

Adsorption News

Vol.17, No.2 (June 2003)

通巻No. 65

目 次

○巻頭言	
国際会議が多いですね? 国内も。	茅原 一之 2
○第14回吸着シンポジウムのお知らせ	3
○第17回日本吸着学会研究発表会のお知らせ	4
○研究ハイライト	
弱塩基性陰イオン交換樹脂およびキトサン樹脂の有機酸吸着機構 に関する研究	高辻 渉 6
○技術ハイライト	
大気圧吸着-真空再生 (VPSA) を使用した水蒸気除去プロセス	泉 順 12
○会告	
会員移動	16
○掲示板	
平成14年度 吸着関連の卒業論文・修士論文・博士論文題目の 紹介	16
○関連シンポジウム等のお知らせ	19

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

卷 頭 言

国際学会が多いですね？国内も。

明治大学理工学部 茅原 一之



初めての海外で PACHEC Denver に参加したのが、25年前でした。AIChE Annual Meeting に通うようになったのは、この10年くらいです。FOA は、Santa Barbara 以来、いつも新鮮です。AIChE の area 2e はいろいろな吸着研究で毎年充実してますし、3 年ごとの FOA と合わせれば、十分に吸着研究の少なくとも化学工学サイドの情報は間に合うように思います。

今秋の San Francisco では、以下のような各種吸着オンパレードです。

- 02E01 Fundamentals of Adsorption and Ion Exchange
- 02E02 Industrial Adsorption Processes
- 02E03 Metallo-Organic Adsorption Materials
- 02E04 Mixed Gas Adsorption: Equilibrium and Kinetics
- 02E05 Supercritical Adsorption
- 02E06 Experimental Methods in Adsorption
- 02E07 Advances in SMB Separations
- 02E08 Applications of Adsorption in Fuel Cell Technology
- 02E09 New Developments in PSA/TSA
- 02E10 Molecular Simulation of Adsorption
- 02E12 Characterization of Nanoporous Adsorbents
- 02E13 Application of Adsorption in Bioseparations
- 02E14 Adsorption in Environmental Processes
- 02E15 Nanostructured Adsorbent Materials
- 02E16 Poster Session: New Developments in Adsorption and Ion Exchange
- 02E17 Poster Session: Fundamentals of Adsorption and Ion Exchange
- 01A11 Diffusion in Microporous Materials
- T6015 Progress on Adsorbent Membranes

ぜひ行かねばと言う気になってしまいます。一昨年の 9 月 11 日後の Reno Meeting は、Separation と Molecular Simulation と Nano Technology が Topical Conference で刺激的でした。日本からの参加は少なかったですが、他の国からは皆さん参加していました。

昨年 CHISA と FEZA (ヨーロッパのゼオライト)に行きました。今年は ecce4 というヨーロッパの化学工学に出席するつもりです。欧州は複雑に見えます。

ゼオライトもカーボンもと分子シミュレーションに超臨界流体など皆 2 - 3 年ごとの各地での国際学会ですから、なかなか追い切れませんですね？近々慶州で PBAST もありますし、昨年は ISST02-JK という日韓合同分離技術シンポジウム（早稲田大学）でも、韓国の吸着パワーがたくさんやって来ました。

国内も、状況が変化してきました。化学工学会は部会制が本格的になり、7 月 25 日に分離プロセス部会の立ち上げシンポジウムが、明治大学大学会館とリバティータワーで開催されます。分離技術会は学術会議に登録され、6 月に初めての年会を日大船橋校舎で開催します。吸着分野の発表は他分野より大分多いようです。吸着学会も会員増強運動中ですが、新たな展開が必要かもしれません。

循環型社会に向けた開発研究も盛んになり、国内蓄積資源といった考え方も普及してきたようです。吸着分離技術の新たな展開が期待されるのですが？先日 NHK の ETV スペシャルで循環型産業として北九州エコタウンでの開発研究起業化について特集していました。特に吸着が出てきたわけではありません。でもいろいろ可能性があると思うのですが？基礎研究から、応用から実用化までいろいろなフェーズで興味を持って研究を進めていきたいものです。そのためにも、時間を作って国際学会にも、国内学会にも出かけて、それだけではだめですが、情報収集の確率濃度の比較的高いところとして、有効利用すべきでしょう。当然のことですが。

茅原 一之	明治大学理工学部工業化学科教授、工学博士
略歴	1970年 3 月 東京大学工学部化学工学科卒業
	1976年 3 月 東京大学大学院博士課程単位修得退学
	1977年 4 月 東京大学助手、講師（生産技術研究所）
	1983年 4 月 明治大学助教授（工学部、理工学部）
	1995年10月 明治大学教授（理工学部）

第14回吸着シンポジウムのお知らせ

「極限下の吸着…現象と展開」

主 催：日本吸着学会

日 時：2003年8月23日(土)－24日(日)

