

超臨界流体部会 *NEWS LETTER*

No.9 (2008)

超臨界流体部会は2009年3月で、第1期8年が終了し、継続申請が認められ、第2期目に入ります。部会長の佐古先生をはじめ、副部会長の鈴木先生、事務局の佐藤さんなど多くの方々の努力により、1冊の厚いバインダーとなるほど大変りっぱな継続申請書が完成し、昨年10月化学工学会に提出しました。改めて8年間の部会の実績をみると、毎年当然のように行ってきた、学会、シンポジウム、サマースクール、講演会、国際会議、成果報告書の作成など、その量は膨大で、この部会の活動が如何に活発であったかがわかります。学会による継続審査結果もすべての項目について満足とのことでした。

昨年12月末には超臨界流体に関する教科書「超臨界流体入門」を丸善株式会社から出版することができました。本書は大学学部、大学院の超臨界流体に関係する科目の教科書、あるいは、新たに超臨界流体を扱う技術者の入門書として、化学工学会超臨界流体部会の会員を中心に執筆されたものです。超臨界流体の特性、諸物性、溶液構造に関する基礎編と、超臨界流体を用いた多くの分野の事例による応用編から成ります。これまで、超臨界流体に関する優れた専門書は国内外で多数出版されていますが、入門書は少なく、本書は各方面からの要望に応えるものです。出版にあたり、著者の方々をはじめ多くの部会員の皆様よりご協力を賜りました。この場を借りて、お礼を申し上げます。この本の著作権は部会に属します。会員皆様方にはこの本を広く宣伝いただき、超臨界流体科学技術の普及と超臨界流体部会の存在感をよりいっそう高めていただきたいと思いますようお願いする次第です。

今、超臨界流体技術は広く一般に認知されている反面、実用化が求められているのも事実です。いろいろな分野での実績を積み重ねることで、さらなる展開が広がると思われます。個々の現象の理解や説明も重要ですが、超臨界流体技術としての確固たる地位を得るには、テクノロジーとしての確立が不可欠です。そのためには、実用化が欠かせません。異分野の方や、新しい若い世代の方々による、これまでの枠にとらわれない、自由な発想、異なる視点に基づくアプローチがなければなりません。超臨界流体科学・技術の発展には、その体系化と新たな視点・分野の発展の両輪が揃うことによって、次の大きなステップとなると信じます。自戒をこめて、会員の皆様の果敢なるチャレンジと超臨界流体部会の発展を願います。

超臨界流体部会・副部会長 船造 俊孝 (中央大学)

第 40 回秋季大会・超臨界流体部会シンポジウム報告

オーガナイザー 鈴木 明（産総研）、児玉大輔（日本大学）、
後藤敏晴（日立電線）、船造俊孝（中央大学）

平成 20 年度の化学工学会秋季大会（第 40 回）が、杜の都・仙台市の東北大学片平キャンパスにおいて平成 20 年 9 月 24 日(水)～26 日(金)の 3 日間、開催されました。超臨界流体部会は基礎物性部会と合同で、「超臨界流体技術の新展開」と題して募集を行った結果、82 件の発表応募を頂き、3 日間とも（内 2 日間は 2 会場同時進行で）活発な発表ならびに議論がおこなわれました。シンポジウムテーマは、

「二酸化炭素と水を代表とする超臨界流体利用技術は、高付加価値物質・高機能材料の創製技術、環境保全技術、有機・無機合成技術、さらには省エネルギー技術等として、多くの様々な分野でますます注目され、新展開を見せつつあります。本シンポジウムは、超臨界流体部会と基礎物性部会との合同で、超臨界流体技術の基礎研究から応用技術開発まで幅広い分野の新たな研究成果について活発に議論することを目的としています。また、広く工業化プロセスのための基礎物性に関する研究もこのシンポジウムに含まれます。」

