

CHEMICAL ENGINEERING

東京農工大学 工学部
化学システム工学科

研究紹介 (2012)



*Department of Chemical Engineering
Tokyo University of Agriculture and Technology*

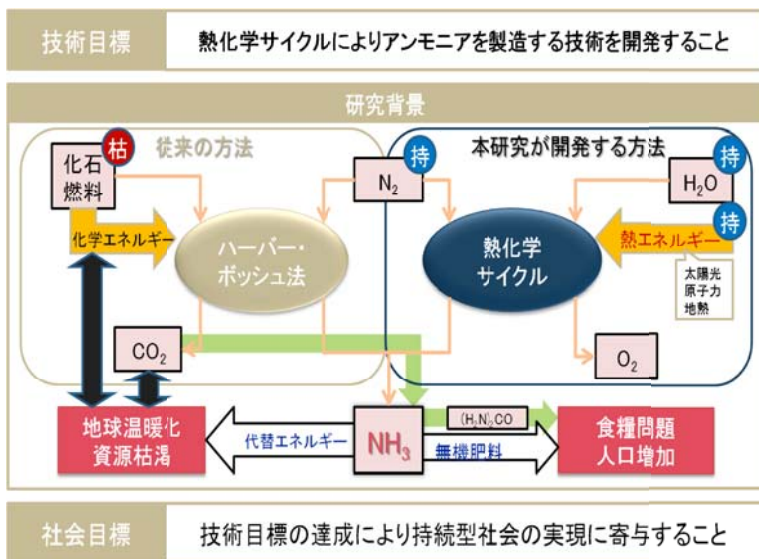
グリーン・イノベーションをめざして

工学部化学システム工学科 亀山研究室

研究概要

亀山研究室は、化石燃料に依存しない新しいエネルギーシステムの構築を目指して、化学工学の学問を活用して研究を行っています。ここでは、①水と空気からアンモニアを合成する夢の熱化学サイクルの提案、②森林の管理で排出される間伐材を原料に水処理用の活性炭や有機排ガス分解用の触媒を作ること、③稲わらを発酵させて得られるバイオエタノールを原料にして燃料電池用の水素を作る反応器、④白金のような高価な金属を使用しないで自動車排ガス処理ができる新しいカーボンアロイ触媒を紹介します。詳しくは、<http://www.tuat.ac.jp/~kameyama/>

①水と空気からアンモニアを合成する夢の熱化学サイクルの提案



No	反応式	T[°C]
1	$\text{N}_2 + 8\text{HI} \rightarrow 3\text{I}_2 + 2\text{NH}_4\text{I}$	120
2	$2\text{NH}_4\text{I} \rightarrow 2\text{HI} + 2\text{NH}_3$	500
3	$3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{I}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HI}$	25
4	$3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1.5\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_2$	700

4つの反応式を合計すると:



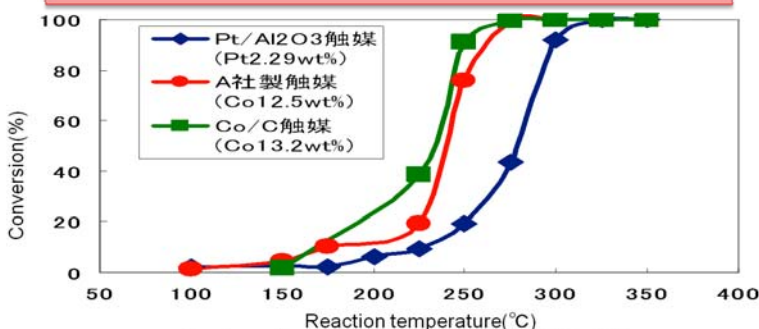
②間伐材を原料に水処理用の活性炭や排ガス浄化用の触媒を作る

③バイオエタノールを原料にして燃料電池用の水素を作る

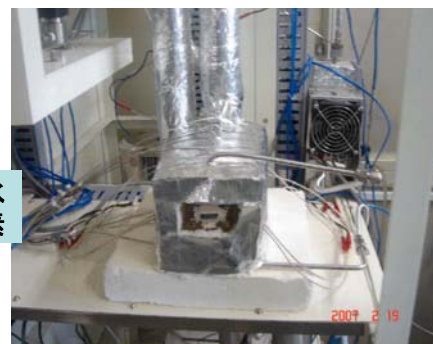
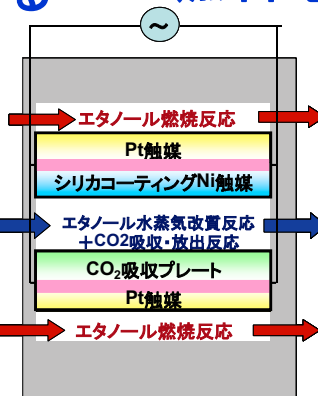
廃木材の有効利用プロジェクト



カーボンニュートラルかつ運用資金の収支バランスのとれたプロジェクト開発が望まれる



間伐材を炭化して得たCo/C触媒は酢酸エチル燃焼反応において白金より高い活性があることが示された



④白金使用しない自動車排ガス処理用カーボンアロイ触媒

	NOx	CO	HC	H ₂
標準触媒 (1wt%Pt+CeO ₂)	429	334	373	380
カーボンアロイ触媒 Gra+500°C焼成	457	314	350	421

自動車排出模擬ガスの成分量を半分低下させるための温度(°C)の比較で、カーボンアロイ触媒は白金を使用した排ガス標準触媒とほぼ同じ触媒活性を示している。

マイクロ化学プロセスの開発

工学部化学システム工学科 桜井研究室

研究概要

当研究室では、エネルギーの有効利用、化学プロセスの高効率化等を目指して、微小な空間(マイクロ空間)において化学反応や分離等を行うマイクロ化学プロセスの構築を目指した研究を行っています。具体的にはマイクロ化学プロセスに用いるのに適した反応装置(マイクロリアクター)の設計という装置の視点からの研究と、反応装置の高機能化のための熱交換操作や非定常操作といったオペレーションの視点からの研究を行っています。

マイクロリアクターには、高い比表面積、高い制御応答性といった特長があり、その特長を生かす材料として、伝熱性、成形性に優れた金属アルミニウムの表面部分を、陽極酸化および水和処理をして多孔質化し、高表面積化した基板を利用。この基板材料の表面の多孔質部分に反応を促進させる触媒を担持。

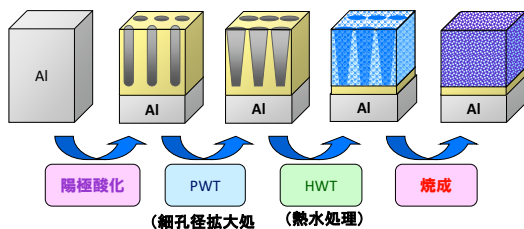
金属基板材料(アルミニウム)に流路を作成

機械加工等により幅、深さ数百 μm 程度の微小流路を作成



基板の多孔質化

不定形 Al_2O_3 $\rightarrow$ ペーマイト $\rightarrow$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



高表面積、高伝熱性



マイクロリアクター基板材料への応用

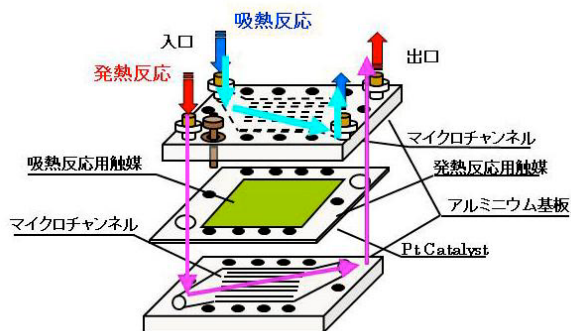
流路壁面の触媒化



金属基板マイクロリアクターの適応プロセスの例

マイクロ燃料電池用燃料改質器、吸熱反応を利用した化学冷却プロセス、環境触媒利用プロセス等々。

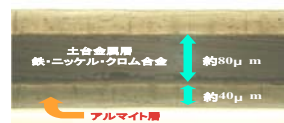
熱交換操作による高機能化



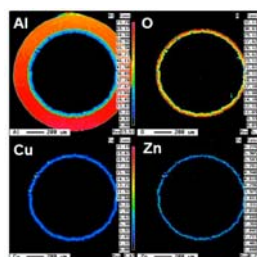
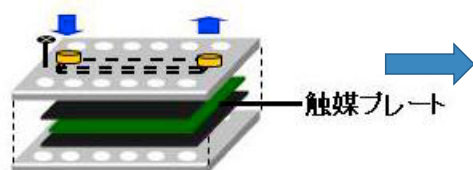
1枚の金属プレートの両面に触媒を担持して一方で吸熱反応、他方で発熱反応を同時に行い、反応に必要な熱のやりとりを触媒基板を介して行う

外部からの熱エネルギーの供給が不要になり、コンパクト化、高効率化が期待できる

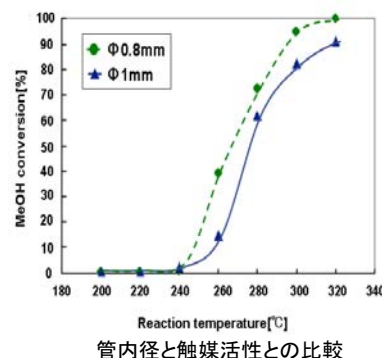
通電発熱基板の利用によりさらに高機能化



プレート型からチューブ型へ



チューブ状流路内壁面の触媒担持の様子



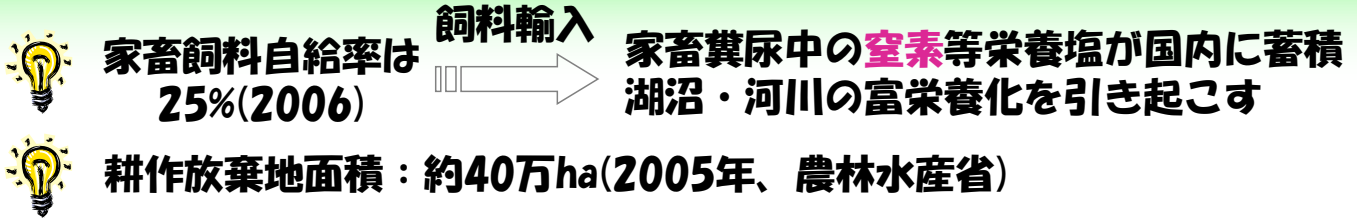
管内径と触媒活性との比較

チューブ型リアクターとすることで流路壁面の均質な多孔質化処理や触媒担持が可能になり、さらに多重管型も含め様々な形状のリアクターが容易に作成できるようになると期待される。

多収米による健全な窒素循環

工学部化学システム工学科 細見研究室

背景：環境中にあふれる窒素と耕作放棄地



飼料イネの利用!

