

Adsorption News

Vol.13, No.3 (September 1999)

通巻No.50

目 次

○巻頭言	
活性炭について	田中 栄治 2
○第11回吸着シンポジウム報告	小沢泉太郎 3
○会 告	
日本吸着学会・日本溶媒抽出学会連合年会の御案内	4
○研究ハイライト	
ポリアミノ化多孔質キトサンビーズによる水銀(Ⅱ)の吸着	川村 佳秀 11
○技術ハイライト	
分子ふるい炭とN ₂ PSA性能	中村 章寛 15
○スポットライト	
Molecular Dynamics Study on Selective Adsorption of Chemically Similar Compounds.....	王 殿 霞 19
○関連学会のお知らせ	
International Symposium on Physical Basis of Adsorption (予備登録締切: 2000年1月15日)	24
第4回化学工学アドバンストコース —吸着工学・晶析工学— (10月12, 13, 19, 20日開催)	24
第4回関西コロイド・界面実践講座 ～色を彩る界面科学、講演会工場見学～ (11月5日開催)	25
第20回炭素材料基礎講習会 (10月28日開催).....	26
ZMPC 2000: International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals: Second Circular/Callfor Papers	27
○吸着技術講習会の御案内 — ダイオキシン除去と活性炭 — (12月10日開催)	28

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

活性炭について

クラレケミカル株式会社 田 中 栄 治



活性炭を扱って約30年になりますが、いまだに理屈で説明できない部分の多い材料だと感じています。以前、鈴木基之先生が、「活性炭の研究はArtの部分が多く、Scienceは少ない。」と言われたのを実感しています。基礎研究に関わる機会が少なかったのですが、昭和六十年に岡山大学の博士課程へ行く話が出て、せめて「種々の吸着質に適用できる最適設計式：分子サイズとそれが吸着されるのに必要な細孔径の関係」を解明しようということで長年温めていたアイデアを基に研究を始めました。活性炭の選択というのは試行錯誤的に行うのが多かったのですが、これくらいは解明しないと活性炭メーカーとしての責務を果たしたことになるかと考えていました。

分子サイズの異なる吸着質と細孔径の異なる活性炭を多用意して平衡吸着量を測定すると、当然の事ながら、その分子ふり効果が得られ、各物質についての必要な細孔径が決定できました。しかし、この結果を汎用性あるものにするためには、“分子がどちらを向いて細孔内に進入していくか”を議論する必要が出てきました。分子は一般に球状でなく、縦、横、高さ、三つの寸法を有していますので、細孔に進入する際の向きによって必要細孔径も変わってきます。何しろ細孔入り口の形状もはっきりしない中で、分子の向きを決定しないといけなかったのですが、“分子サイズより小さい細孔で吸着は起こらない”という単純な考え方を適用して、「吸着の際、制限を受ける寸法は、短軸径であり、その約1.7倍の細孔径から吸着が可能になる。」という結論に達しました。いくつかの文献値とも合致したので、笠岡成光先生に結論を説明したところ、開口一番「当たり前の事が起こっていたのか」と言われたのが印象に残っています。すなわち自然界は無理をせず、当然といえば当然ですが、「分子は最も進入しやすい方向から細孔内に入っていたのです」。この結果は分子量百万のPEGにも適用出来、汎用性のある式が得られたと思っています。そこで活性炭の吸着は分子量でなく分子サイズ、活性炭は比表面積でなく細孔分布が重要と説いて回り、活性炭メーカーのカatalogもこの頃から細孔分布重視の表現に変わって行きました。これ以前は比表面積の大きさを競うカatalogが多かったのですが、最適細孔径という考え方が浸透していきました。私の活性炭セミナーではもう十年以上、この話を最初にしておりますが、聴講者からは活性炭がよくわかるようになったと好評です。

しかしながら活性炭にはまだまだわからないことが多く(例えば、細孔の入り口形状、壁面の形状など)、よくわから

ないというのはカーボンの宿命のような気もしますが、逆にみるとそれだけ可能性に富んだ材料と言い換えることもできます。活性炭の細孔径分布では、0.1 Å以下の精度で制御できていることから、わからないながらもこれほどのハイテク商品は無いと思っています。

最近、新しい研究手段としてシミュレーションが用いられるようになり、実験結果と一致する結果も出てきています。活性炭のArt部分が解明されれば、性能も飛躍的に向上するのではと期待しています。とは言っても吸着剤(活性炭)は21世紀の環境問題(環境保護、省エネルギー、資源リサイクル、etc)を解決していくのに主役になる材料だと思います。学会としても環境保護に視点を置いた活動を加えて、貢献していければと考えています。

さてこの度、日本吸着学会の副会長をお引き受けする事になりました。微力ながら学会の発展に努力していきたいと思っておりますので、今後ともよろしくご指導、ご鞭撻をお願い致します。

田中 栄治 クラレケミカル株式会社
鶴海研究開発センター 所長補佐
工学博士

略 歴

1970年 3月 京都大学大学院工学研究科修士課程修了
1970年 4月 株式会社 クラレ入社
1974年 6月 クラレケミカル株式会社 出向

第11回吸着シンポジウム報告

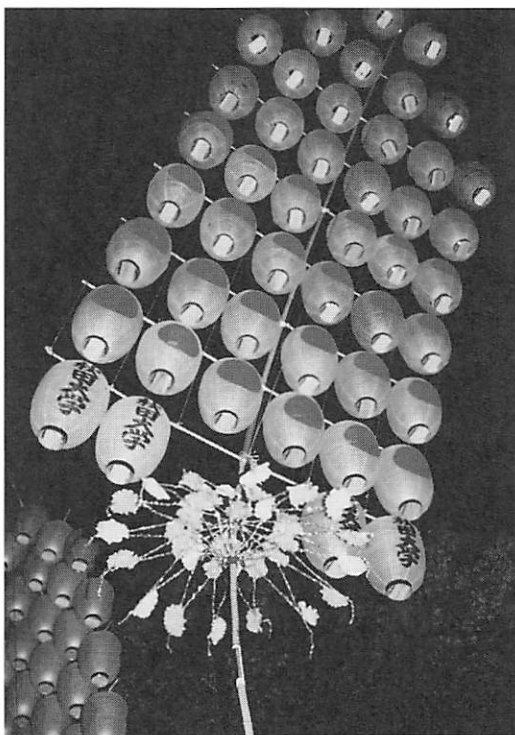
恒例の吸着学会主催夏のシンポジウムが、8月4日(木)、5日(金)の2日間、秋田大学地域共同研究センターを会場に開催された。参加者は企業から15名、大学および公立研究機関から27名、他に無料参加の学生を合わせて約50名であった。企業からの参加者が昨年と比べて大きく減っているのはやはり景気の影響であろうか。

主題は「吸着剤と吸着技術の最近の進歩」とし、三浦孝一氏(京都大学)、野田多美夫氏(㈱セビオテック)、川口正美氏(三重大学)、中野義夫氏(東京工業大学)、内田博久氏*(東京農工大学)、鮎澤信家氏(山梨県工業技術センター)、加藤雅裕氏*(徳島大学)に講演をお願いした。各講師の講演題目はAdsorption Newsの前号をご覧頂きたい。吸着材および吸着技術の最先端で活躍されている諸氏に加えて、比較的最近学位を取得された吸着学会の若手会員(*印)にも講演をお願いし、吸着に関する真夏の勉強会の雰囲気をも加えたことが今回のプログラムの特徴である。なお、プログラムの編成ではシンポジウム担当の安部郁夫理事に多大のご尽力を頂いた。

会期2日間とも気温が35℃前後と当地としては珍しい猛暑となった。秋田は寒冷な地方と見なされているようで学内施設の暑さに対する備えは全く不十分であり参加者の皆様にご迷惑をかけた面が多かったのではないかと案じているが、講演会場は学内に数少ないエアコン付きの部屋でなんとか乗り切ることができた。

折から秋田竿灯祭りが始まり、懇親会は竿灯会場に面したビルの会議室で、同伴家族の皆様のご参加も得て大いに盛り上がった。最後に、このシンポジウムを成功に導いていただいた講師並びに参会者の皆様、吸着学会、および秋田大学の関係者の皆様に心からお礼申し上げる次第である。

(小沢 泉太郎 記)



◀ 写真 秋田竿灯祭り

日本吸着学会・日本溶媒抽出学会連合年会 案内

第13回日本吸着学会研究発表会・第18回日本溶媒抽出討論会

会 期：平成11年10月28日(木)、29日(金)

会 場：大阪府立大学（〒599-8531 堺市学園町1-1、TEL 0722-52-1161）

交 通：○JR新幹線「新大阪」から、地下鉄御堂筋線「なかもず」行きに乗車し、終点「なかもず」で下車（所要時間約45分）。⑤番出口から徒歩15分、または⑥番出口からタクシーで5分。タクシー利用の場合は府立大学「白鷺門」前で下車が便利。

○関西空港から、JR阪和線で関空快速に乗車し「三国ヶ丘」で下車し、南海バス（北野田、福町方面行き）に乗り換え、「府立大学前」下車（全所要時間約60分）。

○大阪空港（伊丹）から、空港バスで「なんば」下車。地下鉄御堂筋線「なかもず」行きに乗車（全所要時間約75分）。

総 合 受 付：学術交流会館ロビー

一 般 発 表：A会場（学術交流会館多目的ホール、日本吸着学会研究発表会）

：S会場（総合情報センター視聴覚室、日本溶媒抽出討論会）

ポスター発表：P会場（学術交流会館サロン、10月28日13:10～15:10）

特 別 講 演：A会場（学術交流会館多目的ホール、10月28日11:10～12:10、10月29日11:10～12:40）

懇 親 会：A会場（学術交流会館多目的ホール、10月28日18:00～20:00）

発表要領

口 頭 発 表：講演12分、質疑3分（OHPに限ります）

ポスター発表：パネル寸法は、横90cm×縦180cmです。

ポスター番号偶数は13:10～14:10、奇数は14:10～15:10に発表を行います。ポスターの掲示は10月28日12:00までに完了してください。ポスターの撤去は16:00までに終了してください。

講演要旨

執筆要項および送付方法については、ホームページ（<http://web5.chemeng.osakafu-u.ac.jp/rengoh/index.html>）を参照してください（締切：平成11年9月30日）。

参加予約申込

予約方法の詳細は、前回のご案内または上記のホームページをご覧ください（予約申込締切：平成11年9月30日）。

宿 泊

「吸着学会・溶媒抽出学会連合年会」にご参加の皆様には、割引料金にて下記のホテル（堺市内）にご宿泊頂けますので、是非ともご利用ください。

ホ テ ル 名	電話番号	宿泊料金*	交 通
東京第一ホテル	0722-27-1000	10,000	「堺東駅」北出口から徒歩5分
リーガロイヤルホテル堺	0722-24-1121	10,500	「堺駅」西口から徒歩1分
アミニティー堺	0722-23-5111	7,500	「堺東駅」西出口から徒歩10分
ホテルリバティプラザ	0722-32-2211	6,000	「堺東駅」西出口から徒歩10分
ホテル南海さかい	0722-33-7111	8,000	「堺駅」南口から徒歩2分
ホテルサンプラザ	0722-22-6633	7,200	「堺駅」南口から徒歩3分
堺イン	0722-23-0077	6,900	「堺東駅」西出口から徒歩12分

（*宿泊料金は1泊朝食付き、税金・サービス料込みの価格です）

予約方法：

直接ホテルに電話にてご予約ください。予約の際には「吸着学会・溶媒抽出学会連合年会で宿泊」と必ずお伝えください。

ご案内に記載した割引料金にてご宿泊いただけます。

なお、ご希望されるホテルが満室となる場合がございますので、その際はご了承ください。

○JR「新大阪」からホテルへの交通：

地下鉄御堂筋線で「なかもず」方面行きに乗車して「なんば」で下車し、南海電鉄に乗り換えて「なんば」から堺方面へ。「堺」駅へは南海線を、「堺東」駅へは高野線を利用（全所用時間約40分）。ホテルまでは、徒歩または南海バスを利用

○大阪空港（伊丹）からホテルへの交通：

○関西空港からホテルへの交通：

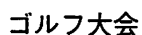
○ホテルから大阪府立大学への交通：

最寄りのバス停（下記の案内図参照）から、南海バス「北野田」行きまたは「福町」行きに乗車し「府立大学前」で下車。
所要時間「堺駅南口」バス停から約25分。

南海電鉄高野線「堺東駅」から、河内長野・高野山方面行きの各駅停車に乗車して「白鷺」（所要時間約10分）で下車し、徒歩10分。

府立大学「白鷺門」前で下車が便利。

南海バス「府立大学前」から「堺駅南口」行きに乗車し、最寄りのバス停で下車。



〒599-8531 堺市学園町1-1 FAX : 0722-54-9911

日本吸着学会・日本溶媒抽出学会連合年会

第13回日本吸着学会研究発表会・第18回日本溶媒抽出討論会

研究発表会および特別講演プログラム

平成11年10月28日(木)

—吸着学会研究発表会【A会場】—

(9:00~10:00)【座長 新田友茂(阪大院基礎工)】

1-A01 合成カルシウムヒドロキシアパタイト粒子への牛血清アルブミンならびにリゾチームの競争ならびに協奏吸着

(大教大教) ○神島和彦、向めぐみ、安川あけみ
石川達雄

1-A02 キトサン樹脂による酢酸および乳酸の吸着—粒子内拡散—

(和歌山工技セ) ○高辻 渉、(阪府大院工) 吉田弘之

1-A03 HPLC充填剤としてのチタニア被覆シリカゲルの調製と評価

(静岡大工) ○生駒修治(富士シリシア化学(株)) 信原一敬
(静岡大工) 高見昌宣、西山拓男、中村 基、金子正治

1-A04 マイクロキャピラリー操作—顕微分光法による単一微粒子/溶液界面における吸着過程の速度論的検討

(筑波大化) ○関根朝美、中谷清治

(10:00~11:00)【座長 宮原 稔(京大院工)】

1-A05 活性炭素を用いる塩酸媒体からの Pd (II), Rh (II), Ru (II) の選択的吸着分離

(九大院工) ○カサイニ ヘンリー、後藤雅宏、古崎新太郎

1-A06 除草剤の土壌吸着における Freundlich 吸着等温定数の関係

(京府大農) ○江波戸宗大、米林甲陽

1-A07 活性炭への内分泌攪乱化学物質の吸着特性

(阪市工研) 安部郁夫、○岩崎 訓
(近大理工) 田淵高宏、森 康裕、篠原 紀

1-A08 C60の活性炭素繊維への吸着における溶媒効果

(富山高専) ○河合孝恵、(豊橋技科大) 堤 和男

(11:10~12:10)【座長 吉田弘之(阪府大院工)】

特別講演【A会場】

「マングローブの生き態」

(大阪府立大学 元学長) 矢吹萬壽

(13:10~15:10) ポスター発表【P会場】

ポスター番号偶数は13:10~14:10、奇数は14:10~15:10に発表を行います。

P-01 熱交換型アルミ吸着剤ハニカム積層ブロックの除湿性能と冷房プロセスへの可能性

(熊本大工) 児玉昭雄、○稲葉 薫、栗屋るみ
後藤元信、廣瀬 勉、(株)西部技研 岡野浩志

P-02 粘土多孔体へのアゾベンゼン色素の吸着における媒体の影響

(四国工研) ○石井 亮、和田英男

P-03 スピネル型、パーネサイト型及びホランダイト型マンガン酸化物によるアルカリ金属イオンの電気化学ホスト・ゲスト反応

(四国工研) ○加納博文、大井健太

P-04 炭素/黒鉛水晶振動子の液相吸着特性

(韓国東亜大工) ○孫晋彦、張尚睦、金種珉、宗晟薫

P-05 新規賦活前処理法によるメソ細孔性活性炭の作製

(京大院工) ○中川究也、○福家彰浩、田門 肇、鈴木哲夫
(栗本鐵工) 永野智史

P-06 スリット状ナノ細孔内毛管凝縮流体の凝固現象—Tensile効果とそのモデル化—

(京大院工) ○神田英輝、宮原 稔、柴尾 睦、東谷 公

P-07 亜鉛賦活化焼酎粕による着色剤の吸・脱着挙動

(明治大理工) 石井幹太、川北美裕、○木村匡一

P-08 Effect of Pre-ozonation on Adsorption of Metal Ions and Organics from Metal Contained Dye Aqueous Solution

