

Adsorption News

Vol. 16, No. 2 (June 2002)

通巻No. 61

目 次

○巻頭言	
環境浄化に寄与する活性炭吸着技術……………前野 徹郎	2
○第13回吸着シンポジウムのお知らせ……………	3
○第16回日本吸着学会研究発表会のお知らせ (講演申込締切：7月12日)……………	4
○正会員 遠藤 敦 氏のご逝去を悼む……………	6
○会 告	
卒業論文等研究題目のご紹介について……………	7
会員異動……………	7
○研究ハイライト	
Carbon Whisker Membrane……………迫田 章義	8
○技術ハイライト	
金属酸化物系多機能材料による大気汚染物質の除去 ……………井上 聡則、山下 岳史、高橋 円、堀井 雄二	11
○関連学会のお知らせ	
2002年度炭素材料学会先端科学技術講習会(開催日：7月29日)	17
第13回キャタリシススクール……………	18
日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会 (講演申込締切：7月12日)……………	18
第3回イオン交換国際会議……………	19

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻頭言

環境浄化に寄与する活性炭吸着技術

クラレケミカル株式会社 前野 徹郎



活性炭は古くて新しい吸着剤と言われ、昔から多くの用途で使用されてきている。私は活性炭の販売や用途開発の仕事に従事して25年になるが、その間起こった環境問題と、それに対応して使用された活性炭の技術の進歩について、覚えている主なもののいくつかを紹介すると共に、今後期待される吸着技術の進歩などについて私見を述べてみたい。

活性炭は気相、液相を問わず有害物を極低濃度まで吸着除去できるのが特長で、又使用方法も簡単であるので、環境浄化用途によく使用されてきた。悪臭防止法の制定以降、昭和50年代になって、多くの尿尿・下水処理場で活性炭を用いた脱臭装置が設置されるようになった。活性炭の市場が広がったわけであるが、当時は低濃度、特にppbオーダーの悪臭物質の分析が困難で、吸着量の測定、ライフの推定に困ったものである。この用途で特筆すべきは、新しい添着炭が開発され、通常の活性炭では従来ライフの短かったものが、化学吸着の利用で飛躍的にライフが向上した事であろう。これ以降一般の工場での脱臭、又家庭用空気清浄器でも、添着炭が利用されるようになってきた。

浄水関係では、昭和60年代になって水質の悪化が問題となり、かび臭などの除去のため、夏場に粉末炭を添加する浄水場が多くなった。又その後トリハロメタン (THM) の発ガン性が疑われるようになり、平成にはいると、臭気の除去やTHMの低減のため、粒状炭使用による高度処理を行う浄水場が大都市周辺を中心に増加してきた。ここでの技術の進歩は生物活性炭処理、いわゆるBAC法が採用された事であろう。前塩素処理を止めてオゾン処理を行い、活性炭上に微生物を繁殖させ、生物処理を行わせる事により、水質浄化のライフは単なる物理吸着の場合に比べ飛躍的に増大した。又塩素添加量を減らしたため、THMも減少した。まさに一石二鳥の効果である。活性炭の種類に関して言うと、従来ヤシ殻炭が主に使用されてきたのが、石炭系が主流になってきたことがある。かび臭物質やTHM前駆物質の除去には細孔の大きな石炭系が優れていたのである。当事我々も前駆物質としてフミン質の吸着テスト等を行い、浄水用として最適な活性炭の設計を行った。

一方生成したTHMを除去しようとする要望が浄水器用途で強い。浄水器は元々、残留塩素主体の臭気除去が主であったが、現在ではTHMの除去は必須で、その他環境ホルモン類や最近では鉛の除去まで求められるようになってきている。残留塩素はppmオーダーであるが、その他はppbからpptオーダーで分析手段の進歩も目覚ましいものがある。

THMは活性炭に対する吸着性が低く、現在も性能向上が求められている。どうすれば良いか、吸着に最適な大きさの細孔を数多くもつものを作れば良いという事になるが、そう簡単ではない。細孔の構造も判っているわけではないし、賦活

の方法も限られている。従って、ライフは少しずつ改良されているが、まだ十分ではない。

平成に入ると、ごみ焼却施設で発生するダイオキシンの処理が問題となってきた。将来は発生しないような、焼却法や設備が開発されていくであろうが、現状では発生したダイオキシンを除去する事が必要で、活性炭の利用が急速に広がった。方法の一つは排ガス中への粉末炭の吹き込みで、うまく運転できれば90%以上の除去率が期待でき、既存設備の改造程度で利用できるため、まず最初に普及した。今一つは粒状活性炭を吸着塔に充填し、通気してダイオキシンを除去する方法で、新たに設備を作る必要があるが、除去率が高い。ダイオキシンは分子量が大きく、沸点が高いので、活性炭に吸着されやすく、ある程度大きな細孔と比表面積を持つ活性炭であれば、吸着性はOKである。ただ高温で使用されるので着火点の高い事が必要である、又ダイオキシンは猛毒のため一般の施設では分析できず、活性炭の吸着性の評価は楽ではない。

今後とも環境浄化のために使用される活性炭は増加していくと思われる。又今まで気がつかなかった環境問題も新たに発生してくる可能性もある。一方活性炭の研究は色々な物質に対する吸着性能評価や、化学工学的な扱いなど、応用的研究は盛んであるが、活性炭の細孔構造、賦活のメカニズム解析等の基礎的研究はあまり進んでいないように見受けられる。化学式では、炭素、C、だけなのであるが、未だにその構造は明らかでない。吸着された物質が細孔内にどのように存在しているか、今もまだ推定の域を出ず、誰も見たわけではない。

各種分析機器、電子顕微鏡など、急速に進歩している事でもあり、細孔を直接観察できる日も遠くないと期待している。又賦活の研究が進み、細孔のコントロールが可能になれば、活性炭の用途もさらに広がるであろう。地道に一步一步実現に向かって進んでいければと考えている。

前野 徹郎	クラレケミカル株式会社 開発室室長
略歴	昭和46年 大阪大学工学部応用化学科修士 課程卒業 株式会社クラレ入社 昭和51年 クラレケミカル株式会社へ出向 活性炭用途開発に従事 平成12年 開発室室長 現在に至る

第13回吸着シンポジウムのお知らせ

「化学物質の管理と吸着技術」

主催：日本吸着学会、社団法人環境科学会

日時：2002年8月22日（木）～23日（金）

場所：東京大学生産技術研究所第1会議室

（井の頭線駒場東大前駅より徒歩10分、<http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/map/index.html>参照）

参加費：日本吸着学会員、環境科学会員：2,000円

非会員：4,000円

学生：1,000円

懇親会費：会員・非会員・学生ともに：3,000円

支払方法：参加費、懇親会費のいずれも当日受付けでお支払い下さい。

参加申込・問い合わせ先：

お名前、所属、連絡先FaxとE-mail、会員／非会員の別、懇親会への参加／不参加の別を下記までお知らせ下さい。

東京大学生産技術研究所 迫田章義

Fax: 03-5452-6351 E-mail: sakoda@iis.u-tokyo.ac.jp

申込締切：8月9日（金）

プログラム（予定）

8月22日

13：50-14：00 はじめに

迫田章義（東京大学生産技術研究所）

（日本吸着学会理事、環境科学会企画委員長）

<排出>

14：00-15：00 PRTR：点源と非点源からの化学物質の排出

森下 哲（環境省環境安全課）

15：00-16：00 燃焼プロセスからの微量元素成分の排出

守富 寛（岐阜大学大学院工学研究科）

16：00-17：00 シックハウス：化学物質の室内濃度と吸着性建材によるその低減化

加藤信介（東京大学生産技術研究所）

17：00- 懇親会

8月23日

<プロセス>

10：00-11：00 ゼオライトハニカムによる有機排ガスの濃縮分離

杉浦 勉（東洋紡績株式会社）

11：00-12：00 内分泌攪乱物質含有排水の吸着・触媒分解処理

村松勇一（栗田工業株式会社）

<材料>

13：00-14：00 金属酸化物系多機能材料による低濃度大気汚染物質等の吸着・分解

井上聡則（株式会社神戸製鋼所）

14：00-15：00 外場応答型新規吸着材による化学物質の吸着

関 建司（大阪ガス株式会社）

第16回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

会 期：平成14年10月18日（金）、19日（土）

会 場：信州大学理学部（〒390-8621 長野県松本市旭3-1-1 電話0263-35-4600）

交 通：JR松本駅前 エスバ地下バス乗り場から「信州大学前経由浅間温泉行き」バス（10分毎運転）に乗車、「大学西門」下車。所要時間約15分。タクシーで約1,200円。

総 合 受 付：信州大学理学部C棟2Fロビー

講 演 会 場：信州大学理学部C棟2F大会議室

ポスター会場：信州大学理学部A棟1F多目的ホール

発 表 要 領：口頭発表：講演12分、質疑8分。OHPまたはビデオプロジェクター（Power Point）で発表願います。

ポスター：発表時間1時間30分。パネル寸法は横90cm、縦180cm。

発 表 申 込：E-mailまたは郵便はがきで、1. 講演題目、2. 発表者氏名、3. 所属（勤務先または大学名、郵便番号、所在地、電話番号、Fax番号、E-mailアドレス）、4. 希望発表形式（口頭またはポスター）を記入しお申し込みください。
4. についてはご希望に添えない場合もございますが、ご了承ください。

予 稿 原 稿：A4版用紙1ページに、講演題目、1行あけて所属（略称）、氏名（講演者の前に○）、1行あけて要旨を1行あたり45文字、1段送りで記載し、最下行に連絡先（電話、Fax、E-mail）を記入してください。原稿はなるべくE-mailの添付書類（MS-Word ver. 6.0以上）として下記宛先にお送りください。なおホームページに原稿のテンプレートファイルを用意しましたので、可能な方はご利用ください。

