ISSN 0917-9917
CODEN ADNWEM

Adsorption News

Vol. 19, No. 1 (March 2005)　　通巻No. 72

目　　次

○巻頭言
日本吸着学会会長をお引き受けして　……茅原　一之　2

○第19回日本吸着学会研究発表会のお知らせ　……　3

○会告
事務局移転のお知らせ　……　3
日本吸着学会学生会員の募集について　……　4
平成16年度吸着関連の卒業論文・修士論文・博士論文の
紹介に関するお願い　……　5

○吸着クロニクル
ガスの吸着分離プロセス　……広瀬　勉　5

○アジア吸着事情
Application-oriented fundamental research on adsorption
……Li Zhou　11

○スポットライト
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　……中川　究也　17

○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

日本吸着学会会長をお引き受けして

明治大学理工学部　茅原　一之

平成17、18年度の日本吸着学会会長をお引き受けすることになりました。いろいろといたらず、役不足とは思いますが、会員の皆様のご意見ご指導をいただいて努めさせていただきたく、なにぶんにもよろしくお願い申し上げます。

ご承知のように本会の設立の目的のひとつには、吸着の国際会議である Fundamentals on Adsorption を日本で開催するための準備組織を作ることがありました。そのおかげで京都会議（FOA4）と長崎会議（FOA7）が成功裡に無事に行われました。昨年のアリゾナ（FOA8）では Adsorption Journal の特集号が新しく初まりました。大変良いことで、シシリー（FOA9）でも続くと良いと思ってます。先の事ですが2010年にはまたアジア地区の FOA10がまわってきます。本会としては資金的には引き受けられる体勢ではあると思われますが、３度目は日本でなくて、韓国か中国でしょうと言う声が聞こえております。ヨーロッパの場合、ドイツとフランスで開催され今度はイタリーとなります。日本としてはいずれにしろアジア地区の開催に向けて協力してゆく必要があると思われます。昨年の吸着ニュース２号巻頭言に金子 IAS 会長が、アジア地区の連携の必要性を述べておられます。PBAST（Pacific Basin Adsorption Science and Technology）は2003年には韓国、2006年は中国天津です。化工系では今年夏韓国栄州で ICSST05-KJ（日韓合同分離技術国際会議）と10月に北京で化学工学会の2005日中米化学工学会議が開かれます。これらの機会をとらえて2010年の FOA10に向けた雰囲気作りが必要と思われます。また金子 IAS 会長の提案のように英語の議論が行き交う日常的な国際セッションを吸着学会研究発表会に作ってゆくことも、2010年 FOA10に向け必要なことと思います。お隣の学会の一つにゼオライト学会がありますが、海外交流が活発で、年会とは別に３年ごとに ZMPC という国際学会を毎回日本で開催されております。一つ見本かもしれません。吸着学会企業会員にとりましても、現在の情勢から、韓国中国等々との交流のチャンスは望まれるところではないでしょうか？また新たに発足しました学生会員（無料）に取りましてもぜひ与えてあげたい機会と思います。

学会にとりまして、活性化と会員増強は常に重要な課題ですが、直接的な会員募集とともに上記のように近隣の国々との行き来をぜひ活発化させたいと思います。会員増強につながるのではないでしょうか。また学生会員にふるって参加してもらえるよう、新制度を発足させましたので正会員の皆様特に大学等の会員の先生方の強力なご協力をお願いいたしたいと思います。

まだスペースがありますので、今夏の国際会議をもう一つお誘い申し上げます。９月にライプチッヒで Karger が Diffusion の第１回国際会議を開きます（http://www.uni-leipzig.de/diffusion/pages/2ndcircular.html）。Fick から150年、アインシュタインから100年だそうです。吸着剤細孔内の拡散現象にご興味のある皆様にお誘い申し上げます。分子シミュレーションの発展に伴い、展開が期待されます。

茅原　一之　　明治大学理工学部教授（システム化学工学）
工学博士
圧力スイング吸着操作のシミュレーション、吸着の基礎特にミクロ孔内の拡散現象などの研究をしている。日本吸着学会奨励賞受賞。

第19回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

会　　期：平成17年 9 月29日(木)、30日(金)
会　　場：京都大学桂キャンパス（〒615-8530　京都市西京区京都大学桂）
発表申込方法：E-mail または郵便葉書で、１．講演題目、２．発表者氏名、３．所属(勤務先･学校名等、郵便番号、所在地、Tel、Fax、E-mail）を記入し、下記宛にお申し込みください。
発表申込締切：平成17年 6 月30日(木)（必着）
講演要旨締切：平成17年 8 月19日(金)（必着）
参加予約締切：平成17年 8 月26日(金)（必着）
申込・連絡先：〒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

（詳細は次号の Adsorption News および日本吸着学会ホームページに掲載する予定です）

会　告

事務局移転のお知らせ

平成13年 4 月より 4 年間、長崎大学－九州大学に置かれておりました本会事務局が、平成17年 4 月より下記に移転します。皆様ご承知のとおり、本会はこの 4 年間に第 7 回国際吸着学会を開催するなど大きく前進しました。この間の学会の運営と管理に、寺岡靖剛教授をはじめ、長崎大学　森口勇助教授、九州大学　草場一助手には大変お世話になりました。会員の皆様と共に心より感謝申し上げたいと存じます。

寺岡先生の後を引き継ぐのは肩の荷が重いのですが、これまで培われて参りました事務局運営のノウハウをご指南いただいた上で、本会の将来を見据えた新しい運営方法も探索していきたいと考えております。最初は不慣れなため、皆様にご迷惑をおかけすることもあろうかと存じますが、どうぞよろしくお願いいたします。

なお、連絡等はできる限り電子メールをご利用いただきますよう、お願い申し上げます。

（事務局）

新しい事務局の連絡先
〒263-8522　千葉市稲毛区弥生町 1 -33
千葉大学理学部化学科
分子化学研究室内
連絡担当　加納博文
TEL：043-290-2784
FAX：043-290-2788
e-mail：jsad@pchem2.s.chiba-u.ac.jp

日本吸着学会学生会員の募集について

日本吸着学会では、平成17年度より会員資格として「学生会員」を新設しました。吸着に関する研究を行っている学生諸君、将来吸着に関する科学技術分野での活躍を希望する学生諸君は、日本吸着学会を活動の場や情報収集の場として積極的にご利用頂くために是非学生会員として登録して下さい。

○学生会員資格：
本会の目的に賛同する大学の学部、大学院あるいはこれに準ずる教育機関に在学する個人
○年会費、入会費：無料
○学生会員として登録された方には、機関紙「Adsorption News」を送付いたします。また、本会が主催、共催する研究発表会やシンポジウムへは「学生」の資格で参加できます。
○入会手続き：日本吸着学会ホームページ＜http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp/jsad/annai/nyukai.html＞から入会申込書をダウンロードし、必要事項を記入の上、下記事務局までお申し込みください。なお、一つの研究室から複数の学生が登録する場合には、まとめてお申し込み下さい。
○申し込み先

〒263-8522　千葉市稲毛区弥生町１-33
千葉大学理学部化学科分子化学研究室内
日本吸着学会事務局
連絡担当　加納博文
TEL：043-290-2784、FAX：043-290-2788
e-mail：jsad@pchem2.s.chiba-u.ac.jp

平成16年度吸着関連の卒業論文・修士論文・博士論文の紹介に関するお願い

Adsorption News 編集局では会員の皆様の交流を深めるための一助として、平成11年度より全国の大学および高等専門学校における吸着分野の卒業論文、修士論文、博士論文の紹介を行っております。本年度も、次号の Adsorption News（Vol. 19、No. 2）ならびに本会ホームページに平成16年度の研究題目を掲載させていただく予定です。掲載をご希望される場合は、以下の要領にて研究題目等をお知らせくださいますよう、お願い申し上げます。

＜要領＞

1．平成16年度の吸着分野の卒業論文、修士論文、博士論文の題目をお知らせ下さい。
2．題目は E-mail にて編集局（望月宛 mochi@iis.u-tokyo.ac.jp）までお知らせ下さい。FAX や郵便での連絡は受け付けておりませんのでご了承ください。
3．E-mail のフォーマットはホームページ（http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp/jsad/keijiban/apply.html）をご参照ください。また、刷り上がりの体裁は最近のバックナンバー（Vol. 18、No. 2）を参考にしてください。特にお願いしたい点は次の通りです：
　㈠　Subject 欄には「研究題目」とご記入頂き、続けて所属大学、研究室の略称をご記入下さい。
　㈡　情報は添付書類にせず、メールの本文中に直接ご記入下さい。１行目に研究室の名称および指導教官・教員、２行目には、ご希望であれば連絡先 E-mail アドレスと、研究室のホームページアドレスを半角英数字でお書き頂き（アドレスの掲載を希望されない場合は空行にして下さい）、３行目より卒業論文、修士論文、博士論文の順で論文提出者氏名と論文題目をお書き下さい。論文提出者氏名と論文題目の間は全角コンマで区切って下さい。
4．締切りは４月30日とさせていただきます。期限以降にご連絡をいただいた場合、Adsorption News 誌上でご紹介できないこともありますのでご了承ください。なお、その場合でもホームページには掲載させていただきます。
5．問合せ先：　日本吸着学会編集局　担当　望月和博（東京大学生産技術研究所）
TEL：043-251-4327　FAX：043-251-1231　E-mail：mochi@iis.u-tokyo.ac.jp

吸着クロニクル

ガスの吸着分離プロセス　－わが古典論的アプローチ－

Adsorptive Gas Separation Processes　－A Classical Approach－

熊本大学工学部・有限責任中間法人「吸着の研究舎」
Kumamoto University・Advanced Adsorption Technology

広瀬　勉
Tsutomu Hirose

はじめに…有限責任中間法人「吸着の研究舎」

3月4日に私の最終講義があり、熊本大学とは2週間後の定年退職を待つだけとなった。4月からは有限責任中間法人「吸着の研究舎」なるところで細々と仕事を再開することにしている。大学辞めたらどうするのですかとよく聞かれるので、中間法人を作ると早くから言っておいたが、今年1月に設立登記を終えた。

耳慣れない中間法人というものについてちょっと注釈を加えておく。営利目的の会社と非営利のNPOはよく知られた法人であるが、中間法人はまさしくその中間で、儲けたければ儲ければよい、ただし利益を出資者（株主）に分配してはならない、公益のために働きたければ働けばよい、ただしそれは義務でなくまず社員（会員）の私益が優先される、そんな法人で、捉えようでは都合のよい法人である。3年前に法整備されたばかりで、社会の認知度が低くなんとも頼りないのが難点である。

吸着の研究舎の「しゃ」を舎とした。かんむりは「ひと」でつくりは「スコップ」。スコップに座ってかも知れないし、スコップにもたれてかも知れないが、とにかくほっと一休みの様を表している。吸着の研究を20年以上も続けてきたが、次に備えての息継ぎにしたいとの気持ちが込めてある。スコップに座りついでに、しばし私の吸着の研究を振り返り、紙面を汚させていただく。

学術的というより情緒的、研究の成果というより研究に対する思い、を感じ取っていただければ幸いである。

吸着研究の始まり…「研究は一代雑種だよ」

私が吸着の研究を始めてからもう20年以上が経つ。1983年、20年に亘る大学での助手生活を終えて熊本大学に助教授として赴任してからである。その前は高粘度液の撹拌混合をやっていた。前任校を去るに当たりこの研究を止めることにした。何しろ前の親分（教授）とは6つしか歳が違わないし、なにかと優秀だったので、この先生と同じことを研究していては私は一生浮かばれそうにない。仙人のようにいつも澄んだ気持ちで研究やっているわけでもない。43才でやっと助教授、高齢出産の私にも焦りがあった。それで別れの挨拶に、これからは先生の解らない研究を始めます、ついては連名の研究もなければ学会のセッションも別になると思います、と申し上げた。とすかさず教授からは、それはいいことだ、研究は一代雑種だから、と戻ってきた。研究は子分に引き継がせるようなものではない、ということ。そういえば、働き者のラバは仔を設けない。そして老後は、親分子分としてではなくただの友として語り合おう、と別れたのだが、私が老後を迎えたいま、皮肉にもこの教授の10回忌も間近い。

遅すぎた研究＝圧力スイング吸着（PSA）

こうして前任校からのしがらみも遺産もなく、熊本大学で吸着の研究を始めた。吸着に関する私の最初の研究発表は、1984年の化学工学会第18回秋季大会での、「サイクル時間の短いPSA操作の性能」と題するもので、図1(a)に概略を示す2塔2工程の単純PSAでのシリカゲルによる空気の除湿に関するものである。そのまえに化学プロセスのクローズドシステムの勉強をしていて、分離剤の周期的再生を内蔵するPSAは、自己完結的でクリーンなプロセスに思えた。またそれまでの私の研究は液または気液系の操作が多く、漏水には辟易していたので、固体系の吸着操作は清潔そのものであった。旋盤回しての装置作りは私にとってはお手の物で苦労はなかったが、シーケンスコントローラーを買う金がなかった。卒論生に10分おきに手動弁を切り替えさせたが、朝から晩までやっても定常状態に達せず、剣道部の屈強の男もついに音を上げるという、早々からの失敗も経験した。

