

Adsorption News

Vol.13, No.4 (December 1999)

通巻No.51

目 次

○巻頭言	
吸着技術に取り組んできて	峯元 雅樹 2
○平成11年度日本吸着学会賞	3
○日本吸着学会・日本溶媒抽出学会 連合年会を終えて	吉田 弘之 7
○研究ハイライト	
ヒドロキシアパタイト／水界面における吸着と複合体形成	嶋林 三郎 8
真空再生を伴う吸着 (VSA) の産学共同装置開発研究	鈴木謙一郎 13
○FOA7スクエア	12
○スポットライト ～連合年会ポスター賞受賞者～	
新規賦活前処理法によるメソ細孔性活性炭の製作	中川 究也 19
弱塩基性陰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	藤原 敬之 20
熱交換型アルミ一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	稲葉 薫 21
○研究室紹介	
大阪電気通信大学工学部電子材料工学科・大学院工学研究科 総合電子工学専攻 室谷研究室	22
宇都宮大学工学部応用化学科 界面物理化学研究室	23

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

吸着技術に取り組んできて

九州大学大学院 峯 元 雅 樹



私の吸着技術への具体的な取り組みは、大学の卒業論文で「ゼオライトによる空気中の炭酸ガスの除去」というテーマを選定したことに始まる。今から30年近くも前のことであり、別に地球温暖化を予想してこのテーマを選んだわけではない。低レイノルズ数域での物質移動係数を測定し、吸着現象を検討する一手段としてこの系を選んだものだ。当時は先輩の使用した手作りのガスクロを修理しながら使い、データをとるのに大分手間取った記憶がある。始めて物質移動係数（シャーウッド数）を求めた時は、大いに感激したものであったが、結果を化工便覧などに記載されている有名なChuの式やCarberryの式と比較したところ、一桁以上小さい値となり、その理由に悩んだ。低レイノルズ数域であるため、流れの不均一性や流れ方向へのガス拡散が原因となっているとの結論に達したのは卒業論文をまとめている段階であった。後に就職してから種々の吸着装置の開発に取り組むようになってからも、特に粒子径が小さい場合には、物質移動係数が見かけ上、かなり小さくなるということを経験した。

その後しばらく吸着とは離れていたが、就職して2年目位の時に、上司から添着活性炭による脱臭装置の開発を取りまとめるようにとの指示を受け、再び吸着に取り組むこととなった。私が勤務していた三菱重工業（株）高砂研究所には吸着のみならず、化学工学や分析、腐食に関し技術の鬼のような人が多数いて、いろんな方面の勉強をさせられると共に大いに鍛えられた。この吸着による脱臭装置の開発が私の会社での仕事や研究活動の原点となっている。その後、活性炭による溶剤回収装置、同じく活性炭によるクリプトン、キセノン、ヨウ素などの放射性排ガス処理装置、繊維活性炭によるフロン回収装置、イオン交換樹脂や活性炭を用いた宇宙ステーション内の空気再生装置、イオン交換樹脂によるエッチング廃液処理・再生装置など多くのプラントの開発に携わったが、大学関係者等多くの方々の御支援を得て、いずれも所期の成果をあげることができた。これらの開発に当っては一環して、現場の調査・状況把握、基礎試験、モデル試験、シミュレーション解析・計算によるシステムの最適化、実機の性能確認・フォローなどをきちんと行うという姿勢が技術の進歩・蓄積につながってくると思う。これらを手抜きすることなく、ちゃんとやることが大事で、やればそれなりの成果は必ず得るものと確信している。当時はこのような調査や研究のための費用も大分かったと思うが、それでもこれらの重要性を十分認識してくれて、予算をつけてくれた関係者には深く感謝したい。

また吸着装置を開発するに当っては、吸着剤の性能の占める割合が非常に大きく、その善し悪しが全体を左右することも多々ある。そのため、吸着剤の情報に関しては、常にアンテナを上げておくことが必要で、私も吸着剤メーカーの人とは大いに議論したり、こちらからの（無茶な？）要望も伝えたりした。メーカーの人にも非常にお世話になったと思う。

吸着装置に限らず、企業での研究や開発は自分一人でやるものではなく、多くの人が協力することで成り立っている。そのためには、良い協力者を得ることあるいは自分が良い協力者になることが大事であり、その意味では私は協力者に恵まれたと思う。これらの関係者に紙面を借りて感謝したい。

エネルギーや環境問題が大きく取り上げられる中、吸着技術は益々その重要性を増している。プロセスの開発者と素材の開発者が一体となり、また企業、大学、国研等の関係者が協力・連携してより良い装置を開発していく必要があろう。そのため、これらの関係者が一堂に会する機会を提供してくれている吸着学会の役割は極めて大きいと思う。

今般、私は縁あって九州大学で教鞭を取ることとなり、直接的な装置開発とは少々離れてしまったが、今後は大学の立場で、企業では必ずしも十分にはできなかった基礎的な面での吸着技術の進歩には大いに努力していきたいと考えてる。

峯元 雅樹 九州大学大学院 教授

略 歴

- | | |
|----------|----------------------------------|
| 1973年 3月 | 東京大学大学院修士課程
化学工学専攻修了 |
| 1973年 4月 | 三菱重工業株式会社入社
高砂研究所及び基盤技術研究所に勤務 |
| 1999年 3月 | 三菱重工業株式会社退社 |
| 1999年 4月 | 九州大学大学院工学研究科
化学システム工学専攻 教授 |

平成11年度日本吸着学会賞

かねて会員の皆様にご推薦をお願いしておりました平成11年度の奨励賞(東洋カルゴン賞)、技術賞および本年度より新設いたしました学術賞につきましては、学会賞選考委員会における慎重審議を経て、以下のように受賞者が決定されました。第13回研究発表会に合わせて開かれました11月28日(木)の日本吸着学会総会において報告され、引き続いての表彰式で各賞の顕彰が行われました。

学術賞

堤 和男氏(豊橋技術科学大学副学長 理学博士)

受賞対象研究: 吸着測定による固体表面のエネルギー状態の解析に関する研究

固体の表面活性は吸着剤、触媒、充填剤など様々な分野に応用される際の機能発現の重要な因子となっている。堤和男氏は、表面活性の研究を、材料の見地から表面官能基の付与・改質および表面親和性などの立場からの表面修飾により行い、その特性は「吸着」および関連の理論を応用した表面(自由)エネルギーの直接測定という手法により解析した。その主な研究成果は、

1. 表面エネルギーおよび表面自由エネルギー解析手法の開発
2. 固体表面修飾と吸着
3. 湿潤・付着現象と吸着を併せた複合材料の界面解析

に大別できる。

同氏はこれら一連の研究に対し、極めて学術的に優れた77報の論文・著書8冊・総説11編等を発表している。よって、同氏は日本吸着学会の学術賞を授与するにふさわしいものである。

奨励賞(東洋カルゴン賞)

松本 明彦氏(豊橋技術科学大学物質工学系助手 学術博士)

受賞対象研究: 新規合成法を利用した多孔性シリカの細孔径、粒子形状、粒子径制御と異種元素の導入に関する研究

松本明彦氏は多孔性シリカ粒子の新規合成法の開発に取り組み、細孔径、粒子形状、粒子径の制御を可能にすると共に、新規な性質を有する細孔性シリカの合成を行ってきた。まず、アルキルアンモニウムを構造規制剤として用いアルコキシシランのアルカリ加水分解を利用することにより、細孔規則性に優れた多孔性シリカを再現性良く短時間で合成する方法を開発した。この手法に基づき、従来制御が困難であった粒子形状を球形、棒状にそれぞれ制御する手法を見出した。さらに、最近の研究活動は、化学的に不活性なシリカ表面にイオン交換性、化学活性点を賦与することを目的として、アルミニウムアルコキシドを用いて細孔性シリカ骨格へのアルミニウム原子の導入などに広がりを見せており、今後の発展が注目される。よって、同氏は日本吸着学会の奨励賞を授与するにふさわしいものである。

奨励賞(東洋カルゴン賞)

鈴木 哲夫氏(京都大学大学院工学研究科化学工学専攻助手 工学博士)

受賞対象研究: 分子軌道法を用いた気相吸着におけるシリカゲル-吸着質間相互作用に関する研究

鈴木哲夫氏は、分子軌道法を用いて気相吸着におけるシリカゲル-吸着質間相互作用を検討し、種々の微視的知見を得ることに成功した。まず吸着質が電子を持つ場合、シラノール基と電子との相互作用により吸着が生じ、その際静電相互作用の寄与が大きいことを明らかにした。また、シラノール基が孤立しているisolatedサイトと隣接しているvicinalサイトについて、吸着質がどちらに吸着しやすいかは吸着質の形状に依存することを明らかにした。さらに、分子軌道法が新規吸着剤の開発に応用可能であることを示唆した。一例として分子軌道計算により硝酸銀添着シリカゲルが高エチレン選択性を有することを推測し、この推測が妥当であることを吸着実験により示した。これら同氏の連続の研究は吸着科学と吸着剤設計手法に新たな知見を加えるものであり、今後の発展が十分期待される。よって、同氏は日本吸着学会の奨励賞を授与するにふさわしいものである。

技術賞

東洋カルゴン株式会社

神保 隆志氏、眞野 利男氏、鈴木 幸治氏、畑井 一行氏、松尾 好高氏

受賞対象技術： 上水高度処理用粒状活性炭の再生技術

現在、粒状活性炭は多くの浄水場で使われているが、特に、オゾン酸化との組み合わせで生物活性炭（BAC）として使用されている。使用された粒状活性炭は、再生され繰り返し使用される。本技術は、この再生法について一連の技術の確立と実績に関するものである。東洋カルゴン株式会社、神保氏らは、高度処理導入計画時の段階から、これらの試験で使用された粒状活性炭の再生試験をいち早く実施し、使用後の粒状活性炭は再生可能であることを確認し、BACの導入が可能であることを明らかにした。さらに、吸着性能の回復率と再生ロス率との関係、原水中に含まれるCa、Al、Mn等の金属類蓄積による再生への影響等を考慮した最適再生方法を確立するとともに、これらの基礎研究に基づいた上水専用の再生設備を開発設置し、現在までに多くの実績を得ている。以上、この分野におけるパイオニアとしての技術の確立への貢献は多大なものがあり、また、上水高度処理の普及に大きく寄与したといえる。よって、同氏らは日本吸着学会の技術賞を授与するにふさわしいものである。

技術賞

鐘紡株式会社

丸茂 千郷氏、茨木 敏氏、木下 龍生氏、小島 健治氏、幅田 英告氏

受賞対象技術： フェノール系活性炭の開発

丸茂氏らは、自社開発の特殊フェノール樹脂を主原料とし、それらを特定のプロセスで処理した後、厳密に制御した条件下で炭化・賦活することによりフェノール系活性炭として、分子ふるい炭素；商品名「ベルファインMG」、電気二重層コンデンサー用電極材；商品名「ベルファインE」、球状活性炭；商品名「ベルファインAB」の商品群を開発した。「ベルファインMG」は、優れた吸着容量と選択吸着性を有し、圧力スイング吸着式窒素ガス発生装置として製品化しており、販売実績は、平成10年までに278台に達している。「ベルファインE」は優れた静電容量と良好な電解液親和性を有する電気二重層コンデンサー用電極材として用いられている。「ベルファインAB」は、優れたトリハロメタン吸着能を備えており、浄水用活性炭として来春実用化の予定である。以上の研究は、活性炭吸着技術の進展に大きく貢献するものである。よって、同氏らは日本吸着学会の技術賞を授与するにふさわしいものである。



平成11年度日本吸着学会賞受賞者

奨励賞を受賞して

受賞対象研究：

新規合成法を利用した多孔性シリカの細孔径、粒子形状、粒子径制御と異種元素の導入に関する研究



豊橋技術科学大学工学部

松本 明彦

この度は荣誉ある日本吸着学会奨励賞(東洋カルボン賞)を賜り誠に光栄に存じます。日頃ご指導を賜っております豊橋技術科学大学副学長 堤和男教授、今回の一連の研究の共同実施を快諾され指導下

されたドイツ Universität Mainz の Unger 教授に御礼申し上げます。また、私に吸着研究の機会を与えてくださり、学位取得から現在に至るまでご指導、ご助言を下さいました千葉大学理学部教授 金子克美先生に感謝申し上げる次第です。また、研究発表会等の場において数々有益な助言を賜りました吸着学会の諸先生、企業の方々に厚く御礼申し上げます。

多孔性固体への気体の吸着機構を調べるには、細孔構造、表面構造が明らかな多孔体をモデル物質として用いることが不可欠です。このため、1980年代まではモデル多孔体はマイクロ細孔性ゼオライト、活性炭素繊維(ACF)等に限定されていました。しかし、1990年に世界初の規則的なメソ細孔性シリカ FSM-16 が、続いて1992年に MCM-41 が報告されて以来、メソ細孔領域へ研究が拡大され、吸着ヒステリシスの発現機構などについて新たな知見が得られてきています。これらのメソ多孔体が報告された頃から、私自身もメソ多孔体を表面修飾、吸着熱測定、選択吸着等の研究に利用したいと考えていましたが、これらメソ多孔体は合成過程の複雑さゆえに細孔構造規則性の良いものを再現性よく調製することが困難でした。このため、質の良いメソ多孔体を、出来れば何とか簡

単に合成できる方法はないものかと考えていました。そこで1996年に海外で研究をする機会が得られた折、当時既に MCM-41 合成に関する研究を開始していた Unger 教授に受け入れをお願いし、博士課程の学生であった Grün と共に MCM-41 の新規合成法の研究を始めました。

