期待されている。これらの特徴と応用の可能性を展望する。臨界温度以上ではこれらの流体は液体や固体などの凝縮相を生成しないため、ドライゲル製造などの超臨界乾燥に利用されている。溶解度などの溶媒としてのパラメーターを連続的に変化させることができる。したがって、抽出、塗装あるいは化学反応の溶媒としての多くの長所を持つ。超臨界水は強い加水分解能力を維持しながら有機物質に対する高い溶解性を示す。このような特異な性質により廃棄物分解溶媒として超臨界水利用が期待されて

いる。多くの物質に対して強い溶解性を示すにもかかわらず、超臨界状態の溶媒分子は溶質分子に対して強い溶媒和構造をつくらず、溶質や触媒の活性に悪影響を与えない。これらの特性により、抽出、廃棄物処理、無機多孔体合成、塗装、および有機反応において興味ある性質が見出されている。この特性は分子運動による超臨界流体中での局所構造の“ゆらぎ”に起因していると考えられる。このような“ゆらぎ”による超臨界流体中の不均質性を利用することにより、分子触媒、固体触媒、酵素あるいは吸着材などの共存下での有用かつ興味ある反応の実現が特に期待される。

キーワード 超臨界流体, 超臨界水, 溶解度, 溶媒和, 抽出, 廃棄物処理, 塗装, 有機反応

Abstract

The many advantages of supercritical fluids come from their interesting or unusual properties which liquid solvents and gas carriers do not possess. The properties and possible applications of supercritical fluids are reviewed. As these fluids never condense at temperature above their critical temperatures, supercritical drying is useful to prepare a dry-gel. The solubility and other important parameters as a solvent can be continuously adjusted. The supercritical fluids show advantages as solvent for extractions, coatings or chemical reactions, due to these properties. Supercritical water shows a high solubility for organic matter and a strong hydrolyse ability. Supercritical water is

expected to be useful in waste processings. Although they shows a high solubility for many solutes or molecular catalyses, solvent molecules under supercritical conditions gently solvate the solute molecules and have little influence on the activities of the solutes and the catalyses. This property would be attributed to the local density fluctuations around each molecule, due to the high molecular mobility. The fluctuations in the supercritical fluids would produce heterogeneity that would provide novel chemical reactions with molecular catalyses, heterogeneous solid catalyses, enzymes or solid adsorbents.

Keywords

Supercritical fluids, Supercritical water, Solubility, Solvation, Extraction, Waste Processing, Coating, Organic Reaction

1. はじめに

超臨界水を用いた有機系廃棄物の分解処理など、近年超臨界流体への関心が高まっている。液体と気体との変化がある温度以上では観測されなくなる事実、すなわち臨界点が存在する事実の発見は1822年¹⁾までさかのぼる。この臨界点を越えた温度・圧力の状態が超臨界状態と呼ばれる。この臨界点はTable 1²⁾に示した例のように高圧であることが多いため、臨界点近傍あるいは超臨界状態の系統的研究には高圧(場合によっては高温・高圧)の実験設備が必要である。このことが、この分野の研究が比較的近年になるまで少なかった主因であると考えられる。

このような超臨界流体の研究および応用開発は、まず1960年代の後半から70年代にかけて第1

のピークを示し、約15年後に第2のピークを示した。第1のピークはコーヒー豆からのカフェイン抽出に代表される分離・抽出技術で1978年ドイツでの実用化以来多くの実用化プラントが稼働している。第2のピークは米国国防省が化学兵器の完全分解の手法の一つとして超臨界水の利用に目をつけたことに端を発する有機(廃棄)物の分解に関するものである。そして、新たな材料合成プロセスへの可能性への興味から第3のピークを迎えようとしている。

2. 超臨界流体とは

超臨界流体は、Fig. 1に示した「臨界点以上の温度・圧力の状態にある流体」と説明されている。これだけではいかにも不親切で実感をつかめない。

これを取り扱う者の実感としては、「(高圧)気体」と区別はない。密閉容器を用意しないと取り扱いができない非凝縮状態である点において気体と区別されない。「一定温度で圧力を上げていっても不連続に密度などが変化して液相に変態しない“気体”である。」と考えてさしつかえない。物質は分子間の相互作用により凝集して液相や固相を形成する力と、熱運動により自由に動きまわろうとする力のバランスで相変化する。ところが、高温になると、加圧により分子間距離をどんなに小さくしても、分子が自由に動き回ろうとする力に分子間力が打ち勝てなくなる。そうなる凝縮相をつくらない超臨界状態となる。