懇 親 会：松本東急イン（JR松本駅前） 大学から懇親会場まではバスで送迎します。

参加登録費：主催・協賛学会員：8,000円（官・学）、10,000円（産） 非会員：10,000円（官・学）、12,000円（産） 学生：4,000円
ただし、予約申込者は2,000円割引。参加登録費には要旨集代も含まれます（要旨集のみ購入の場合3,000円）。

懇 親 会 費：一般9,000円、学生6,000円。ただし、予約申込者は2,000円割引。

参加予約申込：参加費、懇親会費共に本号に添付の郵便振替用紙を利用してお支払いください。

なお連絡欄に、送金内容の内訳（所属学会名、学生、懇親会参加、等）を記入願います。

郵 便 振 替：口座番号：00540-7-75688 加入者名：第16回吸着学会松本

発表申込締切：平成14年7月12日（金）

予稿原稿締切：平成14年9月13日（金）

参加予約および懇親会予約締切：平成14年9月13日（金）

申込・連絡先：〒390-8621 松本市旭3-1-1 信州大学理学部化学科 尾関寿美男

E-mail: jsa2002@dione.shinshu-u.ac.jp

Tel: 0263-37-2567 Fax: 0263-37-2559

ホームページ：<http://dione.shinshu-u.ac.jp/adsorb/>

宿泊情報：学会開催時期は観光シーズンであり、また、他の催しがあるとの情報を得ておりますので、早めにホテルを予約することをお勧めいたします。「日本吸着学会参加者」と言っていれば用意した部屋数は優先的に予約できます(1ヶ月前まで)。

ホテル	電話 (0263局)	所在	ルームチャージ	用意した部屋数
ホテルウェルカム松本	32-0072	松本駅より徒歩5分	¥6,300	S 10室
松本グリーンホテル	35-1277	松本駅より徒歩3分	¥6,000	S 20室
ホテルプエナビスタ	37-0222	松本駅より徒歩4分	¥8,800 [20%OFF]	S・T 7室
松本東急イン	36-0109	松本駅より徒歩2分	¥7,400 [20%OFF]	S 40室
ロイネットホテル松本	*下記参照	松本駅より徒歩6分	¥7,400 [20%OFF]	S 30室
静風荘 (民宿旅館)	46-0639	大学へ徒歩1分	¥4,000 (2名以上1室) ¥4,500 (1名1室)	6室(30名)学生 さんにおすすめ
みやま荘 (ホテル) (公立学校共済)	46-1547	浅間温泉内、大学へ 車5分(徒歩可)	¥6,041(S), ¥5,810(T) 朝食つき(組合員価格)	

*ロイネットホテル松本：予約は尾関が承りますので、jsa2002-hotel@dione.shinshu-u.ac.jpへ7月15日までに宿泊者氏名をお知らせください。

信州大学松本旭キャンパス：



遠藤 敦先生を偲んで



去る平成14年3月2日、本会評議員で宇都宮大学教授である遠藤敦先生が心筋梗塞にてご逝去されました。享年59歳です。

遠藤先生は東北大学博士課程を修了後、大谷研で助手、宇都宮大学宇津木研の助教授、そして昭和63年から化学工学研究室の教授として、数多くの人材を育てて来られました。

宇都宮大学での先生は、教育、研究、学会活動、社会活動にと、実にバランスよく活躍されました。教育面では化学工学分野の基礎的分野を講義され、研究面では、宇津木研時代に伝熱、流動、表面処理（改質）、大気環境計測の分野で貢献されました。教授昇進後は表面処理の応用面で活躍され、生石灰の水和反応制御、疎水性を傾斜させたガラス基板上での水滴移動および微小重力下での水滴移動制御などの研究を推進されました。学会活動では、本学会の評議員、粉体工学会の評議員、そして化学工学会北関東地区化学技術懇話会の理事、副会長、会長を歴任されました。さらに、第6回日本吸着学会研究発表会（1992年）、化学工学会関東支部の宇都宮大会（1981年）と日光大会（1990年）、第17回粉体に関する討論会（1979年）では、実質的な実行委員長として大会を取り仕切られました。一方、社会活動面でも厚生労働省の粉塵対策指導委員を始め、県および市の委員を多数兼務され、さらにロータリー活動にと、多方面で尽力されました。

以上のように忙しいはずの先生でしたが、苦勞を嘸にも出さず、何時の間にか多くの仕事を淡々とこなされ、不思議に思うこともありました。これからさらに活躍されるべき先生がご逝去されたことは誠に残念ですが、先生から教わった人間性を大切にしていきたいと考えています。先生の御冥福をお祈り致します。

鈴木 昇

（宇都宮大学工学部応用化学科）

遠藤先生 そちらはどうですか

前略「お元気ですか」と言うのも変ですが、もう2ヵ月半もお目に掛かっていませんが、こちらは相変わらずで、先生がこちらにいた頃と変わっていません。先生もそちらの世界に少しは慣れましたか。

先生も人が悪いですよ。こちらからそちらへ変わるってことは、少しはその気（兆候）があった時に言っといってくれなくっちゃ。第一、奥さんが一番可哀想でしたよ。3月1日（金）の18時から個別入試の判定会議が入っていたから、今週の仙台へ帰るのは2日の土曜日にするっておいたのですね。でも、先生が仙台へ帰らないし、連絡もない。さすがに月曜になって、奥さん心配になって、夜仙台から単身赴任先のマンションへ来て見つけたのですよ。駆けつけた奥さんの兄さんが、奥さんがよく気絶しなかったと言っていたけど、奥さん、気丈でしたよ。先生、奥さん誉めてあげてよ。

あっ、それから、先生が取り仕切るんだと張り切って企画していた、定年退職の浅野康一先生の送別会。先生が判定会議の前にホテル関係者と打ち合わせして置いてくれたので、予定通り8日の金曜日に行いましたよ。のんべんの先生が欠席したので寂しかったけど、先生の話題出ましたよ。くしゃみ出ませんでしたか。その前の5日（火）の謝恩会、先生居ないから、仙台のほうに向けて全員で献杯したのですよ。そちらにも聴こえましたか。浅野先生は先生の写真の前のお猪口に「これはいけるよ遠藤さん」と日本酒を満たしていましたよ。

すみません、先生。研究室の卒業旅行、予定通り草津温泉に行ってきました。先生の分、キャンセルしてね。今後どうするかをみんなで考え、これまで通り、先生関連のテーマは佐藤正秀先生が主に見ることにしました。院生たちも一致団結していましたよ。先生行けなかったけど、話を通しておこななくっちゃ。俺は聞いてないなんて言わないで下さいよ。

もう一つ、先生が一番心配していたことも報告しておきます。来る11月28日～30日の粉体に関する討論会。浅野先生は返上しろと言ったが、「先生の遺志だ。やる」と鈴木昇先生が宣言、佐藤先生とも着々と準備に頑張っています。安心して下さい。何とかします。

ざっと報告した通り、先生がそっちへ行っても、こちらは変わっていません。先生がよく新しく研究室に来た4年生に、もろ手を上げて歓迎しますと言っていました。先生がこちらに戻ってきても、スナナリ収まるし、もろ手を上げて歓迎します。そちらも飽きた頃でしょう。もうそろそろこちらへ戻ってきませんか。待っています。一報あれば、迎えに行きます。

草々

高壽 裕生

（宇都宮大学工学部応用化学科）

会 告

卒業論文等研究題目のご紹介について

Adsorption News 編集局では会員の皆様の交流を深めるための一助として、平成11年度より全国の大学および高等専門学校における吸着分野の卒業論文、修士論文、博士論文の題目のご紹介を行っております。今までに会員の皆様よりお知らせ頂きました平成13年度までの研究題目を吸着学会ホームページ (<http://athena4.cheme.kyoto-u.ac.jp/jsad/keijiban/daimoku.html>) にてご紹介しております。是非一度ご覧ください。

また、引き続き平成13年度研究題目を募集しております。お知らせ頂いた題目は、ホームページならびに次号のAdsorption News (Vol. 16, No. 3) に掲載する予定です。掲載を希望される場合は、ご多忙中恐縮ですが以下の要領にて研究題目をお知らせください。なおこの件に関する御質問などはE-mailにて編集局 (suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp) にお問い合わせください。

<要領>

1. 平成13年度の吸着分野の卒業論文、修士論文、博士論文の題目をお知らせください。
2. 題目はE-mailにて編集局 (suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp) までお知らせください。Faxや郵便での連絡は受け付けておりませんのでご了承ください。
3. E-mailのフォーマットはホームページ (<http://athena4.cheme.kyoto-u.ac.jp/jsad/keijiban/apply.html>) をご参照ください。なお、特にお願したい点は以下の通りです：
 - (イ) Subject欄には「研究題目」とご記入頂き、続けて所属大学、研究室の略称をご記入ください。
 - (ロ) 題目は添付書類にせず、メールの本文中にご記入ください。1行目に研究室の名称、2行目には、ご希望であれば連絡先E-mailアドレスと、研究室のホームページアドレスを半角英数字でお書き頂き（希望されない場合は空行にしてください）、3行目より卒業論文、修士論文、博士論文の順で論文提出者氏名と論文題目をお書きください。なお論文提出者氏名と論文題目の間は全角コンマで区切ってください。
4. 締め切りは7月31日（水）必着です。期限以降にご応募頂いた場合、次号のAdsorption Newsではご紹介できない場合もございますのでご了承ください（なおその場合でもホームページには掲載させていただきます）。

会員異動

【新入会員】（平成14年4月）

《維持会員》

株式会社西部技研

《正会員》

金 明德（東京工業大学）

【訃報】

本会正会員、評議員の宇都宮大学工学部教授 遠藤 敦 氏は、去る3月2日ご逝去されました。謹んでご冥福をお祈り申し上げます。

Carbon Whisker Membrane

Akiyoshi Sakoda, Sang-Dae Bae, Takeshi Nomura
Institute of Industrial Science, University of Tokyo

Yuan-Yao Li
National Chung Cheng University

Introduction

Carbon whisker membrane (CWM) shown in Fig. 1 consists of ceramic particles forming a ceramic support, carbon layers deposited on the ceramic particles and carbon whiskers (also called vapor-grown carbon fibers, VGCFs) grown on the external surface of the ceramic support. This novel membrane has been recently developed in our laboratory¹⁻³⁾ and we are aiming to use it for membrane filtrations with less flux decline and easier membrane cleaning as illustrated in Fig. 2. Carbon whiskers are expected to act as a secondary layer of the membrane so that particulate materials cannot be directly attached on the membrane surface but a carbon whisker layer. As a consequence, the permeate flux can be improved and also a cake layer formed can be removed relatively easily by backwashing. In this paper, we briefly report the fabrication method of carbon whisker membrane by chemical vapor deposition with our novel recipes and an example of its applications in the membrane filtration.

