

# Adsorption News

Vol. 24, No. 3 (October 2010)

通巻No.94

## 目 次

- 巻頭言…………… 2  
技術立国日本 榎田 則夫
  
- 第24回日本吸着学会研究発表会のご案内…………… 3
  
- 第24回日本吸着学会研究発表会プログラム…………… 4
  
- 研究ハイライト…………… 9  
新規水蒸気吸着材AQSOAの開発とその応用  
武脇 隆彦
  
- 技術ハイライト…………… 15  
吸着式熱量変動制御技術の開発 浦邊 安彦
  
- ホットトピックス…………… 21  
感温性高分子を用いた金属の吸着分離技術  
徳山 英昭・迫原 修治
  
- 追悼記事…………… 27  
高石哲男先生と吸着学会
  
- 維持会員一覧…………… 28

日本吸着学会  
The Japan Society on Adsorption

## 巻 頭 言

### 技術立国日本

荏原エンジニアリングサービス(株)薬品事業本部袖ヶ浦薬品事業所

榎 田 則 夫



いつからこんなことになってしまったのか？我が国産業の地盤沈下の話である。齢、五十七を数え、会社生活のカウントダウンも残り少なくなった昨今、新聞、テレビのニュースなどを見るたび、痛切に感じます。少なくとも十数年前くらいには、既に東南アジア諸国急成長の脅威は始まっていたものの、「彼らの仕事のやり方を見ていたら、絶対負ける気がしない。」と、海外の現場で顔を合わせた日本のエンジニア達は、会社、技術分野は違っても、異口同音にみんな言っていた。私もそう感じていた。

その頃の、ある国の火力発電プラントの工事現場。出張前に言付かった連絡事項を電気担当者に伝えていただけなのだが、偶然現れた客先の化学エンジニアが、「おまえは電気も分るのか！」と目を丸くする。「日本のエンジニアは何でもやるんだよ！」と、ハツリをかます私に、かすかに尊敬の眼差し。彼には、専門分野以外にも口を出せるということが理解できなかったらしい。何でもできるは言い過ぎでも、日本人エンジニアは専門外でもかなりフレキシブルに対応できるが、彼らは応用が利き難く、その辺りを含めた全体的な質の高さが日本のアドバンテージで、簡単には抜かれないと思ったものです。

それが今では、ある分野では業界トップの座を明け渡し、ある分野では入札では全く適わないといった状況が、あちらこちらで起こっています。

十数年前と現在で変わってしまったことは何か？

一つは品質の差が縮まったことでしょうか。海外生産シフトによる空洞化の影響？世界標準戦略の失敗？奢り・怠慢？避けようの無かった必然？とにかく、今や、高品質は我が国の専売特許では無くなってしまいました。さらに、国内の雇用状況が悪化し、次代を託すべき、若者の非正規雇用は増加する一方。

人だけが資源の技術立国日本、とにかく若者の雇用を確保して、自信、誇り、夢を継承することが急務で

す。

別の昔話をもう一つ。ある国の活性炭事情の調査に行った時、ある活性炭メーカーで品質の話をする時、「そんなことを要求するのは日本人だけだ。」と怪訝な様子。どこの国も喜んで買う安さなのに、何で品質まで求めるか？安いだから品質が劣るのは当たり前という論理のようです。

その帰国前、通訳の方にお土産についてアドバイス貰うと、同じような話。「良いものが欲しいのなら高いもの買いなさい。世の中、安くて良いものなんて無いよ。でも、高くても悪いものも有るから、信用できる店で買うことです。」お国の商売哲学を教授された気がして、一人えらく納得してしまいました。そう言えば、日本のことわざにもありましたね。

「安物買いの銭失い」

最近ではデフレのせいかな、何なのか、「安いことが善。高いことは無駄、悪。」という風潮がありますが、それなりの技術をつぎ込み、それなりの品質管理をすれば、それなりのコストは掛かります。

ところが、高くては仕事が取れないのが現状。製品、技術の高品質は日本の生命線。そこを見失っての安売り競争では、日本の産業が潰れてしまいそうです。

榎田 則夫

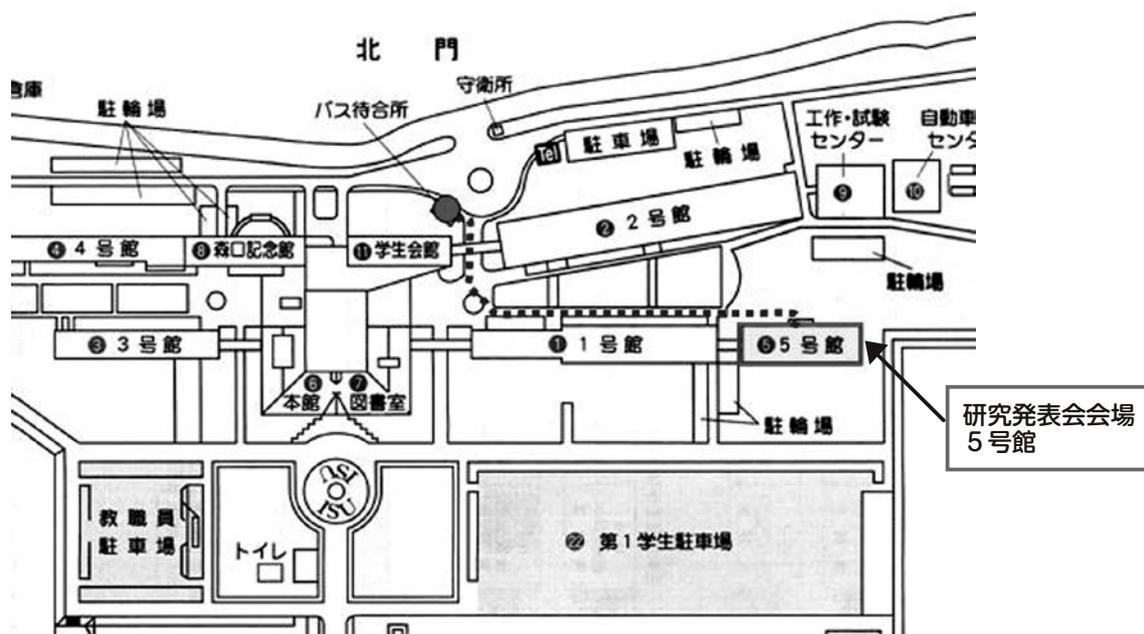
荏原エンジニアリングサービス株式会社

薬品事業本部 袖ヶ浦薬品事業所 所長

略歴 1976年3月 早稲田大学理工学部応用化学科卒業  
1976年4月 荏原インフィルコ株式会社入社  
1994年10月 株式会社荏原製作所に経営統合  
2003年4月 事業移管により荏原エンジニアリングサービス株式会社へ出向  
現在に至る

## 第24回日本吸着学会研究発表会のご案内

- 会 期：平成22年11月5日（金）、6日（土）
- 会 場：石巻専修大学5号館（〒986-8580 宮城県石巻市南境新水戸1）  
詳細は研究発表会HP（<http://www.isenshu-u.ac.jp/24adsorption/>）をご参照ください。
- 交 通：JR仙石線 石巻駅下車。石巻駅3番バスのりばからミヤコーバス「石巻専修大学」行、「ルネッサンス館」行、「飯野川」行に乗車して「石巻専修大学」下車（所要時間15-20分、運賃250円）。タクシーの場合、運賃は約1,300円。
- 宿 泊：各自で手配をお願いいたします。（ホテルは多くありません。お早めに手配をお願い致します。）
- 総合受付：石巻専修大学5号館3階 学生ホール
- 講演会場：石巻専修大学5号館3階 5301教室
- ポスター会場：石巻専修大学5号館3階 学生ホール
- 懇親会：11月5日（金）18：00-20：00 石巻専修大学5号館3階 学生ホール
- 発表要領：口頭発表：講演12分、質疑8分。招待講演：講演、質疑あわせて30分。基本的に各自が持参のパソコンを使用してPower Point等で発表願います。当方で備え付けのパソコンを利用することも可能です。その場合は、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。準備されているパソコンのOSはWindows7（64ビット版）、PowerPoint2010となります。
- 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140cm×横88cmです。詳細はHPをご覧ください。
- 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://www.isenshu-u.ac.jp/24adsorption/>（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）：  
〒986-8580 宮城県石巻市南境新水戸1  
石巻専修大学理工学部 山崎 達也  
E-mail：24adsorption@isenshu-u.ac.jp、TEL：0225-22-7716（代表）、FAX：0225-22-7746（大学共通）



# 第24回日本吸着学会研究発表会プログラム

## 第1日目 平成22年11月5日(金)

9:00-17:00 参加受付 [5号館3F学生ホール]

9:50-10:50 口頭発表

[座長 飯山 拓(信州大理)]

- 1-01 ケージ型メソ細孔内における気液平衡および細孔径評価法の開発  
(京大院工) ○田中秀樹、桔梗谷光生、宮原 稔
- 1-02 メソ多孔性シリカと接触した水の状態と凍結機構  
(岡山理大理) ○橘高茂治、大崎優生、望月秀幸
- 1-03 Gibbs-Tolman-Koenig-Buff (GTKB) Kelvin 凝縮モデルとシクロヘキサン吸着等温線を用いたシリカ系ナノ細孔径評価法の提案  
(電中研) ○神田英輝

10:55-11:55 口頭発表

[座長 宮原 稔(京大院工)]

- 1-04 一次元ナノチャンネルに吸着された水分子の水素結合ネットワークとプロトンダイナミクス  
(東洋大理工、阪大博物館、阪大院理、日大文理、東京電機大工) ○上田貴洋、中西 亨、小林広和、宮久保圭祐、石丸臣一、江口太郎
- 1-05 アモルファスシリカ分子ふるいの吸着特性  
(岡山理大理) ○森重國光、安木 翼、近藤善之
- 1-06 等圧フィードバック法の種々の吸着系への適用  
(信州大理・日本ベル株) ○森田優平、飯山 拓、重岡俊裕、浜崎亜富、尾関寿美男、末吉俊信、仲井和之

11:55-12:50 昼食(理事・評議員会)

12:50-14:20 ポスター発表(5号館3F学生ホール)

14:30-15:40 口頭発表

[座長 加納博文(千葉大院理)]

- 1A-1 招待講演1 奨励賞(カルゴン カーボン ジャパン賞) 受賞講演  
極低相対圧からの高精度な吸着等温線測定による材料特性評価  
(日本ベル株) 吉田将之
- 1-07 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に及ぼすピロリン酸イオンの影響  
(大阪教育大) ○神鳥和彦、小田祥平、津山晋太郎
- 1-08 収縮相における架橋高分子ゲルの相構造と刺激応答性  
(東工大・総理工、エネ総研) 中野由理、○清田佳美、中野義夫

15:45-16:45 口頭発表

[座長 山崎誠志(静岡理工大)]

- 1-09 ALPO<sub>4</sub>-SODの合成と水吸着特性

(東ソー(株)) ○吉田 智、伊藤雪夫、小川 宏

1-10 MFIゼオライト上のエタンの吸着モデルの検討

(岡山大院自然科学・京都工繊大) ○板谷篤司、鳥越裕恵、湯村尚史、大久保貴広、小林久芳、黒田泰重

1-11 有機鉄溶液を用いた鉄担持型ゼオライトの調製と担持機構

(愛媛大院) ○久門麻実、Abiden Zaenal、松枝直人、逸見彰男

**16:50-17:50** 日本吸着学会総会 [5号館5301教室]、奨励賞 (カルゴン カーボン ジャパン賞)・技術賞授賞式

**18:00-20:00** 懇親会 [5号館学生ホール]

## 第2日目 平成22年11月6日 (土)

**9:20-10:40** 口頭発表

[座長 加藤雅裕(徳島大)]

2-12 次世代デシカント空調の検討

(株西部技研) ○岡野浩志、坂口秀司、梅崎哲春、廣瀬 勉

2-13 高炉ガスからのCO<sub>2</sub>、CO回収用PSAシステムの構築

(JFEスチール、名古屋大学) ○齊間 等、茂木康弘、原岡たかし、小林敬幸

2-14 二酸化炭素の吸着における相変化物質を用いた吸着塔内温度制御

(東大生研) ○藤田洋崇、藤井隆夫、迫田章義

2-15 サトウキビバガス炭化物の形態観察と物性評価

(大阪ガス、琉球大学 NPO バイオマスC) ○竹本哲也、清水俊晶、吉川正晃、藤本宏之、川崎真一、福澤康典、川満芳信、上野正実、近藤義和、西村美和子

**10:45-11:55** 口頭発表

[座長 尾関寿美男(信州大院理)]

2-16 氷晶テンプレート法による階層細孔構造カーボンの作製

(京大院工) ○田門 肇、宮本敬子、鈴木哲夫、佐野紀彰

2-17 鋳型法により合成した規則性マイクロポラスカーボンの弾性変形による細孔径可逆制御

(東北大・多元研・日産自動車) ○西原洋知、山本健太郎、伊藤 仁、内山 誠、京谷 隆

2A-2 招待講演2 奨励賞 (カルゴン カーボン ジャパン賞) 受賞講演

単分散カーボンクライオゲルビーズの合成に関する研究

(産総研 環境化学) 山本拓司

**11:55-12:45** 昼休み (Adsorption News 編集委員会、標準化委員会)

**12:45-14:05** 口頭発表

[座長 遠藤 明(産総研)]

2-18 カーボンナノホーンの水中アーク放電を用いた合成およびメタン吸着特性に及ぼす反応条件の影響

(京大) ○佐野紀彰、秋田喜弘、田門 肇

2-19 カーボンマイクロ孔中での水及び水-メタン混合状態の解明

(信州大理) ○二村竜祐、飯山 拓、浜崎亜富、尾関寿美男

2-20 磁場中調製した活性炭の構造と細孔特性

- (信州大理) ○浜崎亜富、山本 翔、西原禎孝、坂口あゆみ、尾関寿美男  
2-21 ネットワーク状高分子ナノファイバーによるガス分離の検討  
(物材研 (NIMS)) ○佐光貞樹、一ノ瀬 泉