私がドイツを訪れた当時、Unger 教授は EU のシリカプロジェクトの責任者として、球状シリカ粒子の合成も手がけていました。このとき用いられていたのがアルコキシシラン(AS)のアルカリ加水分解でした。そこでこの手法を応用した MCM-41 の合成法を研究しました。そして構造規制剤となる界面活性剤の種類・濃度、温度、pH、原料組成比などの様々な条件を検討した結果、従来法のような長時間の水熱熟成することなく、30分程度で細孔構造規則性に優れた MCM-41 を“あっけなく”合成することが出来るようになりました。この方法は従来法と比較して細孔性の再現性も良く、一度に比較的多くの量を合成することが出来るだけで無く、原料に金属カチオンを含まないために純粋なシリカからなる MCM-41 を得ることが出来ます。また、水熱処理の併用あるいは原料の添加法を工夫することにより、粒子形状をそれぞれ棒、球状粒子にすることも出来ました。これらの結果はドイツ滞在中にイギリスの Bath で開催された第4回 Characterisation of Porous Solids (COPS) で発表することが出来ました。手前味噌で恐縮ですが、その後、Max Plank Institut (Mülheim) の Prof. Schüth らが、報告されている種々の方法で合成した MCM-41 の再現性、構造規則性を比較して我々の合成法が最も優れていた旨を1999年に開催された第5回 COPS で発表していました。更にこの合成法は AS にアルミニウムアルコキシドを添加することによりシリカ骨格に四配位の Al 原子を容易に導入出来ることも判り、イオン交換性、親水性サイトの賦与が期待出来ます。現在はこれらの結果に基づき、メソ多孔性シリカ表面への化学修飾、均一な細孔性と球形粒子の特徴を生かした物質分離への応用を検討しています。

今回の受賞を励みとし、吸着化学の研究に取り組んで行きたいと存じます。今後ともご指導賜りますよう宜しくお願い申し上げます。

受賞対象研究：

分子軌道法を用いた気相吸着におけるシリカゲル—吸着質間相互作用に関する研究



京都大学大学院工学研究科

鈴木 哲夫

この度は日本吸着学会奨励賞(東洋カルボン賞)を賜り誠に光栄に存じます。今回の受賞対象となった研究を行うにあたりご指導頂いた京都大学の岡崎守男名誉教授と田門肇教授に厚く御礼申し上げ

げます。

昨年のノーベル化学賞受賞者である J. A. Pople 教授らのグループが作成した非経験的分子軌道計算プログラム“Gaussian”が商品化されたのは1980年代でした。そのころ私は学生で、量子化学が専門の研究室に在籍していました。そのため Gaussian が隔年ごとのプログラムの改良と計算機の急速な発展により現象解析ツールとして完成していくのを目の当たりにし、分子軌道理論の研究が転換期にあることを痛感しました。いつか分子軌道計算をツールとして用いる研究を手掛けたいと考えておりましたところ、1992年に京都大学工学部化学工学教室の助手として採用され、吸着分野の研究に携わる機会を得たことで、希望をかなえることができました。

ご存知のように、吸着剤の性質・性能を決める主因の一つ

は吸着サイトであり、吸着サイトが異なれば分離可能な分子が異なります。そこで、吸着剤を設計する場合、どのような吸着サイトが対象分子を分離するのに有効であるか検討する必要があります。こうした検討に分子軌道計算を適用できるのではないかと期待から受賞対象研究を行いました。例としてシリカゲルを取り上げ、気相吸着におけるシリカゲル-吸着質間相互作用に着目して検討を行ったのですが、その結果対象となる吸着質に対して有効な吸着サイトの形状や種類を分子軌道計算により推定できることがわかりました。特に、シリカゲルに金属塩を添着するとエチレン選択性が発現するかどうか分子軌道計算で調べたところ、硝酸銀添着により選択性が得られると推定されました。そこで実際に硝酸銀添着

シリカゲルを作製して吸着実験を行った結果、エチレン選択性を確認できました。これらの事例から、分子軌道法は吸着剤設計に援用可能であると思われます。

分子軌道計算は、あまり大きな分子系は取り扱いえない等、まだまだ不完全なツールですが、実験では得にくい知見が得られるという長所があります。実験による検討結果と突き合わせることで、現象に対しより深い洞察を行うことが可能となります。今回の受賞を励みとして、これからも計算と実験の両面から吸着分野の研究に精進する所存です。どうか今後とも吸着学会の皆様のご指導ご鞭撻を賜りたく、宜しく御願い申し上げます。

技術賞を受賞して

受賞対象研究：

上水高度処理用粒状活性炭の再生技術

東洋カルゴン株式会社

神保 隆志、眞野 利男、鈴木 幸治
畑井 一行、松尾 好高



今回受賞の対象となりました技術は「高度浄水処理用粒状活性炭の再生技術」という、既に一般的なものになりつつある技術です。しかし、技術開発・導入時に当社が果たしたパイオニア的な役割を御評価いただき、荣誉ある「日本吸着学会・技術賞」を賜わることができ、身に余る光栄を感じると

共に深く感謝いたします。

現在、粒状活性炭は多くの浄水場で使用されています。5年ぐらい前までは、活性炭と言えば粉状が主流でしたが、大規模浄水場での導入をきっかけに急速に普及してきました。粒状活性炭の高度浄水処理への導入のために、10年以上前から、いくつかの浄水場でパイロット試験が行われ、処理水質の評価、装置（活性炭吸着池など）の評価などが行われてきました。弊社においても使用中の活性炭の評価、当時、技術的に先行していたヨーロッパの情報提供などを積極的に行い、また「再生」についても、研究室規模の再生炉を使用して様々な条件で再生操作を行い、使用済炭（パイロット試験で使用された活性炭）及びその再生炭の性状を評価することにより、使用済炭の劣化の状態と再生時の吸着性能回復率の関係、その他物性の評価を行ってきました。それらの結果からヨウ素吸着性能については使用済炭のそれから200から300回復する事が確認でき、高度浄水処理においても粒状活性炭が再生使用可能であることが確認できました。現在では、実際の高度浄水処理施設の活性炭再生が始まっており、これまでの結果はパイロット試験の結果を裏付けるものとなっています。しかし、最近になってパイロット試験結果から推定された最適使用期間をはるかに越えた活性炭が再生される例が増えてきており、再生条件決定においてさらなる検討が必要となっています。

今後は、「使用済炭の劣化状況」と「実際の再生炉の最適再生条件」の関係のデータを蓄積・解析し、効果的な再生を行い、より経済的かつ環境に優しい高度浄水処理トータルシステムの構築に貢献したいと考えております。今後もご指導ご鞭撻を賜りますようよろしくお願い致します。

受賞対象研究：

フェノール系活性炭の開発

鐘紡株式会社

丸茂 千郷、茨木 敏、木下 龍生
小島 健治、幅田 英告

この度は、日本吸着学会技術賞を賜り、誠に光栄に存じま

す。今回受賞対象となりました技術は、自社開発の特殊フェノール樹脂を主原料として、特定のプロセスで処理した後、厳密に制御した条件下で炭化・賦活することにより高機能性フェノール系活性炭とし、各種工業分野に応用する技術であります。

具体的には、窒素・酸素分離用の分子ふるい炭素（MSC）電気二重層コンデンサー用電極材浄水用球状活性炭として実用化を図っております。分子ふるい炭素は自社開発の「PS A式窒素ガス発生装置」の分離材として使用しており、平成



2年より販売している「PSA式窒素ガス発生装置」はオン

サイトの常温ガス分離装置として好評で、年々納入実績を伸ばしております。また、電気二重層コンデンサー用電極材は、静電容量が大きい、電解液との親和性が良好であるなどの優れた特性を有しており、着実に使用実績を伸ばしております。さらに、浄水用球状活性炭は優れたトリハロメタン吸着能を示し、早期実用化に向けた開発を推進中であります。

近年、活性炭はその機能が改めて見直され、種々の新規用途で応用が進んでおりますが、フェノール系活性炭は、不純物含有量が少ない、均一な細孔を形成し易い、硬度が高く粉が出にくい、などの優れた特長があり、今後も種々の分野で応用が広がる可能性を含んでおります。この度の受賞を励みとし、ガス分離分野、環境分野、エレクトロニクス分野等において今後も一層の応用展開を図り、吸着分離技術の進展に貢献していく所存であります。

学術賞を受賞されました堤 和男先生には次号への記念寄稿をお願いしました。

(編集局)

日本吸着学会・日本溶媒抽出学会連合年会を終えて

実行委員長 大阪府立大学 吉田 弘之

平成11年10月28日(木)～29日(金)、大阪府立大学において日本吸着学会・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)が開催された。前日までの雨がうそのように晴れ上がり、両日とも心地よい秋晴れとなった。両学会合わせて、発表件数は113件(吸着学会から、特別講演2件、口頭発表36件、ポスター発表30件、合計68件;溶媒抽出学会から、特別講演2件、口頭発表33件、ポスター10件、合計45件)であった。参加者数は275名、懇親会参加者は143名という多数にのぼり、活発で、元気のいい、盛大な年会となった。

溶媒抽出学会との連合年会は、境界領域の研究の相互理解と懇親を深めることを目的に始められたもので、昨年度の佐賀に引き続き2回目である。今回は、特別講演とポスター発表は両学会同一会場で、口頭発表はそれぞれ会場を異にして並列で行うようにしたが、発表件数が多かったため、2日間で全件数をこなすのが精一杯であった。今後、さらに吸着分野の研究が活発化し、発表件数が増加することが予想されることから、2日間では無理となる可能性もある。

口頭発表の会場では、活発な討論が行われた。1件の持ち時間をオーバーし、プログラムが後ろにずれ込むケースが多く、質疑応答の時間をもっと長くする必要があると痛感した。次回の反省材料にしていただければと思う。吸着学会の口頭発表会場には、溶媒抽出学会会員もかなり聞きに来られていた。連合年会の目的通り研究の相互理解が深められたものと思う。ポスター発表は、講演番号を偶数番号と奇数番号に分け、それぞれ1時間ずつ発表を行うようにした。この結果、非常に活発な討論が行われ充実したものになったと思われる。

学会賞は、従来からの奨励賞(東洋カルゴン賞)と技術賞にくわえて、本年度から学術賞もスタートした。詳細は省略するが、総会の授賞式では、各受賞者の素晴らしい業績に対



「連合年会ポスター賞受賞者」

し温かい賞賛の拍手が送られた。

28日の懇親会には、冒頭に記したとおり143名という多数の皆様が参加された。恒例の若手研究者に対するポスター賞の授賞式も行われた。受賞された方々はもちろん、受賞されなかった方々も来年度の受賞を目指し研究をさらに発展させることを期待したい。2次会は、リーガロイヤルホテル26階にあるリーガトップで開催した。両学会から50名近く参加頂いた。堺の夜景を楽しみながら夜遅くまで懇親の酒を酌み交わし、楽しい一夜を過ごした。

最後に、この連合年会の準備期間および年会当日、両学会の多くの会員の皆様から温かいご支援、ご助言、ご援助を賜りました。実行委員会一同深く感謝しております。この場を借りて厚く御礼申し上げます。また、2000年度の年会も溶媒抽出学会との連合で、日本原子力研究所東海研究所で10月19日(木)、20日(金)に開催予定となっています。多数のご参加と活発な討論を楽しみにしております。

研究ハイライト

ヒドロキシアパタイト/水界面における吸着と複合体形成

Adsorption and Complex Formation on the Interface of Water/Hydroxyapatite

徳島大学薬学部薬学科
The University of Tokushima, Faculty of
Pharmaceutical Sciences

嶋林 三郎*、日野 知証
Saburo Shimabayashi* and Tomoaki Hino

KEY WORDS:

Hydroxyapatite (HAP); Adsorption; Surface complex;
Hydrophobic interaction; Intermolecular complex;
Hemimicelle/admicelle; Bovine serum albumin (BSA);
Sodium dodecylsulfate (SDS); Crystal growth of HAP;
Phosphate ester

1. はじめに

1960年代から1970年代にかけてコロイド化学の分野では、水の構造や疎水性相互作用が大きな話題となっていた。この時期に研究を始めた筆者(嶋林)の最初の研究テーマは「水溶液中における高分子-低分子間の疎水性相互作用」であった。非イオン性高分子であるポリビニルピロリドンやポリビニルアルコールはイオン性界面活性剤である硫酸ドデシルナトリウム($C_{12}H_{25}SO_4Na^+$; 以下SDSと略記)などと炭化水素鎖間(疎水基間)の相互作用により水中で複合体を形成する。この複合体はときには界面活性剤ミセル様の、ときには高分子電解質様の性質を示す。このことを種々の測定・実験結果から検討し、その特性をコロイド系あるいは粗大分散系の安定化に利用し、また薬学分野へ応用することが、この研究の目的であった。このような高分子-低分子間複合体が分散粒子に吸着し、分散系の安定性(凝集・分散)に及ぼす影響については総説[1]に総括した。

1970年代後半からは、哺乳類硬組織の無機主成分であり、また人工骨・人工歯根の材料として、あるいは分離用カラムの充填剤としても用いられるヒドロキシアパタイト(HAP, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, 塩基性リン酸カルシウム)を取り扱うこととなり、生体に関連する無機物や有機物(低分子及び高分子)とHAPとの結合状態や吸着機構を検討した[2,3]。今回ここで紹介するのは、これら2つのテーマをジョイントした研究(HAP表面で高分子複合体を形成させるとどのようなことがおこるか?)の一部である。