よく調べてから研究に採りかかれば判ったことであるが、私が研究を始めた頃には既に多くのPSAが国内で稼動しており、学術情報もずいぶん蓄積されていた。国内に限っても、私が手動弁PSAを組んでいる頃にはもう、PSAの動的シミュレーションのさきがけとして知られる茅原－鈴木先生の論文[1]が出た。しばらくして川井利長編「圧力スイング吸着技術集成」や鈴木謙一郎著「圧力スイング吸着」が成本として出版された。私のPSAの研究は、遅すぎた研究として始まった。

大学も競争社会になって、よくナンバーワンよりオンリーワンと言われる。もとは芸能界の用語ではないかと思うが、遅すぎた研究ではいくら頑張ってもナンバーでもオンリーでもワンにはなれん、せいぜいいいとこナンバー２の二番煎じ止まりかと、こう考えるとちと寂しい。しかしナンバー２にとって幸いなのは、既に舞台が準備されていることである。ただひたすら自分の得意なところで出番を作ればいい。どういう研究をすれば実用的に役立つのか見当がつかなかったので、シミュレーションといってはなんだが、PSA の挙動を説明できるような簡便な理屈を考えようとした。私の一つ前の講演が鈴木基之先生の研究で、奇しくも私と同じ観点からの解析で驚いたが、講演デビューの私の研究が、そんなに的外れなものでないことが分かって安心した。その後この解析法を「短サイクル時間近似」[2]と呼んで、その内容を深めるとともに実験結果を整理するときの基準として用いてきた。

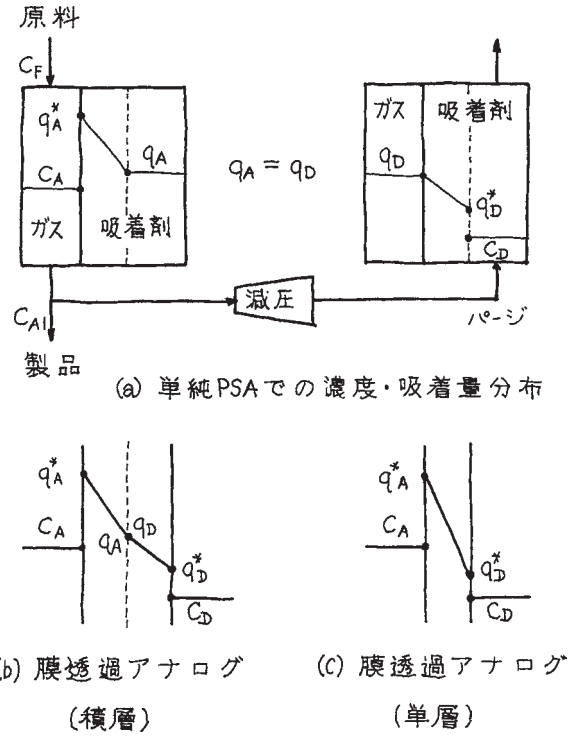

図１　単純 PSA の短サイクル時間操作と膜透過アナログ

早過ぎた研究＝温度スイング吸着

PSA と並んで周期的吸着操作のもう一つの重要な操作方式である、ハニカム吸着剤を用いた温度スイングも、私にとって思い入れの深い研究である。福岡にある(株)西部技研といっしょに、というよりその尻馬に乗って歩んできたが、最初の学会発表は1987年の第20回化学工学会秋季大会で、「ハニカム吸着剤を用いた乾式回転除湿機の性能」がタイトルであった。図２に示すのは、手書きロットリングの時代から学会発表によく使ってきたこの装置の概略図である。

研究に早過ぎるということはないが、少なくとも大学の先生の間では、これがどういうものかよく知られていなかった。それから数年間はこの種の装置の研究発表は私達のグループのものだけであった気がする。だから今でいうオンリーワンということになるのだが、オンリーワンはオンリーワンで楽ではない。プログラムを組むのに苦労されたのであろうか、発表は会期最終日の午後で、乗り物の都合で多くの参加者が退出のあと座長と身内だけのこともあった。ナンバーワンよりオンリーワンというなら、孤立を恐れずの根性が必要であろうが、発表した大学院生に申し訳なくいやな気持ちだけが残った。ただ、最初の学会発表の３－４年前にこの除湿機は西部技研の手で市場に出されており、これは大いに心の頼りになった。

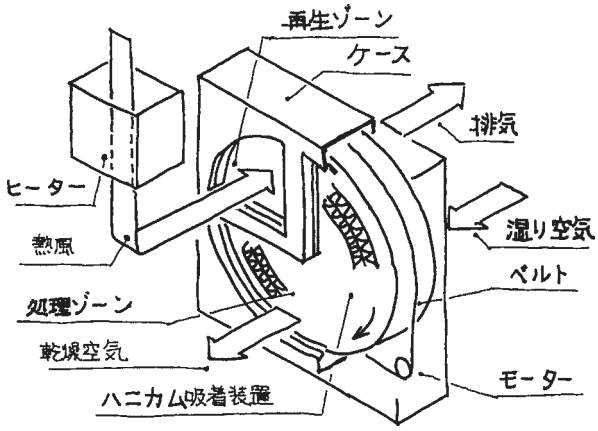

図２　ハニカム除湿ローターによる温度スイング吸着

西部技研では除湿性能試験を続けておられるし、後には当方でも装置１式借り受けて実験を始めたので、データのどんどん蓄積され、確かに装置の性能はいい。しかしこの除湿機を総体としてどのように理解しておけばいいのかについては手掛かりがなかった。各種条件下の性能データを公表するだけでも意味ある研究発表であるが、学側の研究発表としては物足りなさを感じざるをえない。先に、早過ぎた研究といったのはこのことで、解析面での心の準備がなかった。

プロセス解析の古典論的アプローチ

PSA にしろ温度スイング吸着にしろ、周期操作という点で新しいガス分離技術である。私はこの20年間これら操作の挙動を合理的に説明しうる理屈を求めてきた。一生懸命やってきたが、この分野でなにか新しい概念を提案したかというとそうではない。むしろ私の場合は、昔からある概念に乗っかって、それをできる限り活用することによって生き延びてきたように思う。初めから意図したことではないが、退職という中間地点を迎えて振り返ってみるとそうなっている。タイトルを古典論的アプローチとしたゆえんである。古典論的というのは化学工学の単位操作の教科書に書いてある程度の概念である。百年も変わってない古典論であるが、それはそれなりに知の集積である。たとえば分離操作の図解法で操作線というのがる。２相間の物質収支に過ぎないので、わざわざ操作線とまで名前をつけて直線を引いてみる意味がどこにあるのか、そういってしまえばそうである。しかし、この１本を引くことによって、分離操作の隘路がどこにあるのか、塔頂付近か塔底付近か一目瞭然になる。

この類の古典論がPSAや温度スイング吸着の設計性能評価にどの程度活用できるのか、私の研究を振り返って話してみたい。対象になっているのは2塔2工程の単純周期操作での単成分の分離という簡単な系であることをあらかじめ断っておく。

PSAの短サイクル時間近似

まず、PSAから始める。PSAの挙動を考えるとき私の念頭にあったのは、類似プロセスとしての蓄熱型熱交換器の周期現象であった。Nusseltも手掛けいまだ結着を見ない古典的な伝熱の問題であるが、周期を短くした極限では、換熱型熱交換器と同じ設計性能方程式が適用できることが以前から知られていた。図1(a)に単純PSAの濃度Cと吸着量qの分布の概略を示すが、サイクル時間t_cの短いときには、吸着工程q_Aと脱着工程q_Dで吸着剤本体の吸着量に差が生じないので、速度過程を図1(b)のように、2枚の膜を通る膜透過アナログによって置き換えることができる。さらに吸着・脱着両工程の総括物質移動係数K_oa、

$$1/K_oa=1/K_Aa+1/K_Da \tag{1}$$

を用いて、図1(c)の単層膜透過アナログとなる。このことは周期の短いPSAを膜分離やガス吸収のような既存の定常操作に置き換えて考えてもよいことを意味する。ただ異なるのはPSAではパージガスが還流されるので、このフィードバック効果を考慮する必要があった。この観点から除湿PSAの実験を解析的なシミュレーションに基づいて検討したのが前記の処女講演発表の内容である。

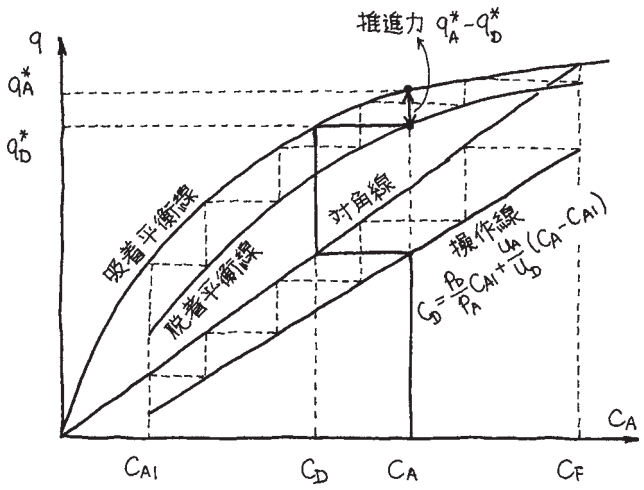

図3　短サイクル時間解析における推進力の図解法

このサイクル時間ゼロの極限では所要塔長Lは

$$L=\frac{U_A}{K_oa}\int_{C_{A1}}^{C_F}\frac{dC_A}{q_A^*-q_D^*} \tag{2}$$

で与えられる。そこでは塔長Lが物質移動単位高さと物質移動単位数の積として与えられ、この限りで向流接触の物質移動操作と同じ形をしている。推進力（$q_A^*-q_D^*$）は図3の図解によって直感的な理解の助けになる。

この古典的物質移動操作との類似性は、PSAがどのような機作で動くのかを総体として理解する上で大切であると思う。コンピューターによるシミュレーション技術がこれほど発達したいま、近似に過ぎない解析解でもあるまいとの見方もあろうが、数値解は特定の条件に対するピンポイントの解である。いくら部分部分を精確に描いても、それから象を再現することはできない。鼻は精確に描けてもその隣に目があるのか尻尾が来るのか分からない。それに引き換え解析解は近似解でさえ変数間の関係を内臓している。鼻の長さや足の太さは不正確かも知れないが、ぼんやりながらも象の形を描いてくれる。

どれだけ短ければ「短サイクル時間」か？

(2)式はサイクル時間が十分に短いときの解である。だが、どれだけ短ければ十分に短いと言えるのか、工学の問題でしばしば起こることであるが、その定量的な基準をはっきりさせるべきである。このために、濃度Cと吸着量qがサイクル時間t_cのべき級数に展開できると仮定して摂動法を用いた。すなわち厳密な解を

$$C_{A1}=B_0+B_1t_c+B_2t_c^2+\cdots\cdots \tag{3}$$

と置いて、$B_0, B_1, B_2, \ldots$を順次求めていけば厳密解に近づいていくのでサイクル時間t_cの影響を評価できるとの考えである。B_0は既に求めた(2)式に相当する。B_1はさほどの困難もなく求められた。しかしサイクル時間で平均をとるとこの項の寄与はなくなってしまった。1次の項だから当たり前ではあるが。

結局2次の項B_2まで求めることを余儀なくされた。この項を求めるのに原理的に数学上の困難さは何もない。積分を含む代数計算だけである。ただ2次の項まで来ると一つ一つの式がやたら長く複雑になる。プラスマイナスの符号の間違いや転記の際の誤記のチェックをしているとノートが2冊や3冊では足りなくなる。結果が出たと喜んで数値を代入して計算したらとんでもない値になる。どこかが間違っているのだから初めから検算のやり直しとなる。この歳になってもう一度同じ事をやれと言われたら断念していただろう。結局、

$$\lambda=K_Aat_c/\rho_s\leq 0.5 \tag{4}$$

の不等式が、どれだけ短ければ短サイクル時間といえるのかの基準を与えることが分かった。

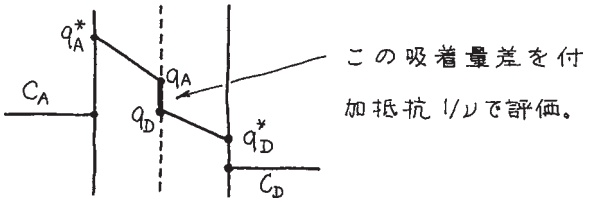

図4　長いサイクル時間の操作で生じる付加抵抗

ちょうどこの頃娘が大病を患って福岡の病院に入院した。土日月は私が、残りは女房が付きっ切りの看病が何ヶ月か続いた。あるときは熊本－福岡の往復のバスに揺られながら、あるときは娘が寝入った病室の薄明かりの中で、演算を続けた。鉛筆の動きが止まったとき、『この娘は恋も知らずに人生を終えるのか』と、止めどもなく涙が頬を伝った。この解析法の短サイクルは娘が辿っていたかも知れない短い生涯と二重写しになる。こんなわけで短サイクル時間近似は、その学術的価値は別にしても、個人的には思い入れの深い研究である。

