

超臨界流体部会 *NEWSLETTER*

No.33 (Dec. 2021)

皆さんも感じておられるように、社会にさまざまな変化がおきています。感染症や経済、CO₂や環境といった現実の課題にさらされることで、私たちの生活における意識そのものも変化してきました。モノづくりに関わる現場では、これまで以上に生産性や効率化は求められますが、併せて社会や環境、健康にマッチしているのかが問われる。成果に対する価値観が大きく変化しているのです。ついこの前までそれで良かったことが、それで良いのか、考えているのかを問われるほど大きく変わっています。超臨界部会の皆さんの考え方や活動も意識して変えていかなければ、かけ離れていくことになりそうな勢いです。

先日、これまで超臨界の技術とは縁がなかった（であろう）経営者や投資家、化学や食品、農業、機械など多岐にわたる異分野の技術者と意見を交わす機会がありました。食品や環境の関わる分野で、農工連携により新しい技術や挑戦を社会実装していこうという取り組みです。幅広い分野の技術を社会に実装するためにさまざまな技術視点でのアプローチがテストされていましたが、（参加者の意見交換では）その中でも超臨界水や亜臨界水、高温高圧水の技術への興味はたいへん高く、期待値も大きい。使ってみたい、夢がある、いま必要な技術なのではないかと、参加者にたいへん好評であることを実感しました。技術への期待は大きいのです。部会の皆さんの印象と合っていますでしょうか。私が超臨界技術と出会ったのは25年ほど前で、超臨界水反応の本質研究に触れ、価値実現を達成することに熱中しました。今回、現在の外からの声を耳にした時、その期待も新鮮さも失われることなく続いていることに驚かされました。

これまでに、多くの研究開発がなされてきました。超臨界や高温高圧の反応場における変化を見出し、化学や工学の視点でその変化をもたらす変化は何か、本質を探る活動から、これを操る開発につなげる多くの報告がなされています。必要な現象を把握し、本質を理解し、目標達成に結びつける。日本から世界に先駆けて発信されてきた多くの成果やプロセスからは、現象の本質をつかむ眼や視野を習得してきたと実感できます。超臨界部会はその中心にあるはずです。

いま私は驚きと同時に違和感も感じています。超臨界技術への期待は高いのにどこかに課題があり、何だかシャープさに欠けるのではないかと不安がよぎります。使ってみたい、夢がある、まさにいま必要な技術という声に対して、どうしたら良いのか？どこまでできるのか？技術へのアクセスは容易か？実現可能性はどの程度か？リスク分析できているか？本質的な課題は何か？成功確率はどうか、それはリサイクルか？アップサイクルか？これまでの取り組みが個々に分散している状況から、知恵を持ち寄って基本的な方針を描き、発信し、実行していく必要がある。

時代の変化で考え方も変わりました。社会における課題に対して social good に向かう行動が求められ、単なる低価格化ではなくお金を使って social good を生む時代。アウトプットの考え方も変わりつつあります。そして超臨界技術の外部からの目線からは、何をやりたいかの意志が問われています。そのためには、これからの社会課題に対して連携してやりたい何かを明確に描くことが重要で、部会の活動こそがカギになるのではないかと期待があります。基礎研究との連携や産学の連携を前提に大きな単位から取り組みを描く。部会機能を発揮させることが望まれていると感じています。

超臨界流体部会・副部会長 中原 光一（サントリーSIC）

第 20 回サマースクール報告

2021 年 9 月 2 日（木）の午後、超臨界流体部会第 20 回サマースクールが前年度同様にオンラインにて開催され、講師の先生を含め 57 名（うち学生 19 名）の方にご参加いただきました。今回のサマースクールは基礎物性分科会で準備の担当をさせていただきました。実施方法については、オンライン会議が広く利用されている状況を鑑み比較的早い段階でオンライン開催を軸に準備を進めました。一方でテーマについてはオーガナイザーで多くの議論を重ね、昨今のシミュレーション技術の大きな進展、さらに高圧下での物性測定技術の進展を部会員で共有することが重要との結論に達し、「シミュレーション技術の最前線と物性情報に立脚した材料・プロセス設計」と決めさせていただきました。講師には、本分野で大変ご活躍をされている広島大学・石神徹先生、東北大学・神田雄貴先生、明治大学・金子弘昌先生、出光興産・間瀬淳先生にお願いさせていただき、各先生に快くお引き受けいただきました。

