

Adsorption News

Vol. 21, No. 4 (December 2007)

通巻No.83

目 次

- 巻頭言
研究テーマの選定について…………… 2
森重國光
- 平成19年度日本吸着学会学会賞…………… 3
- 技術ハイライト…………… 5
定容量型吸着装置における新規死容積測定方法の開発
吉田将之・仲井和之
- 研究ハイライト…………… 10
液化DMEを利用する常温動作・超高効率多孔質固体
脱水プロセスの発明および開発
神田英輝
- 会 告…………… 16
平成20年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと
要領
- 関連シンポジウム等のお知らせ…………… 17

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻頭言

研究テーマの選定について

岡山理科大学理学部化学科 森重 國光



昔から、巻頭言の執筆依頼が来るようになったらおしまいだと思っていました。研究活動に従事できる期間が残り少ないということの意味するからです。しかし、せつかくの機会でもあるので、吸着に関連する研究に携わる若い研究者の方々に、私自身の反省を含めて、少しでも役に立ちそうなことを書かせて頂くことにしました。

酸化亜鉛表面の表面水酸基や吸着種を調べるため、錠剤成型器を用いて赤外吸収測定用のペレットの作成を行うという仕事が学部4年生で研究室に配属された私に与えられた最初のテーマであり、吸着研究との出会いです。薄くて丈夫なペレットを作るのが非常に難しく、赤外分光光度計のある部屋で試行錯誤を繰り返す毎日でした。その後、現在の大学に職を得て、少しずつ研究テーマの選定に自分自身の裁量を入れることができるようになり、20年ほど前からすべて自分自身で決めることができる環境になりました。私の勤務する大学は私立ですが、その当時は研究費もかなり潤沢で、講義などのノルマも少なく、かなり恵まれていたと思います。その少し前に、留学先で物理吸着層の構造解析を行うためのX線回折装置を扱う機会を得ました。その当時としては最新の装置でしたので、帰国後当時の上司の橘高先生にお願いして、粉末X線回折装置と冷凍機を購入して頂きました。

留学するかなり前から、2次元凝縮現象を吸着等温線測定により調べるという研究に携わっており、熱力学的手段だけでは対象に迫れないというもどかしさを感じていました。留学先もより直接的な測定手段を学びたいという思いで選びました。その後、吸着剤表面での分子の配列状態を直接見る手段を手に入れた喜びで、グラファイト表面の各種分子の単分子層のX線回折測定にのめりこみました。10年間ほどその研究に没頭しましたが、その分野のトップ集団に入ることはできませんでした。物理分野の研究者がその分野の研究をリードしており、私が本格的に参入した頃は大きな問題がすでに片付きつつある情勢でした。参入が遅すぎたということです。研究手段はよいとして、安易に研究テーマまで留学先のものを持ち込んだ結果です。もっと新しいテーマの研究を開始するべきでした。研究テーマの選定にミスをしたことは他にもあります。材料化学という講義の中で有機電子材料の話をしていました。講義の内容に関係する研究を行う必要があると考えて、一時期ナフタロシアニンの合成および応用の研究を行いました。10年間ほど研究を続けましたが、単結晶のX線構造解析の論文をひとつ出すことができただけで、終わりました。他にもうまくいかなかった研究テーマがありますが、いずれもテーマの選定に甘さがあったからだとして反省しています。

グラファイト表面上単分子層膜の研究を行い始めて数年経った頃、すでに他によいテーマがないかと思い始めていました。以前、ゼオライトへのアミン吸着を研究していた頃、もう少し大きな細孔をもつゼオライトがあれば、メソ細孔内での吸着研究を大きく前進させることができるのではないかと、漠然と考えていました。1992年頃に黒田先生たちの論文を知り、規則性メソ多孔体シリカの合成を当時の学部4年生の女子学生に卒業

テーマとして与えました。合成方法をモービル石油会社のものに変更したりしながら合成実験を続けることで、3年後に吸着実験に使える品質の多孔体を得ることができるようになりました。今研究を行っている毛管凝縮および関連する現象は、細孔の形と大きさに直接依存するものであるため、よいモデル吸着剤にめぐり合えたと思っています。吸着単分子層の研究に使用していたX線回折装置も細孔内凝縮相の相転移の研究にそのまま使うことができます。また、X線回折装置に組み合わせて使用していた冷凍機も、吸着等温線の温度依存性を測定するのに転用することができました。ようやく、納得のいくテーマにたどりついた気がしています。

毛管凝縮に関する論文を出し始めていた頃は、投稿論文にあまり厳しい審査意見は付かず、比較的スムーズに受理されていました。ところがここ数年になり、かなり厳しい審査意見が返るようになってきました。その論文を断念して、新たに実験をやり直したことも数回あります。気分が非常に悪くなり、気持ちが落ち着くまで数週間審査意見を読まなかったこともあります。しかし、よく考えると、我々の仕事への注目度が高まり、それだけ見る目が厳しくなっている結果だとも思えます。いい方向に考えた方が身体にもよいので、なるべくそうしています。広い温度領域での吸着等温線の温度依存性という新しい情報を実験から得ることで、今まで漠然と考えられていた既存概念と異なることを論文の結論として書いたことが大きな反響を招いているように感じます。気がついてみれば、昔物足りなさを感じた熱力学的測定手段に戻っています。

ごく最近、韓国の若手コロイド研究者を知る機会がありました。講演を聞き、雑談をしている中で、研究テーマの設定が魅力的で確実であると感じました。吸着分野に身を置くものとしては、吸着関連分野の中によりよいテーマを探して頂きたいと思っていますが、研究テーマの選択にエネルギーを多く割いても後の苦労や成果を考えれば、充分報われます。若手の研究者には、手持ちの持ち駒を考えながら、できる限り魅力的なテーマに切り込んで頂きたいと考えます。身近なテーマに囚われて失敗した私の轍を踏まないよう、切望します。

森重 國光 (岡山理科大学理学部化学科)

略歴

昭和47年岡山大学大学院理学研究科修士課程修了
昭和51年9月北海道大学大学院理学研究科博士課程修了
(理学博士)
昭和51年11月岡山理科大学理学部化学科助手
昭和57年5月~昭和58年2月イギリス・オックスフォード大学物理化学研究所客員研究員
平成元年4月岡山理科大学理学部化学科教授 現在に至る

現在の研究テーマ「規則性メソ多孔体内での毛管凝縮および関連現象の研究」

2007 年度日本吸着学会学会賞

会員の皆様にご推薦をお願いしておりました平成 19 年度日本吸着学会賞のうち、奨励賞（三菱化学カルボン賞）、技術賞につきまして、学会賞選考委員会における審議を経て、以下のように受賞者が決定されました。第 21 回研究発表会に合わせて開かれました日本吸着学会総会において報告され、引き続き表彰式にて各賞の顕彰が行われました。

奨励賞（三菱化学カルボン賞）

飯山 拓 氏 （信州大学理学部 助教）

受賞対象研究：X線を用いた細孔内吸着分子集団の構造解析

固体細孔への分子吸着現象に対して、X 線回折(XRD)法や X 線小角散乱(SAXS)法を適用し、吸着現象をミクロ、およびコロイドオーダーの新しい視点から捉えることを可能とした。XRD 実験には動径分布関数解析法およびリバスモンテカルロ法を適用し、カーボン細孔中での水分子の秩序構造の形成、クロロホルム分子の構造異常等を見出した。また細孔中の分子集団が広い温度範囲で連続的な構造転移を生じることを明らかとした。一方、SAXS 実験には密度ゆらぎと相関長を用いた解析法を適用し、細孔内分子集団の大きさや形状の定量的評価を行い、これまで未解明であったマイクロ孔での吸着ヒステリシスの発現機構を明らかにした。

以上のように、同氏が新たに開発した実験・解析手法は、固体微小空間の現象を解析する有効な手段として期待される。よって、同氏の研究は日本吸着学会奨励賞を授与するにふさわしいものである。

遠藤 明 氏 （(独)産業技術総合研究所 主任研究員）

受賞対象研究：規則性メソ多孔体の大量合成と省エネルギー型吸着式空調システムへの応用

メソポーラスシリカ（MPS）を対象として、溶媒揮発法における規則構造形成メカニズムの解明とそれに基づく簡便な新規合成法を開発した。溶媒揮発法による MPS 合成では、溶媒が揮発する過程において、シリカ原料の縮重合によるシリカネットワークの形成と界面活性剤分子集合体の形成が同時に進行し、これらの速度過程をバランスさせる新しい方法により、従来の水熱合成法よりも 100 倍以上の生産性で規則構造を有する MPS の製造を可能にした。

また、本法により、シリカ骨格に異種金属をドーブした MPS の合成を可能にし、水蒸気耐久性を向上させた。さらに、高耐久性 MPS を担持したハニカムローターを試作し、この吸着ローターが、50℃以下で再生可能な省エネデシカント空調システムとして稼働することを確認し、実用化の見通しを示した。

以上の研究は、吸着材としてのメソポーラスシリカの大量合成を可能にし、その応用に大きく貢献するものである。よって、同氏の研究は日本吸着学会奨励賞を授与するにふさわしいものである。

技術賞

株式会社 西部技研

岡野 浩志氏 (㈱西部技研 取締役 技術本部長)

田中 康弘氏 (㈱西部技研 東京営業部マネージャ)

古木 啓明氏 (㈱西部技研 VA 技術開発部 アシスタントマネージャ)

藤岡 裕次氏 (㈱西部技研 VA 技術開発部 アシスタントマネージャ)

山田健一郎氏 (㈱西部技研 VA 技術開発部 スーパーバイザー)