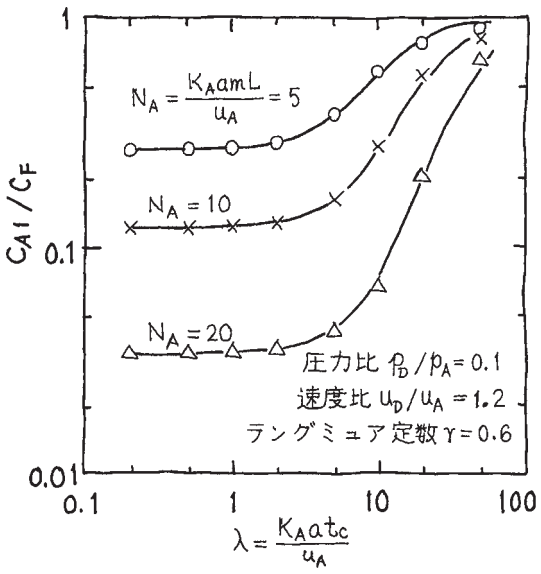

図5　付加抵抗を組み入れた短サイクル時間近似（実線）と数値解との比較の例

長いサイクル時間ではどうなるか

苦労して到達した(2)式であるが、パラメーター λ が少し大きくなると急激に発散して使い物にならなくなる。しかし(2)式はサイクル時間の2次の項までは厳密な解である。すなわち厳密解があったとしてそれをテーラー展開したら、2次の項は必ずこの解析で求めた B_2 にならなければならない事を示している。逆に言えば、テーラー展開の第2項の係数が B_2 になりさえすれば、なにも(3)式そのままのべき関数である必要はない。三角関数でも指数関数でも分数式でもなんでもかまわない。この限りでは元と同じ精度が保証される。発散関数を収束させる補間法の原理である。どんな関数を持ってくるかは、ひとえに研究者のセンスにかかっている。

私は次のように考えた。サイクル時間が長くなると、図4のように、吸着剤本体の吸着量が吸着工程と脱着工程の間で異なってくる。これは膜透過アナログでは膜本体中に新たに発生した物質移動抵抗 $1/\nu$ に起因するかのように考えて、これを(1)式の右辺に加えればよい。こうしてサイクル時間の2次の項まで厳密な解を保証する付加抵抗 $1/\nu$ が

$$\frac{1}{\nu}=\frac{1}{12}\left(1+\frac{u_A}{u_D}+\frac{p_D}{p_A}\right)\left(\frac{1+K_D/K_A}{1+K_D u_A/K_A u_D}\right)^2\left(\frac{u_A t_c}{mL\rho_s}\right)\frac{t_c}{\rho_s} \tag{5}$$

で与えられることを導いた[3]。線形等温線で導いたこの式は非線形等温式に対しても幸いなことに十分な精度で適用できる。図5に数値計算による厳密解との比較の例を示すが、λ 値したがってサイクル時間 t_c の全範囲に亘って良好な一致を見せている。ここでも苦労して求めた2次の摂動項 B_2 が活きている。

理論段数の概念と最適な吸着等温線

物質移動の古典論的枠組みでは、物質移動の困難さを表すのに2つの指標がある。一つは(2)式の積分で表される物質移動単位数であり、もう一つは理論段数という考え方である。後者は積分も何も要らない図解法で、視覚的で分かりやすい概念である。図3の破線に示すように、PSAの場合にも操作線と対角線の間、または吸着・脱着両平衡線の間で階段作図をすれば簡単に理論段数が求められる。所要塔高Lを求めるには理論段相当高さ（HETP）が必要であるが、これは当該濃度区間での吸着係数 m の逆数に比例する量として簡単に計算できることが分かった[4]。

PSAにとって直線平衡よりはある程度非線形の、いわゆるfavorableな形の等温線の方が、所要塔長を短くするので好ましい。ところでHow favorable is the most favorable ? Ready-madeの等温線から選ぶのではなく、Tailor-madeの等温線をどう創るのか、興味ある問題である。理論段数の概念と変分法くずれの手法を用いて解析したら、最適等温線の構造が簡単な形で突き止められた。

$$\text{最適基準：}\frac{m_n}{m_{n-1}}=\left(\frac{u_D}{u_A}\right)^{1/2} \tag{6}$$

すなわち、「理論段1段ごとに吸着等温線の勾配（吸着係数 m）を流速比の平方根倍だけ増していけばよい」となる。

理想プロセス…Dual Reflux PSA

オイルショックのとき蒸留はエネルギー多消費型分離操作として槍玉に上がったことがある。しかし熱を分離源として使う蒸留は、還流と再沸により分離源の再生機能を有するので、うまくできた分離プロセスである。蒸留とのアナロジーでPSAを考えると、低沸点成分＝吸着質、蒸気相＝低圧工程、液相＝高圧工程、再沸＝低圧工程へのパージ、の対応がつき、通常のPSAはさながら回収部だけの蒸留塔に相当する回収部還流PSA（Stripping Reflux PSA）と呼ぶべきものとなる。敷衍して還流＝高圧工程への再圧縮の対応をつけると濃縮部からなる蒸留塔となり、濃縮部還流PSA（Enriching Reflux PSA）になるし、両者を原料供給位置でつなぐと、図6のように通常の蒸留塔と同じ原理をもつPSAが出来上がる。塔内には原料と同じ濃度に

なる位置があるので、ここを原料供給位置とするのも、蒸留と同じ考えである。このようなPSAを二元還流PSA（Dual Reflux PSA）[5]と名づけた。高圧工程・低圧工程のそれぞれから任意の濃度で減損製品・濃縮製品を取り出すことができる。また、回収部還流型に分類される従来のPSAに比べて、より低い減損製品濃度が得られる、あるいはより短い塔での分離が可能である、等の利点を有する。この点で一つの理想系を追求したPSAといえよう。

Dual Reflux PSAはイニシャルで書くとDR PSAすなわちドクターPSAとなるのも面白い。個人的には気に入った形式のPSAなので、Dual Reflux PSAを図案化してもらって、吸着の研究舎のロゴマークにしている。実際には両塔を繋ぐ原料供給ラインがあるので、このPSAはローマ字のHの形をしている。これはHiroseのイニシャルでもある。

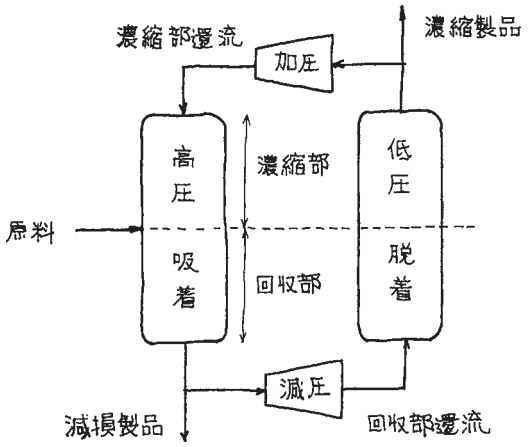

図6　Dual Reflux PSAの模式図

プロセスの研究としては蒸留から学ぶところが多い。多成分系の蒸留に効果的なPetlyuk型蒸留塔があり、これは娘塔を主塔と連結する形式であるが、そっくり同じ形式でPetlyuk型PSA[6]を組む事ができる。

私のPSAの研究は極めて単純な系に限られている。2塔2工程の単純PSAでの単成分の分離である。しかしこの系はPSAの基本形であることは間違いない。そしてこの単純な系に限定する限り、既存の概念から得られる古典論的アプローチを存分に活用することによって、新しい知見が生まれることもまた間違いない。

熱・物質の同時移動と膜透過アナログ

PSAの話が長くなったが、もう一つの周期操作である温度スイング吸着についてはどうであろうか。周期的分離操作という点では研究途上のPSAと同じだが、温度スイングは本質的に熱と物質の同時移動なので等温操作という簡略化ができない。PSAではサイクル時間を短くすると単調に性能が向上してある値に収束する。ハニカム除湿機では、サイクル時間に最適値があって、それより短くすると逆に性能が悪くなる。いろいろ議論するうちに、空気線図は空気の状態だけでなく、吸着剤の状態も近似的に表せることが分かった。また、無次元化した吸着容量nと無次元化した熱容量λ

$$n=m\rho_s L/ut_c, \qquad \lambda=\rho_c c_p L/\rho_g c_p u t_c \tag{7}$$

の競合として把握すると見通しが良くなることが少しずつ分かってきた。吸着の点からはnを大きく、熱の点からはを小さくするのが望ましいが、サイクル時間t_cがどちらの分母にも含まれるので最適サイクル時間が存在することになる[7]。いま聞けば当たり前の簡単なことだが、考え付くまでは分からない。オンリーワンを自負する限り、こうした知見を次々自分で積み重ねていかねばならない。

除湿機で起こる熱と物質の同時移動を膜透過アナログで表すと図7(a)のようになる。熱容量λが吸着容量nより十分小さくなるように設計すると、周期操作では熱移動に大きな付加抵抗が現れ、吸着工程（低温）と脱着工程（高温）の間で大きな温度差を生じる。いっぽう、物質移動の付加抵抗は低いので、高い水蒸気移動速度が維持される。結局膜の両側に大きな温度差を保って水蒸気を汲み上げていることになる。この膜透過との対応はあくまで論理上の対応であって、実際には膜の両側にこのような温度差を作ることは不可能である。したがって温度スイング吸着は、膜透過では実際には起こらない現象を、周期操作によってうまく実現していることになる。

ところでサイクル時間をどんどん短くして、無次元の吸着容量も熱容量も大きくしたら何が起こるであろうか。熱移動も物質移動も付加抵抗が小さくなるので、図7(b)の膜透過アナログのように熱と物質は全く相似的に移動する。これはいわゆる全熱（エンタルピー）交換器と呼ばれるもので、空調換気の排熱回収などに使われている。事実、除湿機のサイクル時間が5分程度であるのに対して、全熱交換器では5秒程度と非常に短くなっている。

その場その場の議論であるが、温度スイング吸着についても少しずつ、挙動を整理する手立てを準備できるようになった。しかし古典論アプローチといってはみたものの、温度スイング吸着に対してはPSAに比べてもまだまだ成果に乏しいのが現状である。

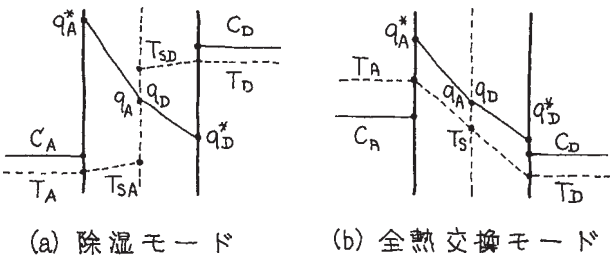

図7　熱と物質の同時移動過程の膜透過アナログ

大学発ベンチャーの始祖、隈　利實氏のこと

ハニカム吸着剤による温度スイングのことになると株式会社西部技研を創設された隈　利實氏のことに触れないわけにはいかない。この人が居られなかったらたら、私がハニカム吸着剤に触れることもなかっただろうし、産業面でもこの技術がここまで進展することはなかったであろう。

私は1963年大学卒業後直ちに名古屋大学の助手になったが、１年後に指導教授が他界された。1965年九州大学に転任したとき下宿の手配をお願いしたら、隈先生という人がベンチャー（当時こんな言葉はなかったが）で研究所を開いているから、タダでその２階に転がり込んでおけ、と言われたのが今の西部技研とその創始者隈利實氏とのお付き合いの始まりである。いまでこそ大学発ベンチャーの掛け声かまびすしいが、当時のことであるから当然アングラである。この人こそ大学発ベンチャーの始祖ではないかと思っている。少なくとも、数少ない先駆者の一人ではあろう。昼の大学勤務が終えた後、夜半まで研究所員と開発の研究を続けておられた。結婚までの１年間、時折１階の研究所へ降りてはその実際を見せていただいたりお話を聞かせていただいた。FRP ワイヤの強度計算やパネルヒーターの発熱計算などを依頼されたこともあった。とにかくアイデアマンであった。私が熊本へ移って吸着の研究を始めた1983年には上記のハニカム除湿機が市場に出ていたことになるが、吸着剤はふつうペレットと思っていたので、最初にハニカム状の吸着剤を見たときは感心した。その後このハニカム吸着の技術の進展は目覚しく、除湿だけでなく VOC 除去や触媒担体あるいはデシカント空調への応用などへと続いて、吸着学会をはじめ分離技術会や化学工学会からの技術賞などで学界でも広く知られるところとなっている。隈氏が10年前70過ぎの若さでお亡くなりになったのは、返す返すも残念なことである。その少し前、工学博士を取得されるとのことで、社長室を紙くずだらけにして徹夜でお手伝いしたのも思い出だけになってしまった。朝焼けの卵スープはおいしかった。

