

Adsorption News

Vol.13, No.1 (March 1999)

通巻No.48

目次

○巻頭言	
初心を忘れずに	小沢泉太郎 2
○第13回日本吸着学会研究発表会のお知らせ	3
○第11回吸着シンポジウムのお知らせ	4
○研究ハイライト	
無機ケイ素源を用いるメソ多孔体の迅速室温合成と吸着への応用	寺岡靖剛・森口 勇・鹿川修一 6
アルコール系洗浄剤回収用シリカコーティングカーボンの開発	川崎直人・中村武夫・安部郁夫・棚田成紀 12
○技術ハイライト	
セピオライトを用いたアセトアルデヒド吸着剤	野田多美夫 16
○スポットライト	
液相吸着平衡における圧力効果逆転現象	岩崎 訓 20
○研究室紹介	
東亜大学校工科大学化学工学科 分離工学-環境システム研究室	24
千葉大学理学部化学科 分子化学-金子研究室	25
静岡大学工学部物質工学科無機材料科学講座 無機材料研究室	26
○関連学会のお知らせ	
AICHE Annual Meeting 1999	11
2nd International TRI/Princeton Workshop	15
The 2nd Pacific Basin Conf. on Adsorption Sci. & Tech. ...	27

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

初心を忘れずに

秋田大学工学資源学部 小沢 泉太郎



学部の卒業研究のテーマとして、指導教官の先生から「高压ガスの吸着を測りなさい」と云われたのが私の吸着との出会いであった。当時、研究室では大学院の先輩がメタノール合成触媒への水素、一酸化炭素の吸着を合成反応の条件で測定していた。メタノール合成の反応速度式が何種類か提案され、反応物の吸着型が問題となっていた時期で、大変チャレンジングなテーマだったと思われるが、高温高压という測定上の悪条件に加え、当時の触媒調製化学のレベルでは触媒(吸着剤)の調製履歴を一定に保つことにも問題があったらしく、再現性あるデータが得られず悩んでおられた。そこで、一步退いて現象に再現性が得易いであろう物理吸着を対象に測定技法を確立せよ、というのが自分の卒論テーマの趣旨であったと記憶している。ステンレス製の肉厚・耐圧性の測定容器の図面引きから始め、今ほど便利ではなかった市販の高压部品の選定、購入、それを実際に使ってみた結果ダメだと分かったの改良設計、また温度制御の精密化も必要、等々トライアルの連続で「炭酸ガスのアルミナ上への吸着」という珍しくもない系の吸着等温線をたった3本、それでも何とか100気圧ぐらいまで測って卒論は終わってしまった。

その結果を学会で口頭発表しなさいと云われ、発表先の学会にはたと困ってしまった。内容に合った学会、セッションが見あたらない。結局、上に述べたようなテーマ設定の経緯もあり、日本化学会年会の触媒のセッションで発表させていただいたが、何しろ触媒反応とは全く関係ない内容なので違和感があり、まだ駆け出しの学生としては冷や汗をかけたことを覚えている。有り難いことに触媒の先生方は寛容で、ご質問もいただき胸をなで下ろしたのではあるが。以後しばらくの間、固液系も含め高压下の吸着をテーマにあちらこちらの学会に参加させていただいたが、いずれの学会でもマイノリティー感是否めなかった。従って、「吸着」を共通テーマに物理、化学、工学を含む広い範囲の研究者、技術者を対象にして吸着学会を作ろうという呼びかけに、大いに共感を憶えた一人である。

さて、その吸着学会も間もなく創立12年を迎えようとしている。歴代会長を始めとする役員の方々、および事務局を担当された方々の献身的な努力、そして会員各位の積極的な参加に支えられて、毎年夏のシンポジウム、秋の研究発表会も定着し、この不況の中にも関わらず毎回盛況を呈している。また、本会設立のもう一つの重要な目的であった国際交流活

動に於いても、京都における国際会議の成功をはじめ、着実に実績を積み重ねつつあり、学会は安定期に入った感がある。

しかし、最近の研究発表会に参加していると、各会員の関心が自身の狭い専門分野に限られ、異分野間の交流の場を提供し吸着の科学と技術の発展をはかるという初期の目的がやや希薄になっているように感じるのには小生のみであろうか。科学や技術にもその時々の特ピックがあるが、それにさまざまな分野にバックグラウンドをもつ人々が参加して多様な視点から討論できるのが、本会のような小さい学会のメリットであろう。最近、吸着と類縁分野の関係にある他学会との提携も模索されているが、そのような試みが成功するか否かも互いに相手の立場を尊重した上で相互に興味をもって協同の効果を発揮できるか否かにかかっているように思う。

この度、平成11、12年度会長の大役を仰せつかった。吸着国際会議(FOA7)の2001年、長崎開催の準備期間という重要な時期でもあり、重責に堪えるかどうか不安を感じるが、初心を忘れずに、大任を果たして行きたいと考えている。会員各位のご援助・ご協力を心からお願いする次第である。

小沢 泉太郎 秋田大学工学資源学部教授
工学博士

略歴 1943年 仙台市生まれ
1971年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
助手、助教授、教授を経て
1997年 現職

第13回 日本吸着学会研究発表会のお知らせ

日本吸着学会・日本溶媒抽出学会連合年会

第13回 日本吸着学会研究発表会

第18回 日本溶媒抽出討論会

主 催：日本吸着学会、日本溶媒抽出学会

協 賛：日本イオン交換学会、日本化学会、高分子学会、資源・素材学会、日本分析化学会、化学工学会、日本原子力学会、日本生物工学会、日本膜学会、環境科学会、廃棄物学会、日本水環境学会、日本キチン・キトサン学会、日本薬学会、ゼオライト学会

日 時：平成11年10月28日(木)、29日(金)

場 所：大阪府立大学 学術交流会館、総合情報センター視聴覚室（〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1）

懇親会：大阪府立大学 学術交流会館 多目的ホール（10月28日）

ゴルフ大会：平成11年10月30日(土)（場所未定、詳細はホームページでお知らせします。奮ってご参加下さい。）

講演申込締切：平成11年7月10日(土)

講演要旨締切：平成11年9月30日(木)

予約申込締切：平成11年9月30日(木)

（予約申込の場合は平成11年9月30日(木)までに参加費をお振込下さい。）

執筆要項は下記のホームページを参照して下さい。（インターネットを利用できない方は本部までご連絡下さい。）講演は、口頭発表（発表12分、質疑3分）およびポスター発表の予定で、口頭発表はOHPに限ります。なお、口頭発表の希望でも発表件数多数の場合にはポスター発表に変更させていただくことがあります。また、優秀なポスターにはポスター賞を授与します。

講演申し込み方法：A4用紙に（1）題目、所属、発表者（講演者に○印）・（2）申込者氏名・（3）申込者連絡先（所属部課、所在地、電話番号、FAX番号、E-mailアドレス）・（4）100字程度の講演概要・（5）英文による題目、氏名、所属・（6）発表形式（口頭またはポスター）・（7）所属学会名（日本吸着学会または日本溶媒抽出学会またはその他）を明記し、下記申込先あてに送付願います。FAX、E-mailによる申し込みも可能です。E-mailの場合はSubject欄に「連合年会申し込み」と記入して下さい。

予約方法：（1）所属学会名（日本吸着学会または日本溶媒抽出学会またはその他）・（2）氏名・（3）勤務先・（4）勤務先所在地、所属部課、電話番号、FAX番号・（5）懇親会参加の有無をお書きの上、FAXまたはE-mailで下記の申込先まで申し込み下さい。E-mailの場合はSubject欄に「連合年会予約」と記入して下さい。予約申し込みをされた方は平成11年9月30日までに参加費、懇親会費をお振り込みください。

