

Adsorption News

Vol. 23, No. 4 (November 2009) 通巻No.91

目 次

○巻頭言	2
アメリカで思うこと	宮原 稔
○第23回日本吸着学会研究発表会のご案内	3
○第23回日本吸着学会研究発表会プログラム	4
○吸着学会学術賞受賞記念寄稿	7
吸着・イオン交換における拡散分離の基礎と応用	吉田 弘之
○吸着学会学術賞受賞記念寄稿	14
メソポーラス有機シリカの合成、表面特性、そして応用	稲垣 伸二
○技術ハイライト	20
圧力スイング吸着法によるNO _x リサイクル設備	大和矢 秀成
○第19回吸着シンポジウム（吸着夏の学校）報告	25
○会 告	27
平成22年度日本吸着学会賞	
受賞候補者推薦のお願いと要領	
FOA10参加登録料の援助について	
○関連学会のお知らせ	29
○維持会員一覧	31

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

アメリカで思うこと

京都大学工学研究科

宮 原 稔



編集局から「巻頭言」のご依頼をいただいた際には、(見掛けはさておき)若輩の身で畏れ多いことと、一旦はお断りすることも頭をよぎったが、来年5月に開催予定の国際吸着会議FOA10 (10th International Conference on Fundamentals of Adsorption) のお世話をさせて頂いている立場から、FOA関連の文章を書けとの「業務命令」と理解し、僭越ながらお引き受けした次第である。なお、なにぶん、このような文章に慣れぬ身ゆえに、先号の巻頭言を読み直して、その題目までも模倣させて頂いた点、恐縮の極みながら、どうかご容赦を願いたい。

題目は模倣ながら、いまアメリカに来ているのは事実である。現地3泊という短期の出張。思えば近年、アメリカはじめ、諸外国が「近く」なったものだ。私は修士学生時代に留学の機会を頂戴し、アメリカで1年を過ごしたが、往復航空運賃が約30万円という金額では一時帰国も不可能ゆえ、日本を出発する際には「もはや今生の別れか」といった風の、大仰な感覚に圧倒されそうであったことを思い出す。また当時は、先生方も、海外出張とあれば「この機会に」と、いくつもの訪問先を巡る旅程を組み、1~2週を費やされることが多かったように思う。現地2、3泊の海外渡航も多く見られる現在の状況とは、まさに今昔の感である。

往時に比した近年の海外渡航の容易さをもたらしたのは、科研費を始めとする研究資金の使途の柔軟性の向上、(プラザ合意以後の)円高、科学技術基本法以後の研究資金の増大 などであろう。各種COEプログラムなどにより、若手教員はもとより、博士、ときには修士課程学生も海外出張に出かけられるという状況は、研究交流の実に加え、国際性や英語力の向上の点でも、有形無形の利益を与えてくれる、貴重かつたいへん有り難い環境と感じる。

しかしその一方で、このような状況は、国際会議の「乱立」を助長してはいまいか。また、「あわただしい」会議参加を強いてはいまいか。potentialな参加者数全体のパイが増えたわけだから、その受け皿である国際会議の数が増えるのは当然の結果であるし、一研究者が多数の会議に参加するならば、一回あたりにゆったりと時間を費やすこともはばかられ、時には自分の発表の前後のみ顔を出すといった行動様式となりがちなこと、また必然であろう。しかしこれでいいのだろうか? このような「細切れで多数の」会議に参加する研究者の集まりは、その研究分野全体の発展にどのように資するであろうか?

約30年の歴史を持つ「FOA」は、伝統的に「缶詰め」

の会議形式が多い(すみません、ようやく「業務命令」に関わる部分に筆がたどり着きました)。95年のFOA5では、まさに陸の孤島たる加洲Asilomarで「吸着の海」に一週間没頭したことが懐かしい。98年の仏Marseille郊外de Giensは設備や進行にやや不満が残ったものの、04年アリゾナ州Sedona、07年伊国Sicily島Giardini Naxosは陽光うららかな地で、いずれも「吸着漬け」の日々を謳歌し、幾多の新たなアイデアも得られた貴重な場であった。鈴木基之先生が主催された京都での92年FOA4と、金子克美先生による長崎の01年FOA7も、都市域の開催でありながら、「缶詰め」度の達成に腐心され、参加者にとって充実した時間となったと感ずる。「吸着」はまさに科学・工学・技術のいずれもが屋台骨を支える分野であるゆえに、細切れの一領域を見て／理解して事足れりとするのではなく、全分野を俯瞰できる場で、研究者・技術者がその海にどっぷりと、また、ゆったりと、浸りきることが、吸着分野の発展に有益に思う。

FOA10の淡路島での開催は、以上のような私の勝手な思い入れの結果である。交通の便などにはご不満も当然と感じ、恐縮いたすところ少なくないが、吸着学会会員各位には、ぜひ、2010年5月23-28日には他の予定をご排除いただき、「吸着の全分野の海にどっぷり浸る一週間」をお楽しみ下されたいへん有り難く、どうか、多数のご参加をお持ち申し上げる次第である。

(Florida大学にて)

(迫田先生、最後まで「模倣犯」ですみません↑)

宮原 稔	京都大学工学研究科化学工学専攻 教授
略歴	1982年3月 京都大学工学部化学工学科卒業
	1985年3月 京都大学大学院工学研究科修士課程化学工学専攻修了(84/8-85/7 文部省派遣留学生：米国 Wisconsin 大学化学工学専攻)
	1985年4月 住友化学工業
	1987年1月 京都大学工学部助手 (95/8-96/7 文部省在外研究員：米国 Cornell 大学化学工学専攻)
	1997年12月 京都大学工学研究科助教授
	2004年10月 京都大学工学研究科教授

第23回日本吸着学会研究発表会のご案内

日本吸着学会研究発表会は、昭和62年に豊橋技術科学大学で第1回が開催されて以来、学会員の皆様のリレーによって毎年各地で開催され、吸着分野の学術・技術の向上に貢献してきました。第1回の開催から22年経ち、日本中の開催地をほぼ一巡したことから、豊橋技術科学大学で再返の第1回にあたる第23回発表会を開催することとなりました。今後の日本吸着学会の一層の発展のため、多数の皆様のご参加をお願いいたします。

会 期 : 平成21年11月27日(金)、28日(土)

会 場 : 豊橋技術科学大学A棟(〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1)

詳細はキャンパスマップ(<http://www.tut.ac.jp/about/campusmap.html>)をご参照ください。

交 通 : JR東海道線・東海道新幹線、名鉄本線 豊橋駅下車。豊橋駅2番バスのりばから豊鉄バス「技科大前」行(路線番号34番)、「りすば豊橋」行(35番)、「福祉村」行(36、37番)のいずれかに乗車して「技科大前」下車(所要時間30分、運賃430円)。タクシーの場合、運賃は約3,000円。

宿 泊 : 各自で手配をお願いいたします。(豊橋駅周辺が便利です。会場周辺にはホテルがありません。)

総 合 受 付 : 豊橋技術科学大学A棟1階ロビー

講 演 会 場 : 豊橋技術科学大学A棟2階A101大講義室

ポスター会場 : 豊橋技術科学大学福利厚生施設内 ひばりラウンジ

懇 親 会 : 11月27日(金) 17:40-19:40 豊橋技術科学大学福利厚生施設内 コモンズ

発 表 要 領 : 口頭発表: 講演15分、質疑5分。ビデオプロジェクター(Power Point)で発表願います。
備え付けのパソコンをご利用の場合は、USBメモリーでデータをご持参の上、午前、午後それぞれの講演開始前に、パソコンにインストールしてください。ご持参のパソコンをご利用いただいても結構です。

ポスター発表 : 発表時間1時間30分。ポスターボードの掲示可能な範囲は、縦118cm×横88cm。

参 加 登 録 費 : [当日登録] 日本吸着学会・協賛学会会員: 8,000円(官・学)、10,000円(産)、4,000円(学生)
非会員: 10,000円(官・学)、12,000円(産)、4,000円(学生)

*参加登録費には要旨集代を含みます。(要旨集のみ購入の場合は1冊3,000円)

懇 親 会 費 : [当日登録] 一般7,000円、学生5,000円

研究発表会ホームページ: <http://23kyuchaku.tutms.tut.ac.jp/>

(逐次更新します。最新情報はホームページでご確認ください。)

実行委員会(申込・連絡先):

〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

豊橋技術科学大学工学部物質工学系 松本明彦

E-mail: 23kyuchaku@tutms.tut.ac.jp, TEL: 0532-47-0111(代表)、FAX: 0532-48-5833

第23回日本吸着学会研究発表会プログラム

第1日目 平成21年11月27日(金)

9:00-17:00 参加受付 [A棟1F]

9:30-10:30 口頭発表

[座長 松本明彦(豊橋技科大)]

- 1-01 相互貫入型配位錯体におけるゲート効果の細孔径・温度依存性
(京大院工) ○杉山隼人、渡邊 哲、田中秀樹、宮原 稔
- 1-02 Elastic Layer-structured MOFs (ELMs) の多様なゲート現象
(信大理) 近藤 篤、(新日鐵株) 上代 洋、(千葉大理) 野口浩志、藤堂あや、寺島幸史朗、中川智洋、知念亜矢子、大場友則、金子克美、○加納博文
- 1-03 磁場中での $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BF}_4)_2]$ (bpy) 錯体の N_2 吸着挙動
(信州大理) 小形 繁、橋川輝一、浜崎亜富、○尾関寿美男

10:30-11:30 口頭発表

[座長 宮原 稔(京大院工)]

- 1-04 トリスエチレンジアミンコバルト(III) 塩化物結晶に吸着されたゲスト分子の動的構造と物性
(阪大博物館) ○上田貴洋
- 1-05 重量法によるFAU型ハイシリカゼオライトへの混合有機溶剤蒸気の吸着平衡実験と分子シミュレーション
(明大院理工) 茅原一之、○鈴木優介、加部洵一、富田真司
- 1-06 円筒形細孔内における毛管凝縮現象のGCMCシミュレーション—吸着等温線と吸着状態の可視化
(県立広島大経営情報) ○盛岡良雄

11:30-12:00 招待講演(奨励賞(三菱化学カルゴン賞)受賞講演)

[座長 加納博文(千葉大理)]

- 1-A1 分子シミュレーションを活用したナノ細孔内三態相平衡・液液相平衡の熱力学モデルの構築
(電中研) 神田英輝

12:00-13:00 昼食(理事・評議員会)

13:00-14:30 ポスター発表[福利厚生施設ひばりラウンジ]

14:30-15:30 口頭発表

[座長 森口 勇(長崎大工)]

- 1-07 ピロリン酸で改質したカルシウムヒドロキシアパタイト粒子へのタンパク質吸着機構の解明
(大阪教育大) ○神鳥和彦、津山晋太郎、(島根大総合理工) 田中秀和、(大阪教育大) 石川達雄
- 1-08 Adsorption removal of dimethylsulfide from bioethanol using metal modified activated carbon
(産総研) ○Jintawat Chaichanawong, Takuji Yamamoto, Takao Ohmori, Akira Endo
- 1-09 ポリビニルアルコールのほう素吸着特性
(産総研) ○原田敦弘、徳丸隆之、高木俊之、遠藤 明

15:30-16:20 特別講演

[座長 松本明彦(豊橋技科大)]

- 1-S1 ASEANの工学系人材育成支援における日本のプレゼンス
アセアン工学系高等教育ネットワークプロジェクト チーフアドバイザー 堤 和男

16:30-17:30 日本吸着学会総会 [A101]、奨励賞(三菱化学カルゴン賞)授賞式

17:40-19:40 懇親会[福利厚生施設コモンズ]

第2日目 平成21年11月28日(土)

9:00-14:00 参加受付 [A棟1F]

9:10-10:30 口頭発表

[座長 飯山 拓(信州大理)]

- 2-10 MFI型ゼオライト中の Cu^+ とXeとの相互作用-構造・電子状態の解析-
(岡山大院自然) ○鳥越裕恵、大久保貴広、(京都工繊大) 湯村尚史、小林久芳、
(岡山大院自然) 黒田泰重
- 2-11 C_2H_2 および CO_2 に対するCuMFIの吸着応答性
(岡山大院自然) ○板谷篤司、(京都工繊大) 湯村尚史、(岡山大院自然) 大久保貴広、
(京都工繊大) 小林久芳、(岡山大院自然) 黒田泰重
- 2-12 有機-無機複合ポリマーより得た多孔カーボンの有機電解液中でのキャパシタ特性
(長崎大工) ○森口 勇、井手望水、西岡純一、山田博俊
- 2-13 規則性メソポーラスカーボンのEDLC特性
(横浜国大工) ○稲垣怜史・及川皓司・山本佳祐・窪田好浩

10:30-11:50 口頭発表

[座長 遠藤 明(産総研)]

- 2-14 リチウム修飾したメソポーラスシリカにおける特異的水素吸着挙動の解明
(東大院工) ○久保 優、牛山 浩、下嶋 敦、大久保達也
- 2-15 CO 分子を利用したMCM-41表面の酸特異性の解析
(岡山大院自然) ○黒田泰重、森 俊謙、大久保貴広、(岡山理大) 橘高茂治、(東工大) 岩本正和
- 2-16 中温廃熱を利用した圧力スウィング酸素分離用ペロプスカイトの収脱着特性とその速度論的検討
(九大院総理工) ○白石 純、草場 一、永長久寛、寺岡靖剛
- 2-17 超多孔性PEIキトサン樹脂におけるペプチド及びアミノ酸の二成分系吸着平衡
(阪府大院工) ○高橋佳志、吉田弘之

11:50-12:20 招待講演(奨励賞(三菱化学カルゴン賞)受賞講演)

[座長 寺岡靖剛(九大院工)]

- 2-A2 ハニカム吸着材を用いた CO_2 除去・濃縮システムの最適化に関する研究
(九大院工) 松隈洋介

12:20-13:20 昼食(Adsorption News編集委員会、運営委員会)

13:20-14:20 口頭発表

[座長 黒田泰重(岡山大院自然)]

- 2-18 水の凝固・融解温度によぼす細孔形状効果
(岡山理大理) ○森重國光、安永博昭、松谷有樹
- 2-19 カーボンナノ空間に閉じ込められた水溶液に対するX線散乱法からのアプローチ
(信州大理) ○二村竜祐、飯山 拓、浜崎亜富、尾関寿美男
- 2-20 液化DMEを抽出剤に用いる石炭吸着水・土壌汚染物質の常温除去技術の開発
(電中研) ○神田英輝

14:20-15:20 口頭発表

[座長 森重國光(岡山理大理)]

- 2-21 極低相対圧領域からの吸着等温線測定 I. カーボンブラックと活性炭に対する窒素吸着等温線
(日本ベル(株)) ○吉田将之、千田洋介、仲田陽子、白曼雅子、直野博光、仲井和之
- 2-22 圧力フィードバック法を用いた吸着等圧線・等量線の直接測定
(信州大理) ○重岡俊裕、飯山 拓、森田優平、松村祐宏、浜崎亜富、尾関寿美男、
(日本ベル(株)) 末吉俊信、仲井和之
- 2-23 加熱水蒸気による紙炭の製造と廃食用油吸着剤への応用
(阪府大院工) ○佐藤成朗、瀬尾知史、徳本勇人、吉田弘之