おわりに

思い出話に目が輝くのは年のせいで仕方ない。それでも書き始めたときは、研究者生活の後半を支えてくれた吸着の研究を振り返って私の心臓の鼓動を伝えようと思った。しかしどうも冗長な不整脈ばかりが目立つ内容になったのはご容赦願いたい。冒頭に触れましたが、「吸着の研究舎」を足場に、これからも日本吸着学会の周辺を徘徊することになりますので、ご厚誼のほどよろしくお願いします。

文献

1）Chihara, K. and Suzuki, M., J. Chem. Eng. Japan, 16, 53 (1983)
2）Hirose, T., et al., J. Chem. Eng. Japan, 19, 300 (1986), 20, 270 (1987), 20, 339 (1987)
3）Nakamura, et al., 8th Int. Conf. Fudam. Adsorption, 2004
4）Hirose, T., et al., Fundamentals of Adsorption, 7, 724 (2002)
5）Giagne, D.D., et al., J. Chem. Eng. Japan, 27, 85 (1994), I&EC Res., 34, 3083 (1995), J. Chem. Tech. Biotech., 65, 29 (1996)
6）Dong, F., et al., I&EC Res., 38, 233 (1999), Sep. Pur. Tech., 15, 31 (1999), 16, 159 (1999)
7）Kodama, A., et al., J. Chem. Eng. Japan, 26, 530 (1993), 27, 644 (1994), 28, 19 (1995)

広　瀬　　勉

熊本大学工学部物質生命化学科教授
有限責任中間法人吸着の研究舎理事

略歴　1963年　京都大学工学部化学機械科卒業
　　1963年　名古屋大学工学部合成化学科助手
　　1965年　九州大学工学部化学機械工学科助手
　　1982年　熊本大学工学部工業化学科助教授
　　1987年　物質生命化学科教授（2005年定年退職）
　　2005年　中間法人吸着の研究舎を設立、理事

アジア吸着事情

Application-oriented fundamental research on adsorption

High Pressure Adsorption Laboratory (State Key Laboratory of Chemical Engineering)
School of Chemical Engineering and Technology
Tianjin University, Tianjin 300072, China

Li Zhou

Introduction

It is my great honor to be invited by JSAd to introduce the activities in the adsorption-related area of China to Japanese adsorption community. However, it is not an easy job. There is not a national organization for the adsorption community in China ; therefore, it is difficult for me to get familiar with all the adsorption-related activities in our country. What I can do is to report the research activity in the High Pressure Adsorption Laboratory at Tianjin University.

Quite a few big foreign adsorption-related companies, including Air Liquid, Air Product, UOP, etc., came to China in recent years. In addition, some domestic companies were developed from previous research/design organizations or University research groups. An engineering team from the previous Southwest Chem. Tech. Res. & Design Institute and the research group headed by Prof. Xie You-Chang might be the well-known examples. Their research activities in the field of adsorption are mainly focused on industrial projects. Most of them serve to solve problems in environment protection or process engineering, especially in petroleum processing. Only few people engaged in the research for pure scientific interest. As for my group, research activities are application-oriented fundamental studies. I could not afford the energy and time to organize a team serving industry ; however, our research topics must have application potential in order to get the research support.

Our research activities are focused on the problem stemming from the clean alternative fuels, basically the problem in the storage and separation/purification of hydrogen and natural gas. As is acknowledged, application research would be only trial-and-error if the underling principle or mechanism is not made clear. On the other hand, theory-guided application research is usually fruitful. Both hydrogen and methane (the major component of natural gas) are supercritical gases at the temperature of engineering interest. Therefore, supercritical adsorption must be understood in order to effectively develop technologies of potential application based on adsorption. Therefore, a lot of experiments and theoretical reasoning were undertaken in our lab for better understanding of the fundamentals of supercritical adsorption, and the progress made in this respect promoted the development of application technologies.

Progress in understanding supercritical adsorption

The difference between supercritical adsorption and subcritical adsorption is superficially reflected in the experimentally collected adsorption isotherms. Adsorption isotherms have been classified into five or six types,[1] but all of them are increasing functions of pressure or the gas phase density. However, the supercritical adsorption isotherms may have a maximum and the following descending section,[2] which cannot be explained and modeled based on the available mechanisms of adsorption. Many efforts have been dedicated to explain the behavior of supercritical adsorption,[3-6] and all of them succeeded partially in modeling different experimental isotherms. However, most methods seem not to be related with the traditional analysis methods available for the subcritical adsorption ; therefore, a theoretical gap exists in the adsorption theory. In addition, information regarding the adsorption mechanism at above-critical temperatures and the structural characteristics of adsorbents cannot be gained in applying these models to the experimental data as was usually done with the traditional adsorption theory. Some researchers thought the supercritical adsorption was a new type beyond the reach of present adsorption theory and claimed a new classification of adsorption isotherms.[7] In my opinion, however, supercritical adsorption can totally be described by the conventional adsorption theory and isotherm equations if we understand the mono-molecular layering mechanism of the adsorption and can determine the difference between the surface excess and the absolute quantity of adsorption.

Why must the supercritical adsorption follow the mono-molecular layering mechanism? The answer can be found in

the BET theory.[8] This theory claims that the first molecular layer adsorbed on the solid surface is due to the interaction between the gas molecules and the solid surface, and the second and subsequent layers are due to the interaction between the adsorbate molecules, which leads to the condensation of adsorbates above the first adsorbate layer. This claim was experimentally proven later.[9] The adsorption heat of the first layer was found to be a double of that of the second and subsequent layers, and the latter was almost equal to the latent heat of condensation. As is well known, condensation of fluids cannot occur at above-critical temperatures; therefore, the second and subsequent layers cannot exist in the adsorbed phase at supercritical adsorption. Multilayer adsorption might occur in the critical zone, but not at the temperature beyond the critical zone no matter how high the gas phase pressure is. Research works which indicated the linear relationship between the hydrogen uptake quantity and the specific surface area of adsorbents,[10,11] and that the evaluated volume of adsorbed phase is less than the pore volume[12] added more experimental proofs to the mono-molecular layering mechanism of supercritical adsorption.

Supercritical adsorption isotherms were explained based on the mono-molecular layering mechanism and the Gibbs definition of adsorption shown in Eq 1[13].

$$n=\int_{\substack{all\\ adosorption\\ space}}(\rho(z)-\rho_g)dV \text{ or } n=n^s-\rho_g V_a=V_a(\rho_a-\rho_g) \tag{1}$$

where n is the surface excess quantity and n^s is the absolute quantity of adsorbate in the adsorbed phase; $\rho(z)$ is the density profile of fluid in the direction perpendicular to the solid surface; ρ_g is the gas phase density; ρ_a is the density of the adsorbed phase, and V_a is the volume of the adsorbed phase. The definition equation clearly indicates that the difference between the excess and the absolute quantity is the product of the gas phase density and the volume of the adsorbed phase. This difference can be neglected at low pressures and the isotherm can be recognized as Type-I before reaching the maximum. All isotherm equations developed for the Type-I isotherm can apply for the isotherms at such conditions. However, this difference becomes larger and larger as pressure increases following the increase of ρ_g and V_a. Since there is no limit for pressure at supercritical temperatures and hence for ρ_g, the product of $\rho_g V_a$ can be large enough to make n deviate seriously from n^s. The absolute quantity of adsorbate is always a mono-modally increasing function of pressure, and all isotherm equations were developed for the absolute quantity of adsorption; therefore, they cannot describe the behavior of the supercritical adsorption if the difference between n and n^s becomes considerable. While ρ_g keeps increasing with the increasing pressure, the density of the adsorbed phase, ρ_a, is limited by the strength of the adsorption field above the solid surface and the looser interaction among the adsorbed molecules according to the mono-layering mechanism of adsorption. It is possible that $n=0$ or even negative corresponding to the condition of $\rho_g=\rho_a$ and $\rho_g>\rho_a$, respectively. It is clear that an isotherm equation applied for type-I isotherm can also apply for the supercritical adsorption if the difference between n and n^s can be properly accounted for. We need, however, to determine the quantity of n^s based on the experimental data of n, which was considered an essential problem and a major challenge in the study of supercritical adsorption.[14,15]

The author proposed a method based on a simple yet sound principle.[16-19] It is seen in Eq 1 that $n=n^s$ if $V_a\rho_g$ can be neglected compared to n. This condition has been met if either the amount adsorbed is little or the density of gas phase is not dense, for example, under the condition of high temperature or low pressure. Therefore, we can use the experimental values of n that comply with the constraint $n\approx n^s$ to set up a formulation for the absolute adsorption. An isotherm covering a wide range of pressure may contain points corresponding to different states of surface concentration. Only those corresponding to dilute concentrations may be of use in the formulation since $n\approx n^s$ must be valid if the surface adsorbate concentration is dilute. It was shown that the isotherm that corresponds to dilute surface concentration can be linearly constructed.[19] Because of linearity, the formulation of the absolute adsorption contains only two param-

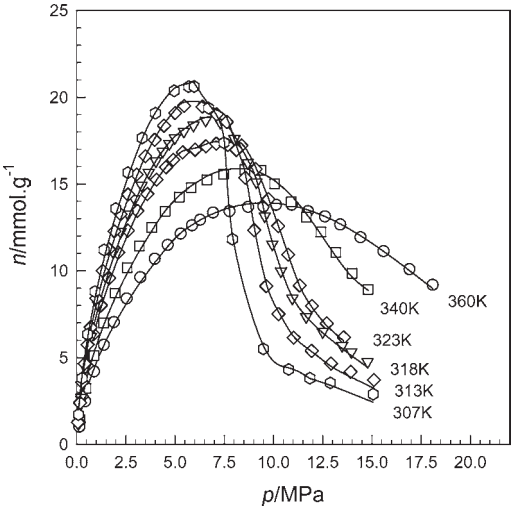

Fig. 1 Adsorption isotherms of CO_2 on activated carbon at near- and supercritical temperatures. Dots: experimental; Curves: predicted by the model

eters, and their values can be reliably determined. This formulation becomes the generator of the absolute adsorption quantity for a given set of temperature and pressure.

The volume of the adsorbed phase can be determined if both n and n^s are known. Therefore the difference term in Eq 1 does not contain any unknowns in the data fitting process. Conventional isotherm equations derived for the Type-I isotherm can thus be substituted into Eq 1 as the term of n^s to describe the supercritical isotherms.[20] Parameters contained in the isotherm model maintain their traditional physical meaning and provide information about the adsorption and adsorbents. Conventional adsorption theory has thus been expanded to the area of above-critical temperatures. Such a model can well describe all the experimental isotherms of supercritical adsorption available until now. Adsorption of the critical fluids or the adsorption for the critical zone is a special case of supercritical adsorption. The above-mentioned model works also for this case if the adsorbent is microporous and the isotherm type did not change on crossing the critical zone as did those shown in Fig. 1. However, if the adsorbent is mesoporous and the isotherm type (i.e., the mechanism of adsorption) changed on crossing the critical zone, other modeling methodology is required.[21]

Progress in developing application technology

The progress in understanding supercritical adsorption prompted the solution of some cruxes in the engineering studies and new technologies were developed for the clean alternative fuels.

