

超臨界流体部会 *NEWSLETTER*

No.31 (Dec. 2020)

私にとっては、おそらく他の会員の方々にとっても、2011年3月の東日本大震災は、まだ記憶に新しい大きな災害です。あの時を境に、東北の海岸線付近では状況が大きく変化しました。来年3月には、あの日から10年の節目を迎えます。10年は長い時間でしたが、未だに状況が好転していないこともあります。私の故郷はいわきです。そこよりそう遠くないところに事故を起こしてしまった原子力発電所があり、そこは未だに平穏を取り戻してはいません。私の勝手な印象ですが、東日本大震災以降、大雨や台風などの自然災害が、それまで以上に日本全体に多大な被害をもたらしているように感じています。これらの大きな災害は、多くの場所で未だに癒えない爪痕を残しています。このような厄災は、これまでの人類の行いに起因しており、自然は大いなる脅威をもって、人類を試しているのだらうと思っていました。

その予感はずしかなかったのかもしれませんが。我々は今、これまでの自然災害とは比べものにならないほど強烈な、手の施しようがないと思ってしまうほど、甚大な厄災に晒されています。この厄災は、本年1月頃から徐々に世界を震撼させ、我が国でも被害を広げ、3月の年会を中止に追い込み、学校を全て休校にさせ、大学の講義をオンライン主体とするニューノーマルへと変貌させました。COVID-19と名付けられたコロナ・ウィルスが作り出したコロナ禍の日常は、ウィズ・コロナやアフター・コロナといった新しい日々を模索させています。

こうした特殊な状況に置かれなければ、私達はこれまでの行いを見直し、それを改善しようとする事はできなかったのかもしれませんが。地震の原因はそうではないと思うのですが、大雨、台風、そしてコロナ禍は直接的もしくは間接的に、地球温暖化に起因するのではないかと、考えてしまいます。水熱・亜臨界水などを含めた超臨界水や、超臨界二酸化炭素の技術を用いて、我々がこうした厄災に対抗する術を開発することはできないのでしょうか。二酸化炭素を排出しない、二酸化炭素低減する、二酸化炭素を固定化するなどの技術は、おそらく、間接的に人類が引き起こした地球の危機に対抗する根本療法を提示できる術を与えてくれるかもしれません。

そういう想いをもって我々の研究室では、二酸化炭素を減らすことを目的に、資源を変換する技術の研究を進めています。バイオマス・リファイナリーに関して、水熱・亜臨界水による化学原料・燃料前駆体への変換や、水熱炭素化による電池材料・吸着剤などへの変換プロセスを検討しています。海洋へ流出してしまう問題が顕在化したマイクロ・プラスチック問題を根本的に解決する技術の一つとして、効果的にプラスチックを再生利用できるように、ケミカルおよびマテリアル・リサイクルの研究を進めています。

電池材料には高価かつ希少な金属が使われています。蓄電池の需要はさらなる広がりを見せるでしょう。それを一次資源に全て頼ると、新しい鉱山開発が必要になります。資源循環により一次資源への依存度を下げるとは、結果的に自然を守り二酸化炭素を全体的に減らすことができると思います。それを可能とする技術を、水熱技術と超臨界二酸化炭素技術を組み合わせることで達成したいと考え、研究を進めています。

技術開発にはトレンドがあります。現内閣総理大臣・菅義偉氏は、2050年までに二酸化炭素の排出を実質ゼロとすると、宣言しました。これにより二酸化炭素低減・固定化技術は、社会的な要請となり、その研究開発が後押しされるでしょう。それは社会を望ましい方向に進ませる良い提言になるかもしれません。しかし重要なことは、資源循環は果たして人類が持つべき技術であることを認識し、そのための研究開発を継続し続けられる環境作りであり、それと同時に、技術を高みに引き上げるための人材育成です。厄災などに負けず、そうした人材を広く求め、人々の繋がりに厚みを持たせることこそ、学会や部会の役割であるはずで、微力ながら、その役割を果たす組織であるために、尽力したいと考えています。

超臨界流体部会・副部会長 渡邊 賢 (東北大学)