飼料イネの特徴

【飼料】 モミ・葉・茎の全てを
発酵粗飼料として使える

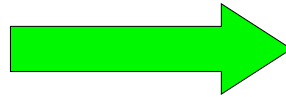
【多収量】 バイオマス生産量が多い
(食用イネの約2倍)

➡ **たくさん窒素を吸収、水質浄化に役立つ!**

【容易な管理】 病気に強く、多収量でも倒伏しにくい



家畜糞尿を肥料にして
耕作放棄地で栽培



飼料自給率増加!
水質浄化!

目標：乳牛と飼料イネの耕畜連携



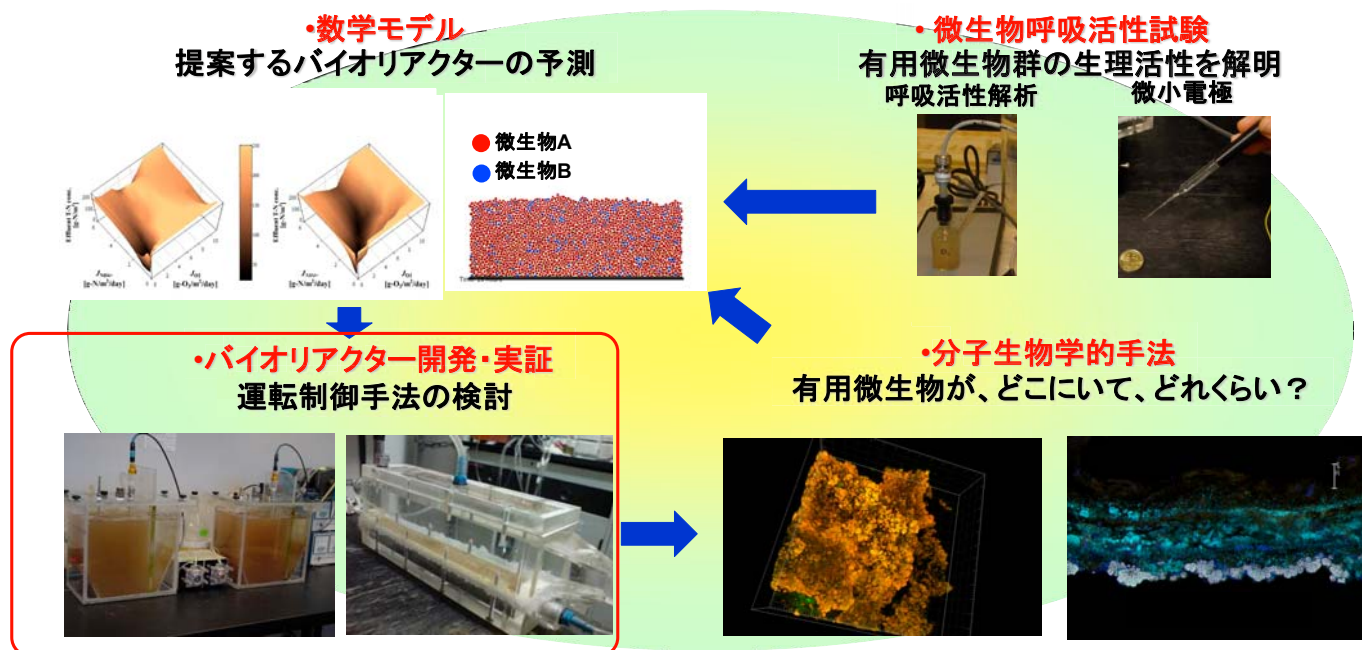
複合微生物系の制御による排水処理の高度化

工学部化学システム工学科 寺田研究室

・研究背景

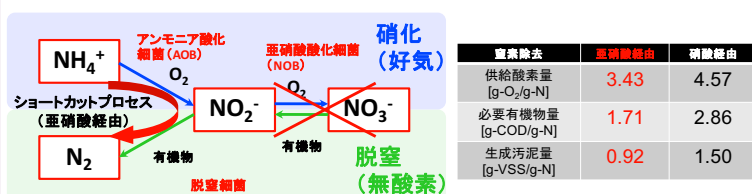
21世紀は水の世紀と呼ばれており、人類が生活する上で排出される栄養塩・医薬品類による水環境の汚染は多様化の一途をたどっています。かけがえのない美しい水環境をいつまでも維持していくため、様々な水環境汚染に対する水処理技術が求められています。我々は、安心・省コストで処理が可能である「微生物」の浄化作用を利用した処理方法に着目しています。汚染物を分解してくれる微生物は、環境中に雑多に存在する複合系であり、その機能や群集ははっきりと明らかになっていません。そこで、我々は、化学工学と分子生物学的手法を融合させ、微生物の生態と機能を調べ、有用な微生物を集積化することができるバイオリクターシステムを開発し、多様化・深刻化する水環境問題に対するソリューションを探求しています。

・研究のアプローチ



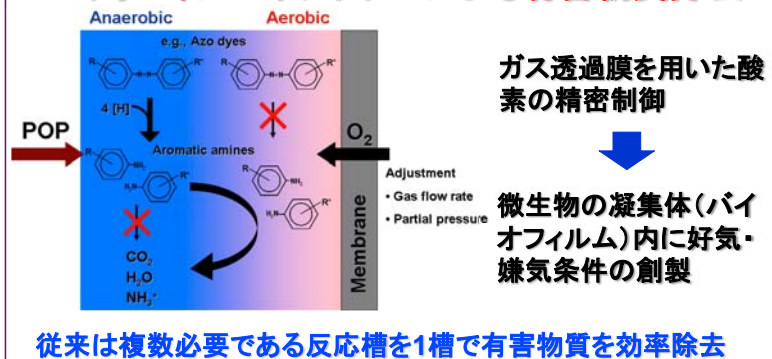
・複合微生物系を解明し、応用

・ショートカット型窒素除去システムの構築



有用微生物を制御してショートカットプロセスを促進させ、低コスト・省エネルギー型窒素除去の実現

・バイオフィルムリアクターによる有害物質除去

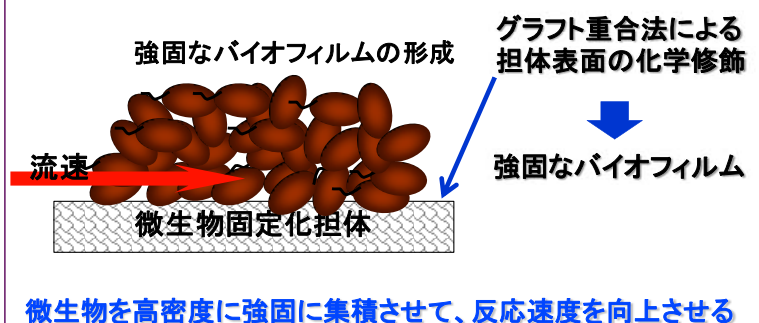


・水田の有用微生物群を用いた畜産排水除去



水田による排水処理の高度化と温室効果ガスを同時に達成できる条件の解明

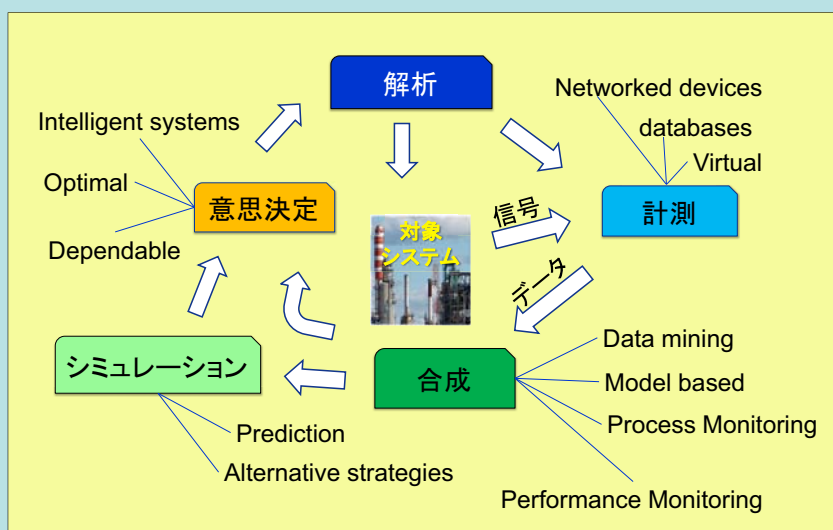
・バイオフィルム形成を促進させる担体の開発



プロセスシステム工学の研究・開発

工学部化学システム工学科 山下研究室

山下研究室では、化学プラントに代表される大規模システムを、どうやったら安全かつ効率的に設計・運転できるのかということを研究しています。より具体的には、コンピュータやシステム工学的手法を駆使して、プロセスシステムの信頼性向上や効率化、最適化を追求しています。最近の研究におけるキーコンセプトは、「データリッチ環境におけるスマートプロセスシステムの構築」です。このポスターでは、研究コンセプトと、いくつかの研究例について簡単に紹介します。

