

Adsorption News

Vol.18, No.2 (June 2004)

通巻No. 69

目 次

○巻頭言	
国際吸着学会会長に就任して	金子 克美 2
○第15回吸着シンポジウムのお知らせ	3
○第18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	
金属錯体を用いたナノスケールに構造制御された多孔質材料の 創製およびそのメタン吸着材への応用	関 建司 6
○技術ハイライト	
ピッチ系活性炭素繊維の開発	篠原 研一 12
○スポットライト	
Recovery of Phosphates by Adsorption on an OH-Type Strongly Basic Ion Exchanger	Wilmer A. Galinada 15
○会告	
会員移動	19
○掲示板	
平成15年度 吸着関連の卒業論文・修士論文・ 博士論文題目の紹介	19
○関連シンポジウム等のお知らせ	21

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

国際吸着学会会長に就任して

千葉大学理学部 金子 克美



去る5月23日(日)から5月28日(金)に国際吸着学会(IAS)主催の第8回国際吸着基礎会議(FOA8)がアメリカ合衆国アリゾナ州のセドナで開催されました。クリーブランド大学のO. Talu教授が実行委員長を勤めました。FOA8の詳細は本ニュースで報告されるはずですが、IASの慣習ですがFOA8で新たな会長と副会長が選ばれました。任期は3年で副会長は3年後に会長に就任するというルールによるものです。このルールによって、ベルギー自由大学のG. Baron教授から私が会長(president)職を引き継ぎました。新副会長にはO. Talu教授が選出されました。

日本吸着学会がIASに大きな寄与をしているために、私がIAS会長に選出されたものです。化学系の会長としては私が初めてかと思います。PSAを代表とする吸着工学を、更に高度にするうえで、ナノマテリアルもしくはナノ細孔性物質系の吸着科学を化学工学的に展開することが求められています。この意味で私の果たす学術的役割が自ずとみえてきます。IASにおけるナノマテリアル研究を促進しなければなりません。また、強力に経済発展しているアジアに、IASが中心になって、吸着の科学技術を広める必要があります。日本を始めとしてアジア地区からIASメンバーを増やし、吸着の科学と技術を新たな産業革新に役立てなければなりません。特に新たに工業国家として成長を始めた国々が、環境に優しい先進的技術を発展させるべきであり、そこに吸着科学が寄与できます。

この視点から日本吸着学会の将来的役割を考えると、日本吸着学会はアジアにおける吸着科学と技術の拠点強化の施策

をとる必要があります。従来からも日本吸着学会は、吸着科学の拠点としての役割を果たす方向で、中国等の研究者のFOA参加援助等を行ってきました。しかし、それだけでは不十分であり、日本吸着学会がアジアにおける拠点であるという姿勢を明確にすべき時です。ひとつの可能性は、秋の研究発表会に国際セッションを導入し、普通に国際的な情報交換を行えるようにすることです。中国、韓国、台湾、マレーシア等から参加しやすい仕組みを作り、秋の研究発表会で英語の議論が行き交うようにしたらどうでしょう。魅力的であれば、少人数ながらUSAやヨーロッパからも参加するでしょう。そのような雰囲気のもとで、博士課程の学生や企業の若手研究者が、国際的能力を磨き、アジアだけでなく世界で活躍できるようになるでしょう。日常的な国際セッションは、企業の研究者にとっても、アジアとの提携を助ける人的なネットワーク作りにも役立つはずです。本当の意味の国際化に着手しませんか。吸着学会の皆様に本気で取り組んでいただけると、数年後には、成果が期待できます。

金子 克美 千葉大学理学部教授(物理化学) 理学博士

ナノ空間の分子化学、ナノ細孔性物質のデザインと創製、不規則構造性ナノカーボンのキャラクタリゼーションなどの研究をしている。発表論文280編以上。日本化学会学術賞、日本炭素材料学会賞、日本吸着学会奨励賞などを受賞。

第15回吸着シンポジウムのお知らせ

「吸着と触媒の新たな接点を求めて」

「吸着と触媒の新たな接点を求めて」をキーワードとして触媒学会北海道地区と共催で、第15回吸着シンポジウム(触媒学会側の名称は、第44回オーロラセミナー)を下記の要領で開催します。吸着学会としての初めての試みであり、触媒研究者・技術者との一層の交流を深め、今後の研究、技術開発の一助となれば幸いです。本シンポジウムでは、吸着現象が深く関わる触媒反応やマイクロ・メソポーラス材料の開発を中心に様々な方面で活躍されている先生方をお招きし、ご講演していただきます。さらに、依頼講演だけではなく、学生を中心としたポスターセッションも企画していますので、奮ってご参加下さい。

主 催：日本吸着学会、触媒学会北海道地区

共 催：日本化学会北海道支部、化学工学会反応工学部会触媒反応工学分科会、石油学会 JPIJS 北海道・東北地区

日 時：2004年8月5日(木)～8月6日(金)

会 場：定山溪ビューホテル(〒0061-2302 札幌市南区定山溪温泉東2丁目、TEL：011-598-3223)

<http://www.jozankeiview.com/index.html>

宿 泊：定山溪ビューホテル(1室4名使用)(8月5日宿泊)

延泊：1室4名使用の場合は1泊12,000円/人(予定)

2人部屋希望の場合は追加料金(1泊3,000円/人；予定)が必要

参加費：一般15,000円、学生10,000円(ポスター発表者9,000円)。宿泊費(1室4名)と要旨集代を含む。参加費は当日申し受けます。

参加申込締切：2004年7月9日(金)

申込方法：氏名、所属、住所、電話番号、ファックス番号、電子メールアドレス、所属学会を明記の上、下記に電子メール、葉書、またはファックスでお申し込み下さい。延泊や2人部屋希望の場合は申し添えてください。ポスター発表を希望する学生は題目を記入してお申し込み下さい。参加費は当日申し受けます。

申込先：〒615-8510 京都市西京区京都大学桂 京都大学工学研究科 化学工学専攻 田門 肇

TEL：075-383-2664 FAX：075-383-2654 E-mail：fuji@cheme.kyoto-u.ac.jp

予稿原稿：ポスター発表希望学生は、図と表を含め刷り上がりA4一枚の要旨をワープロで作成し、下記連絡先にE-mailまたは郵便で送付してください。

原稿締切：2004年7月20日(火)

原稿送付先：〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目 北海道大学工学研究科 物質工学専攻 多湖輝興、

TEL&FAX：011-706-6552、E-mail：tago@eng.hokudai.ac.jp

プログラム(予定)：

8月5日(木)

講演(13：30～17：00)

- 1) 神谷裕一氏(北海道大学)「層状化合物を利用したn-ブタン選択酸化触媒の合成」
- 2) 篠原研一氏(アドール株式会社)「ピッチ系活性炭素繊維の開発」
- 3) 松橋博美氏(北海道教育大学)
「固体酸のプロープとしてのアルゴンと窒素-吸着熱測定による酸性質の解明」
- 4) 谷口隼人氏(谷口商会株式会社)
「浮遊活性炭「スミレイ」を利用したオイルマット・オイルフェンスの開発」

ポスターセッション(17：00～18：20)

懇親会(18：30～20：30)

8月6日(金)

講演(9：00～12：30)

- 5) 稲垣伸二氏(豊田中央研究所)「高度に制御されたナノ空間の機能設計」
- 6) 松本明彦氏(豊橋技術科学大学)「多孔体の細孔性・化学構造の制御と分子吸着」
- 7) 白井誠之氏(産総研東北センター)「スメクタイト系メソ多孔体の調製、構造、触媒作用」
- 8) 向井 紳氏(京都大学)「アイス・テンプレート法による多孔体の階層構造制御」

特別航空料金

搭乗日	搭乗区間	搭乗便名	発着/到着時刻	通常料金	特別割引料金
8月5日(木)	羽田→千歳	ANA55	9:00/10:35	30300円	18000円
	羽田→千歳	ANA57	9:30/11:05	30300円	18000円
	伊丹→千歳	ANA771	9:00/10:50	37300円	20000円
	名古屋→千歳	ANA703	9:00/10:35	33800円	22000円
	福岡→千歳	ANA793	8:00/10:15	46300円	22000円
8月6日(金)	千歳→羽田	ANA74	18:30/20:05	30300円	22000円
	千歳→羽田	ANA76	19:30/21:05	30300円	22000円
	千歳→伊丹	ANA780	19:00/20:50	37300円	26000円
	千歳→名古屋	ANA716	19:30/21:05	33800円	23000円
	千歳→福岡	JAL3516	18:50/21:15	46300円	25000円

*上記発着時刻は現在の予定時刻ですので変更になる場合があります。

*上記特別割引料金は搭乗便に5名以上搭乗することが条件となります。

*また、往路8月4日以前、帰路8月7日(土)以降搭乗の場合でも5名以上搭乗すれば上記特別割引料金が適用されます。(利用航空会社は東急観光札幌支店に一任いただきます)

*座席数に限りがありますので、先着順とさせていただきます。

*ご希望に添えないことがあることを申し添えておきます。

申込方法: 氏名、所属、住所、電話番号、ファックス番号、電子メールアドレス、所属学会、搭乗日、搭乗区間、便名(希望に添えないことがあります)を明記の上、下記に電子メール、葉書、またはファックスでお申し込み下さい。詳細は後日東急観光札幌支店から連絡があります。

申込先: 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂 京都大学工学研究科 化学工学専攻 田門 肇

TEL: 075-383-2664 FAX: 075-383-2654 E-mail: fuji@cheme.kyoto-u.ac.jp

第18回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

会 期: 平成16年9月18日(土)、19日(日)

会 場: 明治大学生田キャンパス <変更しました> (神奈川県川崎市多摩区東三田)

交 通: 小田急線/生田駅南口下車徒歩10分。または小田急線/向丘遊園駅北口下車、小田急バス「明治大学正門」行き(20分毎運転)に乗り、「明治大学正門」下車。所要時間約15分、運賃200円。タクシーでは所要時間10分、約660円。

宿 泊: 各自で御手配をお願いします。都内新宿周辺。小田急線、新百合ヶ丘、町田など。

総 合 受 付: 明治大学生田キャンパス食堂館スクエア21 1階 ラウンジ (休憩所です。)

講 演 会 場: 明治大学生田キャンパス第2校舎(理工学部) 5号館2階 5204教室

(第1校舎(農学部) 2号館2階 2-200教室に変更の可能性あり)

ポスター会場: 明治大学生田キャンパス食堂館スクエア21 1階 ラウンジ および 学生会館1階 ギャラリー

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

懇 親 会: 9月18日 明治大学生田キャンパス食堂館スクエア21 1階 ラウンジ

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（8/27㍻）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（8/27㍻）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、懇親会費共に下記に銀行振替にてお支払いください。

銀行振替：三井住友銀行 生田支店 普通口座

口座番号：1305593 口座名義：第18回吸着学会明治 代表 茅原一之

発表申込締切：平成16年6月30日（水）（必着）

要旨集原稿締切：平成16年8月20日（金）（必着）

参加予約および懇親会予約締切：平成16年8月27日（金）（必着）

申し込み・連絡先：〒214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田1-1-1 明治大学理工学部 茅原一之（チハラズユキ）

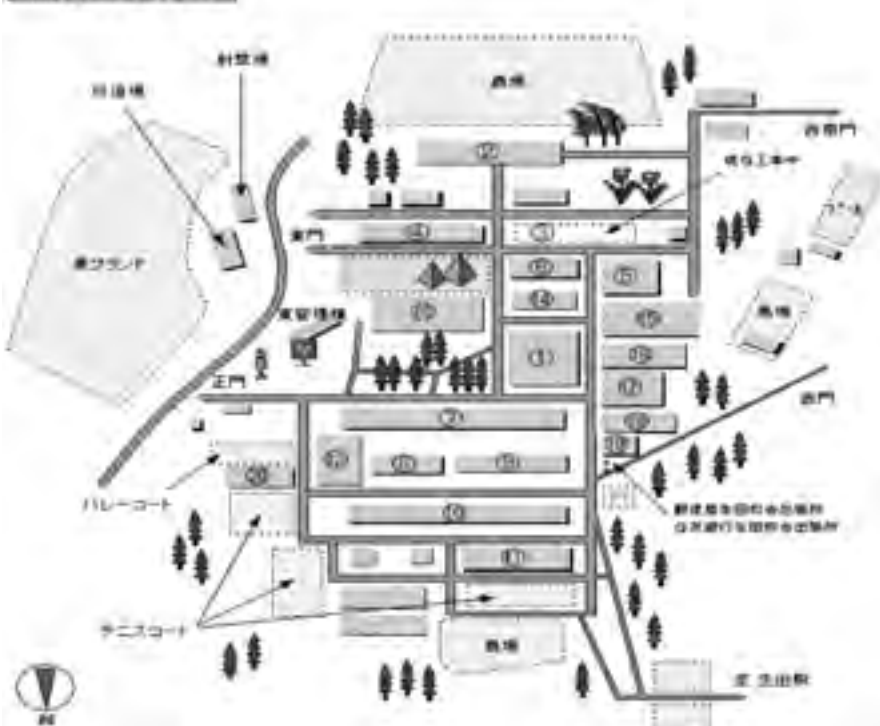
電話：044-934-7197 FAX：044-934-7906 e-mail：chihara@isc.meiji.ac.jp