受賞対象技術：ゼオライトハニカムロータ VOC 濃縮装置の高度化

VOC 濃縮装置は吸着材を担持したハニカムロータを低速回転させながら処理ゾーンに VOC を含んだ工場排ガスを通風することにより、VOC を連続的に吸着除去して浄化空気にして放出し、一方で熱風により VOC ガスを高濃度・減容化して取り出すことを可能にする。岡野氏らは、VOC 濃縮装置の高度化のための技術開発を行い、従来装置に比べて装置のコンパクト化および省エネ化を達成した。ハニカムロータでは、疎水性ゼオライト及びバインダー等材料や製法等を最適化して、従来タイプに加え高除去率タイプ、低圧損タイプという2タイプの高性能ロータを開発し、装置のコンパクト化とコスト低減を可能にした。また、処理ガス中に高沸点及び重合性 VOC が含まれるとロータに蓄積して性能劣化を引き起こすため、耐熱シールを開発してロータの高温賦活再生を可能にし、適用範囲を拡大させた。

販売実績は 2004 年以降大幅な伸びを示し、2006 年は 2003 年の 3 倍程度、2007 年はさらに上回る見込みであるなど、市場において高い評価を得ている。

以上のように、VOC 濃縮装置の高性能化、コスト低減を可能にする本技術は、日本吸着学会の技術賞を授与するにふさわしいものである。



2007 年度日本吸着学会賞授賞式風景

技術ハイライト

定容量型吸着装置における新規死容積測定方法の開発

日本ベル株式会社 開発部
吉田 将之 仲井 和之

1. はじめに

吸着等温線は一定温度下における固体材料（吸着剤）とある圧力（濃度）での気体もしくは液体（吸着質）のインターアクション（分子間力等）の大きさを表し、これにより、ある吸着剤がどの程度の吸着質を吸着できるか（吸着量）を判断することにより、各種吸着プロセスによる分離・回収・濃縮等の指針を得ることができるばかりでなく、液体窒素（LN₂: 77K）や液体アルゴン（LAr: 87K）温度下での窒素やアルゴンの吸着等温線により材料の比表面積や細孔分布等の情報を得ることができる重要な基礎物性の1つである。

この吸着等温線を取得する方法には定容量法、重量法、流通法やパルス法等があるが、測定が簡便で、基本原理が理解しや

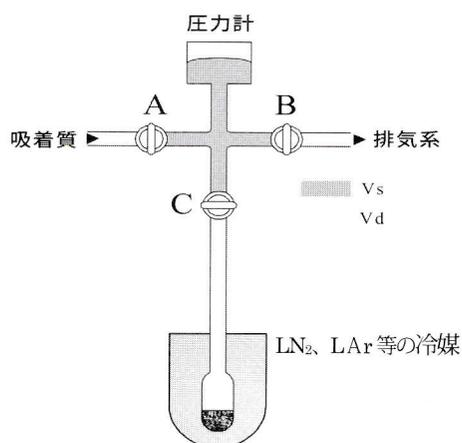


図1. 定容量法概要

すく、正確な測定が可能なることから定容量法がよく用いられている。定容量法の模式図を図1に示す。圧力計と3つのバルブ（A, B, C）で囲まれた、基準容積部（Vs）と試料管が備え付けられた死容積部（Vd）に分けられる。通常、前処理を終えた試料管を装置に取り付け、B, Cのバルブを開け、真空ポンプにより系内を真空排気し、これらのバルブを閉じた後、Aを開け、一定量のガス(Pi)をVs部に導入する（初期導入量 ni）。その後試料管直上のバルブ C を開け、Vs部に入れたガスをVd部に拡散させ、吸着が進行した後、平衡時の圧力 (Pe) を読み取り、気相に残っているガス量 (ne) を気体の状態方程式より算出する。以上より吸着量は ni と ne の差から求められる。

このように原理は非常に簡単ではあるが、より正確な吸着等温線を取得するためには、重要なファクターがいくつもある。例えば、固体材料の適切な前処理、試料の秤量誤差、Vsの正確さ、Vs, Vd部の温度管理、圧力計の精度（飽和蒸気圧測定、平衡圧測定）、正確なガス導入、ガス放出や透過の無い部材の選択、サーマルトランスピレーションや非理想性の吸着量補正ならびにVdの正確さである。中でも、死容積（Vd）を如何に正確に測定するかは精度の高い等温線を測定する上で一番のポイントとなる。なぜなら、Vdは試料管や試料重量が変わると変化する値であり、また、LN₂やLAr等の冷媒を用いた測定の際には、大気圧変動、酸素等の冷媒への溶解や室温変化により冷媒の蒸発量が測定中随時変化しているためである。そこで、各吸着装置メーカーは吸着等温線測定中にVdの値を変化させないように工夫（下記（1）～（4））もしくは吸着測定中のVdの変化を補償（下記（5））することを行っている。

- (1) 等温ジャケット法
- (2) デュワーエレベーター法
- (3) 真空ジャケット法
- (4) LN₂移動法¹⁾
- (5) ブランク試料管プレ測定

しかしながら、(1)～(4)についてはいずれも測定中にVdが若干変化し、(5)については前もって測定したVdの変化値が必ずある材料の測定時のVd変化値と一致するという保証は全くない。そこで、弊社ではこれらの問題を克服すべく、死容積連続測定法（AFSMTM: Advanced Free Space Measurement）を開発し、新たな定容量型吸着量測定装置（BELSORP-miniII（図2）、BELSORP-max（図3））に本方法を採用した。両者の特徴として、miniIIは最大3検体の吸着等温線の同時測定が可能であり、主に比表面積やメソ孔を持った細孔評価を得意とする。一方、maxは業界初の13.33Pa(FS)センサーを備え、極低相対圧(P/P0=10⁻⁸)からの吸着等温線測定が最大2検体同時に行うことができるため、miniIIの得意分野のみならず、マイクロ孔評価や低比表面積評価ならびに金属分散度等の評価をも可能としている。

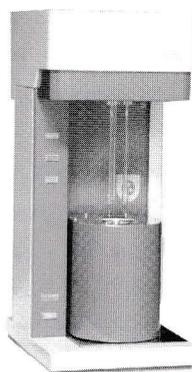


図2. BELSORP-miniII



図3. BELSORP-max 外観

2. 死容積連続測定法 (AFSM™) の概要

通常、LN₂やLArで試料管を浸した後、初期のVdをヘリウムを用いて測定する。従来の方法では先に述べたように、測定中何らかの方法を用いてこの値をできるだけ変化させないような工夫を行ってきた。しかしながら、死容積連続測定法においては、吸着等温線測定中、デュワー瓶内の液体窒素が気化することにより液面レベルが徐々に減少し、サンプル管の死容積は刻々と変化していく事をそのまま利用することとした。つまり、圧力計を備えたポートに死容積リファレンス管（空の試料管：測定に使用する試料管と同径）を測定用の試料管と並べて液体窒素に浸し（図4）、吸着測定前に、サンプル管と死容積リファレンス管の死容積を測定した後、刻々と変化するリファレンス管の圧力値からVdの変化率を算出し、サンプル管内の死容積を算出するという方法である。具体的には、いま、液体窒素の液面が図4のレベル1の状態にあるとし、サンプル管の死容積をVd_(smp)(1)、死容積リファレンス管の死容積およびそのときの圧力をそれぞれVd_(ref)(1)、P_(ref)(1)とする。次に、液体窒素がレベル2まで低下したときの死容積リファレンス管の圧力をP_(ref)(2)とすると、レベル2での死容積リファレンス管の死容積Vd_(ref)(2)およびΔVd_(ref)は、式(1)、(2)の様に表すことができる。

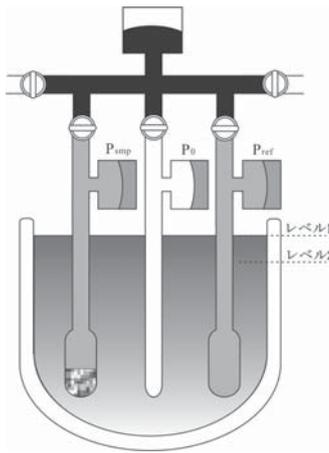


図4. 新規死容積連続測定法の概要

$$Vd_{ref}(2) = Vd_{ref}(1) \times P_{ref}(1) / P_{ref}(2) \quad \text{式(1)}$$

$$\Delta Vd_{ref} = Vd_{ref}(2) - Vd_{ref}(1) \quad \text{式(2)}$$

試料管と死容積リファレンス管の死容積変化は径が等しい（ $\Delta Vd_{smp} = \Delta Vd_{ref}$ 、弊社データより±0.2%以内）ため、レベル2での試料管の死容積Vd_(smp)(2)は、式(3)の様に表すことができる。

$$Vd_{smp}(2) = Vd_{smp}(1) + \Delta Vd_{smp} = Vd_{smp}(1) + \Delta Vd_{ref} \quad \text{式(3)}$$