(Dong-A University) ○Sung-Sik LEE,
Young-Han BAE, Jin-Eon SOHN

(R&D Center of Sambo fine Chemicals MFG. Co., LTD.) Dong-Ock SHIN
(Yang-San College) Sung Gyun JEON

P-09 産業廃棄物焼却粉塵からのレアメタルの分離と回収

(韓国釜山情報大) ○梁鍾奎、朴潤烈
(韓国昌原大) 金鐘和、(韓国東亜大) 李成植

P-10 液相中における低沸点有機塩素系化合物の炭素材料への吸着挙動

(近畿大薬) 棚田成紀、○荒木満美子、中村武夫、川崎直人
(阪市工研) 安部郁夫、岩崎 訓

- P-11 トリエチルアミン水溶液の相分離への細孔効果
(信州大理) 後藤新一、○石川貴洋、倉嶋 太
尾関寿美男
- P-12 プロトン型モルデナイト上におけるNO_xとH₂Oの
協調吸着挙動
(財産業創研) ○王 正明、新井 剛、熊谷幹郎
- P-13 活性炭による農薬(2,4-D)・フミン質共存系の吸着
速度ーフミン質濃度の影響ー
(東京高専) 須藤義孝、○久保陽太(東大生研) 鈴木基之
- P-14 塩基性陰イオン交換樹脂によるCO₂の吸着
(阪府大院工) 吉田弘之、○エーレンシュレーガー
ステフェン、南 雄二、寺嶋正明
- P-15 鉄複水酸化物の緩衝機能とリン吸着
(東工大院総理工) ○清田佳美、中野義夫
- P-16 NO₂のTiO₂光触媒上における吸着・除去反応
(阪府産技総研) ○森 正博
- P-17 ゼオライトによるビスフェノールAの吸着に関する
研究
(静岡理工大) ○山崎誠志、鈴木彩子
- P-18 Al含有層状ケイ酸塩カネマイトの物性
(都立大院工) ○鳥谷 淳、武井 孝、藤正 督
渡辺 徹、近沢正敏
- P-19 金属酸化物超微粒子を用いたV₂O₅層間架橋多孔体の
合成と熱的安定性
(岡山理大理) ○田中克政、松野幸作、奥野恭之
高原周一、橘高茂治
- P-20 構造の異なるタンニンゲルによるEuの吸着特性
(原研) 松村達郎○森川公私、(東工大院総理工) 中野義夫
(三菱原燃(株)) 中村康雄、濱口和彦、白土 渡、紺野正幸
- P-21 超臨界プロパンによる活性炭からの重質油の脱着
(明治大理工) 茅原一之、○住友光太郎
(大阪ガス) 下川床隆幸、兼田誠
(川井研究所) 川井利長
- P-22 活性炭のメタノールに対する吸着特性
(重松製作所) ○蔵野理一、山田比路史
(埼玉工大) 矢嶋龍彦、(埼玉大) 杉山和夫
- P-23 LiLSXの相転移と窒素吸着特性
(東ソー(株)) ○吉田 智、平野 茂、原田 敦、中野雅雄
- P-24 TiCl₄によるMCM-4表面へのTiO₂の導入
(都立大院工) ○牧島健大、武井 孝、藤正 督、渡辺 徹
近沢正敏
- P-25 パーフェュージョン粒子におけるタンパク質の粒子内
物質移動
(阪府大院工) 寺嶋正明、○西村晋治、吉田弘之
- P-26 窒素吸着による大気暴露鉄鋼さびの構造
(大教大教) ○石川達雄、熊谷美法、安川あけみ
神島和彦
- P-27 弱塩基性イオン交換樹脂及びPEIキトサンビーズによ
るクエン酸の吸着
(阪府大院工) 吉田弘之、○藤原敬之
(和歌山工技セ) 高辻 渉
- P-28 活性炭表面と一酸化炭素との吸着相互作用に関する分
光学的検討
(東北大院工) ○山崎達也、吉田弘道、瀬田秀行
(秋田大工) 小沢泉太郎
- P-29 吸着/反応型温度スウィング法を用いた金属イオン交
換ゼオライトによるアセトアルデヒドの除去
(長崎大工) ○寺岡靖剛、岩崎拓也、古川博志
鹿川修一
- P-30 メソポーラスメタロシリケートの合成と吸着特性
(長崎大工) ○森口 勇、寺岡靖剛、鹿川修一
(三菱重工) 朝長成之、安武昭典、泉 順
- P-31 マイクロシースフロー抽出系の蛍光顕微測定
(阪大院理) ○時本貴平、塚原 聡、渡會 仁
- P-32 黄銅鉱の塩化ー選択酸化焙焼浸出液の精製
(資環研) ○田中幹也、玉川建雄、小林幹男
(NEDO) 付念 新、(三菱マテリアル) 岩崎 巖
- P-33 使用済みニッケル水素蓄電池からの有価金属の分離・
回収
(阪府大院工) ○久常雅世、西機忠昭
- P-34 交差カルボン酸カリックス[4]アレーンを用いた
Na添加系における金属イオン抽出特性
(佐賀大理工) ○桑田茂昌、石橋英明、白土浩司
大渡啓介、井上勝利
- P-35 水溶性錯化剤を添加した液液抽出系による重希土類金
属の相互分離
(阪大院基礎工) ○阪口伸也、西浜章平、平井隆之
駒沢 勲
- P-36 Ni(Ⅱ)-有機リン化合物抽出剤溶液の加水分解逆抽出
(阪府大院工) 小西康裕、佐藤 大、○高野克也、浅井 悟
- P-37 溶媒抽出データベースのインターネットによるオンラ
イン検索システムの作成
(阪大院理) ○塚原聡、(豊橋技科大分計セ) 加藤正直
(石巻専修大理工) 鈴木信男、(東北大素材研) 秋葉健一
(東北大教セ) 斎藤紘一(東理大理) 長谷川佑子
(阪大院理) 渡會 仁
- P-38 非溶媒和性溶媒を用いたオクタン酸による銅(Ⅱ)イオ
ンの抽出
(名工大) ○森下亜耶、内藤哲義、山田碩道、和田弘子

P-39 ジオールを用いたホウ素抽出速度の解析
(大分大工) ○羽野 忠、平田 誠、高梨啓和
(オルガノ(株)) 高田尅男

(15:10~16:40) [座長 茅原一之(明治大理工)]

1-A09 ゼオライトを用いた低温空気分離特性
(名大院工) ○田崎友規、山本英里、渡辺藤雄
架谷昌信

1-A10 多孔性固体による酸素吸着への強磁場効果
(信州大理) 松原良子、○佐藤比斗司、尾関寿美男

1-A11 塩基性陰イオン交換樹脂とキトサンの複合化による
CO₂の吸着
(阪府大院工) 吉田弘之
○エーレンシュレーガー ステフェン、南雄二、寺嶋正明

1-A12 多成分ガスの脱着挙動
(東大生研) 鈴木基之、迫田章義、藤井隆夫
○藤本秀樹

1-A13 活性炭素繊維による2成分ガス吸着等温線の測定
(日本ベル(株)) ○仲井和之、近藤精一、宮本淳一
(Rubotherm GmbH) Hans W. Loesch

1-A14 Dubinin-Astakhov式を用いた水蒸気共存下における
低濃度揮発性有機物の活性炭吸着平衡の解析
(横浜国大工) ○姫野修司、亀屋隆志、浦野紘平

(16:45~17:45)
吸着学会総会 [C会場]
溶媒抽出学会総会 [S会場]

(18:00~20:00)
懇親会 [A会場]

—溶媒抽出学会研究発表会 [S会場]—

(9:00~10:00) [座長 平井隆之(阪大院基礎工)]

1-S01 カリックスアレーンをキャリアーとしたアミノ酸の液
膜輸送
(九大院工) ○大島達也、後藤雅宏、古崎新太郎

1-S02 カリックスアレーン誘導体を用いる核酸塩基の抽出
分離
(九大院工) ○下条晃司郎、大島達也、後藤雅宏
古崎新太郎

1-S03 逆ミセルによるDNA抽出操作の最適化
(九大院工) ○百田 歩、後藤雅宏、古崎新太郎

1-S04 超臨界二酸化炭素を用いた脂質からの塩素系有機化合
物の分離・濃縮
(福岡大工) ○三島健司、松山 清、財部伸一、山内悟留

(10:00~11:00) [座長 三島健司(福岡大工)]

1-S05 無機酸混合物からの酸の分離
(関西大工) 芝田隼次、松本茂野、○山本秀樹、橋本英和

1-S06 フライアッシュからのゼオライトの水熱合成と生成物
の物性評価
(関西大工) 芝田隼次、松本茂野、山本秀樹、西川泰義
○高見優子、(木村化工機(株)) 村山憲弘、小川和男

1-S07 溶媒抽出法を利用する接触分解ガソリンの可視光脱硫
プロセス
(阪大院基礎工) ○瀧 康人、白石康浩、平井隆之
駒沢 勲

1-S08 溶媒抽出法と光化学反応を利用する残油の省エネルギー
型脱メタルプロセス
(阪大院基礎工) ○白石康浩、平井隆之、駒沢 勲

(11:10~12:10) [座長 吉田弘之(阪府大院工)]
特別講演 [A会場]
「マングローブの生き態」
(大阪府立大学 元学長) 矢吹萬壽

(13:10~15:10) ポスター発表 [P会場]

(15:10~16:40) [座長 後藤雅宏(九大院工)]

1-S09 溶媒抽出系に疎水性ゲル状分離剤を用いた金属イオン
分離
(東京学芸大教) 山崎咲恵子、古寺順一、○國仙久雄
(無機材研) 小松 優

1-S10 リン酸エステル/NIPA共重合ゲルへの希土類元素お
よびアクチノイド元素の抽出速度
(東工大院総理工) ○竹下健二、中野義夫
(原研) 松村達郎

1-S11 天然多糖類アルギン酸によるアンモニアおよびジメチ
ルアミンの除去特性
(宮崎大工) ○馬場由成、川崎祐樹

1-S12 糖修飾キトサン樹脂への半金属の吸着特性
(同志社大工) ○倉橋隆三、松本道明、近藤和生

1-S13 カリックス[4]アレーンカルボン酸含浸樹脂による金
属の固相抽出に及ぼすナトリウムの影響
(佐賀大理工) ○大渡啓介、江口直人、井上勝利

1-S14 熱水を用いて分解したペクチン酸による土壌からの金
属イオンの回収
(福岡大工) ○三島健司、松山 清、古瀬靖久
山内悟留、(佐賀大理工) 井上勝利

(16:45~17:45)
吸着学会総会 [C会場]
溶媒抽出学会総会 [S会場]

(18:00~20:00)
懇親会【A会場】

平成11年10月29日(金)
ー吸着学会研究発表会【A会場】ー

(9:00~10:00)【座長 泉 順(三菱重工)】

2-A01 多段湿度スイング冷房による冷熱生成の実験的検討
(富士シリシア化学(株))○浅野達也、伊藤陸弘
(名大院工) 架谷昌信、渡辺藤雄

2-A02 超臨界圧力スイング吸着によるベルガモットオイルの
脱テルペン化
(熊本大工)○福井 剛、後藤元信、児玉昭雄、廣瀬 勉

2-A03 高純度化圧力スイング吸着装置の開発
(熊本大工)○久保剛雄、廣瀬 勉、児玉昭雄
後藤元信

2-A04 ハニカム回転除湿機を用いた吸着式除湿冷房プロセス
(熊本大工)○児玉昭雄、後藤元信、廣瀬 勉
(㈱西部技研) 岡野浩志

(10:00~11:00)【座長 尾関寿美男(信州大理)】

2-A05 ゼオライト成形体の細孔構造と動的吸着性能に関する
検討
(東ソー㈱)○平野 茂、吉田 智、原田 敦、中野雅雄

2-A06 量子化学計算による金属酸化物表面の化学修飾
(阪大院基礎工)○結城 健、高橋英明、奥田和弘、新田友茂

2-A07 巨大分子の吸脱着における分子配向と分子構造の変化
(東大生研)○鈴木利尚、迫田章義

2-A08 シリンダ状ナノ細孔内でのLJ流体の凝固現象
ー細孔幾何形状効果とそのモデル化ー
(京大院工)○神田英輝、宮原 稔、東谷 公

(11:10~11:40)【座長 駒沢 勲(阪大院基礎工)】

特別講演【A会場】

「核燃料サイクルにおける抽出剤開発の変遷と当面の課題」
(原研) 館盛勝一

(11:40~12:10)【座長 関根達也(神奈川工大)】

特別講演【A会場】

「高選択的溶媒抽出系の設計」
(京大化研) 梅谷重夫

(12:10~12:40)【座長 小沢泉太郎(秋田大工)】

特別講演【A会場】

「活性炭の最適設計法について」
(クラレケミカル株式会社 鶴海研究開発センター) 田中榮治

(13:40~14:40)【座長 田門 肇(京大院工)】

2-A09 メタクリル酸グリシジルとトリメタクリル酸トリメチ
ロールプロパンからの多孔性共重合体の合成
(四国工研)○斉 涛、苑田晃成、横田洋二、加納博文
大井健太、広津孝弘

2-A10 部分炭素化イオン交換樹脂によるO₂~N₂吸着特性
(山梨大工)○宇田孝志、阪根英人、湯泉正喜、初鹿敏明
鈴木 喬

2-A11 酸化クロム表面上の2次元凝縮水の構造とダイナミ
クス
(岡山理大理)○高原周一、田村美幸、橋高茂治
(岡山大工) 黒田泰重、(福岡大理) 山口敏男
(Laboratoire Leon Brillouin) Marie-Claire
Bellissent-Funel

