

# 超臨界流体部会 *NEWS LETTER*

No.10 (Nov. 2009)

4月に佐古先生から部会長を引き継いでから、皆様のお陰を持ちまして部会活動も順調に進み、厚くお礼申し上げます。

恒例の8月のサマースクールでは、50名以上の参加をいただき、講演の他に超臨界流体についての議論や、秋季大会運営、学生賞選考について夜遅くまで熱く議論を交わし、親交を深めました。来年は材料班が担当幹事ですので、本年同様、活発なサマースクールとなるよう、企画お願いいたします。9月には2008年度活動成果報告集(No.6)を刊行できました。これは、佐古前部会長のときより着手したもので、部会の重要な活動の一つです。来年には次の活動成果報告集の準備に取り掛かります。活動成果報告集について、検索できるようにして欲しいなどの要望も寄せられています。部会員の皆様の忌憚ないご意見をお寄せください。先の秋季大会では、オーガナイザーの方々のご努力により、数多くの研究発表を頂き、活発な質疑応答による盛況なシンポジウムを開催できました。特に、大会3日目の最後の発表まで多くの聴衆が会場を占め、大変有意義な学会でした。また、今回、サマースクールの時から学生賞選考委員の方々による活発な議論を経て、綿密な選考により厳正な審査ができたこと感謝しております。来年の秋季大会シンポジウムもぜひ、この選考手順を踏襲し、学生諸君の優秀なる発表に対し表彰したいと考えています。受賞された方々はこれを励みに、益々研究に邁進いただけたらと望みます。

今秋、超臨界流体部会共催の二つの国際会議、10月3日～5日、金沢大学でのMTMS2009(オーガナイザー、金沢大学田村和弘氏)、10月15日～17日、東北大学でSuperGreen2009(オーガナイザー、東北大学阿尻雅文氏、熊本大学後藤元信氏)が開催され、本部会員の参加も多く、大いにこの分野における日本の研究者の存在感を示したと思われまます。また、11月8日～13日にはNashville, TNで開催されるAIChE annual meetingにおいて、日米ジョイントによる熱物性セッション(日本側チェアー：産総研古屋武氏)にも多数の部会員の参加が予定されています。

さらに、部会活動として春の年会まで、成果報告集を用いた部会主催のセミナーをいくつか企画しています。部会の一つの使命として、学会や国際会議のほかに、社会に対する情報発信があります。部会員におかれましては、これらのセミナーに参加いただくだけでなく、気軽に自らセミナーを企画・開催いただけたらとお願い申し上げます。皆様方の研究成果の発信だけでなく、セミナー参加者とのネットワーク拡大により、超臨界流体部会の益々の発展に貢献いただければ幸いです。

超臨界流体部会・部会長 船造 俊孝 (中央大学)

## 超臨界流体部会第8回サマースクール報告

平成21年8月4,5日に、超臨界流体部会サマースクールが熱海ニューフジヤホテルで行われました。今年のサマースクールは、反応・物質変換WGが幹事に当たっており、葭田先生（宇都宮大）、松田先生（東工大）、平田様（東芝）、後藤様（日立電線）と小職の計5名で、企画準備をさせて頂きました。まず、場所と開催日につきまして、ここ数年お世話になっている熱海ニューフジヤホテルで行うことに決め、部会幹事の皆様のご都合を伺いながら、日程の調整を行いました（5月上旬）。平行して、部会幹事およびサマースクール幹事からのご推薦をもとに、テーマのバランスを考慮しながら、以下の8件のご講演をお願いすることにしました。

「物質変換技術としての超臨界流体とその応用」講演プログラム

一日目（8月4日午後）

「高温高压水とマイクロ空間を利用したナノ粒子合成の最前線」 陶 究氏（産総研）

「超臨界水熱合成による金属酸化物ナノ粒子の連続合成とマイクロリアクター内部流動解析」

川崎 慎一郎氏（産総研）

「石油ピーク論とエネルギー収支比について」 天野 治氏（電中研）

「高温高压水中での天然物由来化合物の反応制御（グルコース、グリセリン、脂肪酸、リグニンを中心に）」 渡邊 賢氏（東北大）

二日目（8月5日午前）

「高温高压水の反応器開発と有機合成の展開」 畑田 清隆氏（産総研）

「超臨界水中での反応に対する水の役割」 本間 哲雄氏（八戸高専）

「特殊反応場を活用する有機電解合成プロセスの制御」 跡部 真人氏（東工大）

「亜臨界・超臨界流体中でのパルス放電形成とその分子変換への応用」 佐々木 満氏（熊大）

化学工学会の会告や部会のホームページなどの宣伝については、事務局の佐藤様から力強いサポートを頂き、最終的には51名に参加して頂くことができました。幹事の準備不足から、申込みの出足はやや鈍かったのですが、最終的には例年とほぼ同様の参加者数を確保できたことに安堵しています。

