

# 超臨界流体部会 *NEWS LETTER*

No.14 (Jan. 2012)

超臨界流体技術が世に出てから四半世紀以上過ぎ、超臨界流体が関係する研究開発は化学・化学工学だけでなく広範な分野に広がってきており、様々な学会で超臨界流体が使われた研究が報告されています。韓国や台湾では超臨界流体の学会組織が数年前からできており、中国でも超臨界流体の学会が定期的に開催されてきています。このような状況で超臨界流体部会のアイデンティティを考えなおす時期であると感じています。化学工学会以外の研究者には超臨界流体部会の存在すら知られていないことも多く、私達も他の分野の研究者についての情報が乏しい状況です。学会の枠にとらわれずに各分野の超臨界流体関連の研究者・技術者が交流できる場を提供できる部会を構築し、特に世界に対して我が国の超臨界流体の研究をアピールするにはオールジャパンで力を合わせる必要があります。

一方、超臨界流体の学会組織ができている韓国、台湾を始め、中国との連携を強化することと、その他のアジア諸国との連携のために、Supergreen の開催母体である Asian Society on Supercritical Fluids を利用するなど海外の他学会との協力関係を築いていき、ヨーロッパに事務局のある ISASF (International Society for Advancement of Supercritical Fluids) にも積極的に関与していきたいと思えます。

もう一つは部会の研究者・技術者が超臨界流体の分野で継続的に活躍できる場を整えることが部会の発展のためにも必要です。私が超臨界流体の研究に関わりはじめた頃に我が国の超臨界流体分野を創設された先生方のご尽力により科研費の重点領域研究や日本学術振興会の未来開拓学術研究推進事業のプロジェクトなどが立ち上がり、私や同世代の部会員の方は、超臨界流体の研究で仕事をするうえで大きな推進力になりました。次の世代にこのような場を準備し、人材を育成していくことが我々の責務と考えます。

前部会長の船造先生の後任として部会長に着任してすでに8ヶ月が過ぎましたが、本部会をさらに発展させるべく、役員・幹事を始め部会員の皆様のお力をお借りして努力してまいりたいと思えます。今後ともご支援の程よろしくお願い致します。

超臨界流体部会・部会長 後藤 元信 (熊本大学)

超臨界流体部会 第10回サマースクール  
「亜臨界・超臨界流体技術のニュートレンドと  
資源循環・有効利用への応用」報告

例年、熱海で開催されてきましたサマースクールですが、今年は震災に伴う東京電力管内の節電を考慮し、関西のパナソニックリゾート大阪で8/9, 10に標記のタイトルで開催されました。(社)高分子学会、(社)プラスチック成形加工学会、(社)繊維学会超臨界流体研究委員会、プラスチックリサイクル化学研究会に協賛頂きました。昨年、設立された資源循環・有効利用WGの活動の一環として、初日には4件の当該分野の講演の後、「亜臨界・超臨界流体による資源循環・有効利用」と題して、パネル討論を行いました。今後の方向性について有意義な議論がなされたと思います。2日目には亜臨界・超臨界流体技術のニュートレンドとして、4件の講演がありました。両日を通じて、他団体からも2件のご講演とパネル討論での研究のご紹介を頂き、新たな視点からの技術交流も図ることができたと考えています。

当初、久しぶりの関西での開催で集客面を心配していましたが、協賛団体からも数多くのご参加を頂き、また初日、2日目のどちらかのみでの参加も可能としたことで、参加者は2日間で総勢75名(講師含む)となりました。懇親会にも56名にご参加頂き、アルコール資源の循環を通じて、懇親を深めることができました。さらに宿泊者(39名)は夜遅くまで座敷での2次会でサマースクールの伝統を継承しました。

協賛団体、ご講演者、ご参加頂いた方々及び事務局に深く、感謝しております。特に熊本大学、村上様には初めてのご担当、初めての会場、多数の参加者と大変だったかと思います。改めて、感謝申し上げます。

これを機に今回、協賛頂いた他団体との技術交流がさらに活発化し、資源循環・有効利用をはじめ、各分野の亜臨界・超臨界流体研究の進展がより一層、加速すれば幸いに存じます。

中川 尚治 (パナソニック電工)

今回のサマースクールには多岐にわたる学会員が参加し、過去最多の参加者数により開催された。資源循環・有効利用ワーキンググループの取り纏めと云うことで、講演は幅広い内容のものとなった。ただし、一日目は全て高温高压水を取り扱う研究に絞られていた。講演では、実証試験(西田氏・九工大)から技術開発(岡島氏・静岡大)、ポリマーのモノマー化(船造氏・中央大)、装置開発(後藤氏・日立電線)に関する最新の研究紹介があった。非常に盛りだくさんな内容であり講演時間も押したことから、パネル討論会では、議論にあまり時間を取ることができなかった。さらに、繊維学会および高分子学会からお越しいただいた方々による活動紹介を、あまり聴くことができなかった。一方、その後の親睦会では、いつも以上に盛り上がり盛大のうちにお開きとなった。二次会以降に関しては不明。