ポスター発表論文

- P-01 一方向凍結法を用いたゼオライトモノリスの創製
(京大院工) 青谷幸司、○森 弘喜、佐野紀彰、田門 肇
- P-02 集積型金属錯体Cu(dhbc)²(4, 4'-bpy)のゲート効果発現条件と表面特性変化
(石巻専修大理工) ○山崎達也、高橋慶彦
- P-03 吸着熱の抑制を目的とした蓄熱吸着剤の合成と応用
(東大生研) ○藤田洋崇、藤井隆夫、迫田章義
- P-04 Effects of surfactant on adsorption/desorption of saccharification enzymes onto/from lignocellulose
(東大生研) ○徐東準、藤田洋崇、藤井隆夫、迫田章義
- P-05 臭気成分脱離の抑制をめざした水蒸気吸着材の探索
(徳島大院ソシオテクノサイエンス) ○吉田貴則、加藤雅裕、堀河俊英、富田太平
- P-06 臭気発生を抑えた水蒸気吸着用イオン交換ゼオライトの探索
(徳島大院ソシオテクノサイエンス) ○山田健三、吉田貴則、加藤雅裕、堀河俊英、富田太平
- P-07 チタニアおよびシリカ-チタニア複合体のアセトアルデヒドの動的吸着と光分解能
(豊橋技科大工) ○上田将史、松本明彦
- P-08 ミクロカロリーメトリによるメソ多孔性シリカ-チタニアのアセトアルデヒド吸着特性の解析
(豊橋技科大工) ○寺尾雄太、松本明彦
- P-09 硝酸酸化処理による活性炭の調湿性能の向上
(大阪市工研) ○長谷川貴洋、岩崎 訓、(環境炭素材料研究所) 安部郁夫、
(住友ゴム工業株式会社) 山本勝志
- P-10 エポキシ樹脂の炭化における空気雰囲気の影響
(大阪市工研) ○岩崎 訓、長谷川貴洋
- P-11 アミノ基修飾タンニンゲルによる水溶液中からのホウ素の吸着分離
(東工大総理工) ○林 哲全、金 演鎬、森貞真太郎、中野義夫
- P-12 カーボンナノ空間中の有機電解質溶液の構造(千葉大院理) ○田中亜季実、大場友則、加納博文、
(信大理) 飯山 拓、尾関寿美男、(千葉大院理) 金子克美
- P-13 一次元ナノ細孔内における鎖状分子集団の擬似凝固挙動
(京大院工) ○沼口遼平、渡邊 哲、田中秀樹、宮原 稔
- P-14 液体表面の形状と平衡蒸気圧についてのGCMCシミュレーション-液滴と気泡に対するKelvin式の適用性
(県立広島大経営情報) 今井雅春、阪田浩之、佐崎有佳、盛岡良雄
- P-15 超臨界CO₂におけるMSC5Aへの有機化合物の吸着測定-3成分系-
(明大院理工) 茅原一之、○永嶋秀明、引田舞依、鈴木良太
- P-16 FAU型ハイシリカゼオライトにおける有機塩素化合物の吸着速度実験とMDシミュレーション
(明大院理工) 茅原一之、○富田真司、鈴木優介、齋藤健太、松本隆志
- P-17 有機塩素化合物の吸着とMDシミュレーション
(明大院理工) 茅原一之、○寺村裕貴、齋藤健太、金子洋介
- P-18 Stop & Go シミュレーションを用いた多成分系ガス吸着の検討
(明大院理工) 茅原一之、○寺村裕貴、中村英紀、金子洋介
- P-19 Dual-Reflux PSA シミュレーションによる操作条件の検討
(明大院理工) 藤澤良成、結城智博、○千代田拓也、澤田啓太、安達太起夫、茅原一之
- P-20 VOC回収用Dual-Reflux PSAの操作条件の検討
(月島環境エンジニアリング(株)) ○藤澤良成、結城智博、千代田拓也、澤田啓太、安達太起夫、茅原一之
- P-21 GCMCシミュレーションによるスリット型炭素細孔への低級アルコールの吸着に関する研究
(東京電機大院理工) ○折原圭孝、延澤聡美、類家正稔
- P-22 活性炭素繊維への低級アルコール吸着の熱量法による検討
(東京電機大院理工) ○延澤聡美、類家正稔
- P-23 環境分析用メタノール吸着材に関する検討
(北大院工) ○阿保和貴、江口愛子、山田 泉、向井 紳
- P-24 有機-無機ハイブリッドナノ細孔体を用いる流通法によるCO₂分離
(千葉大院理) ○宋 馳、伊藤努武、(新日鉄(株)) 上代 洋、
(千葉大院理) 大場友則、金子克美、加納博文
- P-25 周波数応答法を用いたメソ多孔性シリカ細孔内への気体拡散の解析
(豊橋技科大工) ○中野成樹、松本明彦
- P-26 沖縄赤土粘土のヘテロ凝集と界面沈降特性
(農工研) ○大井節男、(茨城大農) 中石克也、(岩手大農) 小林幹佳、(農工研) 樽屋啓之、
(茨城大農) 佐久田 茜

吸着学会学術賞受賞記念寄稿

吸着・イオン交換における 拡散分離の基礎と応用

Fundamentals and Applications of
Diffusional Separation in Adsorption and
Ion Exchange

大阪府立大学 大学院工学研究科

Department of Chemical Engineering, Graduate School of
Engineering, Osaka Prefecture University

吉田 弘之

Hiroyuki Yoshida

1. はじめに

平成20年度日本吸着学会学術賞を賜り、誠に光栄に存じます。受賞対象は、筆者の研究生活のほぼすべての期間に渡り、研究室の多くの学生諸君の協力のもとに進めてきたものです。ここでは、対象となりました成果の一端を紹介させていただきます。

2. 吸着・イオン交換における拡散分離の基礎

2.1. イオン交換樹脂粒子内自己拡散係数の推算^{1,2)}

筆者がこの研究を行った当時、樹脂相自己拡散係数は、樹脂の架橋度、溶液濃度の影響を強く受けることが明らかにされていたが、イオンや樹脂の種類、溶液濃度によりばらばらな値となり統一的にとらえることができなかった。

筆者は、架橋度が大きくなるほど、また溶液濃度が高くなるほど樹脂が収縮し、編み目構造が緻密になるためであると考え、この架橋度の実質的な変化を式(1)の修正架橋度 X' で考慮した。

$$X' = \left(\frac{V_H^W}{V} \right) X \quad (1)$$

ここで、 X は樹脂の架橋度(%)、 V_H^W/V は水中におけるH型樹脂の体積 V_H^W と対象としているイオンで飽和した樹脂の溶液中における体積 V との比である。図1に拡散係数比 $\bar{D}/D_L^0$ と修正架橋度 X' の関係を示した。拡散係数はイオンの価数 Z ごとに直線関係を示し、しかも2価イオンの直線の勾配は1価イオンの2倍、3価イオンは1価イオンの3倍となった。これらの結果から、自己拡散係数の推算式として式(2)¹⁾を得た。

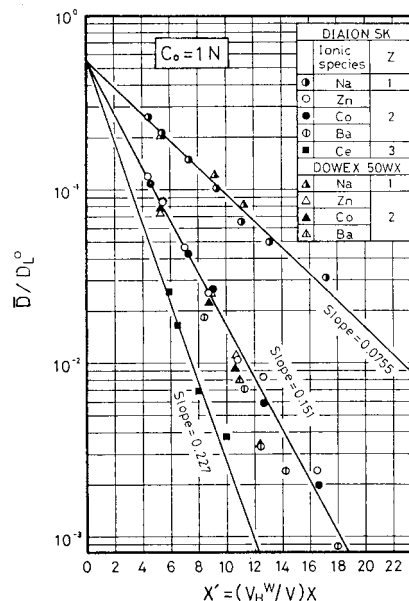


図1 拡散係数比 $\bar{D}/D_L^0$ と修正架橋度 X' の関係

$$\frac{\bar{D}}{D_L^0} = 0.55 \exp(-0.174ZX') \quad (2)$$

ここで、 D_L^0 は液相無限希釈溶液中における自己拡散係数 (m^2s^{-1}) でNernst-Einstein式から求められる。

以上の式中の V_H^W/V はイオンの原子量を価数で割った E 、および X の範囲によって、次式から推算できる²⁾。

$E \geq 15$, $3 \leq X \leq 16$ のとき、

$$\frac{V_H^W}{V} = [1 + 0.52(C_0 - 1) \exp(-0.205X)] \times \exp(0.023E\beta e^{-0.192X}) \quad (3)$$

$$\beta = 1.51 - 0.51C_0, \quad 0 \leq C_0 \leq 1 \quad (4)$$

$$\beta = 1.03 + 0.01C_0 - 0.04C_0^2, \quad 1 \leq C_0 \leq 4 \quad (5)$$

$E \leq 15$ のとき、

$$\frac{V_H^W}{V} \cong \frac{V_H^W}{V_H} \quad (6)$$

ここで、 C_0 は溶液の当量濃度 ($\text{keq} \cdot \text{m}^{-3}$) である。 V_H はH型樹脂の任意の液相濃度における体積である。

以上の推算式は強酸性陽イオン交換樹脂に対して求めたものであるが、弱酸性陽イオン交換樹脂、強塩基性及び弱塩基性陰イオン交換樹脂などについても近似的に成り立つことを明らかにしている。

一方、有機物についても同様の考え方から推算式を求めた。アミンをH⁺型強酸性陽イオン交換樹脂と接触させると、H⁺型樹脂 R-H^+ とアミン R-NH_2 は次式の中和反応を伴うイオン交換により不可逆的に反応し完全回収できる。



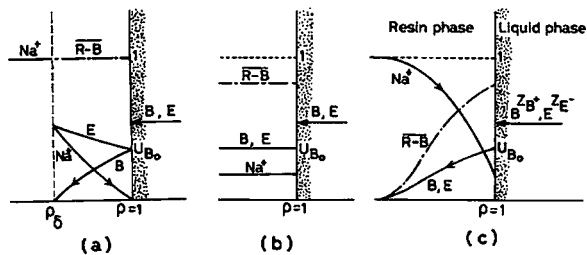


図2 キレート樹脂粒子内濃度分布
(a)拡散律速、(b)反応律速、(c)拡散と反応の両抵抗が存在

吸着したアミンはNaOHにより不可逆脱着させる事ができる。

$R-NH_3^+-R' + NaOH \rightarrow R-Na^+ + R'-NH_2 + H_2O$ (8)
強酸性陽イオン交換樹脂DIAION SK1B (架橋度8%) について、炭素数の異なる直鎖及び側鎖を持つアミンの吸着速度から粒子内有効拡散係数を求め、式(9)の推算式を得た³⁻⁶⁾。

$$Deff = gC_0^{0.354} \quad L \leq 1.3 \text{ nm} \quad (9)$$

$$g = (-4.93L + 6.47) \times 10^{-10}$$

ここで、 L はアミン分子の最長炭素鎖の長さ (nm) である。

2.2. 異種イオン交換における樹脂粒子内相互拡散⁷⁻¹⁰⁾

イオンの拡散過程で、相互に拡散する対イオンの自己拡散係数が異なるとき、速いイオンは減速され、遅いイオンは加速されるような電場が発生する。このため、イオンの拡散に対しては、一般に濃度勾配と電位勾配を考慮したNernst-Planck式(10)が用いられる。

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial r} + \frac{Z_i q_i F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \quad (10)$$

ここで、 J_i はイオンの流束 ($\text{Kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)、 D_i は自己拡散係数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)、 F はファラデー定数、 q は樹脂相濃度 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)、 ϕ は電気的ポテンシャル、 R は気体定数、 r は拡散距離 (m) である。

強酸性及び強塩基性イオン交換樹脂粒子内において式(10)に基づく電場の影響を考慮した異種イオン交換物質移動については、Helfferichら及び筆者らの研究がある。筆者らは、(i) 粒子径がイオン交換過程を通して一定の時、式(10)に基づくNernst-Planckモデルが適用できること、(ii) 粒子径が変化する場合について、粒子径の変化を考慮した修正Nernst-Planckモデルを提案、本モデルで今まで不明であったNernst-Planckモデルからのズレの原因を明らかにした。

2.3. キレート樹脂における粒子内拡散^{11,12)}

キレート樹脂による金属イオンの吸着は反応式(11)で

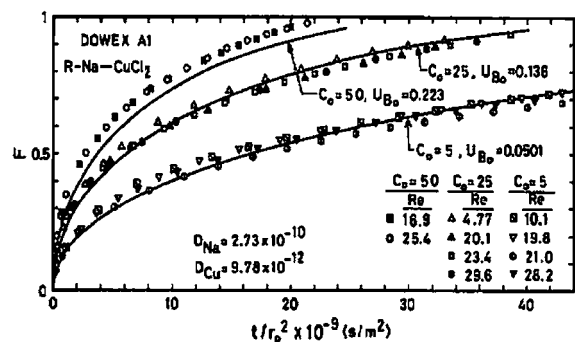


図3 Na⁺型キレート樹脂DOWEX A1によるCu²⁺の吸着
—— 式(14)

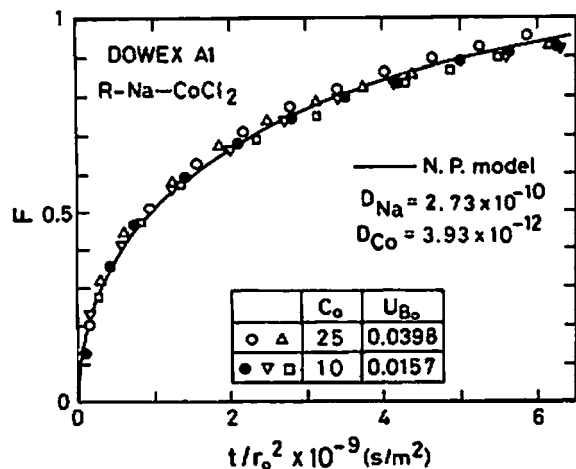
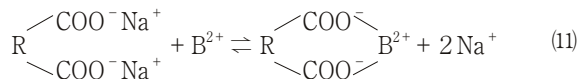


図4 Na⁺型キレート樹脂DOWEX A1によるCo²⁺の吸着
—— Nernst-Planck model

示される。



粒子内の速度が律速の場合の粒子内濃度分布を図2に示した。キレート樹脂はNa⁺型を使用する。Na⁺は粒子内で完全解離しているものとし、樹脂官能基とB²⁺の解離は無いものとする。拡散律速の場合、図2(a)のように、未反応部(核)と反応部(殻)の間に鮮明な濃度境界面(反応面、 ρ_0)が現れ、収縮核モデルに従う。拡散は $\rho_0 \leq \rho \leq 1$ (殻)で起こり、反応面は反応の進行に伴い中心に向かって移動する。 ρ は無次元半径である。殻内の各イオンの拡散に対し式(10)、電気的中性の条件式(12)及び電流が流れない条件式(13)を適用すると式(14)の解析解が得られる。

$$q_{Na} + Z_B q_B = Z_E q_E, \quad \rho_0 \leq \rho \leq 1 \quad (12)$$

$$J_{Na} + Z_B J_B = Z_E J_E, \quad \rho_0 \leq \rho \leq 1 \quad (13)$$

$$2\rho_0^3 - 3\rho_0^2 + 1 = 3 - 2F - 3(1-F)^{2/3}$$

$$= [S(Z_B - 1)(1 - G^{1/(1+S)}) + G(Z_B + Z_E)]$$

表1 直角平衡における破過曲線解析解(粒子流体間物質移動抵抗、粒子内拡散抵抗両社が無視できない場合で非定形及び定形解を含む)
 $\delta \geq 1$ の場合は

	$0 \leq \tau \leq 1 / \delta$	$1 / \delta \leq \tau \leq \tau_{\mathrm{d}}$	$\tau_{\mathrm{d}} \leq \tau$
$\delta-1+\ln \{(\delta+1) / \delta\} \leq \xi$	(b)	(d)	(e)
$\delta-1 \leq \xi \leq \delta-1+\ln \{(\delta+1) / \delta\}$		(c)	
$0 \leq \xi \leq \delta-1$	(a)		

$$\tau_d = \xi - \delta + 1 + \frac{1}{\delta} - \ln \left(\frac{\delta + 1}{\delta} \right)$$