さて、当日は天候にも恵まれ、タイトなスケジュールにも関わらず、すべて予定通り順調に進行させて頂くことができました。講師の先生方には、いずれも興味深い話題をわかりやすくお話し頂き、大変勉強になりました。あらためて感謝申し上げます。また、初日の夜は夕食の後、場所を変えての2次会、3次会と続き、深夜まで楽しく懇親を深めて頂くことができたのではないかと思います。

恒例となったサマースクールも、今回で8回を数えることになりました。普段、学会等の機会では聞くことができない基礎から応用までのまとまったレクチャーを、先端的な研究を行っている先生ご自身から直接伺える機会、特に若手にとっては普段あまりゆっくりお話しすることができない先生との懇親の機会は、サマースクールならではの特徴であり、最大のメリットではないかと思えます。私事ですが、部会になる前の研究会時代に箱根での勉強会に初めて参加し、著名な先生方の講演を聞かせて頂いた上に、夜の宴席では先生方の研究への思いや体験談や苦労話などのよもやまごぼれ話を伺えたことが、この分野で新参者の自分にとって大変良い勉強になったことを鮮明に記憶しています。今年は、学生7名に参加して頂きましたが、もっとたくさんの学生にご参加頂くよう、幹事から積極的に勧誘するべきであったと反省しています。

来年のサマースクールは、材料WGのご担当になります。よろしく申し上げます。

大島 義人（東京大学大学院新領域創成科学研究科）

# 超臨界流体部会学生賞審査方法検討委員会報告

## 1. はじめに

最初に、秋季大会シンポジウムにおいて審査員としてご協力いただいた、超臨界流体部会員の方々にお礼申し上げます。審査規定の送付や審査員のお願いが直前になってしまったにもかかわらず、ていねいな審査をしていただきありがとうございました。

本報告では、審査規定の概要と制定の経緯、審査員の方々にお願いしたアンケートの現時点での集計結果概要について、ご報告させていただきます。なお、この報告内容は審査方法検討委員会の方々に事前におはかりした内容ではありませんため、記述内容の文責は古屋にありますことを申し添えさせていただきます。

## 2. 学生賞審査方法検討委員会

船造部会長の命により、2009年4月に秋季大会オーガナイザーと部会の各WGからの代表からなる、9名の学生賞審査方法検討委員会が組織された。

学生賞審査方法検討委員（敬称略）

秋季大会オーガナイザー：

山田和矢（東芝），松田知子（東工大），孔昌一（静岡大），陶究（産総研）

基礎物性WG：古屋武（産総研），分離・抽出WG：佐藤善之（東北大），

反応・物質変換WG：大島義人（東大），材料製造WG：内田博久（信州大），

単位操作WG：川崎慎一郎（産総研）

## 3. 検討の経過と内容

4月から7月までの約3ヶ月間、検討委員会において討議をおこない、数度の改訂を経て審査方法原案を作成した。この原案を元に、8月の部会サマースクール幹事会において、下記の事項の討議を行い、部会としての方針を決定した。

1) 部会が学生賞を出すことで、学生の「何を」エンカレッジしようとするのか。

2) 審査対象は「学生個人」とするのか、明示的に「学生を含む研究グループ」とするのか。

3) 1)と2)を踏まえて、審査項目としては、どのような項目が考えられるか。

4) 部会が主催するシンポジウムの質を保つという観点から考えると、現在考えられているような学生賞審査をシンポジウムプログラムに組み込むことは、妥当なのか。

サマースクールで決められた方針に従って原案の修正をおこない、41回秋季大会の学生賞審査方法（審査項目・配点・得点計算方法など）を決定した。審査方法の概要は、次のとおりである。（正式な規定については、部会事務局に保存）