このようにして、各測定点での死容積を実測補正することにより、信頼性の高いデータを得ることが可能となる。図5に液体窒素を冷媒として用いた際のリファレンス管の圧力変化とVdの変化量を表した。液体窒素の液面のレベル低下により、リファレンス管内の圧力が上昇するため、これを上式より換算すると結果的にVdの減少が起こっている事がわかる。別途、本条件においてレベルコントロールを用いた制御を行ったとし、液体窒素の液面レベルが±1mm変化すると仮定すると約0.073cc(STP)/gの吸着量変化に相当し、この変化を表面積に換算すると0.12m²/gのエラーをもつことになる²⁾。通常、吸着等温線測定のエラーは本項だけではないため、この値より大きなエラーになることが十分予測できる。これらのことから、通常、低比表面積サンプルの吸着測定の際には飽和蒸気圧の低いクリプトンガスを用いるか、巨大な試料管に多量の試料を充填することにより測定を行っているが、死容積連続測定法を用いることにより窒素を用いても十分低比表面積の評価が可能になると予測できる。また、液体窒素等の冷媒の液面レベルコントロールが不要となったため、装置の構造を簡略化でき、結果的にコストならびに故障頻度の低減をも可能となる。

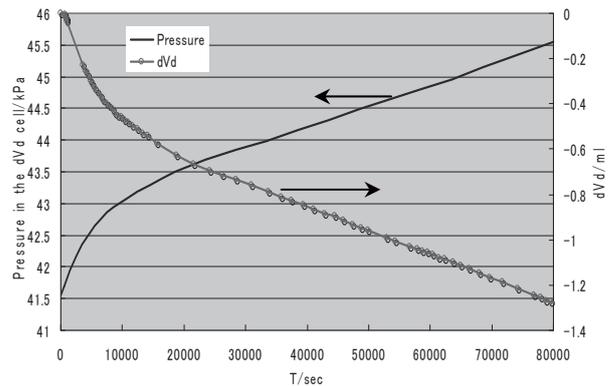


図5. リファレンス管内圧力変動およびVd変化

3. 測定精度

死容積連続測定法 (AFSM™) を備えた BELSORP-miniII を用いて、全表面積、細孔容量に関する測定精度を検証すると共に、マクロ孔細孔径測定の可能性を検証した。各項目を評価するため、イギリスLGC製、CRM製ならびにドイツBAM製の以下の基準試料を用いることとした。

表1. 基準試料概要

材料名	無孔性グラファイト化カーボンブラック	無孔性シリカ	マクロポーラスガラスビーズ
試料名(供給元)	LGC2102(LGC 製)	CRM170(CRM 製)	PM122(BAM 製)
基準値(比表面積値 or 平均細孔径)	69±2m ² /g (BET 法による)	1.05±0.05m ² /g (BET 法による)	140.2±3.9nm (水銀圧入法による)

表2. 全表面積およびその測定再現性

試料名	CRM-170	LGC2102	CRM-170	LGC2102	LGC2102	LGC2102	LGC2102	LGC2102
全表面積 (m ²)	0.116	0.746	0.978	3.938	7.085	14.030	21.529	35.224
再現性 (%)	6.9	1.77	1.3	0.59	0.33	0.30	0.05	0.05
測定回数	10	5	10	5	5	5	5	5

(1) 全表面積・細孔容量再現性

測定再現性の高さを証明するため、約0.15 gのLGC2102を305℃、3 hの真空排気を前処理条件として、窒素(77 K)による吸着等温線測定の結果を図6に示す。図内には9本の測定結果をのせているものの、非常に再現性の高いデータが得られたため、1本の吸着等温線のように見える。また図内には、比表面積評価のために相対圧0から0.3までの吸着量、ならびに細孔容量を評価するために相対圧0.9から1.0までの吸着量もあわせて図示しているがどの範囲においても等温線が良く一致していることがわかる。通常、ガス吸着装置による測定精度

$$\text{測定再現性 (\%)} = \pm (\text{標準偏差}) / \text{全表面積の平均値} \times 100 \quad \text{式 (4)}$$

測定結果および測定回数を表2に示し全表面積に対する再現性を図7に示す。一般的に、従来方法を用いた窒素(77 K)における低比表面積評価は5 m²/g以下では難しいとされてきたが⁶⁾、CRM170が安定的に測定できたことから、本方法による1 m²/g程度の低比表面積測定は十分可能である事を実験的に証明することができた。また、全表面積の測定再現性は0.1 m²で約7%、0.75 m²で約2%となり、従来法であるLN₂レベルコントロール法による死容積補正を行った場合、全表面積10 m²で再現性が約2%であったことから、死容積連続測定を

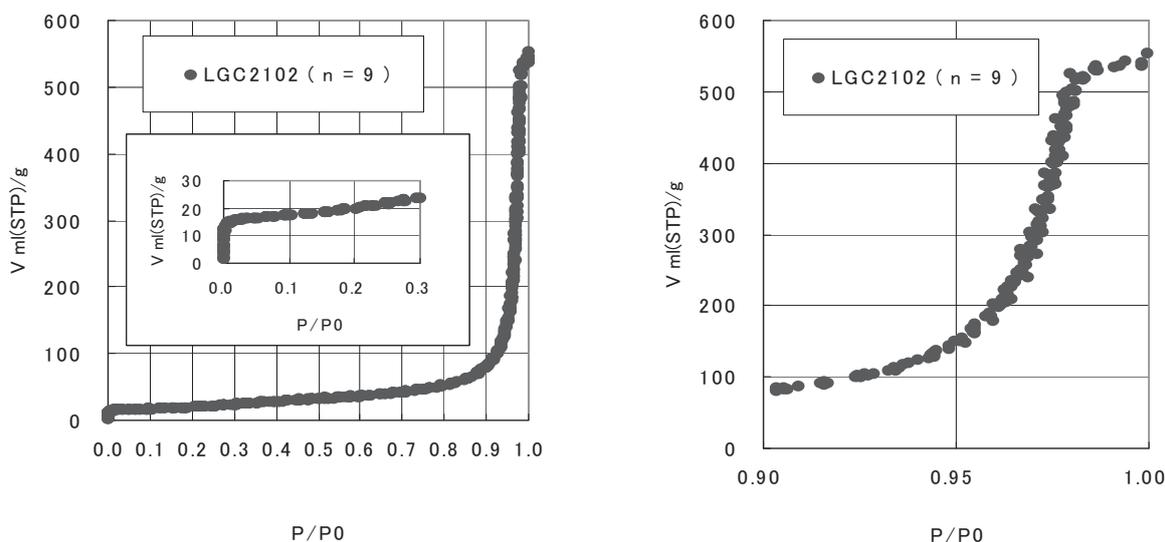


図6. LGC2102 吸着等温線 (N₂・77K)

には比表面積値の最小分解能を示しているが、本来この値のみでは不十分であると思われる。そこで、上記LGC2102ならびにCRM170の試料重量の変化による全表面積の再現性測定をおこなった。全表面積は相対圧0.5までの等温線を比表面積評価した値に重量値をかける事により算出した。測定精度のみの評価を目的とするため、同一の試料管を用いるとともに、秤量誤差を無くするため、1回の秤量により数回の測定を行うこととした。また、LGC2102ならびにCRM170の前処理は測定の都度行うこととし、前処理条件はLGC2102において上記のとおりとし、CRM170については140℃で12 hの真空排気を行った。なお、比表面積評価はBET多点法により行い、LGC2102ならびにCRM170のBET評価範囲は相対圧でそれぞれ、P/P0=0.04~0.145ならびにP/P0=0.05~0.30である。なお、最終的に以下の式(4)により測定再現性を求めた。

行うことにより約13倍近く再現性の向上をもたらすことがわかった。

別途細孔容量の再現性を評価するために、図6内相対圧0.9~1.0の吸着量を見ると、高再現性が得られているが、この吸着量の再現性はすなわち細孔容量の再現性の高さを表している。Gurvitsch 則によると、LGC2102の細孔容量は0.83cc/g ± 0.003cc/g (P/P0=0.99、細孔半径<93nm、BJH法吸着等温線側)となり、死容積連続法を用いたガス吸着法によるマクロ孔の細孔分布評価の可能性を示唆する高い再現性をしめした。

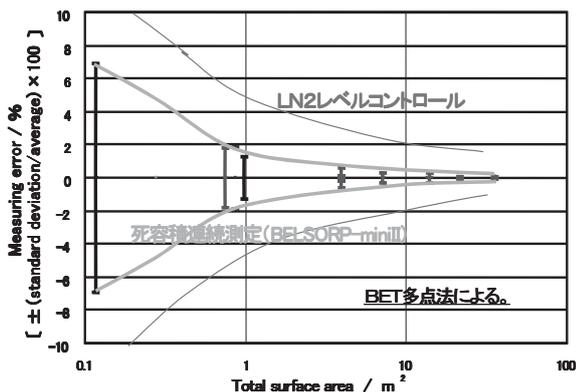


図7. 全表面積に対する測定再現性 (N₂・77K)

(2) マクロ細孔分布評価の可能性

これまでガス吸着法により評価できる細孔範囲はメソ孔（細孔直径 2-50nm）程度とされてきたが、上記のように B J H 法によると相対圧 0.99 で約 200nm までの測定が可能となる。そこで、高相対圧側の安定性を測るため、上記 BAM PM122（ポーラスガラスビーズ）を 110℃ 5 h の真空排気にて前処理を行い、窒素（77 K）により吸着等温線を相対圧 0.997 まで 3 回測定した。相対圧 0.9~1.0 に対する吸着量を表した吸着等温線の測定結果を図 8 に示す。

3 回の測定共に高い再現性を示しており、高相対圧での測定の安定性の高さを示している。この等温線を B J H 解析（基準等温線を無孔性シリカによる厚み補正）により平均細孔径の評価をすると、吸着側の等温線の場合、169.0±11.4nm となり、脱着側の等温線を使用した場合、143.8±0nm となった（図 9 参照）。通常、吸着等温線による細孔評価の場合、真の細孔径を評価するためには吸着側で評価し、脱着側からの値はボトルネックの径を評価するといわれている。本測定において脱着側からの細孔半径は基準試料の平均細孔径の値に含まれる。というのも、本試料は水銀圧入法のための基準試料であり、水銀圧入法による測定では原理上ボトルネック径を評価するため脱着