$\delta \leq 1$ の場合は

	$0 \leq \tau \leq 1$	$1 \leq \tau \leq \xi + 1 - \ln(1 + \delta)$	$\xi + 1 - \ln(1 + \delta) \leq \tau$
$\ln(1 + \delta) \leq \xi$	(f)	(h)	(i)
$0 \leq \xi \leq \ln(1 + \delta)$		(g)	

$$(a) \quad x = 1 - \frac{\xi}{\delta} \exp \left(-\frac{\tau}{\delta} \right)$$

$$(b) \quad x = \frac{1}{\delta} \exp \left(\delta - 1 - \xi \right)$$

$$(c) \quad x = 1 - \left\{ 1 - \frac{1}{\delta} \exp \left(\delta - 1 - \xi \right) \right\} \exp \left(\frac{1}{\delta} - \tau \right)$$

$$(d) \quad x = \frac{1}{\delta} \exp \left(\tau - \xi + \delta - 1 - \frac{1}{\delta} \right)$$

$$(e) \quad x = 1 - \frac{\delta}{\delta + 1} \exp \left\{ \frac{-\tau + \xi - \delta + 1 + \frac{1}{\delta} - \ln \left(\frac{\delta + 1}{\delta} \right)}{\delta} \right\}$$

$$(f) \quad x = \exp(-\xi)$$

$$(g) \quad x = 1 - \{1 - \exp(-\xi)\} \exp \left(\frac{1 - \tau}{\delta} \right)$$

$$(h) \quad x = \exp(\tau - \xi - 1)$$

$$(i) \quad x = 1 - \frac{\delta}{\delta + 1} \exp \left\{ \frac{-\tau + \xi + 1 - \ln(\delta + 1)}{\delta} \right\}$$

$$- (1 + Z_E) (1 - G^{-S/(1+S)}) \left[\frac{6 a U_{B0}}{Z_E (1 - a) (1 - G)} \right] \tau \quad (14)$$

ここで、 F は平衡到達率、 $a = D_{Na}/D_B$ 、 $U_{B0} = Z_B Q'/Q$ 、 $S = Z_E (a - 1) / (a - Z_B)$ 、 $G = (1 + Z_E) a / (Z_B + Z_E)$ 、 E は非対イオンである。

図3に Na^+ 型キレート樹脂DOWEX A1による Cu^{2+} の吸着実験の結果を示した。反応進行中、核の薄黄色半透明部(Na^+ 型)と Cu^{2+} 型の緑色外側殻部に鮮明な境界面が観測され反応の進行に伴い中心部に移動した。平衡到達率 F は反応面の位置を顕微鏡で測定し、次式から求めた。

$$F = 1 - \rho_b^3 \quad (15)$$

実測値は式(14)式でほぼ良好に相関できている。

Co^{2+} などキレート結合力の弱いイオンについても吸着実験も行った。この場合、キレート反応の影響は全く見られず通常の Na^+ と Co^{2+} の相互拡散において電場の影響のみを考慮したNernst-Planckモデルと一致するという興味深い結果が得られた(図4)。

2.3. 直角平衡における破過曲線の解析¹³⁾

液相吸着において通常工業的に用いられている流速

($Re > 0.1$) では軸方向の分散を無視しても誤差は大きくない。混合拡散が無視できる場合は、層内物質収支式は次式となる。

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial \tau} = 0 \quad (15)$$

直角平衡を仮定すると、まず粒子表面では、 $x^* = 0$ を保ちながら無次元吸着量 y^* が0から1に向かって大きくなるステップが存在し、次に吸着量は飽和した状況で液濃度 x^* が0から1に変化するステップに移行する。速度式は

$$\frac{\partial \bar{y}}{\partial \tau} = x \quad (\text{第1ステップ}) \quad (16)$$

$$\frac{\partial \bar{y}}{\partial \tau} = \frac{1 - \bar{y}}{\delta} \quad (\text{第2ステップ}) \quad (17)$$

となる。従って、直角平衡の場合、 $y^* = 1$ に到達するまでは流体相境膜拡散律速、 $y^* = 1$ に到達した後は粒子内拡散律速となる。なお、 $\delta = k_F a_v c_0 / k_s a_q q_0$ は粒子内拡散抵抗と境膜拡散抵抗の比を与えるパラメーターである。

粒子内拡散と流体相境膜拡散の両者が影響する場合は、 δ および τ と ξ の両方の範囲により、適用できる

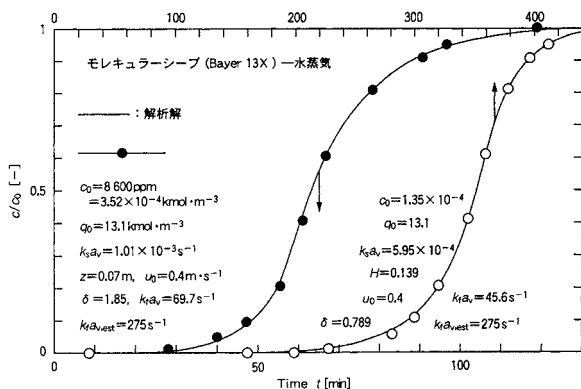


図5 破過曲線の実測値と解析解（表1）との比較

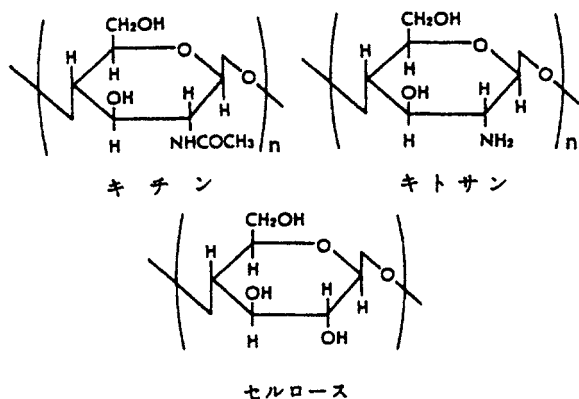


図6 キチン、キトサン及びセルロースの単位分子構造

解が分かれてくる。表1に筆者らの解を示した。直角平衡の解は、Langmuir平衡では分離係数 $r < 0.05$ で、Freundlich式では $1/n < 0.05$ で、またイオン交換では $\overline{K}_A^B > 100$ で、平衡関係を考慮したそれぞれの厳密解とほぼ一致する。また、 $r = 0.1$ 、 $1/n = 0.2$ 、 $\overline{K}_A^B = 25$ で20%程度の誤差が生じる。

図5にゼオライト吸着剤層における水蒸気の破過曲線を示した。平衡関係は強い凸の曲線平衡である。実線は直角平衡に対して与えられている表1に示される式から求めた理論線である。カーブフィッティングから粒内物質移動容量係数および粒内拡散係数が求まる。

断熱吸着塔における破過曲線及び温度履歴曲線の解析解^{14, 15)}も提出しているがここでは省略する。

3. キトサン系吸着剤の開発

キチンは、カニやエビの甲殻、貝、イカ等の軟体動物の器官、昆虫類の表皮、あるいは糸状菌等に10～30数%含まれるバイオポリマーである。地球上でのキチンの年間生成量は 10^9 トンとも、セルロースに匹敵する 10^{11} トンとも推定されている。

筆者らは、キチンの脱アセチル化物であるキトサンを原料にして蛋白質、アミノ酸、染料、金属イオンなどの吸着材を合成し、基礎と応用研究を実施した。

図6にキチン、キトサンおよびセルロースの単位分子構造を示した。キトサンはキチンを濃アルカリ水溶液中で加熱し、脱アセチル化することにより得られる。キチン、キトサンおよびセルロースは、2位の炭素に結合している官能基が異なるのみである。キトサンは1級アミノ基 ($-\text{NH}_2$) を有する高分子電解質であり、他の2つと異なり、希塩酸、有機酸水溶液等に溶解するため、化学修飾および成形等が比較的容易で種々の応用の可能性を秘めている。

3.1. 多孔性架橋キトサン樹脂

精製したキトサンを酢酸等の希酸水溶液に溶解し、濃度 3～12%のキトサン溶液を作製した。次にノズルより水酸化ナトリウム水溶液中に滴下すると球形のキトサンビーズが得られる。このビーズは約0.1～1 μm の大きなマクロポアを有するハニカム状多孔体（空隙率約90%）で、ポア径は粒子半径方向にほぼ均一である。これを架橋処理して耐薬品性を付与した後、さらに各種官能基を導入すると種々の特性を持つイオン交換体あるいは吸着剤を作製することが可能で、既にいくつか市販されている。

蛋白質の吸着¹⁶⁻¹⁹⁾

多孔性キトサンイオン交換体は、(i) 市販の蛋白質分離用イオンクロマト樹脂に比べかなり安価である、(ii) 無害で生体適合性がよい、(iii) 超多孔構造を持っているにもかかわらず粒子が硬くカラム内で圧密が生じない、(iv) ポア径が大きいため蛋白質のような巨大分子が容易に粒子内を拡散できる、等の好ましい特徴を有している。筆者等はまず、多孔性キトサンビーズを架橋しただけの架橋キトサン樹脂 (Chitopearl 3510) および第4級アンモニウム基を導入した強塩基性架橋キトサン樹脂 (Chitopearl 2510) を用いて牛血清アルブミン (BSA) の吸着実験を行い、蛋白質分離剤としての適用の可能性を調べた。溶液中に食塩が共存しない場合、平衡関係は両樹脂ともpHの影響を強く受けた。一方、食塩が共存すると、単に架橋しただけの3510は、pHおよび食塩濃度に影響されず1本の吸着等温線で整理できた。これは疎水結合により蛋白質が吸着したことを意味する。一方、強塩基性官能基を導入した2510は、市販の樹脂と同様、食塩濃度の増加に伴って吸着量が減少し、食塩濃度が0.2mol/dm³になるとBSAは全く吸着しなかったことから、静

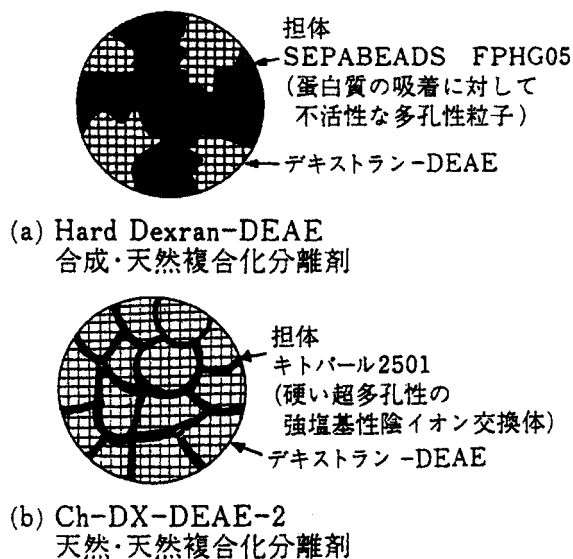


図7 複合化分離剤

電氣的相互作用により吸着することが分かった。さらに後述するように2510は市販の硬いゲルDEAE Sepharose FFに比べ1.4～1.6倍の吸着容量を示す、という長所が確認できたが、DEAE Sepharose FFに比べ吸着速度が遅いという短所も見られた。

市販のイオン交換体の中で、官能基としてDEAEあるいはQAE基をもつデキストランゲルが優れた蛋白質分離能を示す。しかし、デキストランゲルは非常に柔らかく、カラムに充填すると圧密により極低流量域でしか液を流すことができないため、現在ではカラムで使用されていない。

筆者らは、デキストランDEAEの優れた蛋白質分離能を生かすため大きなマクロポアーを有するが硬い超多孔性キトサン樹脂との複合化を試みた。図7に筆者らの作製した複合化分離剤の模式図を示した。担体の多孔性粒子のマクロポアーをデキストラン水溶液で満たした後、架橋し、形成したデキストランの網目構造にDEAE基を導入した。Hard Dextran-DEAEの担体はメタクリル樹脂で作られたゲルろ過用SEPA BEADS FPHG05（三菱化学）で蛋白質を全く吸着しない。マクロポアーの空隙率は0.6である。Ch-Dx-DEAE-2の担体は前述の強塩基性架橋キトサン樹脂Chitopearl 2501である。

図8にBSAの吸着等温線を比較した。実線はLangmuir等温線である。DEAE Sephadex A-50（デキストランDEAE）は、柔らかくカラム内での使用は難しい。DEAE Sepharose FFは、市販の硬いゲルの中では最も大きな吸着容量を示すが、飽和吸着量は

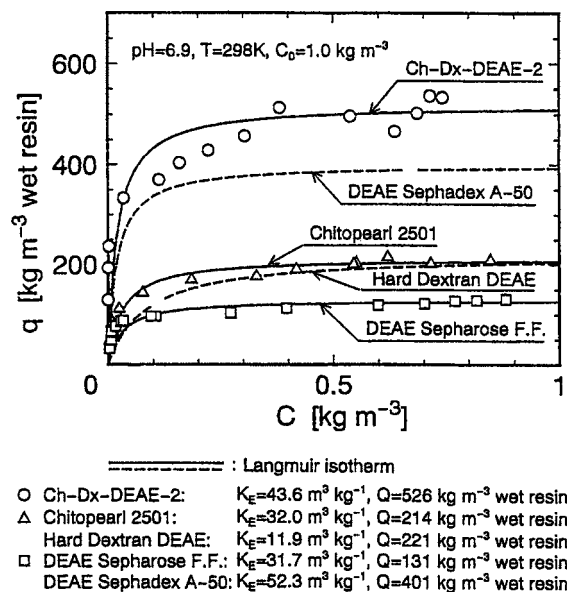


図8 天然-天然、合成-天然複合化樹脂におけるBSA吸着等温線の比較

DEAE Sephadex A-50の1/4と小さい。Chitopearl 2501はDEAE Sepharose FFの約1.6倍大きい。後述する粒子内拡散速度は遅いという短所がある。合成-天然複合化分離剤Hard Dextran DEAEの飽和吸着量はDEAE Sephadex A-50の約60%で、担体のマクロポアーの空隙率とほぼ等しいことから、マクロポアー内にDEAE Sephadex A-50とほぼ類似したデキストランDEAEが形成されていると思われる。天然-天然複合化分離剤Ch-Dx-DEAE-2の場合、DEAE Sephadex A-50より1.3倍、DEAE Sepharose FFより4.5倍大きい。これは、担体であるChitopearl 2501自身とマクロポアーに埋め込まれたデキストランDEAEの吸着能が加算されたためである。

図9に、BSAの破過曲線を示した。実線は理論線である。Ch-Dx-DEAE-2におけるBSAの破過時間は他に比べてかなり大きい。また、粒子内有効拡散係数(D_s)も最も大きな値を示しており、母体Chitopearl 2501と比べると約10倍大きくなっている。Ch-Dx-DEAE-2に吸着したBSAは、NaCl水溶液により不可逆的に溶離し、シャープな溶離曲線が得られた。NaCl濃度が300mol/m³の時、約430倍の濃縮率が得られており、このような高い濃縮率は市販の樹脂には見られない。