ア) 学生賞は、発表を行う「学生個人」を審査対象とする。

イ) 学生賞は各WGが審査を行い、各WGが原則として1人ずつの学生賞選出枠を持つ。

（発表者数に応じて+1人）

ウ) 審査員は各WGメンバから選出し、3名以上で審査を行う。

エ) 受賞者を部会集會に招待し表彰する。

オ) 審査項目と配点

1) プレゼンテーション（Presentation）技術

説明は論理的に構成され、聴衆の理解を助けるようになされているか。

スライドは、説明を適切に補助し、聴衆の理解を助けるように作られているか。

点数： 4 6 8 10

## 2) 発表者の研究に対する理解度と貢献度

2-1) 研究目的に対して、発表者の考えに基づいた、合理的なアプローチがされているか。

点数： 4 6 8 10

2-2) 結果の解釈（考察）に合理性と妥当性はあるか

点数： 4 6 8 10

各項目 10 点満点で合計 30 点が、最高得点となる。これらの審査方法と各 WG の審査員氏名は、事前に学生賞審査にエントリーした学生に公開された。学会当日の審査用紙の回収や採点作業などは、オーガナイザーを中心に行われた。

東北大学の猪股先生には、賞状への受賞者氏名の記名を今回もお願いした。副賞などの準備は、部会事務局の佐藤さんに手配いただいた。ご協力、ありがとうございました。

## 4. 審査員アンケートの集計結果概要

船造部会長からは、審査方法について見直しを行い次回に引き継いでいくようにとの指示もいただいていた。そのため学会終了後、審査員の方々にアンケートをお願いした。正式なアンケートの集計結果は改めて提出されるが、現時点での結果概要を報告する。

審査員にお送りしたアンケート内容：

[A] 三つの審査項目 1)、2-1)、2-2)のうちで、審査しにくかった（点がつけにくかった）審査項目があれば、その項目に○を記入してください。

審査しにくかった理由などのご意見をお聞かせください：

[B] 4点 6点 8点 10点という、4段階の点数の幅は、妥当でしたか？

「妥当ではない」に○をされた方は理由を、また、その他のご意見があれば、お聞かせください：

[C] 今回の学生賞審査全般（審査方法・審査委員数・審査項目など全て）について、良かった所・改善すべき所など、お気づきの点が あればお聞かせください。

[A] については、2-1)、2-2) が審査しにくかったとの回答が多かった。発表者の理解度や貢献度を、どのように評価するのが難しかったとのご意見があった。

[B] については、ほとんどの審査員の方から、妥当であるとのご回答をいただいたが、なんらかの評点の基準がある方が良いとのご意見があった。

[C] については、審査員の数を 5 名程度まで増やしては、学生賞審査のセッションでは「発表 12 分＋質疑 7 分」のように質疑の時間を増やしてはどうか、といったご意見をいただいた。

## 5. おわりに

以上、41 回秋季大会での学生賞について、審査規定の概要と制定の経緯、審査員の方々にお願いしたアンケートの現時点での集計結果概要について報告させていただいた。

あらためて、学生賞審査方法検討委員の皆様、審査をしていただいた部会員の皆様にお礼申し上げます。今後、今回の審査方法の見直しを行い、より良い学生賞審査にしていきたいと思っておりますので、皆様の引き続きのご協力をお願い申し上げます。

学生賞審査方法検討委員会 古屋 武（産業技術総合研究所）

## 第 41 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 山田 和矢（東芝）、陶 究（産業技術総合研究所）、  
松田 知子（東京工業大学）、孔 昌一（静岡大学）

2009 年 9 月 16～18 日、広島大学東広島キャンパスで開催された化学工学会第 41 回秋季大会において、「次代を担う超臨界流体技術」をメインテーマに超臨界流体部会と基礎物性部会との合同シンポジウムを開催いたしました。発表件数は 63 件（展望講演 3 件、総合討論 1 件含む）で 2 会場において 3 日間、活発な議論が展開されました。発表の内訳は、物性関連 18 件（展望講演 1 件含む）、超臨界水関連 21 件（展望講演 1 件含む）、超臨界 CO<sub>2</sub> 関連その他 23 件（展望講演 1 件含む）、総合討論 1 件でした。また、展望講演、総合討論を除いた講演 59 件の講演者の内訳は、大学 46 件、産総研ほか 11 件（原子力機構 1 件、森林総研 1 件を含む）、企業 2 件で、大学が 3/4 以上でした。基礎研究の成果が今後の実用化に寄与することを期待します。

展望講演として、①東工大院生命理工・森俊明先生により「超臨界流体と生体機能関連化学」と題して超臨界流体中での酵素反応と高分子基板表面修飾反応に焦点をあてた最近の研究例の紹介、②東北大院工・佐藤善之先生により「環境負荷低減技術のための超臨界二酸化炭素+ポリマー系の物性研究」と題して、超臨界流体存在下におけるポリマーの物性研究のなかから塗装プロセスにおける減溶媒を目的とした取り組みと射出成形シミュレータの開発に関する紹介、③産総研 CCP・川波肇様により「高温高圧水中での基礎有機反応」と題して超臨界・亜臨界水中における有機反応に関する研究成果と今後の可能性の紹介、の 3 件の講演がありました。また、新しい企画として超臨界流体部会安全 WG による「超臨界流体利用技術の安全管理」と題した総合討論を行いました。