2-A12 弱塩基性陰イオン交換樹脂による酸性ペプチドの吸着:
平衡関係
(和歌山高専)○岸本 昇、(阪府大院工) 吉田弘之

(14:40~15:40)【座長 田中榮治(クラレケミカル ㈱)】

2-A13 活性炭による銅イオンの酸化還元反応
(宇都宮大工)○橋本直人、田村寿康、吉原佐知雄
白樫高史

2-A14 カーボンウィスカーの作製とそのキャラクターイ
ゼーション
(東大生研) 李 元堯、○襦 尚大、野村剛志
迫田章義、鈴木基之

2-A15 分子篩炭素への常温窒素吸着法による構造決定
(千葉大院自然科学)○鈴木孝臣、古堀良二、金子克美

2-A16 Pore size distribution of activated carbon fiber
with density functional theory
(千葉大院自然科学)○Mustapha El-Merraoui、金子克美

(15:40~17:10)【座長 神鳥和彦(大教大教)】

2-A17 高シリカゼオライト表面でのオゾン酸化反応
(三菱重工(株))○泉 順、蔦谷博之、安武昭典

2-A18 セメント硬化体細孔表面への水分吸着特性に関する
基礎的研究
(名大院工)○木全博聖、田辺忠顕、(日本ベル㈱) 其田稯次

2-A19 活性炭含有コンクリート壁材の水蒸気吸脱着特性
(名大院工)○森 友祐、小林 潤、渡辺藤雄、架谷昌信

2-A20 銅ーマンガン複合酸化物による気相有害成分の除去g
特性
(㈱神戸製鋼所)○山下岳史、井上聡則、堀井雄二
(日産ガードラー触媒㈱) 勅使川原聡志、柴野秀幸
富山好行

2-A21 超臨界Xeのマイクロアフィリングとクラスター形成
(千葉大院自然科学) 青島政之、鈴木孝臣、金子克美

2-A22 マイクロ波照射によるシリカゲル/水系の脱着特性
(名大院工) ○加藤大策、藤沢 亮、渡辺藤雄、架谷昌信
(トヨタ自動車) 中垣友樹、近藤元博

—溶媒抽出学会研究発表会 (S会場)—

(9:00~10:00) 【座長 竹下健二(東工大院総理工)】

2-S01 クロム(III)無機塩のトリオクチルホスフィンオキシドによるヘキサンへの抽出
(東理大理) 日下部慧

2-S02 四級アンモニウムイオンによる六価クロム酸の溶媒抽出
(日産アーク) ○野呂純二、(神奈川工大) 関根達也

2-S03 EHOによる塩化物溶液からのNiの溶媒抽出
(関西大工) ○芝田準次、松本茂野、山本秀樹
(田中貴金属 (株) 村上智之、奥田見彦

2-S04 EHOによる塩化物溶液からのCuの溶媒抽出
(関西大工) 芝田準次、○松本茂野、山本秀樹
(田中貴金属 (株) 村上智之、奥田見彦

(10:00~11:00) 【座長 日下部慧(東理大理)】

2-S05 2-テノイルトリフルオロアセトンと1,10-フェナントロリンによるリチウム(I)の協同効果抽出とその選択性
(茨城大理) ○石森健一郎、井村久則、大橋弘三郎

2-S06 エステルを溶媒としたカルボン酸による銅(II)イオンの抽出における溶媒効果
(名工大) ○内藤哲義、山田碩道、和田弘子

2-S07 ガリウム(III)およびインジウム(III)の抽出試薬としての2-フェニル酪酸の有用性
(名工大) ○鈴木博晴、内藤哲義、山田碩道、和田弘子

2-S08 β -ジケトンとルイス塩基による協同効果の大きさに与える有機溶媒中の水の効果
(東理大理) ○中矢清隆、伊藤貴志、湯本真理子
中島英美、長谷川佑子

(11:10~11:40) 【座長 駒沢 勲(阪大院基礎工)】

特別講演【A会場】

「核燃料サイクルにおける抽出剤開発の変遷と当面の課題」
(原研) 館盛勝一

(11:40~12:10) 【座長 関根達也(神奈川工大)】

特別講演【A会場】

「高選択的溶媒抽出系の設計」
(京大化研) 梅谷重夫

(12:10~12:40) 【座長 小沢泉太郎(秋田大工)】

特別講演【A会場】

「活性炭の最適設計法について」
(クラレケミカル(株) 鶴海研究開発センター) 田中榮治

(13:40~15:10) 【座長 近藤和生(同志社大工)】

2-S09 液液界面での錯形成反応を伴う抽出の速度論的研究
(熊本工大) ○頭師栄太、迫口明浩、中塩文行

2-S10 遠心液膜法によるNi(II)およびZn(II)のピリジリアゾ錯体の抽出速度の測定
(阪大院理) ○ヨキ ユリザル、大橋 朗、永谷広久、渡會 仁

2-S11 ジリン酸型抽出剤による希土類金属の抽出特性に関する計算化学的考察
(九大院工) ○後藤雅宏、上江洲一也、古崎新太郎
(佐賀大理工) 吉塚和治

2-S12 ジリン酸型抽出剤のCu(II)、Zn(II)に対する抽出特性と計算化学による考察
(九大院工) ○荒木康祐、上江洲一也、後藤雅宏
古崎新太郎

2-S13 2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノンオキシムの合成と銅の抽出機構
(宮崎大工) ○永見英人、馬場由成

2-S14 ナフトアルドキシム類による銅およびパラジウムの抽出平衡
(宮崎大工) ○岩熊美奈子、馬場由成

(15:10~16:25) 【座長 馬場由成(宮崎大工)】

2-S15 有機リン酸抽出試薬内包マイクロカプセルを用いたSm, Eu, およびGdの抽出と分離
(同志社大工) ○神尾英治、松本道明、近藤和生

2-S16 ラジオトレーサー法によるPb(II)との金属交換反応を利用したZn(II)-ポルフィリン錯体の溶媒抽出
(北大院工) ○河合寿秀、藤吉亮子、沢村貞史

2-S17 向流クロマトグラフィーによるアクチノイドとランタノイドの分離
(東北大素材研) ○星 陽崇、津吉 玲、秋葉健一

2-S18 イオン交換溶媒抽出系におけるアルカリ金属イオン選択性とリチウム同位体分別との関係
(四国工研) 大井健太、横田洋二、加納博文、苑田晃成
広津孝弘、(九大院工) 後藤雅宏

2-S19 クラウンエーテル共存下ヒドロキサム酸によるランタノイド(III)の高選択相互抽出分離
(北見工大) ○井上貞信、大森智之、宇都正幸

研究ハイライト

ポリアミノ化多孔質キトサンビーズ による水銀(Ⅱ)の吸着

Adsorption of Mercury (Ⅱ) on Polyaminated Highly Porous Chitosan Beads

・富士紡績(株)商品開発研究所

・大阪府立大学大学院工学研究科

・Institute of Research & Development,
Fuji Spinning Co., Ltd.,

・Graduate School of Engineering,
Osaka Prefecture University,

川村佳秀^a、谷邊博昭^a、吉田弘之^b

Yoshihide Kawamura^a, Hiroaki Tanibe^a
Hiroyuki Yoshida^b

1. はじめに

乾電池、蛍光灯、水銀灯、温度計といった大量消費材に使われる水銀化合物は、回収再利用が進まないか、回収された場合でも最終的に硫化水銀の形で埋め立て処分場に廃棄されている。100%回収が可能であるとすると電池から年間135トン、電灯から6～7トン、体温計から20トンの水銀が再利用できると報告されている¹⁾。水銀を含有するこのような製品がゴミ処理場で焼却されると、水銀蒸気が発生した後、プラスチック等の燃焼によって同時に発生する塩酸ガスと反応して塩化第二水銀を生成する。塩化第二水銀はスクラバーで回収され、硫化水銀のかたちで粗取りした後、キレート樹脂カラムを通して排出基準まで除去される。硫化水銀は廃棄物処理場に埋め立てられる。一方、水銀を吸着した使用済みのキレート樹脂は、水銀(Ⅱ)と樹脂との吸着の強さから通常の酸では脱着再生できないため、樹脂を乾留して水銀を回収した後、樹脂は高価であるにもかかわらず廃棄される。回収された水銀は硫化水銀として沈殿後、同じく埋め立て処分される²⁾。より経済的かつ安全な水銀処理プロセスが検討されてきたが、実用化には至っていない³⁾。

筆者らは水銀吸着樹脂の母体として、未利用のバイオマス、キトサンに着目した。キトサンは糖残基当たり約1個の一級アミンを持ち、優れた金属吸着剤であることが古くから知られている。本研究では所望の物性をもつ操作性、強度、物質拡散に優れた多孔性キトサンビーズを作成する手法を確立した。次いでキトサンビーズにポリエチレンイミン(PEI)を導入し、水銀(Ⅱ)に対する吸着等温線、破過曲線、脱着曲線を測定し吸着挙動を解析するとともに、水銀を環境に放出しないプロセスへの応用の可能性について検討を加えた。

2. 多孔性キトサンビーズの調製⁴⁾

ズワイガニの殻から調製された脱アセチル化度約80%のフレーク状キトサンを、酸水溶液に溶解し、ノズルから水酸化ナトリウム水溶液中に滴下し、粒子径約1mmのキトサンビーズ

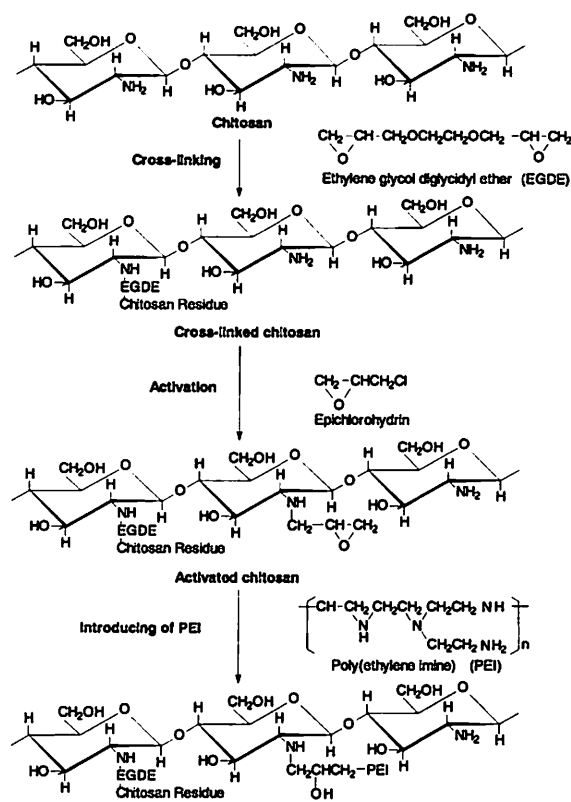


Fig. 1 Scheme of cross-linking with ethylene glycol diglycidyl ether and polyamination with poly(ethylene imine).

ズを調製した。次いでFig. 1に示した方法で、ジエポキシ化合物を用いキトサンビーズを架橋した(以下、架橋キトサンビーズをCRCSと略す)。キトサン溶液濃度と凝固液のアルカリ濃度の組み合わせによって、所望の物理的性質(見掛け密度、アミノ基濃度、細孔分布、平均細孔径、空隙率、比表面積)を有するCRCSが得られた。CRCSは真球状で平均細孔半径が90～900nm以上、空隙率が0.87～0.94の超多孔質構造を有していた。

3. ポリアミノ化多孔性キトサンビーズの調製^{4, 5)}

CRCSは大きな細孔径、空隙率をもつ事から物質拡散に優れているが、吸着容量の点で市販の合成高分子系キレート樹脂には及ばないと考えられた。そこでCRCSにポリエチレンイミンを導入し、物質拡散と吸着容量の双方で優れた金属吸着樹脂を調製しようと考えた。見かけ密度157kg/m³、空隙率0.89、細孔半径200nm、アミノ基密度6.70×10³eq/m²のCRCSにFig. 1に示した方法で分子量1×10⁴のPEIを導入したところ、見かけ密度301kg/m³、空隙率0.78、細孔半径100nm、アミノ基密度2.98×10³eq/m²のポリアミノ化多孔性キトサンビーズ(以下PEI-CSと略す)が得られた。

PEI-CSの各種金属に対する親和性を調べたところ、2価の遷移金属に対し強い親和性を示した。これはBjerrum⁶⁾が報告している金属-アミン錯体の傾向と類似しており、

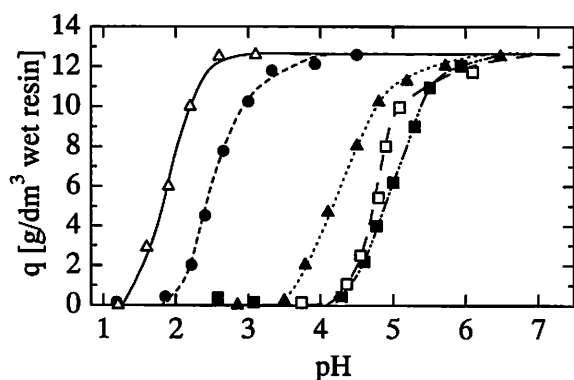


Fig. 2 Effect of pH on amount of metal ions adsorbed on polyaminated cross-linked chitosan beads (●)Cu(II); (□)Cd(II); (■)Zn(II); (△)Hg(II); (▲)Ni(II).

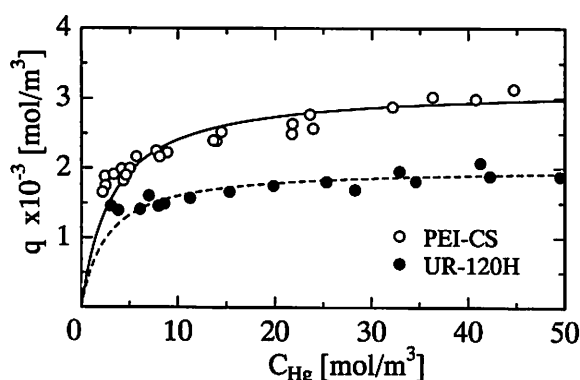


Fig. 3 Equilibrium isotherm for adsorption of Hg(II). ———, theoretical lines.