今回、「資源循環」に焦点を当てた時点から、研究は研究室だけに留まらず、社会システムとの整合性やコスト評価まで深く関連する内容となるはずである。よって、様々な観点から幅広い議論がなされなければならない研究となるべきである。親睦会では奥深い意見交換が個々で行われたことであろう。しかし、そこはサマースクールである。通常の学会発表会の場合とは異なり、親睦会の時間でなく、ざっくばらんに深い議論が全体でできる会合とできないものかと、今回、強く感じた。その点、誠に短時間ではあったが他学会からの活動紹介は非常に興味深く、ざっくばらんな時間を過ごすことができたと言える。

大門 裕之 (豊橋技術科学大学)

2 日目は超臨界流体として二酸化炭素をベースとした基礎物性から、応用技術に関する幅広い講演 4 件が開催されました。

1 件目の京都工繊大学の奥林里子氏には「超臨界二酸化炭素を用いた文化財の保存処理」と題し、超臨界二酸化炭素を用いた酸性紙や雛人形頭髪の脱酸処理、および衣類からの鉄錆びの除去に関する研究成果をご紹介いただきました。脱酸処理には 3 種類の有機アミンによる紙の pH や色、強度、脱酸速度への影響やアルカリの持続性に関して、鉄錆びの除去では 2 種類の有機還元剤とキレート剤の添加効果についてご説明いただきました。

2 件目の広島大学の春木将司氏には「超臨界二酸化炭素に対する機能性材料前駆体の溶解特性」と題し、金属錯体やエンジニアリングプラスチックモノマー等の固体状機能性材料前駆体の超臨界二酸化炭素への溶解特性について、その測定法の詳細から相関・推算法に関する研究成果をご紹介いただきました。特に最近取り組まれた高温域（ $\sim 453\text{ K}$ ）における金属錯体の溶解特性は研究例も少ないこともあり貴重なデータであると思います。

3 件目の産総研の鈴木明氏には「二酸化炭素による粘度低減と霧化技術の可能性について」と題し、高圧二酸化炭素を利用したスプレー塗装における VOC 排出抑制技術についてご紹介いただきました。この技術は塗料の希釈剤である VOC の代替として二酸化炭素を利用するものであり、従来より取り組まれていた高温高圧マイクロエンジニアリングにより培われたマイクロ混合技術が、二酸化炭素の混合によるポリマー析出を防止するというブレークスルーとなったことが紹介されました。この技術は、材料の薄膜コーティング、微粒子製造等のものづくり工程において応用が可能であり、高粘性の有機物を扱うものづくりプロセスの脱有機溶媒化を広い分野で実現する技術であり今後のさらなる発展が期待されます。

4 件目の京都大学の嶋正裕氏には「高分子成形加工と超臨界流体一本当に超臨界である必要性はあるのか？」と題し、超臨界二酸化炭素や窒素を用いた微細多孔体創製に関して、溶解性や気泡成長速度などの基礎的なところから、ブレンドポリマーをテンプレートとした非常に高度な構造制御を利用した手法などの研究成果をご紹介いただきました。超臨界流体部会としては気になる題目だった訳ですが、嶋先生はあまりはっきりとおっしゃられませんでした。高分子加工には超臨界である必要はないということであったかと思えます。この点は大いに議論となるかと思えます。質疑でも大いに盛り上がっておりました。

紙面の都合で十分な紹介ではございませんが、大いに意義深いサマースクールでありました。



図 講演会の様子

佐藤 善之（東北大学大学院）

## SUPERGREEN2011 報告

一昨年(2009)の12月、筆者はあるプロジェクトの打合せでホノルルの韓国料理店にいた。一緒にいたのは後藤部会長と東北大学の阿尻教授。その時に、後藤部会長から、8月の中国の会議で invited speaker を探していたから推薦しておきましょうか、というお話をいただき、それでは、とお願いした。年が明けて1月4日には、中国から invitation letter が届き、引き受けさせていただく旨と、詳細を連絡してほしいというメールを返信した。ところが、その後、何の連絡もない。3月末に、もう一度、確認のメールを送ったが、やはり何の返事もない。これは、先方が予定を変更したものと思い、出張の予定も特に入れずにいたところ、8月15日になって、突然、「すぐにアプスト送れ！」メールが届いた。驚いてとにかく原稿を作成、メールで返信、フライトの手配を仕様としてホームページを見るが、プログラムもアップになっておらず、何日に会場にいなければならないのかも分からない。予定していなかった出張を急に押し込む形になったので、前後も予定で一杯、ぎりぎりでの手配である。先方にメールで発表日程を問い合わせ、とにかくフライトを確保、北京に飛び立った。