場 所：熊本大学工学部内 インキュベーションセンター
〒860-8555 熊本市黒髪2-39-1

プログラム：

講演：詳細は立案中です。後日お知らせします。

見学：熊本大学「太陽熱駆動吸着デシカント空調システム」

懇親会：熊本大学北キャンパス「くすのき会館」

問合せ先：

熊本大学大学院自然科学研究科 廣瀬 勉

TEL&FAX：096-342-3666、E-mail：hirose@gpo.kumamoto-u.ac.jp

参加申込み方法等は後日、プログラムの詳細とともに吸着学会ホームページと郵便でお知らせします。

International Adsorption Society

第8回 国際吸着会議



2004年5月23-28日 アメリカ合衆国アリゾナ州セドナ

8th INTERNATIONAL CONFERENCE ON
FUNDAMENTALS OF ADSORPTION

公式サイト(英語) <http://www.csuohio.edu/foa8>

日本語 <http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp/foa8>

アブストラクト締切 2003年7月1日

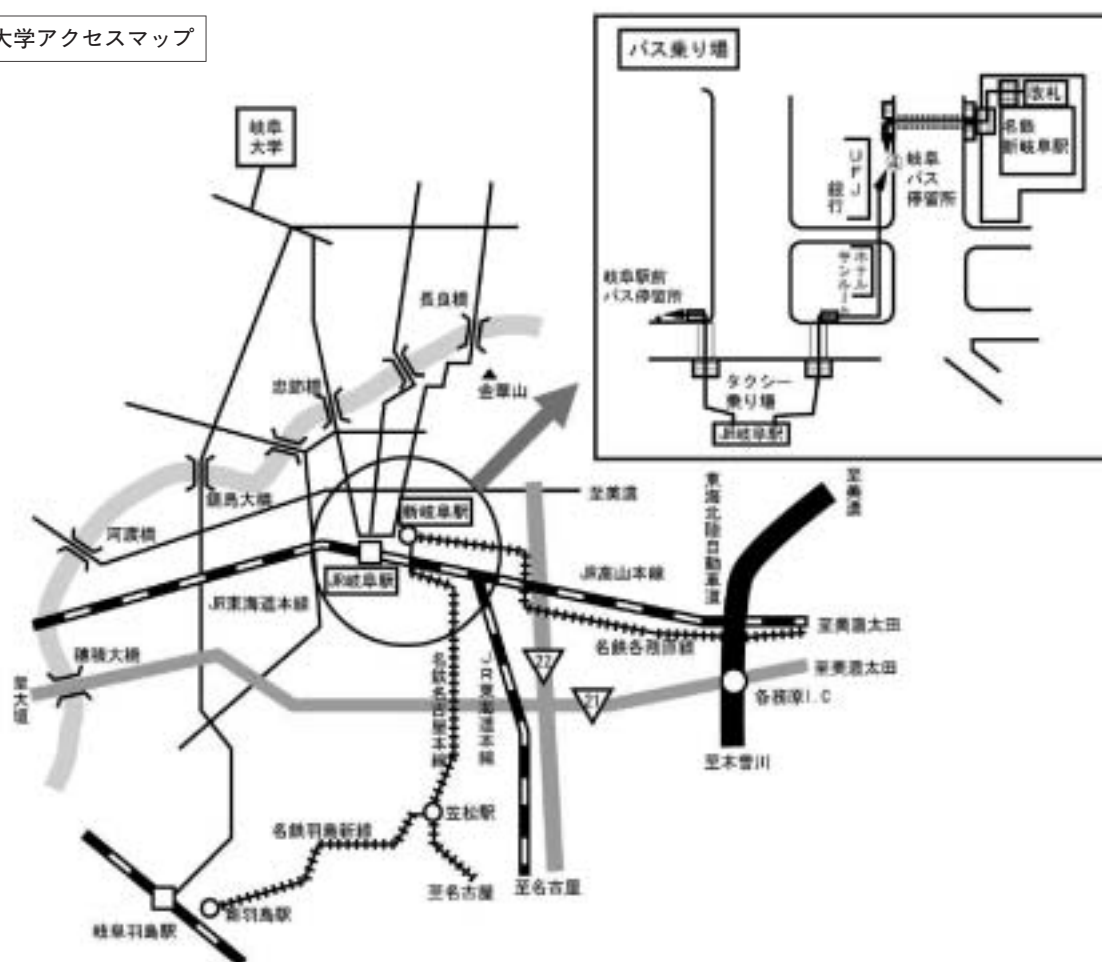
開催期間 2004年5月23-28日

会場 Hilton Sedona Resort & Spa
Sedona, Arizona, USA

第17回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

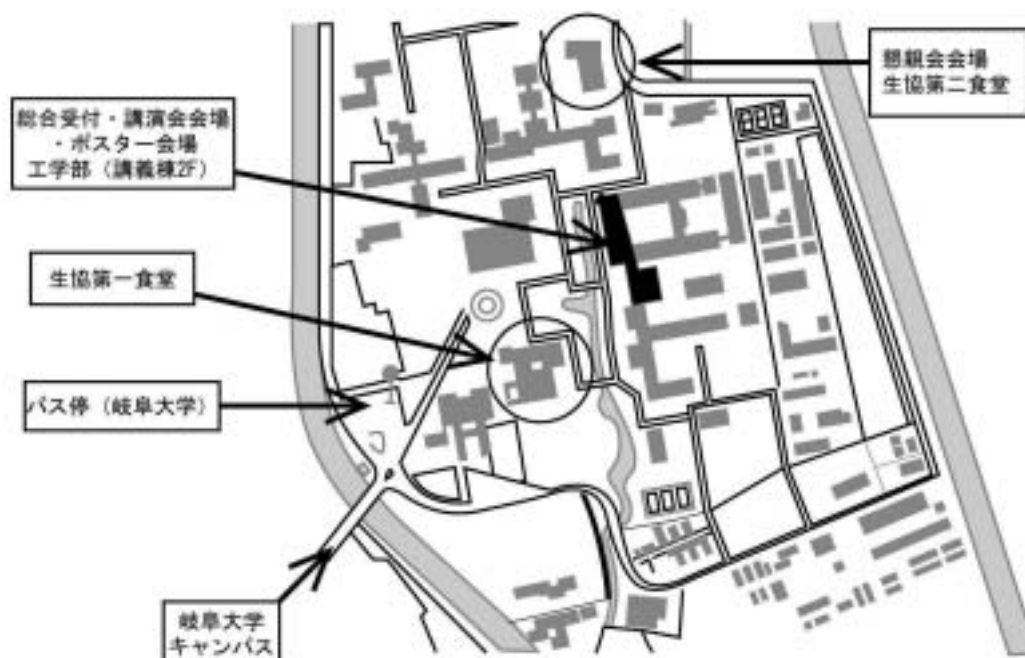
- 会 期：平成15年 9 月26日(金)、27日(土)
- 会 場：岐阜大学工学部 (〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1)
- 交 通：JR 岐阜駅前バス停、又は、名鉄新岐阜駅前 4 番バス乗り場から、岐阜バス「岐阜大学」行き(15分毎運転)に
乗車、「岐阜大学」下車。所要時間約30分、運賃310円。タクシーでは所要時間20分、約2,000円。
- 宿 泊：各自で御手配をお願いします。
- 総 合 受 付：岐阜大学工学部講義棟 2 階 ロビー
- 講 演 会 場：岐阜大学工学部講義棟 2 階 201室
- ポスター会場：岐阜大学工学部講義棟 2 階 22~24室
- 発 表 要 領：口頭発表：講演12分、質疑 8 分。
OHP またはビデオプロジェクター (Power Point) で発表願います。
ポスター発表：発表時間 1 時間30分。パネル寸法は横90cm、縦180cm。
- 発 表 申 込：E-mail または郵便はがきで、1. 講演題目、2. 発表者氏名、3. 所属(勤務先または大学名、郵便番号、所在地、電話番号、FAX 番号、E-mail アドレス)、4. 希望発表形式(口頭またはポスター)を記入しお申し込みください。4. についてはご希望に添えない場合もございますが、ご了承ください。
- 要 旨 集 原 稿：A 4 版用紙 1 ページに、講演題目、1 行あけて所属(略称)、氏名(講演者の前に○)、1 行あけて要旨を 1 行あたり45文字、1 段送りで記載し、最下行に連絡先(電話、FAX、E-mail を記入してください。原稿はなるべく E-mail の添付書類 (MS-Word ver.6.0 以上) として下記宛先にお送りください。なおホームページに原稿のテンプレートファイルを用意しましたので、可能な方はご利用ください。
- 懇 親 会：9 月26日 岐阜大学生協 第二食堂にて行います。
- 参 加 登 録 費：学会会員8,000円 (官・学) 10,000円 (産)
非会員 10,000円 (官・学)、12,000円 (産)、学生4,000円
ただし、予約申込者は2,000円割引。参加登録費には要旨集代も含まれます。
(要旨集のみ購入の場合3,000円。)
- 懇 親 会 費：一般7,000円、学生5,000円。ただし、予約申込者は1,000円割引。
- 参加予約申込：本号に添付の用紙にて申し込みください。同時に、参加費、懇親会費共に本号に添付の銀行振替用紙にてお支払いください。
- 銀 行 振 替：十六銀行 岐阜大学前出張所
口座番号：1107351 加入者名：第17回吸着学会岐阜 代表 湯浅晶
- 発表申込締切：平成15年 7 月14日(月) (必着)
- 要旨集原稿締切：平成15年 8 月22日(金) (必着)
- 参加予約および懇親会予約締切：平成15年 9 月 5 日(金) (必着)
- 申し込み・連絡先：〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1 岐阜大学流域圏科学研究センター
jsa2003実行委員会 (担当 奥村紀子)
電話：058-293-2078 FAX：058-293-2079
e-mail：jsa2003@green.gifu-u.ac.jp
ホームページ：http://www.green.gifu-u.ac.jp/~yuasa/jsa2003/

岐阜大学アクセスマップ



岐阜大学キャンパス

当日は、工学部一階にて他学会が開催されますので、会場をお間違えないようご注意ください。



研究ハイライト

弱塩基性陰イオン交換樹脂およびキトサン 樹脂の有機酸吸着機構に関する研究 Adsorption Mechanism of Organic Acids on a Weakly Basic Ion Exchanger and Highly Porous PEI Chitosan Bead

和歌山県工業技術センター

Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture

高辻 渉

Wataru Takatsuji

1. はじめに

工業製品の原材料として利用される有機酸は発酵法により生産され、炭酸カルシウム、硫酸で処理することにより精製されている。しかしこの方法は操作工程が多く製造後に硫酸等の廃液を処理しなければならない。食品工業などでは品質向上のために製品中の過剰の有機酸を取り除く必要があり、カルシウム等を添加する除酸法では最終製品の品質低下を招く原因となる。またバイオ産業では、細胞の生産効率を上げるため阻害剤となる有機酸を除去しなければならない。このため有機酸の新しい分離精製法として、膜分離法^{1,2)}、電気透析法³⁾および吸着法^{4,5)}などが活発に研究されている。弱塩基性樹脂における強酸（塩酸、硝酸、硫酸等）の吸着については1965年に出版された Helfferich の塩酸吸着に関する論文⁶⁾以降盛んに研究されてきた^{7~12)}。しかし弱酸の吸着についてはほとんど報告されていない。筆者は吸着による有機酸分離の研究に取り組んできた。今回その研究成果について報告する。

Table 1 Experimental physical properties of Chitopearl CCS and DIAION WA30

	Chitopearl CCS ^{a)}	DIAION WA30 ^{b)}
unit molecular structure		
particle diameter [m]	6.254 × 10 ⁻⁴	7.720 × 10 ⁻⁴
apparent density [(kg of wet resin)/(m ³ of wet resin) ⁻¹]	1136	1131
void fraction	0.730	0.427
porosity	0.831	0.486
water content [(kg of wet resin)/(m ³ of wet resin) ⁻¹]	0.734	0.429

^{a)} Fuji Spinning CO., LTD; ^{b)} Mitsubishi Chemical CO., LTD; ^{c)} PEI; poly (ethylene imine) of which the molecular weight is 10000.

2. 有機酸吸着機構

2-1. 1成分系の吸着平衡関係

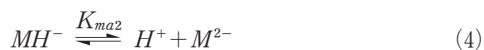
Table 1 に実験に使用した樹脂を示した。これらの樹脂は後述する梅ワインおよび梅調味廃液の除酸実験において優れた酸吸着能力を示した樹脂である。

まず1種類の官能基（第3級アミノ基）をもっている弱塩基性陰イオン交換樹脂 DIAION WA30と有機酸との吸着平衡関係を調べた。

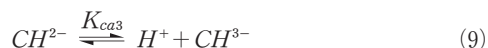
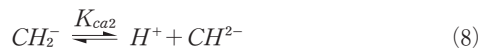
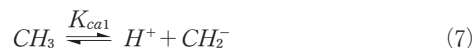
（酢酸および乳酸：AH）



（リノゴ酸：MH₂）



（クエン酸：CH₃）



吸着反応式を式(1)～(12)に示した。これらの式に質量作用の法則を適用することにより平衡関係式を導出した¹³⁾式(13)～(21)。

（酢酸および乳酸）

$$q_A = \frac{K_A q_{\infty A} [AH]}{1 + K_A [AH]} \quad (13)$$

q_A および $q_{\infty A}$ ：平衡吸着量および飽和吸着量 (kmol m⁻³)

（リノゴ酸）

$$q_{M1} = \frac{K_{M1} \{ \sqrt{(1 + K_{M1} [MH_2])^2 + 8 K_{M2} [MH_2] q_{\infty M}} - (1 + K_{M1} [MH_2]) \}}{4 K_{M2}} \quad (14)$$

$$q_{M2} = \frac{q_{\infty M}}{2} + \frac{(1 + K_{M1} [MH_2])^2 - (1 + K_{M1} [MH_2])}{8 K_{M2} [MH_2]} \sqrt{(1 + K_{M1} [MH_2])^2 + 8 K_{M2} [MH_2] q_{\infty M}} \quad (15)$$

$$q_M = q_{M1} + q_{M2}$$

$$= \frac{q_{\infty M}}{2} + \frac{(1 - K_{M1}[MH_2])(1 + K_{M1}[MH_2]) - \sqrt{(1 + K_{M1}[MH_2])^2 + 8K_{M2}[MH_2]q_{\infty M}}}{8K_{M2}[MH_2]} \quad (16)$$

q_{M1} および q_{M2} : 式(5)および式(6)の反応により吸着されたリンゴ酸濃度 (kmol m⁻³)

$q_{\infty M}$: リンゴ酸飽和吸着量 (kmol m⁻³)
(クエン酸)

$$q_{C1} = A - \frac{2K_{C1}K_{C2}[CH_3]}{9K_{C3}} \quad (17)$$

$$q_{C2} = \frac{K_{C2}q_{C1}^2}{K_{C1}^2[CH_3]} \quad (18)$$

$$q_{C3} = \frac{K_{C3}q_{C1}^3}{K_{C1}^3[CH_3]^2} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} q_C &= q_{C1} + q_{C2} + q_{C3} \\ &= \frac{q_{\infty C}}{3} + \frac{2K_{C2}}{27K_{C3}} \left(1 - 2K_{C1}[CH_3] + \frac{2K_{C2}^2[CH_3]}{9K_{C3}} \right) \\ &\quad + \left(\frac{2}{3} - \frac{4K_{C2}}{27K_{C1}K_{C3}} - \frac{1}{3K_{C3}[CH_3]} \right) A + \frac{K_{C2}}{3K_{C1}^2[CH_3]} A^2 \end{aligned} \quad (20)$$

$$A = \omega r \sqrt[3]{-\frac{b}{2} + \sqrt{R}} + \omega^{-r} \sqrt[3]{-\frac{b}{2} - \sqrt{R}} \quad (R > 0) \quad (r = 0, 1, 2)$$

$$A = (-1)^r 2\sqrt{-a} \cos \frac{\theta + r\pi}{3} \quad (R < 0) \quad (r = 0, 1, 2)$$

$$\omega = \frac{-1 + \sqrt{3}i}{2}, \quad R = \frac{b^2}{4} + a^3, \quad \cos \theta = -\frac{b}{2\sqrt{-a^3}}$$

$$\begin{aligned} a &= \frac{K_{C1}^2}{3^2 K_{C3}} \left(K_{C1} - \frac{2^2 K_{C2}^2}{3^2 K_{C3}} \right) [CH_3]^2 + \frac{K_{C1}^2}{3^2 K_{C3}} [CH_3] \\ b &= \frac{2K_{C3}K_{C2}}{3^3 K_{C3}^2} \left(\frac{2^3 K_{C2}^2}{3^3 K_{C3}} - K_{C1} \right) [CH_3]^3 \\ &\quad - \frac{K_{C1}^3}{3K_{C3}} \left(\frac{2K_{C2}}{3^2 K_{C3}} + q_{\infty C} \right) [CH_3]^2 \end{aligned} \quad (21)$$

q_{C1} 、 q_{C2} および q_{C3} : 式(10)、式(11)および式(12)の反応により吸着されたクエン酸濃度 (kmol m⁻³)、 $q_{\infty C}$: クエン酸飽和吸着量 (kmol m⁻³)