PEI-CSの配位基はキトサンとPEIに由来するアミノ基であると考えられる。Fig. 2にPEI-CSの金属吸着に対するpH依存性を示した。pHが低下するに伴い金属イオンの吸着量は減少し、pH依存性は金属の種類によって異なった。親和性の順はHg(II) > Cu(II) > UO₂(II) > Ni(II) > Cd(II) > Zn(II)であった。金属種による吸着のpH依存性の差違から、金属の分離回収にPEI-CSが応用可能と考えられた。

4. PEI-CSの水銀(II)吸着への応用

4-1. 平衡関係の検討^{5, 7)}

HgCl₂の吸着平衡関係を測定しPEI-CSへのHg(II)の吸着メカニズムを明らかにした。Fig. 3にPEI-CSへのHgCl₂の吸着に関する平衡等温線を示した。比較として国内で最も優れた市販の水銀キレート樹脂と考えられるユニセレックUR-120Hを用いた結果を示した。Hg(II)の吸着平衡関係はラングミュア式で相関できた。PEI-CSのアミノ基濃度はHg(II)の飽和吸着量とがほぼ一致したため、Hg(II)は(1)式でアミノ基と配位結合していると考えられる。

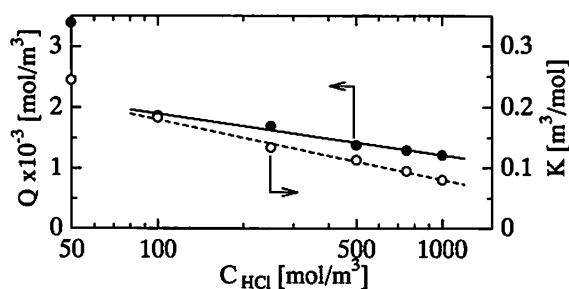
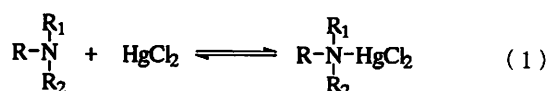
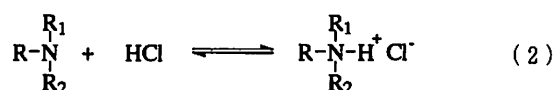


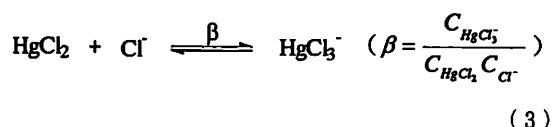
Fig. 4 Effect of accompanying HCl on saturation capacity(Q) and equilibrium constant(K). (●)Q, (○)K.

ゴミ焼却場の洗煙廃水にはHg(II)に加えて通常HClもしくはNaClが共存する。従ってPEI-CSのHg(II)吸着樹脂としての適用の可能性を評価する上で酸、塩の影響の評価は重要である。

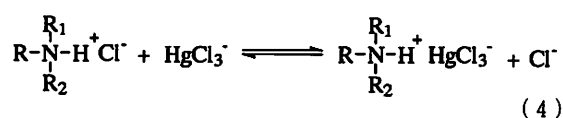
HCl共存下でのHg(II)吸着に関する平衡等温線を測定した結果、吸着平衡関係はラングミュア式で相関できた。水溶液中のHCl濃度(C_{HCl})がHg(II)の飽和吸着量(Q)およびラングミュア定数(K)に及ぼす影響をFig. 4に示した。Yoshidaら⁸⁾のPEI-CSに対するHClの吸着等温線測定結果から、C_{HCl}が100mol/m³のとき、PEI-CSのアミノ基の99.5%が(2)式の様にイオン化していると考えられる。



Ciavatta and Grimaldi⁹⁾はHClがHg(II)水溶液中共存したとき(3)式の錯形成反応が起こることを明らかにしている。



Kataoka and Yoshida¹⁰⁾によれば298 Kにおいてβ=52であり、C_{HCl}が100mol/m³と1000mol/m³のとき、それぞれ78%と97%のHg(II)がイオン化している。従ってC_{HCl}が100mol/m³以上のとき、Hg(II)は主に(4)式のイオン交換反応によって吸着していると考えられた。



Hg(II)水溶液中のHCl濃度が1000 mol/m³のときでさえ、PEI-CSはHg(II)を(4)式の反応によって吸着できた。

NaClがHg(II)水溶液中共存した場合も吸着平衡関係はラングミュア式で相関できた。水溶液中のNaCl濃度(C_{NaCl})がHg(II)の飽和吸着量およびラングミュア定数に及

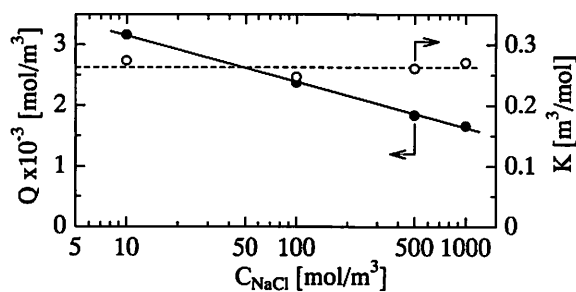
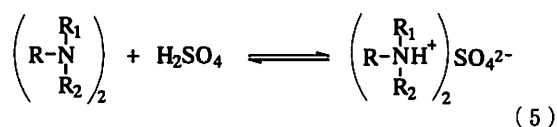


Fig. 5 Effect of NaCl on saturation capacity (Q) and equilibrium constant (K). (●) Q, (○) K.

ばす影響をFig. 5に示した。NaClがHg(II)水溶液中に共存した場合、Hg(II)の吸着量は減少した。これは、樹脂中のアミノ基はNaClによってイオン化しないが、液相では(3)式の反応によってHgCl₂の濃度が減少したため、(1)式によるHg(II)の吸着が減少したものと考えられる。

H₂SO₄をHg(II)水溶液中に共存させた時、PEI-CSはHg(II)を全く吸着しなかった。これは①樹脂のアミノ基は(5)式の酸/塩基中和反応によってH₂SO₄と強く結合したため(1)式の配位結合が起こらない、②HgCl₂はH₂SO₄によってイオン化されないため、イオン交換反応も起こらない、等の理由によると考えられる。



4-2. 速度論的検討^{7, 11)}

入り口濃度10mol/m³の塩化第二水銀水溶液をRe'=3.9で通液したときの、PEI-CSおよびUR-120H充填カラムでの破過曲線をFig. 6に示した。破過曲線とのカーブフィッティングから粒子内有効拡散係数を求め図中に示した。PEI-CSにおけるHg(II)の粒子内有効拡散係数はUR-120Hの約2倍であり、吸着量もPEI-CSの方が大きい事が明らかとなった。

共存イオンが無い場合、粒子内有効拡散係数はカラム入り口のHg(II)の濃度増加に伴い増加した (Fig. 7)。Yoshidaら¹²⁾の方法により、表面拡散とポア拡散の並列拡散モデルに基づいて粒子内有効拡散係数をポア拡散係数と表面拡散係数に分離した。その結果、PEI-CS粒子内ではポア拡散と表面拡散の両者がほぼ同等に寄与していることが判明した。

HCl共存下の粒子内有効拡散係数は非共存の場合の約8倍大きな値を示し、Hg(II)水溶液中のHCl濃度が100~250mol/m³のとき破過時間はHClが共存しないときよりも長くなった。NaClがHg(II)水溶液中に共存するとき、破過曲線の形は非共存の場合と変わらなかった。粒子内有効拡散係数はNaCl濃度が0~1000mol/m³の範囲で一定であった。

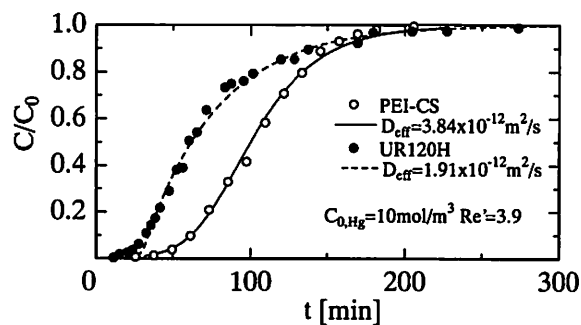


Fig. 6 Comparison between breakthrough curves for adsorption of Hg(II) on PEI-CS and UR-120H. —, theoretical lines.

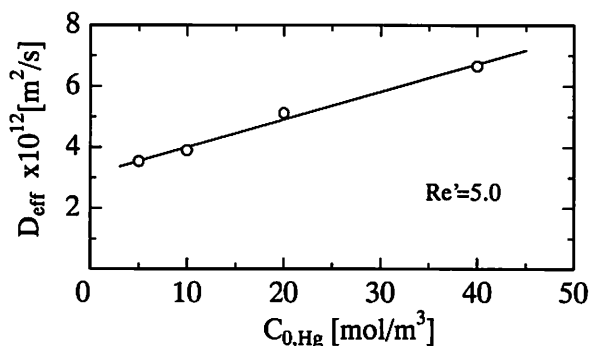


Fig. 7 Effect of C_{0, Hg} on intraparticle diffusivity.

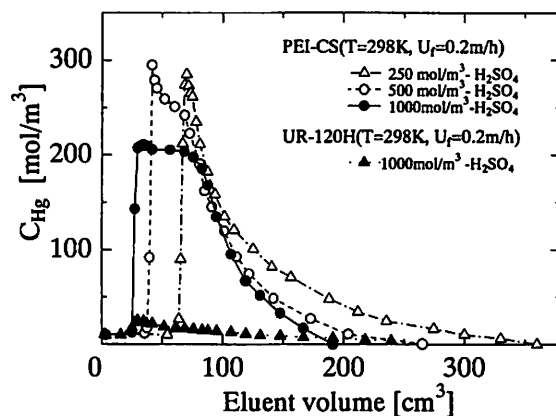


Fig. 8 The effect of the concentration of sulfuric acid in eluent on the elution curves for PEI-CS and the elution curves for UR-120H.

4-3. 溶離挙動の検討¹³⁾

H₂SO₄水溶液を使い充填カラムに吸着したHg(II)の脱着実験をPEI-CS、UR-120Hについて行った (Fig. 8)。H₂SO₄水溶液の濃度が1000mol/m³、温度が298Kのとき、PEI-CSの脱着曲線のピークが250mol/m³となり、UR-120Hの約8倍大きな値を示し、効率よくHg(II)を脱着できることが判明した。脱着曲線のピーク値はH₂SO₄水溶液中のHgCl₂の溶解度とほぼ同じ値であった。

Table. 1 The effect of the repeat experiment of adsorption and desorption on equilibria and interparticle diffusivity.

Resin	Equilibria		Breakthrough curve	
	K (m ³ /mol)	Q (mol/m ³)	$D_{eff} \times 10^{-12}$ (m ² /s)	Q_0 (mol/m ³)
Virgin	0.236	3360	3.68	1980
After four times repeat experiments	0.245	3390	3.68	2000

またPEI-CSについて吸着、脱着、洗浄実験を4回繰り返し、Hg(Ⅱ)吸着に対する吸着等温線および破過曲線を測定した結果をTable. 1に示した。4回繰り返し使用の前後で吸着平衡関係と破過挙動に全く差違が見られず、PEI-CSは繰り返し使用が可能と考えられた。

5. 参考文献

- [1] 村田；月刊廃棄物，9，100 (1983)
- [2] 福永、井上他；用水と廃水，31，784 (1989)。
- [3] Ritter, J., A., Bibler, J., P; *OSDOE Rep.* 1-18 (1990)。
- [4] Kawamura, Y., Yoshida, H., et. al.; *Sep. Sci. Tech.*, 32, 1959 (1997)。
- [5] Kawamura, Y., Yoshida, H., et. al.; *IEC Res.*, 32, 386 (1993)。
- [6] Bjerrum, J. *Metal Ammtne Formation in Aqueoils Solution*; Hesse: Copenhagen, 1941.
- [7] Kawamura, Y., Yoshida, H., et. al., *J. Chem. Eng. Japan*, 31, 1 (1998)。
- [8] Yoshida, H., et. al.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 854 (1994)。
- [9] Ciavatta, L. et. al.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 197 (1968)。
- [10] Kataoka, T. and H. Yoshida; *Chem. Eng. J.*, 37, 107 (1988)。
- [11] Kawamura, Y., Yoshida, H., et. al.; *Wat. Sci. Tech.*, 35, 97 (1997)。
- [12] Yoshida, H., et. al., *AIChE J.*, 40, 2034 (1994)。
- [13] Kawamura, Y., Yoshida, H., et. al., *J. Chem. Eng. Japan*, 31, 115 (1998)。



川 村 佳 秀

富士紡績(株) 商品開発研究所
主任研究員

1982年 東京農工大学大学院
工学研究科修了

同年 富士紡績(株) 入社
商品開発研究所勤務

1994年 現職のまま大阪府立大学
大学院工学研究科
博士後期課程入学

1997年 同課程修了、博士(工学)

※連合年会講演要旨締切および予約申込締切は9月30日です。

※Adsorption News 編集局では、各種原稿(研究ハイライト、技術ハイライト、スポットライト、研究室紹介、会員紹介、他)を随時受け付けております。
詳しくは編集局までお気軽にお尋ね下さい。

技術ハイライト

分子ふるい炭とN₂PSA性能

Influence of properties of carbon molecular sieves on their N₂-PSA performance.

日本酸素株式会社
Nippon sanso corporation

中村章寛
Akihiro Nakamura

1. はじめに

常温で空気を分離する方法の一つにPSA方式（Pressure Swing Adsorption）があり¹⁾、窒素を発生させる装置をN₂PSAと呼ぶ。N₂PSAが初めて国内で稼働したのは1979年であり、工業的に利用されるようになってから約20年が経つ。この間、金属熱処理の雰囲気ガスへの利用から始まり、防爆パージ用、ビール圧送用、果物、野菜などのCA貯蔵用（Controlled Atmosphere Storage）、半導体の半田付け炉用へと利用範囲が年々拡大してきた²⁾。用途の拡大に合わせて最近では、N₂PSAの製品純度も99%から99.999%までをカバーするに至っている。また、大型化もここ数年顕著になり純度99.9%で500Nm³/h超クラスの大型機の納入も見られるようになった³⁾。吸着材の性能向上やプロセス改良によりガス価格の低減が更に進むと、これまで使用されていなかった新規分野での窒素ガスの利用など市場は更に拡大していくものと予想される。

N₂PSAには吸着分離剤として分子ふるい炭（以下CMS；Carbon Molecular Sieves）が使用されている。CMSは酸素と窒素の平衡吸着量はほぼ同じであるが、酸素は早く吸着し窒素はゆっくりと吸着する、つまり吸着速度に違いを持つことを特徴とする吸着剤である（図1参照）。N₂PSAではこの吸着速度差を利用して空気中の酸素を選択的に吸着除去す

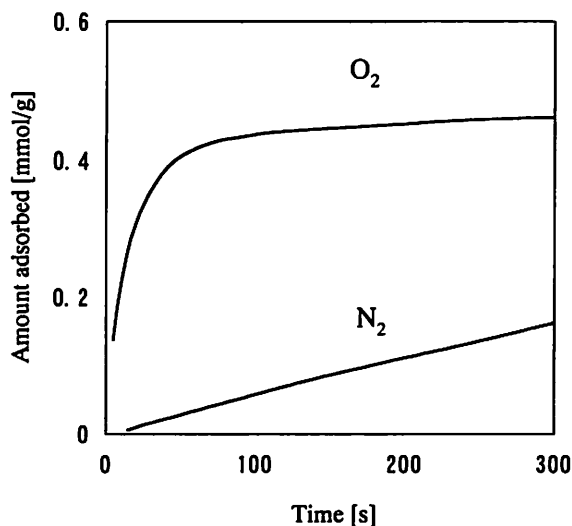


Fig. 1 Adsorption uptake of O₂ and N₂ by CMS at 25°C.