であり、発表総数 82 件のうち、物性関連が 17 件、超臨界水関連が 34 件、超臨界 CO₂ 関連が 31 件でありました。口頭での発表件数では、本シンポジウムが第 40 回秋季大会の各シンポジウムで最も多くの発表であり、超臨界流体研究に関する学会、産業界の取り組みの深さ、興味の大さが示されたものと言えます。本シンポジウムでは展望講演を 3 件計画し、初日（9/24）に静岡大学の孔昌一先生から「超臨界流体中の拡散係数」に関するご講演を、2 日目（9/25）に電源開発株式会社の井原公生先生から「超臨界水を用いた排水中の硫黄化合物処理プロセスの開発」を、そして最終日（2/26）に東京大学の平尾雅彦先生から「環境影響を考慮した化学プロセス設計にむけて」と題してご講演を頂き、いずれのご講演も会場から活発な質疑があり、白熱した議論が行われました。また、本シンポジウムでは、従来から学生の発表者へのインセンティブということを考慮して学生賞を設けています。これは、学生研究者からの発表内容とプレゼンテーション能力の両方を、会場にいる学生以外の参加者が評価するものであり、エントリー 39 件中、8 人を表彰することとしました。その結果、小林史弥さん（広島大学）、Yoo Jungwoo さん（東北大学）、澤井理さん（東京大学）、関口聖之さん（静岡大学）、澤田武則さん（日本大学）、五十嵐輝さん（東北大学）、高橋潤さん（広島大学）及び荒井理沙さん（中央大学）（以上発表順）の 8 名が学生賞を獲得しました。各受賞者からは、本ニュースレターで研究内容をご紹介いただくこととなっています。

以上簡単ではありますが、超臨界流体部会と基礎物性部会との合同で行いましたシンポジウム「超臨界流体技術の新展開」についての報告とさせていただきます。皆様のご協力に深く感謝致します。

オーガナイザー代表 鈴木 明（産業技術総合研究所）

「光ファイバーを利用した超臨界二酸化炭素に対する 金属錯体の溶解度並びに推算」の研究

広島大学大学院 小林 史弥

この度、化学工学会第 40 回秋季大会「超臨界流体技術の新展開」におきまして優秀発表賞を頂くことができ、大変光栄に思います。以下にその研究内容を簡単ではありますが、ご報告させていただきます。

1. 緒言

新しい半導体の成膜技術として着目されている超臨界二酸化炭素 (scCO₂) を用いた超臨界流体堆積法 (Super Critical Fluid Deposition ; SCFD) に関する研究を行っている。その SCFD プロセス設計の原料供給時において、成膜材料前駆体である金属錯体の scCO₂ に対する溶解度が重要となる。そこで、本研究グループでは、測定濃度範囲を広げるため光ファイバーや市販の継手 (クロス) を用いて光路長が変更可能な新規の装置を製作し、高精度な scCO₂ に対する金属錯体の溶解度データを系統的に蓄積するとともに、量子化学計算及び COSMO-RS 法を利用した溶解度の相関・推算法を検討している。

2. 測定方法と測定試料

測定には UV-Vis 分光光度法を使用している。光ファイバーを用いることにより光源及び分光光度計が空気恒温槽外に設置しているため、比較的高温領域においても測定が可能な仕様となっている。また、測定試料には Cr(acac)₃ 及び Co(acac)₃ を用いた。

3. 相関・推算法

3 価の acac(pentane-2,4-dionato) 錯体についての相関式を作成している。この相関式は Chrastil¹⁾ の経験式をベースとしており、それに量子化学計算及び COSMO-RS 法と絡めて表現する手法を採用している。その相関結果を実験結果とともに Fig. 1 に示す。文献値を含めた 5 種類の 3 価の acac 錯体に対して相関誤差 11 % 程度であり、他の温度及び 3 価の acac 錯体に対しても同様の精度で推算できるものと考えられる。今後、更に改良を加えて acac 錯体のみならず、他の金属錯体に対しても適用可能な推算式を構築する予定である。

1) J. Chrastil, *J. Phys. Chem.*, **86** 3016-3021 (1982)