Fig. 1 に酢酸の吸着平衡関係を示した。1分子中に1個のカルボキシル基をもつ酸の吸着平衡等温線はLangmuir式で表わすことができた。Fig. 2 にリンゴ酸の吸着平衡関係を示した。1分子中に2個のカルボキシル基をもつ酸の平衡関係は式(16)から求めた理論線と相関できた。また濃度が低い時は2価のイオンとして、濃度が高くなると1価のイオンとして吸着することが判明した。Fig. 3 にクエン酸の吸着平衡関係を示した。平衡関係式(20)は全濃度域に対してよく実測値を相関した。1分子中に3個のカルボキシル基をもつ酸の場合、酸濃度が低い時3価のイオンとして、酸濃度が高くなるにつれて2価、さらに1価のイオンとして吸着することが明らかになった。

次にキトサン樹脂キトパールCCSの有機酸吸着平衡関係を調べた。キトパールCCSは、キトサン由来の第1級アミノ基(c)とポリエチレンジアミン由来の第1級(p1)、第2級(p2)および第3級アミノ基(p3)の計4種類のアミノ基を持っている。吸着平衡関係式は、樹脂中の4種類のアミノ基に対する塩基度の大きい順((c) > (p3) > (p2) > (p1))に解離した有機酸が酸・塩基中和反応により吸着すると仮定して質量作用

の法則を適用することにより導出した¹⁴⁾。Fig. 4 に酢酸の吸着平衡関係を示した。高いpH(低濃度部分)ではキトパールCCSの方がDIAION WA30より優れた吸着能力を持つことが判明した。これはリンゴ酸およびクエン酸の場合も同様であった。

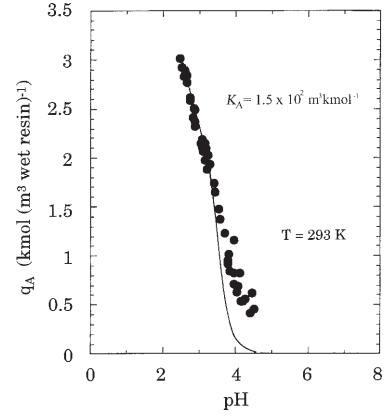


Fig. 1 Titration curve for adsorption of acetic acid on WA30. — eq. (13), $q_{\infty A} = 2.94 \text{ kmol m}^{-3}$

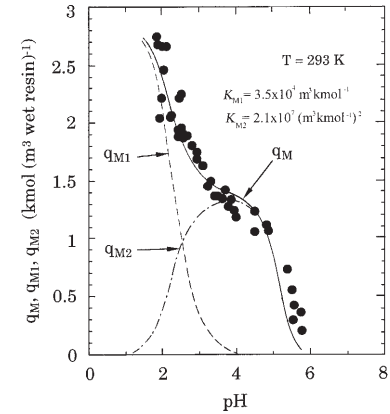


Fig. 2 Titration curve for adsorption of malic acid on WA30. — eq. (16), ---- eq. (14), -.- eq. (15), $q_{\infty M} = 2.80 \text{ kmol m}^{-3}$

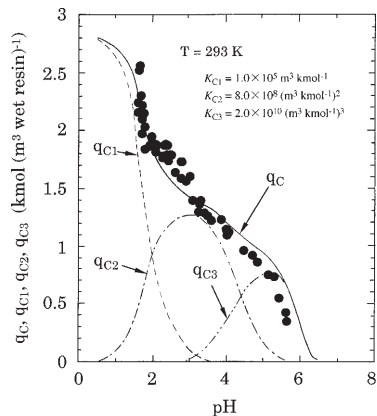


Fig. 3 Titration curve for adsorption of citric acid on WA30. — eq. (20), ---- eq. (17), -.- eq. (18), -.-.- eq. (19), $q_{\infty C} = 2.80 \text{ kmol m}^{-3}$

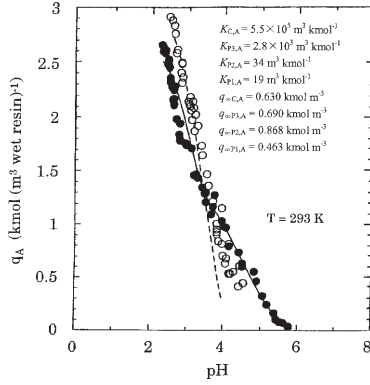


Fig. 4 Titration curve for adsorption of acetic acid on CCS. Symbols: ● CCS, ○ WA30.
 —, CCS: $q_A = \sum q_{\infty, i, A} K_{i, A} [AH] / (1 + K_{i, A} [AH])$
 ----, WA30: eq. (13) $i = C, P3, P2, P1$

2-2. 2成分系の吸着平衡関係

平衡実験は、(酢酸+リンゴ酸)、(酢酸+クエン酸)および(リンゴ酸+クエン酸)の3種類について行った。初濃度は酢酸、リンゴ酸、クエン酸がそれぞれ等モルになるように調製した。平衡関係式は酸の解離を考慮した質量作用式と物質収支式より導出した¹⁵⁾。ここで、 q_{∞} は、塩酸飽和吸着量 (kmol m^{-3})である。(酢酸+リンゴ酸)

$$q_A = \frac{K_A [AH] \sqrt{(1 + K_A [AH] + K_{M1} [MH_2])^2 + 8 K_{M2} [MH_2] q_{\infty}}}{4 K_{M2} [MH_2]} - (1 + K_A [AH] + K_{M1} [MH_2]) \quad (22)$$

$$q_M = \frac{q_{\infty}}{2} + (1 + K_A [AH] - K_{M1} [MH_2]) \times \frac{(1 + K_A [AH] + K_{M1} [MH_2])}{8 K_{M2} [MH_2]} - \sqrt{(1 + K_A [AH] + K_{M1} [MH_2])^2 + 8 K_{M2} [MH_2] q_{\infty}} \quad (23)$$

(酢酸+クエン酸)

$$q_A = \frac{K_A [AH]}{K_{C1} [CH_3]} q_{C1} \quad (24)$$

$$q_C = q_{C1} + \frac{K_{C2}}{K_{C1}^2 [CH_3]} q_{C1}^2 + \frac{K_{C3}}{K_{C1}^3 [CH_3]} q_{C1}^3 - \frac{2 K_{C1} K_{C2} [CH_3]}{3 K_{C3}} q_{C1}^2 + \frac{K_{C1}^2 [CH_3] (1 + K_A [AH] + K_{C1} [CH_3])}{3 K_{C3}} q_{C1} - \frac{K_{C1}^3 [CH_3]^2 q_{\infty}}{3 K_{C3}} = 0 \quad (25)$$

(リンゴ酸+クエン酸)

$$q_M = \frac{K_{M1} [MH_2]}{K_{C1} [CH_3]} q_{C1} + \frac{K_{M2} [MH_2]}{K_{C1}^2 [CH_3]^2} q_{C1}^2 \quad (26)$$

$$q_C = q_{C1} + \frac{K_{C2}}{K_{C1}^2 [CH_3]} q_{C1}^2 + \frac{K_{C3}}{K_{C1}^3 [CH_3]^2} q_{C1}^3 - \left(\frac{2 K_{M2} K_{C1} [MH_2]}{3 K_{C3}} + \frac{2 K_{C1} K_{C2} [CH_3]}{3 K_{C3}} \right) q_{C1}^2 + \frac{K_{C1}^2 [CH_3] (1 + K_{M1} [MH_2] + K_{C1} [CH_3])}{3 K_{C3}} q_{C1} - \frac{K_{C1}^3 [CH_3]^2 q_{\infty}}{3 K_{C3}} = 0 \quad (27)$$

Figs. 5、6、7の実線および破線は平衡関係式(式(22)～(27))から求めた理論線である。理論線は実測値をよく相関することができた。平衡定数は1成分系における吸着平衡関係より求めた値を用いた。

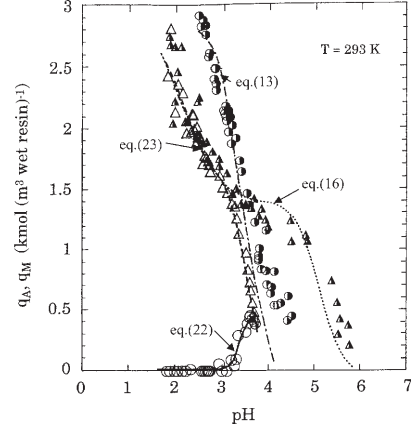


Fig. 5 Titration curves for adsorption of acetic acid and malic acid on WA30 in the single and binary systems.

(●) acetic acid and (▲) malic acid in the single system.

(○) acetic acid and (△) malic acid in the binary system.

Fig. 5の酢酸+リンゴ酸の場合、 $\text{pH} > 3.5$ では酢酸およびリンゴ酸は同程度の吸着量を示した。しかし pH が下がるにつれて酢酸の吸着量は減少し、 $\text{pH} < 3$ では酢酸は吸着されず、逆にリンゴ酸は1成分系の場合と一致するようになった。

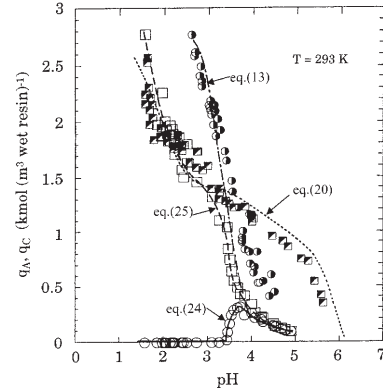


Fig. 6 Titration curves for adsorption of acetic acid and citric acid on WA30 in the single and binary systems.

(●) acetic acid and (■) citric acid in the single system.

(○) acetic acid and (□) citric acid in the binary system.

Fig. 6の酢酸+クエン酸の場合、 $\text{pH} > 4$ では酢酸およびクエン酸の吸着量に差が見られなかったが、 pH が下がるにつれて酢酸の吸着量は減少した。 $\text{pH} < 3.5$ では酢酸の吸着量はゼロとなり $\text{pH} < 3$ ではクエン酸は1成分系の場合と一致した。

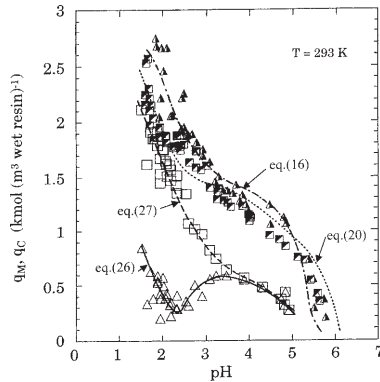


Fig. 7 Titration curves for adsorption of malic acid and citric acid on WA30 in the single and binary systems.

(▲) malic acid and (■) citric acid in the single system.

(△) malic acid and (□) citric acid in the binary system.