PEIキトサン樹脂による金属吸着²⁰⁻²³⁾

金属イオンがキトサンのアミノ基と錯体を形成し吸着することが知られており、粉末キトサンによる金属イオンの吸着分離の研究が盛んに行われていた。しか

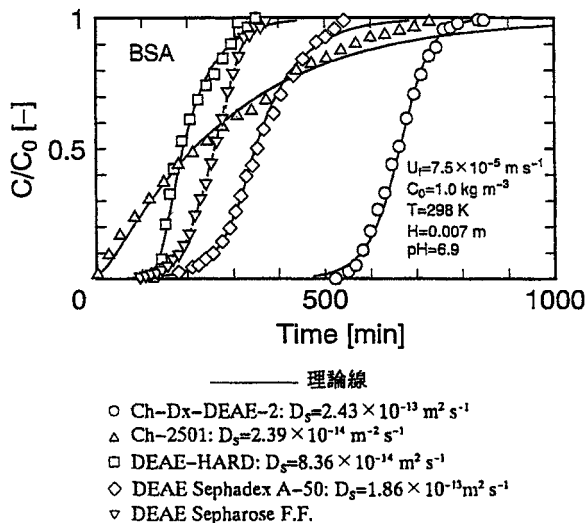


図9 各樹脂におけるBSAの破過曲線の比較

し、これを工業的に用いる場合、球形粒子の方が好ましい。

筆者らの作製した多孔性キトサン樹脂は空隙率が大きい(約90%)ため、固相のアミノ基濃度が低く金属吸着剤としての適用は難しい。そこで、固相のアミノ基濃度を高めるためキトサンビーズにポリエチレンジアミン(PEI、分子量1万)を導入した。得られたPEIキトサン樹脂は、従来の樹脂に見られない約70%という大きな空隙率を持っているにもかかわらず、市販のキレート樹脂の1~3倍の交換容量を示した。PEIキトサン樹脂の金属イオン吸着能を調べた結果、(i) Hg^{2+} 、 UO_2^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} および Ni^{2+} を高選択的に吸着する、選択性の順位は $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ となった、(ii) Ca^{2+} および Mg^{2+} を全く吸着しない、(iii) その他のイオンについては選択性に差が見られる、(iv) 吸着量のpH依存性は各イオンによってかなり異なる、等が明らかとなった。これらの結果から、PEIキトサン樹脂は、金属イオンの精密な分離回収剤としてかなり期待出来るのではないと思われる。

図10および11に、それぞれPEIキトサン樹脂カラムによる塩化第2水銀の破過曲線および硫酸水溶液による溶離曲線を示した。なお、塩化第2水銀の吸着平衡関係はLangmuir式で相関出来ること、硫酸共存下では塩化第2水銀は樹脂に全く吸着しないこと等を明らかにしている。図10より、総吸着量は市販の水銀吸着用キレート樹脂UR-120H(ユニチカ製)の方が大きいが破過時間はほぼ一致していること、また、図11から、PEIキトサン樹脂の場合、溶離曲線から Hg^{2+} の全量が回収できることが分かる。従来の水銀吸着用キレ-

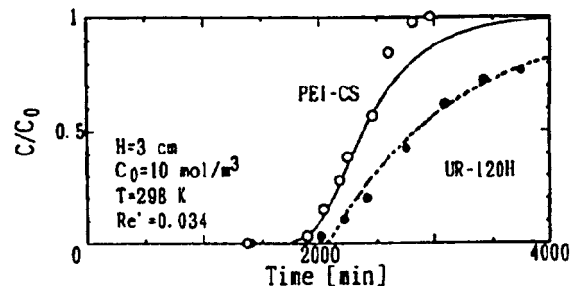


図10 PEIキトサン樹脂PEI-CSおよびユニチカUR-120Hによる HgCl_2 の破過曲線

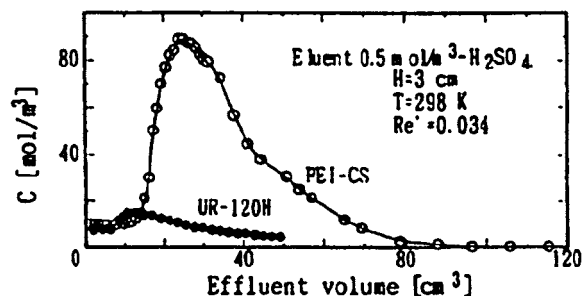


図11 PEIキトサン樹脂PEI-CSおよびユニチカUR-120Hに吸着した HgCl_2 の硫酸による溶離曲線

ト樹脂では吸着が強固で図11のUR-120Hのように溶離再生が困難であるため、使い捨てが常識であった。しかしPEIキトサン樹脂を用いれば Hg^{2+} の濃縮回収と樹脂の再生再利用も可能である。

4. 過熱水蒸気炭化による活性炭の製造²⁴⁻²⁶⁾

過熱水蒸気とは、100℃以上に過熱した水蒸気のこと、① O_2 や CO_2 が存在しないため酸化を抑えた加熱が比較的容易に行える、② 熱風空気に比べ、熱伝達能力に優れている、③ 炭化物の他に、ガス・液体成分など有用物質を回収・資源化できる、などの特徴を有する。

筆者らは、過熱水蒸気を用いて各種バイオマスの炭化を行い、

- 1) 木質系炭化物がアンモニアガスの吸着に対して最も大きな吸着量を示した。飽和吸着量は炭化温度が400℃付近で最大値を示した。
- 2) 炭化と同時に賦活も進行し、特に800℃以上の炭化温度で市販の活性炭以上のマイクロポアが生成した。
- 3) メタン吸着材として利用できる。

などの興味深い結果を得ている。ここでは紙面が限られているため詳細は省略する。

[参考文献]

- 1) T. Kataoka, H. Yoshida, and H. Sanada, *J. Chem. Engng Japan*, **7**, 105-109 (1974).
- 2) T. Kataoka and H. Yoshida, *J. Chem. Engng Japan*, **9**, No. 1, 74-75 (1976).
- 3) H. Yoshida and T. Kataoka, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **4**, No. 6, 1171-1191 June (1986).
- 4) H. Yoshida and T. Kataoka, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, No. 7, 1805-1814 (1987).
- 5) H. Yoshida and T. Kataoka, *Chem. Eng. J.*, **41**, 117-124 (1989).
- 6) H. Yoshida, K. Shimizu, and T. Kataoka, *AIChE Journal*, **36**, 1815-1821 (1990).
- 7) T. Kataoka and H. Yoshida, *J. Chem. Engng Japan*, **8**, No. 6, 451-456 (1975).
- 8) T. Kataoka and H. Yoshida, *Canadian J. Chem. Engng*, **59**, 475-482 (1981).
- 9) H. Yoshida, T. Kataoka, and S. Ikeda, *Canadian J. Chem. Engng*, **63**, 422-429 June (1985).
- 10) H. Yoshida and T. Kataoka, *Canadian J. Chem. Engng*, **63**, 430-435 June (1985).
- 11) H. Yoshida, T. Kataoka, and S. Fujikawa, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, No. 10, 2517-2524 (1986).
- 12) H. Yoshida, T. Kataoka, and S. Fujikawa, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, No. 10, 2525-2530 (1986).
- 13) H. Yoshida, T. Kataoka, and D. M. Ruthven, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, No. 10, 1489-1497 (1984).
- 14) H. Yoshida and D. M. Ruthven, *Chem. Eng. Sci.*, **38**, No. 6, 877-884 (1983).
- 15) H. Yoshida, T. Kataoka, and D. M. Ruthven, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, No. 7, 1647-1655 June (1988).
- 16) H. Yoshida and T. Kataoka, *Chem. Eng. J.*, **41**, B11-B15 (1989).
- 17) H. Yoshida, M. Yoshikawa, H. Nishihara, and T. Kataoka, *Biotechnology and Bioengineering*, **43**, No. 11, 87-1093 (1994).
- 18) H. Yoshida and Y. Fujiwara, *Fundam. of Ads.*, 1051-1058 (1996).
- 19) H. Yoshida, K. Fujita, and K. Kudo, *Adsorption*, **5**, 63-71 (1999).
- 20) Y. Kawamura, M. Mitsuhashi, H. Tanibe, and H. Yoshida, *Ind. Eng. Chem. Research*, **32**, No. 2, 386-391 (1993).
- 21) Y. Kawamura, H. Yoshida, S. Asai, and H. Tanibe, *Wat. Sci. Tech.*, **35**, No. 7, 97-105 (1997).
- 22) Y. Kawamura, H. Yoshida, S. Asai, and H. Tanibe, *J. Chem. Eng. Japan*, **31** (1), 1-6 (1998).
- 23) Y. Kawamura, H. Yoshida, S. Asai, and H. Tanibe, *J. Chem. Eng. Japan*, **31** (1), 115-118 (1998).
- 24) Hiroyuki Yoshida and Naoya Miyagami, 10th APCCChE Congress Proc. of APCCChE2004, pp.1-8 (2004).
- 25) H. Yoshida and N. Miyagami, Proc. of FOA-9th Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption, pp.367 (2007).
- 26) Hiroyuki Yoshida, Tomohumi Seo, Hayato Tokumoto, and Junji Kuroda: 5th Joint China/Japan Chem. Eng. Symposium, Abstracts p. 7, PL-8 (2009).



吉田 弘之
大阪府立大学大学院工学研究科
教授
工学博士

1969年 大阪府立大学 工学部 化学工学科 卒業
同 大学院修士課程、博士課程を経て
1974年 大阪府立大学 工学部 助手
同講師、助教授を経て
1995年 大阪府立大学 工学部教授
2000年 大学院の改組により、
大阪府立大学 大学院工学研究科 教授
2006年 大阪府立大学21世紀科学研究機構
資源循環工学研究所 所長（兼務）
この間、
1980年7月～1981年9月
カナダニューブランズウィック大学化学工学
科博士研究員 (Prof. D. M. Ruthven)
2001年4月～2003年3月 日本吸着学会会長
2005年4月～2007年3月 化学工学会理事、
化学工学会分離プロセス部会部会長
2009年4月～ 化学工学会理事、副会長
現在に至る

吸着学会学術賞受賞記念寄稿

メソポーラス有機シリカの合成、 表面特性、そして応用

Synthesis, surface properties and
applications of periodic
mesoporous organosilicas

(株)豊田中央研究所

Toyota Central R & D Labs., Inc.

稲垣 伸二

Shinji Inagaki

この度、平成20年度日本吸着学会学術賞を賜り、誠に光栄に存じます。受賞研究は、メソポーラスシリカ(FSM-16)や有機シリカなど規則状メソポーラス物質の合成と機能化に関するもので、多くの共同研究者の協力の下で行われました。ここでは、メソポーラス

有機シリカの最新の研究を紹介させていただきます。

1. はじめに

1990～1993年に、早大&豊田中研^{1,2)}と米国モービル社³⁾の2グループが独立に発見した規則構造型メソポーラスシリカは、数ナノメートルの均一孔を有する初めての多孔物質であり、ゼオライトの大孔径化を望んでいた触媒分野と、理想的なモデル物質を必要としていた吸着分野を中心に、研究がまたたく間に広がった。また、界面活性剤と前駆物質の協奏的自己組織化を利用したメソ構造体の合成法は大きく発展し、次々と新しい組成、細孔構造、形態のメソ構造体を創製した。メソポーラス物質の応用分野は、今や触媒や吸着に留まらず、電池、生体材料、光デバイス、DDSなどに広がっている。1999年、我々是有機基とシリカが骨格中に均一に分散したメソポーラス有機シリカ(Periodic Mesoporous Organosilica, PMO)の合成を初めて報告した⁴⁾。PMOは、架橋型有機シラン $[(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3]$ 前駆体から界面活性剤の自己組織化を利用して合成される(図1)。前駆体の選択により様々な有機基(R)を骨格に導入可能であり、有機基に応じた多様な機能をメソポーラス骨格に付与できる

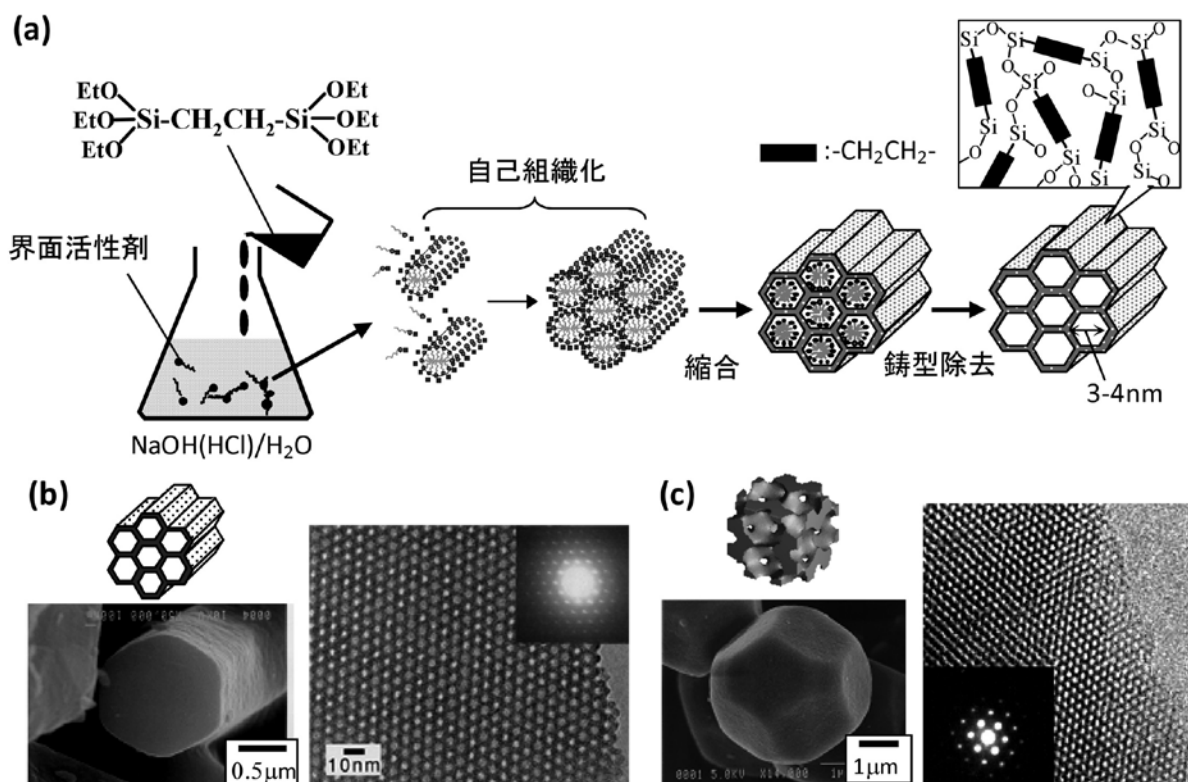


図1 (a)メソポーラス有機シリカ (PMO) の合成。(b),(c) メソポーラス有機シリカ (b: ヘキサゴナル、c: キュービック) のSEM及びTEM写真