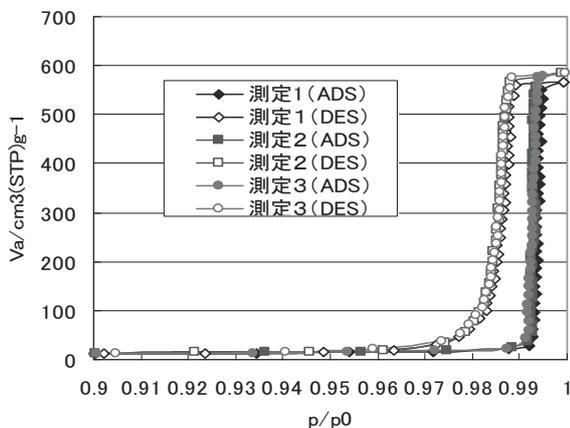


図8. PM122吸着等温線 (N₂・77K)

側からの細孔半径がこの基準値内に含まれることとなる。このように、相対圧 0.997 までの測定が安定的に可能であり、細孔直径 500nm までの細孔評価は、死容積連続測定を含んだガス吸着法により十分可能であることが証明できた。

4. おわりに

新規死容積測定 (AFSM™) を備えた定容量法により、これまで窒素 (77 K) を用いたガス吸着法では不可能であった低比表面積測定 (約 1 m²/g)、ならびにマクロ孔測定 (直径: 500nm) をも精度良く測定することが可能となった。前者においては、全表面積による測定精度を検証したところ、0.1m²で約 7%、0.75m²で約 2%となり、LN₂レベルコントロール法による死容積補正を行った場合と比較すると、約 13 倍近く再現性の向上をもたらす結果となった。本法を用いることにより、従来の K r 測定による低比表面積測定用のための高度な真空装置や低圧用の圧力計が不要になるため、コストダウンを可能とする。別途、後者において、これまで不明瞭であったマクロ孔評価の可能性を示し、マクロ孔測定用の水銀ポロシメーターをも不要とする新規技術の可能性を示唆した。今回、本技術によるマイクロ孔評価の件は割愛させて頂いたが、十分な測定ができていることを別紙にて紹介している。今後より多くのアプリケーションに対し本技術並びに弊社製品が用いられることを期待する。

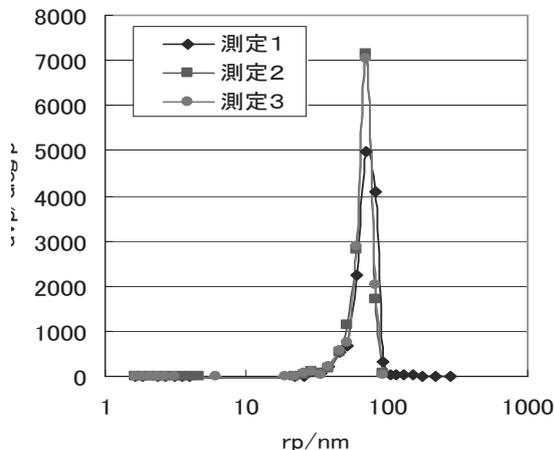


図9. PM122細孔分布 (B J H 法脱着側による)

参考文献

- 1) H. Naono and K. Nakai, J. Colloid Interface Sci., 128, 146 (1989)
- 2) K. Nakai, J. Sonoda, H. Iegami and H. Naono, Adsorption 11, 227 (2005)
- 3) Certificated Reference Material sheet of LGC 2102 from LGC
- 4) Certificated Reference Material sheet of CRM 170 from BCR
- 5) Certificated Reference Material sheet of BAM-PM-122 from BAM
- 6) F. Rouquerol, J. Rouquerol and K.S.W. Sing, Adsorption by powders and porous solids, Academic Press, New York (1999)
- 7) K. Nakai, J. Sonoda, M. Yoshida, M. Hakuman and H. Naono, From Zeolites and MOF materials-40th IZC 70, 831 Elsevier(2007)

仲井 和之

勤務先

日本ベル株式会社
取締役技術開発部部長



経歴

1987年3月 関西学院大学大学院理学研究科修士課程卒業
1987年4月 日本エム・ケー・エス株式会社入社
1988年4月 日本ベル株式会社設立
2001年7月 関西学院大学大学院 博士(理学)取得
2007年6月 (独) 理化学研究所客員研究員 空間秩序研究チーム

吉田 将之

勤務先

日本ベル株式会社
開発部開発1課課長



経歴

1998年3月 熊本大学大学院工学研究科修士課程修了
1999年4月 米国サウスキャロライナ大学化学工学科研究員
2001年3月 熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了 博士(工学)取得
2001年4月 日本ベル株式会社技術開発部入社
2005年10月 京都大学大学院工学研究科受託研究員
2006年4月 日本ベル株式会社開発部開発1課(現職)

研究ハイライト

液化DMEを利用する常温動作・超高効率 多孔質固体脱水プロセスの発明および開発

Invention and development of super energy-saving drying
process of porous solids by recycling liquefied DME gas.

電力中央研究所 エネルギー技術研究所
Energy Engineering Research Laboratory,
Central Research Institute of Electric Power Industry

神田 英輝
Hideki Kanda

1. はじめに

高水分炭(亜瀝青炭や褐炭)は世界で最も多い多孔体である。亜瀝青炭や褐炭は石炭全体の約4割を占め、とりわけ米国、豪州、ロシア、中国、ドイツ、インドネシアに集中している。

これらの石炭は炭化度が低いので多孔質構造を有し、元素組成でも酸素や水素の割合が多く、細孔壁には様々な官能基が存在する。この酸素や水素原子を含む官能基が、水と水素結合を形成するため、脱水(乾燥)が困難である。このため、山元(産炭地)において発電所の燃焼排ガスの余熱で水分を蒸発させる方法が採られている。この方法が原因で、例えば、豪州ビクトリア州のある石炭火力発電所の火炉の体積は、日本の火炉の3倍にもなる。これは用いる石炭が水分67%の褐炭であり、石炭由来の燃焼ガスの約2倍の量の水蒸気が、火炉に共に投入されるためである。熱密度の低下が原因で、この発電所の発電効率は約28%であり、日本の発電所の平均的な効率 42%より著しく低い。二酸化炭素排出量に換算すると、同じ発電規模で日本の 1.5 倍にも達する。

特に、米国と中国は国別での二酸化炭素の排出量が突出して多く、この二国だけで世界の二酸化炭素の排出量の4割を占める(2004年時点)。二国を含めた前述の国での高水分炭の脱水は、世界規模の二酸化炭素排出量の大幅削減の切り札である。それにも拘わらず、高水分炭が脱水されないのは、既存技術のエネルギー消費量が多く、また、コスト面でも商業ベースに達していないためである。

これまで多くの脱水技術が考案され、実用化が試みられてきた。しかし、これらは多量の化学品やエネルギーを消費する¹⁾。例えば、超臨界二酸化炭素を用いる方法²⁾の他に、以下の技術がある。flash dry、steam tube drying (STD)、steam fluidized bed drying (SFBD)、mechanical thermal expression (MTE)、hydrothermal drying (HTD)、Koppelman process (K-fuel)³⁾、upgraded of brown coal method (UBC)⁴⁻¹²⁾、Syncoal technique¹³⁾、hot water dewatering (HWD)¹⁴⁾、Encoal technique¹⁵⁾。これらは全て、100℃以上の高温・高圧条件で作動するので、装置コストやランニングコストが高い。

現在これらの中で、神戸製鋼所の UBC が最も実用化に近い状況にあり、インドネシアで 600 ton/d の原炭処理量のパイロットプラントによる試験が進んでいる。この方法では、石炭を軽質油で揚げることにより、限界に近い伝熱効率を達成するとともに、高効率な水の蒸発潜熱の回収を実現している。しかし脱水後の石炭には油が付着しており、この除去に 150–200℃での再加熱が必要であり、水の分離エネルギーが油の分離エネルギーに置き換わった、エネルギー多消費型であると解釈できる。また、UBCでは、自然発火しやすい石炭に多用されるブリケット化技術が用いられている。

これに関して、筆者は全く新たな概念に基づく、高効率脱水原理を発案し¹⁶⁾、そのプロセスの基本構成および性能を明らかにするとともに、世界初となる試作機の設計、開発、運転に成功した。この新型プロセスは非加熱、常温で作動するとともに、既存技術と比べて約半分の大幅な省エネルギー化が可能である。

2. DME脱水法の概略

筆者が発明したDME脱水法(DME dewaterization)の特徴は、常温において液化DME(ジメチルエーテル)で石炭内部の水分を抽出する点にある。この着想は、「これから燃やして火を作り出すもの(石炭)を脱水するのに、火で加熱するのは無駄ではないか」という、単純な疑問からである。そして「押して駄目なら引いてみな」の考えで、「加熱して水分を蒸発させるのが駄目なら、水を蒸発させるのではなく、液化ガスを使って液化ガスを蒸発させる」逆転の発想に至った。