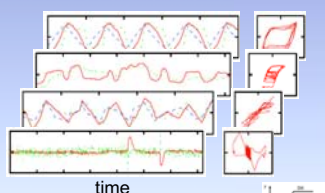


研究コンセプト



化学プラントの運転監視手法

一つの化学プラントには、温度や圧力、流量などの測定値が数百～数万個もあります。これらの値を使ってプラントは運転・制御されていますが、すべての制御がうまくいっているかどうか、プラントの状態が適切かどうかを時々刻々と把握することは大変な作業です。そこで、**プラントの状況変化や制御性能が適切かどうかをいち早く検出、自動的に診断する手法**を研究しています。その成果の一部(定性的形状解析手法など)は、すでに、実際の商用プラントでも適用され、プラントの安全化や高効率化にも貢献しています。

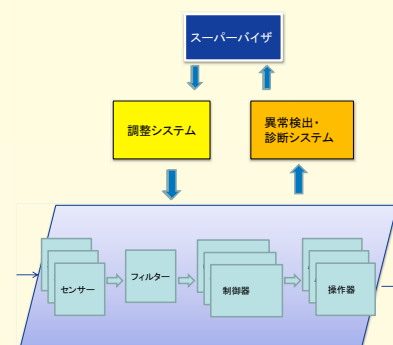


図：プラントの運転データと定性的形状解析の一例

異常の兆候を早期に検出・診断
安全かつ効率的な対策を実現！

ディペンダブル制御系の構築

化学プラントの安全や環境に対する社会的要請はますます強くなってきています。一方、システムは複雑になればなるほど、どうしても故障が起こりやすくなってしまいます。そこで、故障が起こらないことを前提とするのではなく、むしろ故障はいつか起こるということを前提として、**たとえ故障が起こったとしても、その影響が最小限で済むようにプラントを設計し運転する方法**を研究しています。この技術は、異常の検出・診断と制御とを知的システム手法によって高度に統合化することによってはじめて可能となります。



図：ディペンダブル制御系の構成例

より詳細は、

研究室ホームページ: <http://www.tuat.ac.jp/~pselab/>
連絡先: 山下善之 教授 Email: yama_pse@cc.tuat.ac.jp

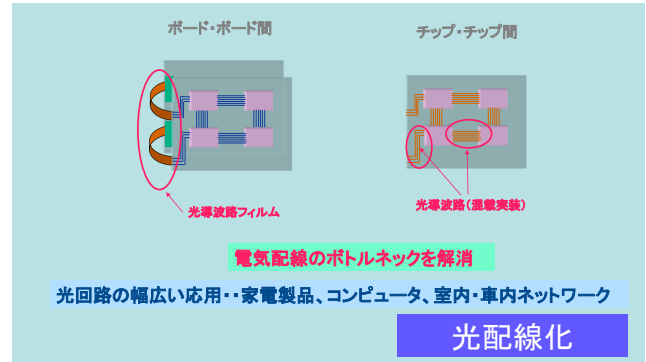
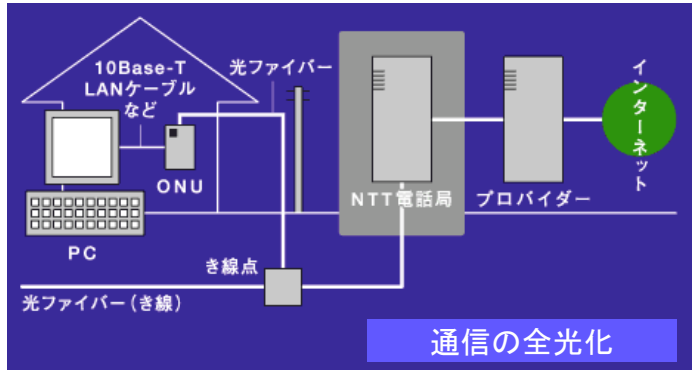


高分子を用いた光導波路の開発

工学部化学システム工学科 磯研究室

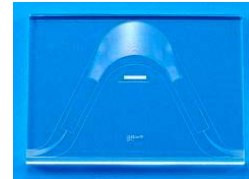
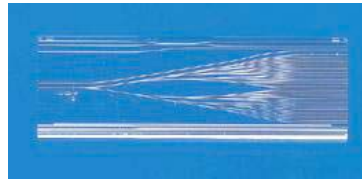
研究概要

磯研究室では、新規な高分子材料を用いた光導波路の開発を行っています。情報伝送の大容量化、高速化が進められている中で、アクセス系までの通信の全光化が進められています。また情報家電製品などで従来の金属配線に代わり大量の情報を処理するために光配線化(光インターコネクション)が注目を浴びてきています。このためには各種の光デバイスが必要となり、そこで低価格であることに加えて、加工性に優れた高分子を材料として用いて各種光デバイスを作成することが期待されています。



必要とされる多くの光部品

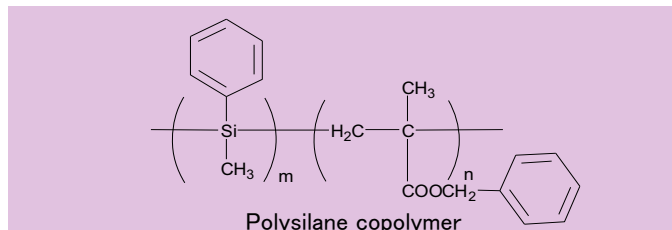
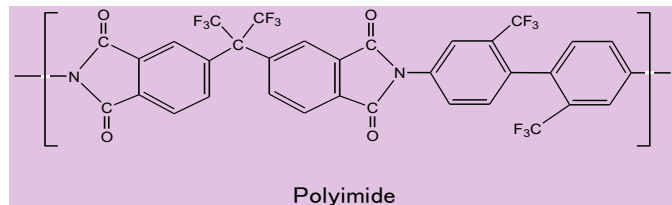
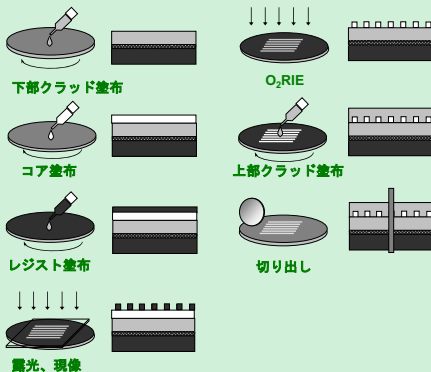
- ・光減衰器
- ・光アイソレータ、光サーキュレータ
- ・光合波器、光分波器
- ・光分岐器(スプリッター)、光結合器
- ・光スイッチ



材料として石英から高分子へ

- ・経済性(安いプロセスコスト)
- ・易加工性(スピンコート膜成形)
- ・フレキシビリティ
- ・機能性(熱光学効果、非線形効果)

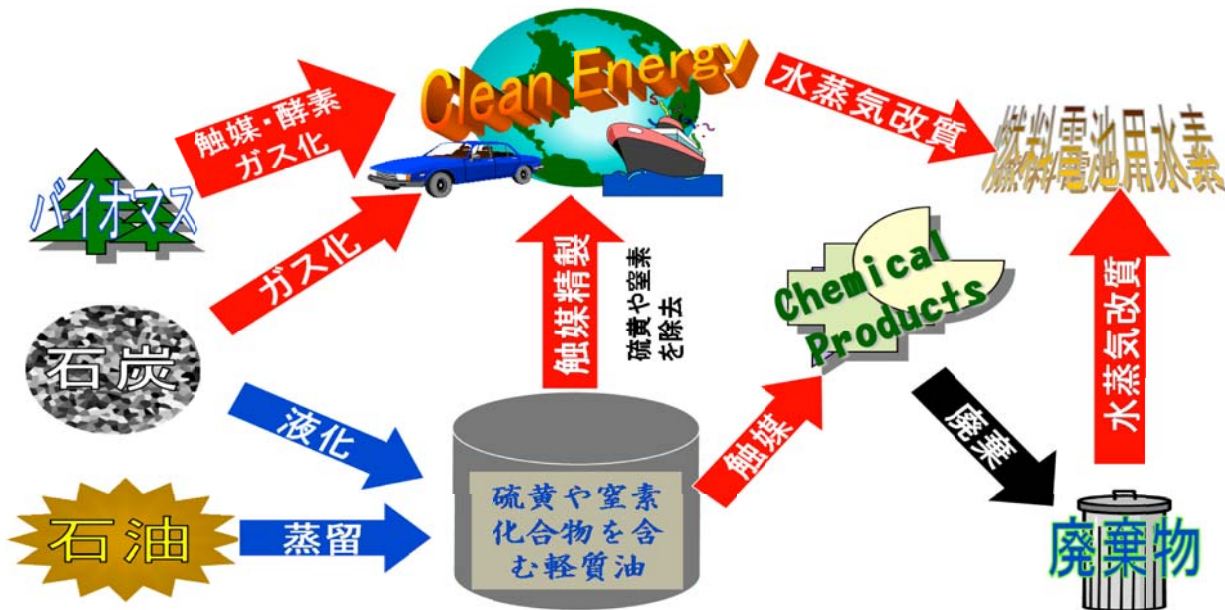
高分子光導波路作成プロセス



高分子は多くの種類が選択できることに加えて、細かい分子設計も可能であるので光導波路に代表される光学デバイスの材料として最適なものを選べる利点を持っています。高度情報化の時代を迎え高分子光学材料への期待が今まで以上に高まっています。