Adsorptive storage of hydrogen

Hydrogen is an ideal alternative fuel for petroleum because its combustion is clean and because it is renewable. However, there are three technical barriers facing the epoch of hydrogen energy. First, how efficiently the hydrogen is stored, especially on board of vehicles. Second, how efficiently the hydrogen is regenerated from water, the combustion product of hydrogen. Third, how can the cost of PEMFC be reduced at least by a factor of 100. The third barrier may be overlooked because fuel cell is only an option of hydrogen combustion. The second barrier is out of the reach of the present discussion. Adsorption is a form of enhancing hydrogen storage and, hence, attracted many efforts in the study of adsorptive storage for hydrogen. Novel materials, from superactivated carbon and carbon nanotubes to MOF (metal organic frameworks) have been tried for hydrogen storage.[22-24] Understanding the storage mechanism with the novel materials is very important in saving the research time and investment especially when the reports on their vial potential are controversial. To investigate into the nature of the proposed storage methods, we collected a series of adsorption isotherms of hydrogen on superactive carbon[25] as well as on carbon nanotubes.[26,27] Some of them are reproduced in figures 2 and 3 for activated carbon AX-21 and multiwall carbon nanotubes, respectively. Both sets of isotherms, especially the one at 77 K, show typical features of supercritical adsorption. Therefore, the same rule governs the hydrogen uptake capacity for carbon nanotubes as for activated carbon. The basic rule of supercritical adsorption includes two points:

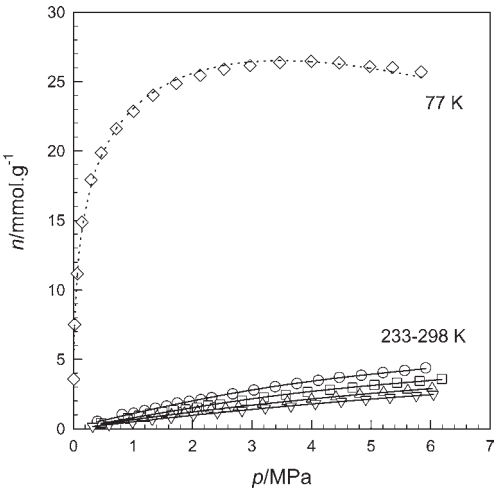

Fig. 2 The adsorption isotherms of H_2 on AC AX-21. Points: the experimental; Dotted curve: the model of the experimental isotherm at 77 K.

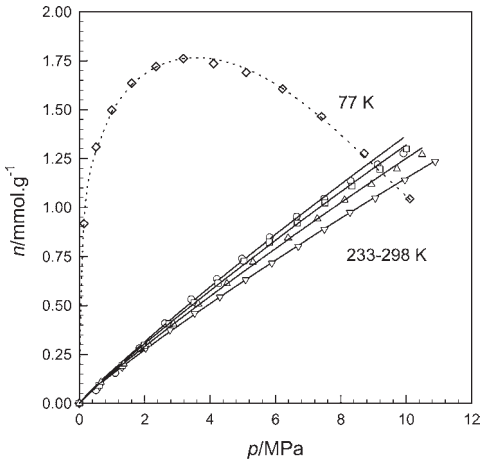

Fig. 3 The adsorption isotherms of H_2 on MWNT. Points: the experimental; Dotted curve: the model of the experimental isotherm at 77 K.

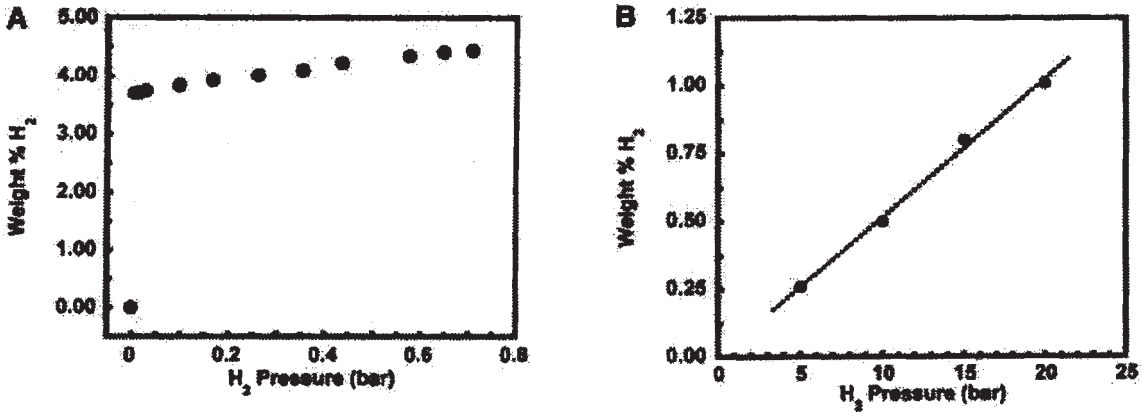

Fig. 4 Hydrogen adsorption isotherms in MOF-5. A : at 78 K ; B : at 298 K

first, the mono-molecular layering ; second, the inversely exponential dependence of the adsorption on temperature. It is concluded, therefore, that a material with small specific surface area cannot undertake the duty of storing hydrogen at ambient temperatures. The same rule applies for MOF if we compare the hydrogen isotherms collected at 78 K and 298 K[24] that are reproduced in Figs. 4a and 4b with those shown in Figs. 2 and 3. The amount adsorbed at 78 K is considerably higher than at 298 K ; therefore, physical adsorption functions in the adsorption of MOF. The isotherm at 78 K did not show typical features of supercritical adsorption perhaps due to the uncertainty involved in the experimental data. Saturation is almost reached even at less than the atmospheric pressure, which is abnormal for physical adsorption. Another question for the set of data is why the pressure ranges tested for the two temperatures are so much different. No matter what novel material the adsorbent might be, the storage capacity of the material cannot get rid of the control of the supercritical adsorption rule as long as the interaction between hydrogen molecules and the surface atoms of the material is governed by the Van der Waals force. Therefore, adsorptive storage at ambient temperature seems not to have commercial interest. The appropriate way to enhance hydrogen storage is to use materials with high specific surface area, such as superactivated carbon, and to keep the storage temperature rather low, for example, using liquid nitrogen as the coolant. With this approach, considerable enhancement was achieved.[28]

Natural gas storage in wet activated carbon

The natural gas reserve will be enlarged 2.6 times if the flammable ice is accounted for. Methane, as the major component of natural gas, is renewable through decomposing biomass, which can be photosynthesized from the combustion products, CO_2 and H_2O. Methane is therefore an important sustainable alternative energy source. Natural gas has already been applied as an alternative fuel for vehicles. However, efforts to reduce the storage pressure and purification technology have never stopped. Adsorption was also applied for the enhancement of natural gas storage, and the ANG (adsorptive natural gas) technology appeared quite a long time ago. Superactive carbons with very high surface area were used as the adsorbent of ANG. Although study efforts have been carried on until recently, ANG technology is not now commercially accepted. The technical barriers for the commercial use of ANG technology include : 1) requirement for a guard bed to remove all the C_2+ components in order to maintain a constant storage capacity ; 2) too much thermal effect on fast charging/discharging to reach the normal storage capacity ; 3) necessity of pressing carbon powder into pellets using a non-efficient operation process with a considerable loss in the specific surface area of the carbons ; and 4) the total storage capacity is 1/4 lower than that of CNG, although the storage pressure is considerably decreased.

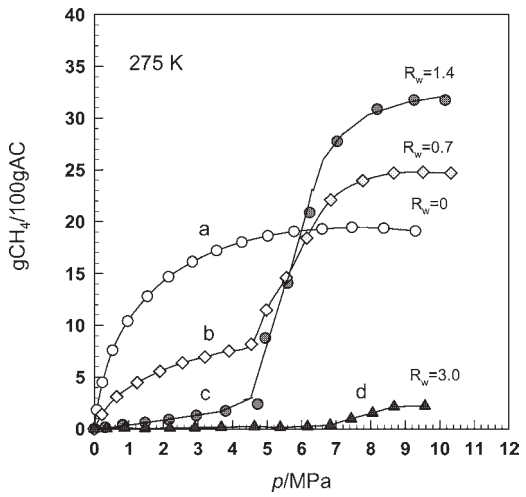

Fig. 5 Enhanced storage of methane in wet active carbon. R_W is the weight ratio of water over carbon

Professor Kaneko and co-workers presented a conceptual

innovation in the storage methods of natural gas.[29] Instead of dry carbon, water-preadsorbed activated carbon was used for the storage. Although their result was not repeated by other researchers, enhancement was observed for the condition of 0-10°C and pressures 4-8 MPa as shown in Fig. 5.[30] This enhancement results from the use of the pore space to form hydrates, which augments the surface mono-molecular adsorption. There is, therefore, a constraint on pore sizes. It was shown that only the pores larger than 2 nm are favorable for the new storage method.[31] Studies on charging/discharging methane onto/from wet active carbons were also completed in the author's lab. Although further studies are required for the new storage technology, one can conclude, based on the experimental results available now, that all the drawbacks of the ANG technology have been overcome in the wet storage method.

Separation of the CH_4/N_2 mixture with adsorption

Methane is the major impurity of the air in coal mine wells, and often causes explosion disasters. Nitrogen is one of the major components in some flammable gas streams, e.g. natural gas, firedamp, coalbed methane and mixtures yielded in the processing industry. Therefore, separation between CH_4 and N_2 is an important operation practically. However, the separation coefficient between CH_4/N_2 was not large enough to run a PSA operation with ordinary adsorbents, and Ruthven classified the problem as a challenge for the future.[32] Separation between CH_4 and N_2 is based on the difference in the equilibrium adsorption. Both CH_4 and N_2 have very low critical temperatures; therefore, the adsorption must be supercritical. To enlarge the separation coefficient, one must enlarge the difference in the equilibrium adsorption of the two components. Therefore, we achieved good separation by enlarging the specific surface area of the adsorbent as shown in Table 1.[33] Performance study for such a PSA separation operation has recently been completed in our lab. Operational feasibility and satisfactory performance of the separation were proven.

Table 1 Separation coefficient of 9 adsorbents

Adsorbent	α_{CH_4/N_2}
Activated carbon AX-21	20.13
Activated carbon (from coconut shell)	12.93
Activated carbon K02	5.90
Activated carbon JX-406	4.40
Activated carbon K07	3.01
Activated carbon K04	2.83
13X-MS zeolite	2.03
5A-MS zeolite	1.75
silica gel (Type-B)	1.19

Removal of minor content of H_2S with PSS process

Hydrogen sulfide causes a major contamination of natural gas. A large quantity of H_2S was usually removed effectively by solvent absorption, and a small amount of H_2S was usually removed with adsorption. However, both absorption and adsorption become uneconomical for removing a minor content of H_2S due to the cost of regeneration of solvent/adsorbent. The content of H_2S must be lower than 6 mg/m³ in the natural gas for fueling vehicles; therefore, deep sweetening of natural gas is an inevitable operation in a gas station serving CNG vehicles. Conventional adsorbents used in removing H_2S can be regenerated only at elevated temperatures and, therefore, instead of PSA, TSA (temperature swing adsorption) is practiced. As a consequence, heating and heat exchange facilities are required. A new kind of sorbent that is covered with a liquid layer was developed in our lab for removing the minor content of H_2S in natural gas. Since the layer of H_2S adsorbed on the adsorbent surface is buried in the liquid phase, desorption of H_2S from the solid surface becomes easier and, hence, the sorbent can be regenerated at the ambient temperature. In addition, the sorption capacity is more than the sum of the separate capacities of absorption in the liquid layer and the adsorption on the solid surface.[34,35] Process tests completed recently in our lab proved the feasibility and reliability of the PSS (pressure swing sorption) technology for removing the minor content of hydrogen sulfide from natural gas. Because the sorbent is regenerated at the ambient temperature, savings in both investment and energy as well as in the occupied space are expected.

Progress in PSA process and adsorption column design

Improvements in adsorbent, adsorption column and adsorption process usually result in big earnings industrially in adsorption-related operations. Superactivated carbon plays an important role in the novel technologies based on supercritical adsorption. However, the chemical activation technology of producing superactivated carbon has been refused by industry due to the problem in environment protection. Physical activation is also possible to produce active carbons of specific surface area of more than 2000 m²/g. However, the reaction time is usually as long as more than 150 hrs, requiring a relatively high cost of energy. After several year's efforts, the activation time was shortened to about 20 hrs in our lab.

The produced carbon was used as the sorbent in a new PSA process, and the adsorption pressure for extracting pure hydrogen from the dry gas of refineries was reduced to less than 1 MPa.[36] The feature of the new PSA process is to disconnect the intercouplings between columns with the incorporation of two pressure-equalization tanks. As a consequence, each column becomes independent on the others, and the time table of an operation cycle can be relatively optimized. The physically activated supercarbon was also applied for the wet storage of natural gas and the separation between CH_4 and N_2.

Heat of adsorption exerts considerable effect on the performance of a PSA process, and many efforts have been dedicated to alleviating the effect. The separate cylinder adsorption columns were changed to tightly stacked disks in our lab. The exothermic and endothermic operations are arranged in the neighbor disks. As a consequence, the heat of adsorption/desorption was partially compensated for, and the negative thermal effect of adsorption was remarkably alleviated, the energy efficiency increased, and the total size of the equipment reduced considerably.[37]

What is going on in the High Pressure Adsorption Laboratory at Tianjin University is certainly a small part of the achievements of the whole country in adsorption-related areas. Because there has been a lot of interchange between the adsorption communities of China and Japan in the past two decades, this article serves just as a continuant. The 4th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology will be held at May 22-26, 2006 in Tianjin, and I was honorably named as the organizer of the conference. As is well known, this conference is succeeding the Joint Japan-China-USA Conference on Adsorption Science and Technology. Therefore, I do expect a big Japanese team of attendees at Tianjin's meeting. Tianjin is one of the central direct municipal cities of China. Although it did not change as fast as Beijing and Shanghai previously, it has been considerably changed in the past two years. The conference will provide opportunity for interchanging both academic and industrial information and cooperation. The tourists will find many places worth seeing within about 110 km of Tianin: Beijing, The Great Wall, Ming tombs, Qing tombs, Panshan Mountain and the ancient mountain temples.