ホームページ：http://www.isc.meiji.ac.jp/~jsad

明治大学生田キャンパスアクセスマップ



明治大学生田キャンパス



①中央校舎 ②第一校舎1号館 ③第一校舎2号館 ④第一校舎3号館 ⑤第一校舎4号館 ⑥第一校舎5号館 ⑦第二校舎1号館 ⑧第二校舎2号館 ⑨第二校舎3号館 ⑩第二校舎4号館 ⑪第二校舎5号館 ⑫第二校舎6号館 ⑬図書館 ⑭ハイテク・リサーチ・センター ⑮食堂館スクエア21 ⑯学生会館 ⑰部室センター ⑱構造物試験棟 ⑲振動実験解析棟 ⑳体育館

研究ハイライト

金属錯体を用いたナノスケールに 構造制御された多孔質材料の創製および そのメタン吸着材への応用

Design and Construction of Tailor-made Nanoporous
Materials using Metal Coordination Polymers

大阪ガス株式会社 関 建司
Osaka Gas Co. Ltd. Kenji Seki

1. はじめに

1997年の気候変動枠組条約第3回締結国会議(COP3)において、先進国は温室効果ガスを2008~2012年に1990年に比べて5%以上削減することが決められ、我が国は6%の削減目標に合意した。すでに世界でも最高水準にある我が国のエネルギー利用効率を考慮すると、この目標は非常に厳しいものである。こういった背景を受けて、現在注目されているものに、天然ガスの更なる利用拡大と低公害車の導入がある。

天然ガスは、石油の約2倍の埋蔵量が見込まれており、発熱量に対する二酸化炭素の発生量も少ない上、含有される少量の硫黄分も簡単に取り除けるため、21世紀を担うクリーンなエネルギーとして注目されている。現在、天然ガスは、圧縮(CNG)あるいは液化(LNG)することで貯蔵、輸送されている。CNGは室温で、圧力に応じて多量のガスを貯蔵できる手法であり(例えば30気圧では標準状態における単位容積当りの貯蔵ガス容積(貯蔵率)30)、一方、LNGは、極低温(-162℃)に保持する必要があるものの、ガスの貯蔵設備をより小さく、より多量の貯蔵ができる(貯蔵率600)手法であるという特長を有している。しかし、CNGの場合は貯蔵量を増やそうとすると高压に耐えるボンベが必要となり、またLNGの場合はタンクに入ってくる熱による蒸発ガス(BOG)の処理が必要となるなどの課題もある。これらの課題を解決するために、以前より、より低压で高压下(200気圧)でのCNG並の貯蔵が可能である貯蔵方法として、天然ガスを吸着材に高密度で吸着貯蔵させる方法が研究されている^{1)~4)}。高い吸着ポテンシャルを有する微小な細孔内において、圧力だけでは液化しない天然ガスの主成分であるメタンが液体状態に近い密度で物理吸着される現象を利用して、大量に貯蔵させようとする技術である。このような魅力的な新貯蔵・輸送方式が、実用化されれば、用途に応じて軽装備で安全性の高い天然ガス貯蔵が可能になる。しかしながら、この貯蔵方法が実用化されていない最大の理由は、メタンの臨界温度が190Kとたいへん低く、このような超臨界気体は非常に吸着されにくいという固有の物性を有しており、さらに、メタンの吸着に有効な細孔を数多く有している吸着材が存在していなかったことが挙げられる。

一方、近年、細孔構造の制御が可能な多孔質材料として、多孔性骨格を有する金属錯体の開発およびそのガス吸着材へ

の応用が注目されている^{5)~25)}。

本報では、このような細孔径を自由に制御でき、かつ均一な細孔分布に揃えることが可能であるこれまでの吸着材とは全く異なるタイプの金属錯体について、当社の開発したものを中心に、その材料の合成法、構造およびガス吸着性能を紹介する。

2. メタン吸着材として理想構造

一般に吸着能を決定する因子としては、

- ・吸着材(細孔壁)を構成する元素と吸着質とのアフィニティ
- ・細孔径
- ・吸着材中の細孔の数(比表面積、細孔容積)
- ・表面極性(官能基の種類と量)

が考えられ、これらの項目の最適化を行なうことにより、高性能化を実現できると考えられる。

Mayerらは、モンテカルロシミュレーションにより、25℃、3.4MPaの条件下でメタン吸着に最適な活性炭の細孔構造は、メタン分子が2分子吸着できるsingle wallからなるスリット幅が11.4Åの構造であると報告している²⁶⁾。また、実験的には、高性能なメタン吸着材として知られているKOH賦活高比表面積活性炭(AX-21)の重量当りのメタン吸着性能は、理想的な構造である活性炭に近い性能を有しており、また重量当りのメタン吸着量は比表面積に応じて増大すると報告されている。しかしながら、メタン吸着貯蔵性能の実用面で最も重要である体積当りの貯蔵性能は、理想的な構造を有する活性炭では25℃、3.5MPaの条件下で単位体積当りのガスの貯蔵率が209cm³STP/cm³(288K、0.1013MPa換算)と試算されるのに対して、AX-21では、90cm³STP/cm³と非常に低い値である。これは、活性炭細孔内のメタン吸着に寄与しないメソおよびマクロ孔の存在および容器への活性炭の充填の際に生じる空隙によるものである(図1)。

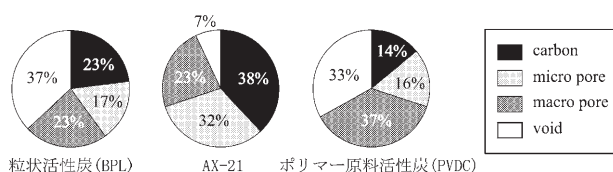


図1 吸着材を容器に充填した際の各部の占める割合

よって高性能メタン吸着材に求められている構造としては以下の点が挙げられる。

- ①細孔はメタンの吸着に寄与するミクロ孔(好ましくはメタン分子が2分子吸着できる10Å前後)のみを有する。
- ②ミクロ孔を構成する骨格の占める割合はできるだけ少ない。
- ③できるだけ多くのミクロ孔(高い細孔容量、比表面積)を有する。

このような条件を満足した構造を有する材料が高性能なメタン吸着材として期待できる。

3. 金属錯体

3.1 はじめに

金属錯体（配位高分子）は、多座配位子がつなぎとなる二つ以上の金属イオンに配位結合して、一～三次元にわたる構造をもつものである。このような錯体を用いた多孔材料は、従来の吸着材である活性炭とは異なり、ゼオライトのような分子内に細孔を有しており、その細孔のサイズおよび細孔内の化学的環境は、出発物質である金属イオンの配位構造および有機配位子の分子構造によりマイクロレベルでの設計が可能である（図2）。従って、メタン吸着材として最適な細孔構造を有する吸着材の設計・合成が期待できる。

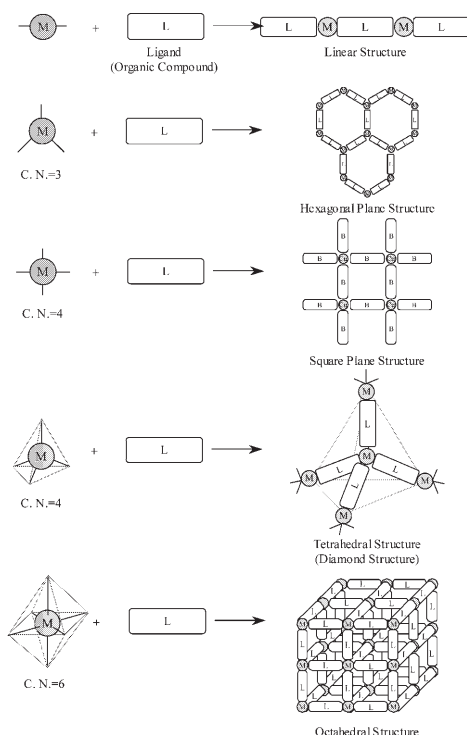


図2 金属錯体の構造

例えばガス吸着性能を有する錯体としては以下に示すようなものが報告されている。

① $\{\text{CuSiF}_6(4,4\text{-bipyridine})_2\}_n$ ¹⁶⁾

ビピリジンと銅イオンにより形成された平面格子構造を軸配位子である SiF_6^{2-} により架橋された三次元構造を有しており、比表面積、細孔容量および細孔径がそれぞれ $1337 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.56 ml/g 、 $8 \times 8 \text{ \AA}$ である。また、常温、高圧下でメタン吸着活性を有しており、その性能は 6.5 mmol/g (at 3.5 MPa) であり、既存材料のゼオライト 5A をはるかに凌駕している。

② $\{\text{Zn}_2(\text{p}-(\text{OOC}-\text{Ph}-\text{COO}))_2\}_n$ ¹²⁾

Zn の金属塩とテレフタル酸より合成された錯体であり、金属イオンを頂点とし金属とテレフタル酸とによる二次元格子構造を形成し、それが規則正しく積層することにより、一次元方向にチャンネルを創り出している。このチャンネルがマイクロポアとして吸着貯蔵に使われる。錯体の比表面積、細孔径およびマイクロ細孔容量は、 $270 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.10

cm^3/g 程度である。

③ $\{\text{Zn}_4(\text{O}(\text{p}-(\text{OOC}-\text{Ph}-\text{COO}))_3)_n$ ¹⁰⁾

4つの Zn イオンと1つの酸素原子により形成された4面体構造のクラスターをジカルボン酸により架橋された三次元構造を有する。 $8 \times 8 \text{ \AA}$ の均一な三次元的な細孔（隣接するクラスターの中心間距離： $12.94 \text{ \AA}$ ）、Langmuir 比表面積 $2900 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容量約 1 ml/g と非常に高いポロシティを有する。

④ $\{\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{L})\}_n$ (pzdc=pyrazine-2,3-dicarboxylate; L=a pillar ligand)¹⁴⁾

銅イオンとピラジンジカルボン酸により形成された二次元 Layer を軸配位子 (L) により架橋された層状構造を有する。この層間が細孔となり、軸配位子の種類により細孔径を制御することが可能である。細孔径は軸配位子により制御でき、 $4 \times 6 \text{ \AA}$ 、 $9 \times 6 \text{ \AA}$ および $10 \times 6 \text{ \AA}$ の錯体が合成されており、いずれも常温、高圧下でメタン吸着活性を有している。その性能は既存材料のゼオライトと同様である。

⑤ $\{\text{Cu}_3(1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3)_2\}_n$ ¹¹⁾

銅イオンをトリメシン酸のカルボキシル基により架橋された二核構造を有する三次元錯体である。分子内に約 $9 \times 9 \text{ \AA}$ のサイズの三次元的な細孔を有しており、その BET 比表面積および細孔容量は、 $692 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.333 ml/g である。

一方、著者らは、これまで銅塩とジカルボン酸から合成した二核構造を格子の要とする二次元ジカルボン酸銅が均一な細孔を形成し、種々のガスを吸着することを見出した^{5),6),8),9)}。また最近、前記二次元ジカルボン酸銅を二座配位可能なトリエチレンジアミン (TEDA) で架橋した Cubic 構造を有する三次元ジカルボン酸銅がこれまでの錯体に比べてはるかに高い空隙率を有することを見出した^{7),18),19)}。以下にこれらの錯体をもとに、錯体の構造制御性およびガス吸着特性等について説明する。

3.2 ジカルボン酸銅錯体の合成法、構造および特長

3.2.1 二次元ジカルボン酸銅錯体 (Square plane structure)

図3に示されるように、金属塩と有機酸を溶媒に溶解させ、反応を制御するための添加剤を加え、数日間静置させると、結晶化された金属錯体が得られる。生成した錯体の構造は、金属原子を頂点とし金属と有機酸とによる二次元格子構造を

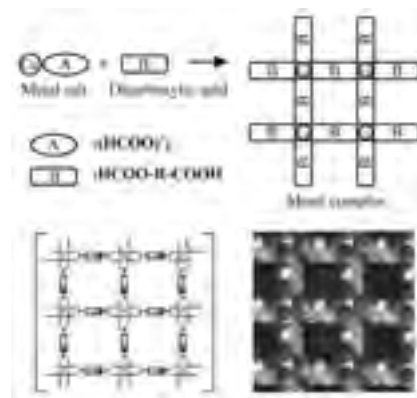


図3 二次元金属錯体の合成法および構造

形成し、それが規則正しく積層することにより、一次元方向にチャンネルを創り出している。このチャンネルがマイクロポアとして吸着貯蔵に使われる。

3.2.2 三次元ジカルボン酸銅錯体 (Octahedral structure)

上記二次元錯体の二次元格子同士を新たな配位子である軸配位子 (pillar ligand) を用いて架橋することにより、より安定な三次元に構造が制御された錯体を合成することができる。上記と同様にして、金属塩と種々のジカルボン酸 (フマル酸、テレフタル酸、スチレンジカルボン酸およびビフェニルジカルボン酸) より二次元錯体を合成し、さらに TEDA 等の二座配位可能な配位子を反応させることにより目的の三次元ジカルボン酸銅錯体を得られる。XRPD、元素分析および磁化率の結果より、得られた化合物はすべてジカルボン酸と銅からなる二核構造の二次元シート同士が軸配位子である TEDA により架橋された三次元ネットワーク構造 (図4) を有すると思われる。