当日は ZOOM を利用し、午後 13 時よりまず、渡邊部会長のご挨拶ならびにサマースクールの歴史をご紹介いただきました。その後、石神先生に「画像解析を連携した多孔質体内分散系流れの数値シミュレーション」と題して、X 線 CT イメージングを連携したシミュレーション技術やこれを利用したコアレスサーやバグフィルターの解析についてご講演いただきました。神田先生には「汚染土壌改質・浄化に向けた超臨界二酸化炭素中の熱物質移動現象の可視化技術」と題し、光干渉計を利用した移動現象の可視化技術を、超臨界 CO₂ 中の熱移動現象の可視化へ適用した結果等についてご講演いただきました。

休憩をはさみ、金子先生には「機械学習を活用した分子・材料の物性予測」と題し、機械学習によるポリマーや医薬品等の分子設計・材料設計手法について、さらに反応器温度の最適化などのプロセス解析などを基礎的な計算手法を交えてご講演いただきました。最後に間瀬先生より「ペトロリオミクスを活用した物性推算技術開発」と題し、重質油中に含まれる分子の構造と組成に関する情報を利用した物性値推算法についてご講演いただきました。ここでは一般的な原子団寄与法や対応状態原理の課題と改善のためのアプローチ等を説明いただきました。いずれのご講演におきましても活発な質疑がなされ、対面での開催と同様に熱気あふれる勉強会となりました。

今回も宿泊型の開催とは異なり半日のみの開催となりましたが、最先端のシミュレーション技術、熱流体物性の研究を学ぶことができ、大変有意義な半日となりました。貴重なご講演を賜りました 4 名の講師の先生方に対し、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。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、超臨界流体部会事務局の野中利之先生、大田昌樹先生、基礎物性分科会の本間哲雄先生、寺谷彰悟様、平賀佑也先生に心より感謝申し上げます。