事前連絡についてはこのように本当にどたばただったが、北京に着いてからはとても丁寧な対応をいただいた。学生2名が空港まで迎えに来てくれており、会場かつ宿の北京友誼賓館まで車で案内、夜も暗くなっていたが、広い敷地の中を建物を探して一緒に歩いてくれ(筆者は以前に使ったことがあったが、さすがに細かい部分まで覚えていなかった。学生は初めてでよくわからなかった。)、無事にチェックイン、参加登録も完了した。学生は英語が苦手だったのか、筆者がかたことで中国語を話すと、「何だ、中国語が話せるのか、OK、OK」と中国語で話されてしまったが、それも一興。

この会議は、第7回国際超臨界流体会議 Supergreen 2011 というのが正式名称である。着いた翌日の8月27日が会議の初日、28日が2日目だったが、2会場を使つてのオーラルセッションと2部屋のポスターセッションで、参加者は140人とのこと、結構盛況な会議であった。筆者は初めての参加であったが、2002年に韓国で始まり、その後、2003年に名古屋、2004年に中国、2005年に台湾、と1年ごとに開催した後、2年に一度の開催に変更、2007年にソウル、2009年に仙台で開催されて、今回2011年に北京での開催となったものとのことである。現在の所属が機械工学で、また、バイオマス関連を主として活動をしなくてはならない筆者は、なかなか超臨界流体のセッションや会議に出ることができない状況だが、久しぶりに超臨界流体の学会に顔を出すことができ、ご無沙汰しているメンバーと意見交換をし、研究の動向にも触れることができた。会議は超臨界流体全般をカバーしており、ナノへの展開、プラズマとの組み合わせ、電気化学との組み合わせ、CO<sub>2</sub>の有効利用、超臨界二酸化炭素抽出、SCWOなど、幅広い研究内容が発表されていた。変わったところでは、高圧二酸化炭素を用いて文化財保護を行うなどという話もあり、興味深かった。また、ポスター発表も多く、多くの参加者が活発に議論をしており、活気を感じる会議であった。会場が大きすぎることもなく、参加者が互いに知り合いになれば、和気藹々とした雰囲気も魅力的であった。筆者は、2日目の午前中に昨年のサマースクールで講演させていただいた超臨界水ガス化の研究成果を整理して報告、その後、昼食もそこそこに空港に向かって、帰国の途につかざるを得ない日程で、2日目の午後は参加できなかったのが、残念であった。帰りも、特に手配してタクシーを呼んでいただき、中国語で空港までの指示も出していただいた。観光して回る時間も取れず、どたばたの旅ではあったが、個人的には楽しむことができた。この場を借りて、関係各位には御礼を申し上げたい。

なお、筆者は日本エネルギー学会のバイオマス部会幹事を務めているが、その活動の一環としてバイオマス関連の学会発表を部会に報告している。ホームページに公開となり、誰でもアクセスできる。バイオマス関係の発表のみだが、[http://www.jie.or.jp/biomass/bmsg/main/007/007-1108c/bmsg-main\\_007-1108c.html](http://www.jie.or.jp/biomass/bmsg/main/007/007-1108c/bmsg-main_007-1108c.html) で公開しているので参考まで。

松村 幸彦 (広島大学)

## 第26回グリーンケミストリー研究会講演会報告

2011年10月21日(金)に開催された高分子学会主催の第26回グリーンケミストリー研究会(プラスチックリサイクルの先導技術と植物由来プラスチックの新展開)に参加した。

会場は御茶ノ水という好立地で、近隣には明治大学や中央大学、東京医科歯科大学など学生や大学人でにぎわう街である。研究会への参加者は60名を超え、内30名以上が企業関係者からなり、グリーンケミストリーに対する産業界からの期待が高いことがうかがえる。講演は大きく分けて3つのセッションに分けられる。以下、各セッションにおける発表内容について簡単に報告する。

### 1. マイクロ波による低炭素に貢献する先導技術(プラスチックの分解と重合等)

反応容器内にマイクロ波を照射し、化学反応を促進する技術を応用してプラスチックの分解や重合を行う検討の最新情報についての紹介があった。

- ・ 豊田中央研究所: 福島英沖氏「マイクロ波を利用した木質系バイオマスの糖化处理」各種固体触媒存在下におけるセルロースの分解に関する研究紹介
- ・ 産業技術総合研究所: 長畑律子氏「マイクロ波を利用する新規高分子合成」マイクロ波加熱の特徴を生かせるポリエステル類、ポリ乳酸の合成に関する研究紹介
- ・ 九州工業大学: 大内将吉氏「バイオポリマーのマイクロ波促進加水分解反応」分子の双極子モーメントと反応性の関係解析。マイクロ波による反応促進のメカニズム解析

マイクロ波照射により反応速度は通常の100倍程度になる。双極子モーメントが高いものほど反応性が高くなる。選択的に分子の運動を加速できるので、反応選択性を高くすることが期待できるといった一般的な利点が考えられる。一方、分子の運動性が高い場合は照射したマイクロ波エネルギーの吸収が悪くなることから、超臨界流体との併用には注意を要する。