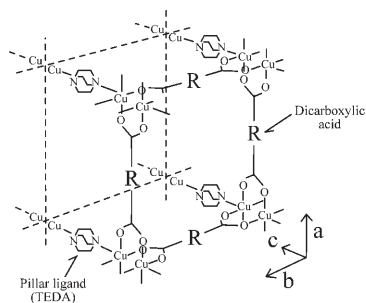


図4 三次元金属錯体の推定構造

これらの金属錯体は、以下のような特長を有している。

- ①出発原料の有機酸を変えることにより、自由にチャンネルの大きさが制御できる。
- ②均一な細孔径を有している。
- ③最適なポア径に揃えることにより、無駄な細孔を作らないようにできるため、体積あたりの吸蔵量を向上させることができる。
- ④合成には、高温や高压を必要とせず、出発物質も安価であるため、低コスト吸着材である。

錯体は上記特長からも明らかのように、メタン吸着材として必要な特性を満足した構造を設計できるため、高性能なメタン吸着材として期待できる。

3.3 各種物性とガス貯蔵特性

3.3.1 二次元ジカルボン酸銅錯体

これらの錯体の物性は、(株)島津製作所製 ASAP2000M を用いて、低温下でのアルゴン吸着法により評価を行った (表1)。錯体の比表面積、細孔径および細孔容量は、骨格の大きさを決定する有機酸によって異なるが、基本的には数百~千 (m^2/g)、 $5 \sim 8 \text{ \AA}$ 、 $0.2 \sim 0.5 (\text{cm}^3/\text{g})$ 程度であり、有機酸が大きくなるに従って大きくなる傾向にある。また、細孔径分布はいずれの錯体においても均一であり配位子により制御可能である。

表1 アルゴン吸着により得られた二次元錯体の物性値

Dicarboxylic acid (Ligand)	Surface area		Micropore volume ^a / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Pore size / $\text{\AA}$
	BET / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Langmuir / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$		
Cyclohexanedicarboxylic acid	347	456	0.15	4.9
Fumaric acid	416	557	0.17	5.4
Terephthalic acid	545	708	0.22	6.0
Biphenyl dicarboxylic acid	999	1322	0.42	7.8

^aEstimated from the obtained value at $P/P_0=0.11$, which is associated with a pore size of 20 $\text{\AA}$ using the HK method.

図5は、代表的な金属錯体であるフマル酸銅のメタン吸着特性を示している。その貯蔵率は、同条件下のCNG貯蔵と比べると、本吸着材を用いた吸着貯蔵の方が圧力に依存するが3~10倍程度高く、特により低圧下でははるかに有利である。また、この貯蔵性能は既存材料の中で元も性能が高いと言われている高表面積活性炭の吸着能力に匹敵する。比表面積がそれほど大きくないにもかかわらず大きなメタン吸着能を有するのは、単位細孔あたりのメタン吸着量が、従来の活性炭に比べて3倍程度大きいからであり、効果的に細孔がメタンの吸着に寄与している。更にメタン吸着に最適な細孔径を設計することにより、メタン貯蔵能を向上させることが期待される。そこでコンピューターシミュレーションにより、メタン吸着材としての最適な細孔径のシミュレーションを行った。その結果、更に大きな細孔径 (最適値約10~13 $\text{\AA}$) を有する錯体の方がより高い空隙率およびメタン吸着性能を有することが判明した。しかしながら、細孔径を今回合成した最大の細孔径を有するビフェニル錯体 (7.8 $\text{\AA}$) 以上になると、骨格自体の構造安定性が低下し、合成時の反応溶媒等細孔内に存在する吸着質を完全に取り除くと骨格が壊れる。そこで、以下に示すような二次元構造を軸配位子により架橋した三次元錯体により、その構造安定性および空隙率の向上を図った。

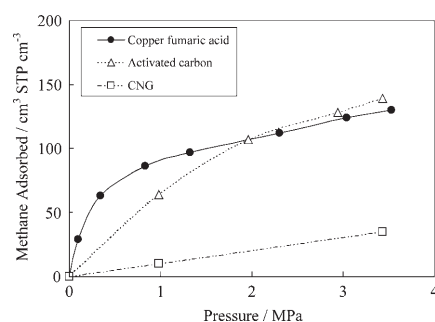


図5 メタン吸着等温線 (298K)

3.3.2 三次元ジカルボン酸銅錯体

これらの錯体の構造を、同様に低温下でのアルゴン吸着法により評価した (図6)。表2に示すように、ジカルボン酸のサイズが大きくなるに従って比表面積、細孔容量ともに増大しており、細孔径も大きくなっている。このことは、原料のカルボン酸により細孔の制御が可能であることを示している。特に、カルボン酸としてビフェニルジカルボン酸を用いた場合、錯体の比表面積が $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、高比表面積活性炭のレベルを有していた。三次元錯体は同じカルボン酸配位子を用いた二次元錯体に比べて比表面積、細孔容量ともに増大しており、軸配位子架橋により空隙率が増大する。

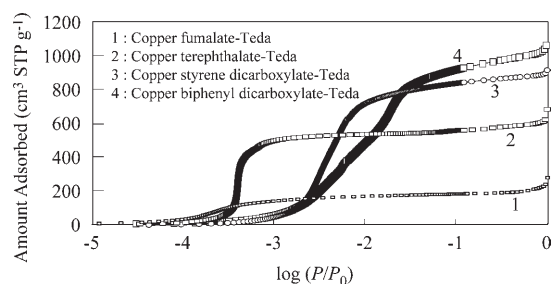


図6 アルゴン吸着等温線 (87.3K)

表2 アルゴン吸着により得られた三次元金属錯体の物性値

Metal complex	S.A./m² g⁻¹	Micropore volume/cm³ g⁻¹		Effective Pore size/Å	Porosity/%
		HK ^a	DR		
3D Fmalate (1)	606	0.23	0.24	7.0(8.9) ^b	33
3D Terephthalate (2)	1891	0.71	0.70	7.4(11.1)	58
3D Styrene carboxylate (3)	3129	1.07	1.11	9.5(13.2)	65
3D Biphenyl carboxylate (4)	3265	1.18	1.26	10.8(15.9)	68
2D Terephthalate	545	0.22	0.21	6.0(11.4)	30

^aEstimated from the obtained value at $P/P_0=0.11$ which is associated with the value of 20 Å pore size.

^bCu-Cu distance obtained from XRPD pattern

また、細孔径を Horvath-Kawazoe (HK) 法により評価した結果、図7に示すように細孔径はいずれの錯体においても均一なマイクロ細孔を有していることがわかる。この細孔は溶媒分子が抜けたあとも安定に維持され、熱分析および高温下での粉末 X 線の結果、約200~250℃の高い熱安定性を示した。

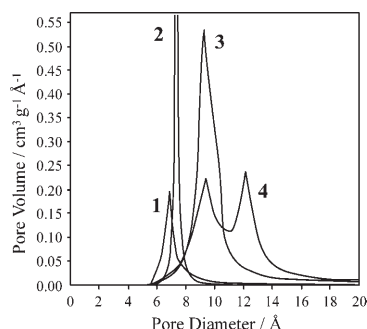


図7 金属錯体の細孔径分布

次にメタン吸着量を評価するために、298Kにて高压下での吸着等温線の測定を行った(図8)。重量当りの吸着量は低圧力領域では吸着ポテンシャルの大きな細孔径が小さい錯体有利であるが、メタン(天然ガス)の吸着貯蔵にて一般に使用される圧力である3.5MPaでは、細孔径および空隙率の大きな錯体有利である。また、スチレンジカルボン酸錯体(3)とビフェニルジカルボン酸錯体(4)の3.5MPaにおける性能は空隙率の大きさに反してほぼ同じである。このことは、ビフェニル錯体の細孔径になると吸着ポテンシャルが3.5MPaでのメタンの吸着にとっては小さく、さらなる細孔径の拡大は吸着性能向上につながらないことを示している。よって、3.5MPaの圧力領域での本三次元錯体におけるメタン吸着性能の最適な細孔径は、スチレンジカルボン酸錯体とビフェニルジカルボン酸錯体の近傍であると考えられる。これらの錯体の重量当りのメタン吸着量は、前述の高比表面積活性炭(AX21)^{1),2),4)}とほぼ同等の性能を有している。

さらに、メタン吸着貯蔵性能の実用面で最も重要である体積当りの貯蔵量を評価するためには、錯体のみかけ密度の評

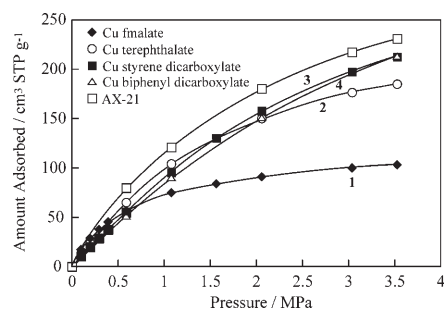


図8 メタン吸着等温線 (298K)

価をする必要がある。そこで錯体の構造および密度を明らかにするために電顕による構造評価および水銀圧入法による結果から錯体の密度の評価を行った。錯体(3)を例に取り、その結果について説明する。図9に示した錯体(3)のSEMおよびAFM写真より、本錯体は約70nmの一次粒子が凝集して約0.2μmの厚みを有する板状の二次粒子から形成されていることがわかる。また、図10に示す水銀圧入法の各錯体における二つのピークは上記電顕写真の一次粒子および二次粒子の空隙に対応するものである。これらの結果より、テラフタル酸錯体、スチレンジカルボン酸錯体とビフェニルジカルボン酸錯体の一次粒子の密度(かさ密度)を算出し、その値より体積当りのメタン貯蔵量の推定を行った。その結果、錯体の単位体積当りの273K、0.1013MPa換算での貯蔵されているメタンの体積(貯蔵率)はそれぞれ188,225および225であった。この結果は、同条件下における、メタン吸着に対して理想の構造を有する活性炭の理論限界値²⁶⁾である198を凌駕している。

更に前記三次元ジカルボン酸銅錯体の空隙率の改善を目的とし、より大きなジカルボン酸配位子を用いた三次元錯体の合成について検討を行った。使用した配位子はビフェニルジカルボン酸より大きな配位子であるトランジカルボン酸を用い、同様にして二次元錯体を合成し、さらにTEDAを反応させることにより目的の三次元ジカルボン酸銅を合成した。

元素分析、磁化率およびX線の結果より、得られた化合物



図9 スチレンジカルボン酸銅錯体(3D)のSEMおよびAFM写真

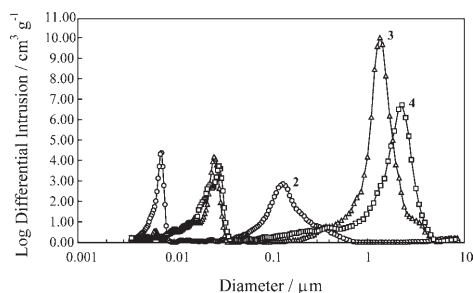


図10 金属錯体の水銀圧入曲線

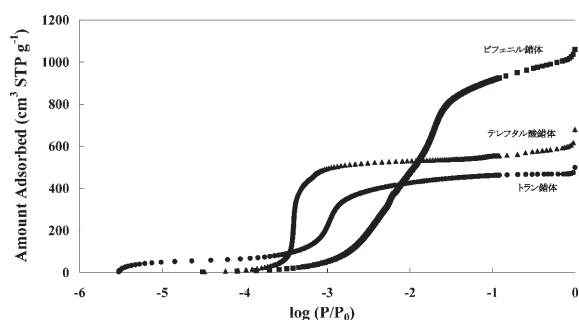


図11 アルゴン吸着等温線 (87.3K)

表3 トランジカルボン酸銅錯体の物性値

Metal complex	S.A./m² g⁻¹	Micropore volume ^a /cm³ g⁻¹	Effective Pore size/Å	Porosity/%
3D Copper Fumalate	606	0.23	7.0(8.9) ^b	33
3D Copper Terephthalate	1891	0.71	7.4(11.1)	58
3D Copper Styrene Carboxylate	3129	1.07	9.5(13.2)	65
3D Copper Biphenyl Carboxylate	3265	1.18	10.8(15.9)	68
3D Copper Tolan Carboxylate	1556	0.59	8.1(17.2)	49

^aEstimated from the obtained value at $P/P_0=0.11$ which is associated with the value of 20 Å pore size.