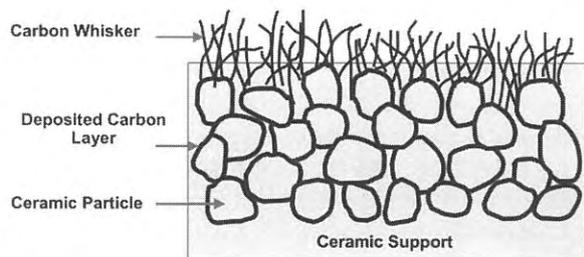


Fig. 1 Structure of carbon whisker membrane.

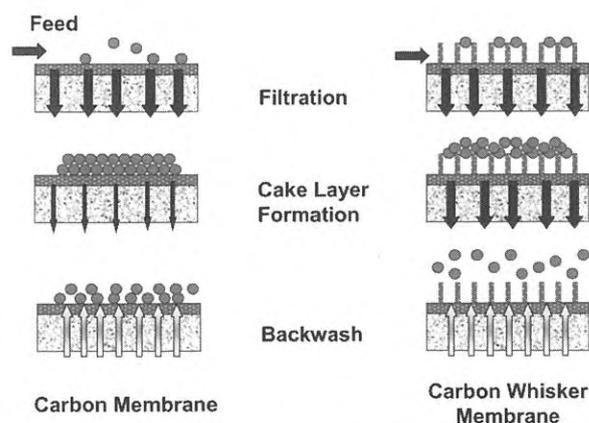


Fig. 2 Advantages expected to carbon whisker membrane.

Experimental

Chemical vapor deposition

New recipes were found in our previous studies for the formation of vapor-grown carbon fibers.¹⁻³⁾ We employ ferric sulfate as catalyst precursor, nitrogen as carrier gas, methane as the carbon source for the growth of VGCFs. 40 cm long ceramic tubes with 13 mm O.D. and 2 mm wall thickness were firstly coated with ferric sulfate solution by dipping and coating techniques and then dried at room temperature overnight. A modified chemical vapor deposition apparatus shown in Fig. 3

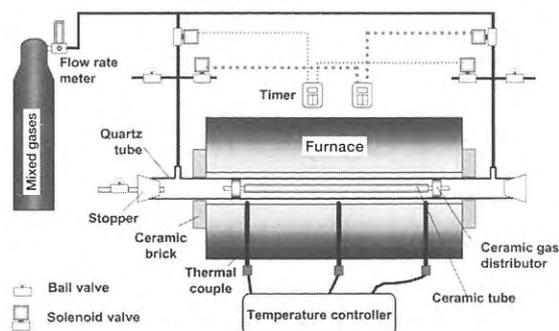


Fig. 3 Apparatus for preparing carbon whisker membrane.

was employed for the fabrication, which allows to reverse the flow in the tubular reactor.⁴⁾ The tube was placed in the center of the reactor and then purged by nitrogen while the temperature raised to 1000 or 1100°C prior to deposition. While the temperature become constant at the scheduled temperature, a gas mixture of 20% methane and 80% nitrogen was introduced into the reactor with a flow rate of 500 ml/min for a scheduled deposition time. The direction of the methane flow was reversed with scheduled frequency.

Membrane filtration

Membrane filtrations were carried out with a cross flow membrane system. It basically consists of a cross flow membrane module, a feed pump and a circulation pump. The feed steam contains 1000 ppm PMMA with a mean particle size of 0.8 micrometer. Backwashing was carried out for one minute in every 20 minutes filtration to remove PMMA particles attached.

Results and discussion

Fig. 4 shows the SEM observations of the nucleation of catalytic particles from catalyst precursor and the growth phenomena of carbon whiskers with the presence of the catalytic particles. As can be seen, the nano-scale catalytic particles were found on the surface of the ceramic support after the thermal treatment at 1000°C. After the stage of nucleation, hydrocarbons were introduced into the reactor and it was found that the whiskers were generated after 10 minutes of deposition time. With increasing the deposition time, the amount of the carbon whiskers increased. Fig. 5 shows a top view of a well-formed CWM. In the case of this CWM, the length and diameter of carbon whiskers are about a few micrometers and 0.1 micrometer respectively.

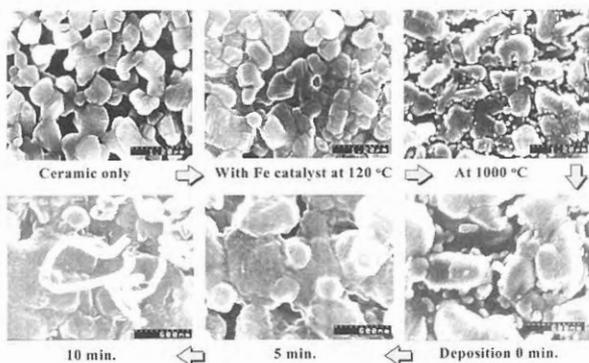


Fig. 4 SEM pictures of nucleation of catalyst and growth of VGCFs on ceramic support.

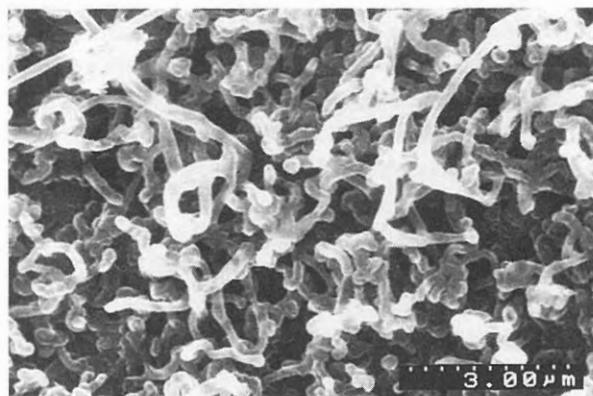


Fig. 5 Top view of carbon whisker.

Fig. 6 shows the length and diameter of carbon whisker versus the deposition time. As expected, the increase of deposition time led to increase the diameter and the length of the carbon whiskers simultaneously. However, the lengthening of carbon whiskers is faster in the beginning of the growth stage while the diameter increased linearly. The maximum length and diameter of VGCFs can reach to a few millimeters and a few micrometers, respectively. In order to understand the nucleation process of catalyst precursor to catalytic particles, thermogravimetric analysis (TGA) of the ceramic substrate, the catalyst precursor and the mix of the substrate and the precursor was studied. The results reveal that the weight of catalyst precursor rapidly decreased at the temperature from 550°C to 650°C. It is believed that, in this period, catalyst precursor is converted to catalytic particles. The ceramic support is of good thermal stability at 1000°C and the results show that there are no reactions between catalyst and ceramic support during the nucleation. Identification of catalytic particles was carried out by X-ray diffraction (XRD) analysis. From the X-ray traces of catalyst precursor ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), catalyst precursor after heat treatment at 1000°C and iron oxide (Fe_2O_3), it was known that the patterns of catalytic particles well match with that of iron oxide. This suggests that ferric sulfate is converted to iron oxide during the nucleation.

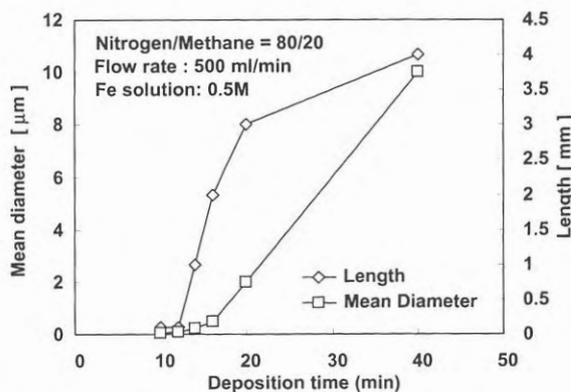


Fig. 6 Changes in diameter and length of carbon whisker.

Carbon membranes with whisker (CWM) and without whisker (CM) with a similar flux of distilled water were employed in the cross-flow membrane filtration to compare the performance of the permeability and the flux recovery by backwashing with distilled water. As can be seen in Fig. 7, the flux decline through the carbon membrane is quicker than that of the carbon whisker membrane. After 20 minutes of filtration, flux recovery was tried by backwashing for one minute with the pressure of 2 kgf/cm² and then the next filtration step was continued. It was found that the flux recovery on the CWM is higher than that on the CM. The similar results were also found in the second and third cycles of the filtration. Fig. 7 is just the results of the first step toward applications. Future works should include enhancement of flux, proper design of cyclic operations, quantitative analyses of phenomena, and so on.

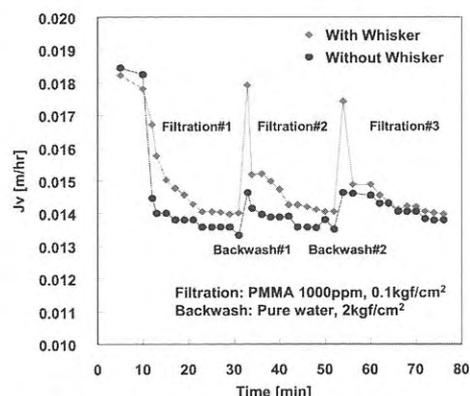


Fig. 7 Effects of whisker on filtration and backwash.