ところが、圧力を上げると気体の密度は高くなる。そうなる分子間距離は短くなり分子間相互作用は無視できなくなる。すなわち中にある分子の側、すなわちミクロな立場から観ると液体状態に近い状態となっている。分子の動きを直接観察出来たとしたら、その運動は気体状態のように激しいが、それを一時停止状態の写真で観ると液体のそれに類似していると推測される。

Table 1 Critical Points of typical Solvents²⁾

Compounds	Critical Temperature (°C)	Critical Pressure (atm)	Critical Density (g/ml)
Carbon Dioxide	31.3	72.9	0.448
Ammonia	132.4	112.5	0.235
Water	374.15	218.3	0.315
Nitrous Oxide	36.5	71.7	0.45
Xenon	16.6	57.6	0.118
Krypton	-63.8	54.3	0.091
Methane	-82.1	45.8	0.2
Ethane	32.28	48.1	0.203
Ethylene	9.21	49.7	0.218
Propane	96.67	41.9	0.217
Pentane	196.6	33.3	0.232
Methanol	240.5	78.9	0.272
Ethanol	243.0	63.0	0.276
Isopropanol	235.3	47.0	0.273
Isobutanol	275.0	42.4	0.272
Chlorotrifluoromethane	28.0	38.7	0.579
Monofluoromethane	44.6	58.0	0.3
Cyclohexanol	356.0	38.0	0.273

これが、「超臨界状態は気体と液体の中間の状態である。」と言われる由縁である。

3. 超臨界流体の特徴

「液体と気体の中間の状態にある超臨界流体は、気体のように高拡散で、液体のように高い溶解性を示す。」これが、良く言われる超臨界流体の特徴である。この表現では相反する2つの性質を両立させることの出来るすばらしい溶媒のように読み取れてしまう。しかし、Fig. 2に示したように、圧力を高くして密度を上げれば溶解度は高くなるが、それと同時に拡散は遅くなる。また、単純系では溶解度は液体よりは低く、拡散は気体より遅いことも事実である。

従って、特徴を一般的に示すには限界があり、後述の応用分野ごとに、利用している特徴が異なる。しいて、列挙すると以下ようになる。

- ① 圧力変化や固体表面などで液体（凝縮相）を生成しない。
- ② 流体の物性；密度（溶解性）、極性、粘性を連続的に、しかも広い範囲で制御することが可能で

ある。

③ 特に臨界温度・臨界圧力近傍では、Fig. 3に示したように、非常にわずかの圧力変化で物性を大きく変化させることが出来る³⁾。このことは、臨界点付近では溶質添加や固体表面などの外乱や流体内のゆらぎにより、物性の大きく異なる状態を同時に実現し得ることを示唆している。

④ 分子間の相互作用による分子の会合、あるいは溶質分子の溶媒和構造の形成は局所的であり、寿命が短い。したがって、反応を阻害しない⁴⁾。

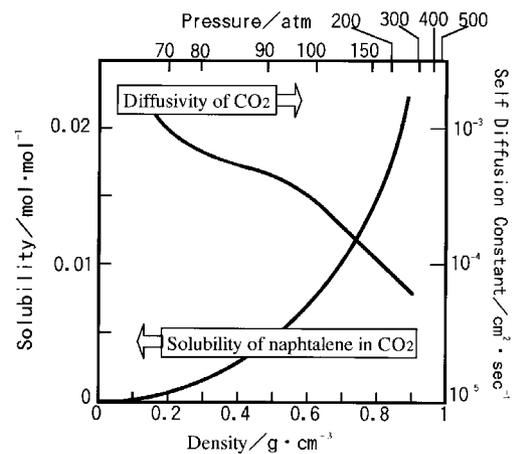


Fig. 2 Diffusivity CO₂ and solubility of Naphtalene in CO₂ at 40°C.

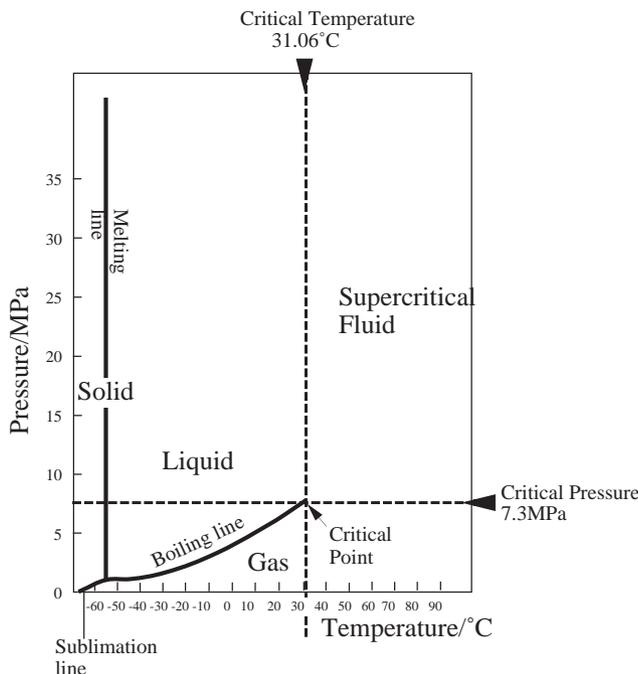


Fig. 1 Phase (Pressure-Temperature) diagram for CO₂.