高分子に対して界面活性剤イオンが結合するのは、いわば線状の吸着媒に対して点あるいは小さな線分が「吸着」することであり、固有の特殊事情(協同効果)を考慮する必要があるものの、基本的にはLangmuirの吸着等温式が適用でき

る範疇である。同様の言いまわしをすれば、固体表面(HAP)に対して高分子あるいは低分子が吸着することは、面に対して線あるいは点(あるいは線分)が「結合」することである。したがって、HAP表面に高分子が吸着し、その吸着高分子に対して低分子が結合するのは、面の上に線が、その線の上に点が吸着することである[4]。このような系は一見したところはなほ煩雑そうに見えるが、基本に戻って、吸着したchemical speciesの化学ポテンシャルと遊離平衡状態にある未吸着のchemical speciesの化学ポテンシャルとが等しくなる状態が平衡状態であると考えればさほど難解でもなく、通常の気相吸着や液相吸着と同じ考え方にしたがって検討できる。

2. SDSがHAPと結合すると

HAPは白色微粉末で蒸留水中には僅かに溶解する。HAPが蒸留水中で溶解するときは、結晶HAPの組成通りの比($Ca/Pi=10/6$)でカルシウムイオン(Ca)とリン酸イオン(Pi)とが溶出する。しかしこのHAPをSDS水溶液中に懸濁させると、HAPは異常な溶解挙動を示した。すなわちFig. 1に示すように、添加SDS濃度の増加とともにHAPから溶出するPiの濃度 $[Pi]_f$ は単調に増加したのに対して、 Ca の濃度 $[Ca^{2+}]_f$ は一旦低下したのち増加した[5]。HAP

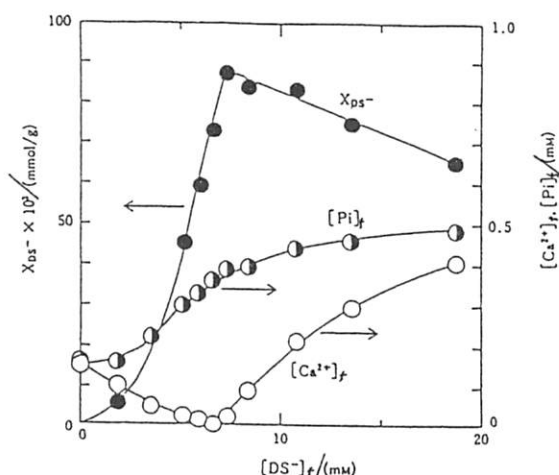


Fig. 1 Effect of concentration of dodecylsulfate anion on X_{DS^-} , $[Pi]_f$, and $[Ca^{2+}]_f$, as a function of a free concentration of DS^- , $[DS^-]_f$, at 30 °C. $[HAP] = 2$ g/dl.

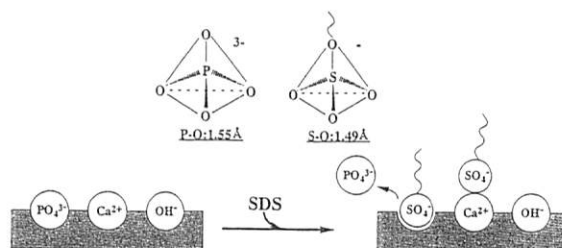


Fig. 2 Chemical structure and size of phosphate and sulfate groups (upper), and schematic illustration of the adsorption of SDS on the surface of HAP (lower)

の組成比 ($\text{Ca}/\text{Pi}=10/6$) どおりに溶解しない (incongruent) この奇異な溶解現象は次のように解釈された。

SDSの硫酸基のサイズ (四面体構造のS-O原子間距離 $=1.49\text{\AA}$) はHAPのPiのサイズ (四面体構造のP-O原子間距離 $=1.55\text{\AA}$) とほぼ同じであるので、SDSはHAP表面のPiとイオン交換(同型置換)することによって、あるいは表面Caに対する静電引力によって、HAPへ吸着する (Fig. 2) [6]。しかし水中ではHAPの溶解度積(正確に言えば熱力学的活量積)は一定に保たれねばならないので、水中のPi濃度の増加とともにCaの溶出は抑制され、そのCaの濃度(活量)は低下する。SDSがミセルを形成する濃度(臨界ミセル形成濃度、cmc)に達するとCaは対イオンとしてミセルへ捕捉されるので、水中のCaの分析濃度(=水中遊離濃度+ミセル結合濃度、すなわちFig. 1の $[\text{Ca}^{2+}]_t$) が増加してもCa活量としてはむしろ低下している。

このような背景を持ちつつHAPへ吸着したSDSの吸着等温線がFig. 1の X_{DS} で示されている。Fig. 1の横軸は吸着平衡に達したのちの母液中のドデシル硫酸アニオンDSの分析濃度(平衡濃度)である。等温線が低濃度領域でやや下に凸になっているのは吸着したDSイオン間に疎水性相互作用(横の相互作用、協同効果)のあることを、高濃度側で平衡DSの濃度増加にもかかわらず吸着量が低下しているのは母液中のミセル形成とHAP表面の吸着相形成とが競争していることを、それぞれ意味している。後者については、母液中でのミセル形成の方がHAP表面で吸着相を形成するよりも安定であるので、HAP表面から水中のミセルへDSが移行しているともいえる。

SDSと同じくその化学構造に硫酸基を持つ高分子電解質であるコンドロイチン硫酸ナトリウム(Na_2Chs)を用いても、類似の溶解現象が見られた。すなわちFig. 3に示すように、 NaChs の添加量とともにPiの溶出量が大きくなるのに対して、「高分子と結合せず透析膜を透過しうるCa」の濃度は低下し

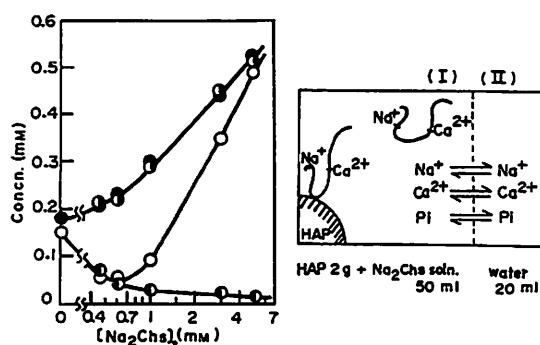


Fig. 3 The dialysis system is illustrated on the right-hand side, where the vertical dotted line is the dialysis membrane. The equilibrium concentrations of each species at 30°C are shown on the left-hand side as a function of a concentration of Na_2Chs added in the system. $\circ$: $[\text{Ca}^{2+}]_I$, $\bullet$: $[\text{Ca}^{2+}]_II$, $\bullet$: $[\text{Pi}]_I$, $\circ$: $[\text{Pi}]_II$, where the subscripts I and II indicate the compartments I and II shown in the right-hand side

た。このことから、Piは Na_2Chs の硫酸基とのイオン交換によって、CaはHAPの溶解度積を満足させしかも媒質中のポリアニオンと対イオン結合(イオン凝縮)しつつ、溶出することを結論した。このようにして、SDSミセルやChs高分子鎖は溶出したCaのreservoirとして作用していることがわかり、そのおかげでHAPから過剰のCaが溶出してもそのCaの活量は増大せず、HAPにはincongruentな溶解が進行していることが結論された [7]。

上に述べたようなSDSのHAPへの結合様式の検討から、(1)SDSの炭化水素鎖は水相側へ配向していること、したがって(2)HAP表面に疎水基を植え付けるとHAPを疎水的な表面へ改質できること、すなわち(3)疎水基を持つ物質でHAPに対して非吸着性でも、SDS共存下ではHAPへ吸着させうることを推論した。このことについて次節に述べる。

3. 吸着SDSがHAP表面で炭化水素鎖を水中へ配向させると

3-1.界面混合ミセル形成と界面可溶性 非イオン性界面活性剤であるpolyethylene glycol mono-*p*-isooctylphenyl ether (Triton X-100, TX-100と略記) やpolyethylene glycol mono-*p*-nonylphenyl ether (Triton N, TNと略記)、あるいは水難溶性色素であるmethyl yellow (MYと略記)は単独では水中のHAPへほとんど吸着しないが、SDSの共存でHAPへ多量に吸着した。これは、界面でSDSが形成するミセル (admicelle, hemimicelle) がこれらの物質を取り込むためであるといえる。

ここでは例としてTX-100の吸着について述べてみよう [8]。水中にHAP, SDS, TX-100の三者を共存させると、SDSは既に述べた機構でHAP表面へ吸着する。これと同時に水中ではSDSとTX-100が混合ミセルを形成する (Fig. 4 (A))。この混合ミセルに相当する会合体がHAP表面でも形成されるので、すなわち疎水基間の相互作用で、TX-100はその疎水基をHAP表面へ配向させて取り込まれることになる。Fig. 4 (B) からわかるように、この吸着量はSDS添加濃度

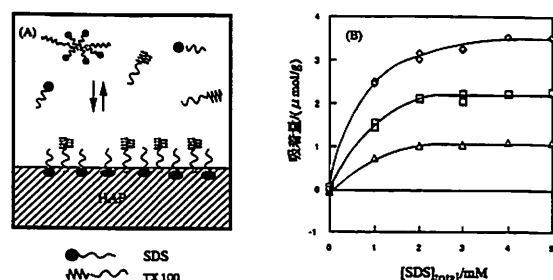


Fig. 4 (A) Schematic illustration of the system of $\text{SDS} \cdot \text{TX-100} \cdot \text{HAP}$ in water. (B) Adsorption amount of TX-100 as a function of a concentration of SDS added into the solution at 30°C , where the concentrations of added HAP and TX-100 were kept constant. $[\text{HAP}] = 2.5\text{ g/dl}$. $[\text{TX-100}] = 92.60\text{ }\mu\text{M}(\diamond)$, $61.73\text{ }\mu\text{M}(\square)$, and $30.87\text{ }\mu\text{M}(\triangle)$

に著しく依存しており、SDS無添加ではTX-100の吸着量はほとんどゼロであるが、SDSの十分な量が存在すると添加したTX-100の大部分はHAP表面へ吸着されてしまう。

HAP表面にはPi, Ca, OHのイオンが露出しており、これらのイオンはイオン性水和をしているので、生のHAPはTX-100に対して親和性を示さない。むしろHAPとTX-100の水和層どうしの反発で、TX-100には僅かながら「負の吸着」、すなわちHAPの存在でバルク水相中のTX-100の濃度が上昇する傾向が見られた。しかしSDS処理によりHAP表面に疎水基を植え付けると、疎水基間の相互作用によってTX-100のHAPへの吸着が進行したといえる。TX-100よりも疎水基（炭化水素鎖）の炭素数の多いTNでは、さらにその吸着量が大きくなる。

MYは蒸留水中には溶解しないが、SDSの共存によって水中のミセル中に取り込まれて可溶化される。HAP表面に形成されるSDS凝集体 (admicelle, hemimicelle) 内部へも同じ機構によって「可溶化」されるので、HAPをSDSで処理するとHAP粒子はMYで着色され黄橙色となることもわかった [9]。

3-2. 吸着牛血清アルブミン (BSA) の変性 BSA (MW = ca. 66,000) は回転楕円体状の形状をした蛋白質 (長軸140 Å、単軸40 Å) であり、BSA構成アミノ酸のうち疎水性アミノ酸は回転楕円体内部に局在し、親水性アミノ酸が回転楕円体表面に露出するように、その蛋白質構造ができています。BSAが多量のSDSと疎水性相互作用をするとこの構造がひずみ、BSAは変性する。ここではHAP/水界面におけるSDSによるBSAの変性について考えてみよう。

水中でBSAとSDSが共存するとき、HAPに対する両者の吸着量の変化を示したのがFig. 5である [10]。横軸は吸着平衡に達したのちの硫酸ドデシルアニオンDSの濃度である。BSAの吸着量(△印)はSDSの共存で増加し、同時にDSの吸

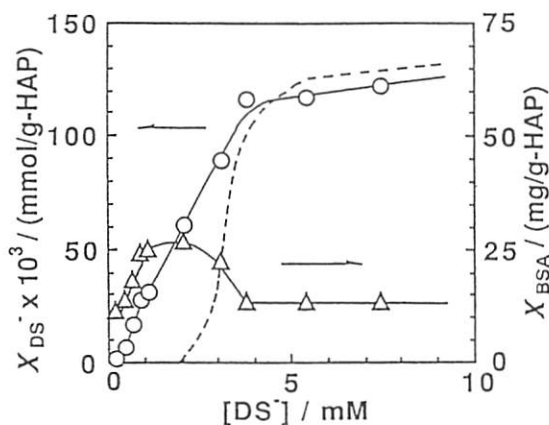


Fig. 5 Adsorption amount of SDS(○) and BSA(△) by HAP as a function of a concentration of free SDS at 25 °C and pH 7.0. Dotted line shows the adsorption isotherm of SDS in the absence of BSA as a reference. [BSA]_{added} = 220 mg/dl, [Pi]_{added} = 10 mM, [NaN₃]_{added} = 0.02 %.