Fig. 7 のリンゴ酸＋クエン酸の場合、 $\text{pH} > 3.5$ ではリンゴ酸およびクエン酸の吸着量に差が認められなかったが、 $\text{pH} < 3.5$ ではクエン酸が選択的に吸着された。リンゴ酸の吸着量は $\text{pH} = 3.3$ 付近でピークを持ち $\text{pH} < 2.4$ で再び増加し始めた。

2-3. 粒子内拡散機構

DIAION WA30 およびキトパール CCS における酢酸および乳酸の粒子内拡散機構を明らかにするためにシャローベッド法により吸着速度を測定した。

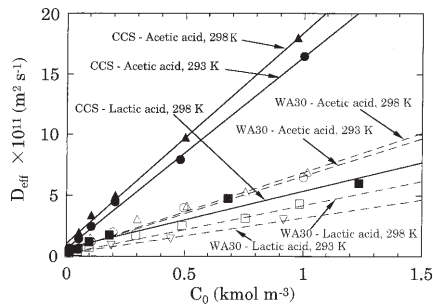


Fig. 8 Plots of D_{eff} against C_0

●, ▲, ■: CCS, ○, △, □, ▽: WA30

粒子内有効拡散係数 (D_{eff}) は Fick の式から求めた理論線と実測値とのカーブフィッティングから求めた。Fig. 8 に示したように D_{eff} は、外部溶液濃度 (C_0) の増加に伴って直線的に増加した。同じ外部溶液濃度では、DIAION WA30 における酢酸の D_{eff} は乳酸より大きく 1.7 倍であった。またキトパール CCS における酢酸の D_{eff} は乳酸の 4 倍であった。これらの結果から 1 分子中に 1 個のカルボキシル基を持つ酢酸と乳酸では、速度差分離が可能であることが判明した。またキトパール CCS における乳酸と酢酸の D_{eff} の差が DIAION WA30 のそれよりも大きいことから速度差分離にはキトパール CCS の方が有効であると考えられる。

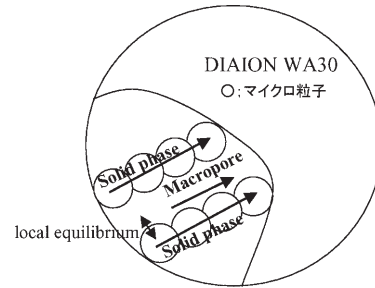


Fig. 9 Parallel diffusion model

次に粒子内拡散をさらに詳細に検討するため、固相拡散とマクロポーア拡散が並行的に起こると仮定した並列拡散モデル (Fig. 9) を適用し、平衡関係式と物質収支式から並列拡散モデルの理論式を導出した^{16,17)}。式 (28) はキトパール CCS の並列拡散式であるが、CCS 中に存在する 4 種類の官能基の反応性が等しいとした場合、式 (28) は、DIAION WA30 の並列拡散式と一致する。また式 (28) の $\beta \rightarrow 0$ とすることによりマクロポーア拡散律速式を得ることができる。 $\beta \rightarrow \infty$ とおくと固相拡散律速式が得られる (式 (29))。

並列拡散理論式 ($\beta = 0$: マクロポーア拡散律速)

$$\left[1 + \frac{\alpha}{G} \left(\sum_i \frac{K_i q_{\infty i} R_i^2}{R_i + (1 - R_i) X^2} \right) \right] \frac{\partial X}{\partial \tau_p} = \frac{1}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\eta^2 \frac{\partial X}{\partial \eta} \right] + \frac{\beta}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\frac{\eta^2}{G} \left(\sum_i \frac{K_i q_{\infty i} R_i^2}{R_i + (1 - R_i) X^2} \right) \frac{\partial X}{\partial \eta} \right] \quad (28)$$

$$Y = \frac{X}{G} \left(\sum_i \frac{K_i q_{\infty i} R_i}{R_i + (1 - R_i) X} \right) \quad (i = c, p3, p2, p1)$$

並列拡散理論式 (固相拡散律速)

$$\left[1 + \frac{\alpha}{G} \left(\sum_i \frac{K_i q_{\infty i} R_i^2}{R_i + (1 - R_i) X^2} \right) \right] \frac{\partial X}{\partial \tau_s} = \frac{\alpha}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\frac{\eta^2}{G} \left(\sum_i \frac{K_i q_{\infty i} R_i^2}{R_i + (1 - R_i) X^2} \right) \frac{\partial X}{\partial \eta} \right] \quad (29)$$

初期条件および境界条件

$$\begin{aligned} (I.C.) \quad & X=0, Y=0 \quad \text{at} \quad \tau_p=0 \\ (B.C.) \quad & \frac{\partial X}{\partial \eta}=0, \frac{\partial Y}{\partial \eta}=0 \quad \text{at} \quad \eta=0 \\ & X=1, Y=1 \quad \text{at} \quad \eta=1 \end{aligned} \quad (30)$$

平衡達成率

$$F = \frac{\bar{Q}}{Q_0} = \frac{3f_0^0 Q r^2 dr}{r_0^3 Q_0} = \frac{3[\alpha f_0^0 Y \eta^2 d\eta + f_0^0 X \eta^2 d\eta]}{\alpha + 1}$$

$$X = C/C_0, Y = q/q_0, G = \sum K_i q_{\infty i} R_i, R_i = 1/(1 + K_i C_0),$$

$$\tau_p = D_p t / r_0^2, \eta = r/r_0, \alpha = q_0/(\varepsilon C_0), \beta = \alpha D_s / D_p,$$

$$Q = q + \varepsilon C \quad (31)$$

ここで q_0 (kmol m^{-3}) は外部溶液濃度が C_0 時の平衡吸着量、 ε は樹脂空間率である。

固相拡散係数 (D_s) は吉田ら¹⁸⁾が提案した方法により求めた。マクロポーア拡散係数 (D_p) は得られた D_s を式 (28) に代入して求めた理論線と実測値とのカーブフィッティングから求めた。得られた D_s および D_p は、外部溶液濃度に関係なく一定の値を示した。

Fig. 10 には DIAION WA30 における酢酸と乳酸の吸着速度データを示した。実線の並列拡散モデル式から求めた理論

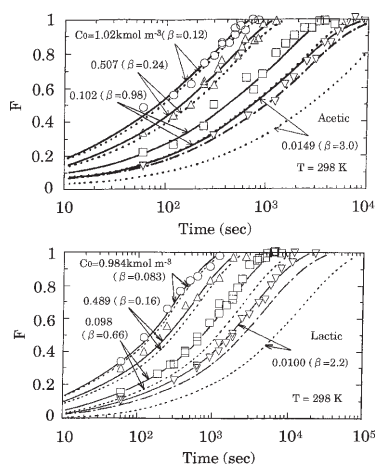


Fig. 10 Experimental and theoretical uptake curves for Adsorption of acetic acid and lactic acid on WA30. —, parallel diffusion model, eq. (28), $D_s = 5.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $D_p = 2.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in acetic, $D_s = 2.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $D_p = 2.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in lactic; ----, pore diffusion model, eq. (28) and $\beta = 0$; - · -, solid-phase diffusion model, eq. (29).

線は実測値をよく相関することができた。点線はマクロポアー拡散律速の理論線である。一点鎖線は固相拡散律速の理論線である。分配係数と拡散係数からなるパラメータ β から、粒子内物質移動が $\beta > 3$ の時は固相拡散律速で近似でき、 $\beta < 0.3$ の時はマクロポアー拡散律速で近似できること、また $0.3 < \beta < 3$ では並列拡散モデルを適用しなければならないことが判明した。Fig. 11にはキトパール CCS における酢酸と乳酸の吸着速度データを示した。この場合も DIAION WA30 と同様に $\beta > 3$ の時は固相拡散律速で近似でき、 $\beta < 0.3$ の時はマクロポアー拡散律速で近似でき、また $0.3 < \beta < 3$ では並列拡散モデルを適用しなければならない。

3. 応用研究

3-1. 梅ワイン中からの有機酸除去

4種類のキトサン樹脂 (BCW、CCS、CCI および CCT)、2種類のスチレン系樹脂 (DIAION WA30、Amberlite IRA94) および1種類のアクリル系樹脂 (DIAION WA10) の中で CCS、WA10 および WA30 がワイン中のアルコールおよび糖をほとんど変化させず、酸を選択的に除去できることが判明した¹⁹⁾。

この3種類の樹脂について梅ワインの酸味の主成分であるクエン酸およびリンゴ酸との吸着平衡実験を行った。

1成分系および2成分系の平衡関係は、Langmuir 式および Markham-Benton 式で相関することができた。その吸着等温線は、初濃度およびアルコールの影響を受けなかった。さらに Fig. 12 に示したように Markham-Benton 式は、ワイン中の酸の主成分であるクエン酸およびリンゴ酸の吸着平衡関係にも適用することができた。これらの結果から醸造関連の酸味調整剤として上記の吸着剤が有効であることを示した。

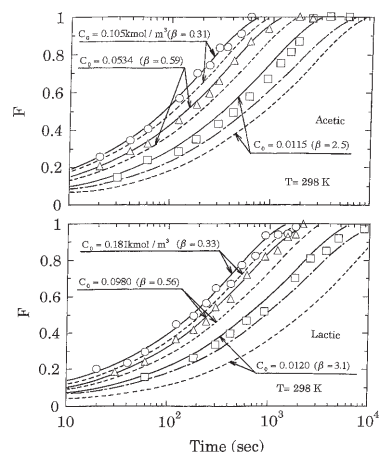


Fig. 11 Experimental and theoretical uptake curves for Adsorption of acetic acid and lactic acid on CCS. —, parallel diffusion model, eq. (28), $D_s = 4.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $D_p = 4.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in acetic, $D_s = 3.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $D_p = 1.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in lactic; ----, pore diffusion model, eq. (28) and $\beta = 0$; - · -, solid-phase diffusion model, eq. (29).

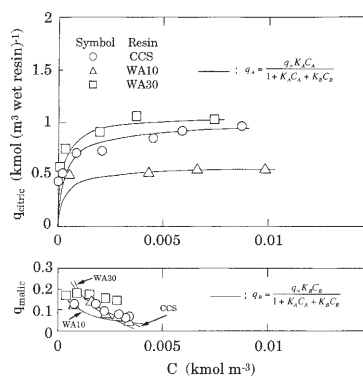


Fig. 12 Equilibrium isotherms for adsorption of citric and malic acids on CCS, WA10 and WA30 from plum wine. $C_{A0} = 0.014 \text{ kmol m}^{-3}$, $C_{B0} = 0.004 \text{ kmol m}^{-3}$, $T = 293 \text{ K}$ CCS; $K_A = 5000 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$, $K_B = 550 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$, $q_{\infty} = 1 \text{ kmol m}^{-3}$ WA10; $K_A = 5000 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$, $K_B = 1000 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$, $q_{\infty} = 0.6 \text{ kmol m}^{-3}$ WA30; $K_A = 7000 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$, $K_B = 800 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$, $q_{\infty} = 1.1 \text{ kmol m}^{-3}$ (A; クエン酸, B; リンゴ酸)

3-2. 梅調味廃液の再利用

梅調味液は数回使用すると液中に蓄積される過剰の酸と食塩のために廃棄しなければならない。この調味液は高価であり、その廃液の排水処理は困難なものである。梅調味廃液中には過剰の食塩およびクエン酸以外に糖およびアミノ酸が含まれている。このため廃液中の食塩およびクエン酸を選択的に除去できれば梅調味液として再使用が可能となる。そこで吸着法、電気透析法および沈殿法による食塩およびクエン酸除去について検討した。吸着法は他の方法に比べ、廃液中の有

用成分である全窒素分 (TN) および糖分 (DRS: 直糖) を変化させずに酸 (TA: 総酸) を選択的に除去することができた (Fig. 13)。しかし酸吸着に有効であったキトパール CCS の吸着等温線は液中の食塩濃度に大きな影響を受けた。食塩は電気透析法で簡単に除去できるため、筆者らは電気透析法による脱塩と吸着法による脱酸を組み合わせることによる梅調味廃液の再使用方法を提言した²⁰⁾。現在、この方式による廃液再使用の実用化研究を進めている。

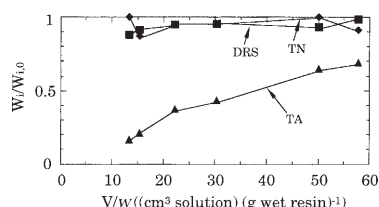


Fig. 13 Degree of removal of each component from used seasoning solution desalted by electrodialysis prior to adsorption on CCS.