I am looking forward to meeting our Japanese colleagues and friends at the 4th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology, and expecting more prosperous cooperation between the two adsorption communities, which will also contribute to enhancing the friendship between the two great nations.

References

1. IUPAC, *Pure and Appl. Chem*., **41**, 597 (1972).
2. Menon P.G., *Chem. Rev*., **68**, 277, (1968).
3. Aranovich G.L. and Donohue M.D., *J Colloid Interf. Sci*. **180**, 537 (1996).
4. Kaneko K. and Murata K. *Adsorption*, **3**, 197 (1997).
5. Neimark A.V. and Ravikovitch P.I., *Proc. FOA6*, 159 (1998).
6. Ustinov E.A., Do D.D., Herbst A. et al, *J. Colloid Interf. Sci*. **250**, 49 (2002).
7. Aranovich G.L. and Donohue M.D., *J. Colloid Interf. Sci*. **200**, 273 (1998).
8. Brunauer S., Emmett P.H. and Teller E., *J. Am. Chem. Soc*. **60**, 309 (1938).
9. Beebe B.A., Biscoe J., Smith W.R. and Wendell C.B., *J. Am. Chem. Soc*. **69**, 95 (1947).
10. Ströbe R., Jörisen L., Schliermann T., Trapp V., Schütz W., Bohmhammel K., Wolf G. and Garche J., *J. Power Source,* **84**, 21 (1999).
11. Nijkamp M.G., Raaymakers J.E.M.J., van Dillen A.J. and de Jong K.P., *Appl. Phys. A,* **72**, 619 (2001).
12. Zhou L., Sun Y. and Zhou Y.P., *Proceedings 2003 Annual Meeting of AIChE*, [487] - Materials for Energy Storage.
13. Everett D.H., *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II. Part I*, Butterworth: London (1971).
14. Murata K. and Kaneko K., *Chem. Phys. Letters*, **321**, 342 (2000).
15. Humayun R. and Tomasko, D.L. *AIChE Journal*, **46**, 2065 (2000).
16. Zhou L. and Zhou Y.P., *Chem Eng* Sci., **53**, 2531 (1998).
17. Zhou Y.P., Zhou L., Bai S.P. and Yang B., *Ads. Sci. & Technol*. **19**, 681 (2001).
18. Zhou L., Zhang J.S. and Zhou Y.P., *Langmuir*, **17**, 5503 (2001).
19. Zhou L. and Zhou Y.P., *Chinese J. Chem. Eng*. **9**, 110 (2001).
20. Zhou L., Zhou Y.P., Li M., Chen P. and Wang Y., *Langmuir*, **16**, 5955 (2000).
21. Kiselev S.B., Ely J.F. and Belyakov M.Y. *J. Chem. Phys*. **112**, 3370 (2000).
22. Noh J.S., Agarwal R.K. and Schwarz J.A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **12**, 693 (1987).

23. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S. and Heben M.J., *Nature*, **386**, 377 (1997).
24. Rosi N.L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim J., O'Keeffe M. and Yaghi O.M. Science, **300**, 1127 (2003).
25. Zhou Y.P. and Zhou L. *Science China* (B), **39**, 598 (1996).
26. Zhou Y.P., Feng K., Sun Y. and Zhou L. *Chem. Phys. Lett*. **380**, 526 (2003).
27. Zhou L., Zhou Y.P. and Sun Y. *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 475 (2004).
28. Zhou L., Zhou Y.P. and Sun Y. *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 319 (2004).
29. Miyawaki J., Kanda T., Suzuki T., Okui T., Maeda Y. and Kaneko K. *J. Phys. Chem*. **102**, 2187 (1998).
30. Zhou L., Sun Y. and Zhou Y.P. *AIChE Journal*, **48**, 2412 (2002).
31. Zhou Y.P., Dai M. and Zhou L. *Carbon*, **42**, 1855 (2004).
32. Ruthven D.M., *Ind. Eng. Chem. Res*. **39**, 2127 (2000).
33. Zhou L., Guo W.C. and Zhou Y.P. *Chinese J. Chem. Eng*., **10**, 558 (2002).
34. Zhou L., Yu M., Zhou Y.P. and Zhong L.M. *Chem. Eng. Sci*. **59**, 2401 (2004).
35. Zhou L., Zhong L.M., Yu M. and Zhou Y.P. *Ind. Eng. Chem. Res*. **43**, 1765 (2004).
36. Zhou L., Lü C.Z., Bian S.J. and Zhou Y.P. *Ind. Eng. Chem. Res*., **41**, 5290 (2002).
37. Zhou L., Li J., Zhou Y.P., Su W. and Sun Y. *AIChE Journal*, in press.

Li Zhou（周理）
Professor and Director of the High Pressure Adsorption Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University. Graduated from Tsinghua University, Beijing, China in 1965; Visiting scholar in the Dept. Chem. Eng., University of Wisconsin-Madison, USA for 1981-1983; Cooperative research in the Hydrogen Research Institute, University of Quebec, Canada for 1992-1995. Elected as a member of the director board of International Adsorption Society in 2004. E-mail address: zhouli-tju@eyou.com

---

スポットライト

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

Studies on Mesoporous Activated Carbons from Solid Wastes by Novel Pre-Treatment Method for Steam-Activation

リヨン第一大学クロード・ベルナール校 LAGEP
Université Claude Bernard-Lyon1/E.S.C.P.E.
Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés.

中川　究也
Nakagawa Kyuya

1．はじめに

昨今、固体廃棄物の有効利用への社会的な関心の高まりに伴い、それらの研究が広くなされている。例えば固体廃棄物の多くが比較的多くの炭素を含有していることに着目すれば、それらの有効利用法として活性炭化を考えることが出来る。実際、種々の固体廃棄物を原料とした活性炭化に関する先行研究の例は多い。しかし元来廃棄物はその組成が不明瞭である場合が多く、一定の性能を有する活性炭を作製するには不利である上に、一般的な活性炭原料に比べ灰分が多く炭素含有率が低いことから、活性炭の作製コスト的にも不利である。加えて近年きわめて低価格の活性炭が市場に出回っており、廃棄物を原料とすることで一般の活性炭と同等の性能を有する活性炭を作製できたとしても、それは廃棄物の有効利用法としては現実的でない。そのため廃棄物を原料として、高機能性を有する活性炭を作製できることが理想である。

そこで本研究は、固体廃棄物を原料としたメソ細孔性の高い活性炭の作製を目指すものとした。メソ細孔（細孔半径1～25nm）はダイオキシン類や環境ホルモンといった巨大分子の吸着に非常に有利であり、バクテリヤの固着等、広範囲での応用が考えられている。しかし、活性炭の細孔特性は原料依存性が非常に強く、特にメソ細孔の調製、制御法は確立していないという現状がある。仮に廃棄物を原料としたメソ細孔性活性炭の作製法が確立できれば、廃棄物の再資源化に一つの答えを与えるのみならず、汎用性の高いメソ細孔調製、制御法の確立へもつながる。以上の着想に基づいて、本研究は独自の新規活性炭作製法の確立を目指すとともに、メソ細孔形成のメカニズムの解明、及び得られた知見を固体廃棄物からのメソ細孔性活性炭製造法へと応用することを目的とした。

2．新規水蒸気賦活前処理法

本研究が提案する賦活前処理法とは、①金属塩添加、②炭化、③酸処理という一連の前処理の後に通常の水蒸気賦活に

よって活性炭の作製を行うというものである[１]。標準試料としてペレット状の PET 樹脂を使用した場合における作製手順を示す。まず原料に対して水酸化カルシウム（または硝酸カルシウム、酸化亜鉛等）を２～５wt%の割合で混合させ、試料20g を石英管内に充填し窒素雰囲気下、電気炉を用いて炭化した。このときの操作条件は室温から0.4℃/min で500℃まで昇温させたのち、１時間の保持時間の後に自然冷却させた。得られた炭化物のうち2.0g を、1.0～2.2規定の硝酸又は塩酸によって常温で一昼夜含浸させた後、PH が５～６付近になるまで純水で洗浄し、乾燥させた。ここまでの操作を申請者らは賦活前処理と呼ぶ。こうして得られた試料0.5g を850℃の水蒸気雰囲気下で賦活処理を行い活性炭を作成した。なお窒素流量200cm³/min に対し、水蒸気流量を0.5g/min とした。このとき、前処理条件が同一のサンプルから賦活時間の異なる活性炭を作成し、賦活時のバーンオフとその細孔特性から前処理の効果を検討した。また、得られた活性炭の細孔特性の評価は77K における窒素吸着等温線を測定することにより行った。

３．水蒸気賦活前処理法によるメソ細孔の発達

PET 樹脂を原料として従来法によって作製した活性炭と、水蒸気賦活前処理法を経て作製した活性炭の細孔特性とバーンオフ（賦活率）との関係を Figure 1 に示す。いずれの試料も賦活の進行に伴い細孔容積が向上していくことが確認できる。賦活前処理を施したものとそうでないもので、ミクロ細孔の発達に大きな差異は見られないものの、メソ細孔の発達に関しては前処理を施したものが明確に優れていることを確認できる。またこれらのメソ細孔形成は主として細孔半径数ナノメートルの領域で起こっていることがそれらの細孔分布から確認できる（Figure 2）。これらの結果は、従来法ではミクロ細孔が優位に形成されるような原料に対して、本法を経ることによりメソ細孔の発達した活性炭を作製可能であることを示している。すなわち、メソ細孔を積極的に形成させる手法としての有用性を示唆している。

４．活性炭の細孔制御の可能性

本賦活前処理法を用いて、さらに幅広い細孔分布を有する活性炭を作製する試みを、フェノール樹脂を原料とした場合について行う［２］。まず合成条件（フェノール･ホルムアルデヒド比 F/P）の異なる３種のノボラック型フェノール樹脂を原料として活性炭を作製し、それらの細孔特性及び細孔形成過程について検討した。ノボラック型フェノール樹脂は一般的に熱硬化性の樹脂であるが、フェノール・ホルムアルデヒド比を極端に変えることにより、熱可塑的な性質があらわれてくる。すなわちフェノール・ホルムアルデヒド比 F/P＝8.0で合成された樹脂は熱硬化性樹脂であるが、F/P＝3.0で合成された樹脂はほぼ熱可塑的な樹脂であった。F/P＝5.0で合成された樹脂はそれらの中間の性質を持つものといえた。これらの樹脂から作製した作製した活性炭の細孔分布を Figure 3 に示す。F/P＝5.0、8.0で合成された樹脂を原料とした場合は主としてミクロ細孔の発達した、PET 樹脂と同様

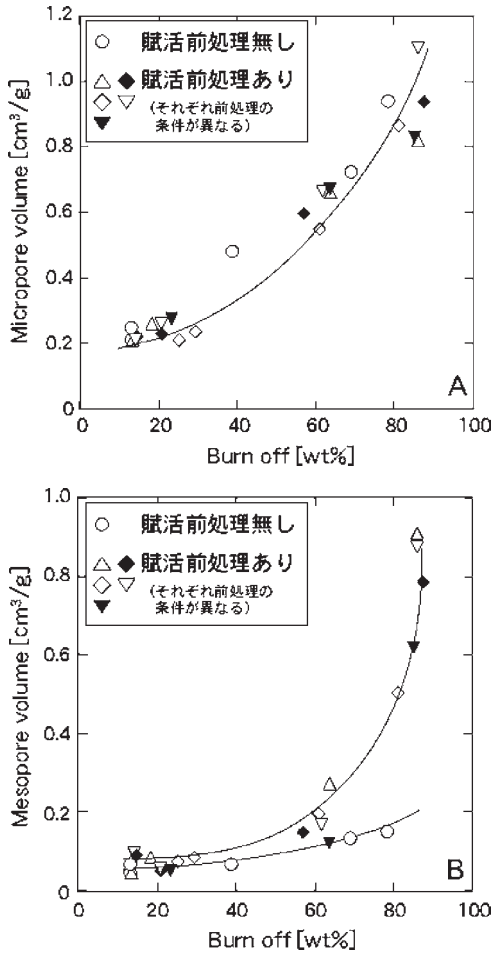

Figure 1　細孔容積とバーンオフ（PET 原料炭）
A）．ミクロ孔容積　B）．メソ孔容積

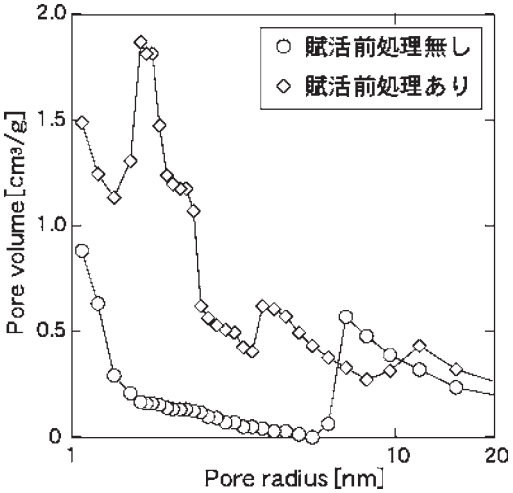

Figure 2　メソ領域細孔分布（PET 原料炭）

の細孔特性を示している一方、F/P＝3.0の樹脂を原料として作製した活性炭は比較的メソ細孔が発達している。活性炭の細孔特性は原料樹脂の性質に依存するものであることを伺わせる。これらの樹脂を原料とし、賦活前処理を経て活性炭を作製した場合の細孔分布を Figure 4 に示す。F/P＝8.0の樹