DMEはプロパンやブタンなどのLPGに近い性質を有するが、プロパンやブタンとは異なり、原子構造に酸素を含むため、水素結合を形成するのが特徴である。また、DME自体が元来気体・液体両用の合成燃料として開発されたのも大きな利点である。沸点が -25°C なので、常温(25°C)において大気圧では気体燃料、6気圧程度に加圧すると液体燃料として利用できる。事実、気体燃料と液体燃料の資源に乏しい中華人民共和国では、近年の世界的な燃料価格の高騰と、石炭資源が極めて豊富である事と、既存のインフラ設備が調っていないことから、数百万トン/年級(既に300万トン/年級のユニットの存在が確認されているが、現実には更に大規模なユニットが存在するものと推測される。)のDME製造ユニットが建設ラッシュであるとともに、DMEを基準としたインフラ整備が進んでおり、重量換算、熱量換算ともに、LPGより安い価格で代替燃料として急激に普及中である。

DMEは水分抽出型の脱水プロセスにおいて、水分の抽剤として最も適した性質を有している。常温で液化した状態では、7~8重量%の水分を溶解する¹⁷⁾。また、DMEの比熱比は、温度にも依るものの、1.1~1.2であり、圧縮によるエネルギーが温度上昇ではなく、殆ど圧力上昇に費やされる性質を有する。このため、極めて少ない動力で圧縮することが可能である。その上、DMEは金属・ハロゲン・窒素・硫黄等の環境負荷物質を分子構造中に含まず、元々燃料が主な用途であるので、石炭に一部残留した場合でも、石炭と共に燃焼可能である。

こうしたDMEの特徴を利用して、図1に示す概念図のようなDME脱水法を発案した。まず、常温で石炭と液化DMEを混合さ

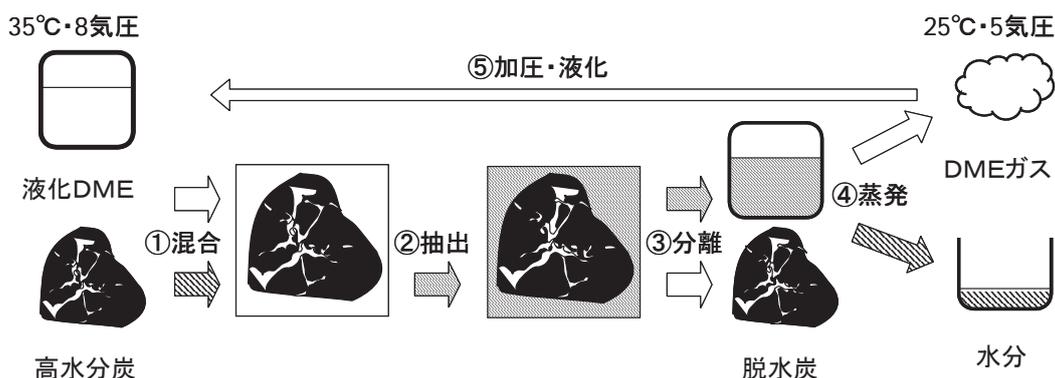


図1 DME脱水法の概念

せて、石炭の水分を抽出した後、液化DMEと石炭をある方法で分離し、水分を含んだDMEを減圧によってフラッシュ蒸留させ、液体状の排水と、ガス状のDMEに分離する。ガス状になったDMEは回収され、圧縮機で、昇温・昇圧された後、凝縮されて、再利用される。凝縮の際に放出される潜熱は、フラッシュ蒸発の際の熱源として回収利用される。

DME脱水法の可能性について、まず、試験管レベルの極めて簡易な仮実験で、液化DMEの脱水能力を確認した。その結果、液化DMEを流量10ml/分で、褐炭約8g(水分53%)が充填された筒状のカラムに25°Cで流通させた結果、10分程度で水分4%に脱水することに成功した。更に、図2のように、流すDMEの量を変えるだけで、脱水後の褐炭の水分量を自由自在に制御することも成功した。特に、自然発火が抑制でき、燃焼や輸送などに適し、現在国内で主に用いられている瀝青炭に近い、水分10%に調整できたのは大きな意味がある。既存技術では、高温加熱するので、ほぼ絶乾状態であり、水分量の制御が難しかった。このため、自然発火性などの問題が常に生じていたが、DME脱水法でこの問題を克服することができる。

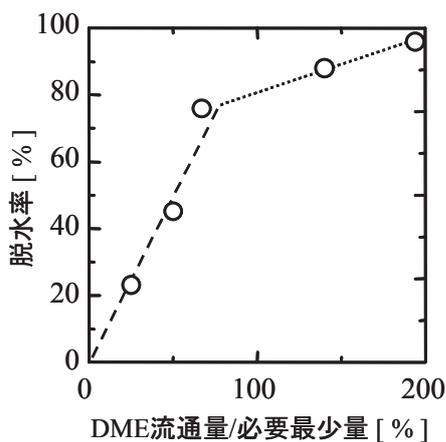


図2 DME脱水による褐炭残留水分量の制御

3. DME脱水プロセスの概略

実用 DME 脱水プラント(年間数百～数千トン級)の建造を

念頭に置いて、まずは、実機のプロトタイプと言える、約数万トン級のDME脱水プロセスの構成を図3で紹介する。

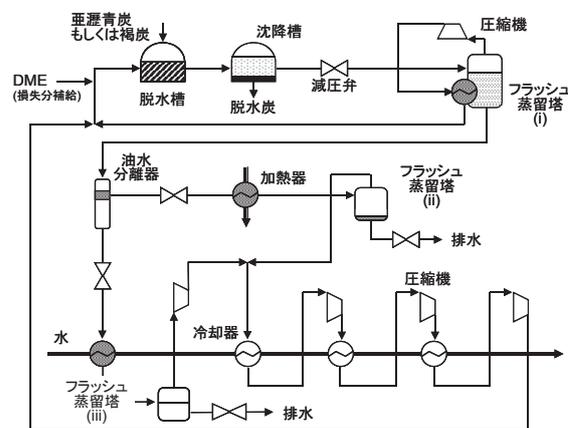


図3 DME脱水プロセスの構成概念図

まず、液化DMEと石炭を混合した後、ある方法でこれらを分離し、水分を含んだDMEをフラッシュ蒸留塔1で蒸発させる。ここで、DMEの約95%が蒸発し、このDMEガスを圧縮機で昇温・昇圧して凝縮する。生じる凝縮潜熱は、フラッシュ蒸留でのDMEの蒸発に必要な蒸発潜熱より小さい。これは、一般に高温ほど凝縮(蒸発)潜熱が小さいことと、蒸発側のDMEが水分を含むので純粋なDMEよりも蒸発潜熱が大きいことが原因である。また、熱交換器からの放熱による熱損失もある。残りの5%の液化DMEは蒸発せずに残り、この回収が必要であるが、むしろ、この現象はDME脱水プロセスにとって有用な効果をもたらす。

水を吸収したDMEを水と分離させるために蒸発させていくと、液化DME内の水の濃度が飽和以上になり、残った液化DMEに水が完全に溶けきれない状態になる。この状態になると、同じ液体であっても、水の相と、液体DMEの相とに自然に分かれる。石炭の表面官能基の一部は液化DMEによって切断され、液化DMEの中に溶け出しているが、これらの成分は水よりもDMEに溶けやすいため、水相とDME相を分離する事により、液化DME相に濃縮され、水相には移行しない。DME相はフラッシュ蒸留塔2に送られ、ここから石炭成分が濃縮された少量の水が排出される。この水は少量で濃縮された石炭成分が熱量を有するため、脱水炭に混ざることも考えられる。一方、水相はフラッシュ蒸留塔

3に送られ、浄化が容易な排水が得られる。

一方で、フラッシュ蒸留塔2・3で蒸発された液化 DME の回収には、一層の減圧が必要である。この減圧によって温度は常温以下になるので、常温の水か空気によってDMEを加熱、蒸発可能である。しかし、低圧から圧縮しなければならないので、少ない DME 回収量の割に圧縮機動力が大きくなる問題が生じる。このため、圧縮機を多段構成にすることで、所要エネルギーを低減した。但し、現実には、圧縮機自体のコストとの兼ね合いで圧縮段数が決まり、この液化 DME が全 DME 量の5%程度であるので、1段圧縮の構成になる可能性すらある。

また、図3にもあるように、DME 脱水プロセスには、常温の水か空気による冷却器が必要である。これは圧縮機によってプロセスの系内部に仕事が入り込むためであり、冷却せずに DME を循環し続けると、系内の DME の温度は上昇し続ける。冷却器の位置は任意に決定でき、ここでは、多段圧縮機によるDMEの回収工程で用いた。また、先述の熱交換器からの放熱も冷却の一種と見なせる。

4. DME脱水プロセスの性能試算

DME脱水プロセスの性能を試算するにあたり、フラッシュ蒸発用の熱交換器において、アプローチ温度を 10℃に設定した。本来は、アプローチ温度が大きいほど、熱交換器が小さくなり、装置コストが小さくなるメリットがあるが、一方で、DMEが蒸発した後の圧力が低下するので、圧縮機の圧縮比が大きくなり所要動力が大きくなる。このため、実現可能な限界である10℃に設定したものである。

また、各圧縮機の理想的な断熱効率を意味するポリロープ効率を計算した結果、何れも 75~76%であった。一般に、装置が大型化すると、ポリロープ効率も向上するので、将来的な大型化を前提とした試算であることを考え、ここでは圧縮機の断熱効率をポリロープ効率とほぼ同じ 75%に設定した。

これらの条件に、プロセス内最高温度を 50℃未満、DME 損失量 1%未満の条件を加えて、DMEと水の物質収支と熱収支の連立方程式の収束演算を行い、図4のように定常運転時のDME脱水プロセスの温度、圧力状態を明らかにした。なお、収束計算の際、収束条件が足りないため、先述の熱交換器における放熱