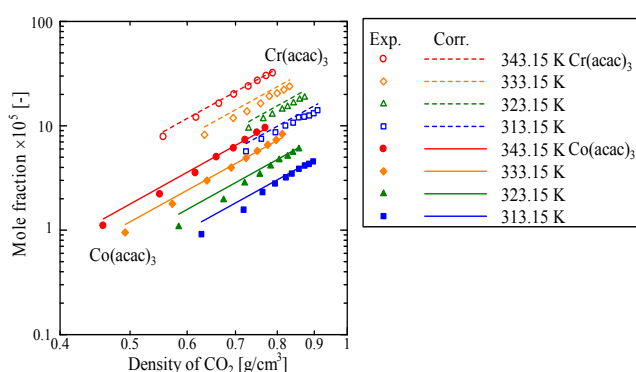


Fig. 1 Solubilities of Cr(acac)₃ and Co(acac)₃ in scCO₂.

Phase equilibrium of organic modified ceria-solvent system

東北大学大学院 柳 正宇

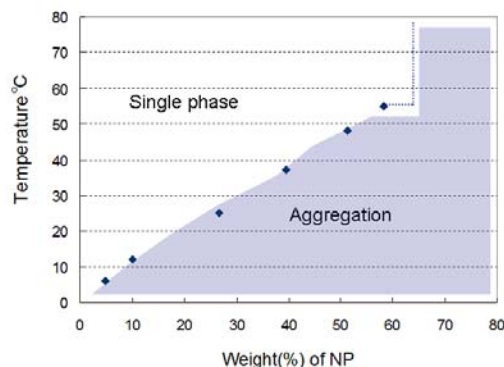
Our laboratory (Adschiri Lab in Tohoku Univ.) has established the in-situ supercritical hydrothermal synthesis of organic surface modified CeO₂ nanoparticles. These hybrid nanoparticles can be dissolved in common organic solvents without

irreversible aggregation thus their inorganic core are protected by organic monolayer. Further understanding of hybrid nanoparticle behavior in solution requires investigation of phase equilibrium in solution system.

The phase transition of hybrid CeO₂ nanoparticle-cyclohexane binary system is observed directly by UV/VIS spectrometer on various concentrations in the wide range of temperature (0°C-80°C). It elucidates the precipitation point which indicates phase transition temperature in each concentration.

The solubility of hybrid CeO₂ nanoparticle shows linear relationship with temperature. However they aggregate over 65wt% in the all range of temperature. It means the particles are close enough to make strong aggregations so they cannot be dispersed even at the high temperature.

This solubility study can describe the interaction between our hybrid particles and solvent molecules. This thermodynamical analysis will lead to new understandings and control of hybrid nanoparticles' solution behavior.



超臨界水を用いた微粒子担持技術の研究

東京大学大学院 澤井 理

超臨界水含浸法は、超臨界水の高拡散性を利用することで多孔質材料へ微粒子を均一に担持させられることが期待されている。特に、担持粒子の分散度、粒径や組成が温度・圧力の操作により自由に制御できる特徴は大きな可能性を有している。

本研究では、超臨界水を利用した担持技術の統一的方法論の確立を目的としている。これまでにα-Al₂O₃をモデル担体して用い、その表面における粒子生成並びに各操作パラメータが与える担持粒子への影響について検討を重ねてきた。多孔質担体として活性炭を用いた検討も行っている。活性炭を用いた試料調製では、細孔内部まで微粒子を担持できることを実験的に明らかにした。また、本手法によりパラジウム粒子を担持した活性炭は、市販のパラジウム触媒よりクロロベンゼンの水素化脱塩素化反応において高活性を示す結果が得られた。触媒調製法のみならず、種技術としての超臨界水含浸法のさらなる工学的応用が期待される。

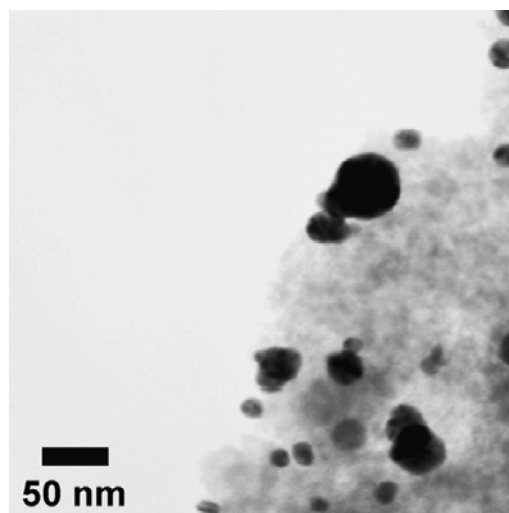


図. 活性炭表面に担持された銀微粒子のTEM写真*

* O. Sawai and Y. Oshima, *J. Supercrit. Fluids*, **47**, (2008), 240.