当部会が主催する秋季大会シンポジウムでは、毎回、優れた発表を行った学生に対して学生賞を授与しています。今回は、プレゼンテーション技術および発表者の研究に対する理解度と貢献度を評価指標にして 18 人の審査員による厳正な審査を行い、エントリーされた 26 件のなかから下記の 7 名の方が学生賞を受賞いたしました。おめでとうございます。今後とも、研究を続け、よい成果を上げて超臨界流体分野の発展に貢献されることを期待しています。

### ■基礎物性物理化学

- ・進藤 洋一(東理大院総)「薬剤-二酸化炭素系における融点の測定と構造相関」
- ・古味 慧(東理大院総)「水/超臨界二酸化炭素用界面活性剤の探索と物性評価」
- ・保坂 直輝(東北大院工)「Synthetic 法を用いた二酸化炭素+有機溶剤系の相平衡測定」

### ■反応物質変換

- ・秋月 信(東大院新領域)「金属酸化物触媒を用いた高温高圧水中における高級オレフィンの反応」
- ・川鍋 宏明(熊大院自)「超高压下の亜臨界および超臨界水中でのキシロース分解速度および反応経路」

### ■材料製造, 単位操作 (プロセス技術), 分離抽出

- ・鳥本 将宏 (廣大工) 「PGSS プロセス+追加ガスによるポリマーの微粒化プロセスの開発」
- ・新屋 一馬 (静大院工) 「超臨界アルコールによる炭素繊維強化プラスチックの完全リサイクル」

オーガナイザー代表 山田 和矢（東芝）

## 総合討論「超臨界流体利用技術の安全管理」報告

平成 21 年 9 月に広島大学で開催された化学工学会第 41 回秋季大会シンポジウム「次世代を担う超臨界流体技術」の二日目午後に、超臨界流体利用技術の安全管理についての総合討論が行われました。超臨界研究は、高温高压ゆえに通常の化学実験操作に比べて潜在的な危険性が高いと考えられている一方で、体系的な安全管理指針が整備されているわけではなく、法的にも既存の法律が想定していない分野であることから、研究の内容によってはどのような法的規制が関わるかすら曖昧である場合も存在します。本部会では、超臨界流体分野の安全に関する自主的な取り組みとして、昨年度に安全 WG を立ち上げ、各研究者が個々に蓄積してきた当該技術の安全確保に関するノウハウや事例を集約し、それらを体系的に整理することによって、専門的観点からの合理的な安全指針の提案と共有化を目指した活動を行ってきました。今回の総合討論は、本分野に携わる研究者が共通で抱える安全管理や法律対応などの問題について、部会員が個別の研究テーマを超えて議論する初めての機会として、本部会安全 WG が企画提案し、実現したものです。

総合討論では、まず大島が、この企画の趣旨の説明と、昨年秋に実施した超臨界実験中の危険事例アンケートの結果報告を行いました。続いて、鈴木明氏（産総研）から、超臨界研究に関連する法規の概説および法適用や規制緩和の実情について解説がありました。さらに、鈴木章悟氏（(株)リコー）から、産業界での安全管理や法律対応に関する課題等について、事例の紹介を含めた話題提供が頂きました。最後に、これらの話題をふまえ、本分野の安全管理に関する課題や方向性について、フリーディスカッションを行いました。講演時間 40 分という時間的な制約があり、議論に十分な時間を費やすことができなかったのがやや残念でしたが、会場で配布したアンケートにも約 10 件の回答を頂き、特に教育のためのテキスト作りや管理指針の整備に注力すべきであるというご意見を多数頂くことができたのは、大きな収穫であったと考えています。

超臨界技術の安全性の確保は、研究分野としての今後の発展に不可欠であるとともに、技術普及の観点からも重要な課題であることは間違いありません。研究促進を妨げることのない合理的で本質的な安全管理のあり方については、超臨界分野に関わる研究者が協力して主体的に検討すべき課題であり、専門家集団である当部会の果たす役割は極めて重要であると考えられます。また、新しく超臨界の研究を始めようと考えている研究者や、毎年研究室に入ってくる新人学生に対する安全教育のガイドラインとして、実験に関する基礎的注意事項、法的規制、事故事例などをまとめた書籍等のテキスト化も、部会が取り組むべき喫緊の課題であると考えております。今後も、本分野の安全管理や安全教育については、引き続き当部会が中心となって活動を進めていきたいと考えておりますので、皆様のご支援とご協力をよろしくお願い申し上げます。