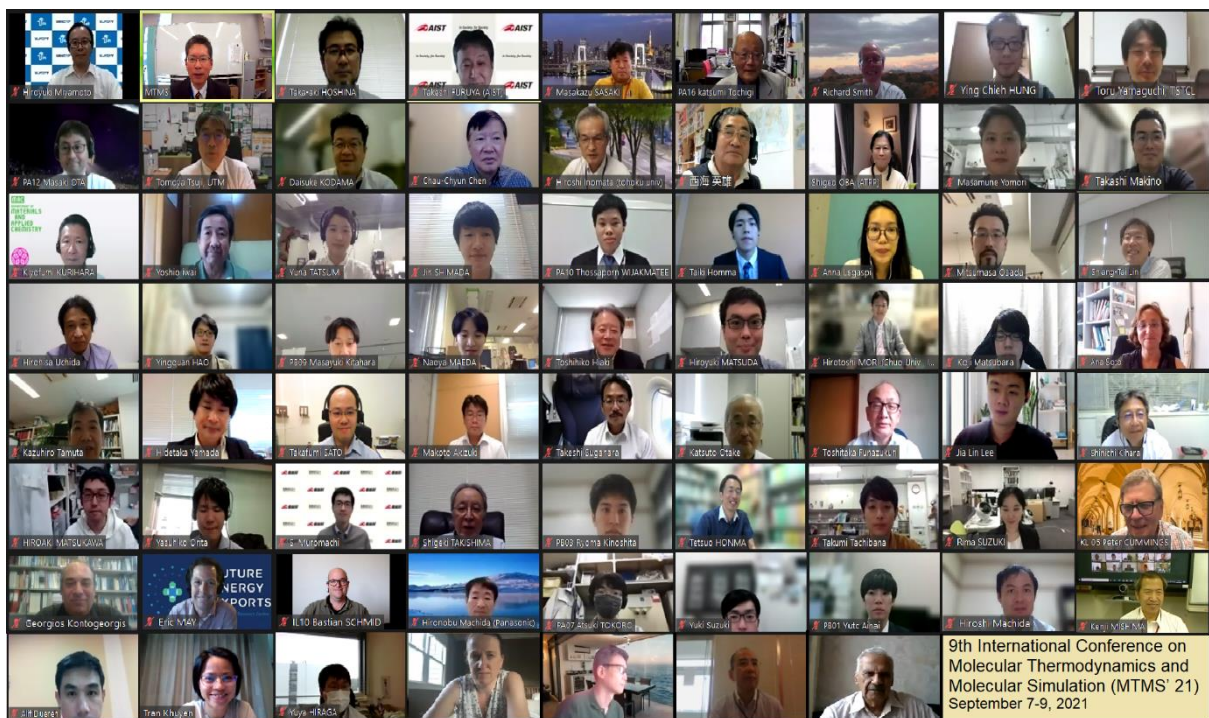
春木 将司（金沢大学）

9th International Conference on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS' 21)の開催報告とお礼

International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS)は基礎物性部会と超臨界流体部会の共同主催の国際会議であり、1994年から3年ごとに日本で開催されています。今回、MTMS' 21は、令和3年9月7日(火)～9日(木)に東北工業大学を本部として、オンラインで開催されました。参加者は90名(招待17名、一般47名、学生26名)であり、そのうち、海外からの参加者は10か国15名でした。発表件数はPlenary Lectureが1件、Keynote Lectureが6件、Invited Lectureが11件、一般研究の口頭発表が17件、同じくポスター発表が32件の総計67件でした。

今回オンライン開催となったことで、海外から著名な研究者、技術者を多く招待することができ、充実したシンポジウムとすることができました。特にFluid Phase Equilibria誌のエディター全員に講演頂き、実用的な分野からサイエンティフィックな分野まで幅広い分野の講演を聴講することができました。また、もう一つの特徴として従来のポスターセッションに代わりフラッシュトーク付のポスターセッションとしたことです。ポスター(従来の1枚もの大サイズのポスターではなく、10ページ程度のpdf)を学会前日から公開し、チャットを用いてディスカッションを予め行い、学会最終日に2会場並列で1件10分間のフラッシュトークを実施しました。フラッシュトーク5~6件をまとめて質疑(20~25分)を実施するもので、充実した質疑が交わされておりました。このポスターセッションの学生発表者22名の中からStudent Presentation Awardを8名に授与しました。発表されたどの学生さんも発表のレベルが高く、審査が拮抗したことを申し添えておきます。

最後に、本会が盛大にかつ無事終了できたことは、共催頂いた基礎物性部会、超臨界流体部会、ならびに助成頂きました青葉工学振興会からのご支援、実行委員や座長をお務めになられた先生方のご協力、さらにはご参加いただいた皆様方の絶大なるご支援の賜であると、深く感謝申し上げます。ありがとうございました。



MTMS'21 実行委員長 佐藤 善之 (東北工業大学), 金久保 光央 (産総研)

化学工学会第 52 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 52 回秋季大会が、オンライン・オンサイト（岡山大学津島キャンパス（岡山市））併用として、令和 3 年 9 月 22 ～ 24 日に開催されました。新型コロナウイルス感染の拡大防止のため、超臨界流体部会シンポジウムはオンライン開催となりました。

本年は部会発足 20 周年の節目の年となることから、オーガナイザーである材料・合成分子科会・百瀬健氏（東京大学）、陶究氏（産総研）、鈴木章悟氏（アルビオン）、菅居高明（東北大学）が、渡邊部会長、内田副部会長をはじめとする部会執行部の皆様と連携し、「日本の超臨界流体技術—これまでの 20 年とこれから—」と銘打った部会 20 周年記念シンポジウムとして、部会シンポジウムを開催いたしました。部会 20 周年記念講演として招待講演 4 件、依頼講演 5 件、一般講演 31 件の研究発表があり、会期 3 日間のほぼ全ての時間を使っての開催となりました。