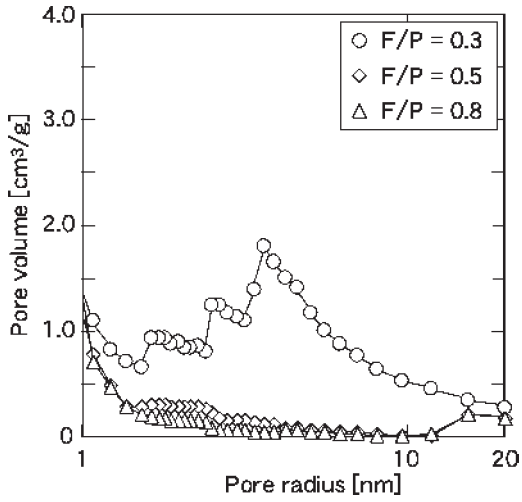

Figure 3　メソ領域細孔分布（フェノール樹脂原料炭賦活前処理無し）

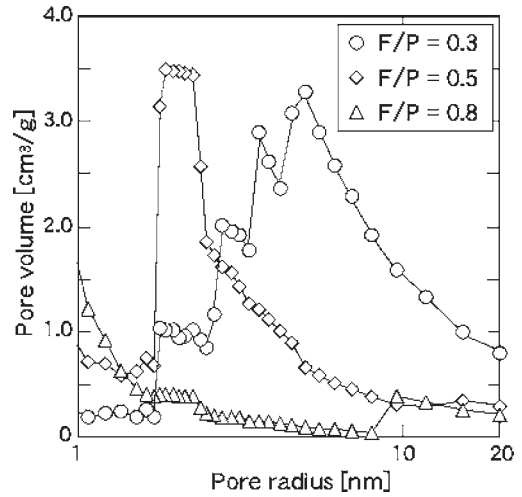

Figure 4　メソ領域細孔分布（フェノール樹脂原料炭賦活前処理有り）

脂を原料として作製した活性炭は賦活前処理によって新たな細孔の発達は見られなかったが、その他の樹脂を原料とした場合は賦活前処理を経ることにより、それぞれメソ領域に新たな細孔の発達が確認できる。それらの細孔分布が大きく異なることからも、合成条件の異なるノボラック型フェノール樹脂と賦活前処理を組み合わせることによって様々な細孔分布を有する活性炭が作製可能であることが示唆される。また、種々のガス吸着特性の検討を行った結果、本法はミクロ領域における細孔形成にも影響を与えていることが明らかとなった[3、4]。本法によって活性炭の細孔構造を幅広く制御できる可能性が示唆されたといえよう。

5．水蒸気賦活前処理法のメカニズム

本法によるメソ細孔形成のメカニズムについて考察する。一般に賦活とは賦活剤（水蒸気、炭酸ガス、酸素などの酸性ガス）と炭素との反応によって炭素を消費させ、細孔として発達させる操作である。賦活条件を変えることによって賦活剤の炭化物の細孔内への拡散状態を変化させ、ひいては生成する細孔をコントロールすることができると考えられている。大雑把に言うならば、賦活時の温度は賦活反応速度を大きく変化させるものであるから、高い温度における賦活操作においては賦活ガスの細孔内への拡散速度が賦活速度に対して支配的となる。逆に低い温度における賦活操作は賦活反応が抑制され、賦活反応速度が賦活速度に対して支配的となる。このように、賦活条件を変化させるということは、賦活が進行する際の支配的因子を変化させるということであり、すなわち細孔内のどの領域において賦活反応がより有利に進行するかということにつながるため、細孔形成をコントロールすることにつながると考えられる。しかし当然のことながら、賦活反応によって形成する細孔構造は賦活初期の炭化物構造に依存するため、同じ出発原料からドラスティックに細孔分布の異なる活性炭を作り分けることは、賦活条件を変化させるのみでは困難であろう。

さて、本研究で提案している賦活前処理法は、賦活時の細孔形成の道筋を変化させるのではなく、メソ細孔の形成に有利な構造を持つ炭化物を賦活前処理によって作製するというものであると考えられる。なぜなら同一条件の賦活操作を行った場合でも、賦活の進行に伴ってその細孔形成の道筋が

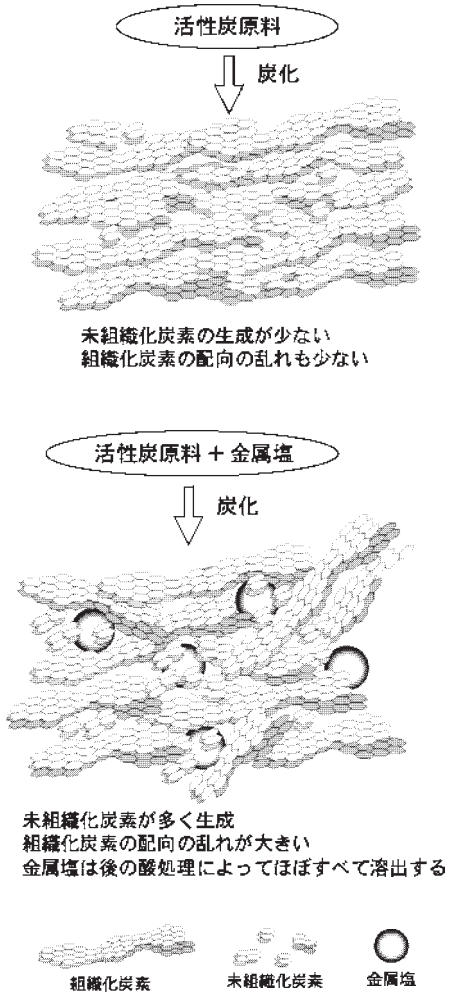

Figure 5　賦活前処理により形成する炭化物構造モデル

大きく異なることが確認されているからである。細孔の特性Figure 5にその炭化物構造のモデル図を示す。一般に炭化物原料を炭化すると未組織化炭素と組織化炭素が生成するが、金属塩を混合して炭化を行うことにより、生成する未組織化炭素が増加し、組織化炭素の配向が大きく乱れるものと考えられる。そして、得られた炭化物に酸処理を施すことで金属塩は溶出する。以上の前処理を経て得られた炭化物は、前処理を経なかった場合と大きく異なる構造をもっており、その後の賦活によって形成される細孔構造はその影響を受ける。すなわち前処理を経ることによって生成した炭化物構造が、メソ細孔を向上させるのに有利な構造であったと考えられるのである[3、4]。前節で述べたように、樹脂の可塑的な性質の違いによって作製される活性炭の細孔構造が異なること、さらに賦活前処理を経ることでその差異はさらに顕著にあらわれるという結果は、メソ細孔の形成に有利な構造を持つ炭化物が生成しているとするこのモデルを支持するものであると考えられる。なぜならそれらの結果は活性炭の細孔特性が賦活前の炭化物の構造に大きく依存するものであることを示すと共に、炭化時に金属塩の存在による影響を受ける程度が大きいほど（すなわち、樹脂原料で言えば可塑的な性質が強いほど）、賦活前処理の影響も大きくあらわれることを示しているからである。しかし、主として非晶質な炭素によって構成される活性炭の構造を精緻に評価、同定することは難しく、Figure 5に示すようなモデルの直接的な証拠を確認するには至っていない。これは今後の課題である。

6．固体廃棄物原料活性炭を用いた巨大分子の吸着除去

賦活前処理法を実際の固体廃棄物を原料とした活性炭作製に適用し、作製した活性炭を用いて液相における巨大分子の吸着除去を行った。PETボトル廃材、廃タイヤ、ゴミ固形燃料(RDF)、乳酸発酵残渣のそれぞれを原料として活性炭を作製し、それらの細孔特性を水処理用市販活性炭のものと比較した。基本的な活性炭の作製手法はすでに述べた通りだが、これらの廃棄物の中には既に多くの灰分を含有しているもの(RDF、乳酸発酵残渣)もあるため、そのような原料については炭化時の金属塩の混合を行わず、炭化物の酸処理のみを行った。Figure 6及びTable 1にそれぞれそれらの細孔分布と細孔特性を示す。これらの固体廃棄物から従来法によって作製される活性炭の細孔特性は原料によって様々であり、賦活前処理の効果も原料によって様々であることが分かる。PETボトル廃材を原料とした場合は、前節における場合と同様に賦活前処理を行うことによりメソ細孔の顕著な向上が見受けられた。RDFと廃タイヤを活性炭原料とした場合、賦活前処理として炭化物の酸処理のみを用いることによって細孔特性の向上が確認され、特にメソ細孔の顕著な向上が見受けられた。一方、乳酸発酵残渣を活性炭原料とした場合、炭化物の酸処理によってミクロ細孔の発達が確認されているが、メソ細孔の顕著な発達は確認されていない。しかし、これらの活性炭の細孔特性を市販活性炭と比較した場合、特にメソ領域の発達に着目すれば市販活性炭以上に細孔が発達した活性炭を作製することに成功していると言えよう[5-8]。もっ

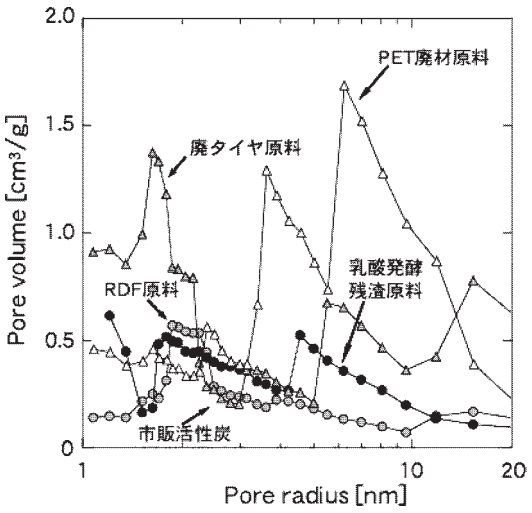

Figure 6　メソ領域細孔分布（固体廃棄物原料炭）

Table 1　固体廃棄物原料活性炭の細孔特性

活性炭原料	比表面積 [m²/g]	ミクロ細孔容積 [cm³/g]	メソ細孔容積 [cm³/g]
PET廃材	1200	0.40	0.95
ゴミ固形燃料(RDF)	530	0.11	0.46
コーヒー豆抽出残渣	1020	0.56	0.48
廃タイヤ	1170	0.54	1.52
生ゴミ乳酸発酵残渣	1260	0.26	1.32
市販活性炭	910	0.39	0.24

ともすべての廃棄物に対して本法を経た活性炭化がすべて一様にメソ細孔性の向上に有効であるとは断定できず、その細孔形成へ与える影響は原料によって異なっている。

今回作製した活性炭はメソ細孔を多く有するものであるから、ミクロ細孔をより多く有する市販活性炭と比較した場合、巨大な分子の吸着除去に有利であると推測される。そこで液相におけるフェノールの吸着除去能に加え、分子量の大きい染料Black5の吸着除去能について検討した［8、9］。それらの結果をFigure 7に示す。水蒸気賦活前処理法によってPET廃材、廃タイヤから作製した非常に大きなメソ細孔を有する活性炭は優れたフェノール及びBlack5吸着能をもち、特にBlack5吸着能は水処理用市販活性炭の吸着能を凌駕することが確認できる。また、ゴミ固形燃料、生ゴミ乳酸発酵残渣より作製した活性炭はいずれも市販活性炭と比較して遜色のないフェノール及びBlack5吸着能を有していることが分かる。また、本法を経て作製されたメソ細孔性の高い活性炭はBlack5以外の巨大分子に対しても有利な吸着除去能を示