環境とエネルギーの調和 —クリーンエネルギーの製造—

工学部 化学システム工学科 銭研究室



触媒反応により化石燃料、バイオマス、
廃棄物からクリーン資源を作り出す

セルロース系バイオマスの糖化

バイオマスのメリット

- ・化石燃料と違い、再生可能
- ・太陽光発電と違い、エネルギー以外の用途もある
- ・資源が世界中のどこにでもある
- ・カーボンニュートラル

バイオマスのデメリット

- ・食糧問題との競合
- ・化石燃料と比べるとエネルギー密度が低い
- ・固体であるため、ハンドリング性が悪い



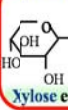
食糧と競合しない
セルロース系バイオマス

固体酸で水熱糖化

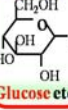
固体酸のメリット

- ・金属を腐食しにくい
- ・固体なので、精製した液との分離が容易
- ・リサイクルが出来る
- ・酸量などをコントロール可能

C5糖



C6糖



発酵

バイオ
エタノール

ハンドリング性の高い液体燃料

バイオオイル高品質化の 触媒およびプロセスの開発

再利用油
植物油
動物油

水素化処理

バイオディーゼル



バイオディーゼルの利点

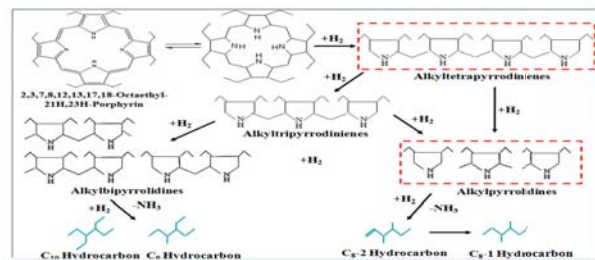
- ・再生可能資源であり、枯渇の心配がない
- ・CO₂の増加を防ぐ(カーボンニュートラル)

問題点

- ・低温で固体になる
- ・不必要な成分を多く含む

問題解決のために触媒と反応プロセスについて研究を行っている

重質油のアップグレード



数百～数千ppm
窒素化合物

水素化脱窒素

高活性な水素化脱
窒素(HDN)触媒の
開発が求められる。

重質油

FCC触媒を被毒

FCCプロセス

合成ガスからアルコール製造・ 変換プロセスの開発

合成ガス

CO+H₂

硫黄や窒素を含まない
クリーンなガス

FT (Fischer-Tropsch) 合成油

メタノール
ジメチルエーテル

高級アルコール
(C₂₊アルコール)
エタノール
プロパノール
ブタノール etc.

高級アルコールの用途

- ・ディーゼル燃料への添加剤
- ・ガソリンのオクタン価、セタン価(性能)向上添加剤
- ・ガソリン代替アルコール燃料
- ・付加価値化成品の中間体(医療・化粧品・プラスチック)

非貴金属を用いた環境浄化触媒の開発

生物システム応用科学府 永井 正敏 研究室

研究概要

当研究室では、エネルギー問題や地球環境問題の解決に向けた触媒の研究・開発に取り組んでいます。環境浄化触媒の研究開発、触媒表面の構造と反応性、遷移金属窒化物・炭化物の新合成法の開発と機能・特性の研究などを行っています。具体的には、①固体高分子形燃料電池の電極触媒、②計算機を用いたシミュレーションによる触媒表面反応挙動の理論的検討、③高純度水素製造のための一酸化炭素除去触媒、④活性汚泥由来バイオオイルの脱窒素触媒の研究・開発を行っています。

※触媒：特定の化学反応を進行させやすくする物質

固体高分子形燃料電池に用いる電極触媒

近年、燃料電池を搭載した自動車が発売されるなど、燃料電池の普及が進められています。燃料電池は右図のように、水素と酸素を原料として電気エネルギーを取り出す装置です。燃料電池の一番の特徴は、発電過程で水のみしか排出しない事です。そのため、環境に対してクリーンであり、地球規模で求められる二酸化炭素排出量削減に期待できます。

燃料電池には、固体高分子形燃料電池や固体酸化物形燃料電池などいくつかの種類があります。その中でも固体高分子形燃料電池は、

- ①動作温度が低い(室温～80℃)
 - ②小型化が可能
 - ③起動にかかる時間が短い
- などの特徴があり、使用用途も多岐に渡ります。

しかし、固体高分子形燃料電池は未だ普及には至っていません。その主な要因は、電極触媒に使用されている白金が希少資源・高コストである事です。

そこで当研究室では、白金を使用しない低コスト電極触媒の開発を行っています。具体的には、グラファイト(炭素材料)に窒素を導入した触媒や、グラファイトにコバルトなどを導入した触媒などの研究・開発を行っています。

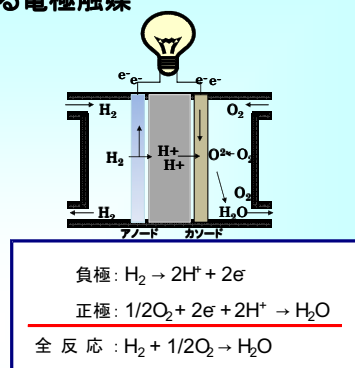


図. 燃料電池の理論図

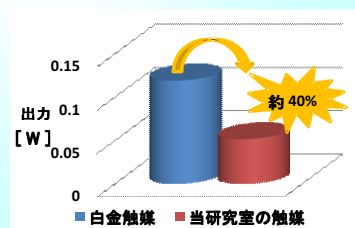


図. 白金触媒との出力比較 (0.85 V における出力)

計算機を用いたシミュレーションによる触媒表面反応挙動の理論的検討

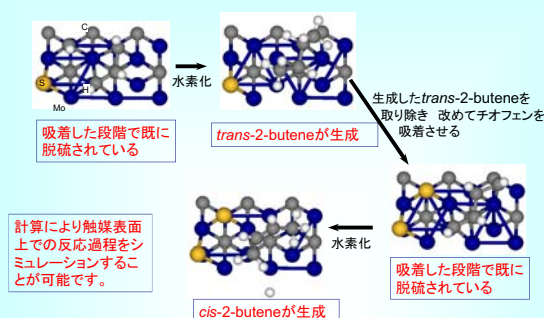


図. モリブデン炭化物上でのチオフェンの水素化脱炭素過程

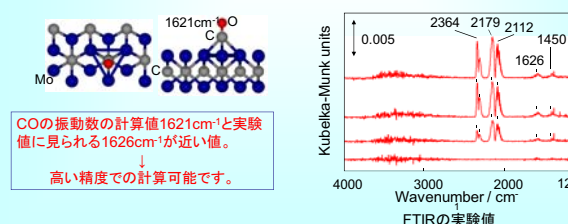


図. 振動数の計算値と実験値の比較

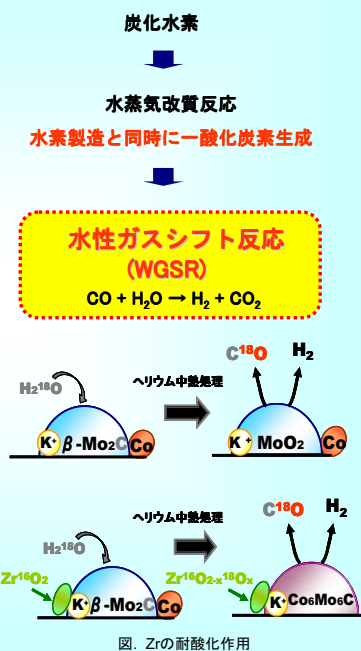
固体高分子形燃料電池用水素燃料のためのCO除去触媒の研究

固体高分子形燃料電池へと供給される原料水素は、化石燃料を改質して製造する手法が最も効率よく、長年にわたって利用されてきました。しかし、この方法では水素を製造すると同時に一酸化炭素が生成してしまいます。固体高分子形燃料電池に用いられる白金電極触媒は、この一酸化炭素によって汚染され、劣化してしまいます。そのため、原料水素中に含まれる一酸化炭素を取り除く必要があります。

水性ガスシフト反応は一酸化炭素を消費して燃料である水素を製造できることから、有用な一酸化炭素除去プロセスとして研究されてきました。

そこで当研究室では、水性ガスシフト反応用触媒として、安価で耐久性に優れた遷移金属(Co, Mo)を用いて研究を行っています。

K, Zr, Al₂O₃を添加したCoMo炭化物触媒は工業用触媒に匹敵する活性を示しました。また、Zrの作用によって触媒が酸化されにくい、耐久性にも優れています。

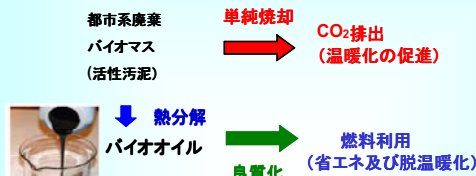


活性汚泥由来バイオオイルの水素化脱窒素による良質化

課題

- 日本の臨海部都市では
・産業集積によるエネルギー多消費
・都市系廃棄バイオマスの単純焼却によるCO₂排出

解決策: 廃棄バイオマスのバイオオイル化及び燃料利用



燃料利用の際の問題点

- 窒素分を多量に含有 ⇒ 燃焼によるNO_x排出 ⇒ 窒素分の除去が必要(大気汚染)
(触媒を用いた水素化脱窒素反応の検討)