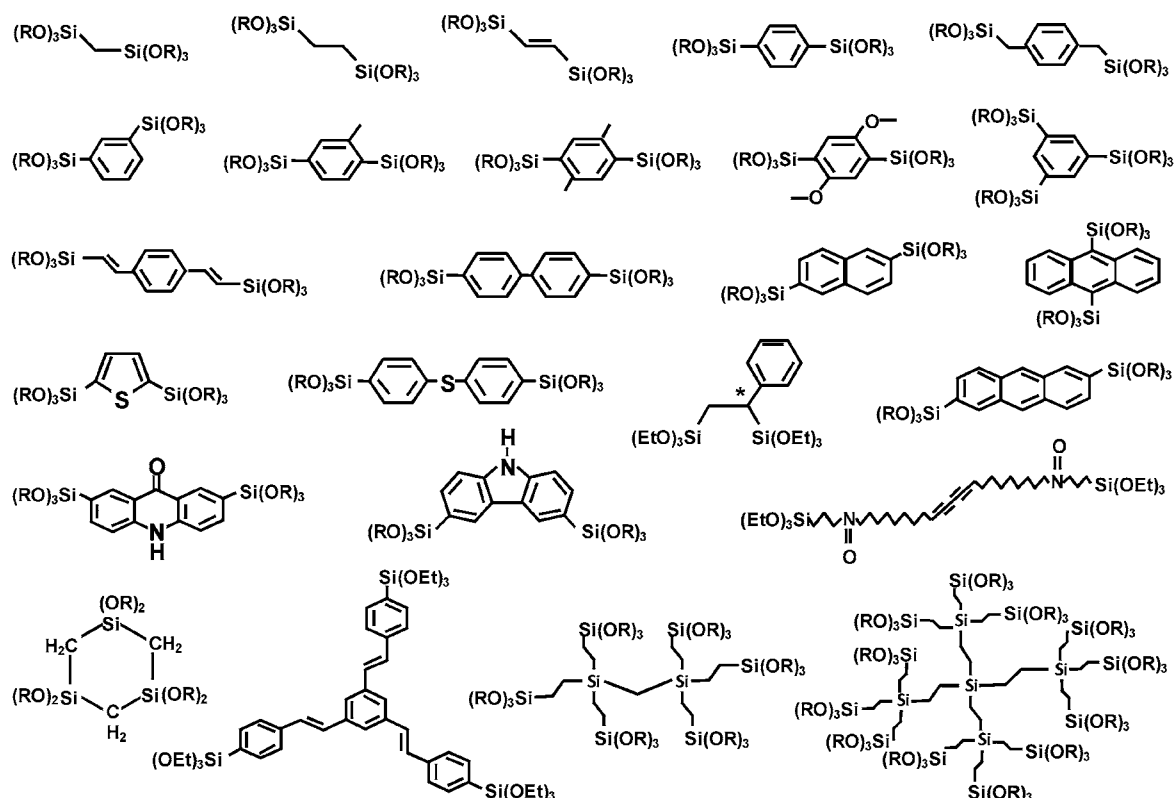


図2 PMOの合成が報告された架橋型有機シラン原料（100%原料からのPMO合成のみ）

⁵⁾。また、相互作用の強い有機基の場合は、架橋有機シランの自己組織化も誘起され、有機基が規則配列した結晶状PMOを生成し、更なる高機能化も可能になった⁶⁾。ここでは、PMOの合成、表面特性、そして応用に関する最近の研究成果について紹介する。

2. PMOの合成

図2には、これまでにPMOの合成が報告された架橋有機シラン原料を示した。ここには、架橋有機シラン100%からPMOを合成したもののみ示した。テトラエトキシシラン（TEOS）等のシリカ原料との共縮合によるPMOの合成については、更に蛍光色素、金属錯体、不斉有機基など機能性の高い化合物を含む架橋有機シランが使用されている⁵⁾。一般に、架橋有機基が大きくなると100%原料からのPMO合成は難しくなる。これは、有機シラン分子中のシリル基の相対密度が低下し、界面活性剤との相互作用が弱くなるためと考えられる。TEOSとの共縮合によりこの問題は解決できるが、骨格に導入できる有機基の量が減少するという問題がある。フェニル基やナフタレン基くらいの大きさの場合は、100%原料から規則性の高い

PMOが合成できるが、アントラセン基の大きになるとPMOの規則性はかなり低下する。一方、有機基に結合するアルコキシル基の数を2個から3個以上に増やすと、シリル基の相対密度が高くなるため、規則性のPMOが合成し易くなる⁷⁾。

図3には、アントラセン基とほぼ同じ大きさのアクリドン架橋有機シラン100%から合成したPMOの構

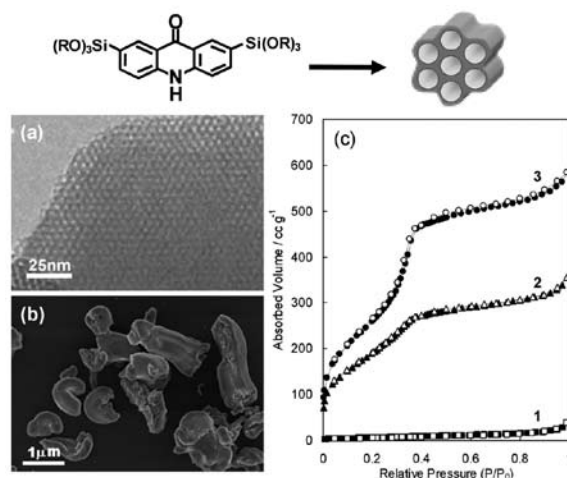


図3 アクリドンPMOの(a)TEM写真、(b)SEM写真、そして(c)窒素吸着等温線

造を示した⁸⁾。この場合、有機基が大きいにもかかわらず、例外的に規則性の高いPMOが合成できた。TEM写真には、規則性の高いヘキサゴナル構造の細孔が明瞭に観察され、更に窒素吸着等温線も典型的なIV型を示した。アクリドンは、塩基性条件では脱プロトン化してアニオンになることが知られている。この有機基のアニオン性が、界面活性剤（オクタデシルトリメチルアンモニウム）との相互作用を補完し、大きい有機基にもかかわらず規則性の高いPMOが合成されたと考える。このことは、酸性より塩基性の反応条件で規則性の高いPMOが合成できたことから確認された。この知見は、更に高機能なPMOを合成するための架橋有機シランの設計の重要な指針となった。因みに、アクリドンPMOは、波長450nm以下の可視光を効率的に吸収できるため、可視光の光捕集アンテナとして光触媒などへの応用が期待されている。PMOの光捕集アンテナ機能については、後で紹介する。

有機基が骨格中で規則的に配列した結晶状PMO(図4 a)は、これまでに、フェニレン基⁶⁾、ビフェニル基⁹⁾、ナフタレン基¹⁰⁾、ジビニルフェニレン基¹¹⁾などで報告されている。有機基を規則的に配列できたことで、不規則構造のPMO(図4 b)とは異なる骨格物性の発現が期待される。図4 c,dには、結晶状ナフタレンPMOのSEMおよびTEM写真を示した。SEM像には、直径が数百nmの棒状のPMO粒子が観察された。TEM像には、粒子内部のメソチャネル構造(右上方向)に加え、多数のフリンジ(格子間隔:0.98 nm)がチャネルと垂直報告に観察された。このフリンジが、ナフタレンとシリカ層の交互配列構造を示す(図4 a)。有機基同士の相互作用を、蛍光スペクトルで調べた。すると、結晶状PMO中のナフタレン基の相互作用は弱くモノマーに近い蛍光を示した。一方、不規則型PMOでは、ナフタレン基は強く相互作用し、蛍光は大きく長波長シフトしてエキシマー的になった。これは予測に反した結果であり、ナフタレン基が規則配列することで、むしろ孤立した状態になることを示している。ナフタレン基同士の間隔は、シミュレーションによると平均4.4 nmとなり、これは通常の $\pi-\pi$ スタッキングの間隔よりも長い。Si-O-Si結合により有機基の間隔が少し長く保たれ、高密度に充填しているにもかかわらず有機基を孤立した状態にできたと考える。一方、ビフェニルPMOでは、様子が少し異なった。ビフェニル基の場合は、結晶状PMOは不規則状PMOと同じエキシマー蛍光を示した。ビフェニル基は、

PMO骨格中でSi-C結合を軸に回転できることがNMRの緩和測定により明らかにされている¹²⁾。一方、ナフタレン基の場合は、Si-Cの結合軸がナフタレン基の両側でずれているため回転できない。この違いが、蛍光特性の違いの原因ではないかと考えるが、まだ十分に解明されていない。有機基の配列構造や、有機基の回転の有無は、吸着特性に影響を与えるものと思われるが、これらの吸着特性に関する報告はまだない。

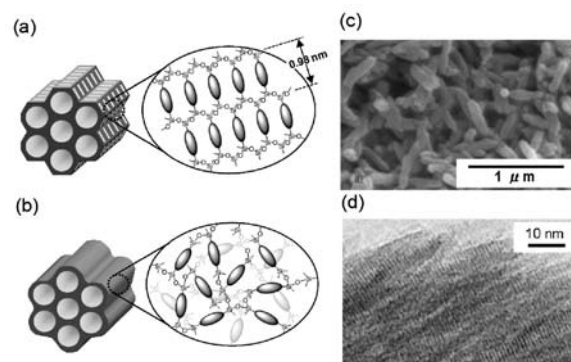


図4 (a)アモルファス及び(b)結晶状壁のメソポーラス有機シリカの模式図、そして結晶状ナフタレンPMOの(c)SEMと(d)TEM写真

3. PMOの表面シラノール

PMOには多くのシラノール基が存在する。これは、²⁹Si NMRで $T^3[SiC(OSi)_3]$ に加え $T^2[(SiC(OH)(OSi)_2)]$ の強いシグナルが観察されることから確認される。図5に、結晶状フェニル(Ph)-PMOのIRスペクトルを示した¹³⁾。450℃での真空排気後には、孤立シラノールのピーク(3730cm^{-1})と会合シラノールのテール($3700\text{--}3500\text{cm}^{-1}$)が観察された。興味深

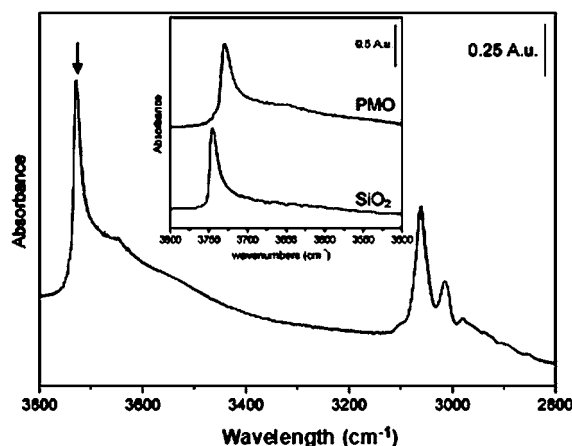


図5 フェニレンPMOの赤外吸収スペクトル(囲み内は、シラノールの吸収ピークのシリカとの比較)

いことに、Ph-PMOの孤立シラノールの吸収波数は、シリカの孤立シラノール(3747cm^{-1})よりも 17cm^{-1} も低波数側にシフトしていた(図5、inset)。これは、Siに直結したフェニル基からの電子的影響であることが、モデル計算により確認された。細孔壁の結晶性が低い場合¹⁴⁾や不規則状Ph-PMO¹⁵⁾では、シラノール基の一部が骨格フェニル基と相互作用した新たな吸収ピークも観察された。

図6aに、種々のプローブ分子を吸着させた結晶状Ph-PMOのIRスペクトルを示した¹³⁾。シラノール基の一部がプローブ分子と相互作用し、吸収ピークが低波数側にシフトした。シフト幅は、吸着分子の塩基性の強さに応じ変化した。これらのシフト幅をシリカの場合と比較してプロット(Bellamy-William-Hallam plot)したところ(図6b)、有機シリカの方がシフト幅は小さく、シラノールの酸性度がシリカよりも低いことが分かった。一方、アンモニアとアセトンについて吸着等温線から吸着平衡定数を求めた。その結果、アンモニアの吸着平衡定数はPh-PMOとシリカではほぼ同じであったが、アセトンの吸着平衡定数は、Ph-PMOの方がシリカの約3倍も大きいことが分かった。これは、アセトン分子がPh-PMO表面のシラノールだけでなく、フェニル基とも相互作用したためと考えられる。同じ様な表面シラノールと有機基との多点での相互作用は、メチルアセチレン¹³⁾やCO¹⁶⁾の吸着にも見られた。結晶状PMOでは、有機基とシラノールが交互に配列しているため、多点の吸着を利用することで、分子の配向吸着も可能になるかも知れない。

4. PMOの応用

PMOは種々の有機基を骨格内部に導入できるため、

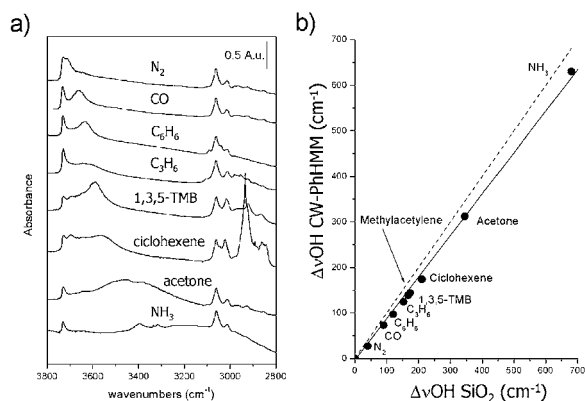


図6 (a)種々のプローブ分子を吸着したフェニレンPMOの赤外吸収スペクトル、(b)シラノール基の吸収ピークシフト幅のPMOとシリカとの比較

有機基の機能に応じた様々な応用が可能である。有機基が表面に結合した従来型の有機修飾メソポーラスシリカに比べ、多量の有機基を導入できる(表面修飾型の合成の場合は、通常は75%以上のTEOSの混合が必要)、細孔空間を狭めない、有機基の脱離の心配がない等の特長がある。これらの特長を活かして、クロマトグラム充填剤¹⁷⁾や低誘電材料¹⁸⁾への応用が報告されているが、やはり触媒としての応用が最も多い。金属錯体を導入したPMOの触媒特性⁵⁾や、PMO表面の有機基やシラノール基に種々の官能基を結合した触媒¹⁹⁻²¹⁾が報告されている。PMOの細孔表面は化学修飾が容易で、有機基で囲まれたナノ空間に、酵素類似の高度な反応場を設計することも可能と考える。最近、我々は蛍光性有機基を導入したPMOに着目している²²⁻²⁴⁾。可視光域で吸収・発光を示すPMO薄膜の合成にも成功した^{25, 26)}。ここでは、最近我々が見出したPMOの光捕集アンテナ機能と光合成型の光触媒系の構築について紹介する。

4.1 光捕集アンテナ機能

光捕集アンテナとは、光合成が太陽エネルギーを捕集し反応中心に送り込むための組織であり、多数のクロロフィル分子からなる。約200個のクロロフィル分子が吸収した光エネルギーは、励起エネルギー移動により1個の反応中心に集められる。このエネルギー移動の量子効率ほぼ100%とされている。我々は、PMOの無数の骨格有機基が光を吸収し、その励起エネルギーが細孔内の少量のアクセプター分子にほぼ100%の効率で移動することを見出した²⁷⁾(図7a)。細孔内に、反応中心となる光触媒サイトを導入すれば、人工光合成系の構築が可能になる。図7bに、クマリン色素を細孔内に導入したビフェニル(Bp)-PMOのビフェニルからクマリンへのエネルギー移動効率とクマリン濃度の関係を示した。クマリン濃度の上昇に伴

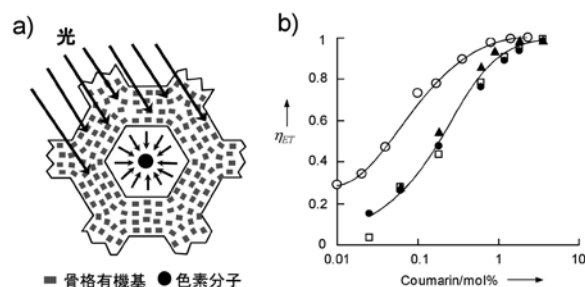


図7 PMOの光捕集アンテナ機能の模式図、(b)クマリン/Bp-PMO系のエネルギー移動効率(η_{ET})とクマリン濃度の関係

いエネルギー移動効率は増加し、0.8 mol% (クマリン/ビフェニル) でほぼ100%に達した。これは、約125個のビフェニル基から1個のクマリン分子に100%の効率でエネルギー移動が起こったことを示す。この様に光合成に近い効率的なエネルギー移動を示す材料系の報告は今までなかった。フェルスター型のエネルギー移動では、移動効率はドナーとアクセプター間の距離の6乗に反比例するため、両者の距離を近くに保つことが重要となる。ビフェニルPMOの細孔直径(3.5 nm)はフェルスター半径(3.3 nm)に近く、細孔内に導入した色素(アクセプター)は常に細孔壁(ドナー)近傍に保たれるため、効率的なエネルギー移動が可能になったと考える。