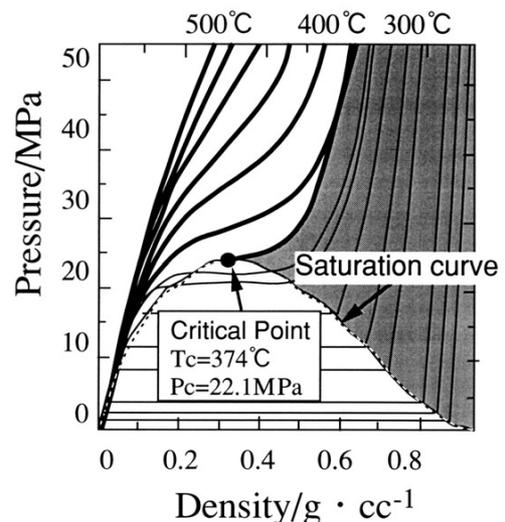


Fig. 3 Pressure-Density Curves for Water³⁾.

⑤二酸化炭素のような常温・常圧で気体の物質は反応終了後常圧に戻すことにより容易に除去できる。

これらの一般的特徴に加えて、超臨界水の場合には水特有の性質が超臨界水利用の可能性を広げている。これについては、5節で詳述する。

4．抽出溶媒としての応用

4.1 基本原理

超臨界流体の種々の溶質に対する溶解度は液体に比べて決して高いわけではない。これを抽出溶媒に用いる場合の特徴は、Fig. 2に示したように溶解度を連続的に大きく変化させることが出来ることである。また、凝縮相を形成しないため固体の微細な隙間にも高圧状態で容易にしみ込むことが出来る。これらの性質により目標物質を固体から効率的に溶解し、外部で析出させることが出来る。

大きな溶解度変化が抽出溶媒に超臨界流体が用いられる最大の理由であるが、抽出を効率良く行うために溶解度そのものも増大させたい。そのための有効な手段の一つは溶解度増大のための成分の添加である。添加される成分はエントレーナーあるいはモディファイヤーと呼ばれる。一般的には溶質と相互作用が強く、しかも主溶媒に溶解する成分を数%添加する。このような添加剤は単に溶解度を増加させるばかりではなく、溶媒に対する溶解度の制御により分離特性を向上させる効果もある。分離抽出に関する研究・開発の多くはこのエントレーナー（添加剤）に関するものである。さらに吸着現象を組み合わせることにより精密な分離が可能となる⁵⁾。

4.2 応用例

超臨界流体に対する物質の溶解度の測定は上述の超臨界状態の発見から約50年後に行われ、液体に近い溶解力を持つことは認識されていた。この研究が本格化したのは、1964年のコーヒー豆からのカフェインの抽出に関する特許⁶⁾以降である。これが1978年ドイツで実用化して以来、ホップエキス、香料、たばこのカフェイン、香辛料あるいは医薬品の商用抽出プラントが建設された¹⁾。

これらの操作には高圧（コーヒー豆の処理や香料抽出では130°C・35MPa）が必要なため、実用

化は食品などの高付加価値商品に限定されている。1990年前後の試算では、800トン/年程度の香料抽出プラント⁷⁾では設備費が約300万\$、処理費が約1.1\$（内人件費0.43\$）/kg、20万トン/年程度のコーヒー豆からの脱カフェインプラントでは⁸⁾設備費が3,450万\$、処理費が0.35\$（内人件費0.19\$）/kgと試算されている。処理の連続化などによるコストダウンが課題として残されている。

このような分離・抽出に関する研究・開発は近年も続けられており、1970年から95年の25年間の間に約80件の特許が我が国で出願されている。それらのほとんどは対象物質の新しさを主張するものであり、前節の基本原則に記載した内容以上の発展は少ない。この間の特徴としては、食品では穀物からの油脂成分⁹⁾、卵からのコレステロール¹⁰⁾、食物中の残留農薬¹¹⁾などの不要・有害成分の除去が目立つ。また、中性脂肪とリン脂質の分離抽出などより精密な分離¹²⁾が試みられている。これらの分離では、上記の吸着材との組み合わせなど他の分離方法との組み合わせ⁵⁾や、抽出条件を多段階に設定する工夫が付加されている¹²⁾。