第 19 回サマースクール報告

2020 年 9 月 7 日（月）、14 時～17 時まで、超臨界流体部会第 19 回サマースクールを、オンラインにて開催させていただきました。今年は、コロナウイルスの影響で年会、秋季大会とも早々にオンライン開催になる中、当サマースクールは開催が危ぶまれましたが、東北大学・猪股超臨界流体部会長、主催担当の信州大学・長田先生のご尽力により、オンラインという形式でしたが、開催することができました。対面とは異なり、戸惑う部分もありましたが、無料での開催ということもあり、講師の先生を含め 65 名（前は 50 名）、うち学生会員 29 名、（前は 17 名）の方にご聴講いただきました。双方向、議論の活発化など解決すべき課題はあるものの、まずは盛況のうちに終わることができ、かつ今後の部会活動のヒントも得られたように思われました。

本会は、主催のバイオマス・天然化合物分科会リーダー・川尻より開会挨拶にはじまり、熊本大学・佐々木満先生の「超臨界流体を利用するバイオマスの高効率有用物化～主に基盤研究について～」と題し、未利用バイオマスのカスケード利用と研究基礎の説明+応用研究事例の紹介を行って頂きました。2 番目の講演は、竹中工務店・川尻より「竹中工務店のバイオマス処理の取り組みと今後の展望について」と題し、竹中工務店が今まで実施してきた、バイオマスに関する研究と社会実装の事例紹介及び今後の可能性・課題の提示を行いました。15 分の休憩を挟んで後半は、信州大学・長田光正先生より「高温高圧水中での新たなバイオマス由来機能材料の創製」と題し、これまでの output とは異なる、新たな高付加価値化・機能性素材化の事例紹介を行って頂きました。会の最後のご講演は、産業技術総合研究所・古屋武様より「バイオマス利用技術 社会実装にむけた議論」と題し、バイオマス利用技術を社会実装するために必要な条件や課題について議論を呼びかけて頂き、会の参加者と共にディスカッションしながらその解決の方法や方向性について意見交換をして頂きました。会の最後には、超臨界流体部会長の猪股先生より、閉会の挨拶を賜りました。



主催側の所感として、以下のような感想を持ちました。

- ・オンラインでの開催も悪くない。もっと小規模でもこまめにこういうものを開催しても良い。こういうことの積み上げで部会の裾野を広げることに繋がると思う（川尻）。
- ・講演者スライドの共有方法がうまくできなかった。また、スライドショーにするとページ送りができなかった。講演者の試写（リハーサル）を前日までには完了していくのが良い（佐々木）。
- ・講演時の質疑応答への対応ルールを事前に決めて対応すべき。今回は現場担当者の判断で行って頂きましたが、あらかじめ決定し、参加者に開始前周知をするなどすべきと考える（当日は、担当者間で LINE 等でやりとりしながら進行する必要があるかと思う）。（佐々木）
- ・遠方の人や学生にとっては、オンライン形式の方が断然参加しやすいと思う。私のように毎夏（7 月初旬～8 月中旬）に大学院入試業務（会議等）のため出張困難な研究者や、地方大学に所属する学生等は、オンライン会議だから参加出来ている。幅広く参加者を募る場合には、オンライン形式が大変有効と考える（佐々木）。
- ・今回はトライアルということで「無料」としましたが、今後開催する大きな会議では、事前参加申込をしてもらい、かつ一定の参加費を支払ってもらう形式で運営すべきと考える（佐々木）。
- ・今回は 7 月上旬の部会幹事会でやることが急に決まり、準備が慌ただしかったので、来年以降の担当の分科会の幹事は、普通のサマースクールと同じように 4 月か 5 月くらいから早めに動き出した方がよいと思う（長田）。
- ・今回は、自分たちを講師にしたため連絡がスムーズでしたが、普通は、部会長 ⇄ 分科会幹事 ⇄ 講演者 になるので時間がかかる（長田）。
- ・今回は、佐々木先生が部会の庶務幹事だったのでメールの配信なども、タイムリーにできたが、普通はもっとやりとりで時間がかかると思う（長田）。

貴重なご講演を賜りました 3 名の講師の先生方に、この場を借りて心より御礼申し上げます。また、本年度のサマースクールの企画・運営に多大なるご協力およびご尽力を賜りました、バイオマス・天然化合物分科会副リーダーの長田光正先生（信州大学）及び佐々木満先生（熊本大学）、部会事務局の大田昌樹先生（東北大学）に感謝申し上げます。