**14:10-15:30** 口頭発表

[座長 山崎 達也 (石巻専修大)]

- 2-22 ナノ細孔性パラジウムの表面活性  
(千葉大院、信州大、諏訪東理大、長崎大) 長谷川和幸、○伊藤努武、服部義之、内海重宜、瓜田幸幾、野口大介、荒井美樹、大場友則、金子克美、加納博文  
2-23 スタックレイヤー型配位高分子の吸着誘起構造転移の自由エネルギー解析  
(京大院工) ○沼口遼平、田中秀樹、渡邊 哲、宮原 稔  
2-24 オンデマンド型ガス吸着に向けた光応答性多孔性配位高分子の合成  
(JST/ERATO、京大iCeMS) ○松田亮太郎、佐藤弘志、北川 進  
2-25 リチウム担持した多孔性配位高分子 MIL-53 (Al) の水素吸着特性  
(東大院工) ○久保 優、下嶋 敦、大久保達也

## ポスター発表 (5号館学生ホール)

- P-01 活性炭モノリスのメタン吸着性及び電気伝導性  
(千葉大院理、アリカンテ大、信州大) ○久保孝史、加納博文、フランシスコ・ロドリゲス・レイノソ、金子克美  
P-02 規則性メソ多孔体における細孔内流体相挙動測定  
(京大院工、豊橋技科大、東北大多元研) ○森 健吾、田中秀樹、松本明彦、西原洋知、京谷 隆、宮原 稔  
P-03 一方向凍結と水蒸気結晶化を利用したゼオライトモノリスの作製  
(京大院工) ○赤塚拓也、森 弘喜、佐野紀彰、田門 肇  
P-04 層状ペロブスカイト型  $K_2NbO_3F$  を用いた二元細孔を有するメソ多孔体の合成  
(秋田大工学資源) ○堀内宏佑、小笠原正剛、菅原健大、加藤純雄、中田真一  
P-05 メソポーラス有機シリカの水素吸着における有機基の影響  
(東大院工) ○久保 優、石山啓介、下嶋 敦、大久保達也  
P-06 Pt- $Ga_2O_3$  ダイオード型水素センサへの酸素共存下における水素吸着  
(石巻専修大理工) ○中込真二、國分義弘  
P-07 臨界温度付近における活性炭への水素の物理吸着挙動  
(広大先端研) ○久保田 光、宮岡裕樹、市川貴之、小島由継  
P-08 活性炭素繊維へのアルカン吸着の熱量法による検討  
(東京電機大) ○延澤聡美、折原圭孝、類家正稔  
P-09 ロータ型全熱交換器の空気汚染物質移行に与える吸湿材特性の影響  
(金沢大院・金沢大理工) ○参納 彩、児玉昭雄、大坂侑吾  
P-10 ハニカム吸着材を用いた中間冷却型バッチ式デシカント除湿プロセス  
(金沢大院・金沢大理工) ○宮崎将希、児玉昭雄、大坂侑吾  
P-11 金属塩添着炭素材料による湿度調節  
(大阪市工研) ○長谷川貴洋、岩崎 訓

- P-12 温度スイング操作におけるハニカム型吸着材の水蒸気吸脱着挙動と解析  
(金沢大院・金沢大理工) ○鷺尾康子、児玉昭雄、大坂侑吾
- P-13 容量法を用いた多成分系ガス吸着シミュレーション  
(明大理工) 茅原一之、○甘利雄三、寺村裕貴
- P-14 クロマト法を用いた多成分系ガス吸着シミュレーション  
(明大理工) 茅原一之、○甘利雄三、中村英紀、寺村裕貴
- P-15 吸着剤を用いた混合ガス分離  
(東京ガス(株) 基盤技術部 技術研究所) ○星 文之、金澤一弘、横井泰治
- P-16 Stripping-Reflux PSA 法による2成分系プロセスシミュレーション  
(明大理工) 茅原一之、○青島弘紀、千代田拓也、澤田啓太
- P-17 塔内置換工程を有する二塔式VSAプロセスによる二酸化炭素の高濃縮  
(金沢大院・金沢大理工・三菱化工機) ○尾野智哉、児玉昭雄、大坂侑吾、加藤秀晴、宮島秀樹
- P-18 超臨界CO<sub>2</sub>中におけるMSC5Aへの有機化合物の吸着シミュレーション - 3成分系 -  
(明大理工) 茅原一之、○永嶋秀明、引田舞依、鈴木良太
- P-19 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  
(東京電機大理工) ○折原圭孝、延澤聡美、類家正稔
- P-20 擬似移動層型TSAによる分離係数の小さい希薄2成分系気体の分離  
(社吸着の研究舎) ○広瀬 勉
- P-21 高圧下での測定に向けた等圧フィードバック法の開発  
(信州大理・日本ベル(株)) ○重岡俊裕、飯山 拓、森田優平、松村祐宏、浜崎亜富、尾関寿美男、中村 薫、末吉俊信、仲井和之
- P-22 ヨウ化物共存炭化によるガス処理用吸着剤の高機能化  
(大阪市工研) ○岩崎 訓、長谷川貴洋、福原知子、丸山 純
- P-23 ゼオライトを用いた常温脱硫に対する炭化水素成分の影響  
(東京ガス 技術研究所) ○今西宏徳、堀 晃司、瀬尾敦子
- P-24 Y型ゼオライトへ吸着した水のIR測定による温度挙動解析  
(徳島大院ソシオテクノサイエンス研究部) ○加藤雅裕、吉田貴則、山田健三、堀河俊英
- P-25 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  
(明大理工) 茅原一之、○鈴木優介、加部洵一、富田真司
- P-26 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  
(明大理工) 茅原一之、○鈴木優介、加部洵一、富田真司
- P-27 極性・非極性溶媒吸着によるZSM-5の親・疎水性評価  
(静岡理工科大理工) ○森 達城、山崎誠志
- P-28 層状化合物から合成したSi-Nb-K系メソ多孔体の酸-塩基特性  
(秋田大工学資源) ○小原晃一、小笠原正剛、小田知美、加藤純雄、中田真一
- P-29 ゲート効果を示す集積型金属錯体Cu(dhbc)<sub>2</sub> (4,4'-bpy) への様々なガスの吸着特性  
(石巻専修大理工) ○佐瀬洋人、高橋慶彦、山崎達也
- P-30 構造柔軟性銅配位高分子錯体の特異的水蒸気吸着  
(千葉大院理、東農工大、新日鐵、信州大) ○本木拓也、程 エン、近藤 篤、上代 洋、大場友則、金子克美、加納博文
- P-31 細孔壁ラフネスを考慮したAtomisticなシリカ細孔モデルにおける吸着挙動  
(京大院工) ○西山奈津美、田中秀樹、宮原 稔
- P-32 磁場中調製した集積型錯体のゲート圧特性  
(信州大理) 橋川輝一、Moondra Zubir、小形 繁、浜崎亜富、○尾関寿美男

- P-33 Ptナノ粒子作成に用いる温度応答性高分子保護剤の界面構造の検討  
(東工大・総理工、エネ総研) ○渡部 純、清田佳美、森貞真太郎、中野義夫、渡辺隆行
- P-34 チタニア架橋マイカへのメチレンブルーの吸着  
(秋田大院・工学資源) ○北林茂明、泉 尚哉、池内孝夫、進藤隆世志
- P-35 沈降変化からみたカオリナイトの凝集特性  
(農工研、茨城大農、岩手大農) ○大井節男、中石克也、小林幹佳、樽屋啓之、高杉徹也、山本晃世
- P-36 高活性ヒ素吸着剤の性能評価  
(東京高専、(株)クレアテラ) ○江山誉昭、三谷知世、柳田友隆、江 耀宗
- P-37 セルラーゼのセルロースへの吸着速度におよぼすセルロースマイクロ構造の影響  
(東大生研) ○秋本佳希、藤田洋崇、藤井隆夫、迫田章義
- P-38 セルラーゼのリグノセルロースへの吸着におよぼす界面活性剤添加の影響  
(東大生研) ○徐 東準、藤田洋崇、藤井隆夫、迫田章義
- P-39 金属リサイクルにおける分離濃縮法の検討  
(東京高専) ○山川正人、小林 理、加藤 格
- P-40 グルコース修飾ポリアリルアミンのほう素吸着特性  
(産総研・環境化学) ○原田敦弘、高木俊之、川合章子、遠藤 明
- P-41 タンニンゲルによる硝酸からの貴金属の吸着分離  
(東工大院総合理工) ○神田晴香、森貞真太郎、中野義夫、渡辺隆行
- P-42 Dual-Reflux PSA シミュレーションによる供給ガス濃度の検討  
(明大理工、月島環境エンジニアリング(株)) ○千代田拓也、青島弘紀、茅原一之、藤澤良成、結城智博、安達太起夫
- P-43 炭素担持ルテニウム触媒によるアルキルフェノールの超臨界水ガス化  
(産総研) ○村上由香、吉田沙恵、日吉範人、佐藤 修、山口有朋、白井誠之
- P-44 ZSM-5によるn-ヘキサン水蒸気接触分解反応と触媒細孔構造変化  
(産総研) ○白井誠之、ジンディンファン、山口有朋、井上朋也、日吉範人、佐藤剛一、池田拓史、水上富士夫、花岡隆昌

# 研究ハイライト

## 新規水蒸気吸着材AQSOAの開発とその応用

Development and application of a novel water vapor adsorbent AQSOA

(株)三菱化学科学技術研究センター

Mitsubishi Chemical Group  
Science and Technology Research Center, Inc

武脇隆彦

TAKEWAKI Takahiko

### 1. はじめに

近年、地球温暖化ガスの排出抑制や省エネルギーなどの環境問題が大きく注目を集めている。京都議定書が2005年に国際法として発効するに至り、これにより、日本はこれまで以上のエネルギー消費量の削減が必要となるのは明白である。また、都市においてはヒートアイランド現象（都市の熱大気汚染現象）による環境の悪化が進んでいる。電力や石油等のエネルギーは最終的にはその多くが都市において消費されている。消費、利用されたエネルギーは最終的に熱に変換され都市の大気中に放出され、都市域の地上気温が周辺域よりも高くなるヒートアイランド現象を引き起こす。これが、都市部の何日にもわたる熱帯夜につながり、それを避けるためにほとんどの住民が冷房を使わざるを得なくなり、さらなる排熱が都市に放出されるという悪循環を産み出している。

このような状況のため、ますますエネルギーの有効な利用は重要となり、新しいエネルギー利用体系を構築することが必要となる。それができれば、単に省エネルギーができるにとどまらず、新しい経済活動分野創出にもつながるのではないかと期待できる。そうした観点の一つとして、排熱や温熱の有効利用が種々検討されている。各種工場のシステム排熱、コージェネレーション機器、燃料電池、自動車エンジンの冷却水、太陽熱などによって得られる100℃以下の低温の排熱は現在ほとんど利用されることなく廃棄されている。この低温熱源を有効に利用することができれば、省エネルギー、エネルギー有効利用とつながると考えられる。

その一つの利用形態として、低温熱源を利用した吸着ヒートポンプ（Adsorption Heat Pump: AHP）、あるいはデシカント空調システム等が考えられる。これらのシステムを利用した冷房、除湿、加湿などの空調は、省エネルギーで快適な空間を実現することが期待される。これらは、100℃以下の低温熱源のみで駆動が可能という他の熱利用技術にはない特徴を有することから、低温熱源有効利用のキーテクノロジーとなると考えられている。また、化石燃料使用量の削減、地球温暖化防止に加え、冷媒に水を使うためノンフロン型空調機の普及にも貢献できることから、社会的、経済的意義も大きいと考えられる。

本稿においては、筆者らが着目したAIPO系のゼオライトの水蒸気吸着特性と、開発した水蒸気吸着材AQSOA-FAMシリーズを用いた低温排熱利用の高効率でコンパクトな吸着ヒートポンプ、デシカントシステムの実現の可能性について紹介する。

### 2. 吸着ヒートポンプの原理と望まれる吸着特性

ヒートポンプとは、排熱などの質的に低い温度の熱をより高温（昇温）、あるいは低温（冷熱）に変換することにより、熱の利用価値を高めるシステムである。吸着ヒートポンプはシリカゲルなどの吸着材を蓄熱材としたシステムで、シリカゲルを吸着材とした冷熱生成システムは一部実用化されている。

吸着ヒートポンプ（AHP）は吸着、脱着現象において生じる熱の汲み上げを行うシステムである。図1にその概念図を示した。吸着器と蒸発器、凝縮器から構成され、吸着過程において冷熱が生成され（放熱）、脱着過程において再生される（蓄熱）。簡略化して述べると、吸着質が蒸発して吸着材に吸着し、この蒸発の際に、蒸発潜熱を奪いながら蒸発するために冷熱が生成される。そのため、吸着質としては、蒸発潜熱が大きく、安全安価である水が通常用いられる。吸着質を吸着した吸着材は、低温熱源を加えることにより、脱着が起り、脱着した吸着質蒸気が凝縮器に移動して凝縮する。このサイクルが繰り返され、連続的に冷水が得られるシステムである。

吸着ヒートポンプの運転条件は図1に示したように作動相対湿度（ $\phi_1$ 、 $\phi_2$ ）で表すことができる。この作動相対湿度は、蒸発器の温度である冷水温度（ $T_l$ ）、通常、吸着過程における吸着材の温度であり、脱着過程における凝縮器の温度である環境温度（ $T_m$ ）、及び再生時の温度である再生温度（ $T_h$ ）の3