4.2 光触媒系の構築

PMOの細孔内に、電子受容体のビオロゲンと触媒の白金を導入した光触媒系を構築した²⁸⁾。Bp-PMOの細孔表面にビオロゲンを化学的に結合したところ、400 nm付近に新しい吸収バンドが現れた。これは、ビフェニルとビオロゲンの電子移動(CT)錯体によるものである。このCTバンドを励起したところ、ビフェニルからビオロゲンへの電子移動を示すラジカルカチオンの生成が過渡吸収スペクトルにより確認された。しかも、ラジカルカチオンの寿命は110-140 μ sと長く、電荷分離状態が安定化されていることを示す。次に、このVio/Bp-PMOに白金塩を含浸し、光還元処理により白金を担持した。本触媒粉末を、犠牲試薬であるNADHを含む水溶液に分散させ、400 nmの単色光を照射したところ、水素の生成が確認された。一方、Bp-PMOの代わりにビフェニル分子を用いて、ビオロゲン、NADH、そしてコロイダル白金の溶液

中で同じ様に光を照射した系では、水素が発生しなかった。このことは、ビフェニル基が高密度に充填したBp-PMO骨格が、水素生成に重要な役割を果たすことを示す。この様な有機系のCT型光触媒については、溶液系では数多くの報告があるが、固体系ではごく僅かしかない。これは、通常の固体系では表面の一部の有機基しかCT錯体を形成できないため、十分な効率が得られないためである。しかし、PMOは、非常に大きな比表面積を有し(800-1000 m^2/g)、細孔壁は有機基が数層と薄いため、多くの有機基が表面に露出し、数多くのCT形成を可能とする。また、反応基質はメソ細孔を通じ容易に触媒サイトに拡散できる。現状は、ビオロゲンと白金の担持量が不足しているため活性が低いが、PMOを用いたCT型光触媒には大きな可能性があると考ええる。

一方、PMOの光捕集アンテナ機能を利用した光触媒系の構築も行った²⁹⁾。Bp-PMOの細孔内にRe錯体を固定した。Bp-PMO骨格を光励起したところ、骨格の励起エネルギーがRe錯体に集まり、 CO_2 還元活性が增強効されたことを確認した。これは、人工の光捕集アンテナを利用した光触媒活性の向上を確認した初めての例である。現在、可視光吸収型PMOを利用した光触媒系の構築に取り組んでいる。

5. おわりに

PMOの研究を進めるうちに、特異な光機能に気付いた。光化学は専門外であったので、その特徴を理解するのに時間がかかった。まだ、本質が理解できていない気がするが、なんとか論文を何報か通すことができた。勉強をすればするほど、PMOの特異性が明らかになるので、しばらくは光機能の研究が続くそうである。一方で、PMOは吸着剤や触媒としても興味深い。しかし、限られた人数ではなかなか手が回らない。興味のある方は、試料を提供するのでご検討頂きたい。

[参考文献]

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 988 (1990).
- 2) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Chem. Commun.* 680 (1993).
- 3) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. C. Beck, *Nature* **359**, 710 (1992).
- 4) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9611 (1999).

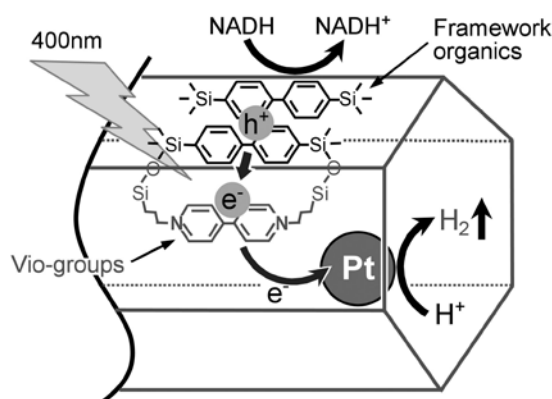


図8 Pt/ビオロゲン/Bp-PMO光触媒による水からの水素生成

- 5) S. Fujita, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **20**, 891 (2008).
- 6) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **416**, 304 (2002).
- 7) N. Mizoshita, M. Ikai, T. Tani, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15225 (2009).
- 8) H. Takeda, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Ohsuna, T. Tani, K. Matsumoto, T. Shimada, S. Inagaki, *Chem. Commun.* 6032 (2009).
- 9) M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 15176 (2002).
- 10) N. Mizoshita, Y. Goto, M. P. Kapoor, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.* **15**, 219 (2009).
- 11) A. Sayari, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12194 (2005).
- 12) S. Bracco, A. Comotti, P. Valsesia, B. F. Chmelka, Piero Sozzania, *Chem. Commun.* 4798 (2008).
- 13) B. Onida, L. Borello, C. Busco, P. Ugliengo, Y. Goto, S. Inagaki, E. Garrone, *J. Phys. Chem. B* **109**, 11961 (2005).
- 14) B. Onida, B. Camarota, P. Ugliengo, Y. Goto, S. Inagaki, E. Garrone, *J. Phys. Chem. B* **109**, 21732 (2005).
- 15) B. Camarota, B. Onida, Y. Goto, S. Inagaki, E. Garrone, *Langmuir* **23**, 13164 (2007).
- 16) B. Camarota, P. Ugliengo, E. Garrone, C. O. Arean, M. R. Delgado, S. Inagaki, B. Onida, *J. Phys. Chem. C* **112**, 19560 (2008).
- 17) V. Rebbin, R. Schmidt, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 5210 (2006).
- 18) B. D. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. D. Perovic, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **15**, 823 (2005).
- 19) Q. Yang, M. P. Kapoor, N. Shirokura, M. Ohashi, S. Inagaki, J. N. Kondo, K. Domen, *J. Mater. Chem.* **15**, 666 (2005).
- 20) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *Adv. Mater.* **17**, 1839 (2005).
- 21) M. Ohashi, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Commun.* 841 (2008).
- 22) T. Tani, N. Mizoshita, S. Inagaki, *J. Mater. Chem.* **19**, 4451 (2009).
- 23) Y. Goto, N. Mizoshita, O. Ohtani, T. Okada, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **20**, 4495 (2008).
- 24) Y. Goto, K. Nakajima, N. Mizoshita, M. Suda, N. Tanaka, T. Hasegawa, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Microporous Mesoporous Mater.* **117**, 535 (2009).
- 25) N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3699 (2008).
- 26) N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Adv. Mater.* in press, 10.1002/adma.200901168.
- 27) S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K. Yamanaka, T. Tani, T. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 4042 (2009).
- 28) M. Ohashi, M. Aoki, K. Yamanaka, K. Nakajima, T. Ohsuna, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.* in press, DOI: 10.1002/chem.200901721.
- 29) H. Takeda, M. Ohashi, T. Tani, O. Ishitani, S. Inagaki: submitted.



稲垣 伸二
 (株)豊田中央研究所
 工学博士

1982年 名古屋大学工学部合成化学科 卒業
 1984年 名古屋大学大学院工学研究科 修了
 同年 (株)豊田中央研究所 入社
 現在に至る

技術ハイライト

圧カスイング吸着法による NO_xリサイクル設備

NO_x Recycle System using PSA Method

三菱重工業株式会社

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

大和矢 秀成

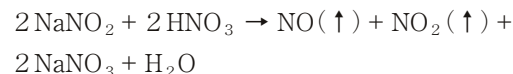
Hidenari Yamatoya

1. はじめに

現在、我々は豊かな生活を享受しているが、それには基本となる電力の安定な供給が大きく寄与している事は明らかであろう。これまで電力の大部分は化石燃料の燃焼による所謂火力発電により得られてきたが、現在では原子燃料を用いた原子力発電は全体の約3割を担う必要不可欠なエネルギーとなっている。しかしながら、資源量の少ない日本では風力発電や太陽光発電を除き、これらの化石燃料及び原子燃料のほとんどを海外からの輸入に頼っている。そのため、化石燃料を用いた火力発電とは異なり、唯一リサイクルが可能な原子燃料サイクルの確立が望まれ、準国産エネルギー創出を目指して青森県・六ヶ所村の日本原燃株式会社殿の再処理工場にて試運転が進められている。

使用済みの原子燃料再処理には、燃料を硝酸に溶解した溶液の酸化還元電位の調整、プルトニウムの原子価数調整等のために連続的なNO_xの供給が必要であ

る。NO_xの供給法として下記に示す従来の化学反応によるNO_x製造法では、余剰硝酸及び反応で生成する硝酸塩が廃棄物として多く発生するというデメリットが存在していた。



これに対して、弊社では日本原燃株式会社殿からの協力の基に、硝酸塩廃棄物を発生しないPSA (Pressure Swing Adsorption) 法を用いたNO_xリサイクル設備を開発した。以下に本設備開発の概要を報告する。

2. NO_xリサイクル設備の構成

図1に示す様に本設備は①オフガス吸着塔、②除湿ユニット、③NO_x回収ユニット及び④NO_x供給ユニットから構成¹⁾され、それぞれRu等除去、水分除去、NO_xガス回収及びNO_x液化後の気化供給を目的としている。入口では既設の脱硝設備から水分を多く含むNO_xガスが供給され、出口では各建屋（前処理建屋、分離建屋及び精製建屋）にドライなNO_xガスを供給することになる。既設脱硝設備からのオフガス（空気、水分及びNO_x）中には水分とNO_xがそれぞれ最大15vol%及び7vol%が含まれており、それらが共存することから65℃以上にヒートトレースを行っている。

各吸着塔の構成とその目標性能を図2に示す。また、吸着材バスケットの外観例を図3に示す。

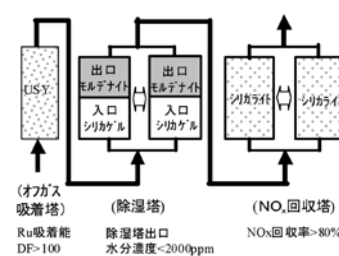


図2 吸着塔の構成及び目標



図3 吸着材バスケット外観

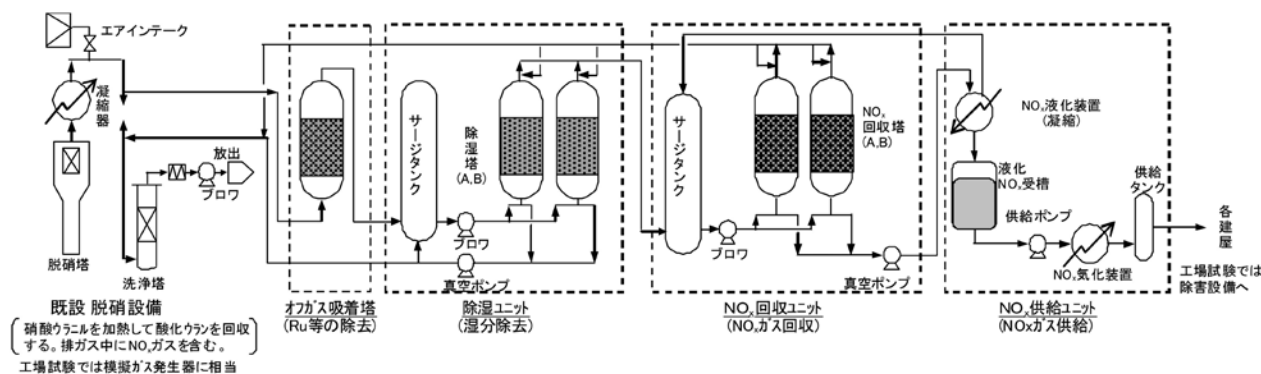


図1 NO_xリサイクル設備の全体構成

各吸着塔及びユニットの構成を以下に示す。

① オフガス吸着塔

吸着材のUSYを用いて、オフガスに含まれる放射性のRuを除去する。目標のDF（＝入口Ru濃度／出口 $\times$ ）は100以上である。本吸着塔は1塔であり、PSA操作を行わず、Ru除去（固体吸着）を行う。

② 除湿塔ユニット

オフガス吸着塔を通過したガスは除湿ユニットで水分が除去される。除湿ユニットは2基の除湿塔、除湿用ブロワ及び除湿用真空ポンプから構成されており、2基の除湿塔で交互に吸着過程と脱着過程を約3分間の等間隔で繰り返す。吸着材は入口側及び出口側で異なり、それぞれシリカゲル及びモルデナイトの構成からなる。

吸着過程では、サージタンクからのガスはブロワを介して除湿塔に送られ、除湿塔吸着材で水分が吸着される。

水分吸着後のガス（主に空気とNO_x）は、目標水分濃度が2000ppm以下となり、次工程であるNO_x回収ユニットへ送られる。

③ NO_x回収ユニット

除湿ユニットを通過したガス（主に空気とNO_x）は、ブロワを介してNO_x回収ユニットに送られてPSA法によりNO_xが回収される。NO_x回収ユニットは2基のNO_x回収塔、NO_x回収用ブロワ及びNO_x回収用真空ポンプから構成される。吸着材は除湿塔とは異なり、シリカライト単一材料から構成される。吸着過程では、サージタンクからのガスはブロワを介してNO_x回収塔に送られ、NO_x回収用吸着材でNO_xが吸着される。NO_x吸着後のガス（主に空気）の一部は排出され、残りは脱着過程の除湿塔とNO_x回収塔のバージガスとして利用される。NO_xの目標回収率は80%以上である。

④ NO_x供給ユニット

脱着されたNO_xはNO_x回収塔上部から流入するバージガス（主に吸着過程のNO_x回収塔頂部からの乾燥空気）に同伴され、真空ポンプ後段のNO_x回収用真空ポンプのアフタークーラを通過後、NO_x液化装置で液化させて液化NO_x受槽に貯蔵される。NO_x液化装置を通過したガスは、液化しなかったNO_xを含んでおり、このNO_xを有効に回収するため、排気するのではなく、サージタンクに戻される。液化NO_xは常圧での沸点（21℃）より低い温度の約10℃に保冷され、液化NO_x受槽に貯蔵される。液化NO_x

受槽のNO_xはダイヤフラムポンプで圧送され、NO_x気化装置で約80℃の温水によって加熱され気化し、空気と1：1に混合し、所定の圧力に設定後、各建屋（前処理建屋、分離建屋及び生成建屋）に供給される。

3. 工場試験での性能確認

NO_xリサイクル設備の性能を六ヶ所再処理工場で確認する前に、弊社工場内に1/1スケールのデモ機を作製し、NO_x回収の制御パラメータの最適化、その条件での回収試験及び過渡試験の影響を検討し、それを工場試験^{2)、3)}とした。工場におけるNO_x回収試験は、脱硝塔凝縮器出口の模擬オフガスの組成を水分5～15%、NO_x2～7%の組成範囲とした。

図4に入口NO_x濃度及び水分濃度に対する除湿性能の関係を示す。これから、設計仕様の水分及びNO_xの入口ガス組成範囲内では除湿塔出口の水分濃度は目標の2000ppm以下であることが判る。