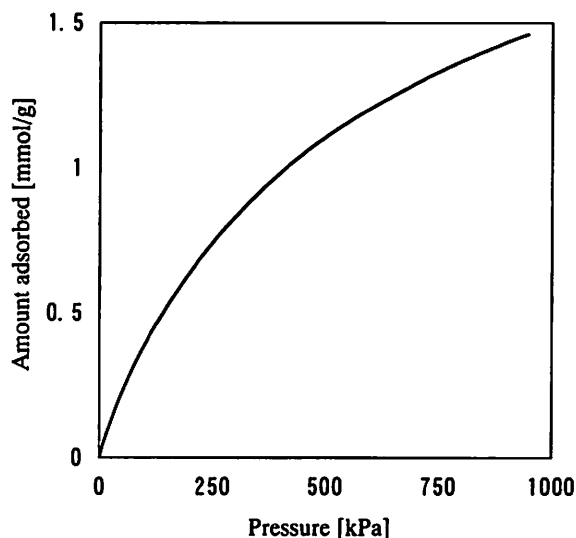


Fig. 2 Adsorption isotherm of O₂ on CMS at 25°C.

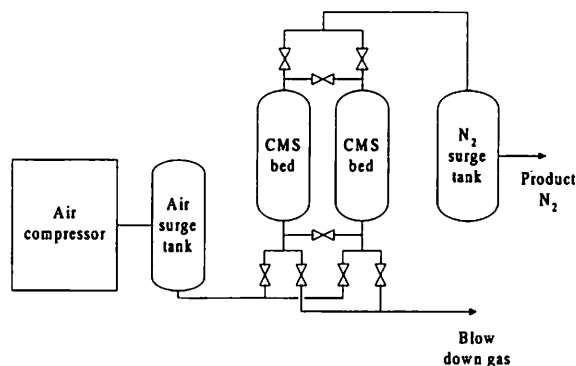


Fig. 3 Flow sheet of 2-bed N₂ PSA.

ることにより、高純度窒素の発生を可能としている。また、図2に示すように吸着量が吸着圧に依存することから、高い圧力で空気中の酸素を吸着除去し、圧力を下げることで吸着剤を再生することが可能である。実際の装置では図3に示すように2筒の吸着筒および製品槽を備え、吸着工程と再生工程とを90秒から150秒の間隔で交互に行うことにより製品N₂の連続発生を行っている。プロセスの改良改善については、現在も吸着工程終了後の圧力回収方法などについて特許出願がなされているが、ほぼ出尽くした感が否めない。これまでCMS性能の向上に合わせてN₂PSA性能も向上してきた面があり⁴⁾、今後もN₂PSA性能向上にはCMS性能の向上が必要不可欠である。

ところで当社は、炭素材料を塩素で処理することによりさまざまな炭素材性能が向上することを見出し、リチウムイオン二次電池の負極材⁵⁾や電気二重層キャパシタの電極として高い性能を示すことを報告した⁶⁾。この塩素処理とは、難黒鉛化性の炭素原料を600℃程度で熱処理した後、塩素雰囲気中で熱処理することを特徴としている。塩素処理した試料を引き続き熱処理および脱塩素処理することにより、BET比表面積や酸素吸着量が向上した多孔性炭素材が得られること

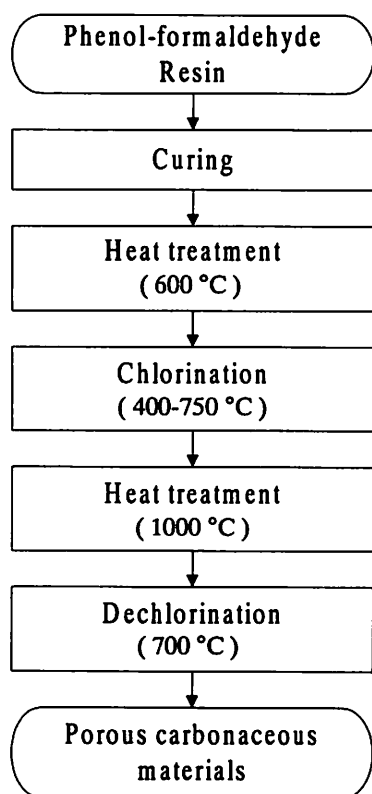


Fig. 4 Synthesis process for porous carbonaceous materials with chlorination.

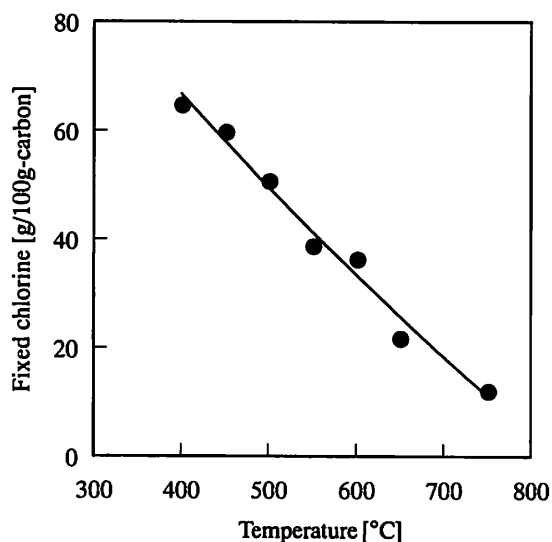


Fig. 5 Effect of chlorination temperature on the fixation of chlorine on carbons.

が明らかになっている。このような基材から調製したCMSがどのような性能を示すか興味のあるところである。そこでこの塩素処理技術を利用して調製したCMSを用いて、CMS性能（酸素吸着量、一次粒子径、ペレット径、充填密度）がN₂PSA性能に与える影響について検討を行った。

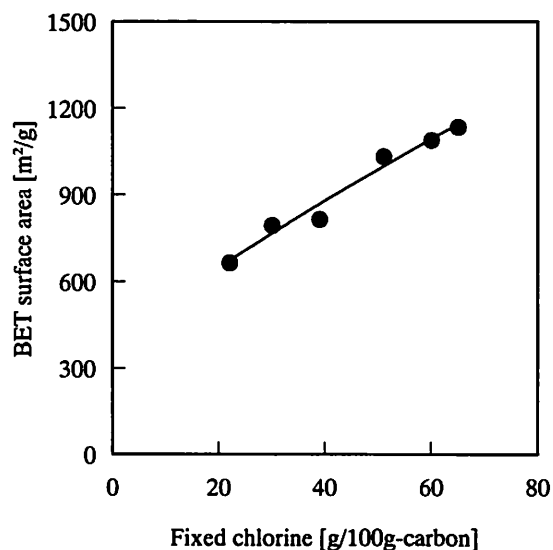


Fig. 6 Relationship between amount of fixed chlorine and BET surface area.

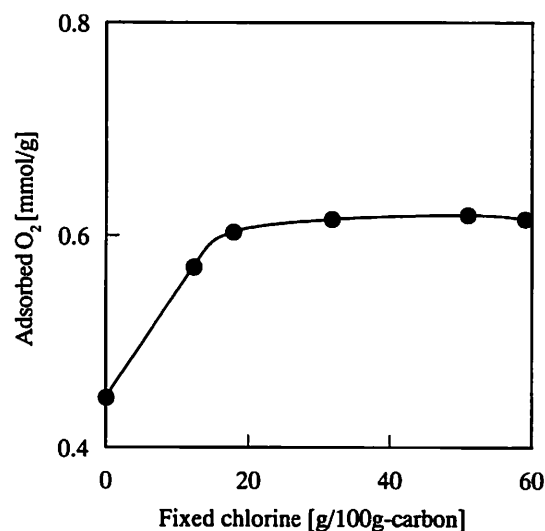


Fig. 7 Relationship between amount of fixed chlorine and O₂ adsorption capacity at 25°C.

2. 酸素吸着量に与える塩素処理条件の影響

不純物の少ない合成原料であるフェノール樹脂を用いて、酸素吸着量に与える塩素処理温度の影響について検討した。塩素処理による処理工程を図4に示す。フェノール樹脂を窒素ガス中600℃で熱処理後、10vol%程度の塩素を含む窒素ガス中で熱処理（以下塩素処理）を行った。塩素処理を行うと塩素の化学結合による重量増加が見られ、その量は塩素処理温度が低いほど大きな値を示した（図5参照）。この試料を続けて窒素ガス雰囲気中1000℃で熱処理を行った後、さらに水蒸気雰囲気中700℃で熱処理することにより脱塩素処理を行った。脱塩素処理後の試料のBET比表面積を図6に、酸素吸着量を図7に示す。BET比表面積は塩素処理により結合した塩素が多いほど大きな値を示したが、酸素吸着量は結

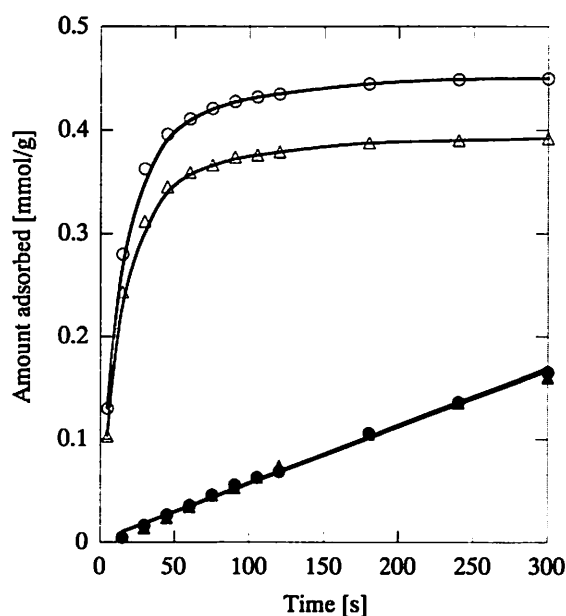


Fig. 8 Adsorption uptake at 25°C of O₂(○) and N₂(●) by CMS prepared by chlorination and O₂(△) and N₂(▲) by CMS prepared by activation.

合した塩素が炭素100gに対して20g（温度にして約700℃）までは塩素の増加に伴い向上し、それ以上では一定値を示した。BET比表面積が増大すると細孔調整処理の困難さが増すため、最大の酸素吸着量が得られてかつBET比表面積が最も小さな約700℃での塩素処理が好ましいと考えられる。

3. CMS性能（酸素吸着量、一次粒子径、ペレット径、充填密度）がN₂PSA性能に与える影響

CMSの原料として一般的に使用されているヤシ殻炭を原料に、平均粒径が8μmと5μmになるように粉碎した後それぞれペレット状に造粒した。造粒はペレタイザーを使用し、ダイスの穴形状を変えることによりペレット径が1.8mmで充填密度の異なる試料とペレット径が1.4mmの試料を調製した。各試料を後述する一般的な賦活法により処理した後、細孔調整処理を行いCMSを調製した。粉碎粒径が8μmでペレット径が1.8mmの試料については一般の賦活法によるものの他、塩素処理法を用いたCMSも調製した。賦活法での調製方法は以下に行った。造粒試料をLPGの燃焼排ガス中（N₂:約70%、H₂O:約15%、CO₂:約10%）600℃で乾留後、炭酸ガス雰囲気中1000℃で賦活処理を行った。この後、炭化水素の熱分解によるCVDにより細孔調整処理を行った。この細孔調整処理によって一次粒子（粉碎したヤシ殻炭）表面の細孔が、酸素分子（3.9Å×2.8Å）と窒素分子（4.3Å×3.0Å）を分離できる程度に狭小化されていると考えられている⁷⁾。塩素処理法では同様に乾留した後、熱処理（700℃）、塩素処理（700℃）、熱処理（1000℃）、脱塩素処理（700℃）を行い、最後に賦活法と同様に細孔調整処理を行った。

図8に賦活法で調製したCMS（以下賦活CMS）および塩素処理法により調製したCMS（以下塩素処理CMS）の吸着

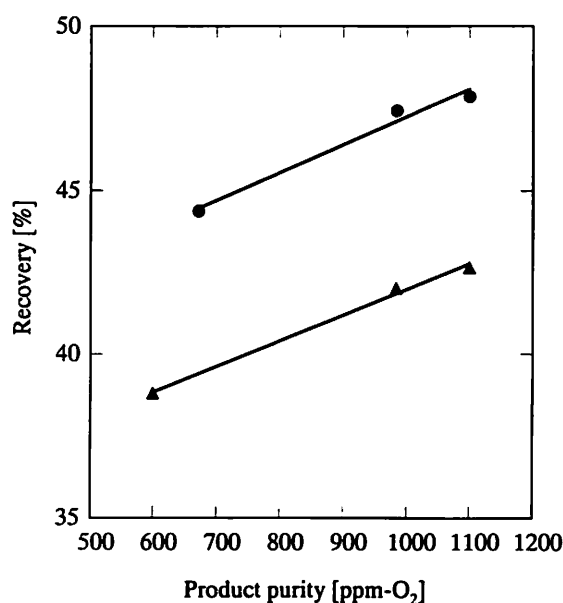


Fig. 9 Relationship between N₂ recovery and product N₂ purity.
●:CMS prepared by chlorine treatment,
▲:CMS prepared by activation.

速度曲線を示す（定圧法により測定、いずれもペレット径は1.8mm）。窒素の吸着速度はほぼ同一であるが（同一になるよう細孔調整処理を行ったため）、塩素処理CMSは吸着初期の酸素吸着速度がわずかに速く、またはほぼ平衡吸着量に近いと思われる300秒後の酸素吸着量も0.06mmol/gほど大きな値を示した。次に各CMSを小型のN₂PSAを用いて評価した。N₂PSAは吸着筒容積が1Lで、吸着圧6.5kgf/cm²、大気圧再生、吸着および再生時間120秒、温度25℃の条件で運転した。N₂PSA性能の測定は、製品N₂の取り出し量（以下製品発生量）を徐々に増やしていき、その時の窒素純度（酸素濃度）と窒素回収率を測定した。製品発生量を増やすと窒素純度が低下するが、窒素回収率は上昇する。そして目的の純度における製品発生量および窒素回収率がそのN₂PSAおよびCMSの性能と言うことになる。これを窒素純度で整理すると、図9、図10に示したように窒素純度を良くすると製品発生量、窒素回収率ともに減少することが分かる。これらの図より窒素純度99.9%における性能は、塩素処理CMSは製品発生量が約219Nm³/h/ton、窒素回収率が47.4%であり、賦活CMSは製品発生量が約168Nm³/h/ton、窒素回収率が43.1%となる。表1に各CMSの処理条件、性能および上記のようにして求めた窒素純度99.9%におけるN₂PSA性能を示す。粉碎粒径が8μmの試料1と5μmの試料2を比べると、細かく粉碎することで製品発生量が8Nm³/h/ton、窒素回収率が約1.1ポイント向上することが分かる。粉碎粒径が小さくなったことによりマイクロ孔における拡散距離が短くなった効果と酸素分子と窒素分子を分離する細孔調整部分の表面積が増加したことによる効果が考えられる。詳細は不明であるが、試料1は吸着開始初期の酸素の吸着速度が遅く、分離能も試

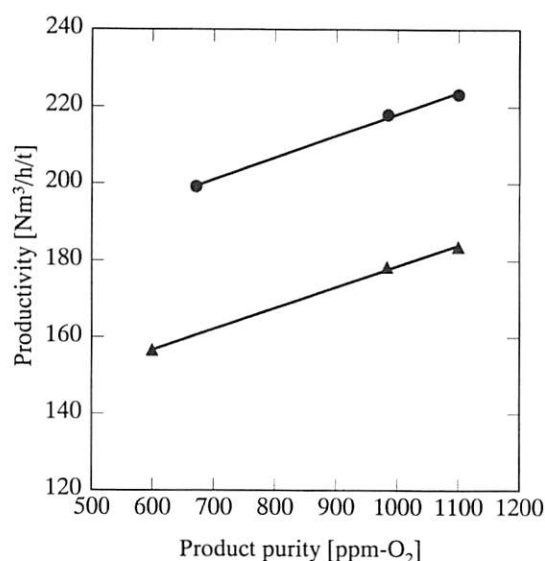


Fig. 10 Relationship between productivity and product N₂ purity.
 ●:CMS prepared by chlorine treatment,
 ▲:CMS prepared by activation.