部会 20 周年記念講演では、東北大学・猪股宏先生より「超臨界流体部会の変遷と我国における超臨界流体研究への貢献」について、産業技術総合研究所・依田智先生より「産総研をハブとした産官学連携による超臨界流体利用材料・プロセスの開発と実用化」について、名古屋大学・後藤元信先生より「超臨界流体技術における国際連携と産学連携による実用化」について、東北大学・スミスリチャード先生より「SCF 部会関係の過去 20 年間における研究発表の Impact・展望」について、それぞれご講演頂き、部会 20 年の歩みを概説頂きました。

依頼講演では、東西化学産業株式会社・秋元啓太先生より「水熱技術研究に資する大型実証設備の検討」について、信州大学・長田光正先生より「バイオマス材料の合成と分解制御のための水熱反応場」について、産業技術総合研究所・藤井達也先生より「高圧流体を利用した「高速な」化学プロセスの開発—連続抽出と機械学習—」について、金沢大学・春木将司先生より「超臨界流体の物性研究に基づく先端的材料開発とプロセス開発」について、東京大学・百瀬健先生より「超臨界流体薄膜堆積法(SCFD):速度論からデバイス応用まで」について、これまでの成果と今後の展望を紹介頂きました。

また本シンポジウムでは、優秀な発表をされた学生会員の方に学生賞が贈呈され、今回 30 名の対象者から、中央大学・遠藤純氏、東京理科大学・新川恭平氏、東北大学・森谷菜由氏、東京工業大学・谷越陽氏、東京大学・Huang Yuyuan 氏、東北大学・尾村悠希氏の 6 名が受賞されました。オンライン開催のため、表彰式では、超臨界流体部会・渡邊部会長より受賞者が発表され、受賞者から一言ずつ受賞コメントを頂きました。表彰状は、後日、郵送にて受賞者の皆様に贈呈いたしました。学生賞の審査では、多くの部会員の皆様にご協力頂きましたこと、この場を借りて深く感謝申し上げます。



不慣れなオンラインシンポジウム運営ということもあり、参加者の皆様には多々ご迷惑をおかけする場面もあったかと存じますが、皆様のご協力のおかげで、20 周年記念シンポジウムを盛会のうちに終えることができました。誠にありがとうございました。

不慣れなオンラインシンポジウム運営ということもあり、参加者の皆様には多々ご迷惑をおかけする場面もあったかと存じますが、皆様のご協力のおかげで、20 周年記念シンポジウムを盛会のうちに終えることができました。誠にありがとうございました。

菅居 高明（東北大学）



NaOH 添加熱水を用いた Difluorobenzene からの

脱フッ素化率におよぼす反応条件の影響

中央大学大学院 理工学研究科 遠藤 純

この度は、化学工学会第 52 回秋季大会の超臨界流体部会において学生賞を頂き、大変光栄に存じます。以下に、私の研究概要について紹介させていただきます。

本研究の目的は、「熱水を用いた含フッ素化合物からの脱フッ素化反応の開発」です。含フッ素化合物は特徴的な性質を示し、多方面に用いられていますが、その処理の難しさから新たな脱フッ素化法が求められています。熱水条件下における処理技術の開発を目的とし、これまでに水酸化ナトリウム添加熱水を用いることで Fluorobenzene からの効率的な脱フッ素化に成功しました。そこで、さらに熱水を用いた脱フッ素化法の有効性を調査するため、本研究では Difluorobenzene からの脱フッ素化および反応機構の解明を目指しました。Fig. 1 に示すように Difluorobenzene の各異性体からの脱フッ素化に成功し、水酸化ナトリウム添加熱水は Difluorobenzene からの脱フッ素化反応にも有効であることを示しました。また、Difluorobenzene の各異性体を脱フッ素化した際の生成物の同定および定量により、Difluorobenzene からの脱フッ素化反応は ipso 位求核置換反応により進行することを明らかにし、この反応速度は、それぞれ Difluorobenzene および水酸化ナトリウム濃度に関して一次の二次反応で表すことができました。