W_{i0} , initial weight of i component. $W_{NaCl,0} = 15 \text{ kg m}^{-3}$; $W_{TA,0} = 15 \text{ kg m}^{-3}$; $W_{TN,0} = 0.89 \text{ kg m}^{-3}$; $W_{DRS} = 19 \text{ kg m}^{-3}$.

文 献

- 1) Lightfoot, E., N.: Economic Recovery of Fermentation Acids. Extended Abstracts American Institute of Chemical Engineers, 150a (1994)
- 2) Matsumoto, M., Takagi, T., Kondo, K.: Separation of Lactic Acid Using Polymeric Membrane Containing a Mobile Carrier. *J. Ferm. Bioeng.*, **85**, 483 (1998)
- 3) McArdle, J., C.: Electrodialysis Processing for Fermentation Acid Production. Extended Abstracts American Institute of Chemical Engineers, 150e (1994)
- 4) Kulprathiapanja, S., Drum, K., Patton, V., Penner, D.: Lactic Acid Purification for Poly (lactide) Production. Extended Abstracts American Institute of Chemical Engineers, 150b (1994)
- 5) Shailesh, M., D., Patil, S., S., Suresh, A., K.: Ion Exchange for Product Recovery in Lactic Acid Fermentation. *Sep. Sci. Technol.*, **32**, 1273 (1997)
- 6) Helfferich, F.: Ion-Exchange Kinetics. V. Ion Exchange Accompanied by Reactions. *J. Phys. Chem.*, **69**, 1178 (1965).
- 7) Adams, G., Jones, P.M., Millar, J.R.: Kinetics of Acid Uptake by Weak-base Anion Exchangers. *J. Chem. Soc.*, **A**, 2543 (A1969).
- 8) Warner, R.E., Kennedy, A.M.: Kinetics of Neutralization of Weak Electrolyte Ion-Exchange Resins. *J. Macromol. Sci.*, **A4**, 1125 (1970).
- 9) Hubner, P., Kadlec, V.: Kinetics Behavior of Weak Base Anion Exchangers. *AIChE J.*, **24**, 149 (1978)
- 10) Rao, M.G., Gupta, A.K.: Kinetics of Ion Exchange in Weak Base Anion Exchange Resins. *AIChE Symp. Ser.*, **78**, 96 (1982b)
- 11) Helfferich, F.G., Hwang, Y.L.: Kinetics of Acid Uptake by Weak Base Anion Exchangers: Mechanism of Proton Transfer. *AIChE Symp. Ser.*, **81**, 17 (1985)
- 12) Bhandari, V.M., Juvekar, V.A., Patwardhan, S.R.: Sorption Studies on Ion Exchange Resins. 1. Sorption of Strong Acids on Weak Base Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1060 (1992)
- 13) Takatsuji, W., Yoshida, H.: Adsorption of Organic Acids on Weakly Basic Ion Exchanger: Equilibria. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **30**, 396 (1997)
- 14) Takatsuji, W., Yoshida, H.: Adsorption of Organic Acids on Polyaminated Highly Porous Chitosan: Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1300 (1998)
- 15) Takatsuji, W., Yoshida, H.: Adsorption of Organic Acids on Weakly Basic Ion Exchanger: Equilibria or Binary Systems. *AIChE J.*, **44**, 1216 (1998)
- 16) Yoshida, H., Takatsuji, W.: Parallel Transport of an Organic Acid by Solid-phase and Macropore Diffusion in a Weakly Basic Ion Exchanger. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1074 (2000)
- 17) Takatsuji, W., Yoshida, H.: Parallel Transport by Solid-phase and Macropore Diffusion in a Polyaminated Highly Porous Chitosan Bead in case of Acetic Acid and Lactic Acid. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **34**, 55 (2001)
- 18) Yoshida, H., Yoshikawa, M., Kataoka, T.: Parallel Transport of BSA by Surface and Pore Diffusion in Strongly Basic Chitosan. *AIChE J.*, **40**, 2034 (1994)
- 19) Takatsuji, W., Yoshida, H.: Removal of Organic Acids from Wine by Adsorption on Weakly Basic Ion Exchangers: Equilibria for Single and Binary System. *Sep. Sci. Technol.*, **29**, 1473 (1994)
- 20) Takatsuji, W., Nakauchi, M., Yoshida, H.: Removal of Salt and Organic Acids from Solution Used to Season Salted Japanese Apricots (Ume) by Electrodialysis, Precipitation and Adsorption. *J. Biosci. Bioeng.*, **88**, 348 (1999)



高 辻 渉

和歌山県工業技術センター 化学技術
部 主査研究員 博士 (工学)
1982年 大阪府立大学 工学部 化学工学科 卒業
同年 日本ビラー工業(株) 勤務
1985年 和歌山県工業試験場 (現、和歌山県工業技術センター) 入所
1996年 現職
2001年 博士 (工学) 取得 (大阪府立大学)
専門: 吸着、排水処理

技術ハイライト

大気圧吸着－真空再生 (VPSA) を使用した 水蒸気除去プロセス

Water Vapor Removal Using VPSA Conditions

(財)産業創造研究所 柏研究所

Institute Of Research and Innovation

Chemical Research Department, Kashiwa Laboratory

泉 順

Jun Izumi

要旨

水分吸着剤の候補として Na-X、Na-Y、USY、Silicalite、silica-gel、Faujasite 等を選定し小型カラムによる流通法で VPSA 用の吸着剤として Na-X を選定した。水分吸着剤の選定に続いて Na-X ハニカムを 2 L (1 kg) /塔、2 塔式の VPSA ユニットに充填して湿り空気中 (温度 25°C 相対湿度 60%) の水分除去を行った。この結果によると -30°C の露点の乾燥空気の製造において吸着負荷は 600~1,000 m³N/h/ton、電力原単位は 25 wh/m³N となり従来の高压の PSA の電力原単位 100 wh/m³N、温度スイング法の電力原単位 80 wh/m³N を下回る。又製品露点の最小値は -60°C であった。

1. 序

省エネルギーの観点から低消費電力の乾燥空気の製造は極めて重要である。従来低露点の乾燥空気の製造には室温で水分を吸着して乾燥空気を製造し、水分で飽和した吸着剤を高温で除去する温度スイング法 (TSA) が広く用いられてきた。この方法では熱再生に伴う吸着剤の経年的な劣化が避けられず、製品露点の低下に伴い電力原単位が急速に増大する懸念がある。一方高压条件下で水分を吸着して乾燥空気を製造し、水分で飽和した吸着剤を低压で除去する圧力スイング法 (PSA) も広く用いられている。この方法は高压空気を原料として容易に乾燥空気が製造できることから圧縮機のオプションとして用いられることが多い。1 ton の吸着剤による乾燥空気の製造量としては TSA が 400 m³N/h、PSA が 800 m³N/h である。吸着剤の使用量に関しては TSA のサイクルタイムが最短で約 30 分、PSA が通常 5 分程度なので有効吸着量が TSA、PSA でほぼ同一とすると PSA では TSA の 1/6 程度で十分のはずである。実際には上記のように PSA の吸着剤使用量は TSA の 1/2 程度であり実際の使用量は大幅に多いこととなる。

この点については従来 PSA 操作においては吸着塔の熱損失の回避のために一定以上の吸着剤を充填する必要があると指摘している報告もあるが、筆者らの検討では十分に熱的な保証を行った吸着塔でも大幅な性能の改善は認められず吸着剤の物性も関連していることが推定された。

-30°C の乾燥空気を製造するための電力原単位としては PSA は 100 wh/m³N、TSA は 80 wh/m³N と評価されており更に大幅な消費電力の低減が望まれている。このため本研究では各種水分吸着剤に対する水分吸着量を分圧に可逆な水分吸着量と不可逆な量に分けて計測し、最も可逆水分吸着量の大きな吸着剤を PSA 用の最適な吸着剤として選定した。これに続いて消費電力を大幅に低減するため大気圧吸着－真空再生式の操作 (VPSA) が可能な 1 kg/塔、2 塔式の吸着装置による乾燥空気製造を行った。¹⁾

2. 水分吸着剤の選定

2.1 装置と実験方法

水分吸着剤の評価に使用した小型カラム試験装置のフローシートを Figure 2.1 に、装置仕様及び実験条件を Table 2.1 に示す。

Figure 2.1 において水分吸着剤サンプルを小型カラムに 4 グラム分取して充填し、バルブ V-1、-2 を開いて湿り空気を流量 1 LN/分で入口から供給しカラム出口の露点 (水分濃度) を計測した。水分で破過したところでバルブ V-3、4 を開いて塔後方から乾燥ヘリウムで向流にパージして水分の脱着を行う。脱着ガスに水分が検出されなくなったところで再びバルブ V-1、-2 を開いて湿り空気を流量 1 LN/分で入口から供給しカラム出口の露点 (水分濃度) を計測した。(この後吸着と He パージの再生を繰り返して分圧に対して

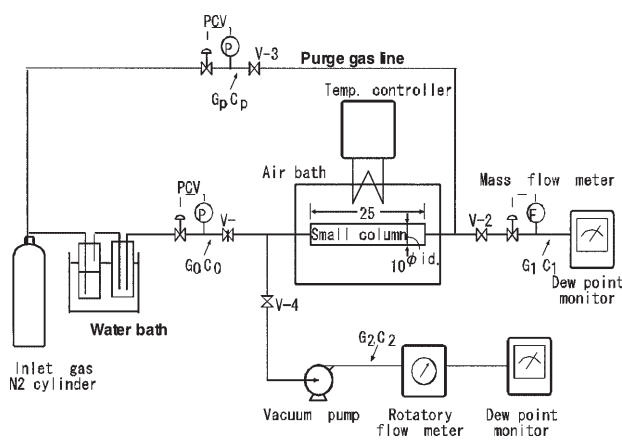


Figure 2.1 Schematic illustration of small column apparatus.

Table 2.1 Measurement conditions.