1990年前後を中心にセラミックの射出成形体から成形助剤である有機成分の除去に関する特許が集中的に出願されている。ここでは、樹脂の軟化点以下の温度で成形体を変形させることなく、抽出する条件が模索された¹³⁾。二酸化炭素の密度、すなわち溶解力が飽和する35MPa程度の高圧力で、温度が比較的低温の臨界温度近傍での検討が多い。しかし、前述のように超臨界流体の溶解力は有機溶媒液体ほど強くないため、高分子量のバインダの除去には適さず、低分子量のパラフィンオイルなどの除去に適している¹⁴⁾。

さらに近年は有機高分子から低分子量成分などを除去してその特性改善を狙うなど、材料合成¹⁵⁾に直接関連する適用例も目立つようになってきている。また、環境問題への関心の高まりを反映して、土壌¹⁶⁾、廃棄物¹⁷⁾あるいは動植物組織¹⁸⁾からの有害成分（有機塩素、有機水銀、PCB、殺虫剤、除草剤など）、除去条件の検討結果の報告が多い。これらの多くは二酸化炭素を主溶媒としてアルコールや水をエントレーナーとした抽出の基礎データを提供するものが主である。

分離・抽出は現在でも超臨界流体の中心的利用分野であり、基本データの最も充実している分野でもある。半導体製造プロセスにおける洗浄溶媒としての利用¹⁹⁾も、この技術の延長と考えられる。

5. 超臨界水を利用した有機物分解

5.1 超臨界水の特異性

水は最も広く利用されてきた溶媒であり、しかも最も特異で興味ある性質を持った液体でもある。しかし、臨界点が高圧・高温であるため、その超臨界状態の利用が目ざされたのは比較的近年になってからである。

水の反応溶媒としての特性はイオン積と誘電率で概略理解される。イオン積は加水分解、誘電率は溶質との相互作用の尺度となる²⁰⁾。Fig. 4に示したように、高圧力下では比較的高いイオン積を維持している³⁾。一方、誘電率はFig. 5に示したように臨界点近傍で著しく減少する³⁾。すなわち、超臨界水は溶媒としては誘電率の低い非極性溶媒であり有機化合物を溶解する能力を持つと同時に、高い加水分解能力を持つ活性な状態を維持していると言える。

5.2 有機物分解への応用

亜臨界（臨界温度以下）～超臨界状態の水を溶媒とする特許は1989年前後から出願が目立ち、1993年から著しく増加傾向にある。米国のエネル

ギー省や国防省の化学兵器分解プロジェクトに関連したベンチャー企業であるモーターからの基本特許が1989年前後に出願され成立している²¹⁾。ここでは上記の超臨界水の性質に加えて、酸化剤（酸素）が超臨界水に溶けやすい性質を利用して効率的な酸化分解を可能にしている。さらに、臨界温度以下の水は無機物を溶かしやすく、臨界温度以上では無機塩は析出し有機物を溶かしやすい性質を巧みに利用して無機物の分離処理も可能にしている。

超臨界水は高温・高圧を必要とするため商用プラントにはすぐには結びつかなかった。触媒の利用によりその条件を緩和しようとした試みは、日本触媒を中心に積極的に行われた。同社はこの関連の研究を系統的に実施し、1989年から1995年にかけて約30件の特許を出願している。ここでは、主に触媒の検討が行われ、チタニアやジルコニアなどの酸化物²²⁾、金やパラジウムなどの貴金属²³⁾、あるいは鉄イオンや銅イオン添加²⁴⁾が有効であることが明らかにされている。一方、大阪瓦斯でも日本触媒と同程度の数の特許を出願しており、ここでも臨界温度以下での可能性が模索された。ここでは、不完全な分解反応を、精密ろ過²⁵⁾や生物処理²⁶⁾などの他の処理で補う手法が検討された。

近年は酸化剤を含まない超臨界水そのものによ

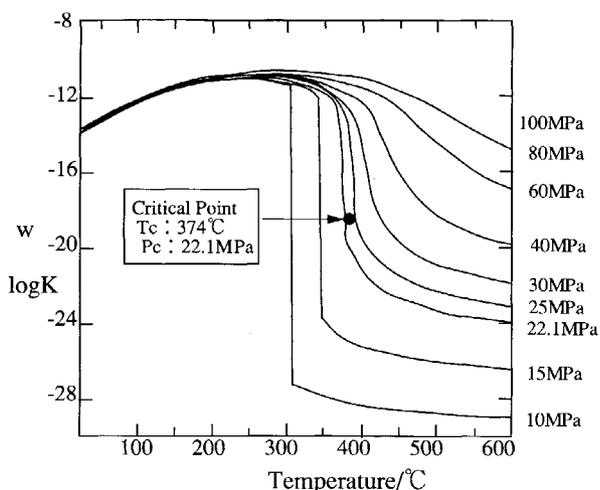


Fig. 4 Ion Product of Water³⁾.