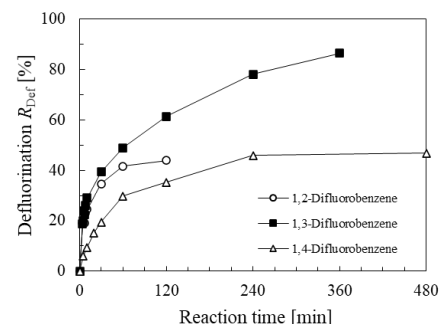


Fig.1 Difluorination R_{Def} vs. Reaction time (1.2 mol kg⁻¹ NaOHaq, 280 °C)



ポリスチレンの超臨界二酸化炭素発泡におけるアルコール添加効果

東京理科大学大学院 新川 恭平

この度は、化学工学会第 52 回秋季大会において学生賞を頂き、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。

高分子発泡体は優れた軽量性、緩衝性、断熱性を有しており、日用品や建築資材など幅広い分野での利用がなされています。CO₂ と有機溶媒の混合ガスを用いた高分子発泡体作製プロセスは、環境負荷が小さく容易なプロセス変更によって発泡特性を改善出来るため注目を集めています。しかし、その発泡機構は分かっていません。そこで、CO₂ による PS 発泡体調製時にアルコール類を添加し、発泡形態に与える影響について初期と最終形態の両側面から検討しました。発泡初期ではアルコール濃度の増加に対して気泡数密度が増加しました。一方、最終形態では濃度に関わらず、気泡数密度はほぼ一定となりました。これは、アルコール添加によって可塑化効果が増大し、発泡初期過程では気泡核形成が増加しますが、同時に気泡合一が促進されるためであると考えています。現在は、さらなる発泡機構の解明に向け、発泡開始条件と発泡剤の相図との相関関係についての検討を行っています。

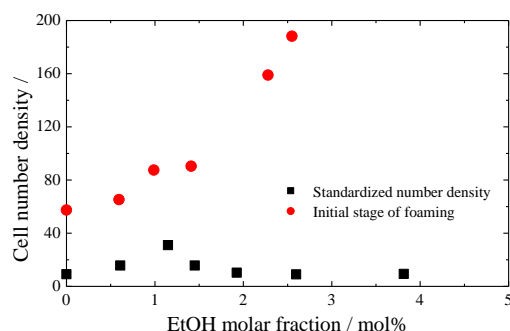


Fig. 1 EtOH 添加時における発泡初期と最終形態での気泡数密度変化



超臨界流体の局所組成算出に向けた

Kamlet-Taftパラメータの定量的解析

東北大学大学院 工学研究科 森谷 茉由

この度は化学工学会第52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CO₂は助溶媒を添加することで極性溶質の溶解度を大きく向上させます。これは、溶質-助溶媒分子間に引力的相互作用が働くことで、溶質周囲の助溶媒組成が増大し局所的に溶媒密度や極性が上昇することに起因します。当研究室ではこの局所組成の予測に向けて、2種の指示薬を用いて超臨界CO₂+ alcohol系におけるKamlet-Taftパラメータ π^* を測定してきました。

本研究では、測定条件により異なる局所組成の推算式の構築を試みました。温度・圧力・助溶媒組成の効果は従来に従い、溶質依存性については新たな指示薬を用いた π^* 測定結果の解析より、定量的関係式を導きました。こうして得られた局所組成推算式を既往の溶解度モデルに導入し、適用性を検証しました。Fig. 1に相関結果の比較を示します。新モデルでは相関精度が向上したため、局所組成の導入の有効性を確認することができました。