Adsorption pressure		120 kPa
Adsorption temperature		298 K
Outlet gas rate		1N/batch
Sequence	Pressurization	5 seconds
	Adsorption	30-420 seconds
	Desorption	600 seconds
Desorption pressure		13 Pa
Adsorbent		Na-X, Na-Y, USY, Silicalite, silica-gel, and activated alumina
Adsorbent weight		10-15 g
Small column size		10mm ^φ id×250mm ^l

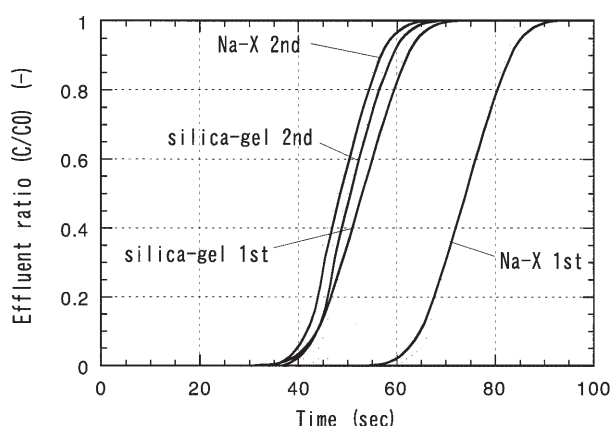


Figure 2.2 Water vapor breakthrough curves of Na-X and silica-gel.

可逆な水分吸着量の計測を行う。)

2.2 実験結果と考察

Na-X 及びシリカゲルを例にして温度25℃、相対湿度60%の入口水分濃度における出口破過曲線の計測結果を Figure 2.2に示す。Na-X では1回目の計測において吸着後約65分で出口水分濃度が上昇を始めたが、2回目の水分吸着では40分で水分が上昇を始めた。又3回目以降の水分吸着では再現良く2回目と同じ破過曲線を示した。このことから Na-X の水分吸着量は水分分圧に対して可逆な成分と不可逆な成分から構成され全吸着量の40%程度が不可逆成分である。水分破過曲線としては吸着開始後1回目で65分、2回目でも40分程度はほぼ水分が検出されず低露点領域でも Na-X は安定して水分を吸着できることが判る。これに対しシリカゲルでは1回目と2回目の破過曲線がほぼ同一の形状を示すことからシリカゲルは殆ど不可逆成分を含まないことが判る。又水分破過曲線としては吸着開始とともに出口側で水分が検出されておりシリカゲルの低露点における水分吸着性能の良くないこ

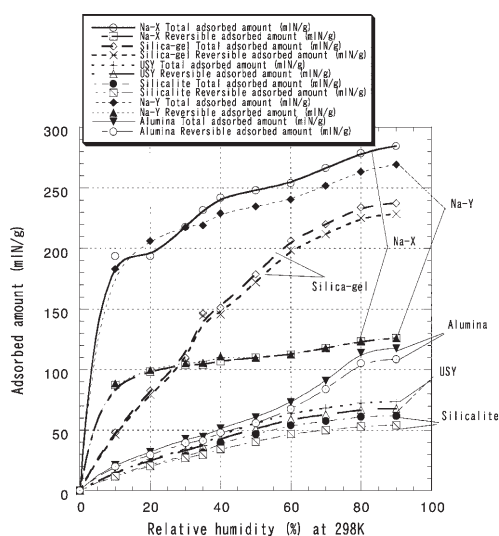


Figure 2.3 Total and reversible adsorbed amounts of water vapor on adsorbent samples.

とが判る。以上の解析に従って得られた Na-X、Na-Y、USY、Silicalite、silica-gel、 γ -alumina の温度25℃における可逆成分及び全吸着量（可逆成分+不可逆成分）に分けた吸着等温線を Figure 2.3に示す。ゼオライト系では $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が増大するほど水分吸着量は減少するが全吸着量に占める可逆成分の割合は増加する。一方 silica-gel、 γ -alumina では全吸着量の殆どを可逆吸着量が占めた。このことから PSA においては吸着等温線としては Na-X、silica-gel が水分吸着剤として優れていることが判るが、silica-gel は水分の吸着に伴い破損するため現状では Na-X が最も優れた吸着剤となる。将来 silica-gel の水分による破砕が回避できた場合は露点の高い吸着塔の前方に充填して露点の低い塔後方に Na-X を充填して高い水分除去能力を確保することが考えられる。

3. ベンチスケール試験による VPSPA—水分除去プロセスの検討

3.1 装置と実験方法

VPSPA—水分除去プロセスの評価に使用したベンチスケール試験装置のフローシートを Figure 3.1に、装置仕様及び実験条件を Table 3.1に示す。

Figure 3.1において水分吸着剤として Na-X のハニカム 1 kg (2 L) を吸着塔に充填し、バルブ V-1、2 を開いて湿り空気を流量50~80LN/batch で入口から供給すると、水分が吸着されて吸着塔の出口から乾燥空気が流過する。塔出口露点が増加する直前にバルブ V-1、2 を閉じてバルブ V-3、4 を開き乾燥空気の一部を減圧弁を通じて減圧条件下向流に流過すると塔内の水分分圧は後方から徐々に低下して吸着水分が離脱して真空ポンプで系外に除去される。この後バルブ V-3 を閉じると塔内圧力は乾燥空気により昇圧し吸着工程と同じ圧力に戻るため塔内に圧力差を生じることなく吸着工程に戻ることができる。本試験では吸着工程入口、出口、真空ポンプ出口、パージラインのガス量、吸着工程入口、出口の露点（水分濃度）を計測して VPSPA 条件下の乾燥空気製造工程の物質収支を計測した。

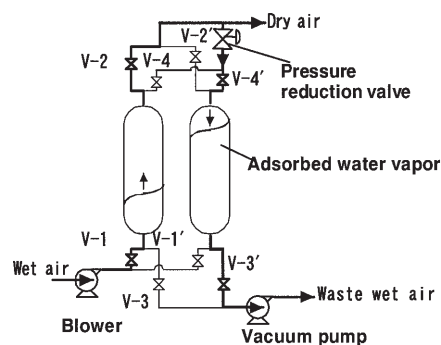


Figure 3.1 Schematic illustration of VPSPA-dryer apparatus.

3.2 実験結果と考察

3.1の実験条件に基づく試験結果を Table 3.2に示す。Table 3.2から判るように VPSPA 条件下においても従来のプロセスである PSA と同様に低露点の乾燥空気を製造でき

Table 3.1 Bench scale experimental conditions for water vapor removal.

RUN	Pa [kPa]	Pd [kPa]	Ta [K]	K [-]	tc [min]	W [kg/tower]	G ₀ [nl/batch]	C ₀ [vol/vol]
1	1.05	0.05	25	1.2	5	1	54	0.03
2	1.2	0.05	25	1.2	5	1	62	0.03
3	1.5	0.05	25	1.2	5	1	77	0.03
4	1.05	0.1	25	1.2	5	1	54	0.03
5	1.05	0.2	25	1.2	5	1	54	0.03
6	1.05	0.05	25	0.9	5	1	54	0.03
7	1.05	0.05	25	1	5	1	54	0.03
8	1.05	0.05	25	1.4	5	1	54	0.03
9	1.05	0.05	25	1.2	2.5	1	47	0.03
10	1.05	0.05	25	1.2	1	1	39	0.03
11	1.05	0.05	15	1.2	5	1	67	0.03
12	1.05	0.05	40	1.2	5	1	46	0.03

Table 3.2 Experimental results of water vapor removal.

RUN	G ₀ [nl/batch]	C ₀ [vol/vol]	Gp [nL/batch]	G ₁ [nL/batch]	L [nL/kg/h]	C ₁ [ppm]	Wb [wh/m ³ N]	Wv [wh/m ³ N]	Wt [wh/m ³ N]
1	54	0.03	3.1	49.1	590	1000	1.99	11.71	13.70
2	61	0.03	3.1	56.6	679	1000	7.51	10.17	17.68
3	77	0.03	3.1	71.5	858	1000	17.06	8.05	25.11
4	54	0.03	6.2	46.0	553	1000	2.12	17.19	19.31
5	54	0.03	12.4	39.9	479	1000	2.45	24.90	27.35
6	54	0.03	2.3	49.9	599	10000	1.96	8.65	10.60
7	54	0.03	2.6	49.6	596	5000	1.97	9.66	11.63
8	54	0.03	3.6	48.6	583	100	2.01	13.81	15.82
9	47	0.03	2.7	42.7	1025	1000	1.99	11.72	13.71
10	39	0.03	2.2	35.5	2131	1000	1.99	11.74	13.73
11	66	0.03	3.8	60.5	726	1000	1.98	11.70	13.68
12	45	0.03	2.6	41.5	498	1000	1.99	11.73	13.72

ることが判る。しかもその動力原単位は30wh/m³Nと従来のTSAの1/3と著しく小さな動力原単位を示した。Table 3.2の結果に基づき a) 吸着圧力、b) 再生圧力、c) 吸着温度、d) サイクルタイム、e) パージ率とVPSAによる水分除去性能の関係を検討して本分離操作の最適条件を求めた。

Figure 3.1は出口水分濃度1,000ppm(露点-20°C)における吸着圧力と吸着負荷及び動力原単位の関係を示す。吸着圧力の上昇に伴い吸着負荷は上昇するが、動力原単位は更に大きく上昇するので省エネルギーの観点から吸着圧力は出来るだけ大気圧近傍にとどめることが望ましい。

Figure 3.2は出口水分濃度1,000ppm(露点-20°C)における脱着圧力と吸着負荷及び動力原単位の関係を示す。脱着圧力の上昇に伴い吸着負荷は低下し動力原単位は上昇した。このことから脱着圧力が低いほど水分除去性能が上昇することがわかる。今回の試験では最低圧力は5 kPaであったが工業的に使用可能な真空ポンプ(本研究ではスクリー式真空ポンプ、大晃機械)の高効率な真空排気の低圧側の限界が5 kPa程度のためである。ただ最近スクリー式真空ポンプで高真空化が進行しており最適再生圧力は将来は更に低値になるものと思われる。

Figure 3.3は出口水分濃度1,000ppm(露点-20°C)における吸着温度と吸着負荷及び動力原単位の関係を示す。吸着温度の上昇に伴い吸着負荷低下する。一方VPSAにおいては吸着剤の使用量を増加すればより高温でも水分除去の可能なことが判る。

Figure 3.4は出口水分濃度1,000ppm(露点-20°C)におけ

るサイクルタイムと吸着負荷及び動力原単位の関係を示す。サイクルタイム5分では吸着負荷は590m³N/h/tonであったがサイクルタイムの短縮とともに増大し吸着サイクル1分では2,100m³N/h/tonに達した。VPSAでは低動力原単位を維持しながらPSAの40%程度に吸着塔を縮小することが出来る。

Figure 3.5はパージ率と出口水分濃度及び動力原単位を示す。パージ率は式(3.1)に示す様にSkarstromが高圧のPSAで定義した向流再生に必要なパージガス流量を求めるときに使用したものと同一である。²⁾

$$Gp = K \cdot G_0 \cdot Pd / Pa \quad (3.1)$$

パージ率の増大に伴いでは出口水分濃度は低下し1.2で1,000ppm、1.4で100ppmへと低下する。TSAでは500ppm以下への水分除去は難しいだけにVPSAの高い水分除去能力は極低露点の簡易な乾燥空気製造法を新たに提供する。

4. 結論

吸着剤の選定、VPSA条件下のベンチスケール試験により、

- 1) 低露点から高露点までの広い領域で分圧に可逆な水分吸着量を有する吸着剤としてNa-Xが選定された。
- 2) Na-Xのハニカム吸着剤を調製しVPSA条件下のベンチスケール試験による乾燥空気製造試験を行い、乾燥空気水分濃度1,000ppmにおいて吸着負荷600m³N/h/ton、電力原単位30wh/m³Nの水分除去性能を確認した。これは従来のTSA、PSAと比べると電力原単位において40%程度の低い値である。
- 3) VPSAにおける最適条件はa) 大気圧近傍の吸着圧力、