Conclusive Remarks

Carbon whisker membranes (CWMs) have been successfully fabricated with novel recipes by chemical vapor deposition. It consists of ceramic particles forming a ceramic support, carbon layers deposited on the ceramic particles and carbon grown on the external surface of the ceramic support. The primary cross-flow filtration experiments were carried out to investigate the potential applications of carbon whisker membrane. It was found that influent particles can be trapped in the carbon whisker layer rather than attached on membrane body or plugged within the pores of the membrane. It can be said that carbon whisker appears to be effective to reduce the rate of flux decline and also to assist the backwash cleaning. Combination of CWMs with our previous activated carbon membranes^{5,6)} and activation of CWMs⁷⁾ would be interesting future topics in our research group.

Acknowledgement

Ceramic tubes used in this work were kindly provided by KUBOTA Corp.

References

- Li, Y.Y., Bae, S.D., Sakoda, A. and Suzuki, M.: Fabrication and characterization of carbon whisker, *The 2nd Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology*, May 14-18, Queensland, Australia, 376-380, 2000.
- Li, Y.Y., Bae, S.D., Sakoda, A. and Suzuki, M.: Formation of vapor grown carbon fibers with sulfuric catalyst precursors and nitrogen as carrier gas, *Carbon*, **39**, 91-100, 2001.
- Li, Y.Y., Bae, S.D., Nomura, T., Sakoda, A. and Suzuki, M.: Preparation of custom-tailored carbon whisker membranes by chemical vapor deposition, *Proceedings of FOA7*, 279-286, 2002.
- Li, Y.Y., Nomura, T., Sakoda, A. and Suzuki, M.: Fabrication of carbon coated ceramic membranes by pyrolysis of methane using a modified chemical vapor deposition apparatus, *Journal of Membrane Science*, **197**, 23-35, 2002.
- Sakoda, A., Nomura, T. and Suzuki, M.: Activated carbon membrane to water treatments: application to decolorization of coke furnace wastewater, *Adsorption*, **3**, 93-98, 1996.
- Sakoda, A., Nakahara, J., Nomura, T. and Suzuki, M.: Activated carbon membranes for water treatments, *Proceedings of FOA6*, 491-496, 1998.
- Li, Y.Y., Mochidzuki, K., Sakoda, A. and Suzuki, M.: Activation studies of vapor-grown carbon fibers with supercritical fluids, *Carbon*, **39**, 2143-2150, 2001.



迫田 章 義

東京大学生産技術研究所 教授
 1984年 東京大学大学院工学系研究科化学工学専門課程博士課程修了
 工学博士
 1984年 東京理科大学理工学部助手
 1987年 アメリカ合衆国ミシガン大学博士研究員
 1989年 東京大学生産技術研究所助手、講師、助教授
 2000年 同教授

技術ハイライト

金属酸化物系多機能材料による 大気汚染物質の除去

Removal of Air Pollutants
Using Multifunctional Metal Oxides

株式会社神戸製鋼所
KOBE STEEL, LTD.

井上 聡則、山下 岳史、高橋 円、堀井 雄二

Toshinori Inoue, Takeshi Yamashita,
Madoka Takahashi, Yuji Horii

1. はじめに

大気環境浄化に関する技術開発は、1970年前後から活発に進められ、これまでに画期的な新技術が数多く開発されてきた。例えば、光化学スモッグ等の原因となる窒素酸化物(NO_x)を、工場などの固定発生源において除去するためのアンモニア選択的接触還元法(NH_3 -SCR法)や、移動発生源であるガソリン車の排ガスから NO_x 、COおよび炭化水素を除去する三元触媒法が開発された。

これらの技術は、現在もなお、大気環境の浄化に貢献しているが、これらのみでは対応できない新たな大気環境汚染源や有害物質が、近年、問題化してきている。

例えば、自動車排出ガス測定局(幹線道路沿いの大気環境測定点)における NO_2 濃度は、1980年以降、低下傾向が認められておらず¹⁾、自動車 NO_x 法で指定された特定地域における環境基準達成率は36%(1998年度)に留まっている。 NO_2 は光化学過程を含む複雑な反応を経てNOから二次的に生成する物質であるため、生成機構は完全には解明されていないが、ディーゼル車から排出される自動車排ガスが主な原因であることは間違いないとされている²⁾。また、都市ごみ焼却施設から排出されるダイオキシンが大きな社会問題となり、対策技術の確立が緊急課題となっていることは周知のとおりである。

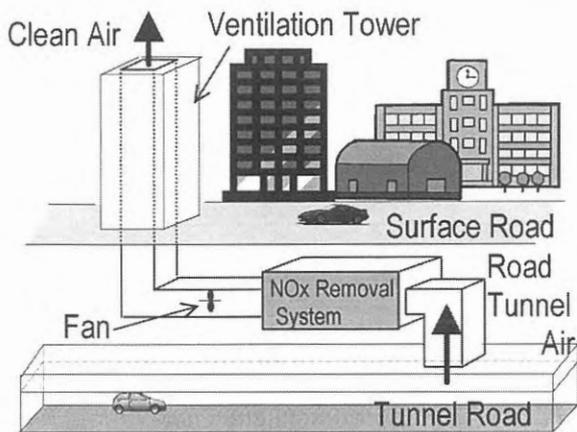


Fig. 1 Image of NO_x removal system for road tunnel air.

筆者らは、以上のような新たな大気環境汚染問題に対応できる除去剤および除去システムの構築を目的として、マンガン酸化物(MnO_x)を主とする金属酸化物系材料を用いた吸着技術・触媒分解技術の開発に取り組んできた。マンガン酸化物系材料は、活性炭とは異なって極性物質に対する高い吸着親和性が得られること、低温での強力な酸化触媒活性が低コストで得られることを特徴としている。また、 MnO_x にCuやFe、Ruなどの遷移金属類を加えることによって、使用環境・目的に適した活性を得ることができた³⁻¹¹⁾。

MnO_x を主体とする上述の金属酸化物系材料の特性を活用して、自動車トンネル換気ガス中の NO_x の吸着除去や、焼却炉排ガス中のダイオキシンの酸化分解などへの適用を図ってきた結果を、本稿に纏めた。これらの吸着剤・触媒の特徴と、その除去性能などを紹介する。

2. 低濃度窒素酸化物の吸着除去

2.1 自動車トンネル換気ガスの特徴

大都市圏における NO_x 問題は、排ガス対策が困難なディーゼル自動車の増加と、慢性的な交通渋滞に起因している²⁾。この交通渋滞を解消するための一方策として、地下高速道路の建設が首都圏を中心に計画されている。この地下道路には、排ガスを地上へ排出するための換気所が約1km毎に設置されることになっており、その周辺の大気環境を一層悪化させる恐れがある。この問題に対処すべく、 NO_x 除去装置を換気所に設置する計画が進められている (Fig. 1)¹²⁾。

トンネル換気ガスは、数ppm以下の低濃度 NO_x を含む常温ガスであり、その NO_x 濃度は交通量に応じて短時間に大きく変動し、温度・湿度等の条件も季節・天候や時間帯によって大きく異なる。Table 1に示すように、その性状は工場排煙とは大きく異なり、既に技術的に確立されている NH_3 -SCR法を適用することはできない。

Table 1 Comparison of tunnel ventilation gas and boiler off gas

	Road Tunnel Ventilation Air	Boiler Off Gas
Temperature	Low (0-40°C)	High (> 300°C)
Humidity	Fluctuating (RH: 15-95%)	Constant
NO_x Concentration	Fluctuating (0.5-5ppm)	Constant (>100ppm)
NO : NO_2	90 : 10 [molar ratio]	100 : 0
Gas Flow Rate	Large (1-2million Nm^3/h)	Large~Small
Site	Urban Area	Industrial Area
De- NO_x Process	Not Established	Established (NH_3 -SCR)

2.2 自動車トンネル換気ガス用の NO_x 吸着剤

トンネル換気ガスの浄化を目的として、新たな NO_x 除去方法が種々検討されてきた。この技術開発において最も困難な課題は、 NO_x (= $\text{NO} + \text{NO}_2$) の約90%を占め、反応性や吸着性に乏しいNOを、常温かつ条件変動の大きい環境において、効率的かつ安定に除去する方法を確立することであった。この問題に対処するために、排ガスに O_3 を添加して、NOを吸着

性に富むNO₂かそれ以上の高次酸化物に酸化して、それをアルカリ担持した活性炭¹²⁾、アルミナ¹³⁾などに中和吸収させる方法が検討された。あるいは、O₃添加量制御の煩雑さや、過剰O₃除去の必要を避けるために、活性炭やCu⁺イオン交換ゼオライト¹⁴⁾にNOを直接吸着させる方法も検討された。

筆者らは種々の検討を通して、活性炭吸着法やO₃酸化併用吸着法では、実使用時に求められる性能、耐久性、経済性、安全性を総合的に満たすことは困難との結論に達し³⁾、それらに代わる吸着剤を探索した。その中で、MnO₂やその類縁化合物の一部は、NOを常温でNO₂に酸化することが可能であることが分かったので、これにNO₂捕捉能を賦与することができれば、同一材料上でNO酸化と生成NO₂の捕捉が行われることとなり、NOを常温吸着させようと期待した。

この考えを実現しうるマンガン酸化物系吸着剤を探索、試作した。その結果、CuとMnの複合酸化物(Cu/MnOx)にRu化合物を担持することによって、好適な常温NOx吸着性能が得られることを見出した⁵⁻⁷⁾。すなわち、Fig. 2に示すように、PdやPtなどの貴金属類をCu-MnOxに担持させても効果は認められなかったが、Ruを担持させると、NO吸着性能が飛躍的に向上した。

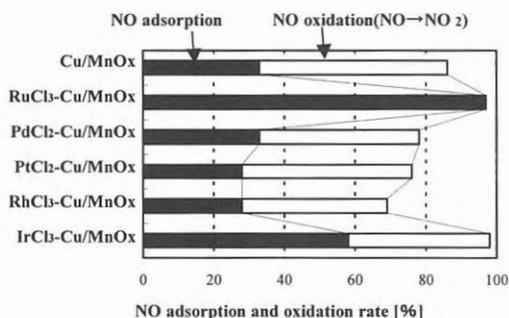


Fig. 2 Effect of noble metal impregnation on Cu/MnOx. Experimental conditions: 35°C, RH = 30%, SV = 40,000 h⁻¹, NO concentration = 10 ppm, noble metal content = 1.0wt% (as metal), 1/8" Φ extrudates.