今後は助溶媒組成がさらに高い条件における適用性を検討すると共に、溶媒密度の測定を行うことで推算式の汎用化を目指します。

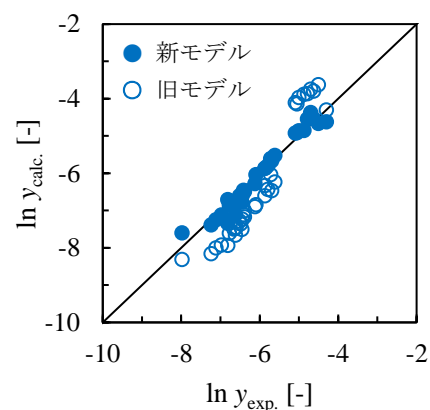


Fig. aspirin の溶解度相関結果



CO₂分子を封入した Drug-Drug 共結晶の形成

東京工業大学大学院 物質理工学院 谷越 陽

この度は、化学工学会第 52 回秋季大会において学生賞を頂き、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。

本研究では、「Drug-Drug 共結晶への CO₂分子の封入による薬剤の溶解性向上」を試みました。多くの薬剤において、その水溶性が低いことが問題とされていますが、本研究グループの以前の研究において、scCO₂と接触させることで薬剤が CO₂分子を取り込んで相転移し、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、この相転移現象は Enoxacin と Norfloxacin の 2 物質のみでしか成功していないという問題を有していたため、本研究では、Enoxacin と他の薬剤の共結晶を事前に作製し、そこに CO₂を取り込むことで同時に 2 種類の薬剤の溶解性向上を目指しました。溶媒を添加し粉碎することで共結晶を作製し、更に scCO₂を接触させることで、結晶相転移が起こることを粉末 XRD によって確認しました。また、熱重量測定において、CO₂の放出を確認しました。このように、薬剤が CO₂分子を取り込んで相転移した結果、Fig.1 に示すように、溶解開始直後の溶質濃度が大きく増加しました。これは取り込まれた CO₂が溶け出すことにより、局所的に pH が下がったことに起因すると考えられます。今後は、メカニズムの解明を進めると共に、他の薬剤に対しても溶解性の向上を実現していきたいと考えています。

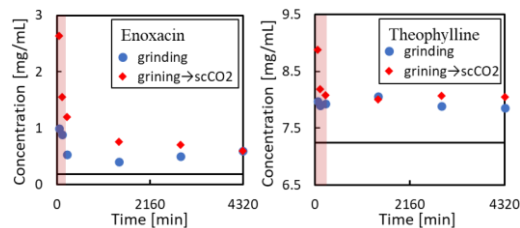
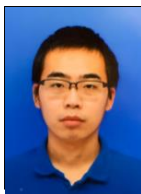


Fig.1 溶質濃度の時間変化



Supercritical fluid deposition of Cu for sub millimeter scale features

The University of Tokyo, School of Engineering, Huang Yuyuan

It is my honor to receive the Student Award in 52nd SCEJ Autumn meeting. In the following, I would like to introduce my study.

Terahertz (THz) technology has been attracted in various fields such as communication and imaging. For fabricating metal-coated THz wave devices which has sub-millimeter scale and high aspect-ratio (AR), the combination of 3D printing and metal coating is the most plausible method. In this context, supercritical fluid deposition (SCFD) was considered as suitable method for coating conformal and high-quality metal film. However, research on SCFD in submillimeter-scale high AR structure was lacking.

This study evaluated the applicability of SCFD to sub-millimeter-scale THz wave devices by investigating the kinetics of SCFD through experiment and numerical simulation, and eventually, the small volume hot-wall batch reactor with excess precursor loading was proposed (Fig. a). We successfully demonstrated the conformal deposition in the test structure with submillimeter-scale (i.e., 0.3 mm) and high AR (i.e., 33) (Fig. b). In future prospect, SCFD would be applied for fabricating metal-coated THz devices.

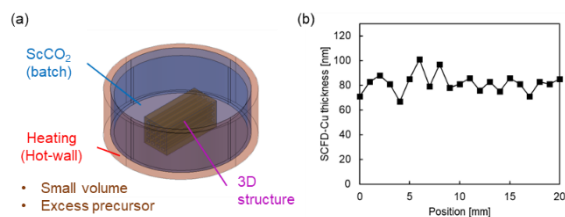
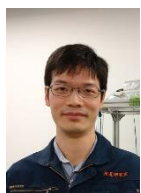


Fig. (a) Schematic of our small-volume hot-wall batch reactor. (b) Experimental thickness profile in the test structures with 0.3 mm gap and AR of 33.