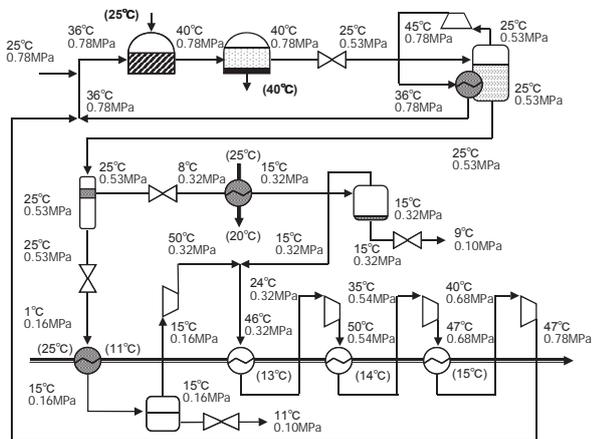


図4 DME脱水プロセスの定常状態における温度と圧力

量を、収束計算のための調節パラメーターとした。なお、DME 損失量 1%未満の条件は、DME の供給会社のニーズ(DMEの消費拡大)と、脱水プロセスユーザーのニーズ(DMEの消費抑制)から暫定的に決定した仮の値である。実際には、損失量を増やすことも減らすことも可能であり、最終的には市場メカニズムによって自ずと決定されるものだと考えている。

この計算によって、得られた物質収支を図5に、エネルギー収支を図6に示す。エネルギーの正負は装置内の DME(と水)が得たエネルギーを示す。図6の各圧縮機のエネルギーは断熱効率を考慮済みの値である。得られた全ての圧縮機の所要エネルギーの総和を、発電効率を 0.35 と仮定して、一次エネルギーに換算した結果、約 1100kJ/kg-水で脱水可能であることが明らかになった。現実には、発電効率はこの値より高いので、脱水所要エネルギーは更に小さくなる。また、その他の動力として、送液ポンプ動力などが考えられるが、気体の圧縮と、液体の送液のエネルギーを考えれば解るように、無視してほぼ差し支えない。水の蒸発潜熱は温度にも依るものの、常温で約 2500kJ/kg-水、100℃で約 2200 kJ/kg-水である。また UBC 実用機の所要エネルギーの理論値は約 2100 kJ/kg-水であり、これらの値と比較すると、DME脱水技術が如何に驚異的な省エネルギー脱水技術であるかが解る。

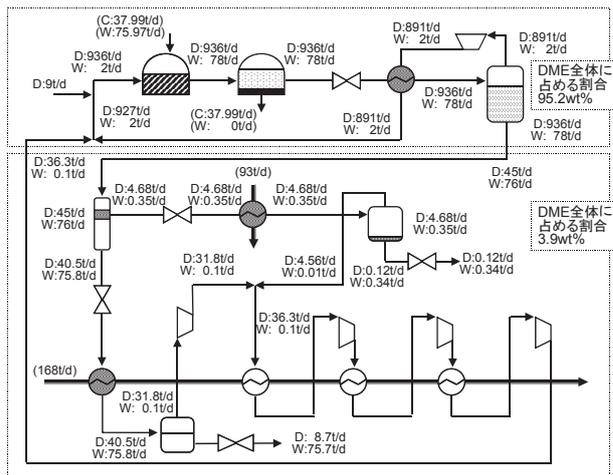


図5 DME脱水プロセスの物質収支 (D=DME, W=水, C=石炭)

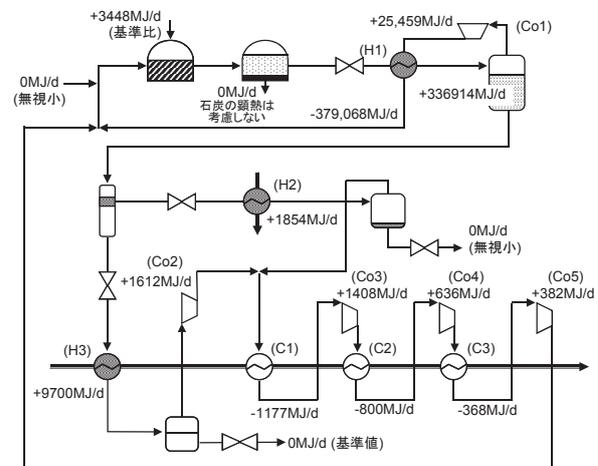


図6 DME脱水プロセスのエネルギー収支

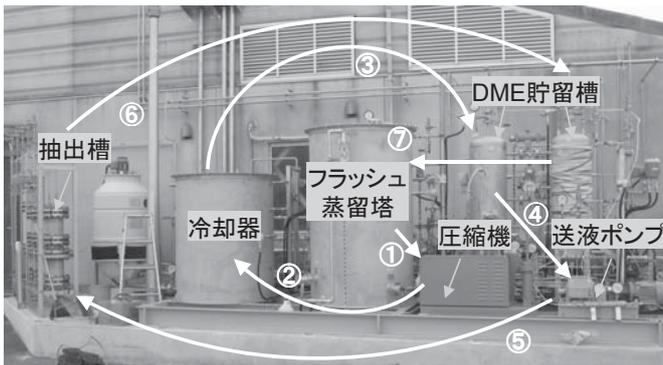


写真1 DME脱水プロセスの試作機 (矢印と番号はDMEの循環ルート)

5. DME脱水プロセス試作機の開発および石炭脱水試験

DMEは燃料としての特性に関する研究は進んでいるものの、液化状態での物性や水との親和性など、DME脱水プロセスの試作機を設計する上で必要なデータが不足した状況での、世界初の試作であったので、試験管レベルでの試験の経験を頼りに設計・製作し、試験管レベルから約1000倍のスケールアップを行った。なお、本設備は高圧ガス保安法が定める、第一種製造設備である。

試作機は写真1に示すものであり、図3の基本構成を元に、フラッシュ蒸留1回、圧縮機1機の最もシンプルな構成で製作した。写真内の矢印と数字の順番でDMEが試作機内を流れる。抽出槽は内径が約15cm、長さが約55cmであり、処理量は10L/バッチである。なお、本試作機はバッチ式であるが、既に幾つかの連続処理方式を考案済¹⁶⁾である。

DME貯留槽はDMEを最大150L充填可能である。これを2つ設けることにより、DMEによる脱水部分だけの試験や、DMEの蒸発から再凝縮だけの試験や、DMEを完全に装置内を循環させる試験も可能である。

フラッシュ蒸留塔と凝縮塔は、内部にらせん状の管が収められている。塔の内部が常温の水で満たされており、このらせん状の管が浸っている。各々のらせん状の管の中をDMEが流れて蒸発もしくは凝縮する。更に、フラッシュ蒸留塔の内部には、同じく水中に浸っている100Lの空洞容器があり、らせん状の管の末端から、DMEと水の混合物を、この空洞容器へ噴射することでフラッシュ蒸留する。なお、水は、フラッシュ蒸留塔と凝縮塔の間を循環するので温度が同一に保たれる。また、ヒーターとクーラーが付属しており、様々な温度条件での試験や、フラッシュ蒸留塔と凝縮塔の温度を変えた試験も可能である。

また、送液ポンプは最大毎時400L(液体換算)の出力、圧縮機は最大100L(液体換算)の出力である。これらの機器は通常のLPG用途の市販品をパッキンをDME専用のものに取り替えただけのものである。DMEの完全循環試験の際には、送液ポンプの出力をインバータ自動制御で、リアルタイムで圧縮機出口のガス流量とシンクロさせるとともに、フラッシュ蒸留塔直前の減圧弁の開度を、フラッシュ蒸留塔の内部の圧力を一定に保持するようにリアルタイムで自動制御することによって、送液ポンプと圧縮機の双方の出力を、一定に保持した状態で一致させることが可能である。

この試作機を用いて、4~8mmの粒径に粗粉碎した、水分42%の亜瀝青炭を、自然発火しない条件である水分13%に脱水でき、水分量の自在な制御に成功した。また、脱水炭は、湿度100%で2週間放置しても水分15%に戻っただけで、海上輸送時等の課題である再湿潤の抑制にも成功した。これは石炭細孔内の表面官能基が石化DMEで切断され、石炭が改質されたためだと考えている。更に、絶乾状態での酸化反応性の抑制も確認し、安全な脱水炭の製造に成功した。

また、脱水前後で石炭組成は変化せず、更に、排水は金属類を含まず、BODは数百~数千ppm程度であった。先述の排水浄化を導入すれば、数ppm~数十ppm程度に低減可能だと考えており、汎用レベルの排水処理技術で対応できることが明らかになった。

更に、試作機は、真夏でも圧縮機出口温度50℃以下の常温運転に成功した。所要エネルギーでも、本試作機は小規模で構造や機器や運転条件を、全く最適化していないにも拘わらず、その圧縮機動力は一次エネルギー換算で約2000kJ/kg-水であり、既存プロセスの全ての理論値を下回ることに成功した。なお、既存の処理能力約数百トン/年のDME圧縮機の性能を調査したところ、約1600kJ/kg-水での脱水が、最適化を全く行わない状態でも直ちに可能であることも判明している。

なお、本試作機による基本試験は、数年前に終了済みであり、既に本試作機は停止している。

6. DME脱水法の更なる可能性

また、DME脱水法は、石炭に限らず、ほぼ全ての多孔体、更に多孔体や固体以外でも、ほぼ全ての高含水物質を脱水可能である。また、対象物に含まれる親油性の有毒物質をDMEで除去しながらの脱水も可能である。