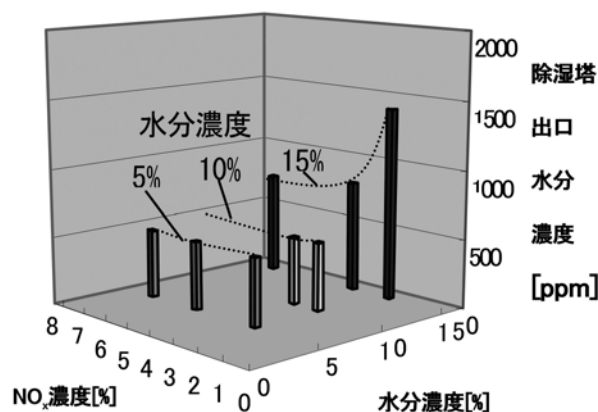


図4 除湿性能

図5に入口ガス組成条件を変えた場合のNO_x回収量を示す。回収量は入口ガス量により変化するため、基準流量・組成（330Nm³/h及びNO_x6%）での回収量に補正した。その回収量はすべての範囲で目標回収率80%に相当する688mol/hを上回る事が判る。更に、図6には実回収率（出口／入口）を示すが、入口組成に拘わらず目標の80%以上の回収率を示す事が判る。図5及び図6において入口水分濃度が高い程NO_x回収量及び回収率が増加する傾向がある。また、水分濃度が10%以下ではNO_x回収量及び回収率がNO_x濃度に依存する傾向がみられた。これらの結果及び図4の除湿の塔出口水分濃度から、NO_x回収に水分の吸着挙動が重要な役割を果たしている事が判る。

本工場試験では、上記の結果を受けて実機で想定される入口設計条件（ガス量：330Nm³/h、NO_x：6%、

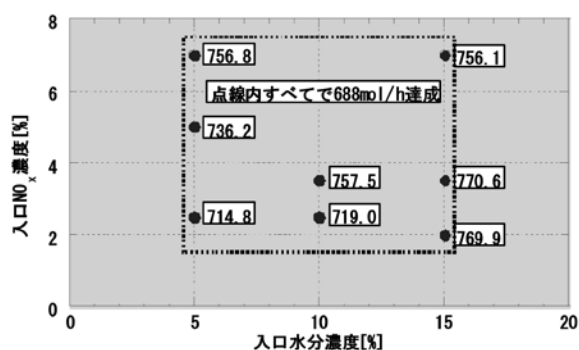


図5 入口条件変動試験結果（補正 NOx 回収量）

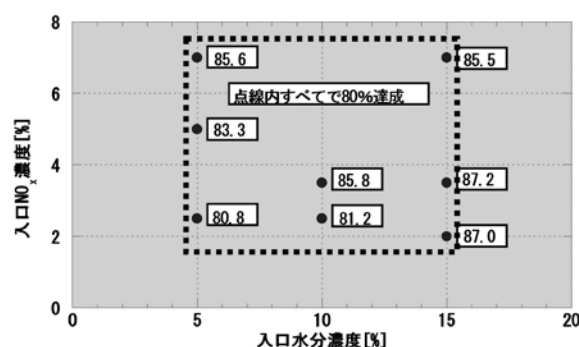


図6 入口条件変動試験結果（NOx 回収率）

水分：13%）でのパラメータ最適条件試験を実施した。その結果、表1に示す最適パラメータを設定した。最適条件試験の結果、回収NOx量は目標回収量（688mol/h）を満足したことを確認した。六ヶ所・実機においてはこれらの最適パラメータを基に調整を実施していくものとした。また、入口のNOx濃度、温度、圧力及び流量等の過渡変化試験を行ったが、NOx回収量を左右するNOx濃度以外のパラメータは回収量・率に殆ど影響しない事を明らかにした。尚、工場試験においてNOxと水分が共存する状況における露点上昇が明らかになったことから、実機で想定される最大濃度では65℃以上のヒートトレースを設定することによって硝酸の結露を防止することとした。

表1 制御パラメータの最適化

サイクルタイム (分)	除湿温度 (℃)	除湿圧力 (ata)	除湿パージ量 (Nm ³ /h)	NOx温度 (℃)	NOx圧力 (ata)	NOxパージ量 (Nm ³ /h)
3	75	1.15	120	30	1.25	70

入口条件 水分13% NOx 6 %

4. 実証試験での性能確認

3項の工場試験結果より、所期の目標が達成できた

ため、六ヶ所・再処理工場（図7参照）の実機（図8参照）を用いて、下記を目的とした実証試験⁴⁾を行った。

- ①実燃料を用いたNOx回収試験（アクティブ試験）実施
- ②目標（NOx回収量688mol/h及び水分2000ppm以下）達成
- ③実証試験による課題の抽出

六ヶ所実機での実証試験は実燃料を用いたアクティブ試験であり、工場試験の様に入口条件を任意に選定することができない。また、PSA運転による圧力変動及び時間遅れがあり、回収量・率は計測時間内の平均値となる。そのため、既設脱硝設備との取合点（オフガス入口）においてNOx及び水分の流量・濃度の計測値を入口側とすると共に、回収した液化NOx体積あるいは排気NOx及び硝酸ロスから計算した回収NOxを出口側として回収量及び回収率を評価した。



図7 六ヶ所再処理工場の全景（出典：日本原燃㈱殿より）

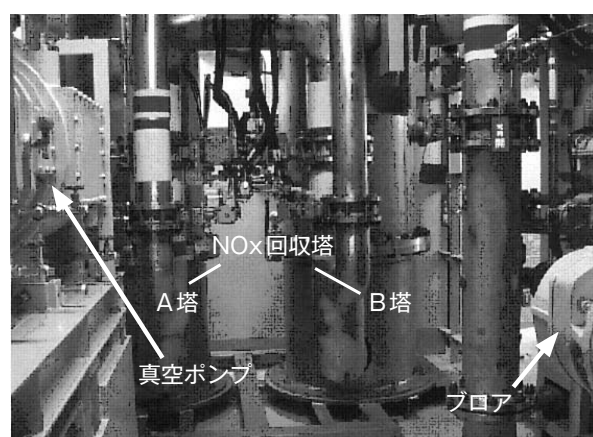


図8 NOx回収ユニットの外観（出典：日本原燃㈱殿より）

アクティブ試験で得られた測定結果例を図9に示す。図9より、NOx回収塔の温度が低い時は目標回収量（688mol/h）に達しなかったが、これは回収塔温度が低い事によるNOxの脱着不良と考えられた。回収塔

の温度を上げる事で目標（688mol/h）を上回る780mol/hの回収量が得られた。安定領域での運転における回収性能を表2に纏めた。これから、NO_x回収量、回収率及び水分濃度に関してそれぞれ目標を上回る750～778mol/h、85～90%及び2000ppm以下という値を得ることができた。

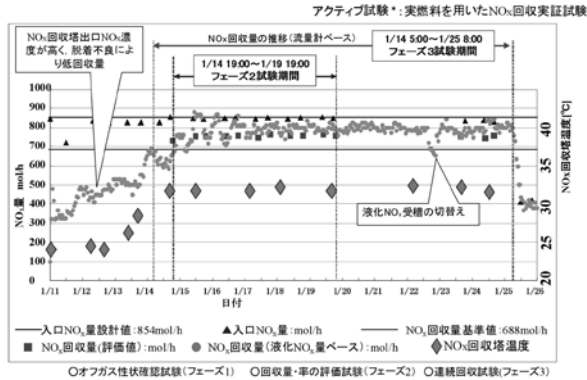


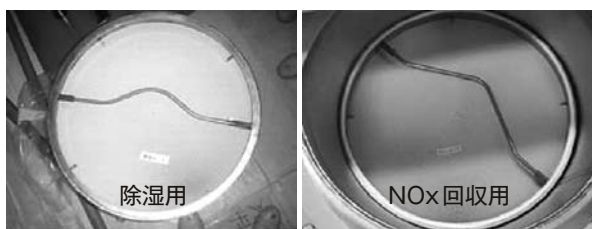
図9 実証試験のトレンド

表2 回収性能まとめ

	入口NO _x 量 [mol/h]	回収NO _x 量 [mol/h]	回収率 [%]	水分濃度 [ppm]
設計値(計画)	854	>688	>80	<2000
実証試験	825～855	750～778	85～90	<2000

次に、六ヶ所実機で各種確認試験に用いた吸着材の耐久性の検討を行った。吸脱着性能からは劣化の兆候が認められなかったため、線量サーベイで問題がない事を確認した後に、除湿材及びNO_x回収材の詳細解体調査を行い劣化有無の確認を実施した。

図10に試験後吸着材（除湿用及びNO_x回収用）の外観を示すが、図3の新品時と比較して外観の変化はみられなかった。また、劣化膨張・収縮に伴うサイドバイパス防止用シール異変あるいは吸着材除去後の異物発生等もみられず、外観上は健全であった。



○吸着材に外観上の変化なし ○塔内に異物なし
○サイドバイパス防止用コードシールに変化なし

図10 試験後吸着材の外観

次に切り出した試料の機械的特性（圧縮強度）及び化学的特性（比表面積、細孔容積及び酸点量）の変化について調査を行ったが、図11に示す様にNO_x吸着材（シリカライト）の上部（出口側）及び下部（出口側）のすべての特性において新品と較べて有為な差はみられず、劣化がない事が判った。

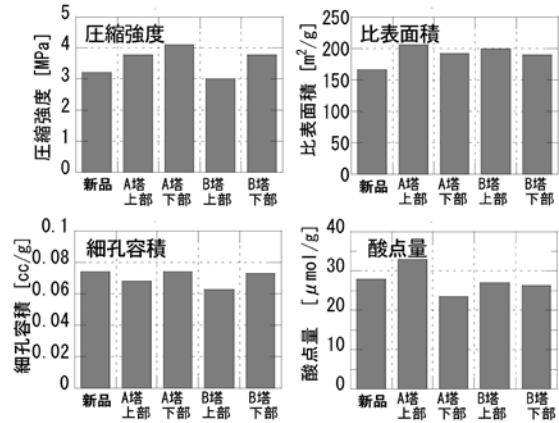


図11 NO_x吸着材の耐久性（物性計測）

以上の結果より、六ヶ所再処理工場のNO_x回収設備として目標のNO_x回収量（688mol/h以上）及び回収率（80%以上）を達成すると共に、吸着材の劣化もないことを確認した。

5. おわりに

原子燃料サイクルにおける廃棄物の減量という観点から、従来は硝酸化して廃棄していたNO_xガスを回収するという目的で、六ヶ所再処理工場内プロセスから発生する高濃度の水分及びNO_xを含むガスからNO_xを選択的に回収するシステムとしてPSA法を用いる回収設備の開発を行った。

その結果、NO_xという化学的に非常に活性で取り扱いの難しいガスと高濃度の水分が共存するという困難な条件下のガスを取り扱いながら、約10年間に及び基礎研究、電力共研及び実証試験を行うことで、所期目標を達成した回収設備を開発する事ができた。今後、本設備のみならずサイクルシステムとしての再処理工場の本格稼働により、我国及び次世代へのエネルギー安定供給に寄与できることを期待するものである。

最後に、日本原燃株式会社・再処理事業部殿の終始変わらぬ暖かいご指導・ご協力がなければ、本設備は開発出来なかった事は明らかであり、改めてお礼を申し上げます。

[参考文献]

- 1) S. Matsuoka, T. Kodama, M. Kumagai, T. Tamura, J. Izumi, H. Someya: *J. Nucl. Science and Technology*, **40**, No. 6, 410 (2003).
- 2) M. Sakai, K. Nakamura, Y. Shimizu, M. Kubota, M. Takeishi, S. Kumura: *Proceeding of Global 2005*, Paper No. 418 (2005).
- 3) 西敏郎、他、日本原子力学会 2009年春の大会予稿集、p132 (2009).
- 4) 坂上直也、他、日本原子力学会 2009年春の大会予稿集、p133 (2009).



大和矢 秀成
三菱重工業(株) 神戸造船所
原子力プラント設計部次長

昭和57年 3 月 東京大学工学部化学工学科卒業

昭和57年 4 月 三菱重工業(株)入社

平成20年12月より現職

第19回吸着シンポジウム（吸着夏の学校）報告

信州大学理学部 飯 山 拓

第19回吸着シンポジウムは、泊まりがけの「夏の学校」として2009年8月22日、23日に長野県黒姫高原、黒姫ライジングサンホテルで開催されました。晴天に恵まれたさわやかな高原にて、下記のように、基礎講演3件、若手有志発表（口頭）5件、ポスター発表8件が行われました。

基礎講演

「吸着の基礎と測定技術」 仲井和之（日本ベル）

「NMR測定の基礎と吸着現象への応用」上田貴洋（大阪大）

「X線小角散乱と吸着現象」 飯山 拓（信州大学）

若手有志発表

「柔軟な多孔体が示す吸着誘起構造転移」 杉山隼人（京都大）

「微小空間における分子混合状態に対するX線構造解析法からのアプローチ」 二村竜祐（信州大）

「放射光を用いた吸着分子の静的・動的構造の解明」
大久保貴広（岡山大）

「ナノ細孔内の臨界点・バルク液液界面張力のMD法による検討」 神田英輝（電力中央研究所）

ポスター発表

「ポリマー熱分解を利用したカーボンナノファイバーの選択的合成」 高橋勇介（東京大）

「一次元ナノ細孔内における鎖状分子集団の挙動」
沼口遼平（京都大）

「活性炭素繊維への低級アルコールの熱量法による検討」 延澤聡美（東京電機大）

「リバースモンテカルロ法による細孔内吸着分子間構造の解析」 清家敦子（信州大）

「高圧に対応した等圧フィードバック装置の製作」
森田優平（信州大）

藤田洋崇（東京大）

木村加奈（九州大）

重岡俊裕（信州大）

当日は講師の方を含め32名（うち学生17名）にご参加いただき、大変盛況な会となりました。設備も良く、白樺林の見える講義室での講演・ディスカッションにひきつづき、屋外でのバーベキューや貸し切りバーで、時間をかけた参加者相互の交流を楽しむことができました。このような比較的気楽な雰囲気の中でゆっくりと話ができることは、大変刺激的で、かつ有意義でした。参加者から見た雰囲気を知っていただくために、参加した学生の方お二人に参加記寄稿をお願いしました。

来年度もこのような形でのセミナーが計画されております。（8月21日前後を予定）今年度はレクレーションを含めた日程が少しタイトでしたので、来年度は、学生や企業の若手の方に、研究発表会よりも気楽な形でゆったりと発表していただき、中堅からベテランの方までが参加し、相互に交流できるような会になればと思います。是非多くの方のご参加をお願いいたします。

最後に、講師の方々をはじめご参加の皆様には厚く御礼申し上げますとともに、会場の手配等、運営にご協力いただきました迫田章義先生、地ビールを差し入れていただきました鈴木基之先生に厚くお礼申し上げます。



2009年吸着シンポジウム 会場前にて

吸着夏の学校に参加して

京都大学 杉 山 隼 人

吸着学会のイベントへの参加は修士1回生時の第20回日本吸着学会研究発表会に参加して以来、およそ3年振りである。長野の黒姫高原にて吸着学会初の試みである「夏の学校」が開催された。参加するならば発表も、と若手有志の口頭発表を申し込んでおいたので、有意義な議論が出来ることを期待し心躍らせて長野へ向かった。

長野駅から参加者全員でバスに乗り、会場兼宿泊施設の黒姫ライジングサンホテルに到着すると、さっそく基礎技術講習が開かれた。続くポスターセッションでは発表が8件と少なく思えたが、会場の広さと参加人数が考慮された、割と適切な件数であったようだ。実際、何れのポスターの前にも議論をする人ばかりが出来、どのポスターの議論の輪にも入ることが出来なかったのは私一人だけで済んだからである。その後、バスで夕食会場へ移動してバーベキューという名の焼肉コンパが催された。同じくこの後発表予定の二村君と席が隣になったのは偶然である。彼は焼肉を食べながら発表原稿をちらちら見ていたが、私はこんなこともあるかと、発表練習は余裕を持って行っていた上