参加費：会員6,000円、学生2,000円、その他10,000円（要旨集一部を含む）、要旨集のみ5,000円、予約申込者は1,000円割引

懇親会費：6,000円（予約）、8,000円（当日）

参加費支払方法：参加費、懇親会費共 郵便振込にてお支払い下さい。

（法人会員の方は参加者個人名を併記して下さい。）

郵便振替口座番号：00980-9-140968 加入者名：吸着抽出連合年会

申込先：〒599-8531 堺市学園町1-1 大阪府立大学 工学部 化学工学科 吉田弘之

Tel. & FAX 0722-54-9298 E-mail: shigeta@chemeng.osakafu-u.ac.jp

学会の申込み案内、宿泊案内等は下記のホームページにてご覧いただけます。

<http://www.chemeng.osakafu-u.ac.jp/group5/rengoh/index.html>

第11回 吸着シンポジウムのお知らせ

1. テーマ 「吸着剤と吸着技術の最近の進歩」

2. 開催日時および会場

平成11年 8月4日(水) 13:00 ~ 17:00

8月5日(木) 9:00 ~ 12:00

秋田大学地域共同研究センター (秋田市手形学園町1-1)

3. 参加費

会 員 5,000円 学生会員 2,000円

非会員 10,000円 懇親会 5,000円

4. プログラム

8月4日(水) 13:00 ~ 17:00

1) 三浦 孝一 (京都大学)

炭素多孔体の細孔制御の試み

2) 野田 多美夫 (セビオテック)

アルデヒド吸着剤の需要動向と新開発アルデヒド吸着剤について

3) 川口 正美 (三重大大学)

コロイド分散系における高分子吸着の果たす役割

4) 中野 義夫 (東京工業大学)

縮合型タンニンゲルによる重金属の高度分離・回収システムの構築

18:30 ~ 20:00 懇親会および竿灯祭り見物

8月5日(木) 9:00 ~ 12:00

5) 内田 博久 (東京農工大学)

超臨界相吸着を利用した多環芳香族化合物異性体の高度分離技術

6) 鮎澤 信家 (山梨県工業技術センター)

火山灰土壌によるリン含有排水の吸着処理

7) 加藤 雅裕 (徳島大学)

ナノ多孔体への2成分気体の吸着とその分光学的研究

5. 参加申込方法

(1) 氏名、(2) 会員番号、(3) 連絡先の住所、電話、FAX番号、(4) 懇親会の参加／不参加を記入して、E-mailまたはFAXで下記までお送り下さい。

秋田大学工学資源学部環境物質工学科 小沢 泉太郎

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

TEL 018-889-2434

FAX 018-837-0404 (学科事務室)

E-mail ozawa@ipc.akita-u.ac.jp

6. 宿泊

宿泊の予約の取りにくい時期なので、日本旅行秋田支店に約60名分確保を依頼しました。次ページを参照のうえ、本号に同封の別紙によりお申し込み下さい。竿灯祭期間中は秋田市内の宿泊施設がほぼ同一料金になります。共済組合関係施設など廉価な施設も若干ありますが大変混雑しますので、確実に期してこちらをご利用下さるようお勧め致します。

7. 会場へのアクセス

JR「秋田」駅より徒歩約20分。市営バス「大学病院」行き「秋田大学前」下車、または「秋田温泉」行き「住吉町」下車、徒歩5分。あるいは、タクシーで10分、約800円。参加申し込み頂いた方には後日地図をお送りします。

第11回 吸着 シンポジウム

開催地：秋田県秋田市

〈交通・宿泊・ご案内〉

日本旅行秋田支店

☎010-0921 秋田市大町2-2-12

支店長 後藤 孝彦

担当 佐々木 徹

☎018-866-0112

FAX018-866-0100

時下、益々ご健勝ご活躍の事とお慶び申し上げます。

さて、標記学会が平成11年8月4日～5日の日程にて秋田市にて開催される運びとなりました事、心よりお喜び申し上げます。
つきましては、今回の日本吸着学会における先生方の交通・宿泊等の手配を日本旅行秋田支店が担当させて頂く事となりました。
学会事務局様のご指導を頂きながら万全の体制を整えご準備申し上げますので宜しくお願い致します。
米と酒と美人の国、秋田への来秋を心よりお待ちしております。

御 案 内

1⇒ 交通について	★秋田市までの交通（航空／JR／バス等）の手配を受け承ります。 ★具体的な希望便または希望時間をお書き下さい。 ★万全に確保し最終予約確認書と一緒に送り致します。 ★交通費については実費ご請求致します。																												
2⇒ 宿泊について ★8月4日は東北4大夏祭りの 竿燈祭りの初日です。 宿泊値段も特別料金となっております ので予めご了承ください。 宿泊部屋数に限りがありますので 早めにお申し込み下さい。	★平成11年8月3日～4日宿泊予定にてA～Cクラスのホテルを確保しております。 ★宿泊値段は1泊朝食/税5%込み（一人当たり）です。 ★ご希望等があれば別紙メッセージ欄にお書き下さい。 ★宿泊値段ご案内 <table><tr><th colspan="4">●1999年8月3日（火）宿泊</th></tr><tr><th>部屋タイプ</th><th>Aランク</th><th>Bランク</th><th>Cランク</th></tr><tr><td>シングル</td><td>12,600円</td><td>10,500円</td><td>8,400円</td></tr><tr><td>ツイン</td><td>10,500円</td><td>8,925円</td><td>7,350円</td></tr></table> <table><tr><th colspan="3">●1999年8月4日（水）宿泊</th></tr><tr><td colspan="3">竿燈祭り期間のため宿泊値段のランク別はございません。 部屋タイプのみの希望を受付致しますが、シングルの部屋数に限り ございますので相部屋をお願いする事がございます。（ご了承ください）</td></tr><tr><th>部屋タイプ</th><th>シングル</th><th>ツイン</th></tr><tr><td>宿泊値段</td><td>15,750円</td><td>13,650円</td></tr></table>	●1999年8月3日（火）宿泊				部屋タイプ	Aランク	Bランク	Cランク	シングル	12,600円	10,500円	8,400円	ツイン	10,500円	8,925円	7,350円	●1999年8月4日（水）宿泊			竿燈祭り期間のため宿泊値段のランク別はございません。 部屋タイプのみの希望を受付致しますが、シングルの部屋数に限り ございますので相部屋をお願いする事がございます。（ご了承ください）			部屋タイプ	シングル	ツイン	宿泊値段	15,750円	13,650円
●1999年8月3日（火）宿泊																													
部屋タイプ	Aランク	Bランク	Cランク																										
シングル	12,600円	10,500円	8,400円																										
ツイン	10,500円	8,925円	7,350円																										
●1999年8月4日（水）宿泊																													
竿燈祭り期間のため宿泊値段のランク別はございません。 部屋タイプのみの希望を受付致しますが、シングルの部屋数に限り ございますので相部屋をお願いする事がございます。（ご了承ください）																													
部屋タイプ	シングル	ツイン																											
宿泊値段	15,750円	13,650円																											
3⇒ 申込み締切日	★交通／宿泊 申込書の締切日を1999年7月7日（水）までとします。 ★締切日までに希望事項をお書き頂き封書またはFAXにて日本旅行秋田支店に送付して 下さい。																												
4⇒ 取消料について	★1週間前より取消料を請求致します。 7日前より⇒1,000円/前日⇒50%/当日⇒100% 申し込み頂いたJR券／航空券の取消は実費請求致します。																												
5⇒ 予約申込書 送付先について	（株）日本旅行秋田支店 ☎010-0921/秋田市大町2-2-12 担当：佐々木徹 ☎018-866-0112/FAX018-866-0100																												
6⇒ 付 記	★2週間前には最終確認書／秋田市の地図／申込チケット（JR／AIR／宿泊） 請求書／振込用紙などを同封しお手許にお届け致します。 ★電話にての申込み、変更、取消は、間違いを防ぐ意味でご遠慮下さい。																												
7⇒通信費（取扱手数料）	★一人当たり525円を加算ご請求させていただきます。																												

研究ハイライト

無機ケイ素源を用いるメソ多孔体の迅速 室温合成と吸着への応用

Rapid Room-Temperature Synthesis of Mesoporous Silicates from Inorganic Silicate Sources and Application to Adsorbents