^bCu-Cu distance obtained from XRPD pattern

はこれまで同様ジカルボン酸と銅からなる二次元シート同士が軸配位子である TEDA により架橋された 3 次元ネットワーク構造を有すると思われる。さらにこれらの錯体の構造を、低温下でのアルゴン吸着法により評価した(図11)。その結果を比較のために以前に報告した種々の銅錯体の物性と共に表3に示す。ビフェニルジカルボン酸より大きなジカルボン酸であるトランジカルボン酸を用いた場合、これまでの傾

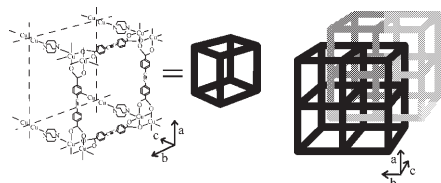


図12 相互貫入型錯体の推定構造

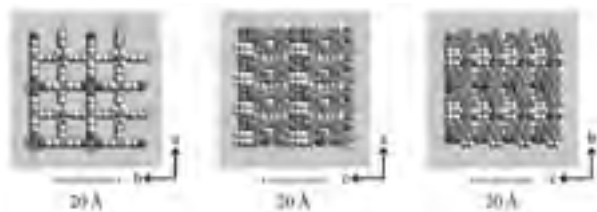


図13 相互貫入型錯体の分子シミュレーションによる構造モデル

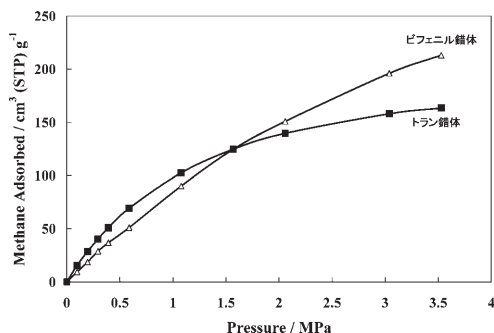


図14 相互貫入型錯体のメタン吸着等温線 (298K)

向と異なり、細孔径および空隙率とも小さくなった。これは、一般に錯体により密に集積した構造の方がエネルギー的に安定であるため、より大きな空隙を有する三元銅錯体同士が相互貫入した構造をとったためであると考えられる(図12、図13)。

また、メタン吸着量に関してもビフェニルジカルボン酸より重量当たりの吸着量は低く、またより低圧領域での吸着量の増加より、細孔容量および細孔径がより小さくなっていることを示唆している (図14)。

3.3.3 外場応答型金属錯体²⁷⁾

これまで主に二次元ジカルボン酸銅を二座配位可能なトリエチレンジアミン (TEDA) で架橋した Cubic 構造を有する三次元ジカルボン酸銅錯体の合成を行ってきたが、これまでの錯体の空隙率の改善を目的とし、軸配位子をより長いものに代えた検討を行った。軸配位子として TEDA より大きな軸配位子である 4,4'-ピピリジン (Bpy) を用いた三次元錯体の合成およびその物性評価を行った。

銅塩とテレフタル酸より二次元錯体を合成し、さらに TEDA の代わりに Bpy を反応させることにより三次元ジカルボン酸銅を得た。

元素分析および磁化率の結果より、得られた化合物はすべてジカルボン酸と銅からなる二次元シート同士が軸配位子である Bpy により架橋された 3 次元ネットワーク構造 (図15) を有すると思われる。さらにこれらの錯体の構造を低温下でのアルゴン吸着法により評価した。今回合成した錯体はジカルボン酸配位子を長くした場合と同様に、予想に反してテレフタル酸/TEDA 銅錯体より細孔径および空隙率とも低下していた。これは、より長いジカルボン酸を用いた場合と同様に三次元銅錯体同士が二重に相互貫入した構造をとったためであると考えられる。

更にこの錯体の各種ガス吸着貯蔵性能を評価した結果、いずれのガスにおいてもこれまでの Langmuir 型の吸着特性を有する錯体とは異なり、図16に示すようにある圧力までは

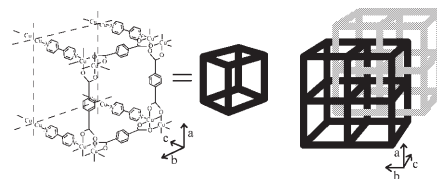


図15 テレフタル酸/Bpy 銅錯体の基本骨格構造

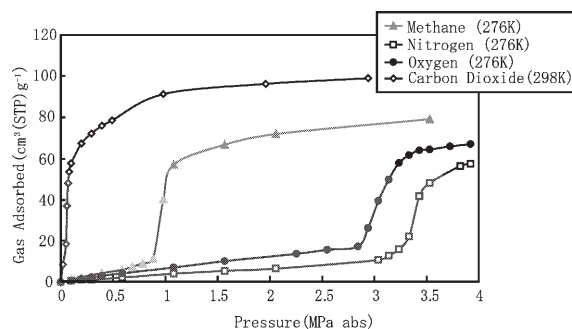


図16 テレフタル酸/Bpy 銅錯体の各種ガス吸着等温線

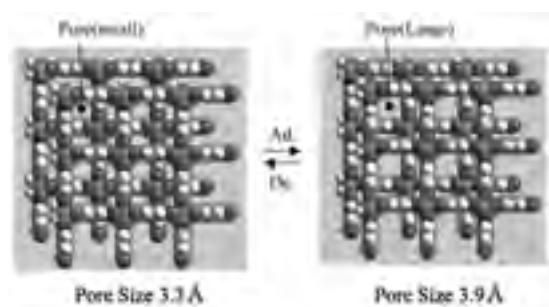


図17 外場応答型金属錯体の吸脱着機構

ほとんど吸着せず、その圧力になると急激に吸着が始まり、瞬時に飽和状態に達する。この理由としては吸着前後における錯体の X 線構造解析結果より、吸着前後において細孔構造が変化したため、このような吸着挙動を示したと考えられる(図17)。また、この吸着が開始する圧力は吸着ガス種により異なる。このような興味深い現象は従来の吸着材にはない、よりフレキシブルな細孔構造を有する錯体系吸着材特有のものであり、今後このような現象を利用した新規なガス分離材等の応用が期待できる。

4. 最後に

本材料は均一な細孔を有する高比表面積多孔質体であり、しかも安価に合成することができるため、新たな材料として期待されると思われる。さらに、錯体のモノリス状態における3.5MPaでの体積あたりのメタン吸着性能予想値は、20MPaの圧力下での圧縮貯蔵率と同じであり、さらに最適構造を有する活性炭の理論値を超えるため、吸着貯蔵タンクへの実用化に向けての課題は、いかに粒子間の空隙を少なく成型できるかであると考えられる。また、軸配位子として4,4'-ビピリジンを用いて合成された三次元ジカルボン酸銅は、吸着前後において構造が変化する特異的な現象を示し、この現象を利用することにより新たなガス分離材の設計が期待できる。

5. 参考文献

- 1) D.F. Quinn and J.A.F. MacDonald, *Carbon*, **30**, 1097, (1992).
- 2) J.A.F. MacDonald and D.F. Quinn, *Fuel*, **77**, 61, (1998).
- 3) O. Talu, *Fundamentals of Adsorption*, **80**, 655, (1992).
- 4) N.D. Parkyns, D.F. Quinn: *Porosity in Carbons*, Edward Arnold, 291, (1995).
- 5) W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama and S. Takamizawa, *Chem. Lett.*, 1219, (1997).
- 6) K. Seki, S. Takamizawa and W. Mori, *Chem. Lett.*, 122, (2001).
- 7) K. Seki, S. Takamizawa and W. Mori, *Chem. Lett.*, 332, (2001).
- 8) K. Seki, S. Sujimoto, and W. Mori, *Proceedings of the 1998 International Gas Research Conference*, (Gas Research Institute), 165, (1998)
- 9) K. Seki, M. Fujiwara, W. Mori, and S. Takamizawa, *Patent No.*, JP 09132580 (1995) and EP 0727608 (1996).
- 10) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O.M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276, (1999).
- 11) S.S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen and I.D. Williams, *Science*, 1148, (1999).
- 12) H. Li, M. Eddaoudi, T.L. Groy and O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8571, (1998).
- 13) M. Kondo, M. Shimamura, S. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki and S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **12**, 1288, (2000).
- 14) M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka and K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **111**, 140, (1999).
- 15) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1725, (1997).
- 16) S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo and K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **39**, 2081, (2000).
- 17) M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keeffe and O.M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 319, (2001).
- 18) K. Seki, *Chem. Commun.*, 1496, (2001).
- 19) K. Seki and W. Mori, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1380, (2002).
- 20) B. Chen, M. Eddaoudi, T.M. Reineke, J.W. Kampf, M. O'Keeffe and O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11559, (2000).
- 21) M. Eddaoudi, H. Li and O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1391, (2000).
- 22) B. Chen, M. Eddaoudi, S.T. Hyde, T.M. Reineke, M. O'Keeffe and O.M. Yaghi, *Science*, **291**, 1021, (2001).
- 23) S. Kitagawa and M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **71**, 144, (1998).
- 24) D. Li and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 50, (2001).
- 25) D. Li and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8940, (2001).
- 26) K.R. Matranga, A.L. Myers and E.D. Glandt, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1569 (1992).
- 27) K. Seki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1968, (2002)



関 建 司

大阪ガス株式会社 エネルギー技術研究所 エネルギー変換技術 TBU
グループリーダー 理学博士
昭和63年 大阪大学工学部応用精密化学科卒業
平成2年 大阪大学大学院工学研究科 応用精密化学専攻博士前期課程修了

平成2年 大阪ガス株式会社 入社
平成14年 大阪大学大学院 理学研究科 理学博士号取得
平成15年 MOT ビジネススクール 修了
平成15年 現職

技術ハイライト

ピッチ系活性炭素繊維の開発

Development of pitch-based activated carbon fiber

株式会社アドール
AD'ALL Company, Ltd.

篠原 研一
Ken-ichi Shinohara

1. はじめに

活性炭素繊維（以下 ACF と省略）はその極めて大きい比表面積と制御されたマイクロ細孔を持つという特徴を生かし、浄水器、空気清浄機、溶剤回収装置、排ガス・排水処理装置等の吸着材用途に幅広く利用されている。ACF は従来の粒状活性炭や粉末活性炭と比較して、吸脱着速度が非常に速く、かつ高い吸着性能を有している。これらの特徴は、細長い炭素繊維表面に直接多量のマイクロ細孔が形成されている細孔構造に起因する。ACF では、吸着物質がマクロ細孔やメソ細孔への拡散を経る事無く迅速にマイクロ細孔に吸脱着される。また、ACF は繊維状であるため加工性にも優れており、他の吸着材との複合化も容易に行う事ができる。

従来の ACF は、原料としてセルロース、アクリル、フェノール等の繊維が使用されていたが、原料繊維から安定化（耐炭化）、炭素化、賦活の工程を経る必要があり、原料から ACF 製品に至るまでの収率が低い事が、生産効率の点から問題になっていた。そこで、我々は生産効率の高い石炭ピッチを出発原料とした ACF の開発生産を昭和63年から開始し、液相分野、気相分野へ用途の拡大を続け、現在に至っている。本稿では、ピッチ系 ACF の製造方法、特性ならびに性能について報告する。

2. ピッチ系 ACF の製造方法

ピッチ系 ACF の製造プロセスを図 1 に示す。ピッチ系 ACF の工程は大きく分けて、ピッチ重縮合、紡糸、不融化、賦活工程からなる。我々が採用している ACF 生産技術の主な特徴は、ユニチカ（株）の紡糸技術を応用した石炭ピッチの溶融紡糸技術と大阪ガス（株）のピッチ不融化及び制御可能な賦活技術にある。これらの技術を応用し、実際の製造プラントでは効率化のために、紡糸されたピッチ繊維を繊維束でシート形状に積層させ、このシートを不融化炉内、次いで賦活炉内に搬送し、製品を定量梱包させる、紡糸→不融化→賦活

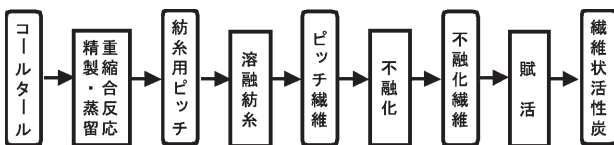


図 1 活性炭素繊維の製造プロセス

活→梱包の連続生産システムを採用している。

2.1 紡糸用ピッチ

紡糸用ピッチは、コークス製造時に副産物として得られるコールタールを原料とし、コールタール中の固形分と低沸点成分をろ過、蒸留除去した後、重縮合反応を進める事によって得られる。紡糸用ピッチの性状を表 1 に示す。軟化点及び溶剤溶解試験は JIS K 2425 に準じた方法で行い、芳香族炭素分率は¹³C-NMR（日本電子製 GX-270 スペクトロメーター）を用いて 170℃ で測定し、得られたスペクトルの芳香族シグナル面積比から求めた。

コールタールは主に多環芳香族構造と脂肪族構造から成り、得られる紡糸用ピッチは原料コールタール構造に大きな影響を受ける。紡糸用ピッチの構造は 9 割以上の多環芳香族構造に適量の脂肪族構造が含まれているのが望ましい。多環芳香族構造の割合が多い方が ACF の収率が向上するが、脂肪族構造が少ないと不融化反応が進み難くなる。また、紡糸用ピッチの重合度を評価する方法としては溶剤溶解試験を用いる。溶解力の高いキノリンに対する不溶分量が重合度の高い高分子量成分を示し、溶解力の低いアセトンへの可溶分量が重合度の低い低分子量成分の割合を示す。キノリン不溶分の比率が高くなると不融化、賦活反応が進み難くなり、繊維強度が低下する。逆にアセトン可溶分の比率が高いと紡糸時に低沸点成分がガス化する事によって糸切れの原因になり製造設備の汚染を早める原因にもなる。より良質な ACF を得るためには、品質が安定した原料コールタルの確保と紡糸用ピッチの適切な重合制御が求められる。

表 1 紡糸用ピッチの性状

軟化点(℃)	280		
	0.96		
芳香族炭素分率	キノリン	アセトン可溶分	ピッチ成分
溶剤溶解試験	可溶分	12.9%	低分子量
	不溶分	88.1%	↑ ↓ 高分子量
	19.5%		