川尻 聡（竹中工務店）

化学工学会第 51 回秋季大会シンポジウム

「超臨界流体部会シンポジウム」報告

化学工学会第 51 回秋季大会が、当初は岩手大学盛岡キャンパス（盛岡市）において令和 2 年 9 月 24 ～ 26 日に開催予定でしたが、新型コロナウイルス感染の拡大防止のため、全てのセッションがオンライン開催となりました。

部会シンポジウム「超臨界流体部会シンポジウム」では、エネルギー分科会より川崎慎一郎氏（産総研）、佐藤剛史氏（宇都宮大学）、秋月信氏（東京大学）、林瑠美子氏（名古屋大学）、岡島いづみ（静岡大学）がオーガナイザーを担当しました。展望講演 2 件、招待講演 1 件、受賞講演 2 件、一般講演 30 件の研究発表があり、大会 1、2 日目の午前・午後および 3 日目の午前での開催となりました。展望講演では、名古屋大学・則永行庸先生より「炭素循環利用に関わる反応器設計に向けた流動・伝熱・反応シミュレーション」について、炭素資源利用の限界までの高効率化の実現に向けた反応工学的研究の成果をご講演頂きました。もう一件の展望講演は、産業技術総合研究所・森本正人先生より「ハイドロカーボノミクス 各種炭化水素混合物へのオミクス適用」について、重質油へのハイドロカーボノミクス適用例をご紹介いただき今後の展望を示して頂きました。招待講演では、東芝エネルギーシステムズ株式会社・高橋武雄先生より「超臨界 CO₂ サイクル火力発電用ガスタービンの開発」について、超臨界 CO₂ サイクル火力発電システムの特徴と開発状況を紹介して頂きました。受賞講演では、研究奨励賞を受賞された産業技術総合研究所・藤井達也先生より「超臨界二酸化炭素を溶媒とした高速連続抽出分離技術の開発」について、優秀論文賞を受賞された東北大学・渡邊賢先生より「クエン酸を用いたコバルト酸リチウムの水熱酸浸出における速度論解析」についてご講演いただきました。

また部会シンポジウムでは、優秀な発表をされた学生会員の方に優秀発表賞が贈呈され、今回の 21 件の発表者から、東北大学・浦田宙明氏、東京工業大学・秋山星佳氏、東北大学・渡邊裕太氏、金沢大学・矢野成美氏、東北大学・迫中あやめ氏が受賞されました。今回はオンライン開催のため表彰式は行えず、当日は写真のように超臨界流体部会・猪股部会長より受賞者報告のみとなりましたが、後日、郵送にて受賞者の皆様に表彰状と副賞を贈呈いたしました。優秀発表賞の審査では、多数の部会員の皆様にご協力頂き、深く感謝申し上げます。

今回は初めてのオンライン開催ということもあり皆様には多々ご迷惑をおかけすることもありましたが、皆様のご協力のおかげもあり、また従来通りの活発なご講演・ご討論を頂きまして、無事シンポジウムを実施することができました。誠にありがとうございました。



岡島いづみ（静岡大学）



超臨界流体クロマト法における 保持係数の溶解度パラメータを用いた相関モデル

東北大学大学院 工学研究科 浦田 宙明

この度は化学工学会第 51 回秋季大会の部会シンポジウムにおいて学生賞を頂き大変光栄に存じます。今回の受賞を励みに一層研究に精進していきます。以下、私の研究についてご紹介させていただきます。

超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) は操作条件の変更により移動相特性が大きく変化する特徴を有します。この特徴は、幅広い分離モードの発現を可能とする一方で SFC の分析条件決定のために必要となる溶質の保持係数の予測を困難なものとし、この困難さから SFC における溶質の保持係数の相関式は数多く報告されているものの、温度、圧力、溶質種、固定相や助溶媒組成等のあらゆる条件のもと保持係数を推算できるモデルは構築されていません。

本研究では、正則溶液論に基づくモデルの拡張により対象溶質、移動相および固定相それぞれの寄与を種別した保持係数予測式の構築を試みました。溶質 8 種(圧力、温度 9 条件)への相関結果を Fig.1 に示しますが、上記 5 種の操作因子の変更に適用の可能性が示されました。今後は、複雑化合物における相関精度や固定相の寄与の操作条件依存性の組み込みを行っていきたくと考えています。