長崎大学工学部応用化学科

Department of Applied Chemistry
Faculty of Engineering
Nagasaki University

寺岡靖剛、森口 勇、鹿川修一

Yasutake Teraoka, Isamu Moriguchi, Shuichi Kagawa

1. はじめに

均一なメソ細孔（直径15~100 Å）が規則的に配列した新しいシリカ系メソ多孔体が、Mobil社（MCM-41、-48など）[1]と早稲田大学、豊田中央研究所のグループから（FSM-16）[2]、それぞれ独立に報告された。このメソポーラスシリカは、メソ細孔径の制御が可能でかつ分布がシャープ、高比表面積（ $>1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ）、大細孔容積（ $>0.8 \text{ cm}^3 (\text{N}_2) \cdot \text{g}^{-1}$ ）などの構造的特徴を有し、ゼオライトに代表されるマイクロポーラス体、ポーラスゲル、ポーラスガラスなどの既存のポーラス材料では対応できない諸要件を満足する物質群として、分離・吸着材料あるいは触媒材料として期待されている。MCMシリーズ、FSM-16何れの合成法も独自性、新規性およびポーラス体科学への貢献度の観点からは比肩するが、溶液反応に基づくMobil法（後述）の方が応用性が高いので、メソポーラス体に関する論文のほとんどはMobil法あるいはその改良法を用いているのが現状である。

メソポーラス体の合成は、長鎖アルキルアンモニウムなどの界面活性剤ミセルを鋳型（テンプレート）として用いるのが特徴である。MCM-41（Mobil社）は、pH約12に調製し

た界面活性剤とシリカ源（ケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカ等）の混合物を、数日間水熱処理してミセル-シリケート複合体を得た後、熱処理により界面活性剤を除去して得られる（図1、ルートA）。ここで、ヘキサゴナル相のロッド状ミセルをテンプレートとしているため、得られるメソポーラスシリケートは、ミセル径に依存した均一な細孔がヘキサゴナル配列した多孔体となる。このモービル法の発表を契機として、合成面では条件のマイルド化や新規メソ多孔体の合成が活発になり[3,4]、例えばStuckyらのグループは、アルコキシシランを原料とするメソポーラスシリカの酸性溶液中での迅速室温合成法を報告している[5]。一方、我々と三菱重工（株）長崎研究所のグループは、コスト的にもプロセス的にも実用性の高い合成法の開発を目標に検討を進め、本稿で紹介する安価な無機ケイ素源を用いる迅速室温合成法の開発に成功した[6]。図1に示すように、Mobil水熱合成法（ルートA）と比較した迅速室温合成法（ルートB）の特徴は、単に反応条件の違い（水熱条件 vs. 常温・常圧）にとどまらず、反応時間が極めて短い、使用する界面活性剤の量が少ない（ $1/4 \sim 1/6$ ）など操作性、コスト面など合成プロセス上の利点が極めて大きい。さらにpHの許容範囲が広いので、第二金属イオンの導入に際し、第二金属イオンの性質に応じて最適pHを選択できるのも特徴である。

本稿では、迅速室温合成法によるメソポーラスシリカ、メソポーラスアルミノシリケートの合成、キャラクターゼーション、 SO_2 吸着特性について紹介する。なお、メソポーラス体全般に関する研究動向は総説[4,7-9]を参照にして頂きたい。

2. メソポーラスシリカ

実験室レベルでのメソポーラスシリカの迅速室温合成法は以下の通りである（理論最高収量1.5 g）。カチオン性界面活性剤3 mmolを50mLの水に加え均一ミセル溶液とした後、合成pHの調製のために濃塩酸を加える。これに攪拌下でSi源溶液（ケイ酸ナトリウムの場合には25mmol-Si/5mL）を滴下、3時間攪拌後、得られた沈殿をろ過、水洗、乾燥

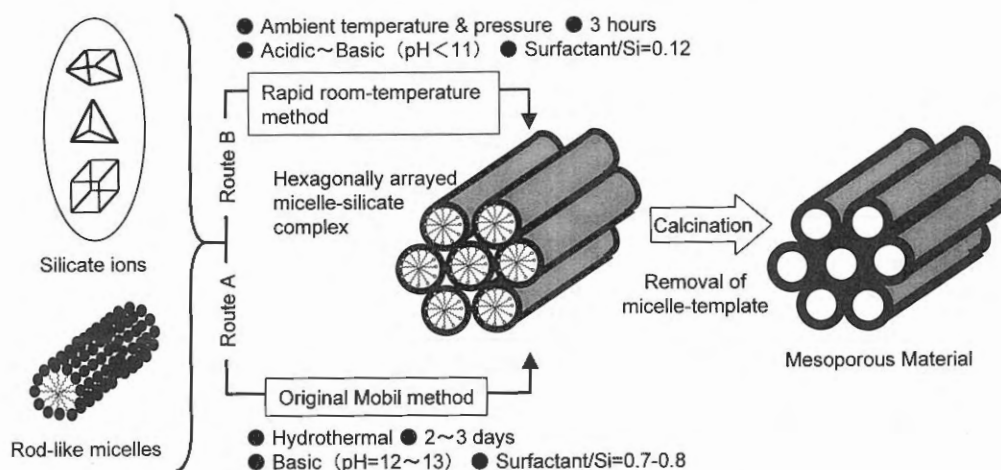


Fig. 1 Schematic illustration of synthetic methods of hexagonal mesoporous silica.

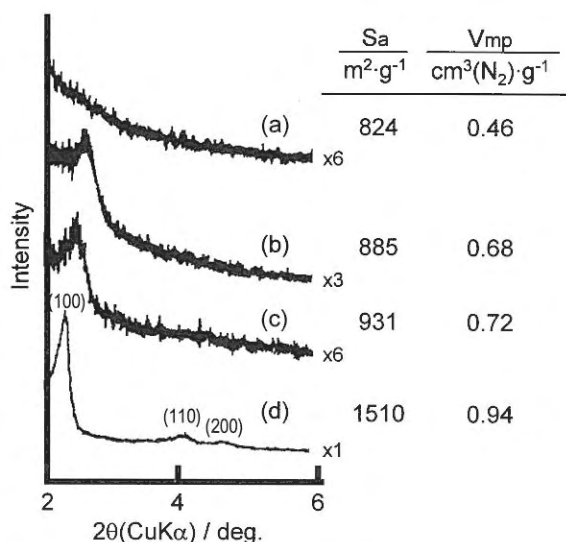


Fig. 2 XRD patterns of as-synthesized mesoporous silica (micelle-silicate complex) prepared by rapid room-temperature method (pH8.0). Synthesis time; (a) 0.25 h, (b) 0.5 h, (c) 2 h, (d) 3 h. Specific surface area (Sa) and mesopore volume (Vmp) are those

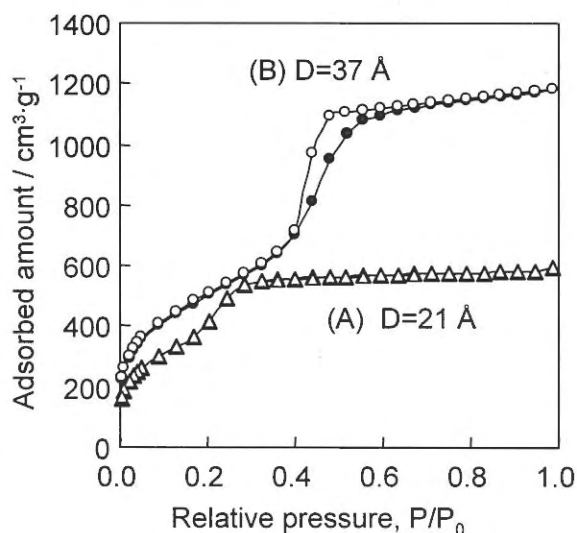


Fig. 3 N₂ adsorption isotherms at 77 K of mesoporous silicas synthesized by rapid room-temperature method without (A) and with (B) mesitylene. Closed; adsorption, Open; desorption.