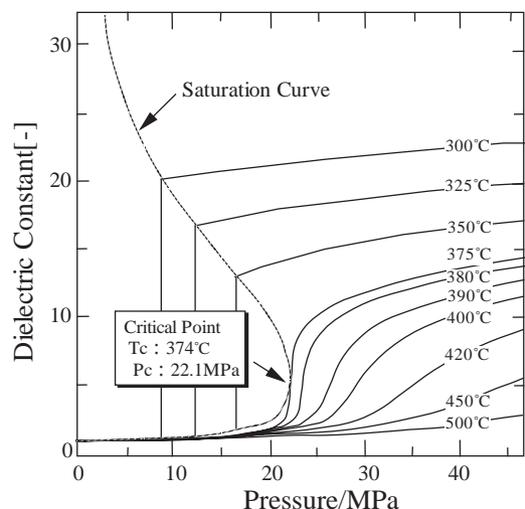


Fig. 5 Dielectric constant of Water³⁾.

る有機物分解作用が注目されている。加硫ゴムの脱硫および油化に関する研究・開発が西川ゴムと高知大学との共同研究で実施された。ここでは、脱硫反応には硫黄吸着材を添加した亜臨界水が有効であり²⁷⁾、さらに分解・油化を進めるには亜鉛酸化物²⁸⁾あるいは塩酸²⁹⁾を添加した超臨界水が有効であることが見出されている。さらに、超臨界水の溶解性および高いイオン積などに起因する反応を、特に反応速度制御の観点からの基礎検討が我が国を中心に積極的に展開されている。超臨界水を使うと従来の酸触媒による分解に比較して102~104のセルロースの分解速度が実現する³⁰⁾。このような基礎検討結果をふまえて、バイオマス³¹⁾、やポリマーの分解³²⁾、あるいは石炭や重質油の改質³³⁾などの研究が始められている。速い反応速度を活かし、反応部分を小型化することによる装置や運転コスト低減が期待されている。

6．最近の研究

6．1 無機多孔体製造～超臨界乾燥の利用

超臨界流体の利用方法の一つとして、超臨界乾燥が知られている。これは、液体に近い密度から気体に近い密度まで、相変化を伴わずに連続的に密度を変化させることが可能である特徴を活かして、溶媒を除去する手法である。この手法は水を多く含む生体物質から電子顕微鏡観察用試料を調整する際に利用されていた。水などの溶媒が気化乾燥する際の固体粒子の凝集による収縮を超臨界乾燥により防止することが可能である。松下電工ではこの性質を無機酸化物多孔体の製造に応用しようとした³⁴⁾。粘土鉱物やゾル-ゲル反応で合成した無機微粒子は水やアルコール等の溶媒中ではこれらの微粒子が高分散した懸濁液あるいはゾルを形成する。この懸濁液の状態を出来るだけ保持して乾燥するには超臨界乾燥が有効である。このような乾燥により、溶媒分子が存在していた空間を空隙として残して、断熱材、吸着材あるいは触媒担体として有用な無機多孔体成形体が合成される。とくに、ゾル-ゲル反応と超臨界乾燥との組み合わせにより、密度が0.01g/cc以下の透明無機多孔体成形体（アエロゲル）の製造が可能である³⁵⁾。

6．2 微粒子製造・コーティング技術

～溶解度変化による析出・結晶成長の利用

超臨界流体は圧力（密度）あるいは添加剤により溶解度を大きくしかも連続的に変化させることが可能である。高圧に保たれた超臨界流体の圧力を急激に容器外に放出することにより、溶解度は急激に低下する。その過程で溶質は析出し無機あるいは有機の微粒子が生成する。この方法は急速膨張 (RESS; Rapid Expansion of Supercritical Solution) 法と呼ばれ、シリカ、アルミナ、ジルコニアなどの無機酸化物³⁶⁾や医薬品や高分子など有機系物質³⁷⁾の微粒子生成が確認されている。ここで生成する微粒子は非晶質である場合が多いが、高温の超臨界水中で反応させた場合、酸化鉄、ジルコニア、チタニア（アナターゼ）やセリアなどの結晶性微粒子が合成できる³⁸⁾。さらに、一回の噴霧で薬効成分をポリ乳酸などで覆ったマイクロカプセル製造が可能となっている³⁹⁾。