- 窒素分を多量に含有する活性汚泥由来バイオオイルを水素加圧下で処理しアンモニアに転化させ、バイオオイル中の窒素含有量を低減させるための触媒開発を行っている。

バイオマーカー法による活性汚泥由来バイオオイルと輸入原油との比較

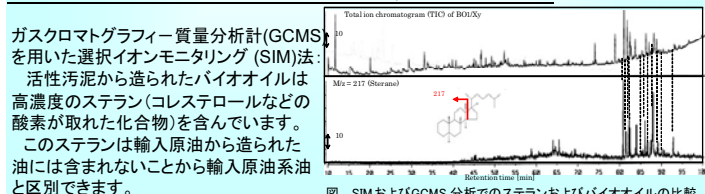


図. SIMおよびGCMS分析でのステランおよびバイオオイルの比較

微粒子工学 ～ナノ材料から環境エネルギーまで～

生物システム応用科学府 神谷研究室

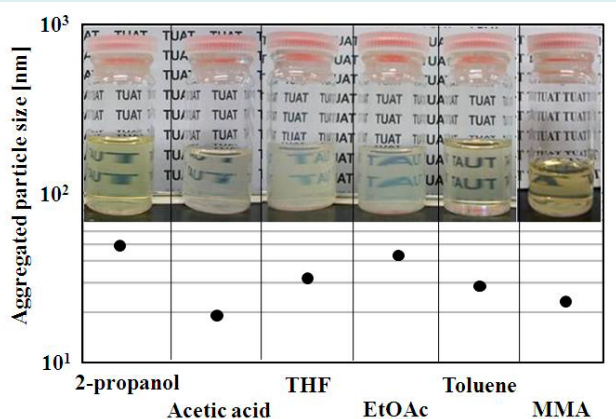
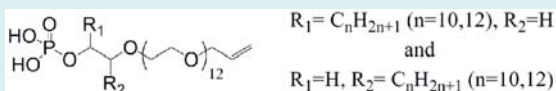
“微粒子”は電池や電子部品をはじめとした機能性材料や、化粧品、医薬分野で多く使用されています。また、大気中に浮遊する小さな粒子が引き起こす環境問題にも“微粒子”が大きく関わっています。神谷研究室では、“微粒子”の表面を化学的・物理的に加工したり、粉と粉との間に働く力を制御することで、より機能性の高い新規材料の開発に力を入れています。また、発電所などの固定発生源から発生し、大気中に浮遊する“微粒子”の大きさの測り方を開発したり、標準化する研究にも力を入れています。

-機能性ナノ粒子の分散安定化のための表面設計-

-粒子間相互作用の測定・評価-

・多溶剤分散用表面修飾剤の設計

表面修飾剤:

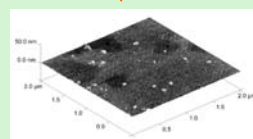
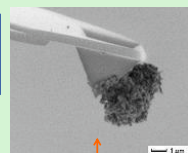


微粒子の分散・凝集メカニズムの解明を目的に、原子間力顕微鏡用短針の先端に微粒子を接着したフローブを用いて、微粒子と微粒子の間に働く力を測定している。

・ドラッグデリバリーシステム

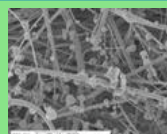
刺激応答性・経口投与用ナノカプセルと生体分子間相互作用の評価

胃および腸内を模擬した環境下で、DDS用pH応答性ナノゲル粒子と腸粘膜成分（ムチン）間の相互作用の測定に成功。動物実験を使用しない評価法として期待される。

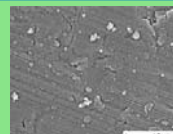


微粒子と環境・エネルギー

環境基準が決まったPM2.5（粒径2.5ミクロン以下の粒子）は、肺の奥まで侵入しやすく呼吸器疾患の原因になります。燃烧ボイラーや廃棄物焼却施設などの固定発生源からの排出の定量的な測定法を研究しています。



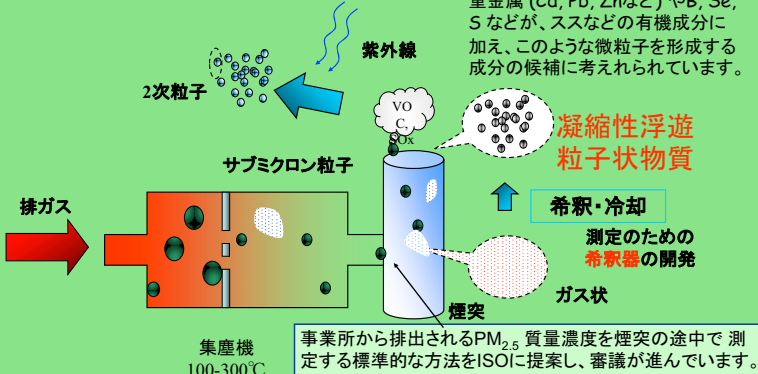
フィルター捕集されたPM2.5



捕集板上に捕集されたナノ粒子

集塵機をガス状で通り抜け、煙突出口で粒子化する、凝縮性浮遊粒子状物質も排出されています。

重金属 (Cd, Pb, Znなど) やB, Se, Sなどが、ススなどの有機成分に加え、このような微粒子を形成する成分の候補に考えられています。



「東アジアにおけるエアロゾルの植物・人間系へのインパクト」と題する2012年度まで5年間のプロジェクトの中で、「人為発生源におけるエアロゾルの生成と排出源同定」に取り組んでいます。

疎水鎖と親水鎖に分岐したアニオン性界面活性剤を設計し、各種ナノ粒子を多種溶剤に均一分散させるためのプロセスを構築。

・機能性有機無機複合材料の調製



PMMA 被覆TiO₂ (ルチル)ナノ粒子の塗布・熱処理による透明複合体の調製

相溶性高分子 被覆TiO₂ ナノ粒子を充填したエポキシ樹脂の形状記憶性

(a) 成型体初期構造(室温) (b) (c) 60°Cで変形可能な成型体。室温に戻すことで形状の固定化が可能。 (d) 再度60°Cに加熱することで初期形状に戻る。
(4.0 mm x 100 mm) [2]

ナノ粒子の樹脂への充填プロセス中における粒子凝集現象を防止することで得られる機能性複合材料。

(上) 高屈折率透光材 (下) 形状記憶ポリマー

ナノサイズの物質を操作する

— 微粒子を創る・測る・並べる技術の開発 —

工学部化学システム工学科、大学院生物システム応用科学府 Lenggoro研究室

先端デバイス・機能材料の原料として数百nm以下の微粒子が求められています。研究室では、気中に浮遊している粒子(エアロゾル)の性状や挙動に着目して、機能性微粒子の新しい合成法の開発を行うとともに、生成した粒子の計測法や捕集・固定化技術の高度化に取り組んでいます。さらに、これらの技術を活かして、微粒子が植物に及ぼす影響を評価するなど、数百nmの領域における諸現象の解明を目指して研究を行っています。

【粒子を創る】

- ・混合ガスの凝縮によるナノ粒子の生成
- ・炭素材料と金属塩溶液を用いた複合粒子の合成
- ・材料の結晶化促進にむけた加熱法の開発

環境浄化

大気汚染防止

物質の微細化

合成技術の高度化

【粒子を並べる】

- ・外力(電界)を用いた粒子の集積技術
- ・気中に浮遊する粒子の捕集・回収技術
- ・植物に粒子を付着させるシステムの開発

【粒子を測る】

- ・自動車等の燃焼由来の浮遊粒子の計測
- ・気中からの基板への粒子沈着の計測
- ・基板(樹脂、葉等)に付着した液滴の蒸発の評価

粒子の固定化技術

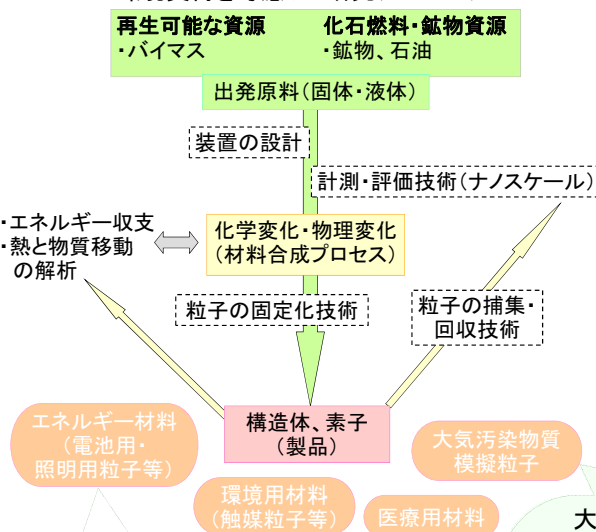
植物への影響

先端材料用粒子の合成と固定化技術

一万分の一ミリメートル(数百nm)以下のサイズの粒子は微粒子やナノ粒子と呼ばれています。電子材料や医薬・化粧品等の分野で、この微粒子を製造する技術のニーズが高まっています。例えばLED用の蛍光体の場合、現在、粉砕法で製造された数 μm の粒子が使われています。もし、さらに小さい粒子を使えば、光の散乱が減りエネルギー効率が高まると考えられます。ところが、粉砕には高いエネルギーが必要なうえ、粒子の微細化に限度があります。