着量 X_{DS} もBSA無添加の場合(破線)に比べBSA共存で増加した(○印)。これはSDSとBSAの協同的吸着といえる。つまり、HAP表面に直接吸着したSDSの疎水基がBSAにさらなる吸着サイトを提供することと、BSAに結合したSDSの硫酸基がHAPに対して親和性を示すことによって、BSAのHAPに対する吸着量が増大する。このようにしてHAPへ吸着したBSAは既にSDSと結合しているので、あるいは吸着BSAに対してSDSがさらに結合するので、SDSのHAPに対する見かけ吸着量も増加する。

しかし、SDSの吸着量がさらに増加すると、BSAの吸着量は極大値を示し、それよりも高濃度側ではかえって低下してプラトーに達した。これは結合SDSによって吸着BSAがHAP表面で変性して分子が拡がり、BSA分子あたりの吸着占有面積が大となったためと考えられる。プラトーに達するDS濃度付近で、破線 (BSA無添加) で示すDS吸着量が○印 (BSA添加) で示すDS吸着量に追いついているのは、HAP表面におけるBSAの存在密度が低下するため、あるいはBSAの吸着層の厚みに変化が生じるためであろう。

3-3. ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) の吸着 先に述べたNaChs [7] やBSA [10] のような高分子電解質は、たとえSDSが存在しなくても、高分子の電離基とHAP表面イオンとの静電的相互作用によって容易にHAPへ吸着する。しかし非イオン性高分子のHPC [6] はSDS不在ではごく僅かしか吸着しない。このことは、HPCが分子構造として持っているエーテル結合の-O-やアルコール性の-OHは、HAP表面のOHイオンと水素結合をする可能性があるものの、HAPへの吸着にはたいして寄与していないことを意味している。しかしSDSの共存によりHPCの吸着量は顕著に大となった。これはHPCの持っているhydroxypropoxyl基が吸着SDSの炭化水素鎖と疎水性相互作用をし、界面複合体を形成するためである。同時にSDSのHAPに対する見かけの吸着量もHPCの存在で大となった。これは吸着したHPC分子鎖上にある空のSDS結合サイト (すなわちhydroxypropoxyl基) へ、水中にあるSDSがさらに捕捉されるためである。

Fig. 6にSDS処理したHAP表面へのHPCの吸着機構の概念図を示す。水中へ着きだしたSDSの疎水基に対して、

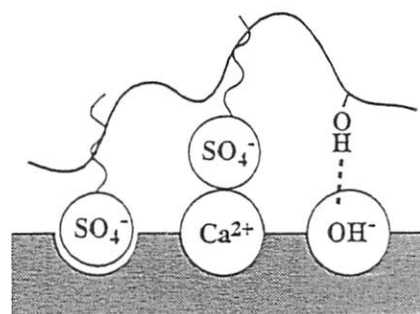


Fig. 6 Schematic illustration of the adsorption of SDS and HPC on the surface of HAP. The OH-group of HPC might interact with the surface OH⁻ of HAP through the hydrogen bonding.

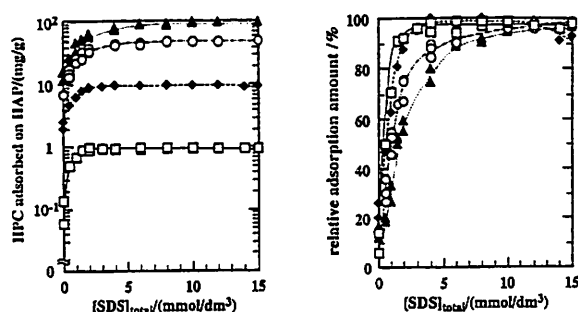


Fig. 7 HPC adsorption as a function of the concentration of added SDS, where the HPC concentration was kept constant at 0.01 g/dl (□), 0.1 g/dl (◆), 0.5 g/dl (○), and 1 g/dl (▲). [HAP] = 10 g/dl, [NaCl] = 0.9 %, and $T = 30^{\circ}\text{C}$.

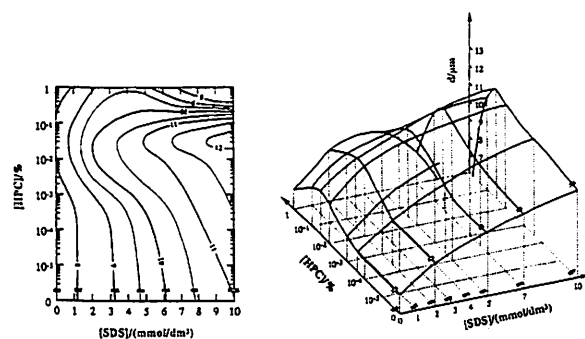


Fig. 8 Mean diameter of secondary particles of HAP as a function of concentrations of SDS and HPC. Three dimensional contour plot (right), and two dimensional projection within contour lines (left). The digit on each curve represents the mean diameter in the unit of micrometer.

HPCの疎水基が絡み合うように結合する。上に述べたHPCの-O-基や-OH基も、HAP表面にあるOHイオンと弱いながら水素結合してHPCの吸着に関与するであろう。

0.9% NaCl水溶液中に一定量のHAPとHPCを添加し、SDS濃度によるHPCの吸着量の変化を調べた結果が、Fig. 7に示されている。HPCが希薄(0.01 g/dl)であっても濃厚(1 g/dl)であっても、SDS濃度とともにHPCの吸着量は増大し、添加SDSが十分に高濃度になればほとんどのHPCが吸着されることがFig. 7からわかる。

Coulter counterで水中に懸濁したHAP粒子の平均2次粒子径を調べると、SDSとHPCの濃度の組み合わせでHAP粒子に凝集あるいは分散効果が見られた。この関係をFig. 8にHAP平均2次粒子径についての等高線と鳥瞰図で示した。0.9 % NaCl水溶液中(HPC, SDS無添加)では粒径は小さい(8 μm 以下)が、SDS 10 mmol/lとHPC 0.03 %が共存する場合には12 μm 以上にまで増加(凝集)し、さらにSDSとHPCの濃度が大となると(SDS 10 mmol/l, HPC 1 %) 粒径は再び8 μm 以下にまで低下(分散)した。これはSDSの介在のもとで吸着したHPCが、伸びてHAP粒子間を

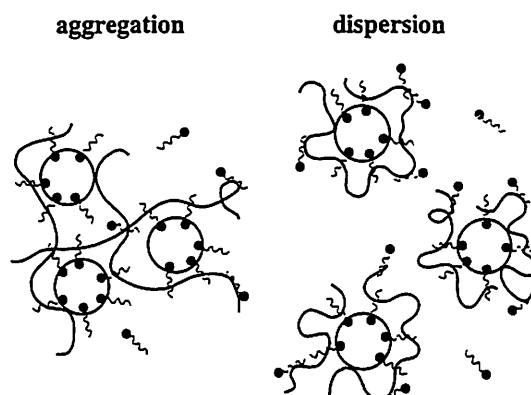


Fig. 9 Schematic illustration of the aggregation/dispersion effect of the surface complex on the HAP suspension.

架橋したり(凝集)、HAP粒子表面でloopやtailを形成して凝集を阻害したり(分散)、あるいは結合SDSの静電的な効果でHAP粒子間に反発作用をひき起こしたり(分散)、するためである。この概念図をFig. 9に示した。

3-4.リン酸エステルによるHAPの結晶化の制御(同型置換と不均一核形成) 水溶性のポリビニルアルコールリン酸エステルやセリンリン酸エステルのリン酸基はHAP結晶核のPiのサイトへ同型置換によって侵入し(結晶毒)、HAPの結晶化やHAPの結晶成長を妨げた[11,12]。しかし水難溶性のリン酸セルロース[12,13]やモノアルキルリン酸(遊離酸型、水難溶性の微粉末)[14,15]をHAPの過飽和水溶液に添加すると、その固体粒子表面にあるエステル型のリン酸基の近傍へ母液にあるCaが集められてHAPの結晶核となり、HAPの結晶化を促進した。水溶性のモノアルキルリン酸アルギニン塩は水中でミセルを形成し、その表面へCaを対イオンとして結合させるので、この場合にもまた不均一核形成機構によってHAPの結晶化を促進した[14]。しかしSDSの場合にはこの作用は弱かった。これはリン酸基よりも硫酸基の方がCaに対する親和性が低いと考えられる[15]。

このように、同型置換による結晶核への「偽物」の侵入や、母液中におけるリン酸基や硫酸基のCaに対する親和性の程度の違いが、HAPの結晶化や結晶形成に大きな影響を与えることがわかった。有機リン酸エステルのHAPに対する吸着とイオン交換については別報[16]に総説としてとりまとめた。

4. HAP表面での複合体形成の意義とは(まとめ)

非イオン性の物質は一般にHAPへ吸着しにくい、SDSのように電離基と疎水基を持つ両親媒性物質はHAPへ容易に吸着した。この吸着した両親媒性物質が仲介して、直接にはHAPへ吸着できないような物質でもHAPへの結合が可能となり、界面複合体形成により協同吸着や凝集/分散効果などが見られた。

この特徴を利用してHAP-高分子界面複合体を薬物の保持

担体(徐放型、埋込型)とすることが考えられる。また、動物の硬組織は無機物(HAP微結晶)と有機物(蛋白質・多糖・リン脂質など)からなる複合材料である。この硬組織の形成にもHAP微結晶間に有機物が介在して粒子間架橋(凝集)が起こる上述のメカニズムが関与しているといえる。このことは、人工骨や人工歯根の生体親和性を物理化学の立場から考察するに際しても重要であろう。

5. 参考文献

- [1] S. Shimabayashi, T. Uno, and M. Nakagaki, *Colloids and Surfaces, Part A*, **123-124**, 283 (1997).
- [2] S. Shimabayashi and T. Uno, "Hydroxyapatite-biopolymer interactions", in "Polymeric Materials Encyclopedia", J.C. Salamone (Ed.) Vol.5 (H-L), pp.3142-3147, CRC Press, Boca Raton, FL (1996).
- [3] 嶋林三郎、薬学雑誌、**107**, 323 (1987).
- [4] 嶋林三郎、科学と工業(社団法人大阪工研協会発行), **55**, 434 (1981).
- [5] S. Shimabayashi, H. Tanaka, M. Nakagaki, *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 4474 (1986).
- [6] S. Shimabayashi, S. Nishine, T. Uno, and T. Hino, "Adsorption of hydroxypropyl-cellulose on hydroxyapatite via formation of surface complex with sodium dodecylsulfate", in "Water Soluble Polymers", Amjad Zahid (ed.), Chapter 9, Plenum Press, New York, N.Y. (1998).
- [7] S. Shimabayashi and K. Itoi, *Chem. Pharm. Bull.*, **37**, 1437 (1989).
- [8] 嶋林三郎、星野昌志、日野知証、未発表データ(1999).
- [9] 嶋林三郎、大西貴久、日野知証、日本薬学会第119年会(徳島)、講演要旨集#30PY14-060(1999).
- [10] S. Shimabayashi and M. Matsumoto, *Phosphorus Research Bulletin*, **2**, 57 (1992).
- [11] S. Shimabayashi and Y. Tanizawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 1810 (1990).
- [12] S. Shimabayashi, N. Hashimoto, H. Kawamura, and T. Uno, "Formation of hydroxyapatite in the presence of phosphorylated and sulfated polymer in an aqueous phase", in "Mineral Scale Formation and Inhibition", Amjad Zahid (ed.), Chapter 14, Plenum Press, New York, N.Y. (1995).
- [13] S. Shimabayashi, N. Hashimoto, and T. Uno, *Phosphorus Research Bulletin*, **3**, 7 (1993).
- [14] S. Shimabayashi, K. Furukawa, and T. Hino, 218th ACS National Meeting, Div. of Colloid and Surface Chem (New Orleans, August 1999), Abstract #186, 論文集印刷中(in "Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies", Amjad Zahid (ed.), Plenum Press, New York, N.Y., 2000年出版予定).
- [15] 古川圭子、日野知証、嶋林三郎、第52回コロイドおよび界面化学討論会(盛岡)、講演要旨集 P-023(1999).
- [16] 嶋林三郎、石膏と石灰(Gypsum and Lime), No.243, 33(1993).

著者略歴



嶋林三郎
(SHIMABAYASHI Saburo,
1943年9月6日生)
徳島大学薬学部薬学科教授
薬力学薬剤学講座(製剤学研究室)
薬学博士
1966年 京都大学薬学部
製薬化学科卒業
京都大学文部技官、
同大学薬学部助手、

米国ミシガン大学博士研究員を経て

1986年 徳島大学薬学部助教授

1992年 同大学薬学部教授

専門分野: 製剤物理化学、コロイドおよび界面化学、
所属学会: 薬学会、化学会、生物物理学会、無機
リン化学会、高分子学会、油化学会

FOA7スクエア

この欄では2001年開催予定の第7回国際吸着会議に関する案内や準備状況を会員の皆様にお知らせ致します。

(FOA7実行委員会)

1. プログラムの概要決定

午前中には単一の口頭セッション(論文数: 36件程度)、午後には二つの口頭セッション(論文数: 40件程度)とポスターセッション(論文数: 200件程度)が開かれます。ポスターセッションでは会期中継続して論文を掲示できるようにします。また、口頭発表は発表15分、討論10分とし、活発な討論を可能といたします。Keynote講演者、New Technology セッションの講演者については来春ごろまでに決定する予定です。

2. Abstract 締切りは2000年2月

A4用紙1枚ですので、お申し込みください。それにより口頭およびポスター発表などの区分を行います。

3. 全世界から論文募集

アジア、ヨーロッパ、北アメリカ、南アメリカ、オーストラリア、アフリカなど広範な国々からの論文提出を呼びかけております。みなさんもお知り合いの方々をお誘いいただくと幸いです。

真空再生を伴う吸着（V S A）の産学共同装置開発研究

関東学院大学工学総合研究所

研究員 鈴木謙一郎

高濃度炭化水素の吸着回収型V S Aの技術開発を5年間にわたり、川井教授（神奈川大学）、香川教授（関東学院大学）の指導のもとで行ってきた。この成果はすでに化学工学会、吸着学会等で発表した。この間の開発された技術の大半は7件の関連特許として確定認可^{1)~7)}されガソリントankローリ車給配施設への実積はすでに8件にのぼり現在進行中のものを含めると12件を越えこの分野ではわが国最多実績となりV S A法の優位性が広く認められた。