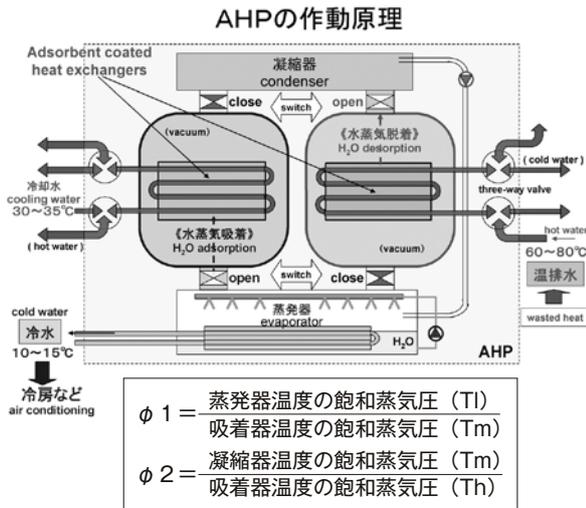


図1. 吸着ヒートポンプの作動原理

種類の温度条件から原理的に算出される。また、この運転条件における有効吸着量がAHPの大きさを決める重要な要素となる。ここで、低温熱源を利用しようとする場合を考える。吸着時の相対湿度(図1の $\phi 1$ )は冷水の温度が低くなるほど小さくなる。これに対して脱着時の相対湿度(図1の $\phi 2$ )は再生熱源が低温になるほど大きくなる。すなわち、より低温の熱源を利用してより低い冷熱を得ようとするほど、吸着と脱着の相対湿度の差は小さくなることからわかる。これまでAHPの吸着材として、シリカゲル<sup>1)</sup>、アルミノシリケートゼオライト<sup>2)</sup>、活性炭<sup>3)</sup>などが知られている。このなかで、シリカゲルはどの湿度範囲でも平均的に水蒸気を吸着するためAHPやデシカント空調装置で実用化されている。しかし、操作湿度範囲で吸脱着する有効水蒸気量が少なく装置が大型化する課題があり、さらにデシカント空調装置では細孔が不均一で大きいため水蒸気と同時に臭気成分も吸着してしまい、加湿装置として用いるような場合には臭気移行の原因となるなどの問題がある。図2にこれら従来のシリカゲルや、Y型ゼオライト、活性炭などの吸着等温線と、低温熱源を利用する場合のおおよその作動相対湿度範囲を示した。これからわかるように、いずれの吸着材も有効吸着量(吸脱着量差)が小さいということがわかる。そのため、現在一部実用化されているAHPは、成績係数(COP)が小さく、装置の巨大化を招いてしまっている。これがAHPの普及が進んでいない理由の一つであると考えられる。

このような観点から、低温熱源を利用する場合のコンパクトなAHPを実現するのに望ましい吸着材の吸

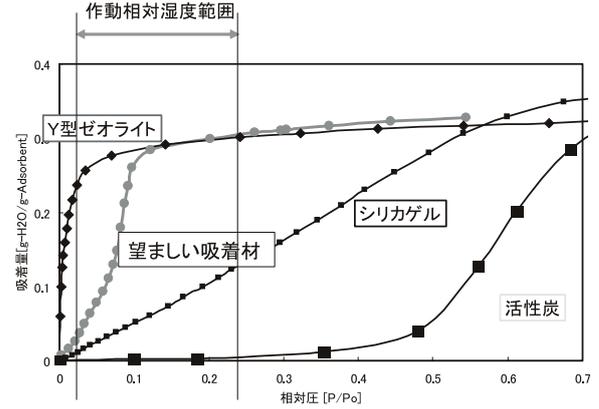


図2. 種々の水蒸気吸着材の吸着等温線

着性能は、図2に示したような、低湿度ではほとんど吸着せずに、ある相対湿度(但し、比較的低い相対湿度)で急激に吸着するような特性であると考えられる。そこで、我々は、AIPO系ゼオライトに着目し、種々のAIPO系ゼオライトを合成し、その水蒸気吸着特性を調べ、AHPへの適用可能性について検討した。

### 3. AIPO系ゼオライトの水蒸気吸着特性

#### 3.1. AIPO系ゼオライト

AIPO系ゼオライトはFlanigenらにより種々の構造、組成のものが合成された。<sup>4)</sup>しかし、現在のうち、実用化されているものはアルミノシリケートのゼオライトに比べても極めてわずかである。これは、AIPO系ゼオライトをアルミノシリケートのゼオライトと同様の酸触媒反応に用いる場合に、Siなどを導入したSAPOを用いたとしても酸強度が弱い、安定性に欠ける構造のものが多くなどの問題点があるためである。このように触媒として十分利用されないまま、20年以上が経ってしまった。しかし、AIPO系のゼオライトは、アルミノシリケートのゼオライトと同じ構造のもの他に独自の構造のものもあり、またアルミノシリケートに比べて、より多くの種類のヘテロ原子の骨格置換が容易であるという特徴を持っている。我々は、この点に着目し、AIPO系ゼオライトの種類によって異なる吸着性能のものが得られるのではないかと考え、水蒸気吸着材としての用途の可能性に期待した。

#### 3.2. 構造、ヘテロ原子の吸着特性にあたる影響

AIPO系ゼオライトは1次元から3次元、また細孔径もsmall-poreの8員環からextra-large-poreの12員環より大きいものまで多くの構造のものがある。これらの中から代表的な構造のAIPOの水蒸気吸着等温線

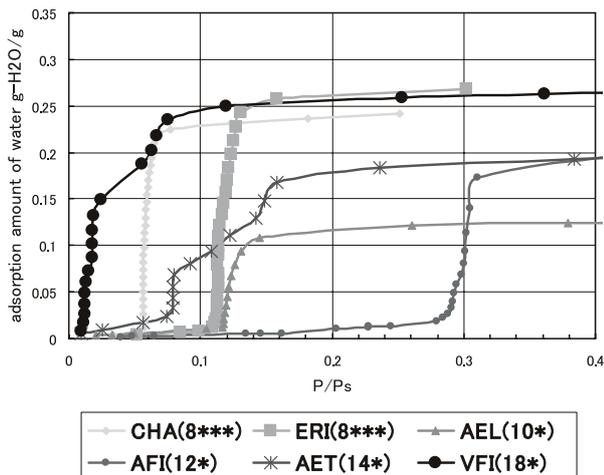


図3. 種々の構造のAIPO水蒸気吸着等温線

を図3に示した。いずれも、比較的低湿度領域の、ある相対圧から急激に吸着が始まっている。しかし、構造により異なる等温線が得られていることがわかる。例えば1次元のAFI、AET、VFIで比べた場合、細孔径の大きさと急激な吸着が始まる相対湿度の相関性が無い。このような傾向はメソポーラスシリカなどに見られるような細孔径が小さくなるほど低湿度から吸着が開始されるというKelvinの式では説明ができない。

ヘテロ原子の骨格導入の効果について、CHA構造において、Si、Feなどを導入した場合、ヘテロ原子導入による微妙な骨格の極性の変化により、吸着開始相対圧、吸着等温線の形状が変化した。複数のヘテロ原子を導入した場合は、それぞれのヘテロ原子の特性が重ねあわされていることがわかった。また、ヘテロ原子の導入量を変化させることによっても等温線が変化した。これらのことから、個々のAHPにおける様々な運転条件に対応する吸着特性を持った吸着材を構造、ヘテロ原子の種類、量、組み合わせなどにより制御することが可能であり、その点においてもAIPO系ゼオライトは有望な吸着材と考えられる。

#### 4. 水蒸気吸着材AQSOA-FAMシリーズの開発

##### 4.1. AQSOA-FAMの開発とその特性

上記に示したようなAIPO系ゼオライトの種々の構造、置換元素の多様性、複合化、置換量などについて詳細に検討を行い、望まれているいくつかの水蒸気の実操作相対圧範囲への適合性、さらに実用材料として非常に重要な安定性などの観点から検討を重ね、AQSOA-FAMZ01、FAMZ02、FAMZ05と名付けた3種のAIPO系ゼオライトを開発した。図4にこれら

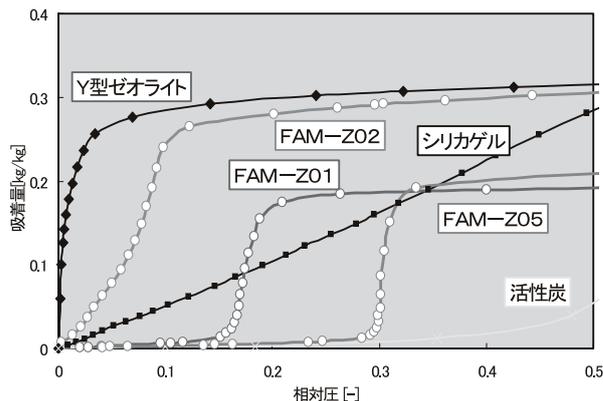


図4. AQSOA-FAMの水蒸気吸着等温線

の吸着等温線を示す。FAMZ01とFAMZ05はAFI型、FAMZ02はCHA型である。

次に、これらの特性について示す。FAMZ01とFAMZ02の吸着等温線について、温度を変化させた場合について図5、図6に示した。比較のためアルミノシリケートであるNaYについて図8に示した。Y型ゼオライトなどのアルミノシリケートゼオライト、

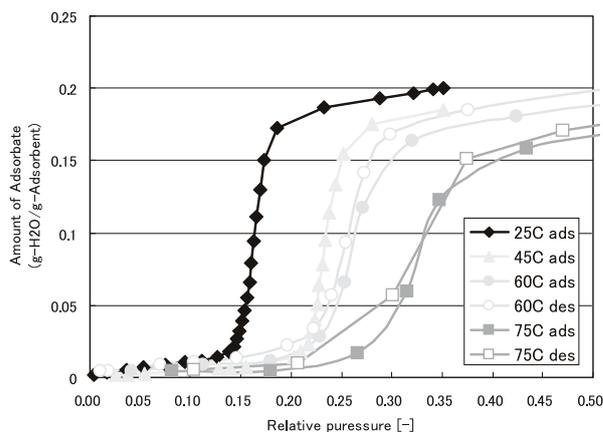


図5. AQSOA-FAMZ01の吸着等温線

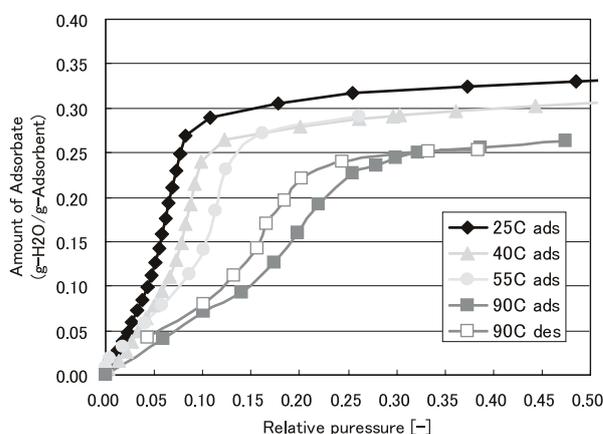


図6. AQSOA-FAMZ02の吸着等温線

シリカゲルや活性炭などの吸着等温線は同様に温度を変化させた場合においてもほとんど変化しないのに対し、FAMZ01、FAMZ02ともその吸着等温線は大きな温度依存性を示すことがわかる。詳細は後述するが、このように大きな温度依存性を持つことにより、従来の吸着材に比べて、狭い湿度範囲において大きな吸着量差を得ることが可能となり、AHP用の吸着材としてこれまでに無い有利な特性を持っていると言える。また、実用材料としては、耐久性が非常に重要な要件となる。そこで、実際に吸着、脱着を繰り返して吸着等温線の変化を調べた。その結果、20万回の繰り返しにおいても吸着等温線はほとんど変化しないことがわかった。AIPO系ゼオライトにおいも、ERI型やAEI型など吸着特性が有望な材料もあるが、吸脱着の耐久性においては不十分であり、その点においてもAQSOA-FAM吸着材が有利であることがわかる。

実用材料の観点において、スケールアップも重要な課題であるが、これについてもそれぞれのFAMゼオライトについて、ゲル組成、攪拌強度、水熱合成条件、焼成条件などについて詳細に検討を行い、大量製造を行っても、上記に示したようなFAMの特性が得られることを確認した。

## 5. AHP、デシカントシステムへの応用

### 5.1. AQSOA – FAMのAHPへの応用

次に、いくつかの場合についてFAMゼオライトのAHP材料としての可能性について、平衡論的に考察する。まず、固体高分子燃料電池の冷却水や太陽温水器などで得られる60℃の温水を利用して10℃の冷水を得る場合を想定する。Tl /Tm /Th = 10 /30 /60℃を前提とすると、作動水蒸気相対圧は  $\phi 1 = 0.29$ 、 $\phi 2 = 0.21$ と設定される。吸着材としてFAMZ01を用いた場合を、A型シリカゲルの場合と比較して、吸着等温線を用いて有効吸着量の違いを平衡論的に考察する。図7にFAMZ01、A型シリカゲルの30℃の吸着等温線とFAMZ01の60℃の脱着の等温線を示す。

A型シリカゲルは吸着等温線の温度依存性が無いので、一つの吸着等温線を用いることにより、 $\phi 1$ と $\phi 2$ の相対圧間での吸着量差が有効吸着量となる。これに対して、温度依存性の大きいAIPO系のゼオライトであるFAMZ01の場合の有効吸着量は、吸着等温線における $\phi 1$ の値と、再生温度の脱着の等温線における $\phi 2$ の値の差となる。図11から吸着等温線の温度依存性が大きいFAMZ01の有効吸着量は0.16g/gであり、