そこで研究室では、プロセスの効率化や省エネルギー化を目指しながら、微粒子の新しい製造法の開発を行っています。このようにして製造した微粒子を用いることで、長寿命電池や高速医療検査システムなどの新技術の展開が期待できます。

環境負荷を考慮した研究アプローチ



汚染物質の計測

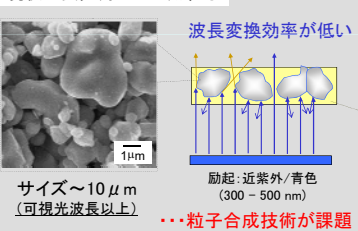
数百nmの粒子は、実は、様々な発生源(工場や発電所等)から放出されて、大気中に浮遊する粒子状汚染物質のサイズとほぼ同じです。私たちは大気汚染物質を模擬した微粒子を作り、2008年から農学府と一緒に「植物におよぼす大気汚染粒子の影響」に関する5年間の研究プロジェクトを進めています。植物に大気汚染模擬粒子を任意に沈着させるシステムを設計し、製作しました。植物をはじめとして微粒子にかかわる現象の解明を目指した研究を行っています。

【共同研究先】東京農工大学大学院農学研究院・農学部、森林総合研究所、北海道大学農学部、日本原子力研究開発機構

課題の一例：蛍光灯またはLEDに使用される蛍光体(発光体)粒子の場合

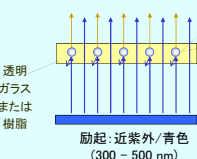
LED使用で50%(照明用)エネルギー削減
↓
しかし、LED用の粒子材料のサイズが課題

現状の蛍光灯やLED用粒子

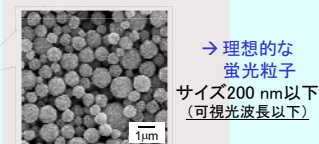


→ 理想的な蛍光灯・LED:

- ・波長変換効率が高い
- ・散乱光が少ない



新規手法で合成された粒子



…機能を保持した状態での物質の微細化が難しい

大気汚染物質の植物への影響プロジェクト



世界で初めて
数百nmの粒子を植物に付着させるシステムを設計・製作しました

植物への粒子付着実験
(府中キャンパス)

葉脈の付近に付着した
大気汚染模擬粒子

高い機能性を有する微粒子を合成し、応用できれば、現在よりも高い効率の構造体・素子・デバイスの開発が見込まれます。私たちは、プロセスの簡素化・効率化や工程数の削減を目指しながら、微粒子を合成するプロセスの開発を行います。生成粒子における出発原料(液体原料・固体原料、再生可能原料の検討)の影響や合成時の熱移動と物質移動を解析し、プロセス自体の省エネルギー・省資源化に取り組めます。

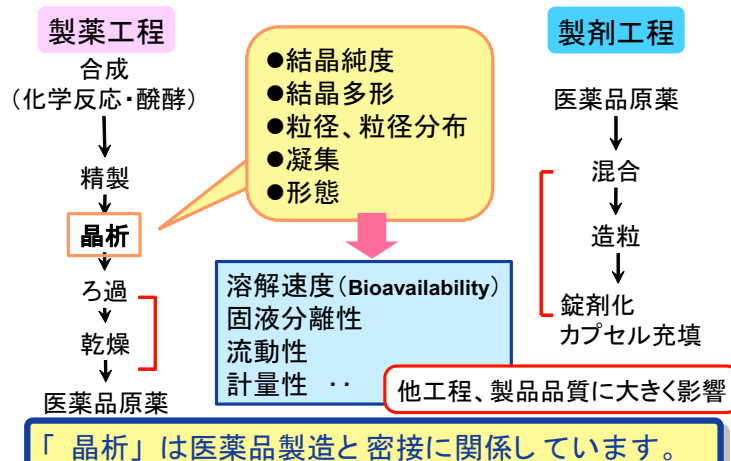
一方、大気中には様々な微粒子が存在し、これらは地球規模での(人間や植物等の生態系)環境問題と密接に関連しています。これらの問題の解明を行うために、気中に浮遊している粒子(エアロゾル)の濃度、粒径分布、組成の解明を目指した研究を行っています。

－ 医薬・食品工業での晶析技術の新展開 －

生物システム応用科学府 生物システム応用科学専攻 滝山博志 研究室
物質機能システム学専修

「結晶化現象」を利用した工業操作を「晶析」と呼びます。これは「化学工学」分野の分離操作の一つで、生命関連物質である**医薬品工業**や、アミノ酸・各種塩を中心とした**食品工業**で幅広く用いられています。医薬品の約7割は結晶性製品です。しかし、結晶の形や、粒径が変わると、薬効や、味などが変化してしまいます。したがって、結晶の形をいかに制御するのか、そして、どのように粒径分布を揃え、高付加価値な結晶粒子群を生産するのかがキーテクノロジーとなります。研究室では、分子集合体の特徴が活かした付加価値素材開発への展開も視野に入れながら、結晶化現象を基盤としてより**良い結晶粒子群を製造**するための方法論を研究しています。

医薬品製造工程

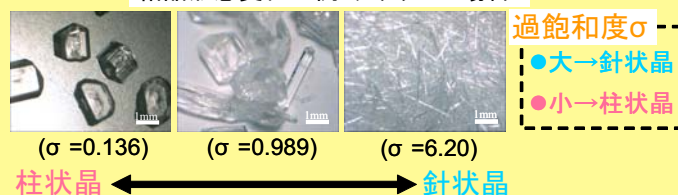


結晶形態制御

結晶は溶液が過飽和状態のとき、核化・成長します。過飽和状態を作り出す方法に、非溶媒添加晶析法があります。これは溶質が良く溶ける溶液に溶質がほとんど溶けない溶液を添加する方法です。

非溶媒添加晶析法での過飽和の生成を工夫し、**結晶の形態(外観)を制御**することを研究しています。この研究は、水無しで飲める口腔内速崩壊錠製造の考えにもつながっています。

結晶形態変化の例：タウリンの場合



結晶多形制御

同一化合物でも分子のパッキングが異なる結晶を多形と呼びます。**結晶多形**により溶解度や融点などの熱力学的性質が異なるため、医薬品の分野では多形制御が重要な課題となります。本研究室では、多形制御に添加物を用いる方法を検討しており、より生物学的利用能(薬効)の高い結晶製品の製造法を研究しています。



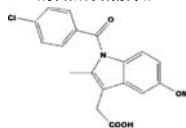
溶液から析出させた
アセトアミノフェン



添加物入り溶液から
析出させたアセトアミノフェン

結晶多形と品質制御

インドメタシン
(解熱鎮痛薬)



インドメタシンの結晶多形

	α -form	γ -form
結晶構造		
結晶形態		

結晶構造が異なる
⇒ 結晶多形現象

↓ 影響 ↓

- ・Bioavailability (溶解性)
- ・安定性
- ・操作性 (形態など)

過飽和度を操作し、結晶多形と粒子群品質 (粒径分布・形態) を同時に制御する研究に取り組んでいます

医薬品の多形制御

- ・過飽和操作による結晶多形制御
- ・添加物を利用した多形転移制御

結晶形態制御

- ・過飽和操作を利用した結晶形態制御

粒径分布制御

- ・非溶媒添加法を伴う冷却晶析での粒径分布改善
- ・液-液界面を晶析場とした有機結晶粒子群の創製

反応晶析

- ・過飽和の生成方法が結晶粒子群品質に与える影響

滝山研究室URL

<http://www.tuat.ac.jp/~crystal/>



機能性高分子材料(ゲル)の開発とその製造・応用

工学部 化学システム工学科 徳山研究室

「機能性高分子材料の開発とその生産・応用のためのプロセスの構築」に取り組んでいます。温度、pH、など外部環境の微小な変化にตอบสนองして膨潤度や親・疎水性などの特性が劇的に変化する 刺激応答性ゲル に着目して、この種のゲルをベースとする機能性材料、例えば、重金属の分離材の開発や、微粒子や多孔質などの構造制御技術の開発を行っています。そして、機能性ゲルに関連して提案する技術シーズを社会のニーズとマッチングさせるため、**化学工学的アプローチ**による低環境負荷型のプロセス（“**機能性ゲルを造るためのプロセス**” および “**機能性ゲルを利用したプロセス**”）の構築に取り組んでいます。資源環境問題など現在の社会の諸問題を解決する、あるいは安心・安全・健康な生活に結びつく材料・プロセスの開発を目指しています。

ゲル、刺激応答性ゲル

ゲルとは コロイド溶液が流動性を失い、多少の弾性と固さをもってゼリー状に固化したものの「広辞苑」
高分子が架橋されることで**三次元的な網目構造**を形成し、その内部に**溶媒**を吸収し膨潤したもの
→ 固体と液体の中間的な性質
架橋方法の違いにより分類

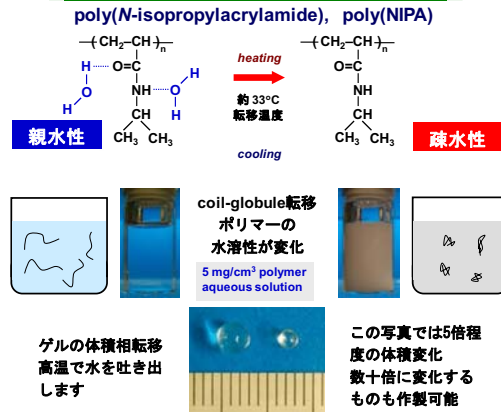
物理ゲル	水素結合、イオン結合などで架橋	ゼリー（ゼラチン） 寒天（多糖類）
化学ゲル	化学反応による共有結合で架橋	高吸水性高分子 ソフトコンタクトレンズ