(110°C, overnight) 後、550°C、空气中で6時間焼成すれば、メソポーラスシリカが得られる。シリケート水溶液は、濃度にもよるがpHが10~11以下で沈殿が生じるので、シリケート溶液は均一溶液になる強アルカリ性とし、ミセル溶液のpHを混合後に所定値になるように調整することが重要である。上記の合成では、ミセル溶液に界面活性剤の5、10倍モルのHClを加えると、Si源溶液滴下後の合成pHは、それぞれ約10、1になる。

強酸性条件下 (pH8.0) でセチルトリメチルピリジニウムクロライド (C₁₆PyCl) 水溶液とケイ酸ナトリウム水溶液を

混合すると直ちに白沈が生じる。この白沈は、攪拌時間とともにメソ孔の六方配列に由来するXRDピーク強度を強め、3時間で規則性の高いシリケート-界面活性剤複合体となる(図2)。焼成試料において、反応時間の増加とともに比表面積、メソポア容積が増加し(図2参照)、3時間でBET表面積が1000 m²·g⁻¹を超え、かつメソ多孔体に特有のIV型窒素吸着等温線を示す(図3A)。それ以上反応時間を長くしてもメソ多孔性(表面積、細孔容積)は大きく変化しないことより、本法では3時間の反応時間でメソ多孔体が得られる。本合成法は、水の蒸発に気を付ければ高温(例えば70°C)でも可能で、温度が高くなるほどメソ孔配列の規則性が若干高くなる傾向はあるが、室温合成でも水熱合成品と遜色のないメソポーラスシリカが得られる。図4に、強酸性条件下、室温、3時間で合成したメソポーラスシリカのTEM写真を示す。メソ孔のヘキサゴナル配列構造のd₁₀₀(31Å)、細孔直径(21Å)は、XRD、細孔分布測定結果と良く一致している。

本法において、Si源としてはケイ酸ナトリウム、水ガラス、コロイダルシリカなどを用いることができるが、界面活性剤溶液との混合前にQ₄配位のSiが存在しないことが必須である。一方、テンプレートとしては、アルキル鎖長がC₁₄以上のアンモニウム型やピリジニウム型などのカチオン型界面活性剤を用いることができ、鎖長によりメソ孔直径を変えることができる。例えば、長鎖アルキルトリメチルアンモニウムクロライド (C_nH_{2n+1}(CH₃)₃NCl) を用いた場合、BJH細孔直径は19Å (n=14)、27Å (n=18) である。さらに、水熱

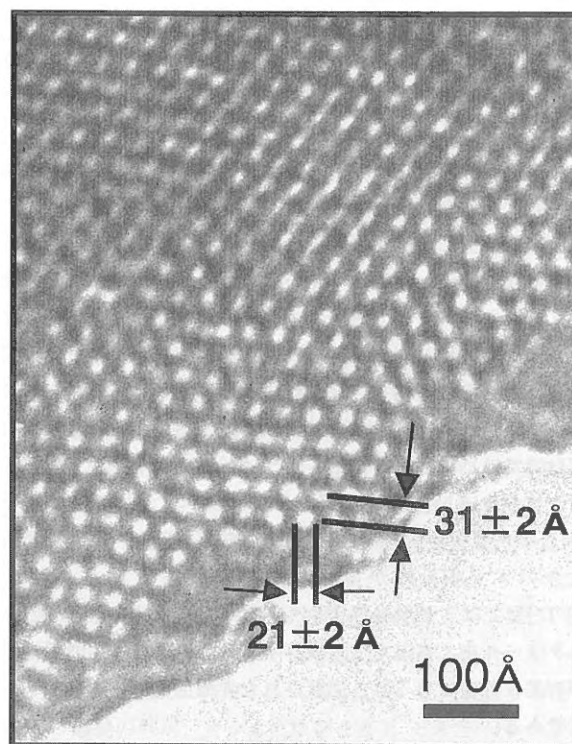


Fig. 4 TEM image of mesoporous silica synthesized by rapid room-temperature method in highly acidic media.

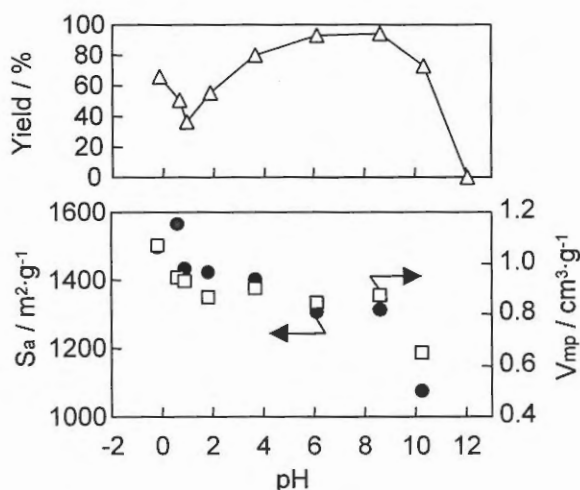


Fig. 5 BET surface area (S_a), mesopore volume (V_{mp}) and product yield (SiO_2 -basis) of mesoporous silica as a function of pH of the synthesis solution (RT, 3 h).

合成法[1]と同様に、ミセルに可溶化してミセル直径を増加させる有機化合物を添加することによってもメソ孔径の拡張が可能である。図3Bは、メシチレン（1,3,5-トリメチルベンゼン）を C_{18}PyCl に対して約17倍モル加えて十分可溶化させた後、強酸性条件下（pH0）で合成したメソポーラスシリカの吸着等温線である。メシチレン未添加系と比較して、細孔直径（37Å）、メソ孔容積（ $2.0 \text{ cm}^3(\text{N}_2)\cdot\text{g}^{-1}$ ）、BET比表面積（ $1700 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ）何れも大きく増大している。因みに、図3A（ $d=21\text{Å}$ ）ではほとんどヒステリシスがなく、B（ $d=37\text{Å}$ ）ではヒステリシスが認められる。このようなヒステリシスの細孔径依存性は現在議論的になっているが、詳細は文献を参考にされたい[4,10]。

メソポーラスシリカの迅速室温合成は $\text{pH}<11$ の広い領域で可能である。 pH が8を超えると生成物収率、比表面積、ポア容積が減少し、11を超えると生成物が得られない（図5）。生成物収率は $\text{pH}=1$ 付近で極小値をとるが、これは $\text{pH}1$ を境に溶存シリケート種がカチオン（ S^+ 、 $\text{pH}<1$ ）、アニオン（ S^- 、 $\text{pH}>1$ ）として存在し、複合体の生成機構が異なるためと考えられる[5]。すなわち、 $\text{pH}>1$ ではカチオン性ミセル（ I^+ ）と直接に静電的相互作用した $[\text{S}^+\text{I}^+]$ 型の複合体が、 $\text{pH}<1$ ではハロゲンイオン（ X^- ）が介在した $[\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+]$ 型の複合体が生成し、図5の結果からは、 $\text{pH}<1$ の強酸性条件下で $[\text{S}^+\text{I}^+]$ 型複合体を経由したほうが細孔容積、表面積とも大きいメソ多孔体が得られるようである。さらに、 $[\text{S}^+\text{I}^+]$ 型ではミセルとシリケート間に直接の結合がないため、エタノール中、室温で1日攪拌することにより、界面活性剤が容易に除去できるし、回収された界面活性剤の再利用も可能である。

アルコキシシランを用いるStuckyらの方法[5]と本法との大きな違いは、 pH の許容範囲にある。アルコキシサイドの加水分解には酸あるいは塩基触媒が必要であるため、 $\text{pH}<0.5$ 、

$\text{pH}>10.5$ の強酸、強アルカリ条件下でのみ短時間合成が可能であり、中間の pH 領域、例えば $\text{pH}=0.7$ 、 1.0 では合成に数日を要し、 $\text{pH}=5$ 付近では数日経過しても生成物が得られない。これに対して本法では $\text{pH}<11$ の広い範囲で、室温、短時間合成が可能である。