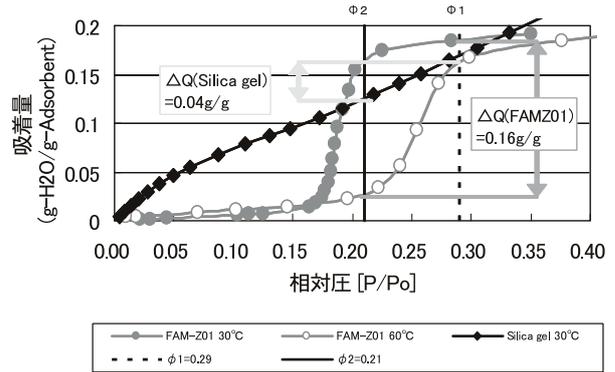


図7. FAMZ01のAHPへの平衡論による組み込み可能性

シリカゲルの0.04g/gの約4倍であることがわかる。これから、平衡論的には、FAMZ01を用いた場合は、従来のAHP材料であるシリカゲルを用いた場合に比べて、約1/4の吸着材の量で同出力が得られることとなり、AHPのコンパクト化が可能となる。このような吸着等温線から推算した、AQSOA-FAMZ01を使用したAQSOA吸着式冷凍機と従来のシリカゲル吸着式冷凍機および臭化リチウムを用いる吸収式冷凍機との再生温水温度低下に伴う能力比率の比較を図8に示した。

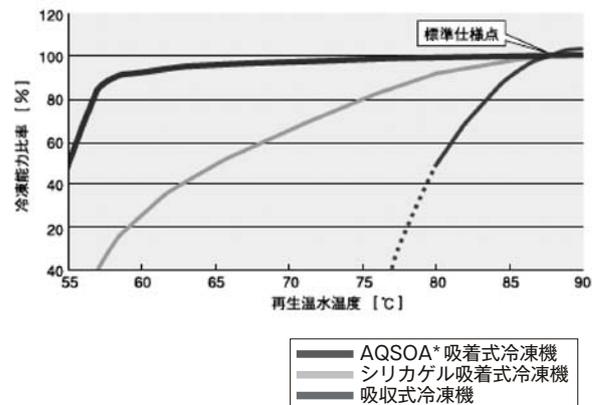


図8. 各種の冷凍機の再生温水温度に対する能力比較

これから、AQSOA-FAM吸着材を用いた冷凍機は、従来の冷凍機に比べて低温の排熱での冷水の製造が可能ということがわかる。同様に、AQSOA-FAMZ02を用いた場合は、例えば、ガスエンジンコジェネレーションの冷却水や自動車の冷却水を用いた場合を想定して、それぞれの設定温度をTl /Tm /Th = 10 /40 /90℃とすると、作動水蒸気相対圧は $\phi 1 = 0.17$ 、 $\phi 2 = 0.11$ となり、範囲は非常に狭くなる。吸着材として、FAMZ02を用いた場合を、同様にA型シリカゲルと比較して、平衡論的に考察するとFAMZ02の有効吸

着量は0.19g/gであるのに対して、シリカゲルは0.03g/gしかないことがわかる。このような条件においては、シリカゲルを用いた場合に比べて、約1/6の吸着材の量で同出力が得られることになり、従来の吸着材では装置が大きすぎて実用化できなかつた用途への適用が期待できる。<sup>5)-7)</sup>

これらの考察は平衡論的な特性に基づくものであり、さらに動的特性について検討を進めていく必要がある。この場合には、熱、物質移動特性の優れた高効率の熱交換ユニットが必要となる。この課題に対して、我々は、FAMを直接熱交換器に固着したFAM固着熱交換を開発することで解決を試みた。熱交換器としては、コルゲートフィンやプレートフィンを用いることが一般的である。フィンとの熱伝導性や物質移動、単位空間あたりの性能を考慮し、フィンピッチ、FAM塗膜の厚みの最適化を行った。さらにその最適条件を実現するためのバインダーの選定、FAMスラリーの保存安定性、接着力の強化などについて種々検討を重ね、既存のシリカゲルを用いた場合のAHPのSCP(Specific Cooling Power: 単位冷却能力)の10倍以上の出力を

示した。これは従来のAHPを1/10以下に小型化できる可能性をあらわしている。<sup>8)</sup> FAM固着熱交換器の一例を図9に示した。

世界初のゼオライトを吸着材としたAHPとなる70 kW級のAQSOA-FAMZ01を用いた吸着式冷凍機がすでに国内数箇所に導入されている。1台目(図10)のフィールドテストの結果から所定の能力が得られていることがわかり、今後より大きな出力の大規模なAHPを目指して空調用や各種、冷却プロセス用に低温排熱、あるいは太陽熱などが利用できる化学工場、製鉄工場、焼却炉、コジェネレーションなどでの利用への発展を行い、省エネ、CO<sub>2</sub>削減などのエネルギー問題解決へ寄与していきたい。

## 5.2. デシカントシステムへの応用

デシカントシステムとは、吸湿材(デシカント)が担持されているハニカムロータに湿潤空気を通すことにより、空気中の水分を除湿する空調装置である。ロータは回転して加熱ゾーンにおいて吸着した水を脱着させて連続的に除湿を行う。逆に運転することにより、加湿にも用いることができる。このシステムは、梅雨時の除湿他、夏季の冷房においても、通常の冷却式の冷房機と組み合わせることにより、冷房機単独に比べて省エネ効果がある。また、冬季におけるビルなどの加湿などにも利用できる。フロン等の冷媒を使用しないため、オゾン層破壊防止、温暖化防止にも貢献できる。しかし、AHPの場合と同様に、吸着した水分を加熱により脱着させる必要があるため、その熱源として排熱などの低温熱源を有効に利用することができるかがやはり重要になる。その点において、AIPO系ゼオライトであるAQSOA-FAMはAHPの場



図9. AQSOA-FAM固着熱交の一例



図10. AQSOA-FAM吸着式冷凍機



図11. AQSOA-FAMデシカント空調機

合と同じく有効な吸着材として考えられる。AQSOA-FAMロータを用いたデシカント空調機の導入例を図11に示す。

## 6. 今後の課題

これまで、示してきたように、AIPO系のゼオライトは、構造、組成等を制御して最適化することにより特異な吸着性能を引き出すことができる。これにより、これまで廃棄されてきた低温の排熱の利用ができ、しかもAHPの小型化の実現の可能性がある。この技術は、さらには通常のAHPでは適用できなかった領域においても広がる潜在力がある。また、除湿などに用いられるデシカントシステムにおいても、同様に低温排熱の利用、装置の小型化が望まれているので、この分野においても、AIPO系ゼオライトは有望な材料であると思われる。AIPO系ゼオライトの触媒以外の潜在的な能力を引き出し、環境問題解決のための材料として広く利用されるようになるためには、材料自体の改良、新規材料の創製とともに、材料の特性を効率よく引き出すための部材の開発、システムが必要である。環境問題解決型の事業はこのように広い範囲の技術が集約されないとなかなか大きく発展できない。その点においても今度、ますます様々な分野の協力が必要となってくるとと思われる。

### [参考文献]

- 1) F. Watanabe, A. Kozuka, M. Kumita, and M. Hasatani, 化学工学論文集, 19, 1165(1993).
- 2) M. Kanamori, M. Hiramatsu, T. Shibata, F. Matsuda and M. Hasatani, 化学工学論文集, 24, 244(1998).
- 3) H. Kakiuchi, M. Yamazaki, E. Yamamoto, H. Hidaka, T. Ikehata and E. Akashige, SCEJ Proc. Energy Eng. Symp. 3, 11(2003).
- 4) S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, USP 4310444(1982).
- 5) 垣内博行, 下岡里美, 岩出美紀, 大島一典, 山崎正典, 寺田 秀, 渡邊 展, 武脇隆彦, 化学工学論文集, 31, 273(2005).
- 6) 垣内博行, 武脇隆彦, 藤井 克, 山崎正典, 特開2002-372332.
- 7) 武脇隆彦, 山崎正典, 渡邊 展, 垣内博行, 山本英里, 特開2004-136269.
- 8) 窪田光弘, 市川真朗, 岡田和浩, 渡辺藤雄, 小林

敬幸, 架谷昌信, 垣内博行, 武脇隆彦, 2004年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集.



武脇 隆彦

(株)三菱化学科学技術研究センター  
無機系機能材料研究所 グループ  
リーダー

1986年 東京大学理学部化学科修士課程卒業

1986年 三菱化成(株)入社

現在に至る。

# 技術ハイライト

## 吸着式熱量変動制御技術の開発

Composition stabilization of regasified natural gas by using adsorbent for LNG satellite supply

東京ガス株式会社 技術戦略部  
Technology Planning Department Tokyo Gas Co., Ltd.

浦 邊 安 彦  
Yasuhiko Urabe

### 1. はじめに

大都市圏から離れた郊外などパイプラインの敷設されていない地域に都市ガスを供給する手段として、沿岸の受入基地よりローリーで輸送された液化天然ガス(Liquefied Natural Gas: LNG)から、その地域で都市ガスを製造し供給するサテライト方式がある。これらパイプライン未敷設地域における近年の都市ガス需要の増加に伴って、LNGサテライト基地が当社やお客さま先設備として、数多く建設・稼動している。

工業用および業務用のお客さま向けのLNG販売が広がる中、サテライト基地から供給するガスの品質を安定させることはもちろんのこと、基地のイニシャルコストやランニングコストを低減すべく、設備の省スペース化やオペレーション性能の向上に努めることが求められている<sup>1)</sup>。その1つの手段として吸着材を用いて、安価で省スペースなガス熱量変動の抑制システムの開発を行った。

サテライト基地ではLNGから気化されたガスの熱量が時間的に変動することがわかっている(詳細は後述)。吸着材により一時的に増加した成分を吸着し、その後吸着していた成分をゆっくりと脱着することによって熱量を安定化させることを試みた。これまでガス吸着材は、貯蔵技術や分離技術として用いられているが、時間的に変動するガスの組成を安定化する目的で開発されたのは例がない。

本報告では、熱量安定化のために用いる吸着材の特性、熱量安定化のラボ試験、サテライト基地における実証試験について述べ、その有効性についてまとめる。

## 2. LNGサテライト基地

### 2.1 概要

図1にLNGサテライト基地のフローを示す。ローリーで輸送されたLNGは基地で受入れられ、LNG貯槽にて貯蔵される。都市ガスを製造・供給する際には、LNG貯槽から気化器で気化された後、熱量が一定範囲内に収まるよう熱量を調整したりガス漏洩時に気付くよう特別な臭気が吹かされる。このとき、気化器の起動時や負荷変動によって気化器ヘッダー部分にLNGの成分のうちプロパンやブタンといった重質分が液として滞留することが知られている。気化器の起動時や負荷変動時は内部の圧力が時間的に変化するため、沸点も時間的に変動し、液化しやすい重質分が滞留しやすくなる。これら滞留した重質分が短時間で気化器から吐出し、熱量の急激な増加が発生する。熱量の急激な変動によって、ガスエンジンやガスタービンにおいてノッキングや失火することが懸念される。

サテライト基地ではこの懸念に対応するため、大型のクッションドラムを設置し、熱量が変動するガスを内部の空間に一定時間とりこむことで熱量の安定化を図ってきた。但し、クッションドラムの容積はサテライト基地によって異なるものの、大型のものは100m<sup>3</sup>にもなり、初期コストの増大や、基地レイアウトの設計に制約が生じる場合がある。吸着材を用いた本技術は、この大型クッションドラムの代替技術として、タンク容積を減少させることを目指したものである。

一般に吸着材は比較的低压において同じ容積の圧縮貯蔵よりも大量のガスを貯蔵でき<sup>2)</sup>、天然ガス中の重質分はメタンよりも吸着選択性が高い<sup>3)-5)</sup>。この現象を活用することにより、ガス組成が変動し重質分が増加した場合には重質分を吸着し熱量増加を抑制し、反対に重質分が減少した場合には吸着していた重質分を放出し熱量減少を緩和することにより、従来のクッションドラムよりも効果的に熱量を安定化することが期待される。

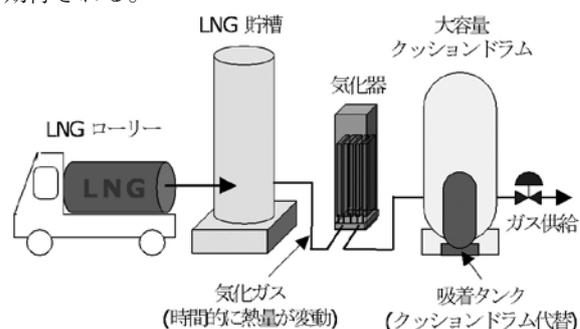


図1 LNGサテライト基地フロー図

## 2.2 気化器から発生したガスの熱量変動

LNGサテライト基地において、気化器から発生するガスの熱量を測定した結果を、基地で行ったオペレーションの内容とともに図2に示す。この測定は当社所有のサテライト基地で行った。日中の基地の様々なオペレーションに起因して、平均的には $45\text{MJ}/\text{m}^3$ 程度であるガスの熱量が、 $41\sim 49\text{MJ}/\text{m}^3$ の範囲で変動していることが分かる。

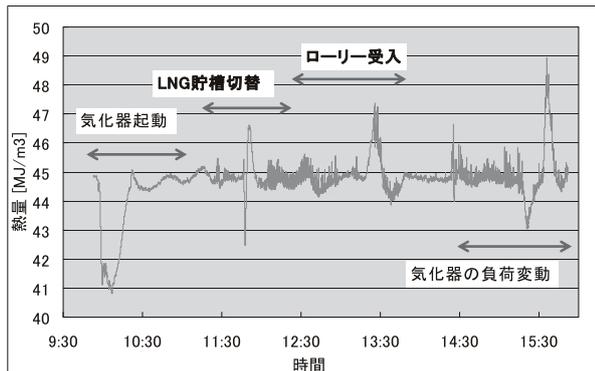


図2 気化器から発生したガスの熱量変動

気化器起動時には、導入したLNGのうち低沸点成分のメタンがより気化しやすい状態であり、低熱側にゆっくりとした変動が発生する。またLNG貯槽切替、ローリー受入、気化器の負荷変動によって、LNG貯槽や気化器内部の圧力が変動し、急激に熱量が変動する。これらの中でも特にプロパンやブタンの増加によるものと考えられる増熱側の変動は、短時間で熱量変化量が大きく、熱量安定化の対策が必要であるといえる。(これらの熱量変動は通常クッションドラムによって緩和されている)