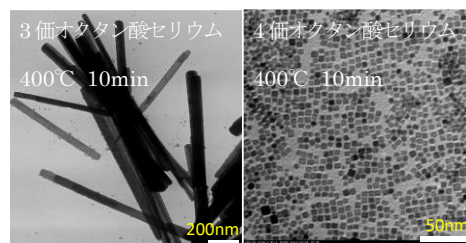


超臨界水熱法による有機修飾酸化セリウムナノ粒子合成における前駆体セリウム価数の影響

東北大学大学院 工学研究科 / 凸版印刷株式会社 尾村 悠希

この度は、化学工学会第 52 回秋季大会にて学生賞をいただき、大変光栄に存じます。今回の受賞を励みに、より一層精進していきます。以下、私の研究内容について簡単に紹介させていただきます。

酸化セリウム(CeO_2)は特徴的な酸素貯蔵、放出能を有しており、酸化還元触媒等へ広く使用されております。さらなる触媒活性向上のためには、 CeO_2 の粒子径や形状の制御が必要です。本研究では、より均一な立方体形状の CeO_2 ナノ粒子合成を目指して、超臨界水熱法においてセリウム-カルボキシレート錯体を前駆体とした、有機修飾酸化セリウムナノ粒子合成を研究しました。実験の結果、3 価のオクタン酸セリウムを前駆体とした場合は中間体として水酸化セリウム(III)が生成してしまい、目的の CeO_2 ナノ粒子を得ることができませんでした。対して、4 価のオクタン酸セリウムを前駆体とした場合、これまでよりも均一な酸化セリウムナノ粒子を得ることができました。結晶生成時に価数変化が必要なく、錯体の加水分解に続いて瞬時に脱水縮合して CeO_2 ナノ粒子が得られました。今後は流通式による有機修飾 CeO_2 ナノ粒子合成への応用に向け研究を進めていきたいと考えております。



編集後記

本号は巻頭言を中原光一副会長にお願いいたしました。産側の視点から、超臨界流体技術に対する社会的要請を踏まえた今後の部会活動のあり方に関する積極的提言がなされており、我々若手研究者にとっても非常に刺激になる内容でした。またオンライン形式で実施されたサマースクール、MTMS、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・学生の皆様に改めて御礼申し上げます。

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）

織田 耕彦（東京工業大学）

行事予定

○ 化学工学会第 87 年会

会 期：2022 年 3 月 16 日(水)～3 月 18 日(金)

開催地：神戸大学 鶴甲第 1 キャンパス / オンライン

講演申込期限：2021 年 12 月 22 日

要旨提出期限：2022 年 2 月 16 日

早期登録期限：第一期：2022 年 1 月 5 日～1 月 31 日，第二期：2 月 1 日～2 月 16 日

URL：<http://www3.scej.org/meeting/87a/index.html>

○ International Symposium on Supercritical Fluids (ISSF 2022)

会 期：2022 年 5 月 15 日～5 月 18 日

開催地：Montreal, Canada

要旨提出期限：2022 年 1 月 22 日

URL：<http://www.issf2022.ca/>

<https://supercriticalfluidsociety.net/events/issf-2022-13-th-international-meeting-on-supercritical-fluids-montreal/>

○ WasteEng2022 Conference

会 期：2022 年 6 月 27 日～6 月 30 日

開催地：Copenhagen, Denmark

要旨提出期限：2021 年 11 月 17 日

早期登録期限：2022 年 2 月 24 日

URL：<https://wasteeng2022.org/>

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 6-6-11-406

東北大学大学院 工学研究科・渡邊研究室

超臨界流体部会 庶務（総務）担当 野中 利之

TEL&FAX: 022-795-5872

E-mail: toshiyuki.nonaka.e8@tohoku.ac.jp

〒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）担当 大田 昌樹

TEL&FAX: 022-795-7282

E-mail: otam@tohoku.ac.jp