### 2. 超臨界法によるプラスチックのケミカルリサイクル技術

超臨界流体部会から静岡大学: 佐古猛氏、住友ベークライト: 後藤純也氏、日立電線: 後藤敏晴から超臨界流体を利用したプラスチックリサイクルに関する研究を紹介した。パイロットプラントの紹介など実用的な内容を中心であったが、化学反応の詳細など学術的な質問が多く見られた。また、エネルギー問題を提示したこともあり、今後の生活スタイルや価値観などにまで話題が及び、広い視点からの議論に発展したことは化学工学会の年会等とは異なった趣があり有意義であったと思う。

### 3. バイオマスプラスチックの新展開

- ・ 東京農工大学: 重原清孝氏「植物資源からのジカルボン酸(PDC)の合成とその高分子への応用」リグニンを分解してエポキシ系接着剤として利用する検討の紹介があった。コスト面とリグニンの流通が実用化に対して大きな問題である。
- ・ 産業技術総合研究所: 島田広道氏「バイオエタノールを出発原料とした汎用樹脂PP用プロピレンの合成技術」プラスチックを始めとしたバイオエタノールのポリオレフィン原料への適応について紹介があった。PPに関してはまだプラント化に関して問題があり実用化には至っていないが、現在検討中のプラントの概要について説明があった。
- ・ ユニチカ株式会社: 日置潤氏「二酸化炭素固定化によるポリマー合成」CO<sub>2</sub>を原料にポリ尿素を合成する研究の紹介があった。200°C10MPa程度で15h程度の反応時間で合成可能。

バイオマスプラスチックやリサイクルはいずれも研究活動は盛んだが、普及にはコスト問題が共通している。この点は研究会で発表のあったすべての技術について共通しており、プロセス技術開発という化学工学的アプローチが重要であると感じた。

後藤 敏晴 (日立電線)

## 第43回秋季大会シンポジウム報告

化学工学会第43回秋季大会は2011年9月14日(水)から16日(金)まで、名古屋工業大学にて開催され、当部会は下記の3シンポジウムを主催しました。3日間に渉る期間、同時並行となる時間帯もある中で、いずれの会場でも活発な討論が行われ、超臨界流体関連技術に関する研究のアクティビティの高さを伺わせました。

### ○S-41 「超臨界・超臨界流体技術の最前線」 (オーガナイザー 依田智・相澤崇史(産総研))

超臨界・超臨界流体技術の基礎から応用まで、幅広い分野の最新の研究成果を対象としました。材料、新規プロセスを中心に35件の発表がありました。展望講演は東北大学の阿尻雅文先生に「グリーンマテリアルのための超臨界技術 一超ハイブリッド材料創製を例にとり」という題目で、国プロでの成果等についてお話をしました。学生賞対象講演は19件で、下記のご発表が受賞されました。

- ☆ XD106 超臨界溶体急速膨張法によるアントラセン薄膜創製に対する薄膜形成部条件の影響 (信州大工)(学)○藤井竜也・(正)内田博久・(東大院工)(正)杉山正和
- ☆ XD115 超臨界含浸法によるパラジウム+Nafion 複合膜の作製 (九大院工)(学)○服巻興祐・池元俊・(正)岩井芳夫
- ☆ XD121 超臨界二酸化炭素を用いた銅の電解めっきに関する研究 (東理大院総化)(学)○仲恭平・(東理大工)(正)小林大祐・(正)高橋智輝・(正)庄野厚・斎藤茂・伊藤勝利・(正)大竹勝人

### ○ S-42 超臨界・超臨界流体技術を支える最新の基礎部性研究 (下山裕介(東工大)古屋武(産総研))

基礎物性部会との共催で、高圧流体の基礎物性に関する研究を対象としました。相平衡、溶解特性等の内容を中心に17件の発表がありました。展望講演は、「超臨界二酸化炭素に対する有機金属錯体の溶解特性:現状と課題」という題目にて、広島大学の春木将司先生に、震災の影響で中止となった平成22年度化学工学会学会賞研究奨励賞受賞講演の内容を含めてお話をしました。学生賞対象講演は7件で、下記の御講演が受賞されました。

- ☆ XD307 高圧ガス存在下におけるニトロ化合物の溶融挙動 (東理大院総化) ○(学)雨宮麻衣・(東理大工)(正)高橋智輝・(正)大竹勝人・(正)小林大祐・(正)庄野厚・(日油)(正)小倉俊幸・(正)太田俊彦

### ○S-43 超臨界・超臨界流体技術によるグリーンイノベーション (中川尚治(パナソニック電工)・渡邊賢(東北大)・後藤敏晴(日立電線))

資源循環、バイオ資源活用、環境負荷低減など様々な環境分野の最新の研究成果を対象とし、27件の研究発表がありました。展望講演は九州工業大学の西田治男先生に「最新の資源循環型ポリマー材料と反応制御技術」と題してお話をしました。学生賞対象講演は15件で、下記の3件が受賞されました。