超臨界二酸化炭素中での高分子微粒子の改質反応の研究

静岡大学大学院 関口 聖之

この度、化学工学会第 40 回秋季大会において、優秀発表賞を頂いたことを大変光栄に思います。今回優秀発表賞を頂けたのは、日頃から研究内容や研究方針等について熱心にご指導して下さいました佐古猛先生や岡島いづみ先生、様々な場面で協力して下さいました佐古・岡島研究室の院生、学部生の皆様、研究に関する理論や数値計算プログラム等について多大なご助言、ご協力を頂きました木村技研、木村次雄様のおかげです。ここに感謝の意を表し受賞の御礼のご挨拶とさせていただきます。

今回発表した研究は、超臨界二酸化炭素中での高分子微粒子の改質反応に関するものです。超臨界二酸化炭素を溶媒に用いた高分子微粒子合成プロセスでは、液体溶媒を用いる従来法と比較して溶媒除去や廃液処理工程が不要になるため、環境に優しい新規の重合プロセスとして期待されています。しかし高分子の改質に必要な不可欠な架橋や共重合を超臨界二酸化炭素中で試みた研究はほとんど報告されていません。そこで本研究では、架橋剤を用いたスチレンの分散重合と、スチレンとメチルメタクリレートの分散共重合を検討しました。その結果、架橋剤濃度や共重合モノマーの仕込み比が高分子微粒子の収率、分子量、粒径等に与える影響を明らかにすることができました。また収率、分子量の時間変化のシミュレーションを行い、分散重合において反応促進と抑制の要因となるゲル効果を考慮することで、収率と分子量を良好に推算できることを明らかにしました。

最後に、超臨界流体を利用する技術の更なる発展を強く期待するとともに、グリーンケミストリー実現のために超臨界二酸化炭素利用技術を適用する際、本研究が少しでもお役に立てることを願っています。

高温高压水中での 6,13-ペンタセンキノン合成

日本大学大学院 澤田 武則

【緒言】

近年の有機 EL ディスプレイの飛躍的な発展にともない、今後、原料となるペンタセンの需要も増加すると予想される。ペンタセンは 6,13-ペンタセンキノンを還元することにより安易に得ることができる。この 6,13-ペンタセンキノンは、通常、EtOH 中で触媒である KOH 共存下において σ -フタルアルデヒドと 1,4-シクロヘキサジオンを原料とした交差アルドール縮合反応により合成される¹⁾。

本研究では、6,13-ペンタセンキノンの環境調和型の合成法の開発が重要と考え、高温高压水が有機物への高溶解性を示すという溶媒としての機能に加え、高い自己解離定数を有することから酸塩基触媒としての機能を併せ持つことに着目し、有機溶媒や触媒無添加の条件で 6,13-ペンタセンキノン合成について検討を行った。

【実験】

実験には内容積 10 cm³ の SUS316 製回分式反応器を用いた。反応温度は 230 °C~400 °C とした。反応器への超純水の仕込み量は 3.5743 g とした。これは純水換算で 400 °C において 30 MPa に相当する。原料は、 σ -フタルアルデヒド、1,4-シクロヘキサジオン、水のモル比が 1:0.5:50~400 となるよう調整して仕込んだ。反応時間は 1 min~30 min とした。生成物の分析は、定性分析には GCMS、定量分析には HPLC、そして GC-FID により行った。