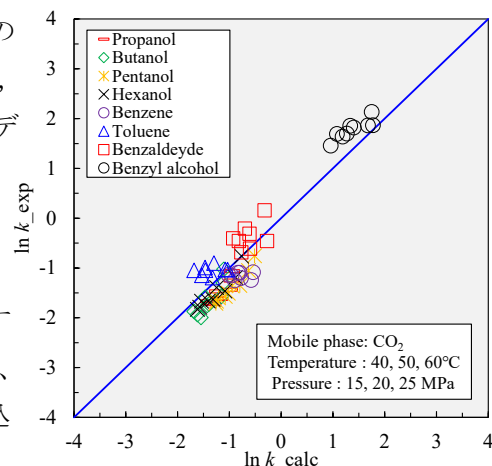


Fig. 1 $\ln k_{\text{calc}}$ vs $\ln k_{\text{exp}}$



溶媒添加した超臨界 CO₂ による抗菌剤分子結晶の CO₂ 駆動型相転移

東京工業大学大学院 物質理工学院 秋山 星佳

この度は、第 51 回化学工学会秋季大会において、学生賞をいただくことができ、大変光栄に存じます。以下、私の研究概要について紹介させていただきます。

本研究では、「scCO₂ 下における薬剤結晶の相転移現象」についてのメカニズム解明を試みました。多くの薬剤は水溶性が低いことが問題とされていますが、私共の以前の研究において、scCO₂ と接触させることで薬剤が相転移し、水溶性向上も可能であることが見出されてきました。一方で、この相転移現象のメカニズムは不明瞭であったため、本研究では、実験と計算の両面からメカニズムに関する考察を深めることを目指しました。実験については、助溶媒の添加効果を検討し、計算については、(1) 固液界面における CO₂ の固溶による結晶構造緩和、いわゆる薬剤と CO₂ がペアを形成する過程と (2) CO₂ を内部に保持しつつ再結晶化する過程の二つを想定したモデルを構築しました。その結果、薬剤の種類に応じた相転移の可否とアルコール添加が相転移を促進する (Fig.1) という実験事実は、(1) の過程におけるエンタルピー変化で良好に説明されること、つまりは、界面での scCO₂ の固溶が相転移現象の可否を左右する重要な過程であることが支持されました。今後は、今回構築した計算手法を用いて、他の薬剤分子に対しても相転移の可否を予測できるかどうかを検討したいと思います。

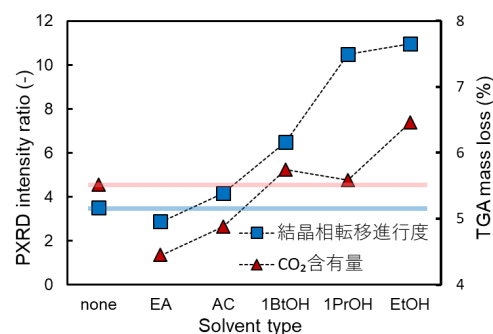


Fig.1 溶媒種別の相転移進行度と CO₂ 含有量



超臨界有機修飾による酸化鉄ナノ粒子のサイズ・露出面制御と

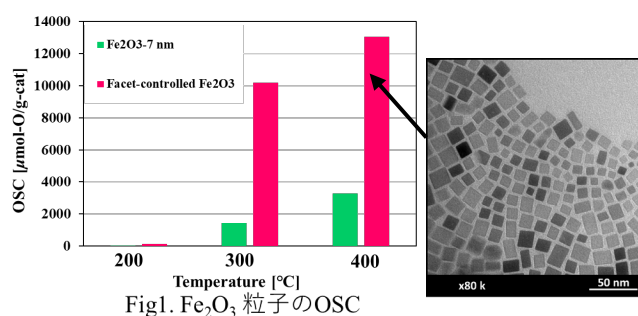
その酸素貯蔵能

東北大学大学院 工学研究科 渡邊 裕太

この度は化学工学会第 51 回秋季大会の超臨界流体部会において、学生賞という名誉な賞を頂き大変光栄に存じます。以下、私の研究について簡単にご紹介させていただきます。