- ☆ XB203  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  混合系の超臨界水酸化反応における酸素多段供給による  $\text{N}_2\text{O}$  の低減 (東大院新領域)○(学)藤井達也・(東大環安本)(正)林瑠美子・(東大院新領域)(正)大島義人
- ☆ XB208 高温高圧水処理による魚鱗からのコラーゲンペプチド生成 (一関高専)○(学)千葉美和・(正)渡邊崇・(正)長田光正
- ☆ XB308 高温高圧水中におけるグリセリンの固体酸触媒反応 (東大院新領域)○(学)秋月信・(正)大島義人

学生賞は担当幹事の児玉大輔先生(日大工)に取りまとめて頂きました。日程が分散したため、恒例の部会集会での表彰が行えず、後日部会ホームページに掲載する形式とさせて頂きました。また人数の確保が難しく、審査員の皆様には各々多数の講演の採点に御協力を頂くことになりました。この場を借りて御礼申し上げます。

春の大会の発表が中止となり、満を持しての研究発表が多かったためか、学生賞は非常にレベルの高い、僅差の争いとなりました。惜しくも受賞を逃した皆様の研究の更なる発展を祈念します。

依田 智 (産業技術総合研究所)



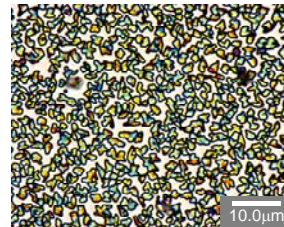


## 超臨界溶体急速膨張法によるアントラセン薄膜創製に対する 薄膜形成部条件の影響

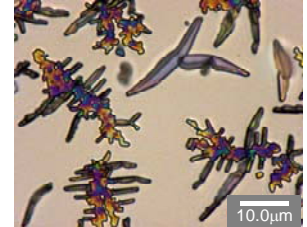
信州大学大学院 藤井 竜也

このたびは、栄誉有る超臨界流体部会学生賞を授与していただき誠に有り難うございます。この受賞を励みにして今後も研究に精進していきます。ここでは私の受賞内容について簡単に説明させていただきます。

我々は、簡易かつ環境調和型の有機半導体薄膜作製法の開発を目的として、超臨界二酸化炭素を用いた超臨界溶体急速膨張 (RESS) 法による製膜を検討し、これまでに本法により種々の有機半導体材料の薄膜創製が可能であることを明らかにしました。現在は、本法による有機薄膜創製における種々の操作因子の影響を検討し、製膜メカニズムの解明と製膜設計技術の確立に取り組んでいます。今回の発表では、「膨張ノズル—基板間距離 (噴射距離)」と「基板表面温度」の2つの薄膜形成部条件が製膜に及ぼす影響を報告しました。薄膜原料として有機半導体材料の一つであるアントラセンを選定し、種々の条件で RESS 法による製膜実験を行いました。その結果、対象とした2つの操作因子は、Si 基板上に形成される結晶粒の形態に大きな影響を及ぼすことを示しました。図1及び2は、異なる条件下で得られた形態の異なる結晶粒の顕微鏡写真です。これらの結晶粒の線成長速度を測定し、結晶成長の活性化エネルギーの算出を行いました。この結果を結晶工学的に検討し、結晶粒の形態変化が、結晶成長の律速段階に起因していることを明らかにしました (島状成長: 表面集積律速, 樹枝状成長: 拡散律速)。最後に、本研究をご指導いただいた内田博久准教授ならびに共同研究者の方々に感謝いたします。



〔図1 島状の結晶粒〕  
基板表面温度: 高



〔図2 樹枝状の結晶粒〕  
基板表面温度: 低



## 超臨界含浸法を用いたパラジウム+Nafion 複合膜の作製の研究

九州大学大学院 服巻 興祐

直接メタノール燃料電池(DMFC)の電解質膜として従来から一般的に使用されてきた Nafion 膜においては、燃料であるメタノールをカソード側へ透過してしまうメタノールクロスオーバー(MCO)という問題を有している。そこで本研究では、MCO を抑制したより良い電解質膜の作製を目指し、超臨界二酸化炭素を溶媒として用いた超臨界含浸法でパラジウム+Nafion 複合膜を作製した。パラジウムの添加には、メタノールの透過を抑制する一方で、プロトンと水分子を選択的に透過する水素選択透過性を有するという特徴に着目したためである。超臨界含浸法での実験条件である温度および圧力の値は固定し、錯体の仕込み量を変化させることによる影響を調査した。調査項目として、作製した複合膜を用いた SEM+EDX による分析、メタノール浸透率の測定、および DMFC 単セルでの電池特性の測定を実施した。結果として、超臨界含浸法での複合膜作製では均一にパラジウムを分散でき、クラッキング等の問題が発生することも無かった。SEM および EDX 分析の結果により複合膜上および膜中にパラジウムの存在が確認できた。錯体量を増加させるにつれてメタノール浸透率は小さくなり、最大で Nafion より約 35.4%小さくなった。全てのパラジウム+Nafion 複合膜において Nafion よりも優れたセルパフォーマンスを示した。