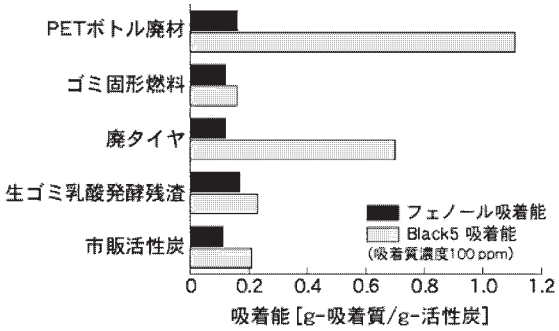

Figure 7　液相吸着能（固体廃棄物原料炭）

すことが確認されている。これらの結果は本研究で作製された活性炭の実用的な使用可能性を期待させるものである。

7．おわりに

以上、メソ細孔性活性炭の新規の作製法として水蒸気賦活前処理法を提案するとともに、本法の有用性の確認、本法を用いた固体廃棄物からのメソ細孔性活性炭の作製、及びその特性評価に関する検討を行った。水蒸気賦活前処理によって活性炭のメソ細孔性が向上する理由として、活性炭原料と金属塩の混合によって得られる炭化物構造が、賦活時のメソ細孔形成に有利な構造となっていることが考えられ、事実、性質の異なる原料と金属塩の組み合わせによって様々な細孔分布を有する活性炭を作製可能であることが示された。今後もし原料と金属塩の炭化時における相互作用によって生成する炭化物構造を同定でき、その炭化物構造と水蒸気賦活によって得られる細孔構造との間に明確な相関を見いだすことができれば、炭化物の構造を制御することによって活性炭の細孔制御を容易に行うことができるであろうと筆者は期待している。

本稿は、京都大学大学院工学研究科化学工学専攻分離工学講座において筆者が行った研究の成果をまとめたものである。寄稿するにあたり、筆者の研究を一貫してご指導いただいた田門肇教授に改めて謝意を表したい。

参考文献

［1］ H. Tamon, K. Nakagawa, T. Suzuki and S. Nagano. Improvement of mesoporosity of activated carbons from PET by novel pre-treatment for steam activation. *Carbon*, (1999) 37 : 1643-1645.

［2］ K. Nakagawa, K. Tamura, SR. Mukai and H. Tamon, Porous properties of activated carbons prepared from mixtures of synthesized phenolic resins with metal salt. *Carbon*, (2005) in print.

［3］ K. Nakagawa, SR. Mukai, T. Suzuki and H. Tamon, Gas adsorption on activated carbons from mixtures of PET with metal salt. *Carbon*, (2003) 41 : 823-831.

［4］ SR. Mukai, K. Nakagawa, K. Tamura and H. Tamon, Mesoporous activated carbons from phenolic resins. *Carbon*, (2005) in print.

［5］ S. Nagano, H. Tamon, T. Azumi, K. Nakagawa and T. Suzuki. Activated carbon from municipal waste. *Carbon*, (2000) 38 : 915-920.

［6］ K. Nakagawa, A. Fuke, H. Tamon, T. Suzuki and S. Nagano. Preparation of activated carbons from waste coffee beans. *Japan Journal of Food Engineering*, (2001) 2 : 141-146.

［7］ K. Nakagawa, H. Tamon, T. Suzuki and S. Nagano. Preparation and characterization of activated carbons from refuse derived fuel (RDF). *Journal of Porous Materials*, (2002) 9 : 25-33.

［8］ P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, SR. Mukai, H. Tamon. Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. *Carbon*, (2003) 41 : 157-164.

［9］ K. Nakagawa, P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, SR. Mukai, H. Tamon. Application of activated carbons from waste materials to liquid-phase adsorption. *Water Research*, (2004) 38 : 1791-8.

中川　究也
フランス・リヨン第一大学クロード・ベルナール校　博士研究員
工学博士
2003年　京都大学大学院工学研究科化学工学専攻博士後期課程修了
同年　タイ・チュラロンコン大学博士研究員
2004年　現職
E-mail : nakagawa@lagep.univ-lyon1.fr

第16回キャタリシススクール

主　催：触媒学会関東地区事業委員会
共　催：(株)大倉理研、(株)島津製作所、日本電子(株)、日本分光(株)、日本ベル(株)、(株)日立ハイテクノロジーズ、ユアサアオイニクス(株)、(株)リガク　(予定)
協　賛：日本膜学会、日本化学会、化学工学会、高分子学会、色材協会、石油学会、電気化学会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、自動車技術会、日本機械学会、日本吸着学会、日本表面科学会、有機合成化学協会、粉体工学会、ゼオライト学会　(予定)
期　日：6月13日(月)～17日(金)
教　室：スクーリングは東京工業大学（大岡山キャンパス）
参加費：80,000円（主催/協賛学会員)、100,000円（一般）
定　員：50名
申込締切：5月11日(水)

時間割：

6月13日(月)

・触媒反応とは何か（東工大・岩本先生）
・吸着と反応速度（筑波大・冨重先生）
・触媒反応工学（埼玉大・三浦先生）
・計算化学（北陸先端科岐大・近江先生）

6月14日(火)

・触媒調製①（千葉大・佐藤先生）
・触媒調製②（早稲田大・松方先生）
・キャラクタリゼーション①：酸塩基触媒（信州大・馬場先生）
・キャラクタリゼーション②：担持金属触媒（産総研・白井先生）

6月15日(水)

・キャラクタリゼーション実習（各分析機器メーカーにおける実習）

6月16日(木)

・触媒研究1日体験（大学の研究室における実習）

6月17日(金)

・工業触媒（三井化学・西村先生）
・触媒劣化（エヌ・イーケムキャット・室井先生）
・燃料電池（出光興産・松本先生）
・自動車触媒（産総研・小渕先生）

問合せ・申込先：〒152-8551　東京都目黒区大岡山2-12-1-E1-10　東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻　小松 隆之
TEL：03-5734-3532　FAX：03-5734-2758　e-mail：komatsu@chem.titech.ac.jp

---

平成17年度ゼオライト学会講習会「FE-SEMによる多孔体の観察」

主　催：ゼオライト学会
協　賛：日本吸着学会ほか
協　力：株式会社日立ハイテクノロジーズ
日　時：2005年6月21日(火)　10：00－17：00
会　場：株式会社日立サイエンスシステムズ　那珂カスタマーセンター　サイエンスラボラトリ（茨城県ひたちなか市石川町11番地1）。JR常磐線勝田駅より車約5分または徒歩約10分。申込者には後日、交通案内を送りますが、例えば8：00上野発→9：24勝田着「特急スーパーひたち」の利用が考えられます。
内　容：最近、電界放出形走査電子顕微鏡の進展が著しく、ナノメートルオーダーの高分解能観察が可能になってきました。今回は日立ハイテクノロジーズ社のご協力により、同社のS-5500を用いてゼオライト・メソポーラスシリカなどの多孔体や担持金属触媒の観察と解析法について、講義と実習を行います。
参加費：主催・協賛学会個人正会員および法人会員5,000円、学生会員3,000円、非会員7,000円
参加定員：10名（予定）。定員になり次第〆切。
申込方法：氏名(ふりがな)、所属、職名、連絡先(〒番号、住所、E-mailアドレス、電話、FAX)、所属学会(学会名、個人・法人・学生会員の別、会員番号)、SEM使用歴（年数、観察対象など）を明記の上、E-mailまたはFAXにてお申込み下さい。
申込〆切：2005年5月30日(月)
問合・申込先：〒001-0021 札幌市北区北21条西10丁目　北海道大学　触媒化学研究センター　福岡　淳
E-mail：fukuoka@cat.hokudai.ac.jp　Fax：011-706-9139　Tel：011-706-9160

第58回コロイドおよび界面化学討論会（予告）

主　催：日本化学会　コロイドおよび界面化学部会

会　期：2005年９月８日(木)～10日(土)

会　場：宇都宮大学工学部キャンパス（JR 宇都宮駅よりバスにて約15分)、栃木県総合文化センター（総合講演、Lectureship Award 講演)、東武ホテルグランデ（懇親会）

主　題：「分子膜の化学」機能分子の多くは、分子の集合体、組織体として機能を発揮する。生体組織の多くが、さまざまな機能分子の集合体として複雑精妙な機能を発揮している。多くの研究者がそのような生体における分子集合体の高機能性を模倣して、人工的な機能分子集合体を研究して来た。高度な機能を有する細胞膜の機能の再現研究などはその典型であろう。生体機能のみならず、有機機能分子の集合体としての分子膜の研究は、有機エレクトロニクスなどに関連して世界的に研究が盛んである。この討論会では、コロイド・界面化学に関する全般の研究発表に加えて、特に「分子膜の科学」を主題にした研究発表と、関連する広い分野にわたる活発な討論を期待したい。

総合講演

1．Uzi Landman (Professor of the Georgia Institute of Technology)
SMALL IS DIFFERENT : emergent physics and chemistry in the Nanoscale regime

2．金品　昌志（徳島大学工学部教授）
「脂質二分子膜に関する高圧力研究」

受賞講演（Lectureship Award）

1．Professor Eric W. Kaler (University of Delaware, Department of Chemical Engineering)

2．Dr. Colin D. Bain (University of Oxford, Department of Chemistry)

一般講演発表および特別セッション

1．一般シンポジウム（２～３件）（公募中）

2．Internaional Symposium

3．口頭発表（依頼講演を含む）

4．ポスターセッション

5．イブニングセッション（企画ご希望の方は３月12日(土)までに、氏名、住所、連絡先（TEL、FAX、E-mail)、企画の説明（100～200字程度）をFAX、E-mailにて、実行委員会にお送りください。）

6．企業展示セッション

連絡および問い合わせ先：第58回コロイドおよび界面化学討論会実行委員会　加藤貞二（〒321-8585　栃木県宇都宮市陽東７-１-２　宇都宮大学工学部）TEL：028-689-6170、FAX：028-689-6179、E-mail：teiji@cc.utsunomiya-u.ac.jp　部会事務局　高橋学（〒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（http://langmuir.chem.utsunomiya-u.ac.jp/colloid/）

以下の国際会議が予定されています。詳しくはそれぞれのホームページを参照ください。

○ Carbon2005
Hilton Hotel, Gyeongju, Korea, July 3-7, 2005
(http://www.carbon2005.com/)

○ Pacifichem 2005
Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2005
・Session # 164 Nanoporous Materials: Synthesis and Applications
organinzed by Abdelhamid Sayari, Mietek Jaroniec, Ryong Ryoo, and Takashi Tatsumi.
・Session # 314 Confinement of Molecules and Ions in Low Dimensional Nanospaces
organinzed by Alex Neimark, K. Kaneko, and D.D. Do.
(http://www.pacifichem.org/)

入会申込書・変更届（正会員用）

<table>
<tr><td colspan="3">平成　　年　　月　　日</td><td>会員番号</td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td colspan="2">フリガナ
氏　　名</td><td colspan="2"></td><td>男・女</td><td>生年月日</td><td>西暦　　年　　月　　日</td></tr>
<tr><td colspan="2">最終学歴</td><td colspan="2"></td><td>卒業年月</td><td colspan="2">学位</td></tr>
<tr><td rowspan="5">勤務先</td><td>名　称</td><td colspan="5"></td></tr>
<tr><td>部　署</td><td colspan="3"></td><td>職名</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="2">所在地</td><td colspan="3" rowspan="2">〒</td><td>電話</td><td></td></tr>
<tr><td>Fax</td><td></td></tr>
<tr><td>E-mail</td><td colspan="5"></td></tr>
<tr><td>自宅住所
必ずしも記入の必要はありません</td><td colspan="6">〒
電　話　　Fax
E-mail</td></tr>
<tr><td>通信連絡先</td><td colspan="2">勤務先・自宅（何れかに○）</td><td colspan="2">本会から E-mail による連絡希望</td><td colspan="2">あり・なし（何れかに○）</td></tr>
<tr><td colspan="3">紹介者(該当する場合のみご記入ください)</td><td colspan="4"></td></tr>
<tr><td colspan="3">会員名簿、事務局への問合せ等に対して非公開を希望する項目（該当する項目に○）</td><td colspan="4">自宅住所・自宅電話番号／Fax／E-mail アドレス
その他（　　）</td></tr>
<tr><td colspan="2">その他・連絡事項</td><td colspan="5"></td></tr>
</table>

正会員として入会を希望される場合：上記の申込書に必要事項を記入の上、事務局あて郵便あるいは Fax にてお送りください。なお、申込書の内容を電子メールで事務局まで送信頂いても結構です。　　**年会費（学生を含む）：5,000円**

変更の場合：必ず会員番号と氏名を明記の上、該当する項目のみをご記入頂き、事務局あて郵便あるいは Fax にてお送り下さい。なお、会員番号、氏名と該当事項を電子メールで事務局までお知らせ頂いても結構です。

編　集　委　員

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

Adsorption News Vol. 19 No. 1 （2005）通巻 No. 72　2005年 3 月28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/