酸化鉄系材料は、Fe が Fe⁰ から Fe³⁺まで幅広い価数変化を示すことから、高い酸素貯蔵能(Oxygen Storage Capacity: OSC)を示すことがわかっています。ケミカルルーピング型メタン改質プロセスにおいて、低温で高い OSC を示す酸素キャリアはプラントの小型化、CO₂ 排出削減のために重要となります。そこで、本研究では、超臨界有機修飾によって酸化鉄ナノ粒子の形状を制御すると共に、露出面制御による OSC の向上について検討しました。その結果、Fe-オクタン酸錯体を原料として合成することで図に示したような異方性 Fe₂O₃ ナノ粒子を得ることができました。得られた粒子について測定した OSC を Fig1 に示します。Fig1 に示した通り、形状制御を行っていない酸化鉄ナノ粒子に比べ、異方性 Fe₂O₃ ナノ粒子は極めて高い OSC を示しました。また、それぞれの粒子の比表面積を比較したところ、この極めて高い OSC は、比表面積による寄与ではなく、露出面による寄与であることが示唆されました。

今後は、反応における中間体や水の影響に注目して反応機構の解明に向けた検討をしていきたいと考えています。



CO₂を用いた超臨界溶体急速膨張法によるグリセオフルビンの

アモルファス微粒子創製

金沢大学大学院 自然科学研究科 矢野 成美

この度は化学工学会第 51 回秋季大会において学生賞を頂き、大変光栄に存じます。今回の受賞を励みに今後も研究に精進していきます。以下、私の研究について簡単にご紹介させていただきます。

本研究は、「二酸化炭素を用いた超臨界溶体急速膨張 (Rapid Expansion of Supercritical Solutions: RESS) 法」による薬物の粒子創製技術の確立を目的としており、今回はアモルファス微粒子創製およびその知見の蓄積を目指しました。これまで、RESS 法によるアモルファス微粒子創製例はほとんど報告されていませんでしたが、Fig. 1 に示すように、我々はグリセオフルビンのアモルファス微粒子創製に成功しました。また、操作因子を溶解部圧力および膨張直前部温度とし、創製粒子への影響を検討しました。溶解部圧力による結晶性および平均粒径への影響は見られませんでした。膨張直前部温度が上昇するほど結晶性が向上し、平均粒径は増大しました。これより、高過飽和条件ほど平均粒径の小さなアモルファス微粒子が得られると考えています。しかし、溶解部圧力および膨張直前部温度のみでは結晶性に関する考察が不十分であるため、今後は他の操作因子を検討し、知見の蓄積を行っていきます。

最後になりますが、本研究を進めるにあたりご指導を賜りました内田博久教授、日頃から叱咤激励して下さった内田研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

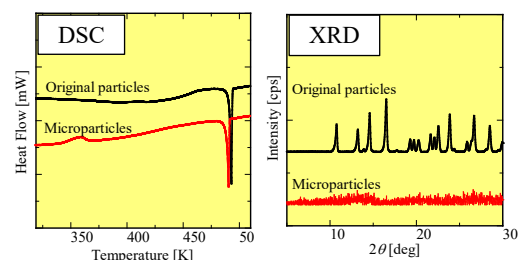


Fig. 1 原薬および創製粒子の分析結果



流通式超臨界水熱合成法による

金属ドーパセリアナノ粒子の合成におけるドーパントの挙動

東北大学大学院 工学研究科 迫中あやめ

この度は、化学工学会第 51 回秋季大会にて学生賞を戴き、大変光栄に存じます。また、学会開催が厳しい状況下において、このような発表の機会を設けて頂きました関係者のみなさまには、深く感謝いたします。

ナノ材料のサイズや結晶相を精密に制御するためには、その生成機構の解明が不可欠です。特に、複数の金属種からなる物質では、各金属種の反応速度や反応過程の違いから制御が困難です。さらに、反応が非常に速く起こる非平衡反応場では、その形成メカニズムはより複雑になるはずです。本研究では、Cr ドープセリア (Cr-CeO₂) ナノ粒子の流通式超臨界水熱合成を通じて、非平衡反応下での金属ドーパナノ粒子の生成機構を解明しました。