急速膨張による噴霧機構は塗装装置と類似している。上記の組成では微粒子が噴霧されるのみで粒子の基盤への均一な付着は期待できない。米国ユニオンカーバイド社では、超臨界炭酸ガスを塗料溶媒およびエアースプレーにおける圧縮空気の代わりとして利用する検討を1980年代半ばから始め現在まで継続し、その基本原理⁴⁰⁾から塗料と溶媒の供給方法⁴¹⁾に至るまでの多くの特許を出願している。塗料の主成分である有機高分子を安定して溶解し、しかも通常の塗装と同程度の仕上がりを実現するため、通常の有機溶媒も添加し、これら三元系での溶解、析出過程が詳細に検討されている⁴¹⁾。理想的には高压容器内ではFig. 6E点で示したように有機溶媒と二酸化炭素の混合超臨界流体にポリマーが溶解しており、スプレー直後は二酸化炭素がまず蒸発し有機溶媒とポリマーのみが残る、そして基材に付着後有機溶媒が蒸発して通常の塗料と同様にポリマー膜が形成される。原理は簡単であるが、膨張時の急激な温度低下、コーティングに適した粘性の維持と最適組成、顔料などの添加物の処理、10MPa以上の高压流体の噴霧など解決すべき課題は多い。これらの課題の他、有害な有機溶媒の低減、装置や運転コストなど実用化までの道のりは遠いが、興味深くしか

も重要な技術である。

6.3 有機合成溶媒としての特徴 ～特異な分子間相互作用

物質の合成においては、溶媒を利用して反応を促進あるいは制御する。その際、反応原料、触媒あるいはその他の添加剤を溶解する能力が溶媒にまず要求される。この反応溶媒に超臨界流体を用いた時の特徴は、碓屋・野依^{4, 42)}による以下の記述に言い尽くされている。

「溶液中の分子触媒反応は触媒と反応分子を溶かして均一系をつくって、物質移動をうまくやるために溶媒を使う。また、液相の分子触媒反応は、立体化学を含む精密な反応制御がしやすい。しかし、溶液中において触媒と反応分子は常に非常に多くの溶媒分子に取り囲まれていて不活性になっていることが多い。このような触媒や反応分子に対する強い溶媒和はしばしば反応の高速化に負の影響をもたらす。溶媒の影響が極端に少ないのは固体触媒を用いる気相反応である。この場合、触媒や反応分子は裸であるため反応が速い。しかし、触媒構造の不均一性等のために、反応制御が困難である。また、分子触媒はここでは使えない。

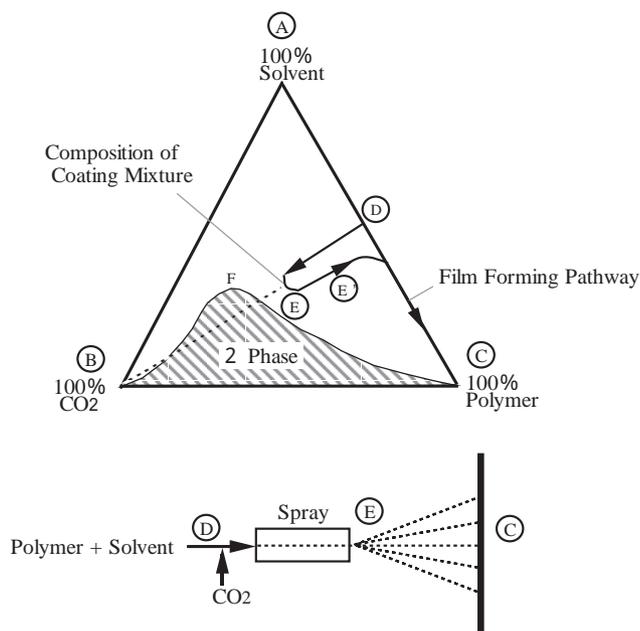


Fig. 6 Fundamentals of coating with supercritical fluids as a diluent⁴⁾

理想的な触媒反応は、気相・液体両相の反応における優位点をともに備えた、高速でかつ高選択的な反応である。これを実現するには、分子触媒を可溶化し、かつ溶媒による不活性化を極力抑える反応系が必要である。われわれが、液体と気体との中間的性質を兼ね備えた超臨界流体に反応場として着目する理由は、まさにこの点にある。」このような着眼点から二酸化炭素と水素から Ru - 錯体を触媒として化学原料として有用なギ酸を合成する反応において、超臨界二酸化炭素を溶媒とすることにより、この反応の高速化に成功した⁴³⁾。さらに、超臨界二酸化炭素に溶解するジメチルアミンを添加することにより、生成するギ酸を超臨界二酸化炭素に不溶なアミン塩として析出させることにより、反応がさらに加速されることも見出されている。ここで言われている「液体と気体の中間的性質」すなわち「分子を可溶化ししかも不活性化しない性質」は前記超臨界流体の特徴④に起因している。2章では超臨界流体は「密度の高い気体」として取り扱えると記した。しかし、反応溶媒の観点から観ると「分子運動の激しい液体」と考えた方が理解しやすい。