しかしながら、この技術を他の溶剤にまで拡大するとすれば従来の基礎データの蓄積だけでは客先（官公庁、エンジニアリング会社、化学薬品、自動車製造会社、電子、塗装）などの広範な要望に到底答える事はできない。このたび活性炭の製造や液相吸着の応用技術に造詣の深い関東学院大学に実験を全面協力していただき山積する諸問題の解決にあたっている。また一方特許権者の立場からシステムエンジニアサービス(株)の能智氏、田原氏や川井利長氏（神奈川大名義教授、川井技研社主）が各界の支援協力に十分答えられる体制づくりを行っている。

1) ガソリン中のベンゼン除去回収の研究

1-1 緒言

ガソリスタンドなどが排出する炭化水素ガス特にベンゼンは長期吸引すれば健康障害や癌発生率が高くなるといわれ、最近の報告によれば環境ホルモンとして生体に影響をもつともいわれ、ポストダイオキシンではないかともいわれる¹⁾。このベンゼンはかつてガソリンのオクタン価を向上させるため四エチル鉛にかかわって積極的に混入された経過もあり、海外のガソリンにはまだベンゼンが10%近く混入しているものもある。わが国の石油精製工業では改質時に発生したベンゼンを蒸留工程で除去しているが1%~2%がどうしてもガソリンに残留する²⁾。大気汚染防止法第97号（指定物質抑制基準（H.9年4月施行）の排ベンゼン規制値は100mg/m³（28.7ppm）以下である。また環境基本法第16条（H9.2.4）では1年間に人が呼吸できるベンゼンの平均濃度は0.003mg/m³（0.3ppm）としている。まずタンクローリ車のガソリン給配施設の排ガス規制が行われねばならない。

現在大型ガソリン給配施設（タンクローリ車用）は全国で100箇所近くあるが200~3000N m³/Hの排ガスは何等かの方法で5%程度まで低減される。タンクローリ車からの未処理の排ガスにはガソリン蒸気がおおよそ20%~40%含まれその中にベンゼンが1700ppm以上含有されている³⁾。米国のガソリン給配施設（G. S）ではすでに米国環境保護局E P Aの

規制値（排ガスのガソリン濃度1%以下）が実施されており吸着法、吸収法の組み合わせでさらに厳しいE P Aの規制（0.5%）にも十分対処できるといわれている。わが国の排ガス規制もこの外圧的状况を受けてきわめて緩やかであるが各都道府県条令により処理装置（現状維持濃度5%、指導1%）を設置しなければならなくなった。ガソリン排ガスのような高濃度（20%~45%）ではケロシンあるいは吸収液（潤滑油）による吸収法が存在するが出口濃度は5%以下に低くならない。1%以下にするためには活性炭吸着法があるが消防法上認可されない可能性が高い⁴⁾。一般に活性炭に高濃度の溶剤を吸着させると吸着熱と空気存在で150度付近で着火することがある⁵⁾。これは活性炭の触媒作用により溶剤の発火点が下がるためと考えられている⁶⁾。したがって著しい吸着熱の発生のないV S A法によれば火災事故の危険性がなくしかも活性炭にかわる無機質の吸着剤を使用すればさらに安全になる。

1-2 実験装置

従来ガソリンなどを強吸着した吸着剤の再生にはP S A法よりV S A法が適している。V S A法はガソリン蒸気（ペンタン、ヘキサン、ベンゼン）などの高濃度蒸気（20%）を大気圧付近で吸着させ真空中で空気バージを行い脱離するものであり真空中では爆発危険性が全くない⁷⁾。

大学研究室の実験装置の系統図をFig. 1に示す。塔径100mm、塔高700mm、の2本の吸着塔が電磁弁により交互に切り換えられる。ガソリンを含有した空気は吸着塔の吸着剤によりガソリンと空気に分離精製される。吸着剤がガソリンで飽和すると真空ポンプで25mm Hgの減圧下でバージ脱離がおこなわれ高濃度（80%）のガソリン蒸気が回収される。この蒸気は熱交換器（クーラ）などにより容易に凝縮され液体として回収される。バージ空気に飽和のガソリン蒸気は爆発上限を十分越えてをり安全であり排ガス入口に戻される。

1-3 実験方法（疎水性シリカゲルの製造）

無機質吸着剤としてのシリカゲルは一般に表面の-OH基によりガソリンより水分を選択的に吸着する。高温（400℃）

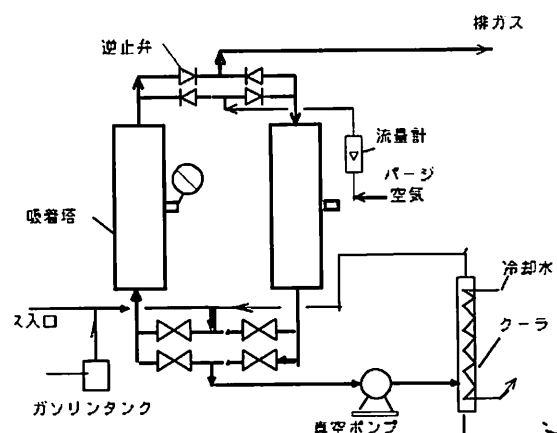


Fig. 1 V S A装置系統図

Table. 1 ガソリン蒸気の組成と濃度

Hydrocarbon Component	vol%	Hydrocarbon Component	vol%
C3	0.8	3-methyl-P	0.38
iC4	4.39	nC6	0.84
nC4	4.16	BENZENE	0.22
C4(butene)	7.74	nC7	0.23
iC5	6.73	TOLUENE	0.34
nC5	1.91	nC8	0.04
C5(p-diene)	5.51	m-XYLENE	0.09
2-methyl-p	0.6	nC9	0.02

Table. 2 疎水性シリカゲルの物性値

Grade	S1	S2	S3	S4
particle size(mm)	1.7-3.7			
pore diameter(A)	30	60	60	100
bulk density(g/cc)	0.94	0.59	0.68	0.44
surface area(m ² /g)	374	354	165	267
pore volum(cc/g)	0.18	0.54	0.32	0.87

に数時間晒したり⁹⁾ 化学的な疎水化処理¹⁰⁾ を行うと親水基(—Si—OH)が脱水反応し細孔内が(Si—O—Si)の親油性に変化させることができる⁹⁾。本実験に使用するシリカゲル素材(富士シリシア製)も細孔径が30、60、100オングストロームをもつものを選定し疎水化処理されたシリカゲルであるが製法の詳細はノウハウがあり割愛する。

静的吸着量の測定実験に使用するガソリン(市販)の組成は極めて多成分であり数十種類の異なる低沸点成分の混合物からなるが排ガスの主成分はブタン、ペンタン、ヘキサン、ベンゼン、の混合ガスである。Table. 1にガソリン蒸発ガスの各成分濃度を示した。本実験はガソリン蒸気としてペンタンを使用し吸着剤として数種の疎水性シリカゲルを使用、石英スプリングによる重量法により吸着量を測定した。

1-4 実験結果

Fig. 2に示すのは4種の疎水化シリカゲルである。物性値はTable. 2に示めた。細孔径30オングストローム(1)のシリカゲルA型(表面積374m²/g)すなわち細孔が比較的小さいものは、ペンタン吸着は凸型(FAVARIABLEな系)の等温線が得られる。一方 細孔径60オングストロームのシリカゲルB型(2)(3)は(比表面積354m²/gおよび165m²/g)は等温線は凹型が得られる。

細孔径100ÅのシリカゲルD I型(4)でも(比表面積267m²/g)凹型の等温線が得られた。(凹型の等温線についてはUNFAVARIABLEな系といわれるが適切ではない。)次にこれら4種のシリカゲル吸着剤を小型のVSA実験装置(吸着塔、径5.5cm×高さ25cm)に充填してパラメータ(処理

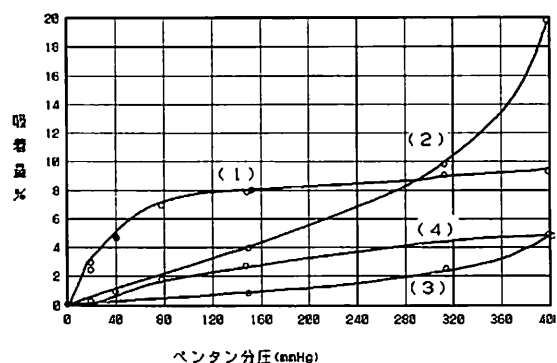


Fig. 2 疎水性シリカゲルのペンタン吸着等温線

量、バージガス量、サイクル時間)をかえて吸着実験を行った。まず60℃の恒温タンク内にペンタンと空気を送入し湿度を10%、ペンタン蒸気濃度20%に調整したのち吸着塔(吸着剤200g)の下部より流量2.4L/minで送入しペンタン蒸気を吸着させ塔出口の濃度を測定した。

高濃度ガソリンの測定は理研計器製HCメータ(熱伝導度)、低濃度測定はガス検知管およびガステック製HCメータ(白金触媒法)、成分測定は島津ガスクロマトグラフ(GC-9A、水素炎デテクタ)等を使用した。

再生操作は真空ポンプ(真空機工: 5NL/min)により行われる。バージガスは空気を減圧中の塔頂より導入しバイパス弁により真空度(25mmHg)が調整されガソリンを脱離させる。

バージ空気量はスカーストロムの法則(1式)に従って設定される¹¹⁾。

$$\text{バージ量} = \text{Feed} \times (p/p_0) \quad (1)$$

$$\text{バージ係数 } \alpha = \frac{\text{Purge/Feed}}{p/p_0} \quad (2)$$

ここで Feed: 供給ガス量 (Nm³/H)、Purge: パージガス量 (Nm³/H) p: 再生真空圧 (mmHg)、p₀: 吸着圧 (mmHg)

ここで $\alpha = 1$ とは(2)式より空気パージ量×減圧圧力=再生パージ量×吸着圧×1である。吸着時の容積流量と再生時のパージ容積流量が同じということである。吸着と脱離の物質移動係数が同じならパージ係数が1より大きい場合再生流速が勝り良好な成分分離がおこなわれる。パージ係数が1より少ないと吸着成分が蓄積し良好な分離が成立しないとされるがVSA法ではまだ知見が得られていない。

実験の結果は(Fig. 3)に示される。各吸着剤は真空(25mmHg)におけるバージガスの必要量に著しい差異が生じ(2)の凹型の等温線の吸着剤が出口濃度が低く優れた性能を示していることがわかる。また再生条件のパージ係数は $\alpha = 1$ 以下でもPSA法と異なりVSA法では分離が可能であることを示し減圧時に成分の平衡脱離があると考えられ

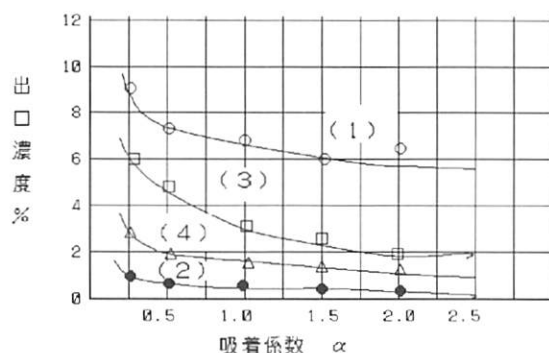


Fig. 3 各吸着剤のバージ係数 α とガソリン出口濃度



写真. 1

る。

疎水性シリカゲルA型(1)は活性炭、Y型疎水性ゼオライトと同じ極端な凸型(ラングミア型)であり出口濃度が改善できないことからベンゼンの脱離が困難であると推定される。これは等温線の形が脱離にくい直角平衡であることに起因しておりこれに対して凹型(フロイントリヒ型)の疎水化シリカゲルB型(2)は等温線が脱離が容易であるものと考えられる。

次にベンチスケールVSA装置(写真1、吸着塔10cm径×60cm高)による実際の市販ガソリンを使用した実験をおこなった。疎水化シリカゲル(4)を4kg充填し湿度80%以上を保持し10%濃度のガソリン蒸気を吸着塔に送入した。出口ガソリンの濃度及び回収ガソリン量をTable. 3に示した。処理量と再生バージ係数 α をパラメータにして出口空気中のガソリン濃度%と回収量が示される。

Table. 3 VSAの性能

再生圧 50 mmHg		ガソリン濃度 10%			
α	流量 Nm ³ /min	出口濃度(VOL%) 1/2 CYCLE TIME			
		2min	5min	10min	
0.5	10	1.10	1.24	1.2	
0.5	15	1.5	1.5	1.5	
0.5	20	1.5	1.5	1.5	
1.0	10	0.71	0.82	1.2	
1.0	15	1.25	1.5	1.5	
1.0	20	1.34	1.5	1.5	
1.5	10	0.26	0.61	0.78	
1.5	15	0.62	1.5	1.5	

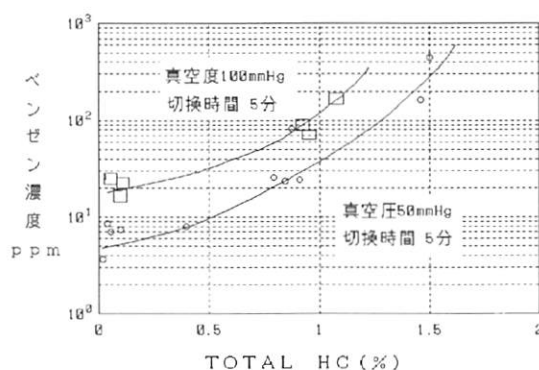


Fig. 4 出口ガソリン濃度とベンゼン濃度の関係

以上の結果、疎水シリカゲルは水分に影響されず高湿度排気ガス中のガソリン蒸気の吸着分離回収が行えることが分かった。すなわち従来の活性炭溶剤回収法に代わってシリカゲルのVSA回収装置が使用できることがわかった。