なお、今回の総合討論開催にあたり、船造部会長をはじめ、討論にご参加頂いた皆様、関係者各位のご協力に深く感謝申し上げます。特に、陶究氏（産総研）には講演申込みや当日の司会などで多大なるご尽力頂きましたことを、この場を借りてご報告申し上げ、謝意を表させていただきます。

安全 WG 大島 義人（東京大学新領域創成科学研究科）



## 薬剤-二酸化炭素系における融点の測定と構造相関

東京理科大学大学院 進藤 洋一

近年の報告から、高压二酸化炭素の存在下において、有機物の融点が降下することが分かっている。この性質を利用することにより、有機溶媒を使用しない薬剤の微粒化プロセスの構築などが期待できる。プロセスの実用化には、圧力により、薬剤の融点がどのように変化するかを分子構造から予測できることが望ましい。しかしながら、薬剤の融点降下に関する報告例は少ない。そこで本研究では、高压二酸化炭素下における薬剤の融点データを蓄積するとともに、構造と融点降下の相関性を見出すことを目的とした。

Fig. 1 に、各薬剤の CO<sub>2</sub> 圧力と融点の関係を示す。全ての薬剤が加圧により融点降下したが、その中でも Ibuprofen の融点降下度が最も大きいことが分かる。これは、他の物質がベンゼン環を 2 個、またはナフタレン環を有するのに対し、Ibuprofen はベンゼン環を 1 つしか有しないことにより、ベンゼン環同士の相互作用などが小さいためであると考えられる。

### 【抱負】

この度学生賞をいただき大変光栄に思います。化学工学会での経験を糧に、今後の研究を頑張りたいと思います。

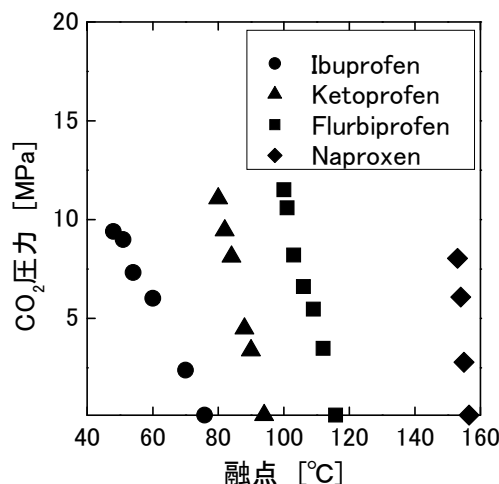


Fig. 1 各薬剤の CO<sub>2</sub> 圧力と融点の関係



## 水/超臨界二酸化炭素用界面活性剤の探索と物性評価

東京理科大学大学院 古味 慧

近年、超臨界二酸化炭素 (scCO<sub>2</sub>) は無毒、不燃、安価という利点から、従来の有機溶媒に代わる反応溶媒として注目されている。本研究では、scCO<sub>2</sub> に対し親和性の高いフッ化炭素鎖を疎水基に持ち、優れた界面物性を有するジェミニ型界面活性剤を合成し、極性媒体である水の分散性の検討を行った。

耐圧製可視窓付きセルを用いた相挙動の観察の結果、二鎖共にフッ化炭素鎖を持つ、C<sub>n</sub><sup>F</sup>C<sub>3</sub>-s-C<sub>n</sub><sup>F</sup>C<sub>3</sub>-I はフッ化炭素鎖長の増加とともに  $Wo^C$  の値が増加することがわかった。また、界面活性剤濃度 0.04mol% (CO<sub>2</sub> に対し) における温度-密度- $Wo^C$  相図 (Fig.1) からわかるように、フッ化炭素鎖長 n = 8 のものは n = 6 と異なり、低温、低密度領域でも安定なマイクロエマルジョン相を形成することがわかった。