外部環境（温度、pH、光など）の微小な変化

特性の変化	機能・応用
→ 膨潤特性	○ 吸水材、分離材
→ 力学特性	○ アクチュエータ
→ 拡散透過性	○ 薬物徐放材料

形状（ネットワーク構造）
や物性の著しい変化

感温性ゲル



感温性オルガノゲル

ハイドロゲル
水で膨潤したゲルであり、一般的にゲルといえばこれを指す

オルガノゲル
油で膨潤したゲルであり、特殊な機能発現や用途が期待できる

poly(stearyl acrylate), below crystallization temp. poly(SA)

溶媒: oleyl alcohol
C₉H₁₆=C₉H₁₇OH

側鎖の結晶アモルファス転移

37°C 39°C

weight stage

硬い・白濁 軟らかい・透明

研究方針

機能性材料の創製（高分子機能・高分子構造・高分子物性について詳細に検討）

機能性材料を造るためのプロセスの構築

化学工学的なアプローチ

機能性材料を利用したプロセスの構築

機能性材料の生産

高性能・高品質・低環境負荷・低コスト

社会のニーズ

資源・環境・健康・豊かさ

NIPAゲルの合成（ラジカル重合）

基本的には、試薬を含む水溶液を混ぜるだけでゲルが作製できます

NIPA 1.1316 g MBAA 0.0771 g
TEMED 0.0116 g

Monomer aqueous solution of 9 cm³

N₂ gas
油分除去を除去

Initiator solution (1 cm³) with APS (0.0023 g)

10分程度でゲル状

NIPAゲル

重合反応スタート

ラジカルにモノマーが連鎖的に反応して高分子となる

NIPA: モノマー（単量体、主成分）
MBAA: 架橋剤（反応性基を二つ有している、三次元高分子網目の形成に必須）
TEMED: 重合促進剤（APSと反応してラジカルを生成します）

ミリ、マイクロ、ナノオーダーゲル

用途に応じた大きさのゲルを作製する必要があります

沈降重合法
油の中で重合してゲル作製

乳化重合法: NIPAモノマー濃度を少なめに、水中でpoly(NIPA)の転移温度（33°C）以上の温度でラジカル重合を行うと、自発的にゲル粒子を生成

ある条件で作製したゲル微粒子を含む懸濁液（牛乳のように光を散乱して白く見えます）

50°C 10°C

ca. 500 nm ca. 700 nm

エマルジョンゲル & 多孔質ゲル

応用の際に、ゲルの内部構造も重要となります

O/W エマルジョン

エマルジョンゲル

多孔質ゲル

多孔質ゲルの内部構造（μmオーダーの孔）

孔または内包した油滴を分離・反応・貯蔵の場とする機能性材料の開発

モノマー水溶液 油滴 ゲルネットワーク

資源・環境問題への応用： 重金属の分離材、分離プロセスの開発

溶液中の重金属イオンの分離材の開発および分離プロセスの構築

資源
産業廃棄物や産業排水からの有価金属の回収
gold, platinum, palladium, indium, gadolinium, neodymium, etc

環境
水環境からの有害金属の除去
cadmium, chromium, lead, etc

感温性ゲルへの重金属イオンの吸着

NIPAゲルは、金イオンを選択的に吸着、かつ温度を変えることで吸・脱着する

DMAEMAゲルは、白金、金、パラジウムイオンを選択的に吸着

上記の他にも、様々なゲル状吸着材を開発

感温性ポリマーを用いた凝集沈殿分離

重金属—フミン酸の懸濁溶液に感温性ポリマーを添加し加熱（50°C）することで凝集沈殿分離できる

フミン酸：動植物の遺体などもとで自然界に存在する有機化合物

溶液中の重金属イオンの分離

環境負荷が小さく省エネルギー的な分離プロセスが求められている

→ 温度変化を与えるだけで吸・脱着する分離操作ができないか（温度スイング吸着）

医療への応用： 温度応答性のドラッグデリバリーシステムの開発

ゲル内に薬物を充填しておき、薬物放出速度をコントロールする

インドメタシンを充填した感温性高分子オルガノゲルの薬物放出

→ 36°Cでは放出せず、約40°C以上で放出

→ ゲルを体内投与し人体の局所を加熱して放出の場所・時を制御

Drug Delivery System, DDS

薬物を必要な部位に、必要なときに作用させる薬物投与システム

副作用を最小限に抑える

薬物の有効温度の維持

Release rate of indomethacin (μmol/h)

Time [h]

36°C 40°C

薬物放出 OFF at 36°C

Drug release ON above 40°C

スタフィロコッカス菌の感染

heating

cooling

drug molecule

高効率エネルギー変換システムと流動化技術

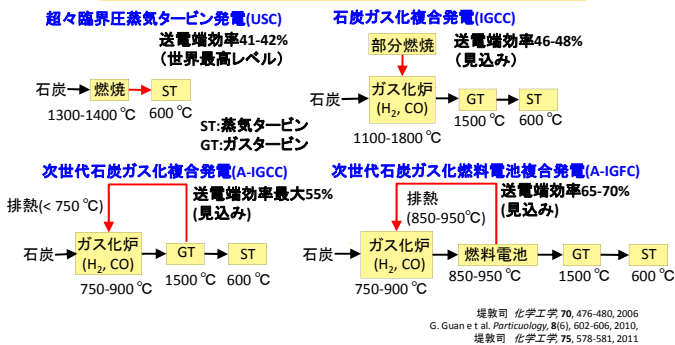
化学システム工学科 伏見研究室

Tel/Fax: 042-388-7062, e-mail: cfushimi@cc.tuat.ac.jp

現代文明は大量の化石燃料の消費によって成り立っています。日本では1人1年当たりで、約600 kgの液化天然ガス、約2000 Lの石油、約1500 kgの石炭を消費しており、その結果約9.3 t/人/年もの二酸化炭素を排出しています(2008年度統計)。資源の枯渇や地球温暖化の問題を考えると、今後の私たちにとって真に持続可能な社会実現のために、**化石燃料利用の徹底した高効率化と再生可能エネルギーの大幅な利用拡大**を図ることが必要不可欠です。そのために当研究室では、以下の研究課題について取り組んでいます。

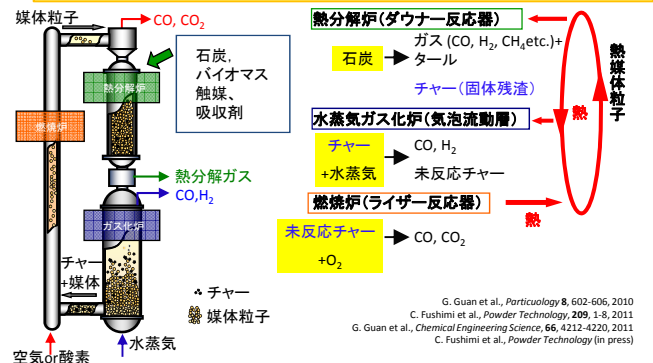
1. 石炭火力発電の高効率化・CO₂排出量削減
2. 再生可能エネルギーの利用拡大に向けたシステムの検討
3. 自己熱再生方式による省エネルギー乾燥技術の開発
4. 微粉流動層による新規エネルギー材料製造法の開発

石炭火力発電の高効率化



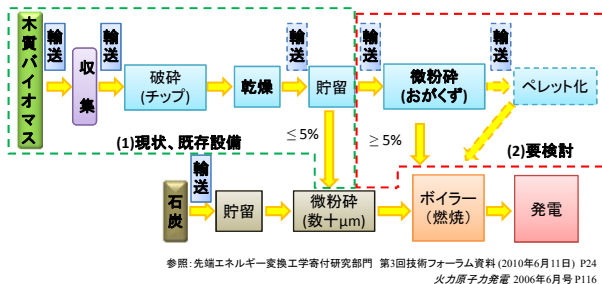
現在日本の石炭火力発電所の発電効率(送電端効率)は41-42%と世界最高レベルですが、さらに発電効率を向上させる技術として、石炭をガス化してH₂, COを中心としたガスに変換し、さらにガスタービン・蒸気タービンで発電する石炭ガス化複合発電システム(IGCC)が商業化目前です。当研究室ではIGCCの発電効率をさらに上げるため、ガス化炉の熱源として、ガスタービンや燃料電池の排熱を利用した発電システム(A-IGCC/IGFC)の開発を行っています。

流動と反応速度に着目した新規石炭ガス化炉の開発



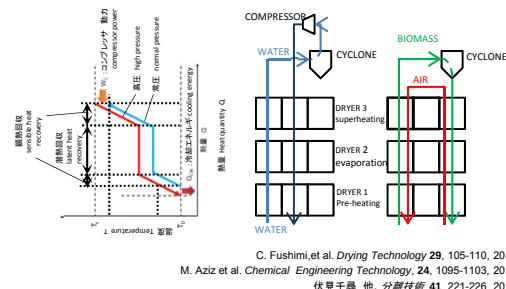
左に示した次世代型石炭ガス化複合発電システム(A-IGCC/IGFC)実現のため、流動層型ガス化炉の開発を行っています。このガス化炉で必要とされる大量の熱媒体粒子の循環システムを、流動層コールドモデル装置により達成しました。今後は、石炭熱分解・ガス化反応速度の向上のために、ダウナー型熱分解炉での1)迅速な石炭と熱媒体粒子の混合と2)石炭熱分解の基礎研究を、流動工学と反応工学の両面から行います。