酵素反応は通常水溶液中で行われる。ここでも分子触媒の場合と全く同様の理由で、超臨界流体は興味ある溶媒として利用され始めている⁴⁴⁾。この場合、酵素タンパク質が二酸化炭素との反応による酵素の不活性化などの制約も考慮に入れる必要がある。しかし、高反応速度化、水に不溶の分子の反応、分子量のそろった有機ポリマーの合成などに超臨界流体の特徴が活かされている。

7. 結言

多くの興味ある、しかも有用な特徴を超臨界流体は持っている。その中でも、前節の野依らの観点が、最も重要かつ興味ある見方であると考えられる。全体が均一な溶液系でありながら、分子の周囲の状況が常に変化し大きなゆらぎを実現している不均一な状態も同時に実現しているのが超臨界流体の特徴である。このような「ゆらぎ」により、液体と気体の長所を同時に実現出来る溶媒と言える。

超臨界中の固体表面、吸着、あるいは不均一触媒反応など、この「ゆらぎ」を積極的に解明・利

用する研究・開発が今後の興味ある分野の一つであると考えらる。

参考文献

- 1) Taylor, L. T. : Supercritical Fluid Extraction (1996), 1, John Wiley & Sons. Inc.
- 2) アレクス・チアフェイ・クオ : "非 - 圧縮性流体及び圧縮性流体の測定および混合のための方法及び装置", 特開平3-207436
- 3) 猪股宏 : 「超臨界流体の溶媒物性と応用技術」高温・高圧流体を反応場としたニュープロセスの開発調査研究, 山崎仲道編, (1998), 681, 日本高圧力学会
- 4) 碓屋隆雄, 野依良治 : "超臨界流体中における分子触媒反応", 現代化学, 5(1996), 43
- 5) Iwai, Y., et al. : Ind. Eng. Chem. Res., 33-9(1994), 2157
- 6) Zosel, K. : German Patent No.1,493,190 (1964)
- 7) Novak, R. A., and Robey, R. J : ACS Simp. Ser., 406 (1989), 511
- 8) Layers. W. Novak, R. and Linnig, D.A. : Proc. of 2nd Int. Symp. On Supercritical Fluids (1991), 261
- 9) 谷口正幸, ほか : "米穀の処理方法", 特公平03-21140 ; 伊藤延義, ほか : "米の改質方法", 特公平03-78096 ; 伊藤延義, ほか : "米の精白方法", 特公平04-21548 ; 早川克志, 北村育夫 : "改質小麦の製造方法", 特公平06-36725 ; 稲多昭七郎 : "米胚芽食品", 特公平07-16373 ; 吉田修, ほか : "米の改質方法", 特公平07-313077
- 10) 長谷川峰夫, ほか : "加工乾燥卵黄およびその製造方法", 特開平05-146276
- 11) King, J.W., et al. : J. Chromatogr. Sci., 31-1 (1993)1. ; Ahronson, N., Lehotay, S.J. and Ibrahim, M.A. : J. Agric. Food Chem., 42-12(1994), 2817
- 12) Montanari, L., ほか : J. Food Sci., 61-6(1996), 1230
- 13) 中島信顕, ほか : "超臨界流体により成形体中のバインダーを除去する方法", 特公平03-9064 ; 石原守, ほか : "成形体中の脱脂, 焼成方法", 特開昭61-174174 ; 水野誠司 : "セラミックス成形体の脱脂方法", 特開昭63-11577 ; 石原守, ほか : "超臨界流体による脱脂方法", 特開昭63-134574 ; 榎岡弘勝, ほか : "成形体中のバインダの除去方法", 特公平05-12304
- 14) Chartier, T. M., Ferrat, M. and Baumard, J. F. : "Supercritical debinding of injection moldee ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 78(1995)1787
- 15) 木村雅弘, ほか : "ポリエステル処理方法", 特開平03-217422 ; デクロスタ ミシエル エイ, ヤグナンダン インドラダット : " エラストマー製品からの残留添加剤の除去方法", 特表平06-511278 ; 岡任志, ほか : "熱可塑性中剛体の精製方法", 特開平07-216060
- 16) 例えば Snyder, J. L., et al. : J. Chromatogr. Sci., 66(1994), 351
- 17) 例えば, 川本克也, ほか : 第3回環境化学討論会講演要旨集, 4(1994), 492