## 3. 吸着材による熱量変動抑制試験

### 3.1 吸着材の特性

本技術では吸着材として石炭由来の活性炭を選定した。表1に選定した吸着材の特性を示す。77Kでの窒素吸着等温線より産出したBET比表面積は $1100\text{m}^2/\text{g}$ 程度であった。また、DFT法により計算された細孔分布を図3に示すが、4nm付近にピークをもつメソ孔が発達した活性炭であることが分かった。

形 状	ペレット
粒 子 径	1.7~3.4 mm
平均 細 孔 径	34 nm
細 孔 容 量	0.97 cc/g
BET比表面積	$1139\text{m}^2/\text{g}$

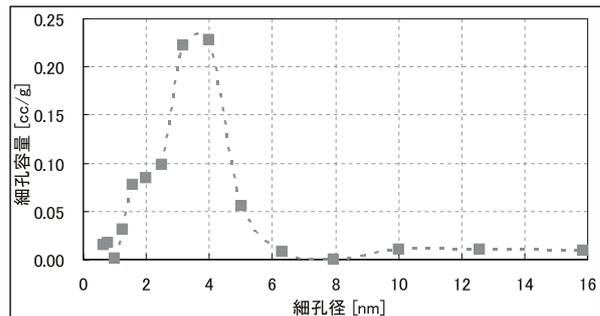


図3 選定した吸着材の細孔径分布

重量法により測定した303Kにおける天然ガス中の4成分の吸着等温線を図4に示す。炭素数が多くなるほど吸着量が大きくなっており、使用した活性炭は重質分の吸着量が高い材料であると言える。(なお、C1:メタン、C2:エタン、C3:プロパン、C4:ブタン)

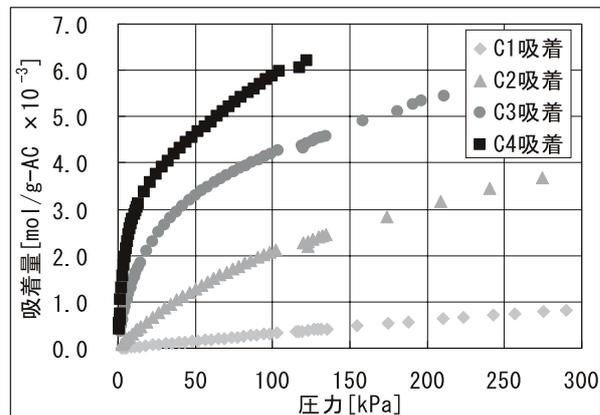


図4 C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>の吸着等温線

## 3.2 熱量変動試験

### 3.2.1 試験装置の構成

LNGサテライト基地の熱量変動を模擬するラボ試験装置を製作し、熱量変動を発生させた場合の吸着材前後の熱量変動を評価した。

図5にラボ試験で実施した熱量変動試験のフロー図を示す。LNG組成のガス ( $\text{CH}_4$ : 90.8%,  $\text{C}_2\text{H}_6$ : 5.0%,  $\text{C}_3\text{H}_8$ : 3.0%,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ : 1.2%) を一定流量で供給し、変動を模擬する場合にはLNG組成のガスの流量を減少し、所定の組成の重質ガスをその分供給した。吸着材充填タンクを設置し、吸着タンクを通過したガスを熱量計で測定することにより、熱量変動制御の性能を評価した。ラボ試験装置は、恒温槽や圧力調整弁で吸着タンクの温度や圧力を制御することができるようになっている。

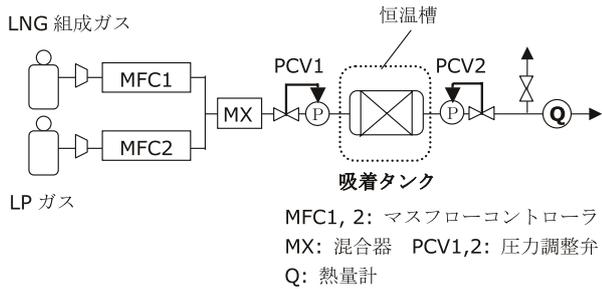


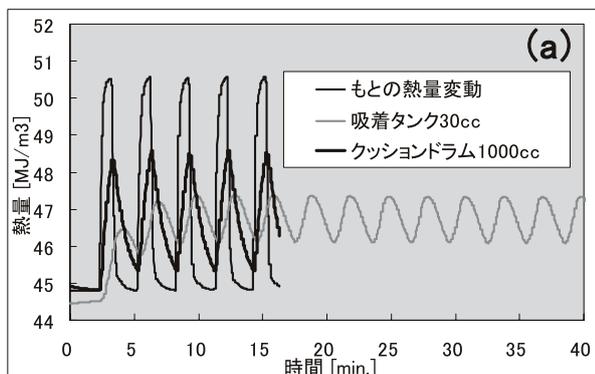
図5 ラボ試験フロー図

### 3.2.2 熱量変動制御の結果

熱量変動試験では容積30ccの吸着タンクに選定した吸着材を12.0g充填して行った。図6にその結果を示す。30cc吸着タンクの性能比較のために、クッションドラムを模擬した1000ccの容器（充填物なし）を用いて同様の試験を行った。変動時に添加する重質ガスにはプロパンまたはブタンを用いて、2分間LNG組成ガスを1L/minで供給し、1分間同じ流量でLNG組成ガス90%、重質ガス10%の割合で供給する変動サイクルを繰り返した。空塔速度（=供給量/タンク容積）としては、吸着タンクが2000h<sup>-1</sup>、クッションドラムが60h<sup>-1</sup>とした。供給圧力は大気圧で、温度は25℃で試験を行った。

図6の結果から、プロパンとブタンどちらのガスでも熱量変動においても、吸着タンクは容積30倍以上のクッションドラムよりも効果的に熱量を安定化できることが分かった。言い換えれば、これは吸着タンクの熱量変動制御の性能がクッションドラムの30倍以上であることを示している。

添加した重質ガスの違いについては、ブタンを10%添加して変動を発生させたほうが、もとの熱量変動幅が大きいにもかかわらず、プロパンを10%添加した場合よりも抑制後の熱量幅が小さくなった。これは選定した吸着材がプロパンよりもブタンに対してさらに熱



量安定化の効果が高いことを示している。

## 4 実証サイトによる吸着式熱量変動抑制試験

### 4.1 実証試験フロー

弊社サテライト基地における実証試験では、10L吸着タンクにラボ試験で使用したのと同じ吸着材を充填し設置した。このサテライト基地の供給量は3500Nm<sup>3</sup>/hで、熱量安定化のために100m<sup>3</sup>容積のクッションドラムが設置されている。

実証試験では、図7に示すように気化ガスの一部を分岐し、吸着タンクへ供給して再びクッションドラムの手前へ戻した。吸着タンクへの供給量は10Nm<sup>3</sup>/h、空塔速度として1000h<sup>-1</sup>であり、吸着圧力は約0.24MPaとした。一方、クッションドラムの空塔速度は35h<sup>-1</sup>となる。

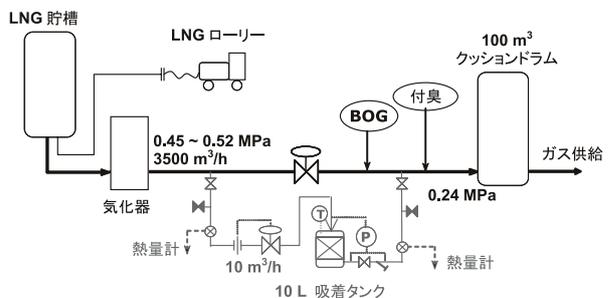


図7 実証試験フロー

### 4.2 気化器で発生したガスの分析結果

吸着タンクの実証試験を行うと同時に、気化器で発生したガスを採用し、分析することで熱量変動発生時のガス組成変化を把握した。採取したガスの組成と、工場から出荷しているLNGの組成を表2に示す。

採取したガスの熱量は41.0MJ/m<sup>3</sup>~47.2MJ/m<sup>3</sup>まで変動しており、低熱量側の変動時にはメタン濃度97%のガスが発生し、また高熱量側の変動時にはブタン濃

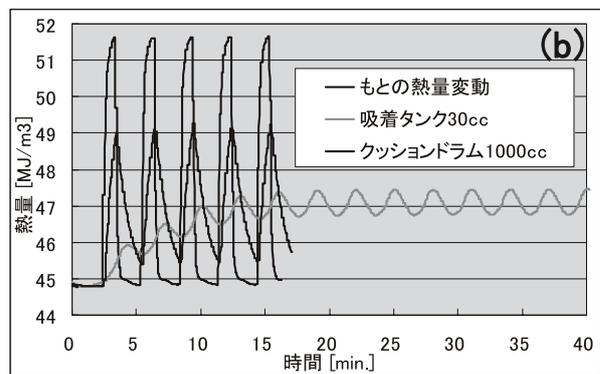


図6 熱量変動試験結果 (a)C<sub>3</sub>添加 (b)C<sub>4</sub>添加

度3%、プロパン濃度5%程度にまで増加することが分かった。なお、増熱側の変動時におけるエタン濃度の増加量はプロパンやブタンに比べて非常に小さいことが分かった。

表2 気化器発生ガス分析結果

	組成[vol%]	ベース組成[vol%]
CH <sub>4</sub>	86.97-97.22	90.27
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.15-6.18	5.42
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.51-4.75	2.97
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.11-2.92	1.30
熱量[MJ/m <sup>3</sup> ]	41.04-47.20	44.66

### 4.3 実証試験結果

このサテライト基地では前述のとおり日中の各種オペレーションで熱量変動が発生しており、吸着タンク前後の熱量を測定することで、設置した吸着タンクの熱量変動制御の性能を評価した。図8に気化器から発生したガスの熱量変動に対する吸着タンクの結果を示す。ラボ試験の結果と同様に、吸着タンクは効果的に熱量を安定化していることが確認された。48MJ/m<sup>3</sup>を超える熱量変動であっても数分程度の短周期の熱量変動であれば、吸着タンク出口での熱量幅は0.6MJ/m<sup>3</sup>以内に安定化されており、良好な熱量変動制御の性能をもつことが分かった。

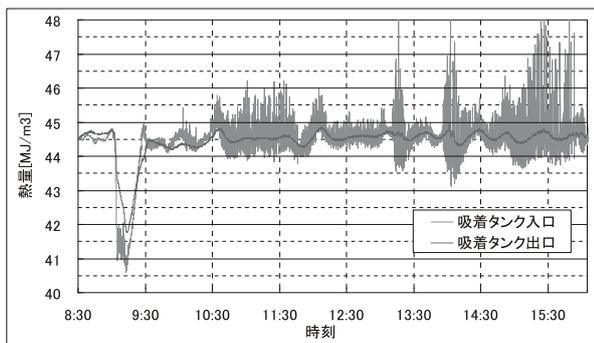


図8 総和サテライト基地の熱量測定結果

より詳細に吸着タンクの性能を評価するために、熱量変動が始まってまたもとの熱量に戻るまでの周期(変動時間)と熱量変動抑制の性能との関係を整理した。図9に実証試験の吸着タンク、クッションドラム、およびラボ試験の吸着タンクの変動時間と熱量変動抑制率の関係を示した。ここで熱量変動抑制率とは、

$$(\text{熱量変動抑制率}) = 1 - \frac{(\text{制後の熱量幅})}{(\text{もとの熱量変動幅})} \dots \text{式(1)}$$

で定義され、熱量変動抑制率が1であれば熱量変動幅を0MJ/m<sup>3</sup>と完全に安定化し、熱量変動抑制率が0であればもとの熱量変動幅のまま全く変化がない状態を表わす。

図9から、熱量変動抑制率は変動時間が大きくなるほど低下することが分かった。同じ変動時間における吸着タンクとクッションドラムの熱量変動抑制率の比較から、吸着タンクのほうがより性能が高いことが分かった。空塔速度は吸着タンクが1000h<sup>-1</sup>、クッションドラムは35h<sup>-1</sup>であったため、タンク容積が約1/30であっても吸着タンクのほうがより高性能だといえる。

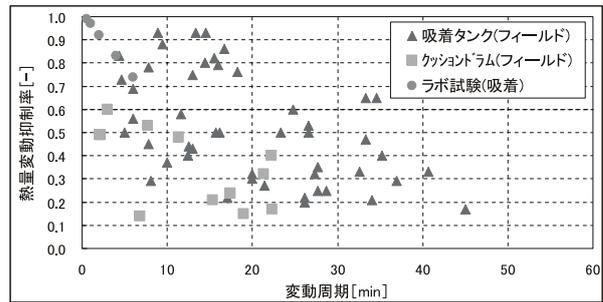


図9 変動周期で整理した熱量変動抑制率

このサイトにおける実証試験は14ヶ月実施したが、吸着タンクの性能低下や微粉炭の発生といった問題は確認されなかった。実証試験終了後に観察した、吸着タンク下流のゴミを取るためのフィルターと吸着タンク下部のフランジの写真を図10に示す。これらを観察したところ実証試験開始から微粉炭は全く付着しておらず、活性炭粉化の心配が無いことが確認された。

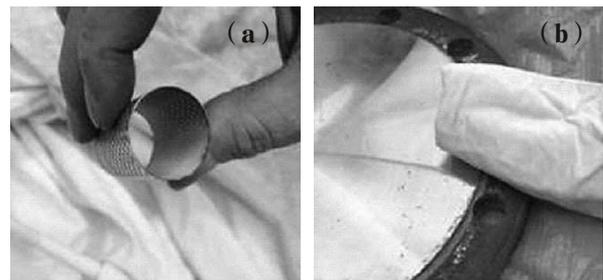


図10 実証試験終了後に観察した様子  
(a) ストレーナ (b) タンク下部フランジ

### 4.4 長期使用による性能変化の挙動

LNG中には、メタンからブタンの4成分以外にも、少量ながら脱着しづらいC<sub>5</sub>以上の炭化水素も含まれている。気化したガスの吸脱着を繰り返した際に、C<sub>5</sub>以上の重質成分が吸着材にどの程度蓄積して、熱量変動制御の性能に影響を与えるかについても検討を行った。実証試験開始から実証に用いているサンプルを活性炭容器から定期的に少量採取し、重質分残留量の評