【結果と考察】

まず、各反応温度における 6,13-ペンタセンキノン収率の経時変化について検討を行った。 σ -フタルアルデヒド、1,4-シクロヘキサジオン、水のモル比は 1:0.5:100 と固定した。370 °C 及び 400 °C においては、6,13-ペンタセンキノン収率は時間の経過とともに若干増加するものの、最大収率は 10 % と低く、その後減少する傾向を示した。一方、その他の温度では 6,13-ペンタセンキノン収率は時間の経過とともに増加しその後ほぼ一定となる傾向を示した。なお、250 °C、20 min の実験で最大収率 33% となった。最大収率の温度依存性は、検討した条件において 250°C の水の自己解離定数が最大であることに起因していると考えている。

次に、最大収率を得た 250 °C、20 min において、 σ -フタルアルデヒド、1,4-シクロヘキサジオンのモル比は 1:0.5 と固定し、 σ -フタルアルデヒド、水のモル比を 1:50~400 と変化させた実験を行った結果、6,13-ペンタセンキノン収率は σ -フタルアルデヒド、水のモル比増加にともない増加し、1:400 の時、最大収率 76 % となった。

次に反応時間 3~5 min、収率 76 % を得た反応条件にて、HCl または NaOH を添加し pH を変化させた実験を行った。ペンタセンキノン収率の経時変化の結果から、本反応を一次反応と仮定して反応速度定数を算出した結果を図 1 に示す。pH の増加と共に反応速度定数も増加している。この結果より、本反応は水の塩基触媒効果により進行していることが示唆された。

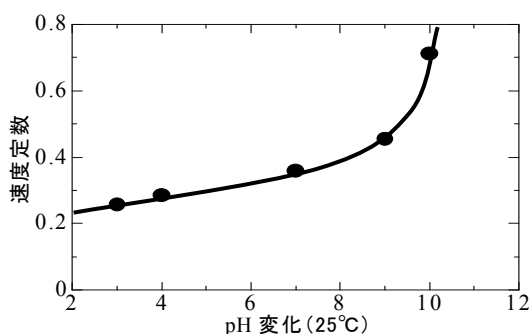


図 1 速度定数 k の pH 依存性

【引用文献】

- 1) V. Bruckner, et al., *Tetrahedron Letter.*, 1, 5 (1960).

超高压超臨界水中における乳酸からアクリル酸への変換反応の研究

東北大学大学院環境科学研究科 五十嵐 輝

【緒言】

アクリル酸は高吸収性樹脂や不織布等に使用される有用物質である。現在はプロピレンの二段酸化法により製造されているため、石油プロセスに依らない新規製造法の開発が望まれる。これを背景に、バイオマスから製造可能な乳酸をアクリル酸へ変換する脱水反応に注目が集まり、そのプロセス化が期待されている。既往の研究では、超臨界水を反応場を用いた際、圧力の増加に伴いアクリル酸収率が向上することが示唆された¹⁾。そこで本研究でも、超臨界水を反応場を用い、従来の検討領域をはるかに超える 40~100 MPa の超高压条件下、かつ無触媒で乳酸の脱水反応を行い、アクリル酸生成の向上について検討を行った。

実験は、100 MPa までの昇圧および急速昇温が可能な流通式反応装置を用いた。反応条件は温度 450°C、圧力 40~100 MPa、反応時間 0.1~1.0 s とした。

【結果と考察】

表 1 に本研究および既往の研究におけるアクリル酸収率の最大値およびその際の転化率、選択率を示す。本研究ではアクリル酸の最大収率は劣るものの、反応時間および選択率において優位性を示した。これは高圧ほど高まる水密度が乳酸の脱水反応を促進したためと考えられる。また、反応時間を延長することでアクリル酸収率の更なる向上が期待できる。

表 1 アクリル酸生成データの比較

	温度 [°C]	圧力 [MPa]	時間 [s]	触媒	転化率 [%]	収率 [%]	選択率 [%]
本研究	450	100	1	なし	35	13	37
Mokら ¹⁾	385	34.5	60	なし	72	18	25
Liraら ²⁾	400	31.0	69	Na ₂ PO ₄	44	15	34

【謝辞】

この度、学生賞を戴きましたことを大変光栄に思います。本研究をご指導くださいましたスミス教授はじめ先生方に心から感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) W. S. L. Mok. et al., *J. Org. Chem.*, **54**, 4596 (1989).
- 2) C. T. Lira et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2608 (1993)