1-5 出口排ガス中のベンゼン濃度

現在の大型ガソリン給配設備規制値は5 vol%である。都道府県の環境当局が新設の場合は1% (大阪、千葉)を指導する場合もある。しかしながら年々厳しくなると考えられるベンゼン濃度がガソリン中にどのくらい存在するかであり欧米のEPA規制基準の(排ガソリン濃度1 vol%)をクリアした場合ベンゼン濃度が何ppmになるかを検証する必要がある。Fig. 4に示すのは処理ガス量10L/minで切換時間一定、真空度、各バージ量を変化させた場合の出口ガソリン蒸気濃度(ppm)とそれが含まれるベンゼンの濃度である。市販ガソリン燃料(ベンゼン2%)の場合排ガス中のベンゼン蒸気を28ppmに除去するにはVSA出口ガソリン排気濃度をEPA規制値の1%に減少させても十分でないことがわかる。またEPAが準備するHC排出規制値0.5%ならばベンゼン濃度10ppmとなりVSA吸着装置では難なくクリアできる。環境基準値(人体1年吸引)の0.3ppmではガソリン濃度を150ppm程度に除去減少させなければならないが、これも不可能ではないと考えられる。

2) アルゴン分離によるVSA高濃度酸素発生装置

2-1 はじめに

PSA法を使用した連続的に酸素リッチガスを得る酸素発生装置は合成ゼオライトが使用されており基本的にアルゴンが分離できない。不純物のアルゴンガスを酸素のみを吸着する吸着剤（合成ゼオライト4Aあるいはモルキュラーシービングカーボン3A）を充填したVSA吸着装置を使用して吸着させ、酸素だけ真空中で脱離させることによる高濃度酸素発生装置の研究を産学共同で行った。

PSA法において99.5%以上酸素濃縮には4塔式操作が必要とされ深冷分離酸素と同等にするためには更に改良された吸着剤が必要である¹⁰⁾といわれる。しかしながら近年在宅医療用の小型酸素PSA装置（2～5 L/min）が家電並に高まるにつれ低廉な94%酸素PSA装置を使用すれば酸素の小量生産であれば99.5%以上の酸素が簡単にえられる。（アルゴンは空気に0.9%含有され除去されず酸素濃縮に伴って濃縮され4%となるため原理的に96%の酸素しか得られない。）酸素を必要とする患者の内、軽度の肺機能疾患をもつ在宅治療可能な患者（肺気腫）等は在宅治療が可能であり30000人の認定患者が健康保険の適用で快適な在宅治療生活を送っている。しかしながら2塔式PSAの酸素は94%が限界であるため「医療用酸素」としては厚生省薬品規格（99.5%以上）に合致しない。したがって病院で使用される液酸素タンクよりの酸素配管に直接接続出来ないし、医療ガスとして販売もきかないのが現状である。

従来のPSAの出口酸素に小型2塔式吸着装置（合成ゼオライト4AとMSC3Kとの混合物）を接続し真空ポンプにより酸素脱離して高濃度製品ガスとする。VSAのサイクル工程を次のように設定した。

(1) 加圧工程 (Feed)

1サイクル内で供給される94%原料酸素量は設定圧力での全吸着剤の真空空間に供給される。

（原料酸素は塔内をまず真空25mmHgから760mmHgまで加圧する。）

(2) 吸着工程

大気圧に達すると空間のガスは排気弁（逆止弁）からアルゴンとして酸素ガスの一部と共に排気され吸着帯が十分通り過ぎるまで吸着工程が進む。

(3) 均圧工程

酸素で平衡吸着に達した吸着層は真空減圧した他塔と連結され空間残存ガスと一部脱離した酸素はで均圧する。

(4) 真空脱離工程

真空ポンプ（5 L/min）により吸着酸素が脱離しバフータンク（2 L）を経て製品ガス濃度（99.5%）として得られる。

2-2 装置系統図

Fig. 5は本研究による装置の系統図¹⁰⁾でありまず空気は(1)の空気圧縮器（70 L/min, 2.2 kg/cm²）より、(2)自動切換弁（8 SEC切換）を経て(3)吸着塔（径6 cm×40 cm、

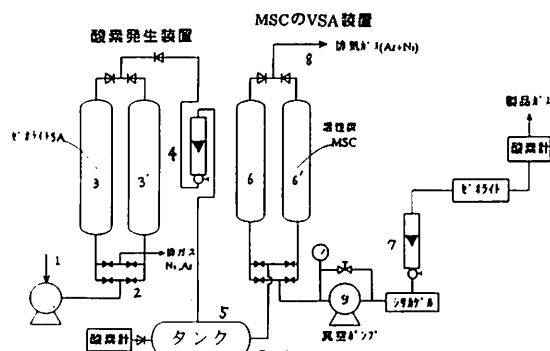


Fig. 5

800 g (MS5A)に導入される。吸着剤によりN₂ガスを除去された粗酸素+アルゴンガスは(4)流量計を経て(5)原料タンク（2 L）に蓄積する。PSA装置は2塔交互に吸着（2.2 kg/cm²）と減圧（1 気圧）が繰り返され連続的に94%原料酸素を供給する。原料酸素は(6) VSA吸着塔（径5 cm×高さ25 cm, MSC240 g）で酸素だけが吸着され(8)逆止弁を経てアルゴンは系外に排気される。一方吸着工程が終了すれば(9)真空ポンプ（5 N L/min）により真空65 mmHgで塔内の酸素ガスが採取される。

2-3 実験操作

当研究室試作の吸着2塔式酸素発生装置写真、2を使用し原料酸素94%～96%を製造する。一方MSC3Aと4A型合成ゼオライトを120 gずつを吸着塔（5 cm Φ×25 cm）に充填したVSA装置を接続し行った。原料酸素濃度と真空ポンプよりの製品酸素濃度を測定した結果の一例を真空再生時間を種々変えて酸素濃度、収率を測定しTable. 4に示した。

Table. 4

1 段目 (酸素発生器)		
FEED	CONC	塔内圧
O ₂ 量		
L/min	%	kg/cm ²
1.50	94	3.4
2.00	95	3.4
2.50	95	3.4
3.00	94	3.2
3.50	93	3.1
4.00	90	3.0

2 段目 (本発明 V S A)				
塔入口	脱 離	製 品	製 品	製 品
圧 力	圧 力	流 量	酸 素	収 率
kg/cm ²	kg/cm ²	L/min	%	%
1.4	0.08	1.28	97.8	88.8
1.4	0.08	1.61	98.5	83.5
1.4	0.08	1.80	99.1	75.1
1.4	0.08	1.80	99.4	63.4
1.4	0.08	1.80	99.5	55.0
1.3	0.08	1.80	99.5	49.7

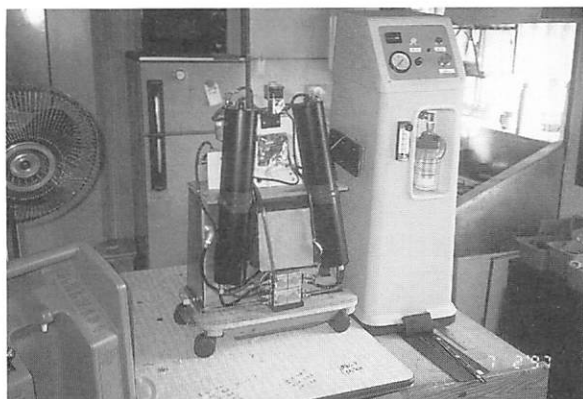


写真. 2

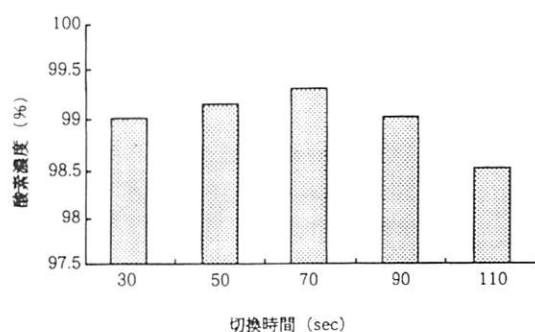


Fig. 6

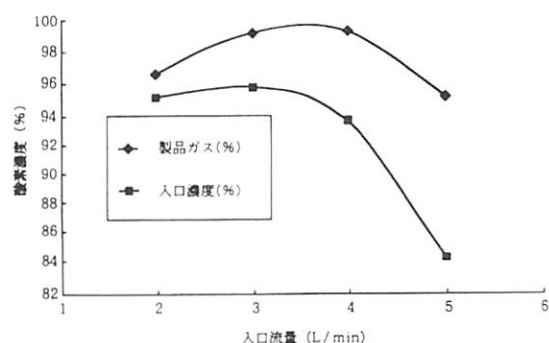


Fig. 7

Fig. 5は吸着塔の切り換え時間を増加させるときの酸素濃度との関係である。最適な吸着塔の切り換え時間は70SECでそれ以上増加させても濃度の向上は望めないことを示す。

Fig. 6は吸着塔に酸素発生器よりの酸素量を変化させたときの酸素濃度の関係である。原料粗酸素流量を増加させても収率の向上は望めない。

これによりVSA装置は99.0%以上の酸素ガスを発生できる事がわかった。脱圧時間を70秒とすると3 L/minの原料から99.4%の酸素を1.8 L/min連続的に採取できる。3.5 L/min以上になると濃度が向上し連続的に99.5%の酸素が採取できる。

一方このVSAは製品ガスタンクからの逆流パージをしていない。均圧パージを行えばさらに濃度の向上が期待できる。

2-4 結論

PSA装置の酸素量を種々変えて酸素を濃縮する実験をおこなった。この結果99.5%の酸素が採取されることが分かった。このことにより従来のPSAと欠陥をVSAの結合により結合により改善できることが証明された。

特に吸着剤を複合して使用することによりさらに製品濃度および収率を改善できMS4Aの比率を大幅に増加させると出口酸素濃度が改善する。これはMS4Aはアルゴン吸着量が殆どないためと考えられるが酸素吸着量は減少する。MSCはアルゴンも吸着するが酸素の吸着量はMS4Aの3倍あり回収率に優れる。

以上PSAは酸素到達濃度94%であるため病院用酸素としての使用されることがなかったがVSAを結合すれば病院等への適用が可能となり非常時の酸素源として従来の液酸に代わって使用できる。

2-5 まとめ

最近開発した不燃性の疎水性シリカ吸着剤を使用した圧力スイング吸着(VSA)¹²⁾は熱を使用しない再生法であり吸着時間も(5分)のため吸着熱も発生せず安全であるという理由で消防局(千葉、大阪)より好感をもたれ大規模ガソリン給配施設への設置が認可された。ガソリン回収装置の写真を示した。(写真. 3~5)

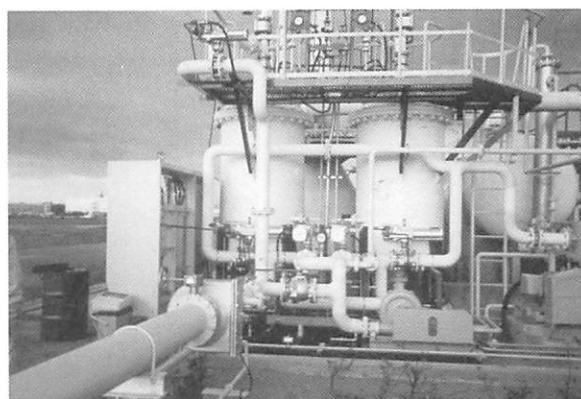


写真. 3



写真. 4

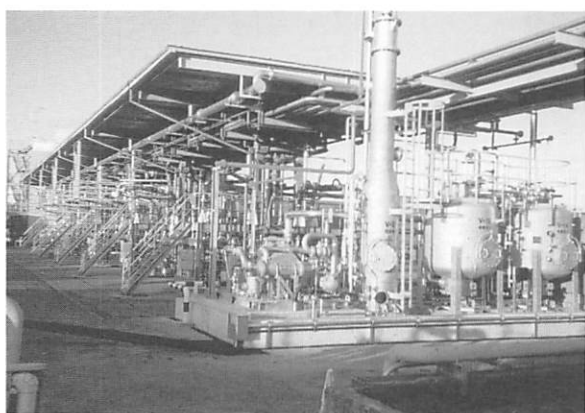


写真. 5

現在疎水性シリカゲルを吸着剤とした大型装置7基が実動中であるが1号機(写真. 4)はすでに5年間支障なく出口排ガス $200\text{ m}^3/\text{H}$ をガソリン分 0.1% 以下、ベンゼン濃度 30 ppm 以下に処理している。これらの写真5の装置は塔径 $2.5\text{ m} \times$ 塔高 3 m の大型装置であり大型石油精製所等のガソリン給配施設よりの排ガス用で $800\text{ N m}^3/\text{H}$ の処理をおこなっている。しかしわが国ではまだ 50000 件ある一般ガソリンスタンド($20\text{ m}^3/\text{H}$)での適用例は皆無である。ガソリンスタンド用の小型装置の開発にはコスト低減を含めた(家電化)とフェイルセーフ機能が不可欠であり現在これに取り組んでいる。