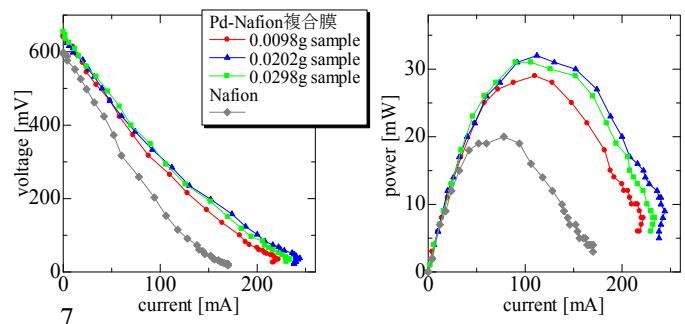


Fig. Current vs. voltage and power after 3 h from injection of fuels



## 超臨界二酸化炭素を用いた銅の電解めっきに関する研究

東京理科大学大学院 仲 恭平

近年、銅はその低抵抗率と電子移動の優位さで高集積化された ULSI への配線金属に利用されている。現在主流の ULSI のハーフピッチは 32nm 世代となっており、そのトレンチへの正確な埋め込み技術が求められている。この埋め込み技術を含む様々な金属薄膜堆積技術は現在 EP(電解めっき)をメインに行なわれているが、この電解めっきでは生成膜の平滑性が悪いことや、廃液の環境負荷が大きいといった問題がある。そこで本研究では、高拡散性を有し、無害な超臨界二酸化炭素をめっき液の主成分とする電解めっき法の検討を行なった。以下 Fig.1 に装置図を示す。セル内は 3 電極式となっており、作用極に幅 100nm/深さ 400nm のトレンチが掘ってあり、その上に Ru をバリアーした TaN/SiO<sub>2</sub>/Si 基板を、参照極、対極に Pt 線を用いている。実験では、助溶媒にアセトニトリル、支持塩に 4 級アンモニウム塩、銅源に銅アセチルアセトナトを高圧セル内に仕込み、二酸化炭素により 15MPa に加圧したのち、8V vs.Pt でカソード分極した。その埋め込み実験結果を以下 Fig.2 に示す。

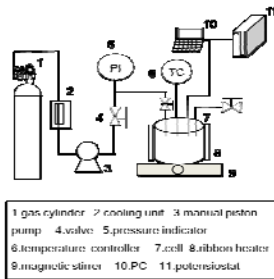


Fig.1 実験装置図

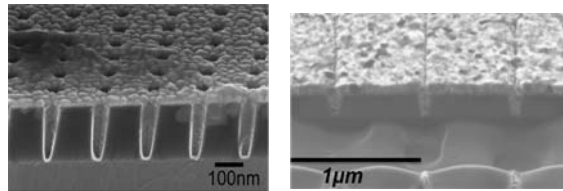


Fig.2 成膜前後のトレンチ基板の FIB-SEM 像  
左)成膜前,右)成膜後

以上のようにアスペクト比4の基板への埋め込み実験は成功した。今後はさらにアスペクト比の高い基板への埋め込みや、成膜メカニズム解析などを行っていこうと考えている。



## 高圧ガス存在下におけるニトロ化合物の溶融挙動

東京理科大学大学院 雨宮 麻衣

近年の研究により、粒子サイズをナノオーダーまで小さくすると様々な機能が発現する事が明らかになっている。一般的には、物質を融解し、急激に冷却することで粒子成長を抑え、微粒化を行うが、ニトロ化合物は一般的に融点と分解温度が極めて接近しており<sup>[1]</sup>、この方法を適用する事が難しい。

一方で、高圧二酸化炭素存在下において有機化合物の融点が降下する現象が近年確認されており<sup>[2]</sup>、これを応用することで、分解することなくニトロ化合物の微粒化が可能になると考えられる。本研究ではこの現象に着目し、12種のニトロ化合物(モノニトロトルエン、ジニトロトルエン、クロロニトロトルエン、ブロモニトロトルエン)と2種の加圧ガス(二酸化炭素、トリフルオロメタン)を用いてそれぞれの融点降下の挙動を観察した。

その結果、融点の降下を支配するものは①測定に用いる化合物の分子内の歪みや、それぞれの分子の結晶構造、②加圧を行った時のそれぞれのガスの状態であることが明らかとなった。すなわち、①では、分子が歪みやすく分子全体の構造が高高になると考えられる化合物であるほど、②では、加圧ガスがその臨界温度を超えた気体状態であることが、融点降下現象を大きく左右していると考えられる。

[1] B.M. Dobratz et al., *LLNL Explosives Handbook*, (1985) PP. 6-19. [2] H. Uchida et al., *J. Chem. Eng. Data*, Vol.50 (2005) PP. 11-15.