2.2 紡糸工程

紡糸工程においては、紡糸用ピッチを加熱溶融させ、紡糸ノズルから押し出した後に冷却固化させると 15~25μm のピッチ繊維が得られる。得られた繊維の束（トウ）を搬送装置上に振落としピッチ繊維からなるシートを形成させる。ここで重要なのは、溶融ピッチの吐出量を一定に保ちながら紡糸ノズルから押し出し、ピッチ中のガス成分を速やかに除去しながら冷却固化させる事である。これらの操作がうまくいかないと、糸切れ、節糸の原因になり後の工程に悪影響を及ぼす。紡糸工程では原料ピッチの押出し、吐出、冷却、吸引の装置に様々な工夫がなされている。

2.3 不融化工程

不融化工程は、ピッチ繊維シートが複数の温度ゾーンに分

かれた不融化炉の中を通過する事によって進められる。セイコーインスツルメンツ製 TG/DTA320U を用いて測定したピッチ繊維の熱分析結果を図 2 に、不融化繊維の不融化処理温度と含有酸素濃度の関係を図 3 に示す。酸素濃度の測定は、ヤナコ社製 CHN コーダー MT-5 を用いて行った。

ピッチ繊維は急激な温度上昇に晒されると熔融してしまう為、不融化工程では不融化の進行に合わせてゆっくりと昇温する必要がある。ピッチ繊維の不融化が進むとピッチ分子の架橋の他、結合酸素によって重量が増加する(図 2)。最終的には 300~400℃ まで昇温してピッチ繊維の不融化を進めるが、400℃ 付近まで昇温すると反応を早く進められる反面、架橋反応と同時に炭素のガス化分解も進み収率が大幅に低下してしまう。

不融化の進行度合いを評価する方法として不融化繊維の含有酸素濃度を基準にしている(図 3)。不融化繊維中の酸素濃度がある程度高い程、繊維強度が向上し、その後の賦活反応が進みやすくなる。不融化繊維中の結合酸素が賦活反応開始点に成り、賦活反応が速く進むものと推定される。

ピッチ繊維シートは不融化により蓄熱され易い為、条件によってはピッチ繊維シートが炉内温度以上に高温化し、ピッチ繊維が焼失してしまう事もある。不融化炉各ゾーンの温度(昇温パターン)と不融化炉内雰囲気とのバランスをとる事が不融化工程上重要になる。

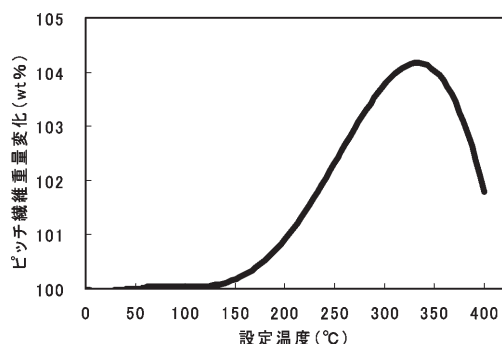


図 2 ピッチ繊維の不融化処理における重量変化
雰囲気：空气中、昇温速度：2℃/min

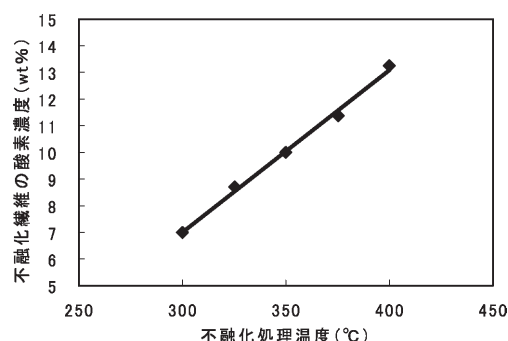


図 3 不融化処理温度と不融化繊維酸素濃度の関係
雰囲気：空气中、処理時間：60分

2.4 賦活工程

賦活工程では、炉内温度が 800~1000℃ に設定され、賦活ガスには水蒸気を採用している。ACF 製品の比表面積及び細孔

容積は、賦活処理時間や炉内温度で制御される。

我々の賦活炉は開放系であるため、炉内には外気からの酸素が混入し、賦活反応が進むと炭酸ガスが生成されるため、水蒸気とこれらの混合ガスによって賦活反応は進められる事になる。表 2 に賦活炉内のガス成分比率の一例を示す。水蒸気量はガス採集器を用いて賦活炉から抜き取った雰囲気ガスの水分を計量し、その他のガス量は水分を除いた後の雰囲気ガスをガスクロマトグラフ装置を用いて測定した。

表 2 賦活炉内のガス成分比率

ガス成分	組成比率 (%)	
	蒸気量測定	蒸気除去ガスの GC 分析
H ₂ O	80~95	—
N ₂	5~20	19.1
O ₂		0.9
H ₂		48.9
CH ₄		1.0
CO		21.7
CO ₂		7.9

賦活炉内の大部分は水蒸気で占められており、水蒸気他では水素が約半分を占めている。酸素ガスによる賦活は反応速度が速過ぎるために制御が困難であり、製造収率を低下させる要因にもなる。また、賦活生成ガスの水素、メタンの存在は賦活反応の阻害要因になる。それ故、賦活炉への外気の混入は可能な限り抑え、賦活生成ガスを速やかに除去する必要がある。賦活炉内を水蒸気のみで満たすのが理想ではあるが、熱効率の問題もあり現状の炉内雰囲気になっている。

3. ACF の特性

ACF 銘柄の細孔構造及び機械的物性の代表値を表 3 に示す。細孔構造はカンタクロム社製 Autosorb-6 を用いて低温窒素吸着法により、機械的物性はオリエンテック社製テンシロン UTM-II-20 を用いて JIS K 1477 に準じた方法により測定した。ACF 製品には、賦活程度によって比表面積 500 m²/g~2000 m²/g まで取り揃えられたレギュラータイプの A シリーズ、メソ細孔を発達させた W シリーズ、繊維径が細い H シリーズがある。

N₂ 吸着等温線から HK 法によって算出した A シリーズ ACF のマイクロ細孔分布を図 4 に示す。A シリーズ ACF の細孔は大部分がマイクロ細孔のみで構成され、5~6 Å 付近にピークを持つシャープな細孔径分布になっている。A-7 はより細孔径が小さく極めてシャープな細孔径分布を示している。また、A-20 まで賦活が進むと、細孔径が若干大きくなり、比表面積、細孔容積が大幅に増大する。

N₂ 脱着等温線から BJH 法によって算出した W シリーズ及び A シリーズ ACF のメソ細孔分布を図 5 に示す。紡糸用ピッチ中に金属錯塩を高分散させて製造した W シリーズ ACF は、レギュラーの A シリーズ ACF には存在しないメソ細孔が発現する。含有する金属の賦活反応促進効果によって分散金属周囲の賦活反応が促進され、メソ細孔が発達するものと推定される。メソ細孔の細孔径及び細孔容積はピッチ繊維中に分散させる金属種、添加量によって調整する事が可能

表3 活性炭素繊維の製品銘柄一覧

製品銘柄		A-7	A-10	A-15	A-20	H-15	W-10	W-15	測定方法
BET比表面積	m ² /g	850	1300	1725	1960	1765	1105	1272	容量式ガス 吸着測定機 (窒素吸着法)
細孔容積	cm ³ /g	0.35	0.55	0.81	1.2	0.85	0.69	1.0	
細孔半径	Å	8.4	8.6	9.4	11	9.6	12	16	
メソ細孔容積率	%	—	—	—	—	—	19	51	
繊維平均直径	μm	18.0	17.0	15.0	13.0	12.8	16.3	16.0	JIS K1477 顕微鏡法
繊維強度	GPa/mm ²	0.24	0.24	0.20	0.19	0.18	0.15	0.10	JIS K1477 引張試験法
繊維伸度	%	2.8	3.2	3.8	4.7	3.2	2.3	2.3	
繊維弾性	GPa/mm ²	7.9	6.9	5.3	4.5	5.5	5.6	3.9	

*メソ細孔の発達程度を評価するための算出値【(全細孔容積-ミクロ細孔容積)*100/全細孔容積】

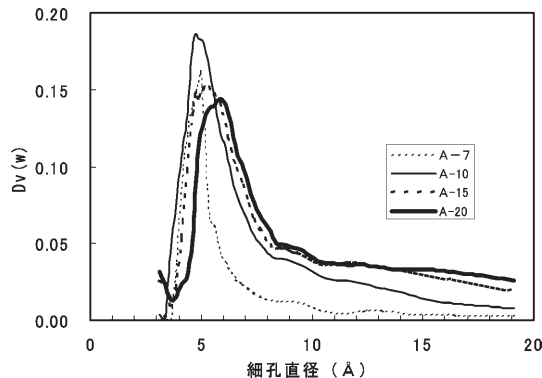


図4 HK法により算出したACFのミクロ細孔分布

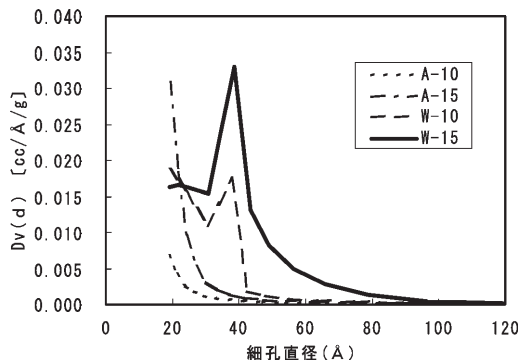


図5 BJH法により算出したACFのメソ細孔分布

である。

その他、表3には示していないが、特殊金属を含有し、触媒、殺菌効果のある特殊ACFがある。

4. ACFの性能

AシリーズACFの中で、特に細孔径が小さいA-7、A-10は、気相中の有機ガスの吸着性能に優れており、気相フィルタ、溶剤回収等の用途に多く利用されている。図6にA-10の各種有機化合物吸着量を示す。極性、非極性に関わらず、多くの有機化合物に対して高い吸着能力を示している。アセトアルデヒドやアンモニアに対しては比較的吸着能力が低い。処理薬剤をACFに添着することで能力は大幅に向上する。

細孔容積が大きく比表面積の高いA-15、A-20は、高分子量化合物の吸着や、比表面積の大きさが活かされる液相中の

遊離塩素、オゾン、過酸化水素等の分解処理等に利用されている。ACFの遊離塩素分解能力を図7に示す。ACF約1.3gを直径15mmの円柱形カラムに層高50mmで充填し、遊離塩素(次亜塩素酸ナトリウム) 2 ppm 試料水を空塔速度SV=600Hr⁻¹で通水し、ろ過水中の遊離塩素濃度が0.4ppm(初期濃度の20%)に到達するまでの通水量を測定した。試験条件はJIS S 3201に準ずる方法で行った。遊離塩素の分解能力はACFの比表面積と相関しており、比表面積の大きいACF程高い分解能力を示している。

WシリーズACFは液相中の吸着除去能力に優れているのが特徴である。水中のカビ臭(2-メチルイソボルネオール、以下2-MIB)の通水破過曲線を図8に、農薬(シマジン)の通水破過曲線を図9に示す。ACFを上記と同様のカラムに

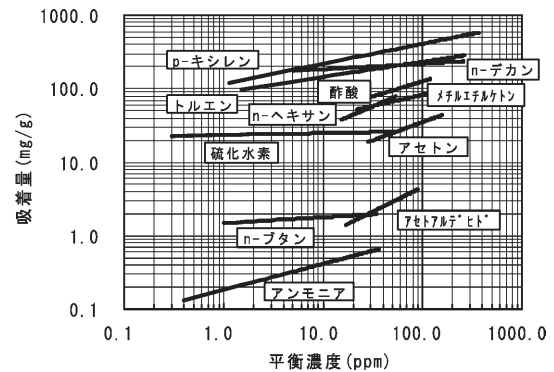


図6 A-10の有機化合物吸着等温線
温度：25℃、平衡時間：24時間

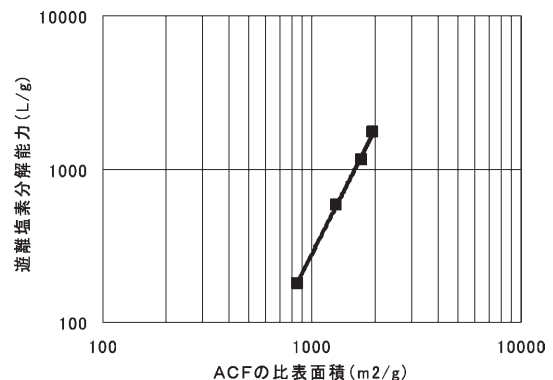


図7 ACF比表面積と遊離塩素分解能力の関係

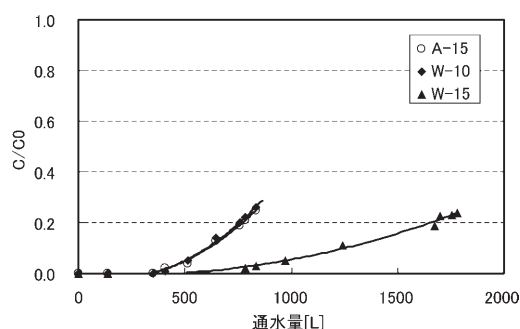


図8.2 メチルイソボルネオールの通水破過曲線

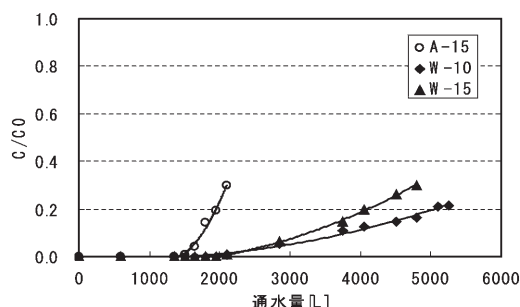


図9 シマジンの通水破過曲線

充填し、2-MIB100ppt 試料水及びシマジン 3 ppb 試料水を空塔速度 $SV=1000\text{Hr}^{-1}$ で通水した。試料水及びろ過水濃度は GC-MS を用いて測定した。その他の試験条件は JIS S 3201 に準ずる方法で実施した。