2.3 Ru担持Cu/MnOxの調製方法とNOx吸脱着特性

低濃度NOx吸着剤用のマンガン酸化物として、CuとMnの複合酸化物(Cu/MnOx)を用いた理由は、それが単なるNO酸化剤としてではなく、常温で酸化触媒として安定に機能し続ける能力を有しているからである。すなわち、Cu/MnOxの場合には、複合酸化物化されたCuを介してのフェントン反応(3.1参照)によって、NO酸化の際に還元されたMnが容易に再酸化されるため、常温で高い酸化状態を維持できるからである³⁾。

Cu-MnOxは、CuSO₄とMnSO₄を含む水溶液にKOH水溶液とKMnO₄水溶液を滴下して、共沈(CuとMnの複合水酸化物)させるとともに、湿式酸化させて調製した。湿式酸化法を採用した理由は、Fig. 3に示すように、空気酸化法の場合よりも低温域から酸化能が得られるからである。

この粉末を成形して得られた粒状Cu/MnOxのBET比表面積は約200m²/g、細孔容積は約0.6cm³/gであった。その細孔は、直径20および40nm付近のメソ孔域に2つのピークと、1~2

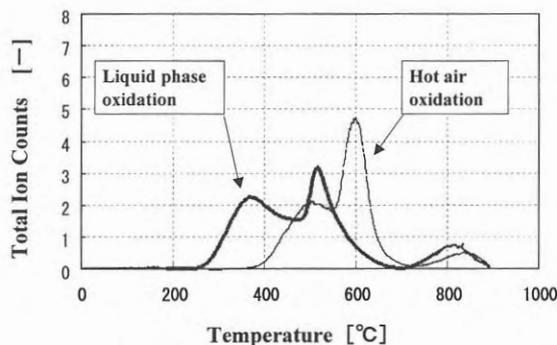


Fig. 3 O₂-TPD of Cu/MnOx.

μmのマクロ孔域に小さなピークを有し、ミクロ孔は実質的には存在しなかった。Cu/MnOx成形体にRu化合物をスプレー法で担持して、目的のNOx吸着剤を得た。

Cu/MnOxおよびRu担持Cu/MnOxを用いたNO除去実験の結果をFig. 4に示す。実験はFig. 4の脚注に示すとおり、4hのNO供給(吸着)と、2hの加熱(再生)を1サイクルとして、吸着/脱着を繰り返して行い、NOを供給した4hの間の平均除去率を図示した。なお、NO含有ガスはSV = 40,000h⁻¹で供給した。

Ruを担持していないCu/MnOxでは、NO吸着とともにNOの酸化が認められたが、約50%のNOは変化せずに放出された。一方、Ruを担持すると飛躍的にNO吸着率が増加し、NO₂化は殆ど認められなかった。また、RuCl₃(RC)担持品に比べ、K₂RuO₄(KR)担持品の方が高いNO吸着率を示した。

Cu/MnOxのNO吸着率とNO酸化率(NO₂化率)の和よりも、Ru担持Cu/MnOxのNO吸着率の方が遥かに大きかった。この

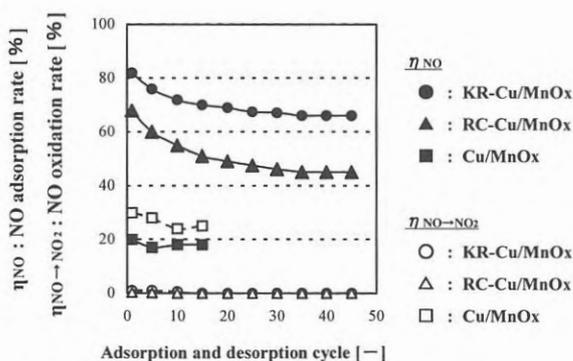


Fig. 4 Changes in NO adsorption and oxidation rate.

Experimental conditions

Adsorbent : 1/8" Φ Extrudate, Ru content: 1.0wt% (as metal)

Time	adsorption desorption	
	4h	2h
Temperature	35°C	180-200°C
Relative humidity	30%	-
Space velocity	40,000h ⁻¹	40,000h ⁻¹
NO concentration	10ppm	-

$$\eta_{NO} = \text{NO adsorption rate} = \left(1 - \frac{C_{NO_i} + C_{NO_2_o}}{C_{NO_i}}\right) \times 100 \quad [\%]$$

$$\eta_{NO \rightarrow NO_2} = \text{Oxidation rate of NO to NO}_2 = \frac{C_{NO_2_o}}{C_{NO_i}} \times 100 \quad [\%]$$

(C = concentration o = outlet i = inlet)

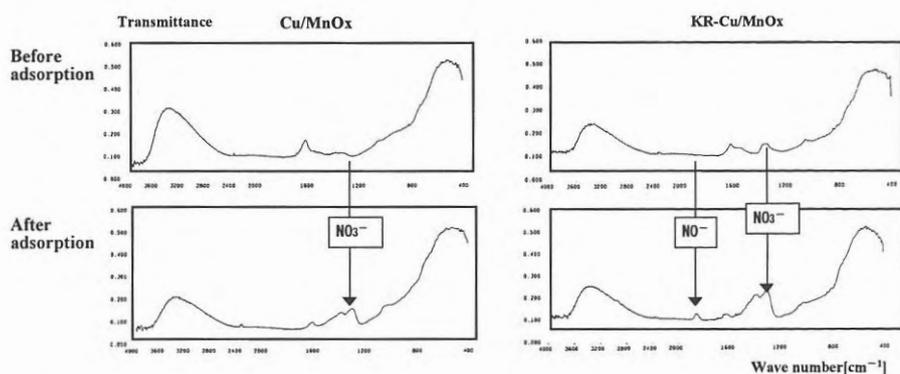


Fig. 5 Changes of FT-IR spectra of Cu/MnOx and KR-Cu/MnOx with the adsorption of NO.

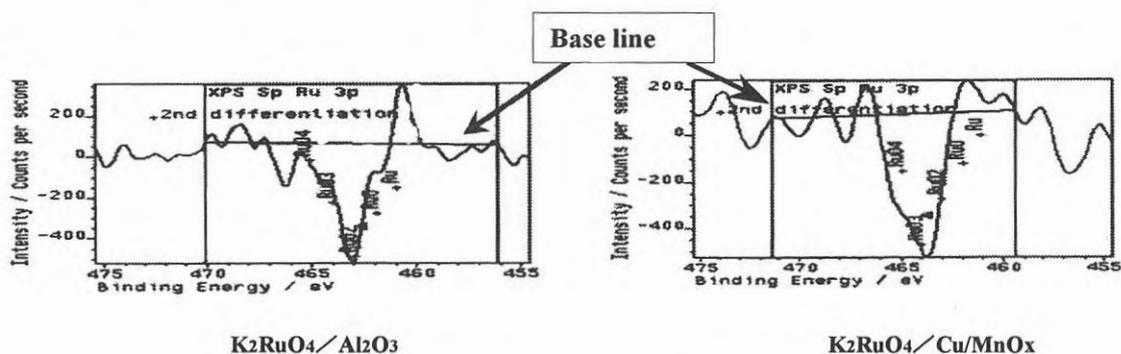


Fig. 6 Binding energy of Ru impregnated on Cu/MnOx.

結果より、Ruの作用は、Cu/MnOxの酸化力によって生成したNO₂を捕捉するだけではないものと判断される。

Ruの作用を調べるためにIR分析 (Fig. 5) およびXPS分析 (Fig. 6) を行った。NO吸着後のCu/MnOxではIR分析においてNO₃⁻のみが認められ、Ru担持品ではNO₃⁻の他にニトロシル基NOと判断される吸収 (1860cm⁻¹) が認められた。また、XPS分析においては、Cu/MnOxに担持したRuは、参照試料としてAl₂O₃に担持したRuに比べて高エネルギー側にシフトしており、Cu/MnOx上で部分的に高酸化状態 (Ru(VIII)など) へ変化している可能性が示唆された。

以上の分析結果より、酸化力の強いCu/MnOx上で得られる高酸化状態 (高酸化力) のRuがNO₂化を促進している可能性や、Ruニトロシル錯体 (例えばRu(NO)L₅, L = NO, NO₂, NO₃, H₂Oなど) としてNOx吸着能を高めている可能性が考えられ、これらの効果が相まってFig. 4の高いNO吸着率が得られたのであろう。一方、Cu/MnOxに比べて酸化力の乏しいAl₂O₃やTiO₂にRu化合物を担持させた場合や、Ruニトロシル錯体への変化が考え難いRuO₂をCu/MnOxに担持させた場合、あるいはPtなどの貴金属を担持させた場合 (Fig. 2) には高いNO吸着性能が得られなかったことも、上述のRu担持Cu/MnOxの推定NO吸着機構を支持しているものと考えられる。

K₂RuO₄がRuCl₃よりも高い効果を示した理由は、K₂RuO₄担持の方が高酸化状態のRuが得られること³⁾、あるいは、スプレー担持において、塩基性水溶液であるK₂RuO₄の方が、塩基性化合物であるCu/MnOx成形体の内部まで浸透できるため高分散されたこと³⁾に起因しているものと考えられる。

Fig. 4のNOx吸脱着実験におけるNO吸着量とNOx脱着量の関係、およびMn酸化数の変化をFig. 7に示す。初期の吸脱着サイクルにおいては、NO吸着量に相当するNOxの脱着が認められなかったが、30サイクルを越えると、NOx脱着量が直前に吸着したNOの量に一致した。また、数十回の吸脱着サイクルを経ても、Mn酸化数は概ね3.8価に維持されていた。以上の結果より、K₂RuO₄担持Cu/MnOxは、吸着初期に若干の不可逆吸着が認められるものの、加熱再生によって吸着前の状態を概ね回復できるものと判断される。

これらのことから、主としてCu/MnOxの酸化力によってNOから生成したNO₂やNO₃⁻などが、Ru化合物と反応してニトロシル錯体を生成することが「吸着」現象であり、加熱時の錯体分解によるNOxの放出とRu化合物の再生に加えて、還

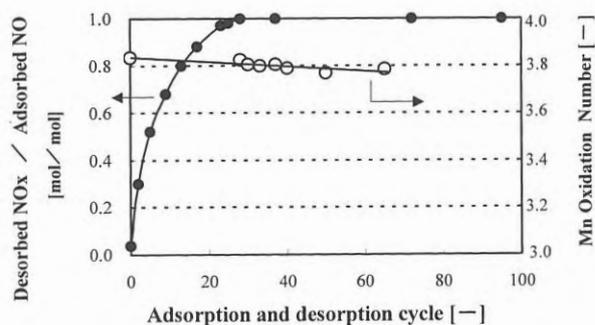


Fig. 7 Changes in adsorbed to desorbed NOx volume ratio and Mn oxidation number. Experimental conditions are equal to those of Fig. 4.