### 【抱負】

今後、今回の学会発表で得たことをもとに、これから日々精進したいと思います。

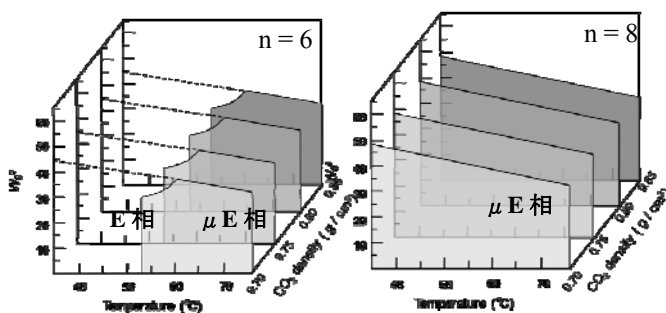
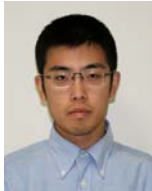


Fig. 1 温度-密度- $Wo^C$  相図



## Synthetic 法に基づく二酸化炭素+有機溶剤系の相平衡測定

東北大学大学院 保坂 直輝

この度、化学工学会第 41 回秋季大会、部会シンポジウムにおいて、学生賞を頂いたことを大変光栄に思います。以下で本研究について紹介いたします。

私が所属している猪股研究室では、塗料中に含まれる VOC の削減を目的に、その代替として高圧 CO<sub>2</sub> を用いるための研究を行っている。その中で私は、当研究室で開発した Synthetic 法に基づく体積可変型窓付高圧相平衡測定装置を用いて、塗料用途で使用される系の基礎物性となる相平衡測定を行っている。Synthetic 法とは組成既知の試料をセル内に仕込み、温度または圧力を変化させて均一相から相境界点を観察することで決定する方法である。本装置の特徴は、小型軽量(約 288 g、8.85 cm<sup>3</sup>)であり直接秤量により組成を決定する点、試料導入バルブがあり逐次組成を変更可能である点、圧力媒体に N<sub>2</sub> を使用しているため装置の洗浄乾燥が不要である点が挙げられ、それら 3 点から迅速な測定が可能である。現在一般に使用されている塗料は、塗膜構成要素のポリマーや顔料、ポリマーや顔料を溶解させる有機溶剤、流動性付与のための希釈剤が主成分であり、希釈剤として多用される VOC の代替として高圧 CO<sub>2</sub> を用いた新規塗装法を確立するためには、ポリマー+有機溶剤+CO<sub>2</sub> 系の相平衡の把握が必要である。現在は装置の立ち上げ段階であるため、装置の健全性検証を兼ね塗料中で溶剤として多用されるケトン類に着目し、CO<sub>2</sub>+ケトン類系の相平衡測定を行った。今後は、実際に塗料用途として使用されるポリマー種および有機溶剤種を用いた、ポリマー+有機溶剤+CO<sub>2</sub> 系の相平衡測定を行っていく予定である。



## 金属酸化物触媒を用いた高温高圧水中における高級オレフィンの反応

東京大学大学院 秋月 信

高温高圧水と固体触媒を組み合わせた反応場の解明に向けた知見を得るため、TiO<sub>2</sub> を触媒とした 1-オクテン(C8)の酸触媒反応の検討を行いました。この反応系では生成物分析の結果、2-, 3-, 4-オクテンと 2-, 3-, 4-オクタノールが生成しており、C=C 結合の異性化、水和、脱水反応が進行していると考えられます。

この反応の水密度依存性について検討を行った結果を図に示しますが、低水密度域では転化率が水密度と共に大幅に減少する一方、高水密度域では水密度と共に増加するという特徴的な傾向を示しました。水の存在下での固体酸触媒反応機構については、①触媒表面上の酸点との反応と、②触媒表面で水が解離して出来たプロトンとの反応の二つがあると考えられ、各水密度についてそれら二機構の和で反応が決まっているとしてフィッティングを行ったところ、転化率(図(a))や 2-オクタノール収率(図(b))等、反応をうまく再現できることがわかりました。またフィッティングの値から求めた各反応の活性化エネルギーは既往の文献と同程度の値を示し、本機構の妥当性が示唆されました。

今後は今回の受賞を励みにし、高温高圧水と固体触媒を組み合わせた反応場の本質に迫ることが出来るような研究を行いたいと考えております。

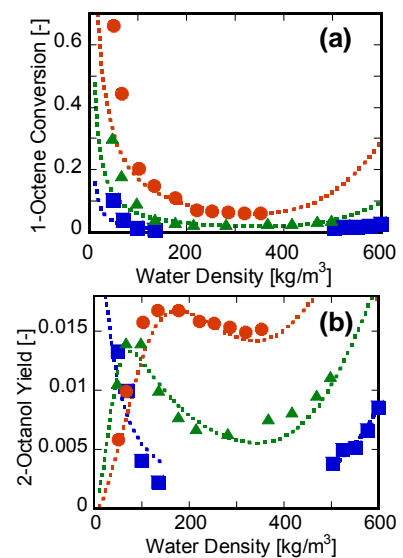


図 水密度依存性  
(a): 転化率 (b): 2-Octanol 収率  
■: 365°C ▲: 390°C ●: 410°C  
破線: Fitting 結果