反応温度 250-400 °C、滞在時間 0.1-7 s、圧力 30 MPa で合成した Cr-CeO₂ ナノ粒子の Cr 量と滞在時間の関係から、反応温度が低く、滞在時間が短いほど、CeO₂ 相に多くの Cr が置換されました。さらに、右図に示す Cr-CeO₂ 粒子の Cr 量と粒子サイズの関係から、CeO₂ 中の Cr は粒子サイズの増大とともに減少し、サイズに応じた組成が存在することが示されました。ICP 分析から、Ce 原料は反応初期でほぼ全て消費されたことを考慮すると、Cr は CeO₂ の核生成時に取り込まれ、粒子成長に伴って Cr が脱離していくことが明らかとなりました。今後は、他の金属元素をドーパした CeO₂ ナノ粒子について同様の検証を行い、相の自由エネルギーと粒子サイズの観点から、形成機構の解明に向けた検討を行います。

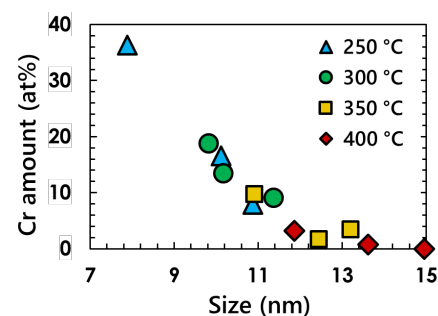


図. Cr-CeO₂ 粒子の CeO₂ 相中の Cr 量と粒子サイズの関係.

編集後記

本号は巻頭言を渡邊賢副部長にお願いいたしました。コロナ禍における二酸化炭素低減技術の重要性などを指摘されており、超臨界流体利用技術の社会実装に向けた取り組みが今以上に求められると感じました。また初めてオンライン形式で実施されたサマースクール、秋季大会部会シンポジウムに関してもご執筆いただきました。お忙しいところご協力いただいた先生方に改めて御礼申し上げます。

本号から私（宇敷）が部会ニュースレターの編集をメインで担当することになりました。ご要望・ご批判・お気づきの点等ございましたら編集担当までお気軽にご意見をお寄せください。今後ともよろしくお願いいたします。

編集担当：宇敷 育男（広島大学）
町田 洋（名古屋大学）

行事予定

○ 化学工学会第 86 年会

会 期：2021 年 3 月 20 日(土)～3 月 22 日(月)

開催地：オンライン開催

講演申込期限：2020 年 12 月 22 日

要旨提出期限：2021 年 2 月 20 日

早期登録期限：第一期：1 月 5 日～1 月 31 日、第二期：2 月 1 日～2 月 20 日

URL：<http://www3.scej.org/meeting/86a/index.html>

○ The 18th European Meeting on Supercritical Fluids (EMSF 2021) ※EMSF2020 の延期分

会 期：2021 年 5 月 3 日～5 月 6 日

開催地：ENSEIRB-MATMECA – Bordeaux INP, 1 avenue du Dr. Albert Schweitzer – Talence（フランス）

要旨提出期限：2021 年 1 月 31 日

URL：<https://emsf2020.sciencesconf.org/>

○ 9th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS 2021)

会 期：2021 年 9 月 6 日～9 月 9 日

開催地：宮城県秋保リゾートホテルクレセント

要旨提出期限：2021 年 4 月 30 日

※ 2020 年に開催予定であった国内外行事の大部分が中止または延期となりました。今後、開催案内情報が入り次第、部会メーリングリスト及び部会ホームページにてお知らせして参ります。

事務局連絡

超臨界流体部会では、会員の皆様方に4つの分科会（基礎物性、バイオマス・天然化合物、材料・合成、エネルギー）のいずれかにご所属いただいております（2つ以上所属いただいても構いません。またそれに伴う会費等の変動はございません）。分科会登録がお済みでない方は、所属を希望される分科会を事務局までお知らせ下さい。また、若手研究者や技術者、大学院生のご入会も大歓迎です。併せてよろしくお願い申し上げます。

国内・国際会議やセミナー、公募など会員宛配信情報がありましたら事務局宛にお寄せください。

化学工学会超臨界流体部会 事務局

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区 6-6-11-403

東北大学大学院 環境科学研究科/工学研究科・猪股研究室

超臨界流体部会 庶務（会計/本部連）担当 大田昌樹

TEL&FAX: 022-795-7282

E-mail: otam@tohoku.ac.jp

〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1

熊本大学 産業ナノマテリアル研究所 / 大学院 先端科学

研究部 化学工学研究室

超臨界流体部会 庶務（総務）担当 佐々木満

TEL: 096-342-3666, FAX: 096-342-3679(学科)

E-mail: msasaki@kumamoto-u.ac.jp