元されたMnの再酸化が、「脱着・再生」現象であると考えられる。したがって本材料は、作用的には固体吸着剤と見なす方が適当であろう。しかし、加熱再生のみで可逆的に元の状態に戻り、NOx除去活性を回復するので、実用的には、加熱再生方式の吸着剤と全く同様に扱うことができる。この点で、使い捨てであったり、再使用の際に使用済みの有効吸着成分（例えば、硝酸塩化したアルカリ）の除去と、（新たなアルカリの）再担持操作を必要とする通常の固体吸着剤とは異なっている。

2.4 自動車トンネル換気ガス用の浄化プロセス

自動車トンネル換気ガスへの適用性に優れた、NOx除去を主とする空気浄化プロセスの概念をFig. 8に示す。Ru化合物を担持したCu/MnOxを充填した複数の吸着器を用いることにより、除湿やO₃添加などの前処理を行うことなく、NOおよびNO₂を連続的に吸着除去できる。この吸着剤は、200℃付近ではNH₃-SCR触媒として機能するため⁸⁾、再生工程において加熱脱着させた濃縮NOxに見合うNH₃を添加すると、N₂への還元が進む。この再生操作を循環系で行うことにより、NOxやNH₃の系外への漏洩を防止することができる。また、非循環系に比べて再生エネルギーが削減されるとともに、実質的に長い反応時間を確保できるので脱硝率も向上する。また、後述（3.3参照）のように、換気ガスを処理する際に共吸着した炭化水素類などは、加熱時に分解除去される。

実際のトンネル換気ガスを浄化した実験結果の例をFig. 9に示す。この実験では、再生工程で発生した脱着NOxをV₂O₅/TiO₂系触媒で分解した。実験には首都高速湾岸線の京浜

島換気所からの自動車トンネル換気ガスを用いた。処理ガス量は、実機の約1/10の160,000Nm³h⁻¹である。本実験の主な目標値は、NOx (= NO+NO₂) 除去率およびNO₂除去率80%以上であったが、6ヶ月以上に渡って両目標値をクリアすることができた。また、同実験設備において、NO₂除去用炭素系吸着剤とRu担持Cu/MnOxからなる二層吸着システムを用いた実験（SV = 6000h⁻¹）も行った。この場合には、6ヶ月以上に渡って吸着設備出口からNO₂が検出されなかった¹⁰⁾。

さらに、この実験では実質1.5年以上を経過しても、Ru担持Cu/MnOxは顕著な性能低下を示さなかった。本実験では、前記NOx除去性能以外のSPM、SOx、CO、炭化水素類の除去性能や、コスト、設置スペース、騒音・振動、消費エネルギー等に対する当初の目標を全てクリアすることができた。以上のように、実トンネル換気ガスを用いた実験において、Ru担持Cu/MnOxの有効性が確認された。除湿やオゾン添加などを必要としない簡便な乾式プロセスで排ガス浄化目標を全て達成できたことは、経済的かつ安全な大気環境浄化システムを構築していく上で、大きな意義が有るものと考えている。

3. その他の大気汚染物質の除去

マンガン酸化物を主とする金属酸化物材料を用いて、前章の低濃度NOxの除去の他に、排煙に含まれるダイオキシンやNOxなどの除去に取り組んだ。その結果を以下に紹介する。

3.1 ダイオキシンの分解除去

都市ごみ焼却排ガスに含まれるダイオキシンは、現在、多くの焼却施設において、V₂O₅/TiO₂系触媒を用いた分解法に

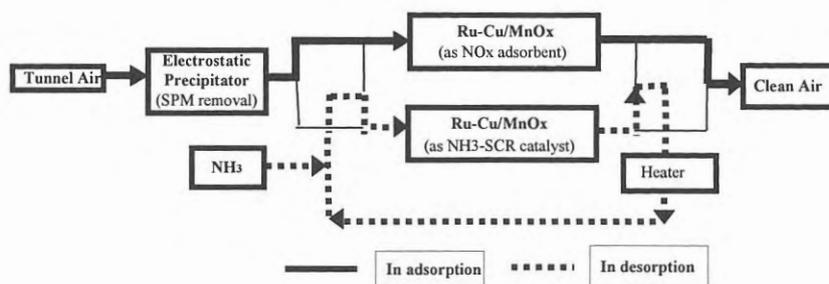


Fig. 8 Flow diagram of NOx removal process.

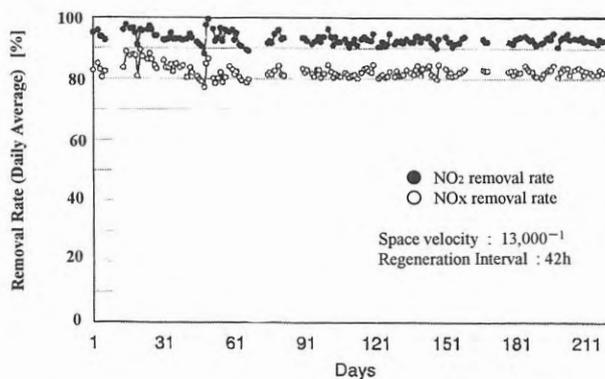


Fig. 9 NOx and NO₂ removal rate in the pilot plant test.

よって除去されている。しかしながらV₂O₅/TiO₂系触媒は酸性硫酸の生成を避けるために210℃以上で使用する必要があり、より低温で使用できる触媒が強く望まれている¹⁵⁾。

MnOx系材料は、比較的低温域で強力な酸化触媒活性が得られるので、上記ニーズに対応できる可能性が考えられた。

MnOx系触媒を、ダスト濃度の比較的高い都市ごみ焼却排ガスに適用するためには、通気抵抗の少ないハニカム形状であることが必須である。MnO₂系材料のハニカム化成形に取り組んだところ、高い酸化活性を有するMnOx粉末を原料に用いても、高活性なハニカム触媒が得られなかった。この原因を調べた結果、ハニカム成形時に原料粉末のバインダーとして用いている有機物が、成形のための焼成時(約400℃)にMnOxを還元し、活性低下を招いていることが分かった。

この問題を回避するために、Feの複合酸化物化を検討した。FeとMnの複合酸化物(Fe/MnOx)は、比較的高い耐熱性を有し、Fig. 10に示すフェントン反応によって、Mnの酸化数低下防止が期待される。すなわち、焼成過程において有機バインダーによってFeとMnが還元されても、還元されたFe(Fe²⁺)は空気中のO₂によって容易に再酸化され、その際に、Feを酸化したO₂はO₂⁻やO₂²⁻に還元される。これらの活性酸素種は極めて高い酸化力を有するため、共存する低価数Mnを再酸化することができる。

以上の考えに基づいて、ハニカム成形体において最も高い酸化活性が得られるFeとMnの複合比を、代表的なダイオキシン模擬物質であるジクロロベンゼン(DCB)¹⁶⁾の分解活性によって調べた。その結果、Fig. 11に示すように、Mn/(Mn+Fe)比(質量比)が0.7までは、Mn含有率が高くなるにつれてDCB除去率の増加が認められたが、それ以上にMnが多くなると活性低下が認められた。なお、同実験条件(210℃)におけるV₂O₅/TiO₂系触媒のDCB除去率は19%であり、Mn/(Mn+Fe)比0.7のFe-MnOxの方が高い除去率が得られており、実排ガスを用いたダイオキシン分解試験においても同傾向が認められた⁹⁾。

Mn/(Mn+Fe)比が0.7以上となると、上記フェントン反応による還元抑制効果が不十分になり、高活性が得られなくなったものと判断される。以上のように、複合化したFeはMnの再酸化効果を有しており、NOの吸脱着操作時(2.3参照)のCuと同様の機能を果たすことができる。

3.2 窒素酸化物の還元除去

都市ごみ焼却施設においては、近年、ダイオキシンと同時にNOxを除去するケースが増えてきており、その際には従来のボイラ脱硝などの場合に比べ低温(200℃付近)で脱硝することが求められる。排煙脱硝にはNH₃-SCR法が普及しており、その際には所定の脱硝率を達成することももちろんのこと、還元用NH₃のリークを低く抑えることも要求される。MnOx系材料は、以下に記すように、上記の目的に適した特性を有している⁸⁾。

前記Fe/MnOxの脱硝性能を、二種のV₂O₅/TiO₂系触媒とともにFig. 12に示す。本実験では、NOx濃度に対して過剰のNH₃を供給して、NOx除去性能および触媒出口側のリークNH₃濃度を調べた。その結果、V₂O₅/TiO₂系触媒に比べて、

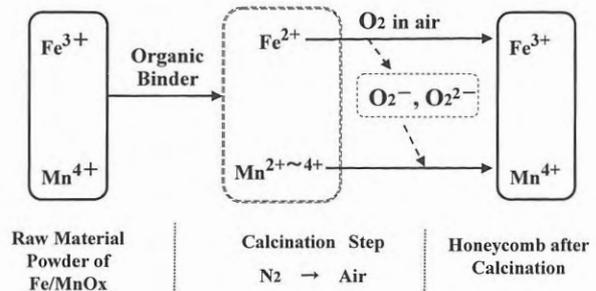


Fig. 10 Mechanism of self-reactivation of Fe/MnOx.