## 超高压下の亜臨界および超臨界水中での キシロース分解速度および反応経路の研究

熊本大学大学院 川鍋 宏明

【緒言】キシロースは、ヘミセルロースの主成分であるキシランの構成糖であり、有価物の回収が期待されている。その中でも、水を用いた超・亜臨界水無触媒反応に関する研究が数多く行われている。本研究では、圧力を最大 200 MPa まで加圧することで、300°C、200 MPa の高温の条件においても、イオン積、密度がそれぞれ 11 程度、0.89 [g/cm<sup>3</sup>]と、高い値を有した条件での反応を期待し、キシロースの分解実験を行った。

【実験】本装置は、二つの流路を有し、圧力を 30-200 MPa、温度を 200-400°C に設定した結果、滞留時間は、4.76~6.13 秒、0.061~0.143 秒程度であった。いずれの流路においても、0.4 M の原料流に対して水を 4 倍量混合することで反応温度まで昇温した。回収した反応液中の原料、及び生成物の分析には HPLC と TOC を用いた。

【結果と考察】TOC の結果より、炭素収率は 100 % 前後であることから気体や固体の生成物はほとんど無いと考えられる。また HPLC による生成物水溶液の分析結果から、生成物水溶液には原料であるキシロースを始めとして、2-Furfural、Glyceraldehyde、Glycolaldehyde、Dihydroxyacetone、Glycolic acid、Lactic acid、Formic acid、Acetic acid が得られた。300°C までの亜臨界水条件においては圧力の増加とともに 2-Furfural の収率が増加した。一方、350°C と 400°C においては、アルデヒドの収率が増加したため、レトロアルドール縮合反応が優位に進行したと考えられる。アレニウスプロットからも良好な直線関係が得られ、活性化エネルギーは 112.31 [kJ/mol]であった。

【抱負】このような名誉ある賞を受賞でき、大変うれしく思っています。これからも、自分の研究に誇りを持ち、世界に認められるように日々精進していきたいです。



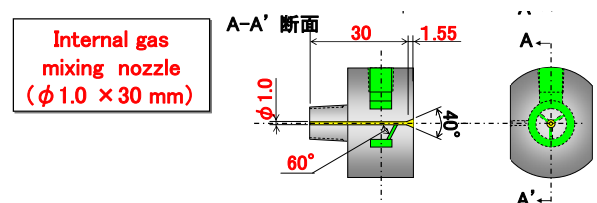
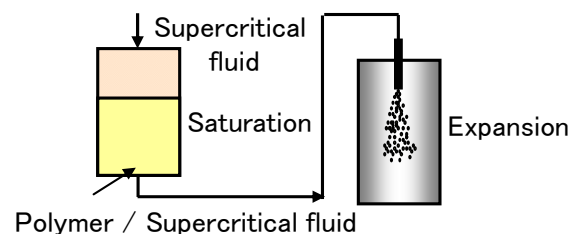
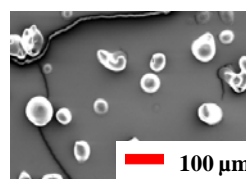
## 超臨界流体を用いた PGSS 法によるポリマーの微粒化の研究

広島大学大学院 鳥本 将宏

今回は思いがけず超臨界部会の学生賞を頂戴することになりまして審査にあられた先生方に厚くお礼申し上げます。以下、私の研究内容を手短かに説明致します。

ポリマー微粒子は、トナー材料や光学材料など幅広い用途があります。近年、環境に対する負荷が小さな微粒子製造プロセスが要求されており、超臨界二酸化炭素を用いた微粒子製造プロセスがいくつか提案されています。

本研究では、それらのプロセスの中で、ポリマーの処理量が多い PGSS (Particles from Gas-Saturated Solutions) 法を検討しています。しかしながら、PGSS 法では有機溶媒を用いた重合法から生成される粒子に比べて粒子径が大きく、分布が広いといった問題点があります。そのため、本研究では主に粒子径を小さくすることを目的とし、ノズルの途中にガスを追加する内部ガス混合型ノズルを近年製作し、粒径、粒度分布、粒子形状に与える追加ガスの影響を昨年より実験によって検討しています。