3. メソポーラスメタロシリケート

Siの一部をAl、Tiなどで置換したメソポーラスメタロシリケートの迅速室温合成も可能である。この場合に迅速室温合成法の pH の許容範囲の広さが、極めて有効である。即ち、Alで置換したメソポーラスアルミノシリケートの合成では、 $\text{pH}<3$ ではAlの溶解度が、 $\text{pH}>12$ ではSiの溶解度が高いため、 $6\leq\text{pH}\leq11$ が至適 pH 領域であり、 TiCl_3 やTiのアルコキシサイドをTi源としたメソポーラスチタノシリケートの合成は、強酸性条件下（ $\text{pH}\leq1$ ）で可能である。以下では、メソポーラスアルミノシリケート（MPAS）の合成と特性について紹介する。

ケイ酸ナトリウムとAl源としてアルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウムを用い、界面活性剤/(Si+Al)のモル比を0.12とすれば、室温、3時間で $\text{Si}/\text{Al}>5$ の組成のMPAS(x)が合成できる。xは仕込みのSi/Al比を示し、詳細は省略するが、 pH 約11での合成では骨格中のSi/Al比は仕込比と概ね一致する。Al含有量の増加（Si/Al比の減少）とともに、メソ孔配列の規則性（XRD強度）、比表面積、メソ孔容積が単調に減少していく（MPAS(49)； $1293 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ， $1.03 \text{ cm}^3(\text{N}_2)\cdot\text{g}^{-1}$ ，MPAS(10)； $817 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ， $0.52 \text{ cm}^3(\text{N}_2)\cdot\text{g}^{-1}$ ）など。

MPASにおいても、ゼオライトと同様にシリケート骨格へのAlの導入により、固体酸特性やイオン交換特性が発現する。図6は、アンモニアの昇温脱離法により酸特性を調べた結果である。メソポーラスシリカ（ $\text{Si}/\text{Al}=\infty$ ）はアンモ

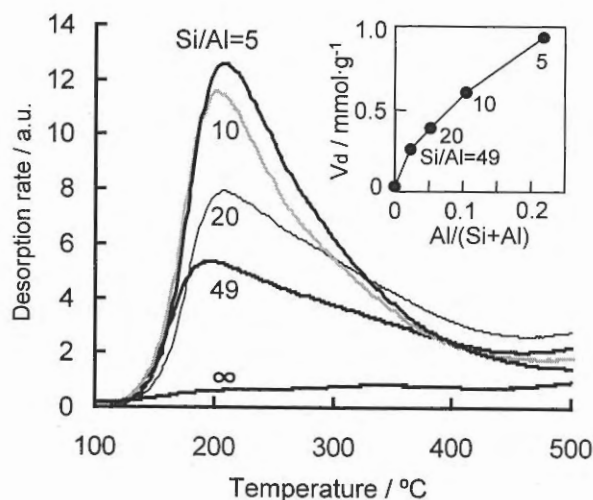


Fig. 6 TPD chromatograms of NH_3 from mesoporous aluminosilicates. NH_3 adsorption; 100°C , 100 torr. Insert: The amount of NH_3 desorbed (V_d) vs. Al content

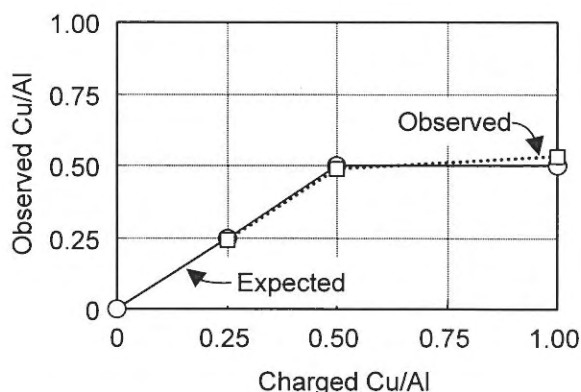
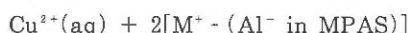


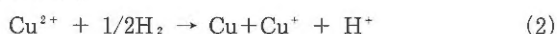
Fig. 7 Ion exchange of MPAS(20) with Cu^{2+} ion (60 °C, overnight, aq. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

ニアをほとんど脱離（即ち吸着）しないが、Alを導入した試料では弱い酸点に吸着したアンモニアに相当する200℃付近をピークとする脱離が認められる。さらに、表面積当りの脱離量はAlの含有量とともに増加しており、シリケート骨格に組み込まれたAlは酸点の形成に有効に働いている。

図7は、酢酸銅(Ⅱ)水溶液を用いてMPAS(20)中のAlサイトのカウンターカチオン (M^+) と Cu^{2+} イオンとのイオン交換を調べた結果である。なお、迅速室温合成したMPAS(20)のNa/Al比は約0.15であることから、 M^+ の約85%は H^+ であると考えられる。図7の横軸（仕込Cu/Al）はイオン交換溶液中の初期Cuイオンのモル数と懸濁させたMPAS(20)中のAlのモル数の比を、縦軸（実測Cu/Al）はイオン交換後の固体中のCu/Al比である。仕込比が0.5までは、実測比は仕込比と等しくかつ直線的に増加し、仕込比を0.5以上にしても取り込まれるCu量は増加しない。この結果は、MPAS(20)において(1)式のような M^+ イオンと Cu^{2+} イオンとの交換が定量的（2:1）に進行することを示す。仕込Cu/Al比を0.5とした場合、MPAS(49)ではMPAS(20)と同様に定量的にイオン交換が進行するが、MPAS(10)、MPAS(5)ではイオン交換率が、それぞれ約80%、70%であり、Al含有量が増加するとイオン交換反応が進行しにくくなるようである。



銅イオン交換MPAS (Cu-MPAS) を2% H_2/N_2 中で定速昇温していくと、約350℃と500℃に2本の還元ピークが得られ、反応当量の検討から何れも1電子還元反応であることから、(2)、(3)式のように2段階でCuイオンが還元されると考えられる。



CuO 単味や Al_2O_3 、 SiO_2 上に担持されたCu(Ⅱ)は $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ の2電子還元が1段で進行し、一方ZSM-5ゼオライト中にイオン交換担持された Cu^+ イオンは $\text{Cu}^{2+} \rightarrow (\sim 200^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow (\sim 350^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Cu}^0$ の2段階で還元される [11,12]。従っ

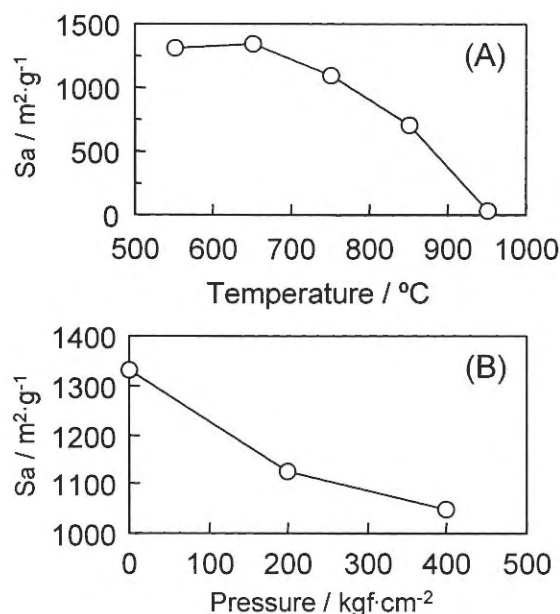


Fig. 8 Stability of BET surface area (S_a) of mesoporous silica against temperature (A) and uniaxial press (B).