価とラボ試験による熱量変動制御の性能評価を行った。重質分残留量の評価は、採取した吸着材を加熱し、発生したガスをGC-MSによる定性定量分析で行った。なお、採取した吸着材は、試験を行なうまで密閉容器に保管し、それまで蓄積した重質分を外部へ脱着しないための措置をとった。

表3に、実証試験開始前、開始6ヵ月後、12ヵ月後に取り出した吸着材における重質分残留量を示す。試験開始後の吸着材では、開始前よりも重質分の量が明らかに増加しており、重質分が蓄積していることが分かった。但し、各時期の蓄積量の比較から、時期により多少のばらつきはあるが、ある程度の量で吸着が飽和していることが確認できた。

表3 実証試験で使用した吸着材の重質分残留量

	開始前 (mg/g)	6ヵ月後 (mg/g)	12ヵ月後 (mg/g)
C <sub>4</sub>	4.7	15.4	18.5
C <sub>5</sub>	0.15	19.1	22.2
C <sub>6</sub>	<0.02	11.1	4.7
C <sub>7</sub>	0.14	8.9	4.6
C <sub>8</sub>	0.92	7.6	11
計	1.21	46.7	42.5

各時期で採取した吸着材を30ccタンクに充填し、ラボ試験において熱量変動制御の性能を評価した。試験条件は3.2.2で述べた条件と同様で、添加ガスとしてプロパンとブタンの混合比が1：1のガスを用いた。表6に、各時期での熱量変動幅、熱量変動抑制率、使用前の吸着材からの性能減少率をそれぞれ示す。実証試験開始後6ヶ月で、性能は開始前と比べて5%程度劣化するものの、その後は開始前の性能と6ヵ月後の性能の範囲内で推移したことが分かった。この結果から、熱量変動制御の性能は最大5%程度劣化するものの、それ以上の劣化はないと判断した。

表6 実証試験で使用した吸着材のラボ試験結果

	変動幅 [MJ/m <sup>3</sup> ]	変動抑制率	性能減少率
開始前	0.75	0.79	—
6ヶ月後	0.87	0.75	5.1%
12ヶ月後	0.74	0.79	0%
18ヶ月後	0.80	0.77	2.5%

#### 4.5 その他実証試験結果

前述の試験を受け、スケールアップした容積0.5m<sup>3</sup>の吸着タンクを設置し、実証試験を行った。このサテ

ライト基地では、最大供給量は1000Nm<sup>3</sup>/hで、工場稼働時の標準的な供給量は600Nm<sup>3</sup>/hである。熱量安定化のために20m<sup>3</sup>容積のクッションドラムが既設されている。

実証試験は図11のようなフローで行い、クッションドラムの上流側に直列で吸着タンクを設置した。気化器で発生したガスは、供給圧力0.3MPa程度でその全量が吸着タンクに供給され、その後サージタンクを通過して工場へ供給される。

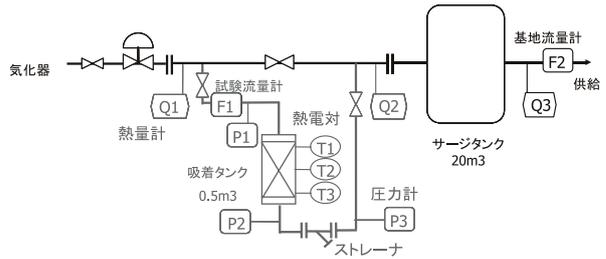


図11 実証試験フロー

吸着タンクの前後およびサージタンクの下流に計3台の熱量計を設置し、それぞれの熱量変動制御の性能を評価した。サージタンクの性能評価においては、吸着タンクと並列にあるバイパスラインのバルブを閉止した。吸着タンクの前後とストレーナの下流に計3基の圧力計を設置し、吸着タンクへの供給時の圧損を把握した。

図12に実証試験で設置した0.5m<sup>3</sup>吸着タンクと既存の20m<sup>3</sup>クッションドラムの写真を示す。既存のサージタンクの容積から相当小さく分かる。

こちらの設備での熱量変動抑制効果を図13に示す。



図12 装置外観  
(実線が吸着タンク、破線がクッションドラム)

ガスの供給量は $600\text{Nm}^3/\text{h}$ で、空塔速度にして吸着タンクは $1200\text{h}^{-1}$ である。前述した熱量変動抑制率で評価すると、吸着タンクでは熱量変動抑制率が $0.75\sim 0.85$ でありスケールアップしても十分な性能を有することが確認された。

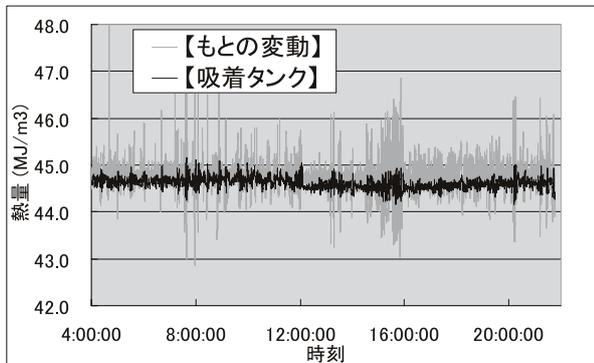


図13 熱量変動抑制効果

## 5. 総括

LNGサテライト基地における供給ガスの品質を安定させる技術として、吸着材を利用した熱量変動制御システムの開発を行った。高比表面積で天然ガス中の重質分に強い吸着親和性をもつ吸着材を用いることで、従来のクッションドラムから大幅にタンク容積を低減し省スペース化を行った。ラボ試験や実証試験の結果から、タンク容積をクッションドラムの約 $1/30$ にまで低減でき、イニシャルコスト削減の道筋をつけた。

実証試験では、終始問題なく稼働し、吸着材の微粉化や詰まりといった懸念が杞憂であることを確認した。また実機規模の吸着タンクにLNGサテライト基地の最大供給量のガスを流した場合でも、吸着材によるガス送出圧力損失は基地に影響を与えない範囲であることを確認した。

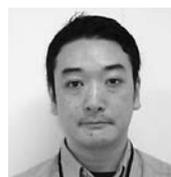
本技術を開発する過程で、ラボ試験と実証試験の吸着タンクの性能は相関がとれており、ラボ試験の結果から様々なサテライト基地の熱量変動を抑えるシステムを設計することが可能となっている。吸着タンクの性能は、もとの熱量変動幅、空塔速度、変動時間、組成、圧力によって変化するが、それらの知見をシステム設計に必要な基本データとして整理した。また本技術の当社サテライト基地への導入において、吸着タンクの立上げから稼働、立下げまでを経験することにより、今後本技術を各ガス事業者へ導入を図っていく際に必要な運用指針をまとめることができた。

## 6. おわりに

本技術によりパイプライン未敷設地域でのLNGサテライト導入促進につながることを期待される。天然ガスは石炭や重油に比較して単位エネルギーあたりの二酸化炭素排出量が少ないクリーンなエネルギーであり、パイプラインが発達していない地域への天然ガス導入の促進によって地球温暖化対策への微力ながら役立つことを祈念するばかりである。

### 【参考文献】

- 1) A. Hattori, M. Sekiguchi, K. Yamaguchi and K. Sutou: *Gas Technology Institute 15th International Conference and Exhibition on Liquefied Natural Gas 2007, LNG 15 GNL 15*, 578 (2007)
- 2) K. R. Matranga, A. L. Myers and E. D. Glandt: *Chem. Eng. Sci.* **47**, 1569(1992)
- 3) W. Z. Li, Z. Y. Liu, Y. Y. Che and D. Zhang: *J. Colloid Interface Sci.* **312**, 179(2007)
- 4) K. S. Walton, C. L. Cavalcante Jr. and M. D. Le Van: *Brz. J. Chem. Eng.* **23**, 555 (2006)
- 5) S. A. Al-Muhtaseb, C. E. Holland and J. A. Ritter: *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 319 (2001)



浦邊 安彦  
東京ガス株式会社  
技術戦略部

- 1998年 早稲田大学大学院 理工学研究科  
資源及び材料工学専攻 前期課程 修了
- 1998年 東京ガス株式会社 入社
- 2008年 千葉大学大学院 理学研究科 後期課程修了

# ホットトピックス

## 感温性高分子を用いた金属の吸着分離技術

Metal adsorption techniques using  
thermosensitive polymers

<sup>1</sup>東京農工大学 大学院工学研究院  
Tokyo University of Agriculture and Technology

<sup>2</sup>広島大学 大学院工学研究院  
Hiroshima University

徳山 英昭<sup>1</sup>, 迫原 修治<sup>2</sup>

Hideaki Tokuyama, Shuji Sakohara

### 1. はじめに

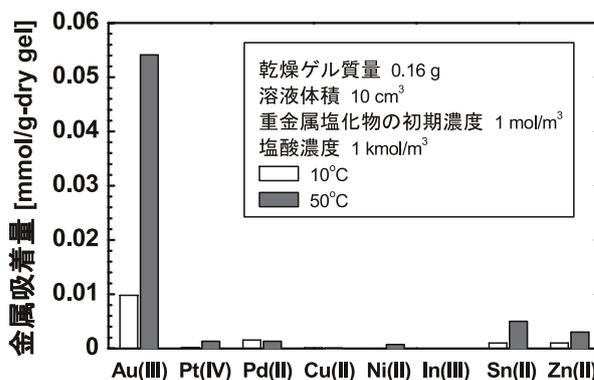
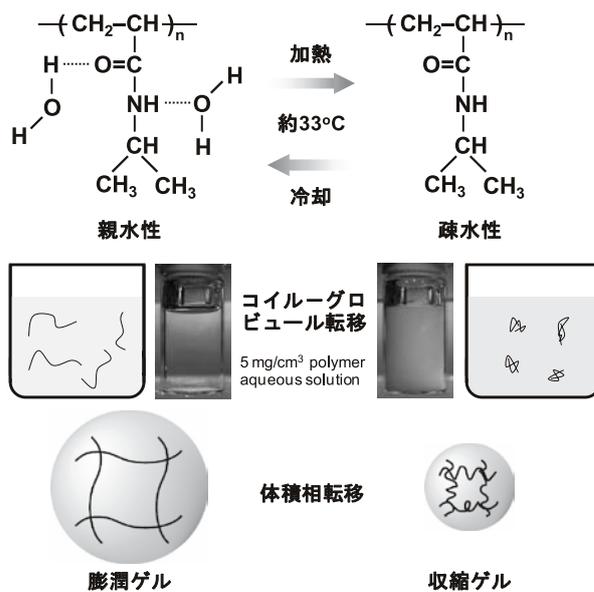
溶液中の金属イオンの相互分離や濃縮は、工業化学、環境化学、分析化学などの分野で重要な操作である。また、特に近年は、環境や資源への配慮から、土壌や地下水などに含まれる環境汚染重金属の除去や産業廃棄物等からの有価金属の回収・再利用の必要性が高まっている。溶液中の金属イオンの分離法には、凝集沈殿法、溶媒抽出法、イオン交換樹脂による吸着法などがあるが、これら既存の分離法では薬剤の添加により新たな廃棄物を生じる問題があり、これらに代わる環境負荷の小さい分離法の開発・実用化が課題となっている。

筆者らは、溶液中の標的金属イオンを選択的に吸着し、化学薬品を使用することなく、プロセス排熱が利用できる程度の僅かな温度変化を与えるだけで吸着した金属イオンを脱着する“温度スイング吸着”を提唱している。具体的には、このような特性を持つ吸着材および分離プロセスの開発を行っているが、筆者らの一連の研究のキーマテリアルは感温性高分子である。代表的な感温性高分子のpoly(*N*-isopropylacrylamide) (poly(NIPA)、図1)は、相転移温度である約33℃を境にして、水への溶解挙動が可逆的に変化する。NIPAポリマーは、水中において、転移温度より低温では側鎖のアミド基と水分子との水素結合により溶解する(ポリマー水溶液は透明)。一方、転移温度より高温では側鎖の熱運動が活発になり水素結合を形成しないので相分離(疎水性相互作用による凝集)を起こす(ポリマー水溶液は白濁)。感温性ポリマーを架橋した三次元網目構造からなる感温性ゲルは、水中において転移温度を境に、可逆的な膨潤・収縮変形を起こす。

本稿では、まず感温性ゲルに金属との相互作用基を導入した感温性共重合ゲルの金属イオンの温度スイング吸着特性について概説する。次に、感温性高分子と抽出剤を併用する温度スイング固相抽出法について概説する。

### 2. 感温性ゲルの金属吸着特性

感温性ゲル自体の金属の吸着能について調べた。NIPAゲルへの種々の金属イオンの吸着特性、および温度スイング吸着の実現可能性について検討した<sup>1,2)</sup>。NIPAゲルは、ラジカル重合により簡便に合成される。図2に、NIPAゲルが膨潤する10℃と収縮する50℃での、ゲルへの金属イオンの吸着量を示す。NIPAゲルは、Au(III)イオンを吸着し、それ以外の金属イオンをほとんど吸着しなかった。また、Au(III)イオンの吸着量は、10℃で小さく、50℃で大きい(吸着平衡から求めた50℃での飽和吸着量は0.637 mmol/g-dry



gel)。NIPAゲルへのAu(III)イオンの吸着量の温度依存性を詳細に調べたところ、吸着量は30℃前後で急激に変化した。この吸着メカニズムはわかっていないが、poly(NIPA)の感温特性、すなわち親・疎水転移あるいは体積相転移が関与しているといえる。10℃と50℃の温度変化を繰り返し与えたところ、NIPAゲルはAu(III)イオンを可逆的に吸着・脱着した。すなわち、温度スイング吸着が達成された。さらに、温度スイング操作によってAu(III)イオン溶液を濃縮できることを実証した。