さらに、DMEの液化と蒸発を繰り返して脱水を行うので、この液化と蒸発に要する省エネルギー化が重要であるが、このプロセスは常温で作動する特徴により、DMEの液化と蒸発も常温で行われるため、常温付近での熱交換が鍵になる。ここで、未利用の低レベルの工場廃熱・都市廃熱・地下深くの温度等は、季節に拘わらずほぼ一定の温度であるので、季節や時間帯によっては、大気とこれらとの温度差を利用することによって、DMEの液化と蒸発が可能になる。つまり、年間の内、一定の期間で、DMEの液化・蒸発に要する圧縮機エネルギーを外部から投入しなくて良い、究極の省エネルギー状態での運転が可能になる。

更に本技術は、高濃度のPCBで汚染された河川底質から、PCBを常温・非加熱で99.1%除去することにも成功している。また、本技術は、有機化合物や重油などの土壤汚染物質の除去も可能な上に、従来技術とは異なり底質や土壤にDMEは残留しない¹⁸⁾。

7. DME脱水メカニズムへの計算機化学による取り組み

以上のように、DME脱水法は、極めて優れた脱水技術であるが、その脱水メカニズムには不明な点が多い。例えば、炭種にも

依るものの、石炭の細孔内部で、水と液化DMEが入れ替わる「置換」が、単なる液体同士の相互拡散では説明できない、数分オーダで起きている。これらについて、毛管凝縮に似た、毛管相分離現象が関係しているもの推察した。つまり、DMEが流れる上流側と下流側で、DME中の水分濃度が異なり、この水分濃度の異なるDMEに挟まれた細孔内部の「凝縮水」では、Laplace 効果で増幅された圧力勾配が発生し、これが「凝縮水」を押し流している可能性があるのではないかと推察している。

将来的に凝縮水の脱水現象の動的過程を観察可能にするため、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて、平衡状態における、細孔内部での毛管相分離現象を観察し、その熱力学モデル化に世界で初めて成功した。これは、細孔径分布評価法にも応用可能であり、特許出願している¹⁹⁾。

いきなり石炭内の水とDMEの毛管相分離現象をシミュレートするのは困難であるので、第一歩として、スリット状ナノ細孔内におけるLJ(Lennard-Jones)液体の相分離現象を対象とした。ユニットセルの模式図を図7に示す。細孔壁はLJ酸素のランダム構造、2種類の液体は両方LJアルゴン、異なる液体間のポテンシャル

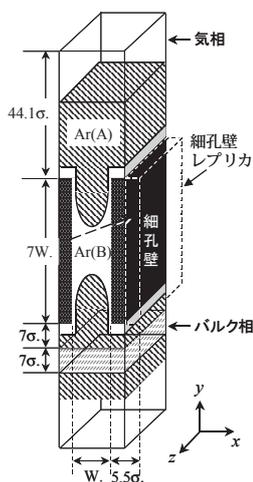
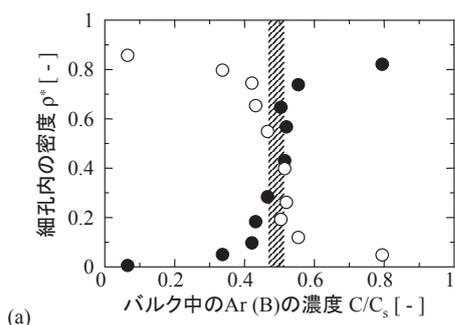


図7 MDシミュレーションセル

強度を、同じ液体間の0.8倍とした。2種類の液体の飽和濃度は0.044である。また、アルゴンA細孔壁ポテンシャル強度を、アルゴンBの0.5倍とした。細孔幅はアルゴン粒子5.5~9.5個分である。ユニットセルの両端は細孔の外部に相当し、この部分におけるアルゴンBの濃度を様々に変えて、それぞれ平衡に到達した後の1μsから2μsの状態から、液相吸着等温線を決定した。

この吸着等温線を図8に示す。白印がアルゴンA、黒印がアルゴンBである。全ての細孔径において、ある濃度で急激に細孔内



(a)

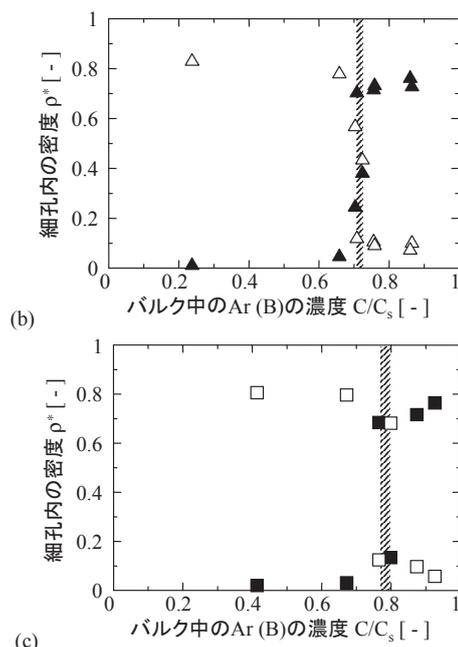


図8 液相吸着等温線 (a)W=5.5σ, (b)W=7.5σ, (c)W=9.5σ.

でアルゴンAとアルゴンBの数密度の大小関係が逆転する濃度がある。これが毛管相分離現象が起きる濃度である。

このMDシミュレーションとは独立して、液液相分離が生じる濃度と細孔幅の関係を記述するモデル式を構築した。

$$kT \ln \frac{C}{C_s} = -\frac{v\gamma}{\rho(x)} + \Delta\Psi(W, x)$$

ここで、kはボルツマン定数、Tは温度、Cは細孔外のアルゴンA相中のアルゴンBの濃度、C_sは同飽和濃度、vはアルゴンBの分子容、γは2液相の界面張力、xは細孔内の位置、ρは界面の局所曲率半径、Wは細孔幅である。ΔΨはアルゴンBの吸着ポテンシャルであり、相互作用形態や、アルゴンAとBに相当する相の間の相互作用などの影響を受けるので、関数系は限定されず、任意に設定可能である。本系では切断距離が3.5σで短いので、アルゴンBの吸着ポテンシャルだけで近似して構わない。

また、対称系の液液界面近傍では、ゼロ吸着面の両脇に同じ強度の張力面が2つ発生する。アルゴンA相にとっては凸界面であり、アルゴンBにとっては凹界面である。このため、それぞれの張力面の曲率半径は、正負が逆転しており、ゼロ吸着面で曲率半径を近似するGibbs-Tolman-Koenig-Buff効果は、2つの界面によって打ち消される可能性があり、今回はそのように近似した。この知見は、バルク界面の大規模シミュレーションで別途得たものである¹⁹⁾。

様々な細孔幅において毛管相分離現象が生じたアルゴンBの濃度について、MD結果とモデル式の予測を比較したところ、図9のように良好に一致した。同様の手順で既存のモデル²⁰⁻²³⁾も比較したが、こちらは著しい誤差が生じた。

本モデルは、現実の石炭におけるDME脱水の再現には程遠いものの、解明の糸口として平衡状態における基本モデルを熱力学的に数式化できた意義は大きいと考える。

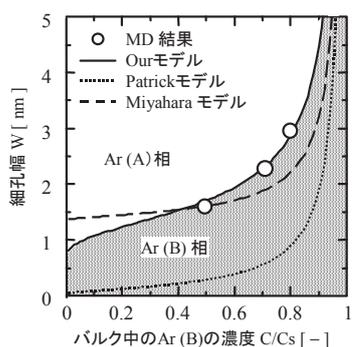


図9 毛管相分離モデルの検証

8. 今後の展開

DME脱水法は、常温で省エネルギー脱水ができるだけでなく、親油性有毒物質の除去や、多孔体に限らず、ほぼ全ての高含水物質の脱水が可能である。

更に、低レベル廃熱の利用によるエネルギー「ゼロ」の究極の省エネルギー化が可能である。既に下水汚泥に関しては、この特性に着目した、ある企業と共同開発を進めている¹⁸⁾。さらに現在も様々な物質を対象に、多くの企業と共同研究を協議中である。

新技術が故に、脱水機構には不明な点が多いものの、この点を解明しながら、今後、これらの企業と連携するとともに、米国プリンストン大学や京都大学都市環境工学専攻など、本技術に関心がある大学の協力も仰ぎながら、個々の用途に応じた、DME脱水プロセスの最適化、ならびに装置のスケールアップを行い、これらの知見を総合して、最終的な目標である石炭について早期の実用化を目指す計画である。

参考文献

- 1) Miura, K., K. Mae, R. Ashida, T. Tamura, and T. Ihara, *Fuel*, **81**, 1417–1422 (2002).
- 2) Iwai, Y., M. Amiya, T. Murozono, Y. Arai, and K. Sakanishi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2893–2896 (1998).
- 3) Couch, G.R., *Lignite Upgrading*, p. 25, (1990).
- 4) Simmons, J.J., U.S. Patent 4,705,533, registered in 1987, filed in 1986.
- 5) Okuma, O., K. Mae and Y. Nakako, *World Congr. III Chem. Eng.*, **1**, 457–460 (1986).
- 6) Okuma, O., K. Mae, T. Hirano and Y. Nakako, *Fuel Processing Technology*, **23**, 117–132 (1989).
- 7) Okuma, O., K. Mae, S. Yanai and Y. Nakako, *Fuel Processing Technology*, **22**, 73–86 (1989).
- 8) Yanagi, K., O. Okuma, T. Shigehisa, and T. Deguchi, U.S. Patent 5,556,436, registered in 1996, filed in 1994.
- 9) Deguchi, T., T. Shigehisa, S. Katsushima, R. Nakanishi, T. Shimizu, and O. Okuma, *Proceedings of 7th Australian Coal Sci. Conf.*, 479–485 (1996).
- 10) Terunuma, K., Y. Nakako and T. Matsumura, *World Congr. III Chem. Eng.*, **1**, 73–76 (1986).
- 11) Yosumuro, M., T. Deguchi, T. Shigehisa and K. Shimasaki,

Proceedings of Prospects for Coal Sci. in the 21st Century, 175–179 (2000).