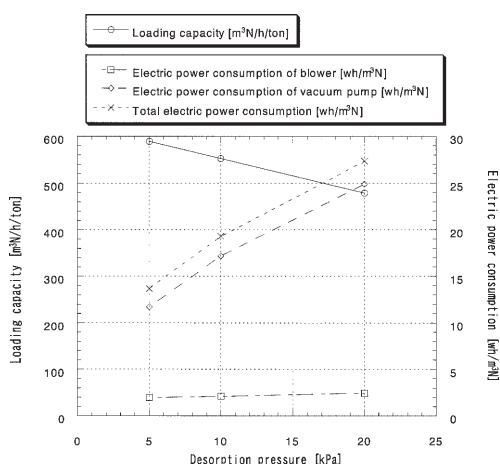


Figure 3.2 Relationship between desorption pressure, loading capacity, and electric power consumption. (Outlet water vapor concentration 1,000ppm, adsorption temperature 298K, purge ratio 1.2, cycle time 5minutes)

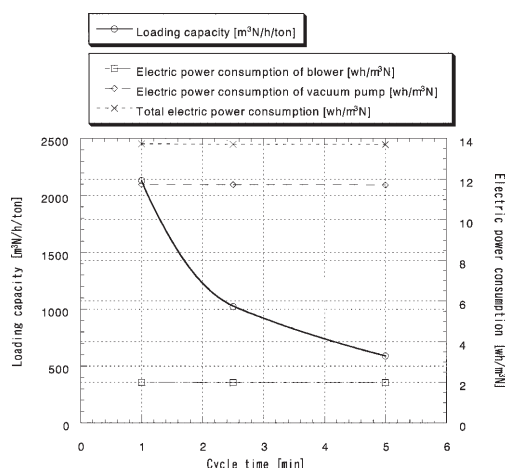


Figure 3.4 Relationship between cycle time, loading capacity, and electric power consumption. (Outlet water vapor concentration 1,000ppm, adsorption pressure 105kPa, desorption pressure 5kPa, purge ratio 1.2, adsorption temperature 298K)

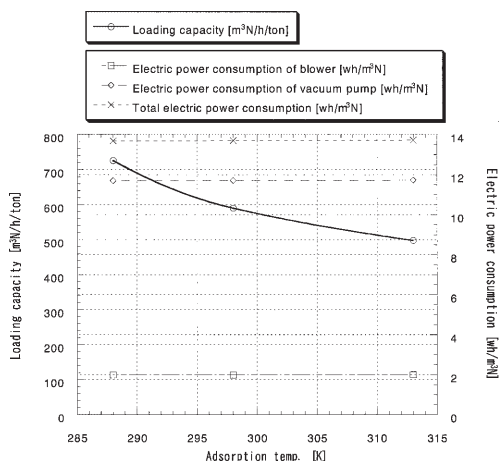


Figure 3.3 Relationship between adsorption temperature, loading capacity, and electric power consumption. (Outlet water vapor concentration 1,000ppm, adsorption pressure 105kPa, desorption pressure 5kPa, purge ratio 1.2, cycle time 5minutes)

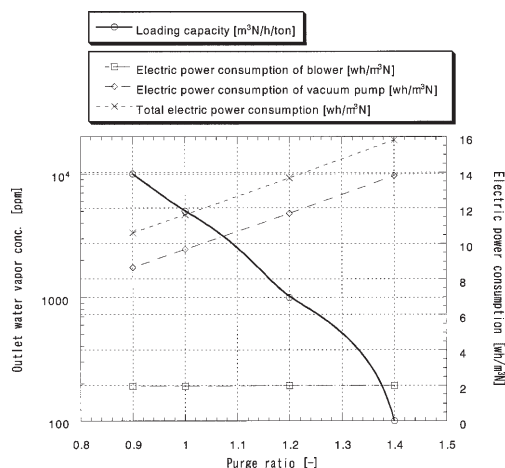


Figure 3.5 Relationship between purge ratio, loading capacity, and electric power consumption. (Outlet water vapor concentration 1,000ppm, adsorption pressure 105kPa, desorption pressure 5kPa, adsorption temp. 298K, cycle time 5minutes)

b) 5 kPa 近傍の低真空、c) 120%程度のパーズ率であり、サイクルタイムを1分程度の高速操作では吸着負荷は2,100m³N/h/ton (水分濃度1,000ppm) に達し、パーズ率を140%とすると水分濃度は100ppm 以下に低下する。

参考文献

1. Izumi, J., et al., Japan patent, Toku Ko Hei401-199627 (1992c)
2. Skarstrom, C.W., US Patent 2944627 (1960)



泉 順

1971年 3月 九州大学理学部化学卒業
同年 4月 三菱重工(株)長崎研究所入社
2003年11月 (財)産業創造研究所休職派遣
現職 (財)産業創造研究所 柏研究所 化学研究部部長
専門分野: ゼオライト系吸着剤を利用したガス分離
博士 (工学)

会 告

会員移動

【新入会員】(平成14年4月～平成15年3月)

《正会員》

金 明德 (東京工業大学)
 津田 洋子 (三光化学工業(株))
 白鳥 彰秀 (慶應義塾大学理工学部)
 栗本 康司 (秋田県立大学 材料高度加工研究所)
 庵屋敷孝思 (日本鋼管(株))
 石井 純 (日本鋼管(株))
 浅沼 稔 (日本鋼管(株))
 岡田 敏彦 (日本鋼管(株))
 安彦 康進 (産業医学総合研究所)
 片桐 利真 (岡山大学 工学部)
 宮嶋 尚哉 (山梨大学 工学部)
 池上 周司 ((株)ダイキン空調技術研究所)
 田嶋 哲郎 ((株)ダイキン空調技術研究所)
 木戸 照雄 ((株)ダイキン空調技術研究所)
 田中 三博 ((株)ダイキン空調技術研究所)
 新藤 純平 (山英建設(株))
 大西 康夫 ((株)テツゲン)
 梅本 健滋 (日本シイベルヘグナー(株))
 関 建司 ((株)大阪ガス)
 里川 重夫 (東京ガス(株))
 平山 忠一 (熊本大学工学部)
 尾林 卓 (チヨダコンテナ(株))
 山本 拓司 (産業技術総合研究所)
 室山 勝彦 (関西大学 工学部)
 半沢 洋子 (千葉工業大学 工学部)

宮田 竜彦 ((独)産業技術総合研究所)
 森 剛 ((株)モリプラント)
 洪 俊傑 (台北化学工業(股)有限公司)
 洪 学樑 (台北化学工業(股)有限公司)
 高橋 求 (小岩金網(株))
 香川 詔士 (関東学院大学 工学部)
 宋 小華 (集塵装置(株))
 大川 剛義 ((株)ダイキン空調技術研究所)
 島上 祐樹 (愛知県産業技術研究所三河繊維技術センター)
 細見 保史 (大阪府立大学大学院 工学研究科)
 山路 太郎 (共同産業(株))
 服部 武夫 (三協興産(株))
 有馬 雄輔
 瀧川 隆弘 (ターナー色彩(株))
 桐山 哲也 (ダイキン(株))
 加藤 久義 (山久化学(株))
 澤井 正和 (川崎重工業(株))
 中村 恒夫 (東海テクノ(株))
 内藤 好晴 (東海テクノ(株))
 望月 賢一 (東海テクノ(株))
 松岡 経久 ((株)名村造船所)
 井上 均 ((株)名村造船所)
 大井 節男 ((独)農業工学研究所)
 山口 勝 (三重中央開発(株))
 草場 一 (九州大学)
 山本 英里 (三菱化学(株))

掲 示 板

平成14年度 吸着関連の卒業論文・修士論文・博士論文題目の紹介

千葉大学大学院自然科学研究科 物質高次科学専攻 分子化学研究室 (金子克美、加納博文)

(E-mail: ohkubo@pchem2.s.chiba-u.ac.jp, http://pchem2.s.chiba-u.ac.jp)

○博士論文

大久保貴広: Structural Anomaly of Molecules and Ions Restricted in Nanoscale Solid Spaces

大場 友則: Structures and Formation Mechanism of Molecular Clusters in Solid Nanospace

東京大学生産技術研究所 環境・化学工学研究室 (迫田章義)

(E-mail: sakoda@iis.u-tokyo.ac.jp, http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp/)

○修士論文

木塚 里子: 巨大分子の水溶液吸着における吸着熱

明治大学理工学部工業化学科 システム化学工学研究室 (茅原一之)

(E-mail: chihara@isc.meiji.ac.jp, <http://www.isc.meiji.ac.jp/~chem/chihara/chihara.html>)

○卒業論文

- 石川 潤：クロマト法による MSC5A への多成分ガス吸着についての検討
寺門 拓也：クロマト法による有機塩素化合物のハイシリカゼオライトへの吸着測定
石原 大樹：圧力スイング吸着 (PSA) 法を用いた溶剤回収の検討
本谷 大樹：超臨界流体中における有機化合物の MSC5A への吸着測定
深津 浩崇：超臨界 CO₂による活性炭からの重質油の脱着
三原 巧：容量法による混合気体の吸着測定
石田 泰治：土方和憲、ハイシリカゼオライトによる混合有機溶剤蒸気の吸着除去
廣岡 大輔：渡辺三知、ゼオライトへの有機塩素化合物の吸着と分子シミュレーション
加藤 隆彦：石炭灰を原料としたゼオライト含有壁材の調湿機能
愛甲 忠弘：ニトロ多環芳香族炭化水素の気相吸着に関する検討
吉泉佳代子：イオン交換ゼオライト A による同位体分離の検討

○修士論文

- 小田 志鍊：圧力スイング吸着操作による溶剤回収に関する研究
宮本 真吾：分子シミュレーション法を用いた Y 型ゼオライトへの有機塩素化合物の吸着に関する研究
山口 秀明：ハイシリカゼオライトを用いた混合有機溶剤蒸気の吸着除去に関する研究
吉田 卓志：超臨界 CO₂を用いた活性炭の脱着再生に関する研究

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 界面制御工学分野 (東谷公、宮原稔)

(<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/2koza/>)

○卒業論文

- 福本 匡志：固体表面-吸着分子間相互作用の同定とナノ空間評価
小野寺大輔：基板表面へのコロイド粒子吸着構造の観察および吸着挙動の検討

○修士論文

- 石橋 克之：基板電位による表面間相互作用の制御とコロイド粒子吸着への応用

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 分離工学分野 (田門肇、向井紳、鈴木哲夫)

(E-mail: tamon@cheme.kyoto-u.ac.jp, <http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/4koza/>)

○卒業論文

- 河原真紀子：食品廃棄物の活性炭化と液相吸着への応用
白土 洋次：Li⁺電池負極用ケイ素含有カーボングル微粒子の製造
藤井 勇佑：一方向凍結ゲル化法によるマイクロハニカム状シリカーアルミナの創製