2-(dimethylamino)ethyl methacrylate(DMAEMA)ゲルは、三級アミノ基を有するカチオン性高分子ゲルであり、温度およびpHに応答することが知られている。DMAEMAゲルは、中性～アルカリ性溶液中では、約30～50℃の転移温度を境に、低温で膨潤し高温で収縮する。DMAEMAゲルの種々の金属イオンの吸着特性を評価した(図3)<sup>3)</sup>。DMAEMAゲルは、Pt(IV)、Au(III)、およびPd(II)イオンを吸着し、Cu(II)およびNi(II)イオンをほとんど吸着しなかった。いずれの金属イオンも、単成分および多成分溶液からの吸着量にほとんど差はなかった。吸着は、酸性でプロトン化しているDMAEMA(R-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H)と塩酸媒体中でクロロ錯陰イオンを形成している金属イオン(PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>、AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>)との静電相互作用によるものである。ゲルへのPt(IV)イオンの吸着量の温度依存性を詳細に調べたところ、吸着量は温度の上昇に伴いほぼ直線的に減少した。また、20℃と60℃の温度スイングで、Pt(IV)イオンを吸・脱着できることを確認した。吸着の温度依存性を発現する主な原因は、DMAEMAの解離状態の変化と考えているが、詳細は不明である。

### 3. 感温性共重合ゲルを用いた温度スイング吸着

NIPAゲルは、Au(III)イオンの温度スイング吸着能を有するが、他の金属種に対しては不活性なので、吸着材としての応用範囲が限定される。NIPAゲルを母体として、ある標的金属イオンの温度スイング吸着能を持った吸着材を開発する上で、ゲルへの金属イオンとの相互作用部位の導入は必須である。本節では、NIPAゲルにイオン基またはキレート基を導入した感温性共重合ゲルの吸着特性について紹介する。

NIPAとリン酸配位子を有する2-methacryloyloxyethyl phosphate(MEP)をラジカル共重合したNIPA-co-MEPゲル(プレゲル溶液組成NIPA:MEP = 1200:10 mol/m<sup>3</sup>)を開発した<sup>4)</sup>。NIPA-co-MEPゲルはCu(II)イオン

を吸着した。吸着量はゲルの転移温度を境に低温で小さく高温で大きかったことから、30℃と40℃の温度変化を繰り返し与えたところ温度スイング吸着が達成された(図4)。吸・脱着のメカニズムは、ゲル収縮時に近接するMEP二分子でCu(II)イオンを吸着、そしてネットワークの膨潤に伴いそのMEP二分子が離れて脱着したものと考えられる。しかし、脱着量が小さいことから、大部分のMEPは、ゲルが膨潤しても一分子または二分子でCu(II)イオンを吸着し続けている。言い換えると、上述の吸・脱着メカニズムに寄与する(ちょうど良い位置にある)MEPは一部である。ゲルのMEP組成を大きくすると吸着量は増大するが、

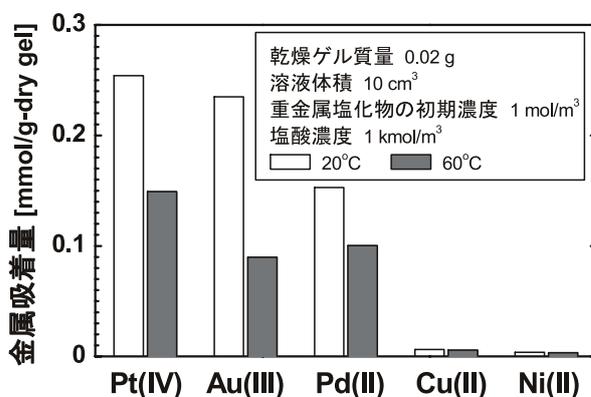


図3 単成分溶液からDMAEMAゲルへの金属イオンの吸着量

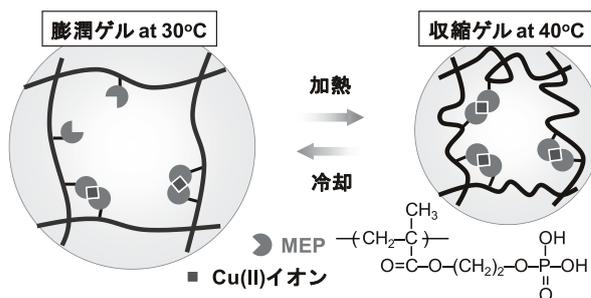
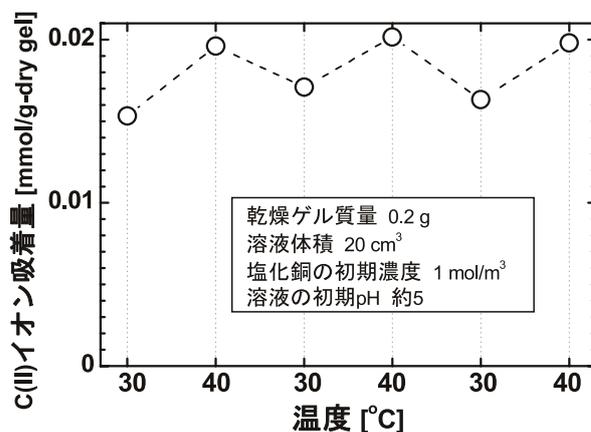


図4 NIPA-co-MEPゲルのCu(II)イオンの温度スイング吸着の結果と概念図

吸着量の温度依存変化は現れなくなり、上述の吸・脱着メカニズムが成立しなくなる。感温性共重合ゲルはネットワークの膨潤・収縮を利用した多点吸着サイトの形成・非形成による温度スイング吸着を達成しうるが、その実現のためには相互作用基の導入量および導入位置を制御する必要があるといえる。

筆者らは、NIPAゲルにキレート基を分子インプリント法で導入した分子インプリント感温性ゲルを開発している<sup>5-9)</sup>。本稿では、NIPAとエチレンジアミン基を有する *N,N'*-di(4-vinyl) benzylethylenediamine (DVBEDA) との NIPA-DVBEDA インプリントゲルについて紹介する<sup>10)</sup>。このゲルは、Cu(II) イオンが配位結合した DVBEDA と NIPA とのラジカル共重合により合成した(プレゲル溶液組成 NIPA:DVBEDA:Cu = 1000:4.8:2.4 mol/m<sup>3</sup>)。合成直後のゲルは、鋳型分子の Cu(II) イオンが高分子内で配位結合した状態となっているため、ゲルを塩酸水溶液および水で洗浄して Cu(II) イオンを化学的に取り出してから吸着試験を行った。NIPA-DVBEDA インプリントゲルは、Cu(II) イオンの温度スイング吸着に成功した(図5)。ゲル内には鋳型分子の Cu(II) イオンの配位形態を記憶した分子認識部位(吸着サイト)が構築されているといえる。30℃において、ゲルネットワークが合成時のインプリントした状態を再現し、キレート二分子から成る吸着サイトが再形成され、Cu(II) イオンが配位結合(平面四配位)により吸着される。この状態から温度を低下させゲルネットワークを膨潤させると、そのキレート二分子が離れることから吸着していた Cu(II) イオンは多点吸着できなくなり脱着する。つまり、形成された鋳型構造の温度変化による再形成・破壊の制御が行われている。

インプリントゲルの特長は、鋳型分子に対する高い選択吸着性である。NIPA-DVBEDA インプリントゲルは、Cu(II)、Ni(II)、および Zn(II) イオンを含む多成分混合溶液から Cu(II) イオンを選択的に吸着した(単なる共重合ゲルはそれぞれの金属イオンをほぼ同等に吸着した)。このことから、インプリントゲル内には、期待どおりの鋳型分子の配位形態の認識サイトが形成されているといえる。

#### 4. 感温性高分子と抽出剤を併用した温度スイング固相抽出法

上述の感温性共重合ゲル吸着材では、感温性を発現させるため相互作用基の導入量が制限されるので

(NIPAの数モル%程度)、十分な吸着量が得られない欠点がある。また、新規なゲル吸着材の開発には多くの労力や手間がかかる。そこで筆者らは、簡便な操作で吸着量の増大および高度選択分離を達成しうる分離手法として、感温性高分子と抽出剤を併用した温度スイング固相抽出法(図6)を提案・開発した。ここでい

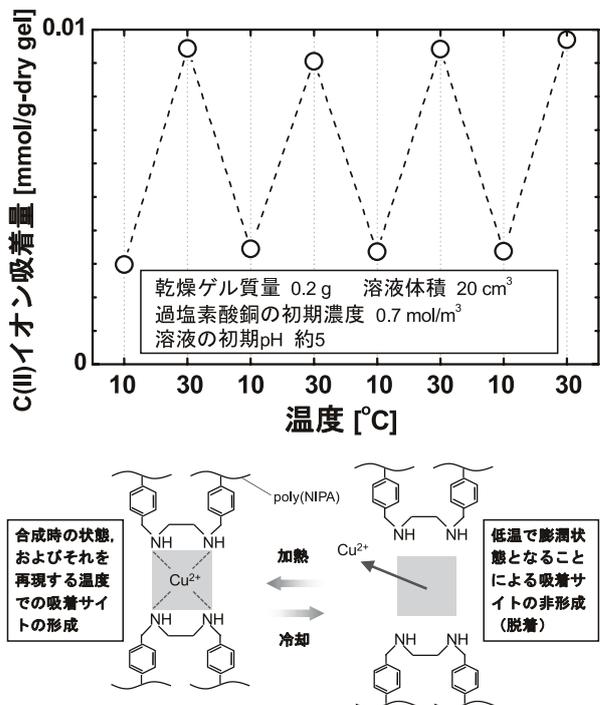


図5 NIPA-DVBEDA インプリントゲルの Cu(II) イオンの温度スイング吸着の結果と概念図

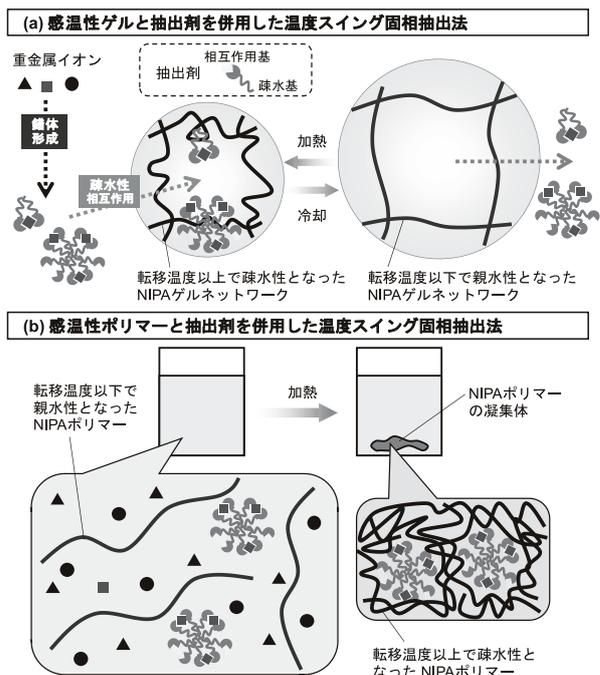


図6 感温性高分子 (NIPAゲルおよびポリマー) と抽出剤を併用した金属イオンの温度スイング固相抽出法の概念図

う抽出剤とは、金属イオンとの相互作用部位を持つキレート試薬や錯化剤を指しており、さらに疎水性部位もその構造内に持つ化合物である。感温性ゲルと感温性ポリマーを用いた検証結果をそれぞれ以下に概説する。

#### 4.1. 感温性ゲルを用いた温度スイング固相抽出法

溶液中の金属イオンの分離方法について説明する。まず、金属イオンと抽出剤の錯体(形態としてミセルなど)を形成させる(抽出剤の性能によっては特定の金属イオンとの選択的な錯体形成)。次に、金属錯体を転移温度以上の感温性ゲル上に疎水性相互作用により吸着させる。つまり、抽出剤は、金属イオンをゲル上に吸着させるためのメディエーターとしての役割を担っている。感温性ゲルを転移温度以下に冷却して親水性にすることにより、吸着していた金属錯体を脱着させ回収する。

NIPAゲル、Cu(II)イオン、および抽出剤によく知られた界面活性剤であるsodium n-dodecylbenzenesulfonate (SDBS)を用いた実験系において、温度スイング固相抽出法の実現可能性を検証した<sup>2,11)</sup>。図7に、NIPAゲルへのCu(II)イオンおよびn-dodecylbenzenesulfonic acid(DBS)イオンの吸着量を示す。図2に示したとおり、NIPAゲルはCu(II)イオンを吸着しないが、本実験系ではCu(II)イオンを吸着した。したがって、狙いどおりCu(II)イオンがDBSイオンと錯体を形成して、その錯体が疎水性相互作用によりNIPAゲル上に固相抽出されているといえる。Cu(II)イオンとDBSイオンの吸着量の比は1:2なので、そのモル比で錯体を形成していることが窺われる。DBSイオンの吸着

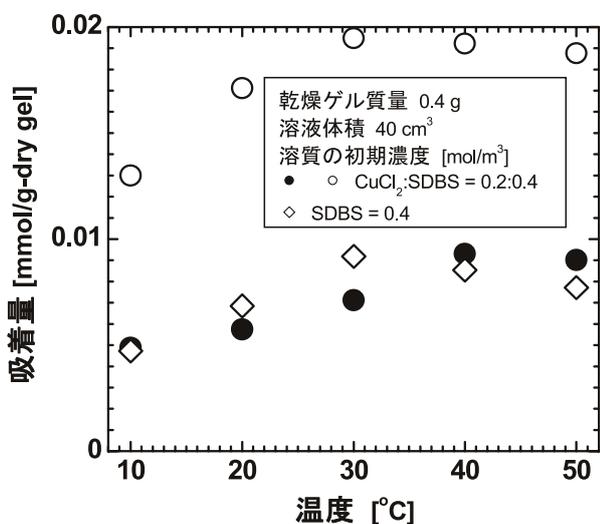


図7 NIPAゲルへのCu(II)イオン(●)およびDBSイオン(○, ◇)の吸着量の温度依存性

量に着目すると、DBSイオンはCu(II)イオンの有無に関わらずゲルに吸着するが、Cu(II)イオンが共存した方が吸着量が約2倍大きい。DBSイオンは、Cu(II)イオンと錯体を形成することにより疎水性が高くなり、poly(NIPA)との相互作用が強まるといえる。Cu(II)イオンおよびDBSイオンの吸着量は、温度上昇にともない増大する。金属錯体は、転移温度以下においてもpoly(NIPA)と相互作用するが、転移温度以上でpoly(NIPA)が疎水性となることでより強く相互作用するといえる。また、10°Cと40°Cの温度変化による、Cu(II)イオンの可逆的な吸・脱着を確認した。