- 18) 例えば Hale, R. C., et al. ; Intern. J. Environ. Anal. Chem., 64(1996), 11
- 19) ミューラー ウィリアム エー : "超臨界ガスによる物品の清浄方法", 特表昭59-502137 ; 神永賢三, 岡田譲 : "精密洗浄方法および精密洗浄装置", 特開平05-47732 ; 古江俊樹, ほか : "洗浄装置", 特開平05-226311 ; 島田真吾 : "超臨界流体による処理装置および処理方法", 特開平06-126256 ; 南朴木孝至 : "洗浄方法および洗浄装置", 特開平07-284739
- 20) 山崎仲道, 山崎有紀 : "水熱プロセスの可能性と展望", 超臨界技術特集[2], 日本分光 (1997), 10
- 21) ミシエル・モデル : "臨界超過水中における有機物の酸化処理方法", 特公平01-38532
- 22) 三井紀一郎, ほか : "耐水性担体, 該担体を含有してなる水処理用触媒及び該触媒を用いてなる水処理方法", 特公平06-2227
- 23) 三井紀一郎, ほか : "廃水の処理方法", 特開平01-218684 ; 山口義成, ほか : "廃水の処理方法", 特開平06-142660
- 24) 三井紀一郎, ほか : "廃水の処理方法および処理装置", 特開平02-63595
- 25) 木島二郎, 他 : "廃水の処理装置", 特開平02-31896
- 26) 山田昇, ほか : "廃水の処理方法", 特開平02-265696
- 27) 山崎仲道, ほか : "水熱反応による硫黄含有組成物の脱硫方法", 特開平06-287353
- 28) 山崎仲道, ほか : "超臨界域の水による加硫ゴムの油化方法", 特開平06-287352
- 29) 山崎仲道, ほか : "加硫ゴム油化反応促進触媒", 特開平06-287351
- 30) Adschiri, T., et al. : "Noncatalytic Conversion of cellulose in Supercritical Water", j. Chem. Eng. Jpn., 26-6 (1993), 676
- 31) 新井邦夫 : "バイオマス廃棄物の資源化", エネルギー・資源, 16-2(1995), 175
- 32) 榎本兵治, ほか : "プラスチックのガス化方法", 特開平06-299169
- 33) 榎本兵治, ほか : "重質油の改質方法", 特開平06-27963
- 34) 高浜孝一 : "無機多孔体の製法", 特公平05-77606 ; 高浜孝一 : "無機多孔体", 特公平05-71546
- 35) 高浜孝一 : "光透過性多孔体の製造方法", 特開平03-257027
- 36) Matson, D.W., Peterson, R.C. and Smith, R.D. : Adv. Cer. Mater., 1-3(1986), 242
- 37) Griscik, G. J., Rousseau, R.W. and Tja., A.S. : "Crystallization of n-octacosane by the Rapid Expansion of

- supercritical Solutions", J. Cryst. Growth, 155(1995), 112
- 38) Adsciri, T., Kanazawa, M. and Arai, K : J. Am. Ceram. Soc.,75(1992)1019
- 39) Kim, J-H., Paxton, T. E., Tomasko, D. L. :
"Microencapsulation of Naproxen Using Rapid Expansion of supercritical Solutions", Biotech. Prog., 12-5 (1996), 650
- 40) チャンサー・リー, ほか: "コーティングの液体噴霧塗布における希釈剤としての超臨界流体", 特公平06-57336
- 41) ヘンドリック・フレデリク・ボク: "超臨界流体を希釈材として含むコーティングをオリフィスからスプレーすることに適用するための装置及び方法", 特開平04-260460
- 42) 野依良治: "明日の化学を拓く分子触媒", The TRC News, No.56(1996), 1
- 43) 碓屋隆雄, ほか: "ギ酸の製造方法", 特開平07-173098
; 碓屋隆雄, ほか: "ギ酸エステル化合物の製造方法", 特開平07-330666
; 碓屋隆雄, ほか: "ホルムアミド誘導体の製造方法", 特開平07-330698
- 44) Randolph, T.W., et al. : Biotechnol. Lett., 7(1985), 325
(1999年11月8日原稿受付)

著者紹介



福嶋喜章 Yoshiaki Fukushima

生年：1949年。

所属：第2特別研究室。

分野：材料開発。

学会等：日本金属学会，日本化学会，
日本粘土学会会員。
工学博士。