

超音波によって起こる効率的エタノール分溜の謎

大関(株)総合研究所 松浦一雄

本稿でも榊原が紹介しているように、¹⁾現在、超音波とバイオプロセスとの融合的な研究が進展してきている。

さて、エタノール水溶液へ液面下からメガヘルツオーダーの超音波を照射すると、元の溶液中よりも濃いエタノールを含むミストが発生することが報告された。²⁾この時、エタノールの回収装置としてコンデンサーを用いていたが、エタノールの分離性能は従来の蒸留によって得られる気液平衡関係よりも一部の領域で若干すぐれたものであった。ところが、この実験は蒸気の回収装置の能力を調べていただけであって、超音波による気相中へのエタノールのネットの放出能力を調べていたわけではなかった。この点に着目したその後の実験の結果、被処理液を10°C程度のかかなり低い温度に保つことで、20~30 mol%のエタノール水溶液からほぼ100%のエタノールを放出していることが確認された。³⁾そのエタノールの分離特性は、温度が高くなるほど悪くなり、大気圧下での等圧気液平衡曲線へと近づくことが確認された。単位体積あたりの溶液を霧化するために必要なエネルギーを、各エタノール水溶液濃度における蒸発潜熱と比較すると、4~6倍超音波分溜の方がすぐれていた。本方法によれば、非常に効率の良いエタノールの分離方法が示唆される。しかし、そのメカニズムについてはまだ謎が多い。

超音波によって非常に小さい霧が発生する現象は、古くから知られていた。その発生機構には現在二種類あるとされている。発生機構の一つはキャビテーションであり、今一つはキャピラリー波の生成である。キャビテーションとは、液体中に存在する気泡核に超音波による負圧(液体の引っ張り)が与えられると、その気泡が成長し、瞬間的に圧縮破壊される現象である。この際に局所的に数千度、数百気圧の高温高圧状態が作り出され、キャビテーションはさまざまな作用を引き起こす。乳化、酸化、殺菌、高分子の破壊、金属の腐食、反応速度の促進などであり、音響化学作用として非常に注目を集めている。⁴⁾このキャビテーションが、エタノールの分溜に何らかの影響を及ぼしているのではないかと考えられる。しかし、城戸らの報告⁵⁾によれば、振動数が高くなるほどエタノール分離効率が高まり、キャビテーションが周波数の増大とともに起こり難くなることを考えれば、キャビテーションの寄与は負であると考察される。一方、キャピラリー表面波による霧化機構は、溶液表面の超音波による物理的分裂とされている。この液体の分裂は超音波による力、すなわち加速度に非常に関係深い。松本らは、さまざまな金属イオンが存在する溶液を噴霧させ、鉄に対する相対的な分溜のしやすさを論じている。⁶⁾その分溜のしやすさは、超音波の加速度によって説明され、イオン半径が大きく加速度を受けやすい、質量の小さなイオンほど溶液の外に飛び出しやすいとしている。

西らは、エタノールと水のクラスター構造を知るために、溶液の微少な液滴を作り、これを高温真空中に導くことによってクラスターとして断片化し、質量分析計にてエタノールと水の混合溶液の質量スペクトルを測った。その結果、水とエタノールの分子比率が10対1以上になった場合、エタノールの7量体までの質量数においてはエタノール分子が大勢を占め、水分子は主にエタノールの10量体以上のものに結合し、非常に大きなクラスターを形成していることがわかった。⁷⁾すなわち、小さな分子量のエタノールがほぼ純粋な形で溶液の中を動いているわけである。これは、エタノールの疎水基と親水基を合わせ持った両親媒性の性質によると説明される。この事実、超音波によるエタノールの分溜がなぜ効率よく進行しているのかを解く大きな鍵だと思われる。小さなエタノールポリマーほど超音波の加速度、運動エネルギーによって動かされやすいであろうことが推測される。また、2状態モデルによれば、温度が低いほど水分子は水素結合を強固にしクラスターをさらに発達させる。相対的に低分子エタノールポリマーの動きやすさ、軽さが高まるであろう。この推論は、温度を低下させた時に超音波によるエタノールの分離効率が高まることとよく符合する。しかし推論の域を出ない。今後の研究が期待される。

- 1) 榊原：生物工学，73，312(1995).
- 2) 松浦ら：化学工学会第27回秋季大会講演要旨集，Vol. 2，p. 214(1994).
- 3) 松浦ら：生物工学会大会講演要旨集，p. 191(1995).
- 4) サスリック，K. S.：サイエンス，Apr.，p. 88(1989).
- 5) 城戸ら：化学工学会第28回秋季大会講演要旨集，No. 1，p. 183(1995).
- 6) 松本ら：電気学会マグネティクス研究会報告，MAG-91-130，1(1991).
- 7) 西，最田：化学と工業，47，168(1994).