酸素発生PSA装置は除湿PSA装置とならんでわが国で普及した。この小型酸素発生装置は本来は大型PSAシステムであったものを医療用にアレンジしたものでありスケールダウンに伴う問題を解決した。さらに米国では医療酸素発生器は患者が散歩用に使用する小型酸素ボンベに酸素を 150 Kg/cm^2 で充填する機能をもつものまで現れた。これは重化学工業用酸素製造プラントを家庭内に持ち込むことに他ならずわが国では規制の壁でどうにもならない要素をもつ。厚生省の認可のみならず通産省の高圧機器の規制の壁もクリアしなければ販売はできない。産学共同での開発研究は基礎理論確立と実用化だけでこれらの難問題に目を向けた考慮がなされないため実を結ばない事例が多い。

参考文献

- (1) 米国 1990年大気浄化法改正(Clean Air Act Amendments)
- (2) 田原 弘 化学装置 7月号 p38-40 1995
- (3) 神奈川大工学部H 8年川井研究室卒論
- (4) 炭化水素類排出低減技術(蒸発防止設備)
- (5) 炭化水素排出防止設備指針S.61年
- (6) 神奈川県工業試験所報告(H.6)
- (7) 圧力スィンク* サイクルシステム 鈴木,北川;講談社
- (8) 圧力スィンク* 吸着技術集成;川井;工業技術会
- (9) 昭52-19560 特許広報
- (10) 昭52-10975 特許広報
- (11) 昭38-25969 特許広報
- (12) 平9-141039 公開特許広報
- (13) 特願平7-152706号 PATENT 2840563
- (14) 特願平8-86517号 特開平9-47635 PATENT
- (15) 特願平7-270754号 PATENT 2766793
- (16) 特願平8-86878号 PATENT 2823835
- (17) 特願平9-159641号 P.P
- (18) 特願平11-271071号
- (19) Hayashi, Kawai and Kaneko, Gas. Purif. Vol10, No1, PP19-23, 1996

著者紹介



鈴木 謙一郎

1964年 横浜国立大学応用化学科卒業
綜研化学(株)

1966年 横浜国立大学化学工学科
若尾研 研究生
丸谷化工機(株)

1986年 東京大学生産技術研究所
河添研 研究生

1992年 神奈川大学工学部川井研
研究員

現在 関東学院大学総合技術研究所 研究員
コスモエンジニアリング(株)プロジェクト担当
(株)星医療酸器 技術顧問

スポットライト

連合年会ポスター賞受賞者特集

新規賦活前処理法によるメソ細孔性活性炭の作製

Production of Activated Carbons with High Mesoporosity by Novel Pretreatment for Steam Activation

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
化学システム工学講座（分離工学分野）

Department of Chemical Engineering,
Kyoto University

中川 究也
Kyuya Nakagawa



この度、我々の研究発表に対してポスター賞をいただいたことは非常に光栄であります。これを今後の研究の励みとすると共に、セッションの際に多くの先生方からいただいたご指摘、ご助言をもとに、さらに研究を進めていこうと考えております。この場を借りまして、以下に本研究の概要を紹介いたします。

<はじめに>

本研究において筆者らは様々な廃棄物を原料としたメソ細孔性活性炭の作製を目指しております。近年、都市ゴミや産業廃棄物の深刻な増加に伴いそれらの有効利用法の開発が社会的に強く求められておりますが、ゴミ質の多様化が化学処理による再資源化を困難にしているのが現状です。活性炭は優れた吸着性能により様々な分野への応用がなされてきましたが、特に近年メソ細孔性の高い活性炭のさらなる応用の可能性が指摘され、注目が集まっております。しかしながら従来型の炭化法、水蒸気賦活法ではメソ細孔性の高い活性炭の作製は難しいのが実状です。今回筆者らが提案する新規の前処理法を経て活性炭を作製いたしますと、メソ細孔性の高い活性炭を作製することができましたので、その手法及び結果を以下に報告いたします。

<実験>

今回活性炭原料として、ペレット状に再生されたPET廃材、家庭ゴミを原料として作製されたゴミ固形燃料（RDF）、インスタントコーヒー製造に使用されたコーヒー豆の抽出残渣の3種類の廃棄物を用いました。これらの廃材に対し約5wt%の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 又は $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 塩を混合させ、混合物約20gをそれぞれ石英管内に充填し窒素雰囲気下、電気炉で炭化しました。なお、RDFは作製時にバインダーとして $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合させてあるため新たに混合操作は行っておりません。このときの炭化条件は昇温速度0.2~10℃/minで、

Table. 1 細孔特性の比較

	S_{BET} [m^2/g]		V_{meso} [cm^3/g]	
	前処理無	前処理有	前処理無	前処理有
c-PET	1700	2200 ^{*1}	0.15	0.90 ^{*1}
c-RDF	290	620 ^{*2}	0.21	0.40 ^{*2}
c-Coff	910	1000 ^{*3}	0.28	0.48 ^{*3}
市販活性炭	670		0.26	

^{*1}: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合させ、1.2N HNO_3 常温処理を行ったもの

^{*2}: 1.2N HNO_3 常温処理を行ったもの

^{*3}: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合させ、2.6N HNO_3 沸点処理を行ったもの

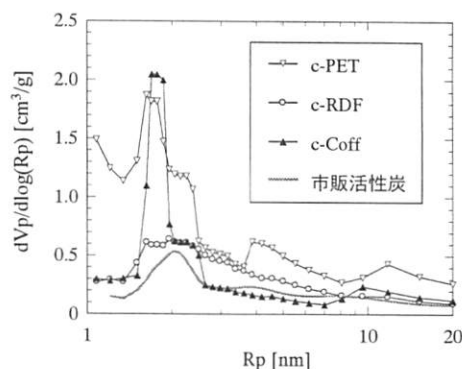


Fig. 1 細孔分布の比較

500℃又は650℃まで昇温させました。得られた炭化物を1.0~2.2規定の硝酸溶液中に一昼夜含浸させた後（あるいは同濃度の硝酸水溶液中で1時間の沸点処理後）、pHが5~6付近になるまで純水で洗浄、乾燥させました。以上の操作を「賦活前処理」と呼ぶことにします。この賦活前処理の後に、炭化物を850℃の水蒸気雰囲気下で賦活処理を行い活性炭を作成しました。なお窒素流量200cc/minに対し水蒸気流量を0.5g/minとしております。賦活時間を変えることによりバーンオフの異なる活性炭を作製し、バーンオフと細孔特性との関係より得られた活性炭の評価を行いました。細孔特性の測定においては日本ベル社製Belsorp28を用いて窒素吸着法により行い、メソ領域細孔の評価は得られた窒素吸着等温線を用いてDollimore-Heal法により算出しております。

<結果と考察>

3種類の原料から賦活前処理を経て作製された活性炭は、処理を行わない場合と比較してそれぞれ大きな細孔特性の向上が確認され、特にメソ領域の細孔の発達が顕著に見られました。PET廃材から作製された活性炭（c-PET）及びRDFから作製された活性炭（c-RDF）は、混合塩種あるいは酸処理条件の違いによらず平均的に高いメソ細孔性を示しました。一方コーヒー豆抽出残渣から作製された活性炭（c-Coff）においては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合させ硝酸沸点処理を行ったものが最もメソ細孔性に富んでいました。賦活前処理を行ったものと未処理のものの細孔特性を、ダイオキシン吸着用市販活性炭の細孔特性と共にTable 1に示しました。同様に賦活前処理を経て作製された活性炭のメソ領域の細孔分布をFig. 1に示しました。これらの図表から賦活前処理法を経て作製された活性炭は市販活性炭と同等以上の性能を持つことが予測されます。本法における酸処理の段階において、炭化物から灰分の溶出が起きていることが確認されて

おり、これにより賦活時にメソ細孔性を向上させる活性サイトが生成していると考えられます。この賦活前処理法が細孔を発達させるメカニズムについては、今後詳細な検討を行っていく予定であります。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたってご指導い

ただいた田門 肇、鈴木哲夫両先生、共同実験者である福家彰宏君、試料提供などのご協力をいただいた株式会社栗本鐵工所の永野智史氏、並びにセッションを通じて貴重なご指摘、ご助言をくださった諸先生方に深く感謝の意を表します。

弱塩基性陰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

Adsorption of Citric Acid in Weak Based Anion-Exchange Resin and PEI Chitosan Beads.

大阪府立大学大学院工学研究科物質系専攻

Department of Materials Science and Engineering, Osaka Pref. University

吉田 弘之 藤原 敬之
高辻 渉

Hiroyuki Yoshida
Hiroyuki Fujihara
Wataru Takatsuji



この度、第13回日本吸着学会のポスター賞を受賞でき、大変光栄に思います。また、多くの先生方に発表ポスターを御覧頂いたうえ、有意義な御指摘、御意見を賜り大変勉強になりました。心よりお礼申し上げます。以下に、今回の研究についての概略を紹介させて頂きたいと思います。

発酵液等に含まれる有機酸をイオン交換樹脂を用いて、分離回収することを目指しています。本研究では弱塩基性陰イオン交換樹脂及びPEIキトサン樹脂(PEI-Ch)を用いて、クエン酸の吸着等温線及び粒子内拡散速度を測定するとともに、理論的な検討を加えました。

実験

平衡関係はバッチ法で、吸着速度はShallow Bed法で測定しました。Shallow Bed法ではカラムに少量の樹脂を詰め、クエン酸溶液を液境膜が無視できる高流速(Re約3250)で流しました。又、実験は全て298Kで行いました。

実験結果及び考察

吸着等温線はLangmuir式((1)式)で実測値をよく相関できました。

$$q = \frac{q_s K_L C}{1 + K_L C} \quad (1)$$

両樹脂の吸着速度を比較すると、初濃度1000[mol/m³]でPEI-Chの方が約4倍早く平衡に達しました。また、以下の式を用いてカーブフィッティングにより、粒子内有効拡散係数Deff[m²/s]を決定しました。

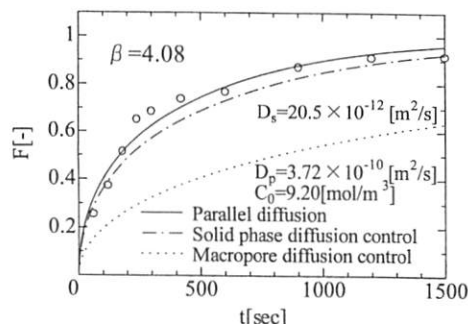


Fig. 1 Comparison of the experimental and theoretical uptake curves on PEI-Ch

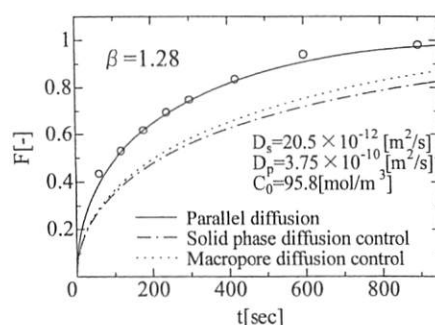


Fig. 2 Comparison of the experimental and theoretical uptake curves on PEI-Ch

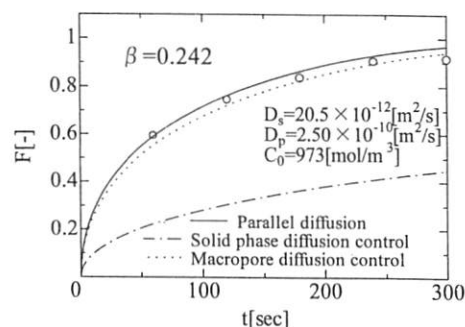


Fig. 3 Comparison of the experimental and theoretical uptake curves on PEI-Ch

$$F = \frac{\bar{Q}}{Q_s} = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} Q r^2 dr = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D_e t}{r_0^2}\right) \quad (2)$$

$$\bar{Q} = q + \varepsilon_r C$$

両樹脂とも並列拡散モデルが適用でき、樹脂粒子内の物質収支式は(3)式のようにになりました。

$$\varepsilon_r \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = D_s \varepsilon_r \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + D_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3)$$

並列拡散モデルとFickのモデルに基づいた流束間の関係より、(4)式¹⁾が得られます。

$$D_{\text{eff}} \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) = D_s + D_n \frac{1}{\alpha}, \quad (\alpha = q_s / \epsilon_r C_s) \quad (4)$$

両樹脂において(4)式に基づくプロットをすると直線関係が得られ、直線の切片より表面拡散係数 D_s を、勾配より D_{Pa} をそれぞれ求め、また正確なボア拡散係数 D_p を求めるために、(1)、(3)式と実測点とのカーブフィッティングを行いました。Figs.1~3にPEI-Chにおける並列拡散モデルと実測値の比較を示しました。実線、一点鎖線及び点線はそれぞれ並列拡散、表面拡散律速及びボア拡散律速の理論線であります。並列拡散モデルの理論線は実測値と良く一致しています。 $\beta >$

10では表面拡散律速、 $\beta < 0.3$ ではボア拡散律速で近似でき、 $10 > \beta > 0.3$ では並列拡散モデルを適用する必要があることがわかりました。

引用文献

1) Yoshida et al., *AIChE J.* 40, 2034-2044(1994)

最後になりましたが、今回の賞を頂けたことを励みに、一層研究に精進しようと思っております。今後ともご指導のほどよろしくお願い申し上げます。

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

Dehumidification improved by rapid removal
of adsorption heat through an adsorbent
laminate surface and development to the
desiccant cooling