- 12) Shigehisa, T., T. Deguchi, K. Shimasaki and E. Makino, *Proceedings of Int. Conf. Fluid and Therm. Energy Conv. (FTEC) 2000*, 175–179 (2000).
- 13) U. S. DOE, “Clean Coal Technology Demonstration Program Update 1995,” DOE Contract No: DOE/FE-0346 (1996).
- 14) Anderson, B., T.R. Johnson, and M. McIntosh, 1990 *Int. Coal Eng. Conf.*, 253–258 (1990).
- 15) U. S. DOE, “ENCOAL Mild Gasification Project,” DOE Contract No: DE-FC21-90MC27339 (1997).
- 16) H. Kanda, H. Makino and M. Miyahara, *Adsorption*, in press. 神田他、特願2002-161575等、原理特許から機械構造に至るまで、国内外で特許出願約百件。一部登録済み。
- 17) Holldorff, H. and H. Knapp, *Fluid Phase Equilibria*, **44**, 195–209 (1988).
- 18) 本件については、下記の電力中央研究所ホームページで、2007年5月16日および、同年11月12日にプレスリリースを公開。国内外の一般雑誌および新聞社約60社が掲載。NHK(関西)でも2007/11/12放映。<http://criepi.denken.or.jp/>
- 19) 神田、特願2005-206095 (2005/7/14)、H. Kanda and H. Makino, *Adsorption*, submitted.
- 20) Patrick, W.A. and N.F. Eberman, *J. Phys. Chem.*, **29**, 220–228 (1925).
- 21) Patrick, W.A. and D.C. Jones, *J. Phys. Chem.*, **29**, 1–10 (1925).
- 22) Miyahara, M., M. Kato, and M. Okazaki, *AIChE J.*, **40**, 1549–1557 (1994).
- 23) Miyahara, M., K. Suzuki, and M. Okazaki, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **30**, 683–690 (1997).

神田 英輝

電力中央研究所 エネルギー技術
研究所 主任研究員 兼DME脱
水技術実用化プロジェクトリーダー
博士(工学)



平成12年 京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 博士課程修了

平成12年–平成13年 電力中央研究所 エネルギー化学部 研究員

平成13年–平成16年 同主任研究員

平成16年– 電力中央研究所 エネルギー技術研究所 主任研究員 兼 DME脱水技術実用化プロジェクトリーダー

研究分野(特許含む): ナノ細孔内の気液固相転移シミュレーション、ナノ細孔内の液液毛管相分離シミュレーション、ナノ細孔特性評価、液化DME利用型省エネルギー常温脱水プロセス、石炭灰ハンドリング技術、石炭改質化学反応技術、汚泥燃料化技術、多孔体利用型温熱・冷熱両用蓄熱体、その他石炭火力発電

会 告

平成20年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領

学術賞

賞状、副賞ならびに記念品の授与をもって表彰致します。受賞対象者は吸着における科学技術に関する一連の論文、著作等、学術的研究成果が特に優れた正会員とし、1名程度を選考する予定です。

候補者をご推薦ください。自薦、他薦は問いません。推薦される方は下記の事項と論文のコピーを事務局にお送りください。

<送付事項・書類>

1. 候補者氏名、2. 生年月日、3. 所属、4. 略歴（学歴、職歴、研究略歴）、5. 連絡先（Eメールアドレスも含む）、6. 受賞対象研究名、7. 研究概要（800字以内）、8. 受賞対象研究に関連する論文、著作等のリスト、9. 代表的な論文等の別刷りあるいはコピー（3件程度）

奨励賞（三菱化学カルゴン賞）

賞状、副賞ならびに記念品の授与をもって表彰致します。受賞対象者は受賞年度において45歳未満の正会員とし、3名程度を選考する予定です。選考は過去3年間に発表された3件程度の論文に関して行います。

候補者をご推薦ください。自薦、他薦は問いません。推薦される方は下記の事項と論文のコピーを事務局にお送りください。

<送付事項・書類>

1. 候補者氏名、2. 生年月日（年齢）、3. 所属、4. 略歴（学歴、職歴、研究略歴）、5. 連絡先（Eメールアドレスも含む）、6. 受賞対象研究名、7. 研究概要（800字以内）、8. 対象となる論文リスト、9. 対象となる論文の別刷りあるいはコピー

技術賞

賞状および記念品の授与をもって表彰致します。受賞対象は維持会員である法人に属する技術者または技術グループが開発した技術とし、実用歴、実施例を考慮して2件程度を選考する予定です。

候補技術および開発にあたった技術者（5名以内）をご推薦ください。自薦・他薦は問いません。推薦される方は候補者に関する下記の事項を事務局にお送りください。

<送付事項・書類>

1. 維持会員名、2. 対象技術、3. 対象技術の開発を担当した技術者名（原則5名以内。グループで開発にあたった場合は全員の職・氏名）、4. 連絡先（Eメールアドレスも含む）5. 設計図、試験成績書あるいは学会発表など候補技術を証明するもの、6. 実用歴（納入先一覧で可）

●表彰式

2008年秋開催予定の第22回研究発表会期間中に開催予定の2008年度総会の席上で行います。

●受賞講演

学術賞および奨励賞（三菱化学カルゴン賞）の受賞者は、2008年秋開催予定の第22回研究発表会において、それぞれ特別講演および依頼講演をお願いする予定です。技術賞受賞者は、受賞後に開催される吸着シンポジウムでの講演をお願いする予定です。

●送付先

〒852-8521 長崎市文教町1-14 長崎大学工学部応用化学科応用物理化学研究室内
日本吸着学会事務局（担当 森口 勇）

●締切

2008年3月31日（事務局必着）

関連学会のお知らせ

第5回環境汚染におけるコロイド界面現象と界面科学の取り組み (IAP2008) The 5th Conference INTERFACES AGAINST POLLUTION

日 時 2008年6月1日(日)～4日(水)
場 所 京都大学時計台記念館
URL <http://www.rs.noda.tus.ac.jp/iap2008/>
主 催 IAP2008国内委員会
趣 旨

INTERFACES AGAINST POLLUTION は 環境問題に対するコロイド界面科学の取り組みをテーマに、ヨーロッパを中心に行われてきた150～200人規模の国際会議です。第5回の京都会議では

1. 自然環境、天然素材のコロイド界面科学
(粘土、金属酸化物、腐植物質、微生物、炭素材料)
2. 物資循環とコロイド界面科学
(移動現象、細孔内輸送、凝集沈降、濡れ、界面動電、コロイド担体輸送、レオロジー)
3. 環境修復技術の基礎としてのコロイド界面科学
(土壌汚染、水処理、大気汚染、吸着分離、膜分離、環境触媒、粘土バリア)
4. 環境にやさしい生産におけるコロイド界面科学
等を題材に学際的な討議を行います。また、「細孔における相挙動と輸送特性」や「表面構造と濡れ特性」など吸着分野の基礎に関連するセッションも設け、コロイド界面科学の幅広い討議を予定しています。

アブストラクト締め切り：2008年2月14日

参加費：50,000円（一般）30,000円（学生）

問い合わせ先

大井節男（農村工学研究所）TEL:029-838-7633 setooi@affrc.go.jp

足立泰久（筑波大学大学院生命環境科学研究科）iap2008@envr.tsukuba.ac.jp

編 集 委 員

委員長 尾関寿美男 (信州大学)
委員 飯山 拓 (信州大学) 中原 敏次 (栗田工業株式会社)
岩崎 訓 (大阪市立工業研究所) 中村 章寛 (大陽日酸株式会社)
神鳥 和彦 (大阪教育大学)

(五十音順)

Adsorption News Vol. 21 No. 4 (2007) 通巻 No. 83 2007年12月25日発行

事務局 〒852-8521 長崎市文教1-14 長崎大学工学部応用化学科 応用物理化学研究室
Tel: 095-819-2669 Fax: 095-819-2669 E-mail: jsad@ml.nagasaki-u.ac.jp

編 集 飯山 拓 (信州大学)
Tel: 0263-37-2469 Fax: 0263-37-2559 E-mail: tiiyama@shinshu-u.ac.jp

ホームページ <http://dione.shinshu-u.ac.jp/jsad>

印 刷 〒399-8205 長野県安曇野市豊科2572 有限会社 大気堂
Tel: 0263-72-2425 Fax: 0263-72-8185

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagasaki University
1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki, 852-8521 JAPAN
Tel: +81-95-819-2669 Fax: +81-95-819-2669 E-mail: jsad@ml.nagasaki-u.ac.jp

Editorial Chairman

Professor Sumio OZEKI
Faculty of Science, Shinshu University, 3-1-1 Asahi, Matsumoto, 390-8621 JAPAN
Tel: +81-263-37-2567 Fax: +81-263-37-2559 E-mail: sozeki@shinshu-u.ac.jp

Editor

Taku IIYAMA, Shinshu University
Tel: +81-263-37-2469 Fax: +81-263-37-2559 E-mail: tiiyama@shinshu-u.ac.jp

WWW of JSAd: <http://dione.shinshu-u.ac.jp/jsad>