Table. 1 Properties and N₂-PSA performance of carbon molecular sieves.

No.	Particle size [μm]	Pelet diameter [mm]	Preparation method	O ₂ * adsorbed [mmol/g]	Packing density [g/L]	Recovery [%]	Productivity [Nm ³ /h/t]
1	8	1.8	activated	0.38	660	43.2	174
2	5	1.8	activated	0.37	655	44.2	188
3	5	1.8	activated	0.37	683	45.7	187
4	5	1.3	activated	0.37	643	46.1	196
5	8	1.8	chlorinated	0.46	653	48.1	227

*:at 25°C

料2に比べ小さい傾向があった。試料2と比較すると試料3は窒素回収率が1.5ポイント向上しており、充填密度もまたN₂PSA性能に影響することが分かる。空隙の減少による排ガス量の減少から予想される窒素回収率の向上幅よりも幾分大きく向上していることから吸着速度に影響する別の効果があるものと考えられる。また、充填密度が向上すると容積当たりの製品発生量が向上するので、実質的な効果は大きいと言える。試料2と試料4を比較すると窒素回収率が1.9ポイント、製品発生量が9Nm³/h/ton向上しており、ペレット径がN₂PSA性能に大きく影響することが分かる。細孔調整された一次粒子表面における分子拡散がN₂PSA性能に大きく影響していると考えられがちであるが、一次粒子同士の空隙であるマクロ孔における分子拡散もまたN₂PSA性能に大きく影響しているためと考えられる。最後に酸素吸着量を向上させた試料5と各試料を比較すると、酸素吸着量がN₂PSA性

能に予想以上に大きく影響していることが分かる。N₂PSAはCMSにおける酸素と窒素の吸着速度差を利用していることから、酸素の平衡吸着量がどの程度その性能に影響しているのか疑問であったが、今回検討した要因の中では最も寄与が大きいことが明らかになった。約0.06mmol/gの酸素吸着量の向上により、窒素回収率が約5ポイント、製品発生量が45Nm³/h/ton向上したことになる。これは同じ原料空気量から12%少ないCMS量で12%多い製品窒素が得られることになり、電力原単位について言えば約1割低減できることになる。

4. おわりに

CMSの酸素吸着量や充填密度、ペレット径、原料ヤシ殻炭の粉碎粒径などのCMS性能について、それらがN₂PSA性能に与える影響について検討を行った。その結果、いずれも性能向上にとって大切な要素であること、その中でも酸素吸着量が効果の最も大きい要素であることが明らかになった。市販のCMSの性能向上は最近著しいものがあるが、今回の結果を見ると酸素吸着量の向上、ペレットの細径化等まだまだ向上の可能性は大きいと思われる。CMS性能の更なる向上とN₂PSAプロセスの改良改善により、N₂PSAのガス単価の低減が進み、窒素ガス市場が更に拡大することを期待し、今後も研究開発に取り組んでいく所存である。

参考文献

- [1] 川井利長編. 圧力スウィング吸着技術集成. 工業技術会, 1986.
- [2] 化学工学会編. 吸着. 化学工業社, 1998. p97-104.
- [3] ガスレビュー. (414), 18-19(1998).
- [4] 竹内楊監修. 吸着技術便覧. NTS. 1999. p121-127.
- [5] 中村章寛他, 日本酸技報, No.16, pp26-32, 1997.
- [6] 中村章寛他. 塩素処理による多孔性炭素材料の調製と電気二重層キャパシタ特性. 炭素. (185), 272-276(1998).
- [7] 清水博監修. 吸着技術ハンドブック. NTS. 1993. p738-747.



中 村 章 寛

1984年 九州大学理学部化学科卒
 同年 日本酸素(株)入社
 1993年 山梨研究所 新材料研究室
 炭素材料の開発に従事
 1990年 吸着技術研究室 リーダー
 趣味テニス

E-mail:Akihiro.Nakamura@sanso.co.jp

スポットライト

Molecular Dynamics Study on Selective Adsorption of Chemically Similar Compounds

Dianxia Wang, Akiyoshi Sakoda and
Motoyuki Suzuki,

Institute of Industrial Science, University of Tokyo

1. Introduction

With the rapid development of the plant cell cultivation technology, the development of an effective method for recovery the cell cultivation products from their dilute and chemically similar compounds existing solutions becomes more and more important. Considering the high concentrating factor of adsorption method, it has been proposed as an alternative for the primary recovery of cell cultivation products¹⁾. However, to exploit the selectivity of adsorption method, two aspects of effort should be made: 1) to develop adsorbents which are inherently more selective, 2) to select elutes which have different affinity to individual adsorbates.

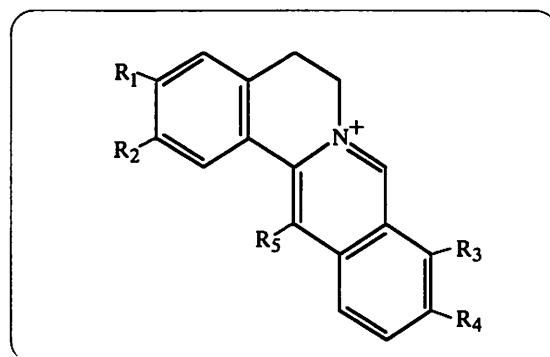
In this work, we focused mainly on to develop a molecular simulation approach for studying the selectivity of adsorption and desorption in liquid phase. Firstly, to establish an appropriate molecular model to describe adsorbate/solvent/surface system and elucidate the interactions among adsorbate, adsorbent and solvent. Secondly, to develop a computational method for predicting the selective properties of adsorption and desorption by conjunction the molecular simulation method with adsorption theories such as solvophobic theory and net adsorption energy theory. Finally, to discuss the probability of molecular simulation for investigating the effects of the surface chemical structure of adsorbent on selectability of adsorbent.

2. Simulation

2.1 potential energy

The simulations were carried out by using molecular mechanics (MM) and molecular dynamics (MD) methods. The DREIDING force field was used for the calculation of the total potential energy as follows^{2,3,4)}:

$$E = \sum_{\text{bonds}} \frac{1}{2} K_b (R_b - R_{b0})^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dihedrals}} \frac{1}{2} K_\phi [1 - \cos(n\phi)] \\ + \sum_{\text{inversion}} \frac{1}{2} K_\omega (\cos\omega - \cos\omega_0)^2 + \sum_{\substack{R_{ij} < R_{cut} \\ \text{excl}(1-2,1-3)}} (D_{0,ij}) \left\{ \left[\frac{(R_{0,ij})}{R_{ij}} \right]^{12} - 2 \left[\frac{(R_{0,ij})}{R_{ij}} \right]^6 \right\} \\ + \sum_{\substack{R_{ij} < R_{cut} \\ \text{excl}(1-2,1-3)}} \frac{Q_i Q_j}{\epsilon R_{ij}} + \sum_{\substack{R_{ij} < R_{cut} \\ \text{excl}(1-2,1-3)}} (D_{0,ij}) \left\{ 5 \left[\frac{(R_{0,ij})}{R_{ij}} \right]^{12} - 6 \left[\frac{(R_{0,ij})}{R_{ij}} \right]^{10} \right\} \quad (1)$$



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Berberine	O-CH ₂ -O		OCH ₃	OCH ₃	H
Coptisine	O-CH ₂ -O		O-CH ₂ -O		H
Worenine	O-CH ₂ -O		O-CH ₂ -O		CH ₃
Jateorrhizine	OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
Palmatine	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H

Fig. 1 Structural formula of berberine alkaloids

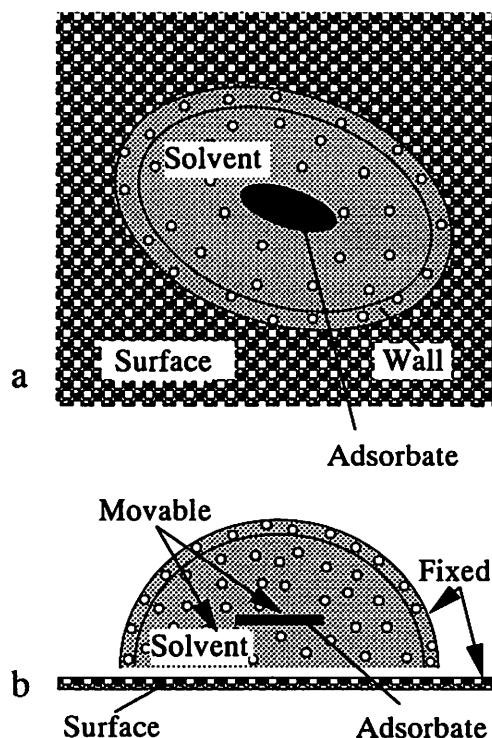


Fig. 2 Schematic diagram of the dome-shape model for adsorbate/solvent/surface system. (a) top view, (b) side view

2.2 system model

The five antibacterial berberine alkaloids showed in Fig. 1 were employed as adsorbates. They are discovered in *Coptis japonica* Makino originally, and have been successfully produced by cell plant cultivation. The solvents used were water, methanol, ethanol,

acetone, cyclohexane and N,N-dimethylformamide (DMF).

Three types of solid surfaces were employed as follows: 1) a basal plane of graphite with dimensions of $4.66 \times 4.67 \text{ nm}^2$, 2) =O groups, and 3) -OH groups were bonded on the above mentioned graphite surface in a regular square array of various densities to mimic the activated carbon surface, respectively⁵¹.

For presenting adsorbate/solvent/surface adsorption system, a dome-shape molecular model was developed⁴¹. An adsorbate molecule, a solvation shell constructed around the adsorbate molecule with solvent molecules, a thin reflecting wall created outer of the solvation shell with the same solvent molecules, and a solid surface were included in this model. The schematic diagram is shown in Fig. 2.

3. Theory

Many theoretical, semi-empirical and quasi-theoretical approaches have been proposed to elucidate the adsorption phenomena in liquid phase. Among the theories proposed so far, two theories have been proved more useful. The one is the solvophobic theory developed originally to deal with the general aspects of adsorption from a solvent onto a solid surface, which has been adapted for predicting the preferential adsorption of organic homologues from dilute aqueous solution and predicting the sequence of solvent elutropic strength⁶¹. The another one is the net adsorption energy concept, which has been proved to be a useful semiquantitative screening method for estimating the relative adsorption capacity of different organics⁷¹. However, the calculations in using above theories are very complicated, and a lot of physicochemical properties of adsorbate are needed. Therefore, the practical use of these theories are limited. In view of this point, the simply calculation approaches which conjunction the theories with molecular simulation method were developed as follows.

3.1 development of Solvophobic-MD approach

According to the solvophobic theory, the association of adsorbate B with adsorbent C to form adsorbed complex BC in solvent can be expressed by the same process occurring in the hypothetical gas phase in the absence of solvent and the solvent effect. The relationship of the free energy changes corresponding the above processes can be written as follows:

$$\Delta G_{\text{sol}}^{\text{assoc}} = \Delta G_{\text{gas}}^{\text{assoc}} + \Delta G_{\text{net}}^{\text{e}} \quad (2)$$

$$\Delta G_{\text{net}}^{\text{e}} = \Delta G_{\text{BC}}^{\text{e}} - \Delta G_{\text{B}}^{\text{e}} - \Delta G_{\text{C}}^{\text{e}} \quad (3)$$

The free energy change related to the solvent effect accounts for the following steps. First, a cavity necessary to accommodate the solute molecule is formed within the liquid. Second, the solute enters into the cavity from the gas phase and an interaction takes place with the surrounding solvent molecules. By combining the solvophobic theory and molecular simulation method, the process of a solute molecule *i* transferring from a gas phase into a solvent phase can be diagrammed as Fig. 3, and the free energy change related to the solvent effect for species *i* can be given as follows⁸¹:

$$\Delta G_i^{\text{e}} = E_{\text{is}} - E_{\text{s}}^0 - E_i^0 + RT \ln(RT / PV) \quad (4)$$

where, E_i^0 is the total potential energy of the species *i* in the gas phase, E_{s}^0 is that of the solvent without containing any species dissolved, and E_{is} is that of *i*/solvent system. Subscript *i* presents B, C and BC here.

Thus, the free energy change of adsorption in the

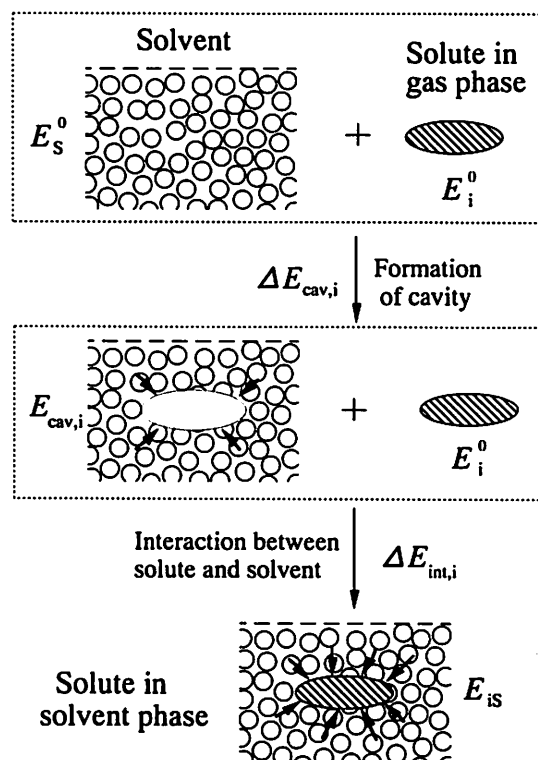


Fig. 3 Schematic representation of a solute molecule transferring from a gas phase into a solvent phase

solvent phase $\Delta G_{\text{sol}}^{\text{assoc}}$ can be calculated by the MD simulation, and the equilibrium adsorption capacity, which is related to the equilibrium constant, can be correlated with $\Delta G_{\text{sol}}^{\text{assoc}}$.