に、緊張をほぐすには十分すぎる程の肉とビールを浴び、胃も血中アルコール濃度も満たされ、満を持して発表に望んだ。ほろ酔いで発表が撃沈したことも分からぬまま、ホテル内のバーにて懇親会が開かれた。迫田先生と森田君による「天城越え」が秀逸だったのが印象的であった。それ以来、「天城越え」のファンとなったのはいうまでもない。

二日目は、清々しい空気の中、マウンテンバイクでの林道快走レクリエーションが始まった。高原での希薄な空気と前日の宴会による頭痛が心配されたが全くの杞憂であり、ホテルに戻ってきてから昼食を食べた後一眠りでできそうなほど楽しんだ。その後、着実に予定を消化し、長野駅で解散となった。

決してポスターの議論に参加できなかったからではないが、若手有志の口頭発表が増えると「夏の学校」で積極的な「勉強」が出来るのではないかと思っている。普段の学会参加と違い、学生同士の交流も深まる「夏の学校」は私自身にとって刺激的で有益なものとなった。

吸着シンポジウム参加レポート

信州大学 藤 崎 布美佳

長野県の黒姫高原で行われた吸着シンポジウム『吸着夏の学校』に参加させていただきました。私はまだ学部生であり、発表もなく、シンポジウムの運営の手伝いをすればよいという気楽な身分でしたが、こういった行事への参加は初めてだったため、幾許かの不安を感じていました。

黒姫高原は黒姫山の斜面に位置する美しい高原です。時期が晩夏であったため、コスモスもちらほらと咲き始めていました。関東ではこの時期はまだ残暑が厳しく暑い日が続きますが、信州では秋の気配が強く夜は大分冷え込みます。静穏な空気が漂う中、四季の移ろいを感じつつ議論をするのも一興ではないかと思いました。シンポジウムは8月22日の午後から始まったのですが、講演は大変興味深く、ポスター発表では他大学の学生とディスカッションでき非常に有意義でした。ポスター発表の時間はあと30分長くてもいいのではないかと思いますが、来年は自分が発表する可能性もあるので1時間でも良いのかもしれないと思います。

夕食後に有志によるオーラル発表があるにもかかわらず、夕食にビールが出たのには驚きました。また向かいの席に座っていた九州大の藤君が、バーベキューのおかわりがほしいというので、飯山先生に申請したのに、いつのまにか私がおかわりを要求したことに

なっていて心外でした。オーラル発表では夕食のビールの影響は、発表者にはプラスに働いていたようです。きっとそれを見越して、わざと夕食にビールを出したのでしょう。よく計画されているなと思いました。その後の懇親会は大いに盛り上がり、懇親会後に山の斜面に寝そべりながら満天の星空を眺めて語り合った方々もいたようです。二日目の講演会においても熱い議論が交わされ、大変刺激になりました。余談ですが、講演中私は一番後ろの席に座っていたのですが、午前中におこなわれたレクリエーションの疲れのためか、最初の講演では学生の大半と一部の先生方がぐったりとしているのが見受けられました。日程もよく計画されていたと思います。

こうしてシンポジウムの二日間の日程を終えたのですが、終わってみると始まる前に感じていた不安は杞憂に終わり、私個人の感想としては吸着分野の普段は聴くことのできない他大学・研究機関の研究内容が聴け、非常に勉強になりました。また、学外の研究者と交流できたこともよい経験になりました。どんなことであれ経験することは、自分にとってかけがえのないものだと思います。最後になりますが、来年度以降もこうしたシンポジウムが続くとよいと思います。

会 告

平成22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（住所、電話番号、E-mailアドレスを含む）、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（住所、電話番号、E-mailアドレスを含む）、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（3件程度）

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（住所、電話番号、E-mailアドレスを含む）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 2010年秋開催予定の第24回研究発表会期間中に開催予定の2010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、2010年秋開催予定の第24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等での講演をお願いする予定です。

●送 付 先 〒770-8506 徳島市南常三島町2-1
徳島大学工学部化学応用工学科 化学プロセス工学C-2研究室内
日本吸着学会事務局（担当 加藤 雅裕）

●締 切 2010年5月末（事務局必着）

10th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA10) 参加登録料の援助について

日本吸着学会は、吸着関連分野を研究する学生諸君が、最先端の研究成果について学びながら海外の研究者と直接交流できる国際会議に積極的に出席することを奨励し、将来国際的に活躍する広い視野を持った研究者に成長してもらうことを願って、吸着関係の国際会議に出席し自らの研究成果を発表する大学院学生諸君に、審査の上参加登録費を援助します。

今回、2010年5月23-28日に淡路夢舞台国際会議場で開催される標記会議（FOA10）への参加登録料の援助の募集を下記の要領で行いますので、奮ってご応募下さい。

募集要項（FOA10参加登録費援助）

応募資格：FOA10に出席して自ら研究発表を予定する大学院生で、日本吸着学会学生会員（会員受付は随時行っています）であるもの。ただし、本会以外の団体（学会、法人等）から援助が見込まれる者あるいはすでに決定している者は除く。

援助の条件：援助を受けられる場合は、以下の事柄を了解していただきます。

1. 本会会員である大学院生にふさわしい、しっかりとした研究発表を行うこと。
2. 本会からの援助は、三菱化学カルゴン基金からの参加補助金であるので、研究発表の場でそれについて謝辞をすること。
3. 世界各国から集まる優れた研究者の最新の研究について学び、彼等と積極的に交流して、学術・文化に関するより深い知見を得るように努めること。
4. 会議終了後、速やかに参加報告書を提出すること（本会機関紙“Adsorption News”に掲載予定です）。

援助額：FOA10の学生参加登録費に相当する額（総額30万円以内）

応募方法：下記の事項をもれなく記入の上、日本吸着学会事務局にe-mailで送付してください。

1. 申請者氏名、2. 会員番号（申請中の場合はその旨明記）、3. 所属・学年、
4. 連絡先（住所、所属（研究室名まで記入のこと）、TEL、FAX、e-mailアドレス、
5. 指導教員氏名、6. 申込時に発行される受理番号、タイトル

応募先および問い合わせ先：日本吸着学会事務局 加藤雅裕 e-mail:jsad@chem.tokushima-u.ac.jp

応募締切：2010年1月31日(日) 必着

関連学会のお知らせ

第36回 炭素材料学会年会

主 催：炭素材料学会

共 催：(順不同、予定) 応用物理学会、日本化学会、日本セラミックス協会、日本学術振興会炭素第117委員会

協 賛：(順不同、予定) エネルギー・資源学会、環境資源工学会、化学工学会、高分子学会、資源・素材学会、電気学会、電子情報通信学会、日本エネルギー学会、日本吸着学会、日本金属学会、日本結晶学会、日本結晶成長学会、日本材料科学会、日本材料学会、日本生化学会、日本生物工学会、日本生物物理学会、日本トライボロジー学会、日本熱測定学会、日本農芸化学会、日本バイオマテリアル学会、日本表面科学会、日本ファインセラミックス協会、日本複合材料学会、日本水環境学会、バイオメカニズム学会、プラズマ・核融合学会、電気化学会、情報処理学会、日本バイオインフォマティクス学会、石油学会、触媒学会、繊維学会、日本分析化学会、日本薬学会、炭素繊維協会、日本化学繊維協会、紙パルプ技術協会、日本ゴム協会、光化学協会、有機合成化学協会

後 援：炭素協会

会 期：2009年12月1日(火)～3日(木)

会 場：仙台市戦災復興記念館 <http://www.city.sendai.jp/aoba/sensai/index.html>

〒980-0804 宮城県仙台市青葉区大町二丁目12番1号

JR「仙台駅」より徒歩20分、タクシー 5分；市営地下鉄南北線「広瀬通駅」より徒歩10分

参加費 (要旨集代込)：

事前受付 (炭素材料学会正会員・賛助会員のみ)

炭素材料学会正会員・賛助会員 7,000円

炭素材料学会学生会員 3,000円

当日受付

炭素材料学会正会員・賛助会員 8,000円

共催・協賛学会会員 8,000円

非会員 14,000円

炭素材料学会学生会員 3,500円

懇親会： 2009年12月2日(水) 18:00 会場：仙台市戦災復興記念館 地下1F 展示ホール

会費：7,000円 (学生3,000円)

問合先：

1. 炭素材料学会事務局 (※学会への入会、会員登録情報の更新に関するお問い合わせはこちら)

TEL：03-5389-6359 E-mail：tanso-post@bunken.co.jp

2. 炭素材料学会ヘルプデスク (※年会参加、広告掲載、展示に関するお問い合わせはこちら)

〒169-0075 東京都新宿区高田馬場4-4-19 (株)国際文献印刷社内

FAX：03-3368-2869 E-mail：tanso-desk@bunken.co.jp

3. 炭素材料学会年会準備委員会 (※その他の年会全般に関するお問い合わせはこちら)

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 東北大学多元物質科学研究所 京谷研究室内

TEL：022-217-5627 FAX：022-217-5626 E-mail:nisihara@tagen.tohoku.ac.jp

第6回分離プロセス基礎講座 ― 吸着 ― 開催案内

主 催： 化学工学会分離プロセス部会

協 賛： 分離技術会、日本吸着学会、日本冷凍空調学会（予定）

化学工学会分離プロセス部会では、「第6回分離プロセス基礎講座－吸着－」を下記の通り開講します。吸着技術は単なる分離材としての機能だけでなく、エネルギー、冷凍空調、自動車、家電、環境関連など様々な産業分野で利用されています。本講習会は、吸着の基礎理論と応用技術の二部構成となっており、初心者だけではなく、既に吸着材料・技術に携わっておられる研究者・技術者におかれましても知識・知見の整理にご活用いただけるものと思います。今一度、吸着現象の基礎を再確認されることで新たなブレイクスルーが得られるかもしれません。お申込みをお待ちしております。

日 時： 平成21年11月27日（金） 9：30～16：30

場 所： 同志社大学東京オフィス 大セミナールーム
（東京都千代田区大手町2丁目6番2号 日本ビルヂング5階566区）
http://www.doshisha.ac.jp/access/tokyo_access.html

講 師： 吉田 弘之（大阪府立大学大学院工学研究科教授）
茨木 敏（エア・ウォーター(株)ベルパール事業部技術開発グループリーダー）

講義内容：

9：30～13：00 講義：吸着の基礎理論（吉田弘之）

吸着現象は一見難しいように見えるが、入ってみれば非常に興味深い現象である。ここでは、その基礎を身近な例を織り交ぜながらわかりやすく以下に示す順序で講義する。

- (1) 吸着はなぜ起こるかを、様々な吸着現象について物理、化学、化学工学の観点から解説するとともに、ここでは特に固体吸着剤、イオン交換樹脂についてのみ講義する意味を説明する。その後、代表的な固体吸着剤の特性と用途について概説する。
- (2) 吸着平衡、イオン交換平衡について説明した後、代表的な吸着等温線の分類、吸着平衡式の理論を解説する。
- (3) 吸着速度を流体境界膜および粒子内拡散について説明する。粒子内拡散では、粒子を均質体とみなす場合、細孔が存在する場合の細孔拡散、細孔の表面を拡散する表面拡散などについて説明する。
- (4) 典型的な実操作として、回分吸着（バッチ吸着）と固定層吸着を取り上げ、簡単な理論を用いて設計計算ができることを示す。
- (5) 近年、広範囲に用いられるようになった圧力スイング吸着、クロマトグラフィー分離、擬似移動層分離などについて、その原理を解説する。

14：00～16：30 講義：吸着応用技術（茨木 敏）

炭素系吸着材の開発、製造、市場開拓に携わってきた経験に基づき、吸着材の基礎と応用、その製造方法、現状の課題等について述べる。日本の化学産業が今後もその競争力を維持するためには、特に環境・省エネ分野に注力することが重要である。ここでは、これらと深く関わる以下3つの技術を中心に紹介する。

- (1) 分子篩炭素とPSA式窒素ガス発生装置 ⇒ 細孔径制御による窒素/酸素分子篩の例
- (2) 溶剤回収用・浄水器用活性炭 ⇒ 一般的吸着材の例
- (3) 電気二重層キャパシタ用電極材 ⇒ 細孔径、表面化学特性、粒子形状制御の例

定 員： 40名

参 加 費：（テキスト代、消費税を含む）※会員には協賛団体会員を含みます

個人会員	12,000円
法人会員	18,000円
学生会員	5,000円
会 員 外	24,000円

申込方法： 1. 氏名 2. 所属 3. 会員種別（共催学会員の場合には学会名を併記）
4. 連絡先住所 5. 電話番号 6. Emailアドレス
7. 請求書の要否（要の場合、請求書宛先をご指示ください）

をご記入の上、下記あてEmailにてお申し込みください。折り返し、申込確認と参加費送金方法などご連絡いたします。

申込締切： 11月20日（金） 定員に達し次第、締め切らせていただきます。

申込み・問合せ先： 〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学理工研究域機械工学系 児玉昭雄

Email: kodama@t.kanazawa-u.ac.jp 電話：076-264-6472 FAX：076-264-6496

維持会員一覧

維持会員として、以下の企業各社にご協力を頂いております。

(平成21年10月現在、50音順)

(株)アドール	荏原エンジニアリングサービス(株)
大阪ガス(株)	オルガノ(株)
(株)キャタラー	協和化学工業(株)
クラレケミカル(株)	栗田工業(株)
興研(株)	(株)神戸製鋼所
(株)重松製作所	システムエンジニアサービス(株)
(株)西部技研	大陽日酸(株)
谷口商会(株)	千代田化工建設(株)
月島環境エンジニアリング(株)	帝人ファーマ(株)
東京ガス(株)	東ソー(株)
東洋紡績(株)	日本エンバイロケミカルズ(株)
日本たばこ産業(株)	日本ベル(株)
富士シリシア化学(株)	フタムラ化学(株)
北炭化成工業(株)	三菱化学カルゴン(株)
三菱重工業(株)	三菱樹脂(株)
ミドリ安全(株)	ユニオン昭和(株)
ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)	

編 集 委 員

委員長 黒田 泰重 (岡山大学)
委 員 遠藤 明 (産業技術総合研究所) 清田 佳美 (日本原子力研究開発機構)
大久保貴広 (岡山大学) 中原 敏次 (栗田工業株式会社)
神田 英輝 (電力中央研究所) 向井 紳 (北海道大学)
兄玉 昭雄 (金沢大学)

(五十音順)

Adsorption News Vol. 23 No. 4 (2009) 通巻 No. 91 2009年11月2日発行

事務局 〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1 徳島大学工学部化学応用工学科内
Tel & Fax : 088-656-7429 E-mail : jsad@chem.tokushima-u.ac.jp

編 集 大久保 貴広 (岡山大学)
Tel & Fax : 086-251-7843 E-mail : ohkubo@cc.okayama-u.ac.jp

ホームページ <http://www.j-ad.org/>

印 刷 〒700-0942 岡山市南区豊成 3-18-7 広和印刷株式会社
Tel : 086-264-5888 Fax : 086-262-1525

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)
Department of Chemical Science and Technology, The University of Tokushima
2-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8506 JAPAN
Tel & Fax : +81-88-656-7429 E-mail : jsad@chem.tokushima-u.ac.jp

Editorial Chairman

Professor Yasushige KURODA
Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku,
Okayama 700-8530 JAPAN
Tel & Fax : +81-86-251-7844 E-mail: kuroda@cc.okayama-u.ac.jp

Editor

Takahiro OHKUBO, Okayama University
Tel & Fax : +81-86-251-7843 E-mail : ohkubo@cc.okayama-u.ac.jp

WWW of JSAd : <http://www.j-ad.org/>