○修士論文

- 大高 剛史：液パルスインジェクション法によるカーボンナノチューブの製造
田村 和久：フェノール樹脂を原料とした様々な細孔特性を有する活性炭の創製
吉田 毅：様々な形状をもつカーボングルの作製と細孔特性評価

○博士論文

- 中川 究也：Studies on Mesoporous Activated Carbons from Solid Wastes by Novel Pre-Treatment Method for Steam-Activation (新規水蒸気賦活前処理法を用いて固体廃棄物から作製したメソ細孔性活性炭に関する研究)

大阪大学大学院基礎工学研究科 化学工学領域 (新田友茂、高橋英明、古川信一)

(E-mail: nitta@cheng.es.osaka-u.ac.jp, <http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/nittalabo/>)

○卒業論文

- 西海 俊宏：分子シミュレーションによるシリル化 MCM-41 の吸着性能の評価
森澤 諭：分子動力学法の並列化とベンゼンの細孔内拡散ダイナミクス

大阪教育大学 物理化学研究室 (石川達雄、神鳥和彦)

(E-mail: kandori@cc.osaka-kyoiku.ac.jp)

○修士論文

元木 大貴: β -FeOOH の生成に及ぼす添加金属イオンの影響

○卒業論文

伊佐 隆佑: FeCl₂水溶液の酸化による β -FeOOH の合成と添加金属イオンの影響

井上 詔子: 種々のポリビニルアルコールを用いた多孔性ディスク状ヘマタイト粒子の合成とその内部構造

重富 孝之: 硫酸鉄(III)水溶液の加水分解によるゲーサイトならびにジャロサイト粒子の合成とその性質

南川 恵美: β -FeOOH の α -FeOOH への転移に及ぼす金属イオンの効果

宮川 香織: 合成カルシウムヒドロキシアパタイト粒子へのイムノガンマグロブリン (IgG) の吸着

大阪府立大学 大学院工学研究科物質系専攻化学工学分野・分離工学研究室

(吉田弘之、寺嶋正明、ガリナダ・ウィルマー)

(E-mail: yoshida@chemeng.osakafu-u.ac.jp, <http://web5.chemeng.osakafu-u.ac.jp/index.html>)

○卒業論文

重信 真理: OH 型強塩基性陰イオン交換樹脂によるリン酸種の吸着および回収・再利用プロセス ～共存イオンの影響～

高橋 要介: キトサン繊維による希少有価金属の吸着分離

柴田 和哉: メタロチオンネインにおけるレアメタルおよび重金属結合特性の解析

西口 恭子: 固定化リパーゼを用いた魚油のベンチルエステル化合物への変換

○修士論文

岡本 織江: PEI キトサン樹脂によるピログルタミン酸およびアミノ酸の吸着分離ー吸着平衡および破過曲線

細見 保史: 複合化活性炭による二酸化炭素の高速高濃縮型連続吸着分離

岡 典幸: 重金属吸着用ポリマー化メタロチオンネインの創出

○博士論文

ガリナダ・ウィルマー: Recovery of Phosphates by Adsorption on a Strongly Basic Ion Exchanger and Highly Porous PEI Chitosan Beads (強塩基性陰イオン交換樹脂および超多孔性 PEI キトサン樹脂によるリン酸の吸着・分離)

関西大学工学部化学工学科反応システム工学研究室 (室山勝彦、林順一)

工学研究科化学工学専攻反応工学専修

(E-mail: muroyama@kansai-u.ac.jp, hayashi7@kansai-u.ac.jp, <http://www.cheng.kansai-u.ac.jp/CRElab/>)

○卒業論文

山本 紀之: 尿素樹脂を原料とした炭酸カリウム賦活法による高比表面積活性炭の製造

小笠 智司: 食品廃棄物を原料とした炭酸ガス賦活法による活性炭の製造

甲斐 英志: 複合賦活法による活性炭の製造

大城 昌晃: バイオマスの炭化過程におけるガスの生成挙動

橋本 悠樹: 酵母粕からの高比表面積活性炭の製造と吸着特性の評価

笠原 尋古: バガス活性炭を用いた糖液の脱色

川畑 裕也: ガス吸着法による多孔質炭素材のマイクロ孔解析

西田 公一: ゼルゲル法によるシリカージアミン複合多孔体の製造

○修士論文

加田 義典: ゼルゲル法によるシリカ多孔体の構造解析

郡 健太: 有機性廃棄物を原料とした炭酸ガス賦活法による活性炭の製造

徳島大学薬学部薬学科 製剤学研究室 (嶋林三郎、日野知証)

(<http://www.ph.tokushima-u.ac.jp/labo/seizai.htm>)

○卒業論文

児嶋 智美: エリスロシン B あるいはローズベンガルの吸着にともなう尿酸結晶の崩壊

出口 亮: 高分子に対する薬物の吸着が油・水分配に及ぼす影響

喜多真希子: 難水溶性のジセチルリン酸を水中でヒドロキシアパタイト表面に吸着させる工夫

関連シンポジウム等のお知らせ

石油学会 反応分離シンポジウム ―実用に近づく膜反応分離技術を展望する―

日 時：2003年6月30日(月) 10:00~17:10
会 場：早稲田大学国際会議場3F第1会議室 東京都新宿区西早稲田1-6-1 (地下鉄東西線早稲田駅 徒歩5分)
主 催：石油学会(石油化学部会反応分離分科会)
共 催：化学工学会(反応工学部会反応分離分科会、分離プロセス部会膜工学分科会)、日本膜学会、日本エネルギー学会、日本化学会

プログラム：

1. 膜による反応分離技術への期待(10:00~11:00) 産業技術総合研究所 伊藤 直次氏
2. 金属膜を用いた水素製造技術の新展開(11:00~12:00) 岐阜大学 上宮 成之氏
3. 細孔制御型セラミック水素分離膜(13:00~13:45) (株)ノリタケカンパニーリミテッド 安藤 泰典氏
4. 混合伝導体を用いる酸素透過と部分酸化への応用(13:45~14:30) 大分大学 石原 達己氏
5. ゼオライト膜の分離特性(14:50~15:35) 日本ガイシ(株) 酒井 均氏
6. 高純度パラキシレン製造プロセスへのゼオライト配向膜の応用(15:35~16:20) 東レ(株) 尾関 雄治氏
7. 新規エネルギー変換技術のためのメンブレンリアクタおよび高温二酸化炭素分離膜(16:25~17:10) 東京大学 山口 猛央氏 技術交流会(17:20~19:00)

参 加 費：主催・共催学会の個人会員 6,000円、法人会員の社員 8,000円、学生会員 1,000円、非会員 12,000円

技術交流会：会費 5,000円、講演会終了後に行いますので多数ご参加をお願い致します。

申込み及び問合せ先：

(社)石油学会 反応分離係 〒102-0093 東京都千代田区平河町1-3-14 コスモ平河町ビル
TEL. 03-3221-7301、FAX. 03-3221-8175

日本化学会 第56回コロイドおよび界面化学討論会

会 期：2003年9月8日(月)・9日(火)・10日(水)
会 場：徳島大学 常三島(じょうさんじま)キャンパス (徳島市南常三島町)
主 催：(社)日本化学会 コロイドおよび界面化学部会
協 賛：日本吸着学会 他
主 題：「生体系のコロイド・界面化学」

総 合 講 演：1. 八田 一郎(福井工業大学)「相転移および構造からみた脂質分子集合体の多様性」
2. 上田 一作(University of Utah)「意識は二重膜の界面物性で決定される」

受 賞 講 演：Samuel A. Safran (Weizmann Institute of Science) “Self assembling networks in colloids, polymers, and amphiphiles”

研 究 発 表：特別セッション(シンポジウム)および一般研究発表

参加登録予約：2003年8月12日(火) (研究発表申込の期日は5月23日でした)

連絡および問い合わせ先：

第56回コロイドおよび界面化学討論会 実行委員長 金品 昌志(徳島大学工学部生物工学科)
TEL: 088-656-7513、FAX: 088-655-3162、E-mail: kanesina@bio.tokushima-u.ac.jp
コロイドおよび界面化学部会事務局 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台1-5
TEL: 03-3292-6163、FAX: 03-3292-6318、E-mail: dcsc@chemistry.or.jp

化学工学会分離プロセス部会発足記念シンポジウム

主催：化学工学会分離プロセス部会
日 時：平成15年 7 月25日（金）
会 場：明治大学 駿河台キャンパス 大学会館 8 階会議室
懇 親 会：同 リバティタワー23階サロン紫紺
〒101-8301 東京都千代田区神田駿河台 1-1 (<http://www.meiji.ac.jp/campus/suruga.html> を参照下さい)
参 加 費：5,000円 懇親会費：5,000円
申し込み：7 月18日までに、参加者の所属、氏名および連絡先を FAX あるいはメールにてお知らせ下さい（懇親会参加の有無もお願いします） 京都工繊大 松山秀人 TEL/FAX：075-724-7542 (matuyama@chem.kit.ac.jp)

プログラム：

開会挨拶 中尾真一 部会長
13：00－13：40 小菅人慈（東京工業大学）蒸留工学研究の現状と今後の発展
13：40－14：20 入谷英司（名古屋大学）高度な粒子・流体系分離プロセスへの展開
14：20－15：00 吉田弘之（大阪府立大学）循環型社会の構築と吸着分離
15：20－16：00 吉塚和治（北九州市立大学）抽出分離と計算機化学
16：00－16：40 中尾真一（東京大学）膜分離工学研究の新しい展開と実用技術の現状
16：40－17：30 パネルディスカッション 一分離技術の新たな体系化に向けてー 司会 後藤雅宏（九州大学）
18：00－19：30 懇親会

編 集 委 員

委員長 迫田 章義（東京大学）	上甲 勲（栗田工業株式会社）
委 員 音羽 利郎（株式会社スワトー）	田門 肇（京都大学）
加納 博文（千葉大学）	近沢 正敏（東京都立大学）
川井 雅人（日本酸素株式会社）	茅原 一之（明治大学）
神島 和彦（大阪教育大学）	湯浅 晶（岐阜大学）

Adsorption News Vol. 17, No. 2（2003）通巻 No. 65 2003年 6 月27日発行

事務局 〒816-8580 福岡県春日市春日講演 6-1 九州大学大学院総合理工学研究院物質化学部門内
Tel：(092)583-7526 Fax：(092)573-0342 E-mail：jsad@mm.kyushu-u.ac.jp
編 集 望月 和博（東京大学）
Tel：(043)251-4327 Fax：(043)251-1231 E-mail：mochi@iis.u-tokyo.ac.jp
ホームページ <http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp/jsad/>
印 刷 〒108-0073 東京都港区三田5-14-3 昭和情報プロセス株式会社
Tel：(03)3452-8451 Fax：(03)3452-3294

General Secretary

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

Editorial Chairman

Professor Akiyoshi SAKODA
Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, JAPAN
Tel：+81-3-5452-6350 Fax：+81-3-5452-6351 E-mail：sakoda@iis.u-tokyo.ac.jp

Editor Kazuhiro MOCHIDZUKI, University of Tokyo

Tel：+81-43-251-4327 Fax：+81-43-251-1231 E-mail：mochi@iis.u-tokyo.ac.jp

WWW of JSAd：<http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp/jsad/>