3.2 development of Net Adsorption Energy - MD approach

For a solute/solvent/surface system, the adsorption of a solute can be considered as a substitution process of a solute molecule in liquid phase for the solvent molecules which have the same projection area as the solute molecule at the surface phase. The accomplishment of an adsorption process is related to three sets of affinities: the affinity of the solute for the adsorbent surface; the affinity of the solute for the solvent; and the affinity of the solvent for the adsorbent surface. The adsorption mechanism can be schematically represented as Fig. 4, and the net adsorption energy of a solute/solvent/surface system can be therefore written as follows⁹⁾:

$$\Delta E_{\text{net}}^{\text{ad}} = \{(E_{\text{B}})_{\text{surf}} - (E_{\text{B}})_{\text{s}}\} - n\{(E_{\text{S}})_{\text{surf}} - (E_{\text{S}})_{\text{s}}\} \quad (5)$$

where, $(E_{\text{B}})_{\text{s}}$ and $(E_{\text{B}})_{\text{surf}}$ are the potential energies of solute in the bulk solvent phase and in the surface phase respectively, $(E_{\text{S}})_{\text{s}}$ and $(E_{\text{S}})_{\text{surf}}$ are the potential ener-

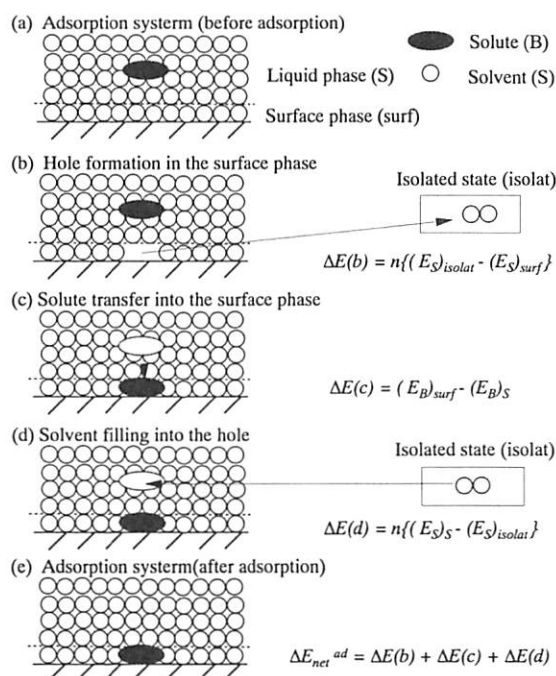


Fig. 4 Schematic representation of adsorption mechanism based on the net adsorption energy concept

gies of solvent in the bulk solvent phase and in the surface phase respectively.

4. Results and discussion

4.1 prediction of preferential adsorption and desorption by Solvophobic-MD approach

Figure 5 shows the values of $\Delta G_{\text{net}}^{\text{se}}$ for the adsorption of alkaloids onto graphite from solvent. Based on the definition of $\Delta G_{\text{net}}^{\text{se}}$, the more negative the value of $\Delta G_{\text{net}}^{\text{se}}$ is, the easier the adsorption occurs. While, the more positive the value of $\Delta G_{\text{net}}^{\text{se}}$ is, the easier the desorption occurs. Therefore, by comparing the values of $\Delta G_{\text{net}}^{\text{se}}$, the relative solvent strength can be predicted. For example, the sequence of elutropic strength of solvents for palmatine may follow the order of water < methanol < ethanol < cyclohexane < acetone < DMF; while for berberine, it is considerable to be water < methanol < cyclohexane < ethanol < acetone < DMF. For all berberine alkaloids, the adsorption from their aqueous solution may be most favorable, to the contrary, the poor adsorption in DMF solution implies that DMF is a powerful eluent. It is obviously that the useful information about the selection of an appropriate eluent solvent can be obtained from the value of $\Delta G_{\text{net}}^{\text{se}}$.

On the other hand, since the adsorption capacity can be correlated with $\Delta G_{\text{sol}}^{\text{assoc}}$ directly, the outline of relative adsorption capacities of individual berberine alkaloids can be given from comparing the values of

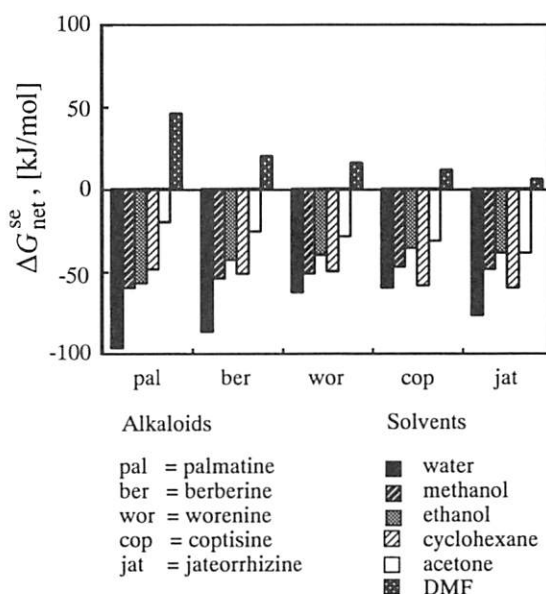


Fig. 5 Free energy change related to the solvent effect on the adsorption of alkaloid onto graphite in solvent

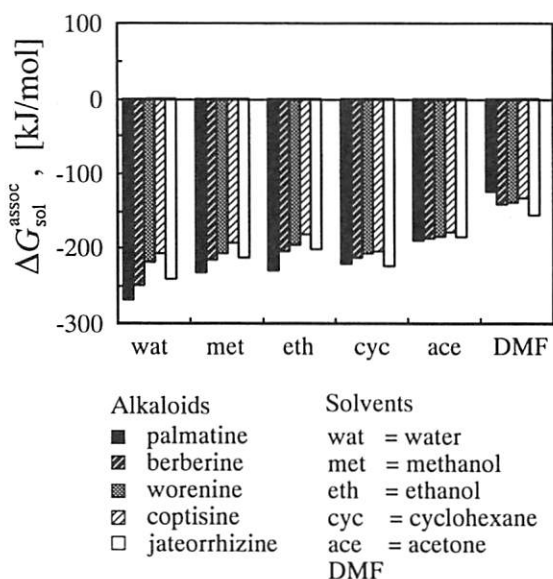


Fig. 6 Free energy change related to the adsorption of alkaloid onto graphite in solvent

their $\Delta G_{\text{sol}}^{\text{assoc}}$, and the difference in $\Delta G_{\text{sol}}^{\text{assoc}}$ will suggest a certain extent selective adsorption or desorption. Figure 6 shows the values of $\Delta G_{\text{sol}}^{\text{assoc}}$ for the adsorption of alkaloids onto graphite from solvent. For example, since palmatine holds the lowest $\Delta G_{\text{sol}}^{\text{assoc}}$ in water and the highest value in DMF, it is revealed that palmatine holds the largest adsorption capacity in aqueous solution and the smallest adsorption capacity in DMF solution among the five berberine alkaloids. This result implies that palmatine may be selective separated from the other four berberine alkaloids with some degree by using the processes of aqueous phase adsorption and eluting by DMF.

To test the approach, the adsorption experiments of the berberine alkaloids onto ACF from aqueous solution were carried out. It is found that the predicted adsorption capacities are in good agreement with the experimental data⁸⁾.

4.2 prediction of preferential adsorption and desorption by Net Adsorption Energy - MD approach

Based on Fig. 4 and Eq. (5), the lower $\Delta E_{\text{net}}^{\text{ad}}$, value corresponds to the larger amount of alkaloid adsorbed, and the higher $\Delta E_{\text{net}}^{\text{ad}}$, value relates to the poor adsorption of alkaloids. From analyzing and comparing the calculated net adsorption energies for alkaloids onto the graphite from solvents, the similar results as that given by using Solvophobic-MD approach were obtained⁹⁾.

Being different with the Solvophobic-MD approach,

the Net Adsorption Energy - MD approach does not concern the volume change of solute transfer from the liquid phase to the surface phase. The predicted adsorption capacities by latter were not so good as that given by the former. However, the latter one has an advantage of simplicity which may lead it to be a practically useful method to study the liquid phase adsorption properties.

4.3 effects of surface oxygen of activated carbon on alkaloid adsorption

The influence of density and type of surface oxygen on adsorption of alkaloid onto activated carbon was investigated using molecular dynamics simulation method in vacuum. The simulation results showed that the berberine alkaloids were favorable to be adsorbed on the negative charged carbon surface. The vdw attraction of the carbon surface to the alkaloid molecule dominated the adsorption only at the lower surface density of oxygen. The results also indicated that a good adsorptive selectivity for a certain berberine alkaloid can be obtained by controlling the density of surface oxygen⁵⁾.

5. Conclusions

Molecular simulation study on liquid phase adsorption and desorption of alkaloids has been carried out by employing berberine alkaloids as model adsorbates and carbon surface as model adsorbent. The main conclusion remarks are summarized as follows:

1. A dome-shape model for adsorbate/solvent/surface system, in which the necessary but least amount of solvent molecules were included, was proved to be simple and effective to elucidate the liquid phase adsorption properties.

2. The developed Solvophobic - MD simulation approach and Net Adsorption Energy -MD approach were proved to be useful for predicting the preferential adsorption and desorption of alkaloids onto and from the graphite surface. This method is of great significance in the adsorptive separation not only for alkaloids but also for the other physiological compounds produced by cell plant cultivation.

3. The knowledge about the adsorptive selectivity of the five berberine alkaloids were obtained by comparing their adsorption energies on carbon surfaces with various site densities. It was revealed that the adsorptive selectivity of berberine alkaloids on activated carbon can be improved by controlling the density of surface oxygen.

Literature Cited

- [1] Payne, G.F. and M.L. Shuler, *Biotechnol. and Bioeng.*, **31**, 922-928 (1988)
- [2] Mayo, S.L. et al., *J. Phys. Chem.*, **94**, 8897-8909 (1990)
- [3] Rappe, A.K. and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3358-3363 (1991)
- [4] Suzuki, M., D.X. Wang and A. Sakoda, *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 887-895 (1997)
- [5] D.X. Wang, A. Sakoda and M. Suzuki, *Adsorption*, **5**, 97-108 (1999)
- [6] Belfort, G. et al., *AIChE J.*, **30**, 197-207 (1984)
- [7] M.J. McGuire and I. Suffet, Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase, Vol. 1, I.H. Suffet and M.J. McGuire (Eds.), Ann Arbor Science, Michigan, USA, 1980
- [8] D.X. Wang, A. Sakoda, and M. Suzuki, *J. Chem. Eng. Japan*, **30** 1098-1106 (1997)
- [9] D.X. Wang, A. Sakoda, and M. Suzuki, FOA6, 491-497 (1998)



DIANXIA WANG

Employed Record:

January, 1998~:

Research associate, Institute of Industrial Science, University of Tokyo.

August, 1988~March, 1993:

Research assistant, Institute of Chemical Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China.

Education:

December, 1997:

Ph.D., Department of Chemical System Engineering, University of Tokyo.

July, 1988:

M.Sc, Graduate school, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China.

July, 1985:

B.Sc., Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, China.

E-mail: dianxia@cc.iis.u-tokyo.ac.jp

関連学会のお知らせ

International Symposium on Physical Basis of Adsorption

Post Symposium of International Conference on Colloid and Interface Science
コロイド界面科学国際会議(2000年11月5日―8日)ポストシンポジウム

主 催 日本化学会コロイドおよび界面化学部会 共 催 日本吸着学会

協 賛 触媒学会、本熱測定学会、日本表面科学会

会 期 2000年11月10日(金)、11日(土)

会 場 岡山理科大学御津国際交流会館(岡山駅よりバスで送迎)

講 演 口頭およびポスター発表。口頭発表希望者が多い場合はポスター発表に回って頂くことがあります。

講演および参加申し込み締め切り

予備登録 2000年1月15日(土)

参加、講演発表 2000年7月1日(土)

講演要旨締め切り 2000年9月1日(金)

参加費 20,000円 (登録料、懇親会費、一泊宿泊費含む)

参加申し込み方法 氏名、勤務先および所在地、電話番号、FAX番号、e-mail アドレス、講演発表の有無を、FAX、e-mail、あるいは往復はがきで下記に予備登録して下さい。予備登録者には3月始めに申し込み方法の詳細を2nd circularで通知いたします。

申込、連絡先 〒700-0005 岡山市理大町1-1 岡山理科大学理学部化学科

橋高茂治(代表) 電話(086)256-9433 FAX(086)254-2891 e-mail: kittaka@chem.ous.ac.jp

森重国光 電話(086)256-9494 FAX(086)254-2891 e-mail: morishi@chem.ous.ac.jp

Web site: www.chem.ous.ac.jp/~ISA2000

第4回化学工学アドバンストコース ―吸着工学・晶析工学―

企業で活躍されている中核の化学工学関連研究者や技術者を対象に本講習会を開催し、日夜、技術的課題のブレークスルーに直面されている研究者や技術者に対してその一助となることを狙いとして、化学工学的現象の本質理解のための知識の深化や最新の化学工学的到達点とその限界、新技術の開発動向、将来展望などを網羅した講習会となるように企画しました。

今回は、吸着・晶析の2分野を取り上げました。分野毎に修了証書を発行致します。社内教育の一環としてもご活用いただきますよう皆様のご参加をお待ち申し上げます。

主 催 化学工学会関西支部

日 時 平成11年10月12・13日(火)・(水)、19・20日(火)・(水)

会 場 大阪市立大学文化交流センター会議室

(大阪市北区梅田1-1-3-1700大阪駅前第三ビル16階、電話06-6344-5425)

プログラム

1. 吸着工学～基礎から最近の環境保全への応用まで～

<第1日・10月12日(火)>

1) 吸着およびイオン交換の基礎(10:15～12:15)

(阪府大工) 吉田弘之氏

2) 吸着およびイオン交換による分離システムの設計(13:15～15:15)

(阪府大工) 吉田弘之氏

3) 最新のPSA応用技術(15:25～16:55)

(鐘紡) 丸茂千郷氏

<第2日・10月13日(水)>

4) シリカ系新規多孔物質：メソポーラスモレキュラーサイズの構造と特性(10:10～11:30)

(豊田中研) 稲垣伸二氏

- | | |
|---------------------------------------|--------------|
| 5) イオン交換技術の最新の進歩 (12:30~13:50) | (日本錬水) 栗原一郎氏 |
| 6) 燃焼排ガスにおける有害物質の吸着除去技術 (13:50~15:20) | (タクマ) 篠田高明氏 |
| 7) 脱臭技術の最新の進歩 (15:30~16:50) | (武田薬品) 竹内辰郎氏 |