熊本大学工学部物質生命化学科

Department of Applied Chemistry and
Biochemistry, Kumamoto University



稲葉 薫、児玉昭雄
栗屋るみ、後藤元信
廣瀬 勉
(株西部技研) 岡野浩志

K. Inaba, A. Kodama
R. Kuriya, M. Goto
T. Hirose
(Seibu-Giken Co., Ltd.) H. Okano

この度は、ポスター賞を頂き大変光栄に存じます。また、多くの方々に発表ポスターを御覧頂けたことを深く感謝いたしますとともに、有意義なご指摘、ご意見を賜り心よりお礼申し上げます。よい機会を与えて頂きましたので、本研究の概要を紹介いたします。

はじめに

省エネや地球温暖化を背景に自然エネルギーや低温排熱の有効利用が求められるなか、オープンサイクル吸着式除湿冷房システムは次世代空調として実用化を目指した研究が行われています。除湿冷房プロセスの高度化の為に、より低い除湿機出口空气の絶対湿度が必要とされています。そこで本研究では、アルミ吸着剤ハニカム積層ブロックを用いて吸着時に発生する吸着熱を連続的に除去すること、つまり熱交換を同時に行うことで吸着側出口空气の温度上昇を抑え、より低湿度の空气製造を目的とし実験を行っています。

実験

Fig. 1 にアルミ吸着剤ハニカム積層ブロックを示します。この積層ブロックはアルミハニカムとガラス繊維をマトリクスとするシリカゲルハニカムを直交するように交互に重ねたもので、寸法は $0.2\text{m} \times 0.2\text{m} \times 0.3\text{m}$ 、吸着剤量は 1300g

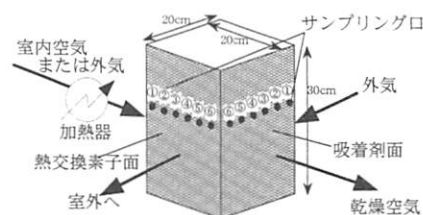


Fig. 1 アルミ吸着剤ハニカム積層ブロック

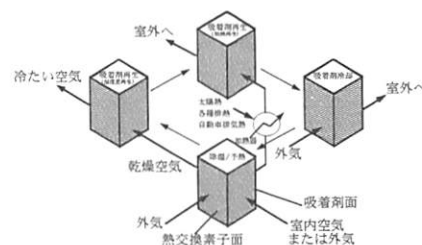


Fig. 2 熱交換同時進行型オープンサイクル
除湿冷房プロセス

です。実験では吸着剤面、熱交換面の出口中央に直交流の流れ方向に沿って 3.5cm 間隔にそれぞれ6箇所ずつサンプリング口を設置し、露点計と熱電対を用いて連続的に湿度と温度の変化を記録できるようになっています。今回はシリカゲルハニカムを 80°C で完全に再生させた直後に吸着方向から室内空气を供給し、熱交換流の流量を変化させ、熱交換操作の効果、滞留時間の影響、吸着/熱交換流量比の影響について検討しました。

結果

実験結果を簡単に述べますと、まず吸着と熱交換を同時に行うことで熱交換操作を行わない時に比べてより低温低湿度の空气が得られることがわかりました。また、滞留時間を長くする、熱交換流の流量を増やすことで更なる除湿能力の改善が見られました。つまり、この型の除湿ブロックでは冷却ステップを導入することで短いサイクルでの操作が可能であるとともに吸着熱の除去による除湿能力の著しい改善が期待できます。将来構想は本除湿ブロックを用いたオープンサイクル吸着式除湿冷房プロセス(Fig. 2)です。

残り3ヶ月余りの学生生活ですがこの賞を頂けたことを励みに、さらに研究を進めていきたいと思っております。今後ともご指導の程よろしくお願い申し上げます。

研究室紹介

大阪電気通信大学工学部電子材料工学科・大学院
工学研究科
(総合電子工学専攻 室谷研究室)

教授：室谷正彰 研究生：2名 修士課程：1名
学部卒研究生：9名

大阪電気通信大学は、大阪の北東部に居を構え、寝屋川市と四条畷市の二校地にキャンパスが別れて存在している。また、寝屋川校地には本部、大学院工学研究科3専攻、工学部6学科および情報工学部1学科があり、四条畷校地では一年次生教育がなされている。また、本学では現在の情報工学部1学科に加えて、メディア情報文化学科(文系)が来年4月から四条畷校地で新入生を迎えて開講する運びとなっている。

大学院工学研究科は、総合電子専攻、制御機械工学専攻および情報工学専攻の3専攻で構成されている。工学部は、電子工学科、通信工学科、電子材料工学科、電子機械工学科、知能機械工学科、光システム工学科の6学科で、また情報工学部は次年度新学科開講を含めて情報工学科およびメディア情報文化学科の2学科で構成している。

本学では、大学院、学部の研究教育をエレクトロニクス基礎研究所(通称エレ研)、情報科学センター、情報処理教育センター、衛星通信研究施設などの施設がサポートしている。一方、学術フロンティア推進事業が平成10年度から始動し始め、センターの建物完成と同時に機器類の搬入、センターの披露が本年10月に完了し、研究活動が軌道にのりつつある。このフロンティア事業はエレ研が母胎となり学内から13名の教員が、学外(海外および国内)から十数名、総勢30名が参画し3班体制で研究を展開している。ちなみに、第一研究班では界面量子構造機能材料の作製と物性、第2研究班では界面機能および界面積層機能材料の作製と物性および第3研究班では界面および界面評価法をそれぞれ課題として研究を展開している。

室谷研究室は、大学院工学研究科総合電子工学専攻および工学部電子材料工学科に所属し、エレ研における共同利用部門およびフロンティア推進事業の第2研究班に加わり、「ソフト化学における膜の調製とその特性」を課題として研究を展開している。研究室は、教授(室谷)と2名の研究生、1名の修士院生および9名の学部学生で運営している。当研究室では、(1)コロイド系における粒子構造形成機構、(2)膜状の導電体、誘電体、超伝導体などの調製とその特性、(3)超電導電磁推進に関わる不溶性電極触媒の調製と特性、などに着目して研究を展開している。いまだし内容と成果の一部を紹介すると、(1)では、各種のコロイド状金属酸化物に着目し、それらの反応生成と生成直後から構造形成初期段階をへて熟成してゆくそれらの過程における構造形成をみつめている。成果の一例として、TEOSの加水分解で生成した $\text{Si}(\text{OH})_4$ が熟成してゆく様子をみるために、熟成度の異なる



大阪電気通信大学：総合電子工学専攻 室谷研究室

溶液から被膜を調製(溶液中で形成されている分散質の構造を被膜の形でクエンチする)してそのM-O-M(Mは金属、Oは酸素)骨格振動吸収を高感度反射吸収スペクトル(FT-IRAS)により測定して解析すると、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ が縮合重合してゆくとき、その初期においては Si-O-Si の三員環が生成し、それへブランチ化が起こる構造形成のあることが判明している¹⁾。(2)では、各種の金属複合カルボン酸溶液を調製し、その溶液からディッピング法やスピンコート法で各種の被膜を基盤に形成させ、それらの被膜の光学的特性、導電特性、誘電特性、超伝導特性などを検討している。一例として、①SnとInの、②TiとBaやCaの、③Bi,Pb,Sr,CaCuなどの複合カルボン酸塩溶液から被膜を調製し特性を検討すると、②は導電性であることが、③は強誘電体であることが、また③は超伝導体であることが確認できる²⁾。(3)では、フレミングの左手の法則に従った超電導電磁推進船用電極に着眼し、海水へ通電するための不溶性でしかも酸素発生電流効率の高い電極触媒の調製とそれによる電極反応特性に着眼している。例えば、チタン基盤へ酸化ルテニウム膜層を形成させ、その上へ酸化マンガン被膜層を形成させて食塩水中で電極特性をみてみると、不溶性でしかも塩素発生電流効率が10%以下にして酸素発生電流効率が90%を越える陽極電極触媒の調製できることがわかっている³⁾。これらの成果は、幾分すでに公表しているので、当研究室における研究成果として、上記の(1)~(3)の研究指向別に一例のみを紹介すると下記の文献のとおりである。

- 1) M.Muroya, Colloid & Surf. A:Physicochemical & Eng.Aspects, 157(1999),147-155.
- 2) M.Muroya, F.Uchida, Anal.Sci., 7(1991), 399-402.
- 3) 広井正男、室谷正彰、多田栄一、小川創一、電気化学および工業物理化学、57(1989), 837-840.

Faculty of Engineering, Osaka Electro-Communication University,

18-8 Hatsu-cho, Neyagawa, Osaka 572-8530, JAPAN

大阪電気通信大学寝屋川キャンパス

〒572-8530 寝屋川市初町18-8

電話 0720-24-1131(代) Fax 0720-24-0014

宇都宮大学工学部応用化学科 界面物理化学研究室

1. はじめに

当研究室は、教授（加藤貞二）、助教授（鈴木昇）、助手（飯村兼一）、技官（長谷川典子）、サテライトベンチャービジネスラボラトリー（SVBL）採用のポスドク2名（中国）、博士後期課程学生3名（一般1名、留学生1名（バングラデシュ）、社会人1名）、博士前期課程学生10名、4年生10名、3年次配属学生2名の総勢31名（1999年12月現在）から構成されており、応用化学内でも大所帯の一つです。さらに、共同研究を行っている会社（数社）から、研究室にある装置を使い、時々共同研究員が来ます。なお3年次配属とは、希望する者が3年生後期から研究室に配属し、いち早く研究に溶け込んだり、勉学に励んだりするシステムで、数年前から実施されています。また、研究の性格上から研究室を内通称LB班と粉体班に分けることもあります（夕方に前庭で行うミニサッカーなど）。

研究内容は多岐に渡っていますが、その多くは界面に関するものであり、水面上単分子膜およびLangmuir-Blodgett (LB) 膜の構造と物性、シランカップリング剤等からの自己組織化膜の形成過程、種々の手法による粉体の表面改質、湿式粉碎時のメカノケミストリー、炭素超薄膜材料、ナノ複合材料、光電子分光法（XPS）による表面分析などが主たるテーマです。

2. 研究内容

研究内容を詳細に述べる余裕はありませんので、以下に最近の修士および卒業論文を挙げます。

- 水面上単分子膜およびLB膜関連：部分フッ素化長鎖脂肪酸単分子膜における二次元分子クラスターの形成と制御、展開単分子膜に取りこまれた水分子の高感度QCMを用いた定量、長鎖不飽和脂肪酸単分子膜における高次構造のBrewster角顕微鏡(BAM)による研究、シス型不飽和長鎖脂肪酸単分子膜におけるデンドリックな凝縮構造の形成と構造緩和のBAMによる研究、水面上の単分子膜のエリブソメトリーによる研究、ポリイオンコンプレックス単分子膜による分子潤滑の研究
- 吸着単分子膜関連：気-液界面の吸着単分子膜における相転移のBAMによる研究
- 自己組織化膜関連：長鎖トリクロロシラン化合物による自己組織化単分子膜の成長機構と構造に関する研究
- 固体・粉体の表面改質およびメカノケミストリー関連：表面修飾シリカ微粒子による展開単分子膜の形成と構造、コーンスタッチの表面改質に関する研究、表面改質した磁性粉の吸着特性とその塗膜物性、ボールミル法による複合粒子の調製に関する研究、アルコキシド法によるフェノール樹脂のシリカコーティング、セラミックス粉体の有機液体中粉碎特性に与える添加剤の効果、湿式粉碎されたセラミックス粉体の比表面積と粒度との関係
- 炭素材料の創製関連：キャストおよびLB法によるポリイミド薄膜の調製とその炭素化、ステアリン酸ニッケルポリイミド系複合LB膜の作製に関する研究、炭素系ナノ複



宇都宮大学：界面物理化学研究室

合材料の調製

- 光電子分光法関連：X線光電子分光測定時における高分子の表面損傷、XPS測定時におけるシランカップリング剤処理膜の損傷評価
 - その他：国内外研究機関や企業との共同研究
- 以上のような研究に対して、FT-IR、XPS、AFM、BAM、SEM等の装置が活躍しています。

3. 研究室の特徴

4年生は研究室に配属されると原書講読が待ち受けています。原書はPhysical Chemistry of Surfacesで、毎週1回無作為に指名された学生が日本語に訳します。少しは大学院入試に役立っているでしょう。恒例となった2泊3日の夏合宿（今年は9月）では、4年生が原書講読の続き（かなりのペースで進みます）、大学院生は界面に関する書籍あるいはreviewの輪講で、2日目の夜を除き、遊び時間はありません。その他恒例行事は他の研究室同様多々ありますが、最近では飲む学生が減ってスタッフの一部は残念がっています。

普段の研究室は装置の奪い合いによる夜間実験や長時間の実験等もあって不夜城と化しています。また、今年から始めた毎日の朝ゼミでは、順番に研究報告を行っています。しかし、夜間実験等の理由による就寝中の者を除いても遅刻者があり、累積による罰ゲーム（？）が期待される所です。研究室のほとんどの学生はパソコンを所有し、Linux等のサーバーを中心としてintranet用の10baseTコードが張り巡らされており、個々のデータが「ネットワークコンピュータ」経由でやりとりされています。現在の大きな問題は多人数のため実験室よりも居室の方が広いといったことであり、空間確保に躍起です。

Laboratory of Interfacial Physical Chemistry,
Department of Applied Chemistry
Faculty of Engineering, Utsunomiya University
〒321-8585 宇都宮市陽東7-1-2
Phone : 028-689-6171
E-mail : suzuki@cc.utsunomiya-u.ac.jp
学科HP : <http://chem.ishii.utsunomiya-u.ac.jp/>
研究室HP : <http://langmuir.ishii.utsunomiya-u.ac.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 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. 4 (1999) 通巻No.51 1999年12月20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/>