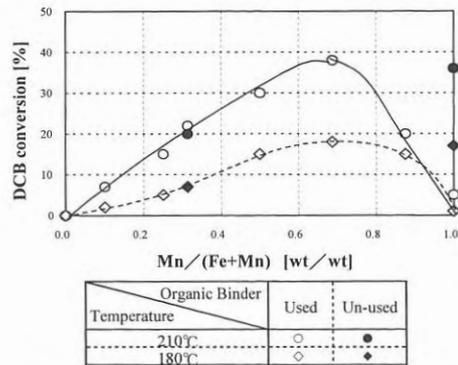


Fig. 11 Effect of Mn/(Mn+Fe) ratios to DCB conversion. Experimental conditions: SV = 9000 h⁻¹, DCB concentration = 10 ppm.

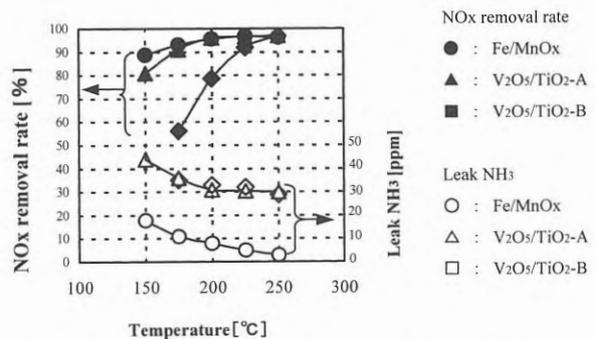


Fig. 12 Effect of temperature on catalytic NH₃-NO_x reaction. Experimental conditions: SV = 5000 h⁻¹, LV = 17 cm/s, O₂ concentration = 10%, H₂O concentration = 5.0%, NO_x concentration (NO:NO₂ = 9:1) = 100 ppm, NH₃ concentration = 125 ppm, 5.0 mm pitch honeycomb catalyst.

Fe/MnOxは200℃以下の低温域で高いNOx除去率を示し、また、全温度域においてリークNH₃濃度を低く抑えられることが分かった。したがって、Fe/MnOxは、NOx濃度変動の大きい場合においてもNH₃供給量を厳密に制御する必要がなく、簡便なNH₃注入量制御方式でも、NH₃排出基準を容易に満たすことが可能と考えられる。また、別途に行った実験⁸⁾では、Fe/MnOxを250℃以上の高温で使用すると、出口NO₂濃度の増加が認められた。Fe/MnOxは高い酸化活性を有しているため、250℃以上ではSCR反応の他にNO酸化反応が顕在化してくるものと判断される。

以上の結果より、Fe/MnOxは、排ガス温度250℃以下にお

いて、簡便なNH₃注入量制御方式で高い脱硝率が求められる場合に、好適な材料と考えられる。

3.3 その他の大気汚染物質の除去

以上の結果を含め、種々の大気汚染物質に対するRu担持Cu/MnOxの除去特性をTable 2に纏めた。実験はディーゼルエンジン排ガス等を含む模擬ガスを用いて行った。Ru担持Cu/MnOxは、SO₂やNH₃などの極性物質に対して高い除去性能を示した。また、アルデヒドなどの炭化水素類は、常温では吸着、200℃付近では酸化分解によって除去できることが分かった。

Table 2 Removal properties of air pollutants by Ru impregnated Cu/MnOx

		at RT	at 150-250°C
NO		A (Oxidation→Adsorption)	A (Oxidation)
NO ₂		A (Adsorption)	D
SO ₂		A (Oxidation→Adsorption)	B (Oxidation→Adsorption)
SO ₃		A (Adsorption)	A (Adsorption)
CO		C (Oxidation)	A (Oxidation)
O ₃		A (Decomposition)	A (Decomposition)
NH ₃		A (Adsorption)	B (Oxidation)
HCs	C ₆ H ₆	C (Adsorption)	A (Oxidation)
	CH ₃ CHO	B (Adsorption)	A (Oxidation)
	1,3-C ₄ H ₆	C (Adsorption)	A (Oxidation)
	C ₃ H ₆	D	A (Oxidation)
	Benzo[a]pyrene	B (Adsorption)	A (Oxidation)
	Chlorinated Aromatic	A (Adsorption)	A (Oxidation)

A: Very active, B: Fairly active, C: Slightly active, D: Inactive

4. おわりに

本稿は、平成13年度日本吸着学会技術賞の受賞対象技術である「ルテニウム-マンガン酸化物系多機能材料」の大気汚染物質除去特性を中心に記したものである。マンガン酸化物を主体とする金属酸化物系材料は、低温域での優れた酸化分解活性や、錯体生成による特異な吸着（吸収）活性を有しており、NO_xやダイオキシンを始めとする大気汚染物質の除去に有効な材料と言えるであろう。このような複合的な機能を利用して、あるいは、補完的に他の吸着剤や触媒などを併用することによって、環境分野における同材料の利用が進展することを期待している。

本稿のMnOx系材料の多くは、ズードケミー触媒株式会社の協力により開発されたものである。同社の吉崎皇彦氏、富山好行氏、勅使川原聡志氏に感謝致します。

また、自動車トンネル換気ガスの脱硝実験は、国土交通省関東地方整備局、日本道路公団、首都高速道路公団、阪神高速道路公団が一体となって実施したものであり、神戸製鋼所・清水建設JVが実験稼働業務を委託されたものである。また、ダイオキシン分解触媒の開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の助成（平成10年度提案公募事業）を得て実施したものである。関係各位に謝意を表します。

文献

- 1) 平成10年度環境白書, 環境庁 (1998).
- 2) 小林 剛訳, ディーゼル燃料及び排出物 (World Health Organization, 1996).
- 3) 堀井雄二ら, 表面, **38**, 461 (2000).
- 4) 勅使川原聡志ら, 第84回触媒討論会予稿集, 4G11 (1999).
- 5) 山下岳史ら, 化学工学会第32回秋季大会要旨集, L321 (1999).
- 6) 山下岳史ら, 第13回日本吸着学会研究発表会講演要旨集, 2-A20 (1999).
- 7) 井上聡則, 環境の計画別冊特集号, **6**, 環境計画センター (2000).
- 8) 飯島勝之ら, 化学工学会第33回秋季大会要旨集, U106 (2000).
- 9) T. Inoue et al., *Organohalogen Compounds*, **54**, 102 (2001).
- 10) M. Takahashi et al., *10th International Symposium on Aerodynamics and Ventilation of Vehicle Tunnels*, 43 (2000).
- 11) T. Yamashita et al., *FUNDAMENTALS OF ADSORPTION*, 271 (2001).
- 12) 梶間智明ら, 清水建設研究報告, **45**, 195 (1987).
- 13) 樋口素子ら, 化学工学会姫路大会講演要旨集, SA-13 (1992).
- 14) 世良俊邦, 石油学会シンポジウム"酸素雰囲気下における新しいNO_x除去技術", 石油学会, 32 (1991).
- 15) 長田 容, 触媒, **41**, 210 (1999).
- 16) 水上浩一ら, ベトロテック, **22**, 233 (1999).



井上 聡 則

1989年 3月 大阪大学工学部応用化学専攻博士前期課程修了
1989年 4月 株式会社神戸製鋼所入社
以降、褐炭液化技術の開発、排ガス処理技術の開発に従事

E-mail: inoueto@kobelcokaken.co.jp

山下 岳 史

1990年 4月 株式会社神戸製鋼所入社
以降、排ガス処理技術の開発およびエネルギー関連技術の開発に従事

高 橋 円

1986年 4月 株式会社神戸製鋼所入社
以降、ガス分離装置、脱硝装置の設計・開発、焼却炉排ガス処理技術の開発に従事

堀 井 雄 二

1974年 4月 株式会社神戸製鋼所入社
以降、主に吸着剤・触媒を用いた環境技術の開発に従事

関連学会のお知らせ

2002年度炭素材料学会先端科学技術講習会

「ポーラスカーボンの新しい息吹」

ポーラスカーボンという言葉で先ず頭に浮かぶものは、活性炭、分子篩炭でしょう。これらの炭素は、炭素化とそれに続く賦活プロセスにより製造されているのはご存じの通りです。この賦活工程は一種の燃焼であり、ポアを多くしようとすればするほどその収率が落ちるという問題を抱えておりますが、それ以上に深刻な問題は燃焼という制御されていない反応を用いるため賦活を進めれば進めるほどポア分布が広がることかもしれません。このため活性炭はあらゆるものを吸着することが可能ですがその効率は必ずしも高いものではありませんし、分子篩炭においてもポアが十分活用されているとは言えない状態です。しかしながら最近これらの問題を解決する可能性のある研究や金属担持により新しい機能を追求した研究がなされ始めており、新しいポーラスカーボンの時代の到来が予見されるようになってきております。そこで2002年度の先端講習会ではこの分野で最先端の研究をなされている先生方に最新の研究について講演いただき、新しいポーラスカーボンの可能性を探ってみたいと考えております。多数の方々のご参加をお待ちしております。

主催：炭素材料学会

協賛：日本吸着学会 他

開催日：2002年7月29日（月）10:00-16:50

場所：化学会館（東京・お茶の水）

参加費：炭素材料学会正会員 21,000円 炭素材料学会賛助会員 27,000円 学生 10,000円 協賛学協会員 31,000円
非会員 37,000円（消費税およびテキスト代含む）