て、 Cu^+ -MPASは還元温度は異なるものの、 Cu^+ イオンの還元挙動の観点からもゼオライトに類似していると言える。

4. メソポーラスシリケートの安定性

メソポーラスシリケートの壁の構造はアモルファスで、シリカゲルなどに近い。またその壁厚は、合成法、合成条件などに依存して約5Å（シリケート2層分）から20Åまで変化し、我々の迅速室温合成法では15~20Åと比較的壁の厚いメソ多孔体が得られる。何れにしても薄いことには変わりなく、また曲率が小さいことにも関係していると思われるが、メソ多孔構造の熱的、機械的、化学的安定性が低いことが一つの問題点である。図8に示すように、迅速室温合成したメソポーラスシリカの比表面積（細孔容積も同様）は、700℃を超えると急激に低下する（A）、IRのディスク作製用プレス機で数分から10分程度一軸加圧した場合、圧力の増加とともに単調に減少していく（B）。さらに、メソ多孔性は空気中の湿度が高ければ600℃で、沸騰水中では2時間で多孔性が崩壊するなどの報告もある一方で、合成法の改良や後処理の工夫により安定性が向上することが報告されている。詳細は文献[4]に譲るが、メソ多孔体の使用条件や成形条件を設定する場合には、これらの不安定性を考慮することが必要である。

5. メソポーラスシリケートの SO_2 吸着特性

メソポーラスシリケートを吸着剤に応用する場合、均一なメソ空間を積極的に利用する（例えば狭い圧力範囲での毛管凝縮⇌蒸発の利用、カラム充填剤など）、ゼオライトやシリカゲルなどの既存の吸着剤より高表面積であることを利用する（水の吸着剤としてのシリカゲルの代替など）等が考えられる。また、壁表面のシラノール基の反応性を利用して、

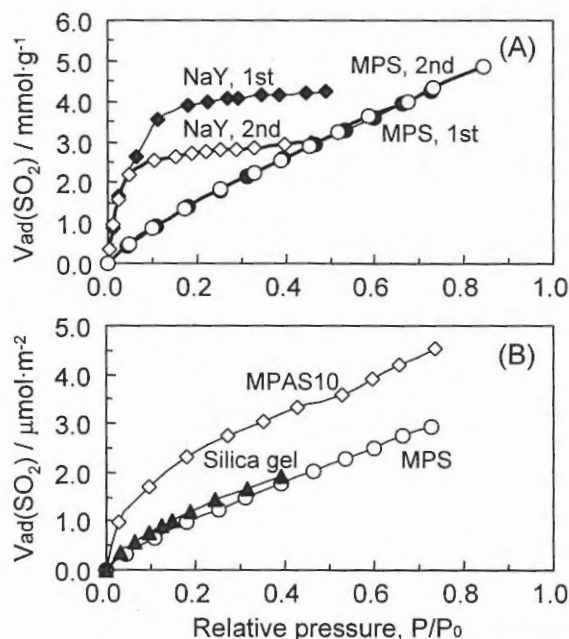


Fig. 9 Adsorption isotherms of SO₂ on NaY, mesoporous silicates and silica gel. Adsorbed amount per (A) weight and (B) specific surface area.

(CH₃)₂SiCl₂等とのカップリング反応による疎水化やアミノ基、スルホン基などの官能基の導入によって吸着特性が改変できる。さらに、メソポーラスシリカの壁は本質的にシリカゲルと同じで化学的な活性は低いが、メソポーラスメタロシリケートにすれば、骨格内の第二金属イオンや交換性イオンに由来して、吸着や触媒特性を賦与、改変できる。このように考えれば、種々の吸着剤への応用の可能性が拓けると思われるが、ここではSO₂吸着に対する吸着特性について簡単に紹介する。

図9 AにNaY(Si/Al=2.6)ゼオライトとメソポーラスシリカ(MPS)へのSO₂の吸着等温線(重量当り)を示す。図中の1回目(1st)は、400℃で30分排気後、298Kで測定した結果を、2回目(2nd)は1回目の測定終了後、298Kで30min排気した後、同温度で測定した吸着等温線である。既に報告しているように[13]、アルカリ金属イオン交換ゼオライトはSO₂との相互作用が強く、等温線は低圧部で急激に立ち上がり、室温排気では脱離しない強吸着種が多い(強吸着種を完全に脱離させるには約300℃での排気が必要である)。一方、MPSはSO₂との相互作用が小さく吸着等温線の勾配は小さいが、高表面積に由来して高圧部においても吸着量が飽和しないこと、及び1回目と2回目の等温線がほぼ一致し、室温で吸脱着が可逆的に進行するのが特徴である。図9 Bは、MPS、メソポーラスアルミノシリケート(MPAS10)、シリカゲルの表面積当りの吸着等温線を示す。MPSとシリカゲルの吸着挙動は類似しており、MPSの壁の化学的特性はシリカゲルと類似していることを示す。さらに、SO₂吸着に対するMPSのシリカゲルに対する優位性は、高比表面積化に

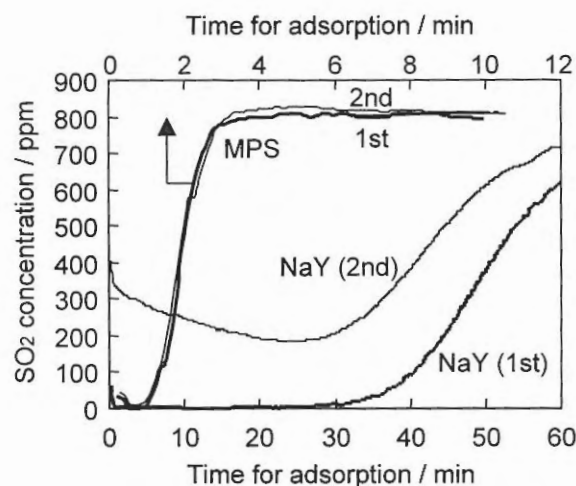


Fig. 10 Breakthrough curves of SO₂ adsorption (799 ppm SO₂/N₂) at RT with NaY and mesoporous silica. N₂ purge for 30 min was performed between the first and second runs.

よる重量当りの吸着量の増加にあると言える。一方MPAS10では、SO₂との相互作用の増大、吸着量の増加が認められ、シリケート骨格へのAlの導入がSO₂吸着特性の向上に有効である(相対圧0.4以下では、重量当りの吸着量もMPAS10>MPSである)。これは、導入されたAlイオンそのものの性質と言うよりは、カウンターイオンとして存在するNaイオンの影響と思われるが、メタロシリケート化による吸着特性の改変の一例である。

図10には、小型カラム装置を用いて測定したNaYとMPSのSO₂の破過曲線を示す。図9の結果から予想されるように、低濃度SO₂(799ppmSO₂/N₂)に対してはNaYの吸着量が極めて大きい。しかし、MPSにおける吸着は可逆的であるため、室温、30分のN₂パージで初期の吸着量を回復するのに対し、強吸着種が存在するNaYでは、30分で約70%を回復するに過ぎず(2時間で約90%)、MPSは可逆性の高いSO₂吸着剤である。

謝辞

本研究は、泉 順氏、安武昭典氏、朝長成之氏(三菱重工業(株)長崎研究所)、瀬戸口由加子博士(長崎大学)の多大な協力のもとに行われたものである。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- [1] C. T. Kresge et al., *Nature*, **359**, 710 (1992); J. S. Beck et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992)
- [2] S. Inagaki et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 689 (1993).
- [3] 寺岡靖剛, 触媒, **38**, 589 (1996).
- [4] S. Biz and M.L. Occelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **40**, 329 (1998).
- [5] Q. Huo et al., *Nature*, **368**, 317 (1994); *Chem.*

Mater., 6, 1176 (1994).

- [6] Y. M. Setoguchi, Y. Teraoka, I. Moriguchi, S. Kagawa, N. Tomonaga, A. Yasutake and J. Izumi, *J. Porous Mater.*, 4, 129 (1997).
- [7] P. Behrens and G.D. Stucky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 696 (1993).
- [8] N.K. Raman, M.T. Anderson and C.J. Brinker, *Chem. Mater.*, 8, 1682 (1996).
- [9] X.S. Zhao, G.Q. Lu and G.L. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2075 (1996).
- [10] S. Inoue, Y. Hanazawa and K. Kaneko, *Langmuir*, 14, 2079 (1998).
- [11] J. Sárkány, J.L. d'Itri and W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.*, 16, 241 (1992).
- [12] 寺岡靖剛, 古川博志, 宮崎勝市, 鹿川修一, 触媒, 36, 88 (1994).
- [13] Y. Teraoka, Y. Motoi, H. Yamasaki, A. Yasutake and J. Izumi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105, 1787 (1997).