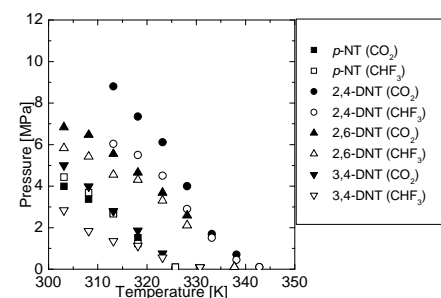
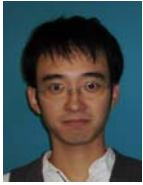


Figure Pressure-Temperature projection of nitro compounds: p-nitrotoluene (p-NT), (compressed by ■, CO<sub>2</sub>, □, CHF<sub>3</sub>), 2,4-dinitrotoluene (2,4-DNT), (compressed by ●, CO<sub>2</sub>, ○, CHF<sub>3</sub>), 2,6-dinitrotoluene (2,6-DNT), (compressed by ▲, CO<sub>2</sub>, △, CHF<sub>3</sub>), 3,4-dinitrotoluene (3,4-DNT), (compressed by ▼, CO<sub>2</sub>, ▽, CHF<sub>3</sub>).





## NH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH 混合系の超臨界水酸化反応における 酸素多段階供給による N<sub>2</sub>O の低減

東京大学大学院 藤井 達也

窒素含有化合物を超臨界水酸化反応で処理する際に生成するアンモニアは難分解性でその分解には高温(600°C 以上)が必要です。アルコールが共存する系では分解温度が低温化(~500°C)できますが、環境負荷の大きい N<sub>2</sub>O の生成量が増加してしまいます。そこで、本研究では、アンモニアの分解促進および N<sub>2</sub>O の生成抑制をめざし、反応工学的検討を行いました。

まず、一段反応において、酸素過剰率(EOR)に対するアンモニア転化率と N<sub>2</sub>O 収率の依存性を検討したところ、酸素の濃度が上昇するとともに、アンモニアの分解は促進される一方で、N<sub>2</sub>O の収率も上昇することがわかりました。そこで、酸素濃度を低く保ちながら反応を進行させる方法として、酸素を二段階で供給する効果について検討を行いました。その結果、図に示したとおり、酸素を二段階に分けて導入することによって、同じアンモニア転化率を達成しながら N<sub>2</sub>O の収率を低減することに成功しました。また、一段階目と二段階目の酸素量の比も N<sub>2</sub>O 選択率に影響を及ぼす重要なパラメータであることを明らかにしました。

このたびは、学生賞に選出していただき、大変光栄に思います。同時に、ご指導いただいた先生方に深く感謝いたします。今後も精力的に研究を行い、超臨界流体技術の発展に微力ながら、貢献したいと考えています。

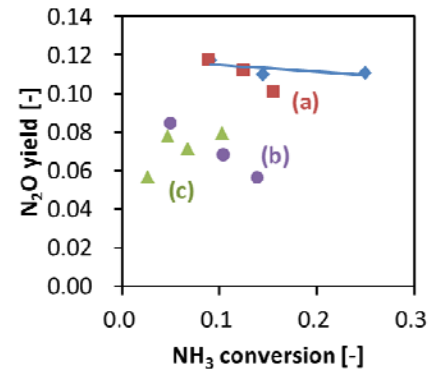


図 二段反応における一段目と二段目入口の EOR の比と N<sub>2</sub>O 収率の関係 (500°C)  
(a) EOR<sub>1</sub> = 0.67, EOR<sub>2</sub> = 0.33  
(b) EOR<sub>1</sub> = 0.50, EOR<sub>2</sub> = 0.50  
(c) EOR<sub>1</sub> = 0.33, EOR<sub>2</sub> = 0.67  
実線は一段反応 (EOR = 1.0)



## 高温高圧水処理による魚鱗からのコラーゲンペプチド生成

一関工業高等専門学校 千葉 美和

岩手、宮城の三陸沖でのサンマの漁獲量は年間 7.7 万トン (平成 20 年度) にのぼっており、そこから副生する鱗 (湿重量で年間推定 77 トン) は利用されずに廃棄されている。鱗中にはコラーゲンが多量に含まれており、医薬品や食料、健康補助食品製造などの新たな産業創出への展開が期待できる。一般的な魚鱗由来コラーゲンペプチドの製造工程は、酸・アルカリ処理による環境負荷などの問題を抱えている。本研究では、高温高圧水処理と酵素処理を組み合わせることで、上記課題を克服できる新たなコラーゲンペプチド製造を検討した。図に示すように従来法と比較して、高温高圧水処理では短時間でより多くのコラーゲンペプチドを回収することができた。また、高温高圧水処理後に酵素処理を行った場合も、従来法と同程度の量のコラーゲンペプチドが得られ、その平均分子量をコントロールできることもわかった。