#### 4.2. 感温性ポリマーを用いた温度スイング固相抽出法

温度スイング固相抽出法のさらなる適用範囲の拡大を狙って、感温性ポリマーの利用を検討した。例えば、懸濁粒子をゲルへ固相抽出する場合、粒子の大きさによってはゲル内への侵入が物理的に不可能となる。一方、筆者らは、感温性ポリマーを用いて疎水性相互作用を利用した懸濁物質(カオリン、活性汚泥、TiO<sub>2</sub>)の凝集分離を行っており<sup>12-15)</sup>、ここでの手法を金属イオンの分離に応用した。

感温性ポリマーを用いた温度スイング固相抽出法は、基本的には感温性ゲルの場合と同じ方法により行われる。まず、種々の金属イオンが含まれている水溶液に、抽出剤と感温性ポリマーを添加する。これらの混合溶液中では、転移温度以下で、ある特定の金属錯体(ミセル、懸濁微粒子など)が形成される以外はそれぞれフリーに存在している(ポリマーと抽出剤および金属錯体が相互作用する可能性はある)。この状態から、昇温し転移温度以上にすると、疎水化した感温性ポリマーが凝集するが、その際に金属錯体と強く相互作用する。図1の写真のように、感温性ポリマーの凝集体が分散している状態では、さらなる固液分離操作が必要になるが、実験系(ポリマー濃度)によっては塊状の凝集体が生成される。それにより水中の懸濁微粒子やミセル状の金属錯体を感温性ポリマー相に固相抽出し凝集沈殿分離できる。凝集沈殿分離後には、感温性ポリマーからの金属錯体の脱着・回収とポリマーを再利用するプロセスが必要となるが、その対応策としてのグラフトポリマーの適用例についても後述する。

NIPAポリマー、In(III)イオン、および抽出剤としてn-octyl phosphate(OP)を用いた実験系において、温度スイング固相抽出法の実現可能性を検証した<sup>16)</sup>。また、提案する方法によるIn(III)イオンとZn(II)イ

オンの相互分離を検討した。なお、インジウムは、液晶パネルなどの用途があるレアメタルの一つであり、鉱石で亜鉛と共存する。NIPA ポリマーは、ゲルと同様のラジカル重合により簡便に合成される。固相抽出実験では、調整した試料溶液を50℃に1日置いてポリマーの凝集沈殿を生成させ、ポリマーへの金属イオンの吸着量を求めた(図8)。In(III)イオンは、OPが無い系ではNIPA ポリマーの凝集沈殿に吸着しなかったが、OPを含む系では吸着した。狙いどおり、In(III)イオンがOPと錯体を形成してNIPA ポリマーの凝集沈殿に固相抽出されている。In(III)イオンの吸着量はpHの低下に伴い減少するが、これは溶液中の水素イオン増大によりIn(III)イオンがOPと錯体を形成しにくくなるためである。Zn(II)イオンは、NIPA ポリマーへほとんど吸着しなかった。これは、Zn(II)イオンがOPと錯体を形成しないことに起因している。したがって、OPの選択的な錯体形成能を利用して、In(III)イオンとZn(II)イオンの相互分離が達成された。

ゲルとポリマーの固相抽出性能を比較すると、高分子質量あたりの吸着量はポリマーの方が約100倍大きい。実験系が異なるので単純な比較はできないにしても、吸着量は著しく異なっている。ゲルとポリマーにおける吸着量の差異は、高分子の構造的自由度に由来するものと考えられる。

土壌や水域など環境中の汚染金属の分離除去を想定して、感温性ポリマーを用いた重金属-フミン酸錯体の凝集沈殿分離を検証した<sup>17)</sup>。フミン酸は、腐植物質であり明確な構造を持たないが、芳香族環を骨格として多数のカルボキシル基や水酸基が結合しているため金属イオンを吸着す

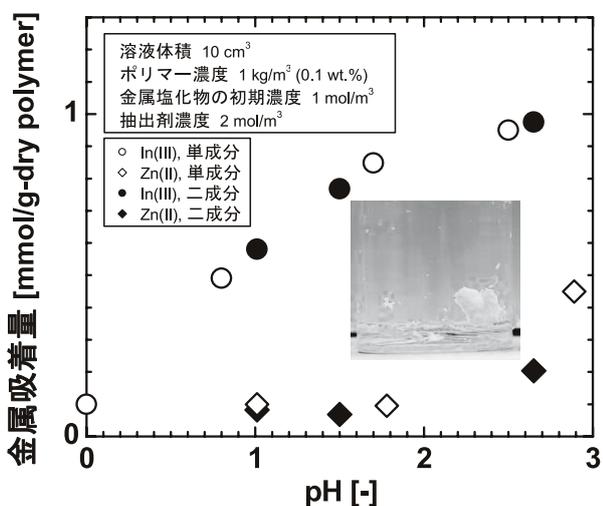


図8 単成分および二成分溶液からNIPA ポリマーへのIn(III)およびZn(II)イオンの吸着量(50℃)

ることが知られている。標的金属として、下水道法で水質基準が設けられている銅とクロム(III)を用いた。NIPA ポリマーを用いて重金属-フミン酸錯体を凝集沈殿分離できるが、NIPA ポリマーに少量のカチオン基のN,N-dimethylaminopropylacrylamide(DMAPAA)を導入することで凝集沈殿分離性能が格段に向上した(少量のポリマーで多量のフミン酸の分離)。これは、負に帯電しているフミン酸を中和する働きにより達成されている。凝集沈殿分離前後の様子を図9に示すが、懸濁水溶液にポリマーを加えて昇温することで、コンパクトな塊状の凝集沈殿が自発的に生成した。なお、金属イオンのポリマーへの吸着はフミン酸を介して行われるものであり、金属イオンの凝集沈殿分離の程度はフミン酸の飽和吸着量により決まる。

凝集沈殿分離後に必要なプロセス、すなわち感温性ポリマーからの金属錯体の脱着・回収とポリマーの再利用を容易に行うために、感温性グラフトポリマーを開発した<sup>17)</sup>。グラフトポリマーとは、ポリマーの一端を支持体に化学的に固定したものであり、プラズマ開始重合法により作製される<sup>18)</sup>。支持体にはポリプロピレン不織布(2×2 cm、厚さ0.82 mm)を用い、NIPA-co-DMAPAA ポリマーをグラフトしたものを図10に示すが、外観はほぼ不織布の原形であり、ポリマーは支持体表面に薄く付いている。このグラフトポリマーを用いて、重金属-フミン酸錯体の温度スイング吸着および材料の繰り返し使用が達成された<sup>17)</sup>。



図9 NIPA-co-DMAPAA ポリマーのフミン酸の凝集沈殿分離(左:元の懸濁水溶液、右:自発的に生成した凝集体)

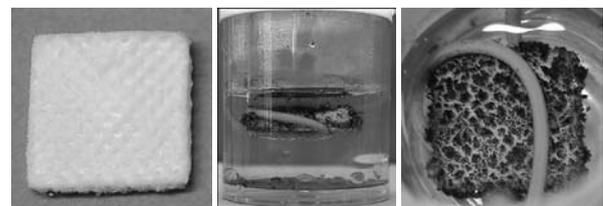


図10 NIPA-co-DMAPAA グラフトポリマー(左:未使用時、中央・右:55℃での銅-フミン酸錯体の吸着)

## 5. まとめ

本稿では、感温性高分子を溶液中の金属イオンの分離媒体として応用した温度スイング吸脱着について概

説した。既存の金属イオンの分離法では、処理過程で薬剤の添加等により新たな廃棄物を生じうる。温度スイング吸脱着は、そのような二次処理を要しない低環境負荷型の分離プロセスの構築に資するものである。

#### 【参考文献】

- 1) H. Tokuyama, A. Kanehara: *React. Funct. Polym.* **67**, 136 (2007)
- 2) 徳山英昭, 迫原修治: *ケミカルエンジニアリング*, **52**(12), 28 (2007)
- 3) H. Tokuyama, N. Ishihara: *React. Funct. Polym.* **70**, 610 (2010)
- 4) H. Tokuyama, K. Yanagawa, S. Sakohara: *Sep. Purif. Technol.* **50**, 8 (2006)
- 5) R. Kanazawa, T. Yoshida, T. Gotoh, S. Sakohara: *J. Chem. Eng. Jpn.* **37**, 59 (2004)
- 6) H. Tokuyama, R. Kanazawa, S. Sakohara: *Sep. Purif. Technol.* **44**, 152 (2005)
- 7) 徳山英昭, 金澤亮一, 迫原修治: *ケミカルエンジニアリング*, **49**(11), 7 (2004)
- 8) 迫原修治, 徳山英昭: *エコインダストリー*, **10**(7), 38 (2005)
- 9) 迫原修治, 徳山英昭: *分離技術*, **38**(1), 8 (2008)
- 10) H. Tokuyama, M. Fujioka, S. Sakohara: *J. Chem. Eng. Jpn.* **38**, 633 (2005)
- 11) H. Tokuyama, T. Iwama: *Langmuir* **23**, 13104 (2007)
- 12) 迫原修治, 西川和男: *化学工学論文集*, **26**, 298 (2000)
- 13) S. Sakohara, E. Ochiai, T. Kusaka: *Sep. Purif. Technol.* **56**, 296 (2007)
- 14) S. Sakohara, R. Hinago, H. Ueda: *Sep. Purif. Technol.* **63**, 319 (2008)
- 15) 迫原修治: *化学工学*, **74**(7), 329 (2010)
- 16) H. Tokuyama, T. Iwama: *Sep. Purif. Technol.* **68**, 417 (2009)
- 17) H. Tokuyama, J. Hisaeda, S. Nii, S. Sakohara: *Sep. Purif. Technol.* **71**, 83 (2010)
- 18) H. Tokuyama, S. Naohara, M. Fujioka, S. Sakohara: *React. Funct. Polym.* **68**, 182 (2007)



徳山 英昭

2003年 名古屋大学 大学院工学研究科 分子化学工学  
専攻 修了

現在 東京農工大学 大学院工学研究院 准教授



迫原 修治

1976年 広島大学 大学院工学研究科 化学工学専攻 修了

現在 広島大学 大学院工学研究院 教授

# 追 悼

## 高石哲男先生と吸着学会

高石哲男先生には、お元気にてお過ごしのことと存じ上げておりましたところ、去る7月23日（金）に急逝され87歳の生涯を終えられたとの報に接し、誠に残念で哀惜の情に絶えません。

先生は、物理吸着の第一人者で日本吸着学会の創設にご尽力され、初代会長（1987年～1989年）を務められました。ここでは、学会創設にご尽力された先生のご功績を偲び追悼の意を表したいと思えます。

1986年11月に豊橋技術科学大学で開催されました中部化学関係協会連合で物理、化学、化学工学の三者による吸着関連のシンポジウムが開催され、懇親会の席で吸着学会創設の話が出たのがその経緯と伺っております。翌1987年1月に東京大学生産技術研究所で、高石哲男（豊橋技術科学大学）、近藤精一（大阪教育大学）、竹内雍（明治大学）、鈴木基之（東京大学）、鈴木喬（山梨大学）、堤和男（豊橋技術科学大学）の6名の先生方が集まれ、学会設立の詳細な打ち合わせが行われたとのこと。学会設立の趣意書には、「わが国では物理学者、化学者、応用化学者およびケミカルエンジニアなどの吸着の研究・技術に携わる方々の一堂に会して議論する機会は少なく、類似の研究を分野毎に個別に行っているながら交流が少ないように感じられます。研究の一層の効率的発展のためには、学際的協力が是非とも必要と思われま



と記載されています。先生は物理学者を代表されて学会の発展にご尽力されました。先生なくしては今日の日本吸着学会は存在しなかったと思っております。

先生は、Adsorption News の創刊号（1987年）の巻頭言を書かれています。その文章を以下に引用します。先生のお人柄が偲ばれる文章ですので原文のまま紹介します。「最後に私の個人的思いを一つ。私は物理吸着を専門テーマに選んで30年。日本では物理吸着の物理サイドを専門とする者は他に居ませんでした。たった一人だから、必然的に第一人者ということになり、物理、応用物理、真空科学関係の双書や雑誌の「物理吸着」という章や題目の執筆は、必ず私のところに回って来ます。進歩の遅い分野ですから、どれもこれも大同小異の文を書いて、お茶を濁すことになり、まことに心苦しいことでした。吸着学会が出来、同志が増し、若い有能な研究者が出て来れば、もうこんな恥ずかしい思いをしなくてよいと喜んでいきます。（1987. 6. 16記）」

ここに私は、本会の名において先生のご冥福をお祈り申し上げ、その偉大なご業績に対し、心から尊敬と感謝を捧げ、謹んで弔辞を呈します。

平成22年8月26日

日本吸着学会

会 長 田 門 肇

## 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22年9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)	大阪ガスケミカル(株)
オルガノ(株)	カルゴン カーボン ジャパン(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)
シスメックス(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)	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 (エネルギー総合工学研究所)

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)

児玉 昭雄 (金沢大学)

(五十音順)

### Adsorption News Vol. 24 No. 3 (2010) 通巻 No. 94 2010年10月12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/>