結晶性高分子の微細発泡体製造における急冷操作の影響

広島大学大学院 高橋 潤

この度は学生発表賞を頂くことができ、大変光栄に思います。また発表では多くの方に聴講頂き、貴重なご意見、ご指導を賜り、心より御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

1. 緒言

高分子発泡体の製造では、環境問題やプロセスの安全性から発泡剤はN₂やCO₂へ転換されつつあります。N₂やCO₂等のガスを使用し、ポリプロピレンや高密度ポリエチレン(HDPE)等の結晶性高分子を熔融状態から冷却・減圧しながら発泡させる際、高分子の結晶化に伴って気泡が発生し、微細な気泡を得られることから本研究では冷却操作が発泡体構造に与える影響を詳細に検討することを目的とした。

2. 実験方法

縦20 mm、横10 mm、厚さ0.5 mmのシート状に成形した試料を高圧急冷セルに設置した後、目的の飽和温度（融点以上）、飽和圧力で発泡剤を飽和溶解させた。その後、所定の減圧速度で減圧し、セル内がある圧力（冷却開始圧力）に達した時点で冷却水を装置に導入して試料の冷却を開始した。こうして発泡構造を凍結させた試料の破断面を、SEMを用いて観察し、画像処理ソフトで解析することにより気泡数密度と平均気泡径を得た。

3. 実験結果及び考察

一例としてHDPE+N₂系の結果を示す。実験条件は飽和温度190 °C、飽和圧力10 MPa、減圧速度0.077 MPa/sである。図1に得られた発泡体のSEM画像を示す。冷却開始圧力8及び7 MPaでは小さな気泡が多数発生しているが、6 MPaでは大きな気泡と小さな気泡が混在し、5 MPaでは大きな気泡のみとなっている。小さな気泡は高分子の結晶化による不均質気泡核生成で生じた気泡であり、大きな気泡

は結晶化開始前に均質気泡核生成で生じた気泡である。図 2 に気泡数の冷却開始圧力依存性を示す。小さな気泡は冷却開始圧力が下がるほど増加するが、大きな気泡が増加すると同時に減少する傾向にあることがわかる。そのため微細な発泡構造を得るには大きな気泡が生じる前に冷却を開始し、結晶化を起こすことがよいと言える。

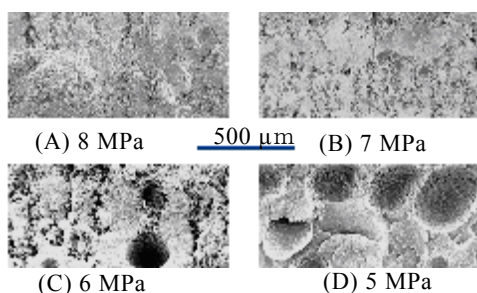


図 1 発泡急冷実験により得られた HDPE の SEM 画像

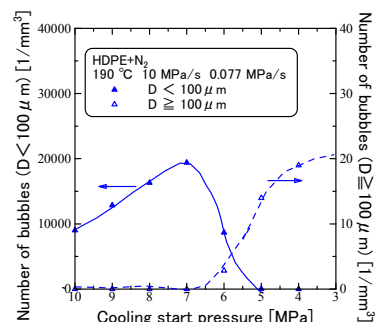


図 2 気泡数密度の冷却開始圧力依存性

ポリエチレンナフタレート解重合の研究

中央大学大学院 荒井 理沙

半回分式反応装置を用いて塩基性熱水雰囲気下でポリエチレンナフタレート(PEN)の解重合反応を行った。反応温度 473 K から 553 K において、解重合は数十分の誘導時間を経たのちに急速にモノマーの生成がみられ、約 90% 以上のモノマー合計収率を得た。反応速度は溶媒の種類によらずモノマー収率基準の未反応率の 2/3 乗に比例し、表面反応モデルで記述できた。活性化エネルギーは 0.6 M 水酸化ナトリウム水溶液、0.6 M アンモニア水溶液、および蒸留水でそれぞれ 141、161、187 kJ/mol となった。513 K 以下の低温域では化学反応律速、それ以上の高温域では、生成物の溶解速度が律速であると考えられる。