A-15と比較して W-10、W-15の 2-MIB、シマジンに対する除去能力は非常に高い。2-MIB とシマジンの吸着除去では、細孔径、細孔容積が大きい ACF の方が高い能力を示すが、賦活レベルを進めて細孔を大きくした A-15、A-20 よりも、W シリーズ ACF では効率良く細孔を発達させる事が出来る。また、細孔容積の差以上に W シリーズ ACF の除去能力は高く、メソ細孔の存在が導入孔の役割を果たし、被吸着物質の細孔内拡散を容易にしていると推定される。

5. おわりに

以上、ピッチ系 ACF の製造方法、特性ならびに性能について紹介してきた。ACF は高機能吸着材として国内で生産され約30年が経過した。その過程で多くの分野で商品化が進んでいる。当初は製品価格が高額であったために市場への浸透が進まなかったが、ピッチ系 ACF の開発と共にコストダウンが進み産業用が主力であったものが家庭用市場にまで用途が広がって来た。さらに、近年の環境保全への関心の高まりと規制強化の動きもあり、極低濃度領域でも、多種多様な化学物質に対して高い除去能力を持つ低コストな吸着材の要求が強くなっている。今後は吸着材メーカーとユーザーが一体となって高機能化や ACF の利点を活用した装置開発を進めることにより、市場を大幅に広げると共にコストダウンがさらに進み、環境改善素材としての用途展開が進むものと考えている。

文献

- 1) 前田武士、表面 Vol. 37、No. 11、32~40 (1999)。
- 2) 中井浩一郎、田井和夫、進戸規文、高分子加工 Vol. 37、No. 8、22~26 (1988)。
- 3) 大槻和明、前田武士、用水と排水 Vol. 36、No. 4 (1994)



篠原 研一

株式会社アドール 技術部

1992年 鹿児島大学工学部工学研究科
修了

ユニチカ株式会社入社

2002年より現職

連絡先 TEL: 0774-25-2711

FAX: 0774-25-2372

E-mail: shinohara@adall.co.jp

スポットライト

Recovery of Phosphates by Adsorption on an OH-Type Strongly Basic Ion Exchanger

Wilmer A. Galinada

Department of Chemistry, University of Tennessee

Introduction

Phosphates are very important basic materials to chemical, manufacturing, automotive, and appliance industries. They are used in very large quantities in the manufacture of fertilizers, detergents, animal feed supplements, water softeners, baking powders, processed food and drinks, and

other phosphate-based products. However, the consumption of phosphate-bearing products in households and the massive utilization of concentrated phosphate solutions in the industries are producing large amounts of phosphate-bearing wastes. Although these wastes are conventionally treated, they are hardly recovered, and eventually discharged into the municipal and industrial wastewater streams. Moreover, most countries in the world, including Japan, are primarily import-dependent on the raw materials of phosphates for industrial production processes. However, the supply of high-grade phosphate rocks, the raw material of choice for producing high-purity phosphoric acid by the wet process, is rapidly decreasing, and would likely be depleted in the next few decades. Thus, it is very important to develop a production process of phosphates from various phosphate-utilizing industrial processes and phos-

phosphate-containing wastewater streams, using adsorption and ion exchange technology, in order to establish a new and alternative resource of phosphates and to prevent a global exhaustion of high-grade phosphate ores in the next few decades. In this paper, the results of the following phases of works are reported: (1) measurement of equilibrium isotherms of phosphates by the batch method, (2) measurement of uptake curves of phosphates by the shallow bed method, and (3) measurement of breakthrough and elution curves for adsorption of phosphates by the packed-bed column method.

Experimental

The phosphate compounds H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 and Na_3PO_4 were used in this study. The ion exchanger used was a commercially available strongly basic ion exchanger, DIAION SA10A, with a network made of styrene-divinylbenzene and a quaternary ammonium (type I) functional group. In the batch method, various weights of the resin particles were contacted with various phosphate solutions. The samples were placed inside an incubator with a constant stirring at 298 K. The ion-exchange equilibria were attained in 4 days. After equilibration, the pH of the equilibrated solutions was measured and the ion concentration in the equilibrated solutions was determined. The experimental data were then analyzed by applying the proposed ion-exchange equilibrium models. Figure 1 shows the experimental set-up used in the shallow bed method. Fixed amount of resin particles was placed inside the shallow bed column (i.d. = 1.5×10^{-2} m) and the solution was flowed through the column ⑥ from the feed tank ① at various periods of contact time. The solution was fed at a high speed ($Re_p \approx 3250$) in order to neglect the liquid film diffusion resistance surrounding the particles. After each contact time, the resin particles were taken out from the column and the adsorbed phase was desorbed by a NaOH aqueous solution. Figure 2 shows the experimental set-up used in the packed-bed column method. The ion-exchange column ④ (i.d. = 1.0×10^{-2} m) with a water jacket was packed with DIAION SA10A at a column height of $H = 0.20$ m. Then a known concentration of phosphate solution from the feed tank ① was fed into the packed-bed column by using a tube pump ② passing through a circulating water bath. The effluent solutions were successively collected by a fraction collector ⑤ and the corresponding pH of the solution was measured by a pH meter ⑥. The pH values were automatically registered in a computer. The ion concentration in the effluent was analyzed in HPLC apparatus. All experiments were carried out at 298 K.

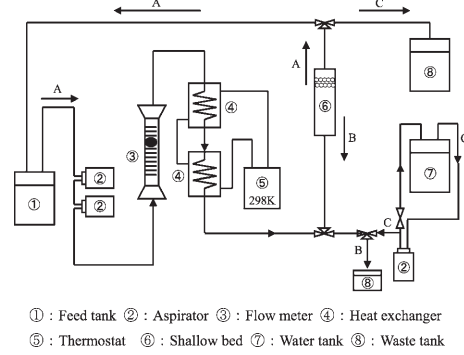


Fig. 1 Experimental set-up of a shallow bed method.

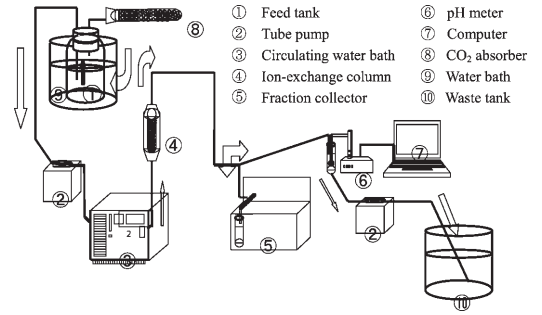
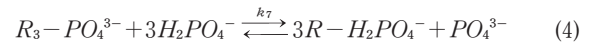
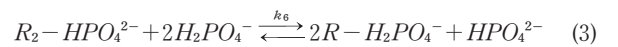
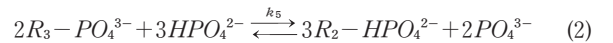
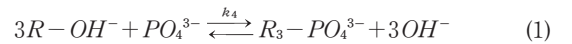


Fig. 2 Experimental set-up for breakthrough/elution curves.

Results and Discussions

Batch Method. Figure 3 shows the equilibrium isotherm for adsorption of H_3PO_4 on DIAION SA10A (the results of other phosphate systems are not shown here due to space limitation). In all phosphate systems considered, the experimental adsorption isotherms showed a high amount of phosphate adsorption. Except in the H_3PO_4 system, all adsorption isotherms were significantly affected by the initial concentrations of phosphates, and they all exhibited different behaviors. These peculiar behaviors were all highly influenced by the pH of the equilibrated solutions. The ion-exchange reaction models in Eqs. (1) – (4) were then proposed. By the mass action law, theoretical equations for the adsorption isotherms were derived, as shown in Eqs. (5) – (8), and the unknown experimental equilibrium constants were determined. The proposed equilibrium models were able to correlate the experimental data well and explained the peculiarities in the obtained experimental adsorption isotherms.



$$k_4 = \frac{(3C_0 - 3C_T)^3 q}{(Q_T - 3q)^3 C_T} \quad (5)$$

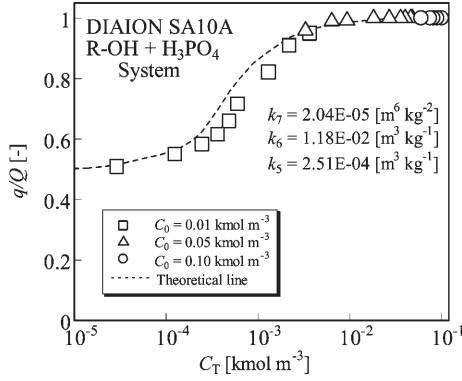


Fig. 3 Experimental data vs. theoretical model for R-OH + H₃PO₄ system.

$$k_5 = \frac{(3q - Q_T)^3 P^2}{(Q_T - 2q)^2 B^3} \quad (6)$$

$$k_6 = \frac{(2q - Q_T)^2 B}{(Q_T - q) J^2} \quad (7)$$

$$k_7 = (k_5^3 k_6)^{1/2} \quad (8)$$

Shallow Bed Method. Figure 4 shows the uptake curves for adsorption of H₃PO₄ on DIAION SA10A. The intraparticle mass balance equation based on the parallel diffusion model by surface and pore diffusions is expressed by Eq. (9), where $X = C/C_0$, $Y = q/q_0$, $\tau_P = D_P t / r_0^2$, $\rho = r/r_0$, $\alpha = q_0 / \varepsilon_P C_0$, $\beta = \alpha D_S / D_P$. When the equilibrium isotherm is approximated by Langmuir Eq. (10), Eq. (9) is transformed to Eq. (11). Assuming a Fickian diffusion with a constant intraparticle effective diffusivity, the mass balance equation over the particle is given by Eq. (12). The fractional attainment of equilibrium is given by Eq. (13). Moreover, the relation between the intraparticle diffusivity, surface diffusivity, and approximate pore diffusivity based on the parallel diffusion model is expressed by Eq. (14)

$$\frac{\partial X}{\partial \tau_P} + \alpha \frac{\partial Y}{\partial \tau_P} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial X}{\partial \rho} \right) + \beta \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial X}{\partial \rho} \right) \quad (9)$$

$$Y = \frac{X}{R + (1 - R)X} \quad (10)$$

$$\left[\alpha + \frac{R}{\{1 - (1 - R)Y\}^2} \right] \frac{\partial Y}{\partial \tau_P} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \frac{R}{\{1 - (1 - R)Y\}^2} \frac{\partial Y}{\partial \rho} \right] + \frac{\beta}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial Y}{\partial \rho} \right) \quad (11)$$

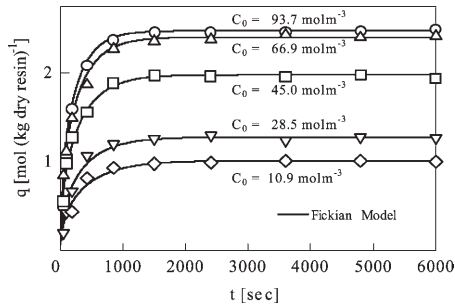


Fig. 4 Uptake curves for adsorption of H₃PO₄ in OH-type DIAION SA10A.

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = D_{eff} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Q}{\partial r} \right) \quad (12)$$

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{D_{eff} n^2 \pi^2 t}{r_0^2} \right) \quad (13)$$

$$D_{eff} \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) = D_S + D_P \frac{1}{\alpha} \quad (14)$$

The experimental uptake data were analyzed and correlated by applying the homogeneous Fickian diffusion model and the parallel diffusion model for surface and pore diffusions. In all phosphate systems, the values of intraparticle effective diffusivity (D_{eff}) obtained by the homogeneous model increased with an increase in the bulk-phase concentration. Figure 5 shows the plots of the experimental intraparticle effective diffusivities based on Eq. (14). For all phosphate systems, the plots were all well correlated by straight lines; $D_{eff} (1 + 1/\alpha)$ increased with an increase in $(1/\alpha)$. This result suggested an existence of a parallel transport in the particle by surface and pore diffusions. The values of surface diffusivities (D_S) and accurate pore diffusivities (D_P) were then determined. Figure 6 shows the uptake curves of H₃PO₄ system, which is in a good agreement with the parallel diffusion model. In the higher concentration range of H₃PO₄ and NaH₂PO₄ (result not shown) systems, the contribution of surface and pore diffusions was significant while in the lower concentration range, the contribution of surface diffusion was significant. In other phosphate systems (Na₂HPO₄ and Na₃

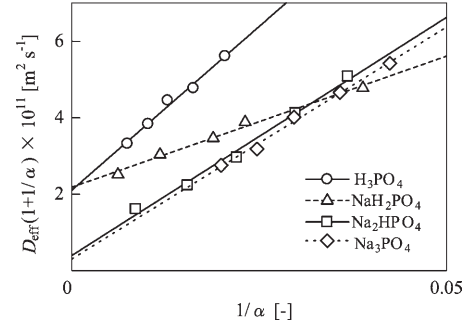


Fig. 5 Plots of intraparticle effective diffusivities based on Eq. (14).