問い合わせ先：〒113-0033 東京都文京区本郷4-1-4 コスモス本郷ビル 炭素材料学会事務局

Tel: 03-3815-8514 Fax: 03-3815-8529 E-mail: cb-sentan02@rlz.co.jp

詳細はホームページ（<http://www.digital-contents.com/ca/tanso.html>）をご覧ください。

予定プログラム：

- | | | | |
|-------------|---------------------------------|-----------|---------|
| 10:00-11:10 | ポーラスカーボンのナノストラクチャー制御とその応用 | カネボウ株式会社 | 丸茂 千郷 氏 |
| | 1. ポーラスカーボンのナノストラクチャー制御について | | |
| | 2. ポーラスカーボンの分子篩炭素（MSC）への応用 | | |
| | 3. ポーラスカーボンの浄水への応用 | | |
| | 4. ポーラスカーボンの電池、キャパシタへの応用 | | |
| | 5. まとめ | | |
| 11:10-12:20 | 分子篩炭素膜によるガス分離 | 産業技術総合研究所 | 羽鳥 弘章 氏 |
| | 1. 無機分子篩膜によるガス分離のメカニズム | | |
| | 2. ポリイミドフィルムから得られる分子篩炭素膜の細孔構造制御 | | |
| | 3. 分子篩炭素膜のガス分離特性 | | |
| | 4. 燃料電池用水素精製技術としての可能性 | | |
| | 5. ガス透過測定による細孔構造評価 | | |
| 13:30-14:40 | 鋳型法による炭素マイクロ孔、メソ孔、マクロ孔の精密制御 | 東北大学 | 京谷 隆 氏 |
| | 1. 層状粘土鉱物を鋳型とした多孔質炭素の合成 | | |
| | 2. 多孔質ガラスとシリカゲルを鋳型とした多孔質炭素の合成 | | |
| | 3. 鋳型法によるマクロ孔の制御 | | |
| | 4. シリカゾルを鋳型としたメソポーラス炭素の合成 | | |
| | 5. メソポーラスシリカを鋳型としたメソポーラス炭素の合成 | | |
| | 6. ゼオライトを鋳型としたマイクロポーラス炭素の合成 | | |
| 14:40-15:50 | 吸着法による多孔質炭素の細孔構造の評価 | 京都大学 | 中川 浩行 氏 |
| | 1. 定容法による吸着等温線の測定 | | |
| | 2. 細孔構造と吸着等温線の定性的な関係 | | |
| | 3. 細孔表面積の算出法の理論と実際 | | |

4. 細孔径分布の算出法の理論と実際
 5. 細孔構造評価法の問題点とその適用限界
- 16:10-16:50 総括

株式会社神戸製鋼所 西澤 節 氏

1. 旧ポーラスカーボンについて
2. 最近のポーラスカーボンの研究紹介
3. 新しいポーラスカーボンの特徴
4. ポーラスカーボンの新しい流れについて

第13回キャタリシススクール

主 催：触媒学会関東地区事業委員会
協 賛：日本吸着学会 他
開 催 期 日：2002年9月9日（月）～13日（金）
開 催 場 所：東京・早稲田大学理工学部
申 込 締 切：定員（50名）になり次第
参 加 費：80,000円（主催／協賛学会員）、100,000円（一般）
申 込 先：〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1
早稲田大学理工学部応用化学科 松方正彦
Tel/Fax: 03-5286-3850 E-mail: mmatsu@waseda.jp

日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会

第18回日本イオン交換学会研究発表会・第21回溶媒抽出討論会

主 催：日本イオン交換学会、日本溶媒抽出学会
協 賛：日本化学会、化学工学会、環境科学会、高分子化学会、資源素材学会、ゼオライト研究会、電気化学会、日本海水学会、日本吸着学会、日本原子力学会、日本生物工学会、日本分析化学会、日本膜学会、日本薬学会、無機マテリアル学会
日 時：2002年10月10日（木）～11日（金）
場 所：千葉大学 けやき会館
〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33 Tel: 043-251-1111（大代表）
JR西千葉駅北口 徒歩約1分、京成みどり台駅 徒歩約10分
懇 親 会：千葉大学 学生会館2階 教職員食堂
講演申込締切：7月12日（金）（ホームページ、郵送、Fax）
講演要旨締切：8月30日（金）（郵送）（郵送先は両学会共に千葉大学島津宛です）
講演申込方法：（1）題目、所属、発表者（講演者に○印）、（2）申込者氏名、（3）申込者連絡先（所属部課、所在地、電話番号、Fax番号、電子メールアドレス）、（4）100字程度の講演概要、（5）英文による題目、氏名、所属、（6）発表区分（イオン交換、溶媒抽出のいずれか）、（7）発表様式（口頭またはポスター）を明記し、下記宛にお送りください（【注】申込先はイオン交換と溶媒抽出で異なります）。なお、口頭発表希望でも、発表件数多数の場合にはポスター発表に変更させて頂くことがあります。

講演時間：口頭（12分、質疑3分）、ポスター（90分予定）

口頭発表様式：OHPに限定

参加費：一般6,000円、学生2,000円（予約申込者は1,000円割引、非会員は予約外扱い）

懇親会費：予約5,000円、当日6,000円

予約申込締切：平成14年9月30日（月）

予約申込方法：（1）氏名、（2）勤務先名称、（3）連絡先所在地、所属部課、電話番号、Fax番号、電子メールアドレス、（4）懇親会参加の有無をご記入の上、shomu@jaie.gr.jpへお送り下さい。

講演申込先：＜イオン交換＞〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学工学部物質工学科 島津省吾 Tel/Fax: 043-290-3379

Home page: <http://www.jaie.gr.jp/RENGO.html>

＜溶媒抽出＞〒310-8512 水戸市文京2-1-1

茨城大学理学部地球生命環境科学科 井村久則 Fax: 029-228-8403

Home page: <http://www.jaie.gr.jp/RENGO.html>

支払方法：郵便振替 加入者番号：00160-6-138722 加入者名：IS連合年会

【注1】企業の方は参加者の個人名を必ず明記してください。

【注2】10月1日以降は会場にてお支払いください。

第3回イオン交換国際会議

The 3rd International Conference on Ion Exchange (ICIE '03)

主催：日本イオン交換学会

共催：日本化学会、化学工学会、環境科学会、高分子化学会、資源素材学会、ゼオライト研究会、電気化学会、日本海水学会、日本吸着学会、日本原子力学会、日本生物工学会、日本分析化学会、日本膜学会、日本薬学会、無機マテリアル学会

期日：July 14 - 18, 2003

場所：金沢工業大学（石川県石川郡野々市町扇が丘7-1）

セッション：
1. Fundamentals
2. Organic Resins
3. Inorganic Ion Exchangers
4. Membranes/Battery Technology
5. Environmental
6. Water Purification
7. Separation/Analytical Technology
8. Solvent Extraction
9. Radio/Stable Isotopes
10. Catalysis
11. Other Advanced Technologies

使用言語：English

KEY DATES：2002: May 31: Second Circular/Call for paper

Oct. 31: Deadline for presentation and 100 word Abstract

Dec. 31: Third Circular and Final Program

2003: Jan. 31: Deadline for full paper

Apr. 30: Deadline for advanced registration

連絡先：小松 優、國仙 久雄

金沢工業大学工学部環境系/環境システム工学科

〒921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘7-1

Tel: +81-76-248-9216 Fax: +81-76-294-6736 E-mail: icie@jaie.gr.jp

詳細：本学会下記ホームページにて閲覧下さい。申込み等も全てWebにて行う予定です。

ホームページ：<http://www.jaie.gr.jp/>

入会申込書・変更届（正会員）

平成 年 月 日		会員番号			
フリガナ 氏名			男 ・ 女	生年 月日	西暦 年 月 日
最終学歴	卒業年次			学位	
勤務先	名称				
	部署			職名	
	所在地				
	電話			Fax	
ご自宅住所(必ずしも記入の必要はありません)					
〒		電話/Fax			
E-mail :					
その他・連絡事項					
連絡先	勤務先・自宅(何れかに○を)				

変更の場合は、必ず会員番号と氏名をご明記の上、該当する項目のみをご記入ください。

編集委員

委員長 田門 肇 (京都大学)	迫田 章義 (東京大学)
委員 音羽 利郎	上甲 勲 (栗田工業)
加納 博文 (千葉大学)	近沢 正敏 (東京都立大学)
川井 雅人 (日本酸素)	茅原 一之 (明治大学)
神鳥 和彦 (大阪教育大学)	湯浅 晶 (岐阜大学) (五十音順)

Adsorption News Vol. 16, No. 2 (2002) 通巻No. 61 2002年6月24日発行

事務局 〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1 九州大学大学院総合理工学研究院物質科学部門内
Tel: (092) 583-7526 Fax: (092) 573-0342 E-mail: jsad@mm.kyushu-u.ac.jp

編集 鈴木 哲夫 (京都大学)
Tel: (075) 753-5574 Fax: (075) 753-3346 E-mail: suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp

ホームページ <http://athena4.cheme.kyoto-u.ac.jp/jsad/>

印刷 〒606-8225 京都市左京区百万遍交差点上ル東側 昭和堂印刷所
Tel: (075) 721-4541 Fax: (075) 711-0331

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)
Department of Molecular and Material Sciences, Graduate School of Engineering Sciences
Kyushu University, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8580, JAPAN
Tel: +81-92-583-7526 Fax: +81-92-573-0342 E-mail: jsad@mm.kyushu-u.ac.jp

Editorial Chairman

Professor Hajime TAMON
Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, JAPAN
Tel: +81-75-753-5564 Fax: +81-75-753-3346 E-mail: tamon@cheme.kyoto-u.ac.jp

Editor Tetsuo SUZUKI, Kyoto University

Tel: +81-75-753-5574 Fax: +81-75-753-3346 E-mail: suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp

WWW of JSAd: <http://athena4.cheme.kyoto-u.ac.jp/jsad/>