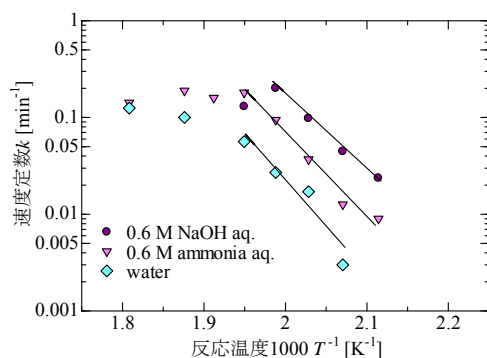


図 1 アレーニウスプロット

FAX 送信票
FAX 022-217-5629
E-mail: i-sato>tagen.tohoku.ac.jp
超臨界流体部会事務局 宛

第 16 回超臨界流体部会 部会集会申込書

化学工学会第 74 年会期中、第 16 回部会集会ならびに懇親会を下記の要項にて開催いたします。年会初日となっておりますので、参加ご希望の方は **3月7日(土)** まで必要事項をご記入の上、メールまたは FAX にてお申込み下さい。

日 時：3 月 18 日(水) 18：30～20：30

場 所：ホテルモントレ横浜
〒231-8526 横浜市中区山下町 6-1
TEL 045-330-7111 (代表)
FAX 045-662-3536

交 通：・みなとみらい線「元町中華街」駅 1 番出口
右方向山下公園側 徒歩約 3 分
・JR 根岸線石川町駅中華街口より徒歩 10 分
・JR 根岸線関内駅南口より徒歩 15 分
・横浜市営地下鉄関内駅 1 番階段出口より徒歩 15 分



定 員： 60 名

参加費： 部会員：¥6,000- (参加費無料、懇親会費¥6,000-)
部会学生会員：¥3,000- (参加費無料、懇親会費¥3,000-)
化学工学会会員非部会員：¥8,000- (参加費¥2,000-、懇親会費¥6,000-)
化学工学会会員非部学生会員：¥4,000- (参加費¥1,000-、懇親会費¥3,000-)
非化学工学会会員非部会員：¥10,000- (参加費¥4,000-、懇親会費¥6,000-)

* 会費は当日集金いたします。*

* 該当する会費種別を○で囲んでください

- | | | |
|-----------------|---------|----------------|
| ・部会員 | ・部会学生会員 | ・化学工学会会員 非部会員 |
| ・化学工学会会員 非部学生会員 | | ・非化学工学会会員 非部会員 |

参加者氏名

ご 所 属

ご 住 所

電話番号

E-mail

備 考

* お申込み締め切り日は 3 月 7 日 (土) です。

【超臨界流体部会 HPのご案内】

超臨界流体部会の HP があるのをご存知ですか？News Letter のバックナンバーや議事録、掲示板、超臨界流体の研究をしている研究室紹介、求人紹介などが掲載されています。超臨界流体部会 HP は、化学工学会本部にサーバーが設置されており、以下の通りになります。会員各位のご活用をお願い申し上げます。

URL: <http://www2.scej.org/scfdiv/>

ID: scfdiv

PW: scf2003

編集後記

超臨界流体部会は設立から第 1 期の 8 年が終了し、継続申請が認められ 4 月より第 2 期目に入ります。また、佐古猛部会長の任期は、この 3 月をもって満了となります。この間、超臨界流体部会ニュースレターは、1 年に 1 回の発行から 2 回の発行になり、会員各位のご協力により部会の様々な行事も活性化され、化学工学会以外の超臨界流体に関する学協会との共同行事を開催するなど、多くの成果を生んできたかと思えます。会員各位の超臨界流体に関する研究成果が、国内外に発信され、企業化も進んでいるかと思えます。

今後とも、超臨界流体部会の益々の発展に、皆様のご理解、ご協力、ご支援のほど、よろしくお願ひ申し上げます。

化学工学会超臨界流体部会 事務局
〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1
東北大学多元物質科学研究所阿尻研究室
TEL&FAX: 022-217-5629
e-mail: i-sato@tagen.tohoku.ac.jp