## 超臨界アルコールによる炭素繊維強化プラスチックのリサイクル

静岡大学大学院 新屋 一馬

現在、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は航空・宇宙用途、釣り竿やゴルフシャフトなどのスポーツ・レジャー用品、医療用途などに多用されています。また自動車本体の軽量化のために量産車への導入が検討されており、今後 CFRP の生産量の大幅な増加が見込まれます。しかし廃棄 CFRP は処理が困難で、大部分が埋立て処理されているため、再利用や再資源化が強く望まれています。そこで本研究では CFRP を超臨界アルコールにより分解し、炭素繊維とマトリクス樹脂の両方を再利用可能なリサイクル法を検討しました。

まず初めに CFRP のマトリクス樹脂である熱硬化性エポキシ樹脂を単独で超臨界アルコール処理し、架橋点のエステル結合のみを選択的に切断して熱可塑性エポキシ樹脂として回収しました。その後、回収した熱可塑性エポキシ樹脂に硬化剤を添加して再硬化すると、新品の熱硬化性エポキシ樹脂の 85% の強度を持つ再生樹脂が得られました。次に炭素繊維と熱硬化性エポキシ樹脂の複合材料である CFRP を超臨界アルコールで処理し、CFRP 中の熱硬化性エポキシ樹脂を熱可塑性化して炭素繊維と分離しました。SEM 観察により、回収した炭素繊維には樹脂成分が全く付着しておらず、その表面に亀裂や損傷も見られませんでした。また単繊維引張り強度試験により、引張り強度の低下は 10% 未満であり、十分に再利用可能なレベルであることが明らかになりました。

以上により、熱硬化性エポキシ樹脂と炭素繊維の両方を再利用することができ、超臨界アルコールを用いた CFRP のリサイクルの基盤技術を確認することができました。

最後に研究を行うにあたりご指導いただきました静岡大学大学院佐古猛教授に深く感謝いたします。

### 行事案内

#### ◆超臨界流体部会材料セミナー

主催：化学工学会超臨界流体部会

協賛：化学工学会関西支部、プラスチック成形加工学会発泡・超臨界利用専門委員会近畿化学協会

日時：平成 21 年 12 月 10 日（木）

会場：大阪科学技術センタービル 8F 小ホール

セミナー 13:00～17:00

挨拶 大嶋 正裕 氏（京都大学）

- ・瀧 健太郎 氏（京都大学）「超臨界二酸化炭素と高分子成形加工」
- ・遊佐 敦 氏（日立マクセル）「超臨界二酸化炭素と低環境負荷のプラスチックの無電解めっきプロセス開発」
- ・内田 博久 氏（信州大学）「マテリアルデザイン場としての超臨界二酸化炭素の溶媒特性と薬物の微粒子創製への応用」
- ・中川 尚治 氏（パナソニック電工）「超臨界水による廃 FRP の再生～熱硬化性樹脂廃材からの高機能材料創成～」

意見交換会 17:15～18:30

参加費 超臨界流体部会部会員 3,000 円（講習テキスト配布、成果報告書なし）

成果報告書の配布を希望する場合は 6,000 円

意見交換会参加費 3,500 円

詳細は部会 Web サイト (<http://www2.scej.org/scfdiv/>) をご参照ください。

## 編集後記

超臨界流体部会は継続申請が認められ、本年4月より第2期目に入りました。それに伴い、以下の通り若干の部会役員の改選もありましたが、ニュースレターなど部会の広報活動に関しては、私どもが引き続き担当することになりました。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、よろしくお願い申し上げます。

編集担当：佐藤 善之（東北大学大学院）  
児玉 大輔（日本大学）

### 超臨界流体部会役員

#### 部会長

船造俊孝（中央大）

#### 副部会長

後藤元信（熊大）、鈴木 明（産総研）、中川尚治（パナソニック電工）

#### 幹事

阿尻雅文（東北大）、岩井芳夫（九大）、内田博久（信州大）、大島義人（東大）、川崎慎一郎（産総研）、川尻 聡（竹中工務店）、児玉大輔（日大）、後藤敏晴（日立電線）、近藤英一（山梨大）佐藤善之（東北大）、陶 究（産総研）、R.L.スミス（東北大）、滝島繁樹（広大）、田村和弘（金沢大）、辻 智也（日大）、平田洋介（東芝）、古屋 武（産総研）、松田知子（東工大）、葭田真昭（宇都宮大）、吉田絵里（豊橋技科大）、若山博昭（豊田中央研）

#### 監事

佐古 猛（静岡大）、山田和矢（東芝）

#### 事務局

猪股 宏（東北大）、由井和子（中央大）

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