寺岡 靖 剛

長崎大学工学部応用化学科助教授
1983年 九州大学大学院総合理工学
研究科材料開発工学専攻
修士課程修了
1983年 九州大学大学院総合理工学
研究科助手
1987年 長崎大学工学部工業化学科
講師

1989年より

現職



森 口 勇

長崎大学工学部応用化学科助手
1988年 九州大学大学院工学研究科
合成化学専攻修士課程修了
1988年より現職



鹿 川 修 一

長崎大学工学部応用化学科教授
1956年 九州大学工学部応用化学科
卒業
1956年 日東化学工業株式会社入社
1963年 九州大学工学部応用化学科
助手
1967年 九州大学工学部化学機械工
学科講師 (翌年助教授)
1973年より現職

American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting 1999

(See announcement on the website for details)

Oct. 31 - Nov. 5, 1999

Wynham Anatole Hotel, Dallas, TX, USA

<http://www.aiche.org/MeetApp99/programming/previewmodule/grouplookup.htm>

Deadline for PTP Submission is : May 1st 1999

Submission is only possible through the AIChE website!

Submission: <http://www.aiche.org/MeetApp99/programming/cfp.htm>

Sessions offered for the Adsorption field:

- Molecular Modeling of Adsorption Phenomena
- Adsorption of Macromolecules at Solid/Liquid Interfaces
- New Ceramic Materials for Gas Phase Adsorption
- Advances in Bio-Adsorption Separations
- Fundamentals of Adsorption and Ion Exchange
- Mixed Gas Adsorption
- New Developments in Novel Adsorption Contactors
- PSA/TSA
- Posters: Fundamentals of Adsorption and Ion Exchange
- Posters: New Developments in Adsorbents and Ion Exchange Processes
- Adsorption Symposium Honoring Prof. Alan L. Myers
- Sorption and Transport in Adsorbents and Other Microporous Materials

アルコール系洗浄剤回収用シリカコーティングカーボンの開発

Production of silica-coated carbon for recovery of alcohol detergents

^a近畿大学薬学部, ^b大阪市立工業研究所

^aFaculty of Pharmaceutical Sciences, Kinki University

^bOsaka Municipal Technical Research Institute

川崎直人^a, 中村武夫^a
安部郁夫^b, 棚田成紀^b

Naohito Kawasaki^a, Takeo Nakamura^b,
Ikuko Abe^b and Seiki Tanada^b

I. 緒言

大気中には、二酸化炭素、メタン、水蒸気などの温室効果ガスが含まれており、これらの効果もあって、ヒトや動植物に適した大気温度が保たれていた。しかし、近年人間活動に伴って二酸化炭素、メタン、クロロフルオロカーボン(CFC)等の温室効果ガスが大量に大気中に排出されるようになり、温室効果が強まって地球温暖化問題が生じている。CFCは、カーエアコンやクーラーの冷媒、多孔性プラスチック製造のための発泡剤、医薬品などのエアゾール噴霧剤、ハイテク産業における洗浄剤、などに利用されてきた。しかし、F. S. RowlandとM. J. Molina¹⁾が、特定フロンのオゾン層に与える影響について報告して以来、先進国における特定フロンの製造・使用が禁止されるようになった。CFCは化学的に安定な物質であり、対流圏では分解せず成層圏まで到達し、そこでのCFC光分解により生成した塩素ラジカルは、連鎖的にオゾンを分解する。オゾン層の破壊により形成されたオゾンホールは、地表への強エネルギー紫外線照射量の増加を引き起こす。その紫外線のヒトへの作用として、皮膚ガン、白内障、免疫抑制作用が挙げられ、ヒトの健康を脅かすことが知られている。

CFCの代替物質としてオゾン層破壊作用の小さいハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)、オゾン層破壊作用に至らない物質、ハイドロフルオロカーボン(HFC)、含フッ素系アルコール(PFA)、ハイドロフルオロエーテル(HFE)、などが開発・製造されている。特に、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール(5FP)は、不燃性であり、表面張力が小さく、溶剤が微細な部分にまで浸透するため、電子部品や精密機械部品の洗浄溶剤として使用されている。5FPは蒸気洗浄も可能であり、脱水乾燥剤として使用できるが、水に対する溶解度が高く、使用後の水分離工程で溶剤を分離することが困難である²⁾。5FPの大気中への放散防止を図るためには、高効率回収用吸着剤の開発が必要となる。

多孔性炭素材料としての活性炭は、溶媒回収、分離、触媒、悪臭除去などに使用されている。フロンの回収法として吸着法、冷却法、吸収法があり、低濃度フロンの回収および除去

には吸着法が有効である。またゾル-ゲル法は、基板に機能性を賦与する方法として研究されている³⁻⁵⁾。金属アルコキシドなどを使用するディップコーティングは、基板全体に均一なコーティングを容易に行うことができる。ゾル-ゲル法により活性炭の表面にシリカコーティングを行った場合、活性炭の細孔表面をシリカが覆うため、5FPの吸着挙動が変化する。また、加熱処理温度およびシリコンアルコキシドの濃度を変化させることにより、様々な物理化学的性質を有するシリカコーティングカーボンを得ることができる。

著者らは、これまでにCFCおよびHCFCの回収技術に関する報告を行ってきた⁶⁻⁹⁾。今回、含フッ素アルコール系洗浄剤の回収用吸着剤の創製を目的とし、シリカコーティング剤としてテトラエトキシシランを使用し、シリカコーティングカーボンを製し、5FPの吸着特性について調べた¹⁰⁾。

II. 実験方法

1. 試料

活性炭は、ヤシ殻由来水蒸気賦活活性炭(シラサギG、武田薬品工業製)を使用し、アセトンで超音波洗浄した後、90℃で1時間乾燥した活性炭をU-ACとした。0.01、0.05、0.1 Mのテトラエトキシシラン(TEOS)-エタノール溶液に塩酸および精製水を添加し、沸点で24時間還流した。活性炭を濃度の異なるTEOS溶液中で処理後、さらに異なる温度で1時間加熱した。加熱温度を600℃とし、0.01M、0.05M、0.1MTEOS溶液により処理した活性炭を各々、ST-AC1、ST-AC2、ST-AC3とした。また、TEOS濃度が0.01 Mで、400℃、200℃にて処理した活性炭を各々、ST-AC4、ST-AC5とした。

2. 活性炭の物理化学的性質

活性炭0.10 gを110℃、1時間真空脱気した後、高純度窒素ガス(99.999%)を液体窒素温度(-196℃)で吸着させ、窒素吸着等温線をプロットした。その後、窒素吸着等温線をBET式に適用し比表面積を算出し、一方、細孔径分布はDollimore-Heal法¹¹⁾により算出した。

3. U-ACおよびST-ACsへの5FP吸着量および吸着速度

各々の活性炭への5FP吸着量は、BET真空装置を用いた重量法により測定した。吸着速度は、5FPの導入蒸気圧が20 Torrになるようコンテナバルブを開き、あらかじめ蒸気を吸着装置内に導入、吸着筒につながるバルブを開くと同時に吸着を開始し、20℃の各経過時間における吸着量から算出した。

4. 5FPの分解性

内容量125 mLのステンレス製オートクレーブ中に5FP 5 mL、精製水 25 mL、活性炭 2.00 gを入れ、密栓し120℃の恒温油槽で所定の時間加熱後、冷水により25℃まで冷却した。内容物をサンプル瓶に移し静置後、水相および溶媒相