石炭火力発電バイオマス混焼システム



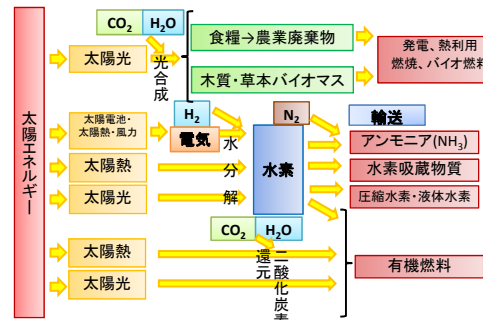
石炭火力発電所に、木質を中心としたバイオマスを混焼することにより、石炭使用量とそれに伴うCO₂排出量削減が可能になります。さらに、未利用バイオマスの利用拡大による森林事業の活性化にもつながります。現状は石炭火力発電所の設備上の理由で、バイオマス利用率が5%以下になっています。当研究室では、バイオマスの利用拡大を図るため、採取可能木材量と、前処理のエネルギー・費用を考慮した全体システムの検討を行うとともに、燃焼反応性に対する木質バイオマス混合の影響を実験的に明らかにします。

自己熱再生方式による省エネルギー乾燥技術



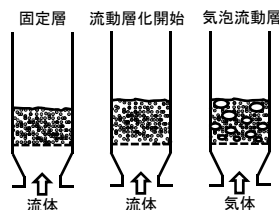
石炭やバイオマスは多くの水分を含むため、利用前に乾燥が必要です。乾燥工程では、水分を蒸発させるのに非常に多くのエネルギーが必要となるため、省エネルギー化が求められています。これまで、自己熱再生方式による乾燥の大幅なエネルギー消費量の削減につながることを提案してきました。今後は実用化に向けてさらに、理論的なエネルギー削減可能性や乾燥速度の検討、および装置開発を行います。

再生可能エネルギーの拡大に向けたシステム検討



地球の持続可能性を考えると、長期的には太陽エネルギーを効率よく変換・貯蔵するシステムの構築が必要です。現在は光合成によるバイオマス製造とその利用、太陽電池・太陽熱・風力による発電、水分解による水素製造、二酸化炭素還元による有機燃料の合成などの技術開発がおこなわれています。当研究室では、これらの技術について、化学システム工学の視点から物質・エネルギー収支に着目し、経済合理性のある技術・社会システムの検討を行います。

微粉流動層による新規エネルギー材料製造法の開発



粉体を充填した層(固定層)に下方から流体を吹き込むと、ある流速以上で粉体の流動化が開始され、さらに流速を上げると気泡流動層などを形成します。この流動層技術は工業的に広く用いられています。一般に20-30 μm以下の微粉体では、粒子間付着力が大きく流動化が難しいとされています。一方最近の研究で、微粉体を用いた新規エネルギー材料の開発が進んでいます。そこで、当研究室では、音波・振動などによって微粉体を流動化することにより、微粉体の新規エネルギー材料の連続製造法の開発を行います。

液相反応流の基礎研究と環境エネルギー分野への応用研究

工学部 化学システム工学科 長津研究室

流体間の化学反応を化学反応過程のみを考えるだけでなく、流体の流れ・混合、熱・物質の輸送などの物理過程とともに取り扱う方法の体系化を目指す学問分野は反応系流体力学または反応流と呼ばれています。反応流は燃焼に代表される気相反応流と液相反応流に大別でき、液相の場合は気相の場合に比べその研究例が少ないのが現状です。液相反応流はヨーロッパでは近年、Chemo-hydrodynamicsと呼ばれ、これに関する国際会議が初めて開催されたのが2009年という非常に新しい学問領域です。長津は1998年の大学院修士課程からこの液相反応流の基礎研究を開始し、これまでにViscous fingering(VF)(図1)と呼ばれる現象を対象に、生成物分布が反応物濃度に大きく依存する液相反応流(図2)(2009年度化学工学会奨励賞受賞対象研究)や化学反応による粘度変化を用いた流れの制御(図3)(2009年度日本流体力学会竜門賞受賞対象研究)の事例を世界で初めて報告してきました。

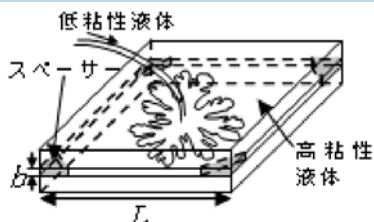


図1 ヘレ・ショウセル内に形成されるVF 高粘性液体を満たしたセルに低粘性液体を注入すると、それらの境界は円形に広がらず、指状の形状となる。

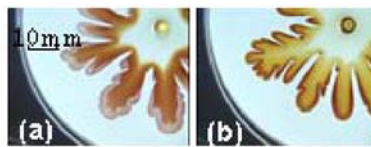


図2 VFにおける生成物分布の反応物初期濃度依存性 生成物が(a)Finger内部に、(b)Finger先端に顕著に存在する場合。血赤色領域に生成物が存在し、その濃さは生成物濃度に対応する。

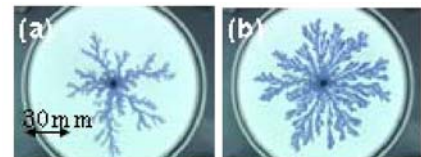


図3 VFに及ぼす瞬間反応による粘度増加の影響 (a)反応無、(b)反応有。低粘性液体を染料で青色に着色してある。

長津研究室では、今後、液相反応流のこれまでのように世界を先導する成果を目指した基礎研究(1~3)と、液相反応流の環境エネルギー分野へ貢献を目指した応用研究(4)に取り組んでゆきます。

(1) 液相反応界面に生成されるゲルの粘弾性測定手法の確立とゲル生成を伴う反応流の研究

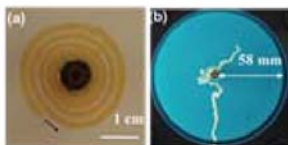


図 ゲル生成反応を伴うVF実験 (a)SPAの系、(b)XGの系。(a)の低粘性液体の黄色は高濃度の Fe^{3+} の色。(b)高粘性液体を染料で青色に着色してある。

ゲルの種類によりそれが流体力学に及ぼす影響が定性的に異なる
この定性的な違いはゲルの種類による粘弾性特性の違いに起因している
二液体反応界面に生成されるゲルのレオロジー測定が必要不可欠

これが実証できれば、化学分野では反応によるゲルの生成とひとくくりにはされる現象でも反応流分野ではそのゲルの性質までもを考慮する必要があるという新しい学理を示すことができる。

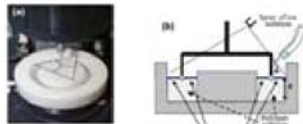
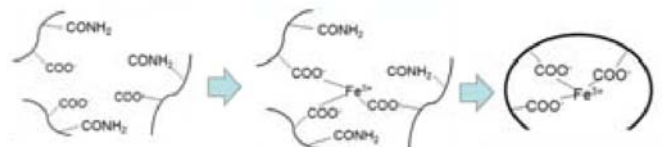
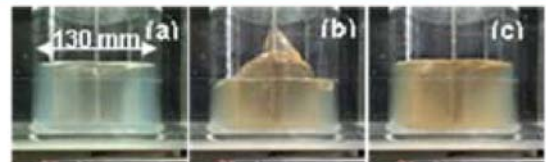


図 (a) Double Wall Ring(DWR) ジオメトリ外観、(b) DWRジオメトリ断面図、二重円筒間に高分子水溶液を入れ、時刻 $t=0$ にて金属イオン水溶液を散布し、反応を開始させる。

(2) 化学分子計測を駆使した高分子液体反応流の非定常挙動の解明

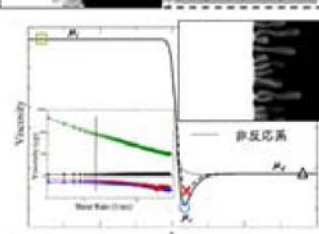
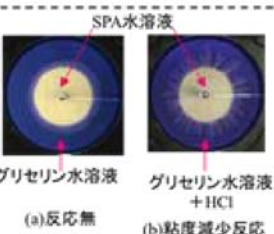
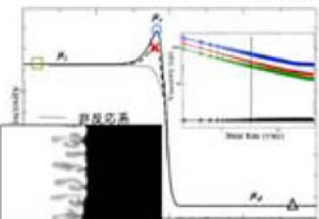
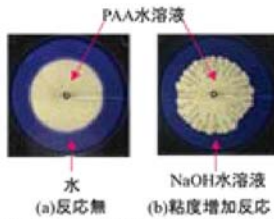


ミクロな分子構造を把握しなければマクロな流体挙動を説明できない世界で最初の反応流の事例

高分子液体反応流では、高分子ゆえに分子構造の自由度が大きく、またその分子構造の差異によりマクロな流体物性が大きく変化する

(3) 液相反応流における化学反応が生み出す流体不安定挙動の数値計算および実験研究

Prof. A. De Witとの共同研究



(4) 反応Viscous fingeringを利用する新規な省エネルギー石油の増進回収プロセスの創出



図 石油の回収法の分類

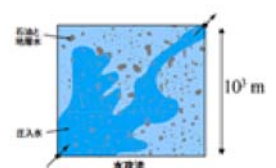


図 水攻法における置換

三次回収法

増進回収法(Enhanced Oil Recovery, EOR)技術の向上
石油の可採埋蔵量が増えない要因

化学反応による粘度変化を伴うVFを利用し、置換効率の向上を狙う新規な三次回収法を提案



国立大学法人
東京農工大学 工学部
化学システム工学科

〒184-8588
東京都小金井市中町 2-24-16
<http://www.tuat.ac.jp/~doce/>