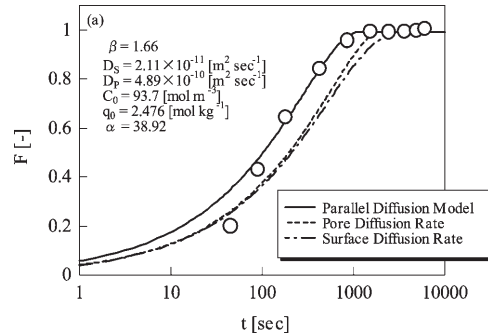


Fig. 6 Experimental and theoretical uptake curves for adsorption of H₃PO₄ on OH-type DIAION SA10A.

PO₄ systems, not shown), the contribution of pore diffusion was significant.

Packed-Bed Column Method. Figure 7 shows the breakthrough curves for adsorption of H₃PO₄ on DIAION SA10A. In all phosphate systems, sharp breakthrough curves were obtained and they were all affected by inlet concentrations. The breakthrough times decreased with an increase in the inlet concentration. The experimental breakthrough data were correlated by neglecting the effect of axial dispersion and by using a linear driving force assumption in the intraparticle diffusion. The values of the intraparticle effective diffusivity (D_{eff}) increased with an increase in the influent concentration. In H₃PO₄ and NaH₂PO₄ systems, both surface and pore diffusions were significant while in Na₂HPO₄ and Na₃PO₄ systems, pore diffusion was significant. These results conformed to the results in the shallow bed experiment. In addition, the phosphate ions adsorbed in the column bed were completely and irreversibly eluted by the NaOH aqueous solution as an eluting agent. Figure 8 shows the elution curves for H₃PO₄ system on DIAION SA10A. The elution curves in all other phosphate systems considered (results not shown here) were all affected by the flow rates, and the phosphates inside the columns were sufficiently eluted in short periods of time. The elution times increased with a

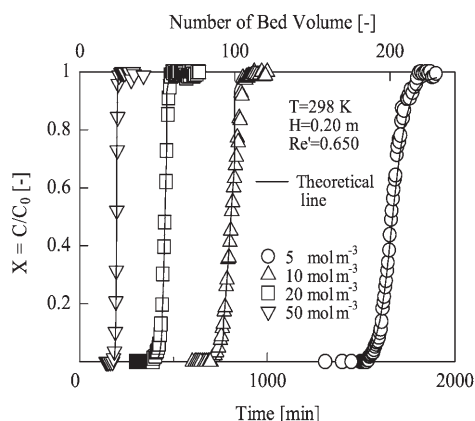


Fig. 7 Effect of concentration on breakthrough curves for H₃PO₄ system on DIAION SA10A.

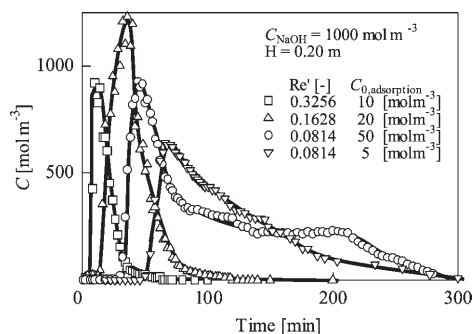


Fig. 8 Effect of flow rates on the elution curves for H₃PO₄ system on DIAION SA10A.

decrease in the flow rate. The maximum concentration of elution curve of phosphate in H₃PO₄, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄ and Na₃PO₄ systems was 185, 187, 94, and 82 times larger than the original influent phosphate concentrations, respectively.

Conclusive Remarks

Experimental study on the equilibrium isotherms by the batch method, uptake curves by the shallow bed method, and breakthrough/elution curves by the packed-bed column method for adsorption of H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, and PO₄³⁻ ions using an OH-type strongly basic ion exchanger, DIAION SA10A, in aqueous media and at wide pH ranges were conducted. All results appeared technically feasible. These fundamental studies are aimed to understand the basic ion exchange mechanism of phosphates in this type of ion exchanger, to clearly elucidate the ion exchange behavior of phosphates, and to establish working equilibrium models that could possibly lead to the development of an adsorption-recovery technology for phosphates.

Acknowledgement

This work was completed under the supervision of Prof. Hiroyuki Yoshida at the Department of Chemical Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai City, Osaka Prefecture, Japan.

References

- 1) Yoshida, H. and W.A. Galinada, *Proc. Sec. Pac. Basin Conf. Ads. Sci. Tech.*, 698-702, 2000
- 2) Yoshida, H. and W.A. Galinada, *AIChE J.*, **48**, 2192-220, 2002
- 3) Galinada, W.A. and H. Yoshida, *Proc. 9th APCCHE Con. & CHEMECA 2002*, CD-ROM, Christchurch, New Zealand, 2002
- 4) Galinada, W. and H. Yoshida, *AIChE J.*, 2004, MS accepted
- 5) Yoshida, H., H. Jitsukawa, and W. Galinada : *Ind. & Eng. Chem. Res. Jour.*, 2004, MS accepted (in press)



Wilmer A. Galinada

2003年 大阪府立大学大学院工学研究
科化学工学分野博士課程修了
工学博士
助手
2004年 アメリカ合衆国テネシー大学
博士研究員
e-mail : wilmer@novell.chem.utk.
edu

会 告

会員移動

【新入会員】(平成15年4月～平成16年3月)

《正会員》

中岩 勝 (産業技術総合研究所)
 中村 拓也 (熊本大学大学院自然科学研究科)
 渡辺 直樹 (熊本大学大学院自然科学研究科)
 町田 基 (千葉大学工学部)
 宮森 祐司 (新日本海重工業(株))
 鈴木 宏典 (興和(株))
 劉 醇一 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)
 高山 圭介 (芝浦工業大学大学院工学研究科)
 福田 純二 (日本緑水(株))

下ヶ橋雅樹 (東京大学生産技術研究所)
 佐藤 和之 (エア・ウォーター(株))
 迫口 明浩 (宗城大学)
 千々岩清彦 (岩尾磁器工業(株))
 森 喬 (岩尾磁器工業(株))
 西原 洋知 (京都大学大学院工学研究科)
 藤田 洋崇 (東京大学生産技術研究所)
 中田 修一 (ユニオン昭和(株))
 安藤 幸助 (金沢大学大学院自然科学研究科)
 大蔵 将史 (熊本大学大学院自然科学研究科)

掲 示 板

平成15年度 吸着関連の卒業論文・修士論文・博士論文題目の紹介

秋田大学工学資源学部環境物質工学科 (小沢泉太郎)

(E-mail: ozawa@ipc.akita-u.ac.jp)

○ 修士論文

工藤宏隆：秋田杉樹皮を原料とする活性炭の調製

三浦恵美：天然クリノプチロライトの酸処理、イオン交換処理による改質

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: kaneko@pchem2.s.chiba-u.ac.jp,

<http://pchem2.s.chiba-u.ac.jp>)

○ 卒業論文

奥野 悠：ナノ細孔性鉄の創製

志賀悠一：ナノ空間に制約された二次元結晶の創製と構造

湯澤亜希子：一次元ナノスペース中の量子マイクロポアフィリング

信原容子：ナノイオン溶液の構造解析

○ 修士論文

野口浩志：有機-無機ハイブリッド錯体への超臨界ガス吸着

○ 博士論文

陶有勝：Mesoporosity-donated zeolites with template synthesis (鋳型合成法によるメソポアを付与したゼオライト)

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

白石賢司：浄水処理における臭素酸生成抑制のための吸着オゾン処理

福田剛之：ミクロ構造の変化を伴う金属錯体のガス吸着

○ 博士論文

藤田洋崇：Study on Adsorption and Decomposition of Water-dissolved Ozone and Organics on High Silica Zeolites (ハイシリカゼオライトにおける水中溶存オゾン・有機物の吸着と分解に関する研究)

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

皆木肇、小保内伸治：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

徳永健一：圧力スイング吸着法による溶剤回収の検討

梅山郁恵：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

大林太郎：容量法による混合気体の吸着測定

石橋春美：クロマト法による多成分系ガス吸着に関する検討

小原斉、鈴木良太：超臨界流体中における有機化合物のMSC5A への吸着測定

中尾貴之：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

齋藤香織：石炭灰を原料としたゼオライト含有壁材の調湿機能

徳永健一、石橋春美：ゼロエミッションを目指した物質循環プロセスの構築

金子洋介：窒素同位体の吸着分離法に関する検討 (東大生研 迫田研指導)

○ 修士論文

臣直毅：超臨界流体中における BTX の MSC5A への吸着に関する研究

金子喬：圧力スイング吸着操作を用いた溶剤回収の検討

佐々木剛：ハイシリカゼオライトへの有機塩素化合物の吸着測定と分子シミュレーション

二宮太郎：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気相吸着の検討

藤本奈月：容量法による二成分系混合ガス吸着に関する研究

水落久：クロマト法による多成分ガス吸着に関する研究

明治大学理工学部工業化学科 環境化学工学研究室 (古谷英二)

(E-mail: egfuruya@isc.meiji.ac.jp)

○ 卒業論文

鈴木高：5 炭糖 (アルドペントース) の酸触媒反応機構と 2-Deoxy-D-Ribose の塩酸分解反応系における HSZ の反応制御性の解明

山村拓也：吸着による糖類の反応速度制御の理論構築

内藤真知子：D-Fructose の塩酸中での反応における吸着剤としての陽イオン交換樹脂の効果

古澤大輔：グルコラクトン類 (D-グルコノ-1,5-ラクトン・D-グルコノ-6,3-ラクトン) の酸・塩基触媒における反応機構の解析

高橋央：グリセルアルデヒドの反応機構の研究と吸着剤の効果について

神谷正幸：2-デオキシ-d-グルコースの有用物質への変換の試み

中条貴幸：回分式吸着法を用いた粒子内拡散機構の解明

中山秀一：固定層吸着法及びクロマト法による粒子内拡散係数の決定

大村岳広：2 環系芳香族類-活性炭間に電子密度が相互作用を与える影響の解析

鳥居洋平：ナフタレンオイル中に存在するベンゾチオフェンの吸着分離

森川紀明：濃度減衰曲線推算用シミュレータの開発

村山崇：D-Fructose の濃塩酸中での反応における合成吸着剤の効果

○ 修士論文

堀口辰也：含イオウ化合物の吸着を用いた分離に関する研究

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

Tanthapanichakoon Wiroon：表面間液架橋力に及ぼす相対蒸気圧の影響

今井努：移流集積法によるコロイド粒子膜形成過程の実験的検討

小林一極、液晶中の表面間力と界面構造

○ 修士論文

江藤右門：表面近傍及び制限空間内液体の構造と表面間力-AFM 測定と分子シミュレーション

村西健嗣：水溶液中におけるコロイド粒子間力の計算機シミュレーション

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

緒方隆幸：フラーレンの液相吸着に関する分子動力学シミュレーション

河野尚久：コロイド状に樹脂化させたフェノールからのメソ細孔性炭素の創製

楠野円：金属包含による Li⁺電池負極用カーボングル微粒子の高容量化

谷口賢一：Ice template 法を用いて作製したカーボンクライオゲルの階層構造制御

久松治：LPI 法を用いたカーボンナノファイバーの高効率製造と繊維径の制御

渡部博之：糖化残渣および汚泥ケーキからの活性炭作製

○ 修士論文

小川善正：二酸化炭素の炭層固定に関する基礎研究

神原啓則：カーボングルを用いた高容量バインダーフリーキャパシタ電極の開発

志知星児：Ice template 法によるマイクロハニカム状光触媒の創製

○ 博士論文

長谷川貴洋：分子軌道計算を援用したリチウムイオン電池負極用炭素材料の高容量化

大阪大学大学院基礎工学研究科・物質創成専攻化学工学領域 (新田友茂)

(大阪大学基礎工学部・化学応用科学科化学工学コース)

(E-mail: nitta@cheng.es.osaka-u.ac.jp,

http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/nittalabo/)

○ 卒業論文

副島博史：NaY 型ゼオライト内のプロパン/プロピレンの拡散バリアに関する研究

土本淳二：モルデナイト細孔内の芳香族分子の拡散シミュレーション

出来伸敏：NaA 型ゼオライトにおけるプロパン/プロピレンの吸着シミュレーション

○ 修士論文

小坂寿尊：Kinetic Monte Carlo 法の開発と膜透過への応用
藤澤彰利：非平衡分子動力学による無機膜の気体分子脱離機構に関する研究

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 (吉田弘之)

(E-mail: yoshida@chemeng.osakafu-u.ac.jp)

○ 卒業論文

伊藤紘基：活性炭・キトサンおよび弱塩基性陰イオン交換樹脂・キトサン複合化吸着剤の作製と二酸化炭素の吸着

古林勇吾：OH 型強塩基性陰イオン交換樹脂によるリン酸種の吸着分離・資源化プロセス共存イオンの影響

細井章仁：過熱水蒸気による各種廃木材の炭化とその吸着特性

○ 修士論文

北原浩之：超多孔性 PEI キトサン樹脂による廃水、廃液からの H_3PO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 及び Na_3PO_4 の回収資源化
齋城吉晶：超多孔性 PEI キトサン樹脂による有機酸の吸着分離－吸着平衡及び吸着速度－