【抱負】 今後は今回の受賞を励みにし、高温高圧水を利用した三陸地域資源の有効活用の可能性を追求していきたいと考えております。

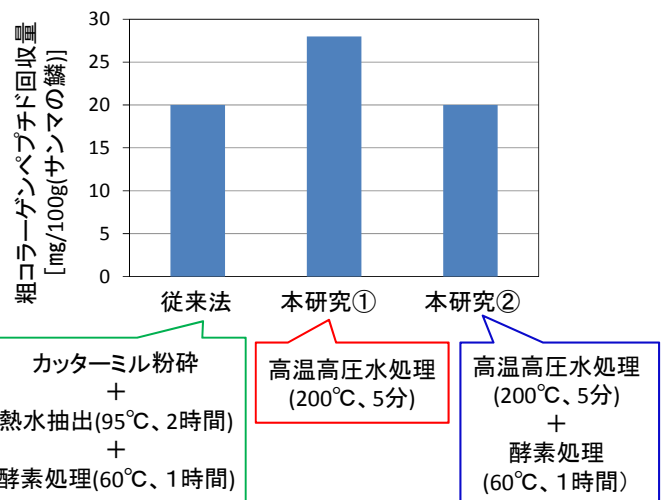


図. 粗コラーゲンペプチド回収量の比較



## 高温高圧水中におけるグリセリンの固体酸触媒反応

東京大学大学院 秋月 信

グリセリンは、バイオディーゼル生成工程の副産物として多量に生成するため、化学原料としての利用に期待が持たれています。本研究では、高温高圧水中においてTiO<sub>2</sub>を触媒としたグリセリンの反応を検討し、反応の詳細や水物性が反応に与える影響の解明を目指しています。

TiO<sub>2</sub>を触媒とした高温高圧水中の反応では、アクロレインやヒドロキシアセトンといった酸触媒反応による生成物だけでなく、乳酸やプロピオン酸といった塩基触媒反応に関わる生成物が生成します(図1)。特にプロピオン酸は、固体触媒系である本系特有の生成物と考えられます。また、脱水反応の分岐比(A/B)を反応初期の生成物分布から求めると、水密度とともに変化することが明らかになりました(図2)。これは、水の密度に従って、固体触媒表面の状態が変化するためと考えられます。

今回学生賞を頂いたことを大変光栄に思います。今後もグリセリンを含めた反応の研究を精力的に進め、高温高圧水中における固体酸・塩基触媒反応場の本質に迫ることが出来るような、魅力的な研究を目指していきたいと考えております。

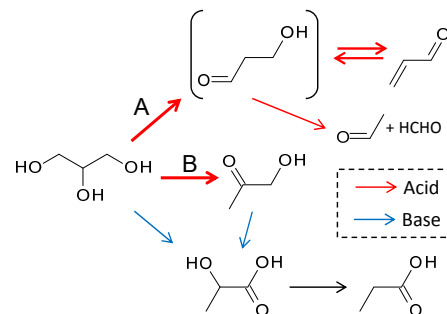


図1 主な反応経路

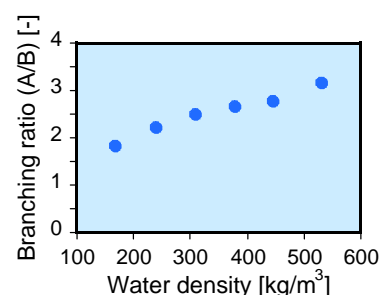


図2 脱水反応の分岐比と水密度

## 編集後記

東日本大震災の影響もあり、編集作業が遅れましたが、超臨界流体部会ニュースレターNo.14 をお届けします。被災地では、まだ大変困難な状況が続いていますが、会員各位の研究推進が、震災からの復旧復興、グリーンイノベーション実現に大きく寄与できるものと考えています。

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、よろしくお願い申し上げます。

編集担当：相澤 崇史（産業技術総合研究所）  
児玉 大輔（日本大学）

## 行事予定

第22回超臨界流体部会 部会集会（主催）

日時：2012年3月15日（木）19:00～21:00

場所：ホテルローズガーデン新宿（東京都新宿区西新宿 8-1-3）

TEL：03-3360-1533 <http://www.hotel-rosegarden.jp/>

詳細は、部会ホームページ(<http://www2.scej.org/scfdiv/>)をご参照ください。

化学工学会超臨界流体部会 事務局  
〒860-8555 熊本県熊本市黒髪 2-39-1  
熊本大学工学部物質生命化学科化学工学研究室内  
TEL&FAX: 096-342-3665  
e-mail: [murakami@chem.kumamoto-u.ac.jp](mailto:murakami@chem.kumamoto-u.ac.jp)