2. 晶析工学～マイクロ構造から装置設計まで～

<第1日・10月19日(火)>

- | | |
|---|---------------|
| 1) 晶析の基礎理論と核磁気共鳴測定による結晶化機構の解析 (10:10~13:00) | (阪市大工) 大嶋 寛氏 |
| 2) 回分晶析装置の設計とスケールアップ (14:00~16:50) | (岩手大工) 久保田徳昭氏 |

<第2日・10月20日(水)>

- | | |
|---|--------------|
| 3) 医薬品製造における結晶多形の制御 (10:10~11:30) | (田辺製薬) 丸山庄治氏 |
| 4) アミノ酸製造における晶析操作の最適化 (12:30~13:50) | (味の素) 川喜多哲哉氏 |
| 5) ミクロな目で見た液・固相変化 (13:50~15:10) | (鐘淵化学) 上田正博氏 |
| 6) 超臨界を利用した晶析技術ーGAS法を中心としてー (15:20~16:40) | (広島大工) 北村光孝氏 |

参加費 1分野: 会員42,000円、会員外74,000円 (テキスト1部代・消費税含)

定員 各30名

申込方法 1) 氏名、2) 勤務先・所属、3) 連絡先 (住所、郵便・電話番号)、4) 希望分野 (吸着か晶析)、を明記の上、参加費を添えて下記宛、FAX若しくは郵送でお申し込み下さい。送金方法は、現金書留または銀行振込 [あさひ銀行京町堀支店普通預金No.0811344 社団法人化学工学会関西支部名義] をご利用下さい。銀行振込の際は、必ず送金日 (予定) を明記下さい。参加申込者には参加証を送付致します。(10月上旬)

*化学工学会法人会員所属の会社・工場よりお申し込みの場合、参加者が会員外でも会員並にお取り扱い致します。

送付先 〒550-0004 大阪市西区靱本町1-8-4 大阪科学技術センター 化学工学会関西支部

電話06-6441-5531、FAX06-6443-6685

第4回 関西コロイド・界面実践講座 ～色を彩る界面科学、講演会&工場見学～

個人嗜好の多様化が進行する昨今、色彩が様々な分野で重要視されています。界面科学は色々な場面で、鮮やかな色、きれいな色を作り出すことに貢献しています。今回の実践講座では、「色を彩る界面科学」というテーマで、経験豊富な技術者に色と界面科学との関係について解説していただくとともに、界面科学の雄、花王株式会社の和歌山工場を見学します。

主催 日本化学会コロイドおよび界面化学部会関西支部・コロイド懇話会

協賛 日本吸着学会ほか

日時 平成11年11月5日 (金) 10:20~16:30

場所 花王株式会社 和歌山工場

〒640-8580 和歌山市湊1334番地 TEL 0734-26-8414 FAX 0734-26-8408

[交通] JR和歌山駅および南海電鉄和歌山市駅から会場までバスで送迎します。

○講演会

- | | |
|--|-------------------------|
| 第1講 10:20~11:25 「きれいな画質を得るためのカラートナー粒子設計」 | 講師 花王株式会社 丸田将幸氏 |
| [キーワード] 電子写真、色再現、画像構造、ポリエステル樹脂、顔料分散 | |
| 第2講 11:25~12:25 「新しい意匠性の塗料用色材」 | 講師 日本ペイント株式会社 小林敏勝氏 |
| [キーワード] 干渉マイカ、金・銀コロイド、発色原理、光学特性 | |
| 第3講 13:10~14:10 「彩り豊かなアルミニウムの着色技術」 | 講師 三協アルミニウム工業株式会社 坂下満雄氏 |
| [キーワード] 陽極酸化、染色、電解着色、自然発色、塗装 | |

○見学会 14:30~16:30 花王株式会社 和歌山工場

和歌山工場は花王の中でも最も規模が大きい工場であり、主生産品の洗剤やヘアケア製品の充てん・箱詰めライン、固形石けんの押出成形、化成品の生産プラント等を見学します。

定員 50名（先着順受付、なお見学先同業者の参加はご遠慮いただきます。）

参加費（要旨集、昼食費込み） 主催協賛団体会員12,000円、 非会員15,000円、 学生 5,000円

参加申込方法 葉書またはFAXで、1) 氏名、2) 所属、3) 会社住所、4) 電話、FAX番号、5) 会員種別、等を明記のうえ下記あてにお申込下さい。お申しいただいた方には後日交通等の案内とともに請求書を送付させていただきますので、折り返し郵便振込にてご送金下さい。

申込先 〒536-8553 大阪市城東区森之宮1-6-50 大阪市立工業研究所

日本化学会コロイドおよび界面化学部会関西支部 安部郁夫

TEL 06-6963-8045 FAX 06-6963-8049 e-mail abe@omtri.city.osaka.jp

第20回 炭素材料基礎講習会

炭素は単一の元素からできているとは思えないほど多様な性質をもっており、その多様性ゆえ、次世代電子デバイスとして期待されているカーボンナノチューブ、航空宇宙用炭素複合材料、電池材料、環境保全のための吸着剤や触媒までさまざまな新しい炭素材料が作りだされています。炭素のこの驚くべき多様性の秘密を知るためには、炭素の構造と性質の基礎的理解が是非とも必要です。

本講習会では、炭素材料の全体の概要と炭素の構造、性質とその応用などが集中的に学べるように企画致しました。気鋭の講師の方々に平易にご説明いただきますので奮ってご参加下さい。

日 時：10月28日(木) 10:00～17:00

会 場：化学会館（東京・お茶の水）

主 催：炭素材料学会 協賛：日本吸着学会 他

受講料：正会員 16,000円 賛助会員 21,000円 学生 5,000円

協賛会員 27,000円 非会員 37,000円（テキスト代含、税込）

参加申込方法：下記連絡先まで申込書をご請求ください。

連絡先：炭素材料学会事務局

〒113-0033 東京都文京区本郷4-1-4 コスモス本郷ビル8F

TEL: 03-3815-8514 / FAX: 03-3815-8529

<プログラム>

10:00～11:10 炭素産業 ―構造の多様性―

白石 稔（東海大学 開発工学部）

1. いろいろな炭素化過程 2. 黒鉛的構造の集合 3. 構造のキャラクターゼーション手法

11:10～12:20 黒鉛層間化合物

阿久澤 昇（東京工業高専 物質工学科）

1. 炭素・黒鉛材料と層間化合物 2. 黒鉛層間化合物の合成 3. 黒鉛層間化合物の構造と性質

4. 黒鉛層間化合物の応用

13:20～14:30 生物と炭素材

小島 昭（群馬工業高専 物質工学科）

1. 炭素材と生物の関係 2. 人工臓器用炭素材 3. 水浄化用炭素材 4. 藻場用炭素材

14:35～15:45 炭素の酸化反応の正体

京谷 隆（東北大学 反応化学研究所）

1. 酸素による炭素のガス化反応とは 2. 炭素の化学反応性を決定する因子は

3. 触媒が存在すると 4. 酸化反応を防ぐためには

15:50～17:00 製鋼用黒鉛電極の概要（仮）

中村 嵩行（東海カーボン（株））

1. 人造黒鉛材の種類と製法 2. 製鋼用黒鉛電極の概要 3. 製鋼用黒鉛電極の製法、代表特性

4. 製鋼用黒鉛電極の将来と課題（内容は仮）

ZMPC 2000
INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON
ZEOLITES AND MICROPOROUS CRYSTALS
Second Circular / Call for Papers
Sendai International Center, Sendai, Japan
August 6-9, 2000

International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals

The Organizing Committee cordially invites you to participate in the International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC 2000). It will be held during August 6-9, 2000 in Sendai, Japan. The Japan Association of Zeolite will organize this meeting as a continuation of ZMPC'93 and '97.

Scope

The Symposium is aimed at promoting the fundamental and applied studies of zeolites, microporous and mesoporous materials, and layered compounds.

The major topics of the symposium will be:

1. Mineralogy and Crystal Chemistry
2. Synthesis and Characterization
3. Ion Exchange and Modification
4. Adsorption, Diffusion and Permeation
5. Computational Chemistry
6. Intercalation and Crosslinking
7. Host-Guest Interactions, Quantum Size Effect
8. Catalysis
9. Other Applications

Scientific Program

The program will consist of plenary lectures, invited lectures and contributed papers.

Plenary Lectures

- M. W. Anderson (UMIST, UK), "Growth Models of Microporous and Mesoporous Materials"
F. Fajula (France, ENSCM), "Unique Surface and Catalytic Properties of Mesoporous Aluminosilicates"
J. M. Newsam (Molecular Simulations, USA), "High Throughput Experimentation in Zeolite Chemistry: Prospects for Combinatorial and Computational Techniques"
T. J. Pinnavaia (Michigan State University, USA), "Mesoporous Molecular Sieves with Wormhole Framework Structures"
T. Tatsumi (Yokohama National University, Japan), "Ti-containing Hydrophobic Zeolites and Mesoporous Molecular Sieves as Liquid-phase Oxidation Catalysts"
J. Weitkamp (University of Stuttgart, Germany), "Base Catalysis on Microporous and Mesoporous Materials - Recent Progress and Perspectives"

A Partial List of Invited Lecturers

- D. E. Akporiaye (Norway), M. A. Camblor (Spain), B. Chmelka (USA), J. F. Haw (USA), R. F. Lobo (USA), L. McCusker (Switzerland), M. Nakano (Japan), M. Payne (UK), V. Ramamurthy (USA), P. Ratnasamy (India), J. Sauer (Germany), F. Schüth (Germany), M. Tsapatsis (USA), R. A. van Santen (The Netherlands), I. Wang (ROC), O. M. Yaghi (USA), J. Yu (China)

Instruction for Authors

All authors (oral and poster sessions) are requested to submit an abstract of two pages (1.5 line spacing on A4 or 8"X11" size paper with margins of at least 2 cm in a camera-ready form), including tables, figures, and references. The first page should include the title of the paper, the name, affiliation and address of the authors underlining the name of author to whom

correspondence should be addressed. On the right top of the corner of the abstract, the number of the topics in the Scope in which the paper is to be accommodated, and the authors' preference (Oral, Poster, or Either Oral or Poster) should be indicated.

Selection of the papers and the mode of presentation will be made by the Organizing Committee based on the two-page abstracts. Four copies of the abstract should be sent to Prof. A. Miyamoto, Chairman of the Symposium, by October 31, 1999. Notice of the acceptance and mode of presentation will be sent to the authors by January 31, 2000.

Proceedings

The Proceedings of the Symposium will be published after a scientific review as a special issue of Microporous and Mesoporous Materials including plenary lectures, invited lectures, and oral papers. Manuscripts will be due at the Symposium (August 6, 2000).

Symposium Site

The Symposium will take place at the Sendai International Center. Sendai Tanabata Festival will be held during the Symposium. Main streets are decorated with elaborate decorations and streamers attached to bamboo poles.

Language

All submitted papers and presentations must be in English.

Correspondence

Prof. Akira Miyamoto, Chairman, ZMPC 2000
Department of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba-yama 07, Sendai 980-8579, Japan.
Facsimile +81-22-217-7235, Phone +81-22-217-7233
E-mail zmpc2000@aki.che.tohoku.ac.jp

Pre-symposium

"Catalysis and Characterization on Advanced Micro- and Mesoporous Materials", August 5, 2000 at Cooperative Research Center, Akita University, Akita-city, Japan.

Correspondence: Prof. S. Nakata, Akita University
Fax & Tel. +81-18-889-2437, E-mail snakata@ipc.akita-u.ac.jp

Post-symposium

"State-of-the-Art Science of Micro- and Mesoporous Materials Synthesis", August 10-11, 2000 at Rihga Royal Hotel Waseda, Shinjyuku, Tokyo, Japan.

Correspondence: Prof. M. Matsukata, Waseda University
Fax & Tel. +81-3-5286-3850, E-mail mmatsu@mn.waseda.ac.jp

Home Page Address

<http://www.zmpc2000.aki.che.tohoku.ac.jp>

Key Dates

October 31, 1999
January 31, 2000
February 29, 2000
May 31, 2000
August 6, 2000

Deadline for extended abstract
Notice of acceptance
Final circular
Deadline for registration
Symposium begins

吸着技術講習会の御案内

— ダイオキシン除去と活性炭 —

日 時： 平成11年12月10日(金)

場 所： 明治大学大学会館（神田御茶ノ水） 8階大会議室
（明治大学駿河台校舎内：東京都千代田区神田駿河台1-1）
詳しくは<http://www.meiji.ac.jp/campus/suruga.html> をご覧下さい。

内 容：

活性炭の吸着作用	金子 克美	（千葉大学理学部）	10：00～11：30
ダイオキシンの除去プロセス	渡部 輝雄	（住友重機械工業(株)）	12：40～14：10
ダイオキシンの除去の実際	北村誠太郎	（タクマ(株)）	14：10～15：40
ダイオキシン分析用採取フィルター	梶川 修	（大阪ガス）	16：00～17：00
総合討論 金子克美（司 会）			17：00～17：30

会 費： 5万円（吸着学会会員） 6万円（会員以外の一般）＊当日受付にて徴収いたします。

申込先：〒263-8522 千葉市稲毛区弥生1-33 千葉大学理学部化学科 鈴木孝臣
（Tel:043-290-2784 Fax:043-290-2788 E-mail: takaomi@pchem2.s.chiba-u.ac.jp）

編 集 委 員

委員長 広瀬 勉（熊本大学）	石川 達雄（大阪教育大学）
委 員 金子 克美（千葉大学）	上甲 勲（栗田工業）
音羽 利郎（関西熱化学）	田門 肇（京都大学）
川井 雅人（日本酸素）	近沢 正敏（東京都立大学）
迫田 章義（東京大学）	茅原 一之（明治大学）

Adsorption News Vol.13 No.3（1999） 通巻No.50 1999年9月15日発行

事務局 〒860-8555 熊本市黒髪2-39-1

熊本大学工学部物質生命化学科内

TEL (096) 342-3665～3664 FAX (096) 342-3679

E-mail: jsad@chem.kumamoto-u.ac.jp

編 集 児玉 昭雄（熊本大学） TEL (096) 342-3665 FAX (096) 342-3679

印 刷 〒862-0970 熊本市渡鹿5丁目8番4号

株式会社 かもめ印刷 TEL (096) 364-0291 FAX (096) 279-3457

General Secretary

JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)

Department of Applied Chemistry & Biochemistry

Faculty of Engineering, Kumamoto University

2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, JAPAN

TEL +81-96-342-3665 or 3664 FAX +81-96-342-3679

E-mail: jsad@chem.kumamoto-u.ac.jp

Editorial Chairman

Professor Tsutomu HIROSE

Faculty of Engineering, Kumamoto University

2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan

Tel: +81-96-342-3666 Fax: +81-96-342-3679

E-mail: hirose@gpo.kumamoto-u.ac.jp

Editor Akio KODAMA, Kumamoto University, Tel: +81-96-342-3665 Fax: +81-96-342-3679

E-mail: akodama@gpo.kumamoto-u.ac.jp

www of JSAd: <http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~jsad/>