鈴木貴也：脱臭用フミン酸複合化活性炭の開発および塩基性ガスの吸着特性

宮上直也：過熱水蒸気による木材の炭化とその吸着特性

大阪教育大学 理科教育講座 物理化学研究室（石川達雄、神鳥和彦）

(E-mail: kandori@cc.osaka-kyoiku.ac.jp,
<http://www.osaka-kyoiku.ac.jp/~kandori/hp.html>)

○ 卒業論文

村井真：人工亜鉛さびの生成に及ぼすチタンおよび鉄塩の影響
矢本幸広：ビニル系ポリマー存在下における加熱加水分解法によるヘマタイト粒子の生成機構

増成紋子：イオン濃度同時測定による合成カルシウムヒドロキシアパタイト粒子へのタンパク質吸着機構の研究

竹内一哉： $\gamma\text{-FeOOH}$ の $\alpha\text{-FeOOH}$ への転移反応

宮本渉： $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子の生成に及ぼすアニオンの影響

○ 修士論文

松本久美：人工亜鉛さびの構造と性質に関する研究

関西大学大学院工学研究科 化学工学専攻（室山勝彦、林順一）

(E-mail: muroyama@kansai-u.ac.jp)

○ 修士論文

国友隆司：活性炭への有機物の液相吸着特性

水野克彦：フェノール-レソルシノール樹脂からの分子ふるい炭素の製造

○ 博士論文

堀河俊英：Studies on pore formation mechanism and pore structure control of porous carbon materials

徳島大学薬学部薬学科 製剤学研究室（嶋林三郎、日野知証）

(E-mail: saburo@ph.tokushima-u.ac.jp,
<http://www.ph.tokushima-u.ac.jp/labo/seizai.htm>)

○ 卒業論文

楢塚理沙：表面処理をした活性炭に対する有機物の水相からの吸着

蕨野訓臣：アルキルリン酸共存の液相で合成したヒドロキシアパタイトの表面特性

加藤由加里：ヒドロキシアパタイト表面におけるたんぱく質-薬物モデル低分子複合体形成

佐賀大学理工学部機能物質化学科 化学工学研究室（井上勝利、大島達也）

(E-mail: inoue@elechem.chem.saga-u.ac.jp, tatsuya@cc.saga-u.ac.jp, <http://elechem.chem.saga-u.ac.jp/~chemeng/maingate.html>)

○ 卒業論文

板山恭子：古紙のアミノ化反応と金属の吸着

的場智子：鉄担持ミカンジュースカスによるリンの吸着

○ 修士論文

栗山正之：化学修飾リグニンの金属吸着特性

佐古昌俊：多塩基性カルボン酸による土壌及び焼却残渣中の重金属の除去

林田丈博：海藻廃棄物による金属の吸着・除去

福島大輔：バイオマスのアミドキシム化と金属吸着特性

村上博：柿の皮を原料とした吸着剤による金属イオンの吸着特性

関連シンポジウム等のお知らせ

第1回 分離プロセス部会講演見学会

主 催：化学工学会分離プロセス部会

協 賛：化学工学会九州支部、日本吸着学会

工業生産あるいは研究の現場における設備の見学会とそれに関連する技術の最新の話題を解説いただく講演見学会を開催します。今回は吸着分離の第一線で活躍されている3名の講師をお招きし、関連の話題を紹介いたしますとともに、三菱重工業株式会社のご協力のもと、気相吸着関連設備の見学会を実施いたします。

日 時：7月24日(土) 13:30~17:00

場 所：【講演会】長崎大学総合教育研究棟2階多目的ホール（長崎市文教町）

【見学会】三菱重工業株式会社長崎研究所丸尾町実験場

プログラム：

○ 挨拶（13:00~13:10）

- 講演会 1. 学術としての吸着工学の進展 (13:10~14:00) (熊本大学) 広瀬 勉氏
2. 火力発電所からの CO₂除去システムの最適化研究 (14:00~14:50) (九州大学) 峯元雅樹氏
3. 一般産業におけるガス分離 (14:50~15:40) (産業創造研究所・三菱重工業) 泉 順氏

○ 見学会「気相吸着関連設備」(16:10~17:00) 三菱重工業株式会社長崎研究所丸尾町実験場

・ 懇親会 (17:30~19:30)

定 員: 40名 定員に達したら締め切らせていただきます

参加費(消費税を含む): 化学工学会会員7,000円、分離プロセス部会個人特別会員(当日部会入会可)7,000円、学生会員3,000円、非会員12,000円、懇親会5,000円 当日会場にて申し受けます。なお、当日のキャンセルは参加費を請求させていただきます。

申し込み方法:

1. 氏名、2. 会員資格、3. 勤務先、4. 連絡先住所、TEL、FAX、E-mail、5. 懇親会参加の有無を記入の上、下記まで FAX あるいは E-mail にてお申込ください。

申し込み先・問い合わせ先: 〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1 大阪府立大学大学院工学研究科 吉田弘之

TEL&FAX: 072-254-9298 E-mail: yoshida@chemeng.osakafu-u.ac.jp

2004年度炭素材料学会 先端科学技術講習会 「次世代電源と炭素材料」

期 日: 2004年7月29日(木)

会 場: 化学会館 (東京・お茶の水)

参加費 (消費税およびテキスト代含む): 炭素材料学会正会員30,000円/炭素材料学会賛助会員37,000円/学生10,000円/協賛学協会会員40,000円/非会員47,000円

主 催: 炭素材料学会

協 賛: 日本吸着学会 他

■予定プログラム■

10:00~11:05 ナノカーボンと先進エネルギーデバイスへの応用ー現状と将来展望ー

遠藤守信氏 (信州大学工学部電気電子工学科)

11:10~12:15 燃料電池および電気化学キャパシタ用炭素材料

高須芳雄氏 (信州大学繊維学部)

13:15~14:20 燃料電池 (PEFC) 用カーボン材への要求性能と開発状況ーモールドセパレータの開発を中心にー

前田秀雄氏 (三菱電機(株)燃料電池開発プロジェクト反応・制御グループ)

14:25~15:30 電気二重層キャパシタシステムの燃料電池自動車への応用

野口 実氏 (本田技術研究所(株)和光基礎技術研究センター)

15:50~16:55 リチウムイオン電池の負極材料

藤本正久氏 (三洋電機(株)技術開発本部マテリアル)

参加申込方法: 下記申込書にご記入の上、お申込下さい。電話でのお申込はお断りいたします。申込書受理後、参加証・請求書を送付いたします。

申込先: 炭素材料学会事務局 〒112-0012 東京都文京区大塚3-11-6 ニッセイ大塚三丁目ビル7階 TEL. 03-5940-7640 FAX. 03-5940-7980

第22回関西界面科学セミナー (コロイド界面科学と水利用技術)

主 催: 日本化学会コロイドおよび界面化学部会関西支部

協 賛: 日本吸着学会ほか

会 期: 平成16年7月29日(木)13時からー30日(金)15時まで

会 場: KKR ホテルびわこ (tel: 077-578-2020, fax: 077-578-8590)

参加申込締切: 7月20日(火)定員50名になり次第締切

1日目 1. 水媒質中の両親媒性物質の構造形成ーアミノキシドを例として(九大・名誉)前田 悠

2. 水和の分子論: 理論・計算からのアプローチ (京大・化研) 松林伸幸

3. 産業分野で利用されている水の定義・性質・製法 (オルガノ) 山中弘次

4. 水性塗料の開発動向と技術課題ー顔料分散技術を中心としてー (日本ペイント) 小林敏勝

夕食 (懇親会) 18:30~20:30

2日目 5. 琵琶湖の水循環と健全化プログラム (京大・防災研・水資源) 池淵周一

6. 水と美肌（花王）鈴木敏幸

7. ハイドロゲルの物性と食品の科学技術（大市大・生活科学）西成勝好

昼食後13:00より「琵琶湖上遊覧と琵琶湖博物館見学」（オプション）

参加費：主催協賛団体会員28,000；大学官公庁会員18,000；学生会員12,000；非会員35,000

参加申込方法：氏名、所属、郵便物の届く連絡先、電話とFax番号、E-mailアドレス、会員種別（参加費の分類に対応）、遊覧・博物館見学（別料金）希望の有無を明記して下記にお申し込み下さい。参加申込書が届きましたら会費請求書などをお送りします。

申込先：〒606-8501 京都市左京区吉田下阿達町46-29 京都大学薬学研究科 半田哲郎 電話：(075)753-4555 or 4565、Fax：(075)753-4601、E-mail：maku22@pharm.kyoto-u.ac.jp

第42回 炭素材料学会夏季セミナー

主 催：炭素材料学会夏季セミナー実行委員会（代表幹事：京都大学 安部武志）

協 賛：電気化学会関西支部、日本化学会近畿支部、（予定）

日 時：平成16年8月31日（火）～9月2日（木）

会 場：関西セミナーハウス（〒606-8134 京都市左京区一乗寺竹ノ内町23

Tel：075-711-2115 <http://www.academy-kansai.com/>）

主 題：環境負荷低減に関わる炭素材料

定 員：50名

内容予定：(1)講演3件（燃料電池、キャパシタ、リチウム二次電池）

(2)初心者のための勉強会－炭素材料の測定法－2件（小角X線、吸着）

(3)チャレンジセッション2件（博士課程2回生以上の人の講演会）

(4)研究発表会（オーラル、ポスター）

(5)交流会

参加費：学生25,000円、炭素材料学会（協賛学会）会員35,000円、賛助会員40,000円、非会員40,000円

申込方法：参加申込書に必要事項を記入の上、平成16年7月末までに下記宛にe-mail、FAX、または郵送にてお申し込みください。

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻 安部武志

E-mail：abe@elech.kuic.kyoto-u.ac.jp TEL：075-383-2483、FAX：075-383-2488

平成16年度ゼオライト講習会「多孔性物質の吸着による構造解析」

主 催：ゼオライト学会

協 賛（予定）：日本化学会、化学工学会、石油学会、触媒学会、日本吸着学会 協力 ユアサイオニクス株式会社

日 時：9月10日（金） 9:30-17:00

場 所：ユアサイオニクス本社（大阪府高槻市古曽部町2-3-21）

参加申込締切：8月31日（火）定員（10名）になり次第締切。

1 吸着の基礎（仮題） 山崎誠志（静岡理工大） 2 メソ多孔体の吸着（仮題） 森重國光（岡山理科大）

3 吸着装置のしくみと解析法（仮題） 宮澤浩司（ユアサイオニクス）

4 吸着実習（希望者の試料を測定・解析することも可能です。）

参加費：主催ならびに協賛学会個人正会員および法人会員 5,000円、学生 3,000円、非会員 7,000円

参加申込方法：氏名、所属、連絡先（住所、E-mailアドレス、電話番号）を明記の上、E-mail、FAX または郵便にてお申し込み下さい。

問合・申込先：〒437-8555 静岡県袋井市豊沢2200-2 静岡理工科大学 物質生命科学科 山崎誠志 yamazaki@ms.sist.ac.jp 電話：0538-45-0167、Fax：0538-45-0167または〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7 横浜国立大学 大学院環境情報研究院 吉武英昭 yos@ynu.ac.jp 電話：045-339-4359、Fax：045-339-4378

第20回日本イオン交換研究発表会

主 催：日本イオン交換学会

協 賛：日本吸着学会、他

日 時：2004年 9 月24日(金)～25日(土)

場 所：山梨大学甲府キャンパス 医学工学総合研究部 JR 中央本線甲府駅北口 徒歩約10分

〒400-8510 山梨県甲府市武田 4-4-37、TEL：055-252-1111 (大学代表) <http://www.yamanashi.ac.jp>

講演申込方法：本学会ホームページより：<http://www.jaie.gr.jp>

講演申込締切：7 月 9 日(金)

講演要旨締切：8 月20日(金)：書式はホームページに掲載。E-mail 推奨、郵送も可。

参加申込方法：本学会ホームページより：<http://www.jaie.gr.jp>

参加申込締切：9 月17日(金)、以降は当日受付となります(予約外扱い)。

参加費 (予約)：一般5,000円、学生1,000円 (予約外は1,000円増、非会員は予約外扱い)

懇親会：場所未定、申し込みはホームページ「参加申込」と同時。

懇親会費：予約5,000円、当日6,000円

懇親会予約申込締切：平成16年 9 月17日(金)

問合先：

(1)運営関係：〒400-8510 山梨県甲府市武田 4-4-37、山梨大学医学工学総合研究部、初鹿敏明 (実行委員長)、電話：0552-20-8557、FAX：0552-20-8772、e-mail：nenkai@jaie.gr.jp (期間中のみ)

(2)要旨、ホームページ関係：〒194-8543 東京都町田市東玉川学園 3-3165 昭和薬科大学薬品分析化学研究室(本学会事務局)
E-mail：office@jaie.gr.jp、電話：042-721-1567

その他：研究発表会20回記念行事を幾つか予定しています。

編 集 委 員

委員長	迫田 章義 (東京大学)	田門 肇 (京都大学)
委 員	加納 博文 (千葉大学)	茅原 一之 (明治大学)
	中村 章寛 (日本酸素株式会社)	中原 敏次 (栗田工業株式会社)
	神島 和彦 (大阪教育大学)	湯浅 晶 (岐阜大学) (五十音順)

Adsorption News Vol. 18 No. 2 (2004) 通巻 No. 69 2004年 6 月18日発行

事務局 〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1 九州大学大学院総合理工学研究院物質化学部門内
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/>