に分離し、水相中のフッ素イオン量を測定し、その値を分解性の指標とした。

III. 結果および考察

1. 活性炭の物理化学的性質

U-ACおよびST-ACsの物理化学的性質をTable. 1に示した。ST-ACsの比表面積は、U-ACに比べST-AC1が20%の増大を、ST-AC2, ST-AC3, ST-AC4は若干の増大を示した。ST-AC5のみ減少を示した。ST-ACsの比表面積は、加熱時間の長さ、TEOS濃度の低減に伴い増大した。ST-ACsの比表面積および細孔容積の増大は、シリカの熱処理により、ST-ACs表面のシリカ中に細孔が生成したためと考えられる。シリカゲルのミクロ孔は高温で製造した場合に、マクロ孔は低温で製造した場合、各々増大することが知られている^{12,13)}。ST-ACsの細孔容積は、低濃度TEOS溶液で処理した場合に増大したが、一方、高濃度TEOS溶液で処理した場合には減少した。ゲルを加熱した場合に、残存している水分の減少のほか、高温で(250~480℃)で加熱することにより、ゲル内に閉じ込められている微量のアルコールなどの有機物が燃焼する。つまり、ST-ACsの細孔容積がST-AC1>ST-AC4>ST-AC5の順に減少するのは、アルコールの燃焼が250℃近傍で、また有機物の燃焼が320~480℃あたりで起こるためと考えられる。活性炭表面のカルボキシル基およびフェノール性水酸基の指標となる塩基消費量は、U-ACに比べST-ACsにおいて多く、このことは、ST-ACsの表面が帯親水性方向

に改質されたことを示唆している。

2. U-ACおよびST-ACsへの5FP吸着特性

ST-AC1, ST-AC2, ST-AC3およびU-ACへの吸着等温線をFig. 1に示した。5FPのST-AC1, ST-AC2, ST-AC3への吸着量は、U-ACへのそれよりも多い。しかし、低平衡蒸気圧領域における5FP吸着量は、処理したTEOS濃度による変化は認められず、高平衡蒸気圧領域においては、処理したTEOS濃度の濃さに伴い吸着量が増大した。つぎに、ST-AC1, ST-AC4, ST-AC5およびU-ACへの吸着等温線をFig. 2に示した。5FPのST-AC1, ST-AC4, ST-AC5への吸着量はU-ACへのそれよりも多い。5FPの吸着量は、低平衡蒸気圧領域において変化がほとんど認められず、高平衡蒸気圧領域においては加熱温度の上昇に伴い吸着量は増大した。これらの結果は、低平衡蒸気圧領域における5FP吸着量がおもに活性炭表面の親水性の強弱に依存し、高平衡蒸気圧領域においては吸着量がおもに活性炭の細孔容積に依存するものと考えた。

5FPのST-ACsへの吸着機構に言及するため、吸着等温線をLangmuir式¹⁴⁾に適用し、定数 a および W_s を算出し、その結果をTable. 2に示した。ST-ACsおよび5FPの再生を評価する場合、飽和吸着量が大きく、かつ5FPとST-ACsとの親和性が小さいほど回収効率は高くなる。ST-ACsの定数 a はTEOS濃度に依存せずほぼ同じ値を示したが、処理温度の低下に伴いその値は増大した。一方、 W_s はTEOS濃度の増大に伴い低値を示し、処理温度の低下に伴いその値も減少

Table. 1 Physical and chemical properties of U-AC and ST-ACs

Samples	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (mL/g)	Base consumption (mmol/g)	Surface pH
U-AC	1138	0.628	0.199	6.2
ST-AC1	1385	0.722	0.365	5.8
ST-AC2	1173	0.639	0.254	5.8
ST-AC3	1165	0.627	0.237	5.6
ST-AC4	1150	0.631	0.553	5.8
ST-AC5	1087	0.586	0.258	5.7

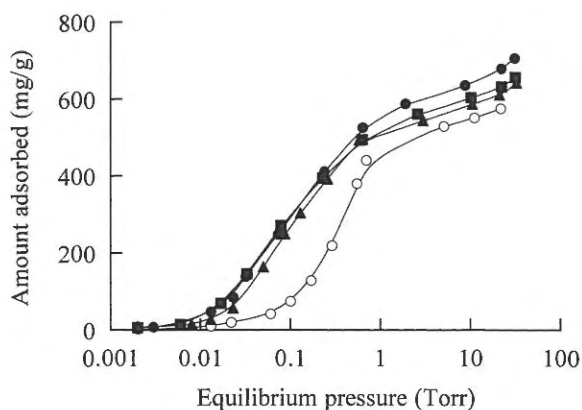


Fig. 1 Adsorption isotherms of 5FP onto U-AC, ST-AC1, ST-AC2 and ST-AC3.
○, U-AC; ●, ST-AC1; ■, ST-AC2; ▲, ST-AC3

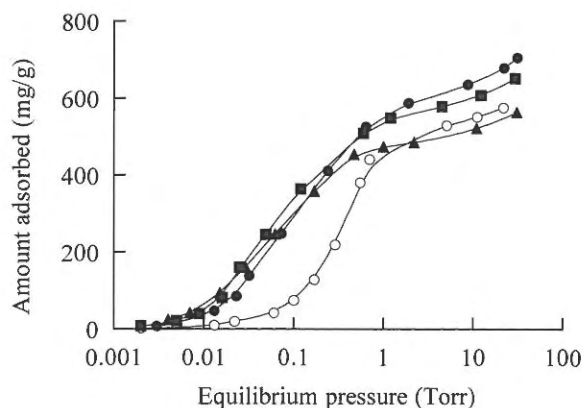


Fig. 2 Adsorption isotherms of 5FP onto U-AC, ST-AC1, ST-AC4 and ST-AC5.
○, U-AC; ●, ST-AC1; ■, ST-AC4; ▲, ST-AC5

Table. 2 Langmuir constants for adsorption isotherms of 5FP on U-AC and ST-ACs

Samples	Langmuir constants		r
	a	W_s	
U-AC	1.75	590	0.997
ST-AC1	3.63	702	1.000
ST-AC2	3.79	652	1.000
ST-AC3	3.46	636	1.000
ST-AC4	4.79	649	1.000
ST-AC5	5.83	563	1.000

Table. 3 Degree of 5FP decomposition by U-AC and ST-ACs

Samples	Amount of fluoride ion produced (mg)
U-AC	0.26
ST-AC1	0
ST-AC2	0
ST-AC3	0
ST-AC4	0.03
ST-AC5	0.17

Table. 4 Adsorption rate constant of 5FP on U-AC and ST-ACs

Samples	Adsorption rate constant (mg/g/min)	r
U-AC	87	0.991
ST-AC1	189	0.981
ST-AC2	178	0.999
ST-AC3	161	0.985
ST-AC4	199	0.992
ST-AC5	175	0.997

した。Langmuir 定数の結果より、ST-AC1が5FP回収用吸着剤として至適であることが判った。

3. U-ACおよびST-ACsによる5FPの分解性

5FPの回収時の分解性をオートクレーブ法により調べた。オートクレーブ法によれば、水と活性炭、活性炭と5FP、5FPと水、の相互作用を同時に評価することができる。水、活性炭、5FPをオートクレーブ中で混合した場合、まず活性炭への5FP吸着および5FPの水相中への溶解が起こる。その後、温度の上昇に伴い、活性炭内部より5FPが脱着、分解する。24時間後の分解に伴うフッ素イオン量を求め、Table. 3に示した。5FP分解溶液中のフッ素イオン濃度は、U-AC添加時に最も高値を示した。5FP分解時にC-C結合またはC-H結合が切断され、さらに分解が進むとフッ素イオンを生成する。ST-ACs表面に、水酸基が賦与されており、5FP分解により生成したフッ素イオンが、ST-ACs表面に吸着されるため、フッ素イオン生成量が減少するものと考えられる。ST-ACsを5FP回収用吸着剤として使用した場合、5FPの分解性を抑制できることが判った。ST-ACs表面と水との相互作用の方が、ST-ACsと5FPとのそれに比べ大きいため、5FPは水中でST-ACs表面に吸着しにくいものと考えられる。また、活性炭の再生は5FPの脱着能が大きいほど容易であることより、ST-ACsが5FP回収用吸着剤として利用できる。

4. U-ACおよびST-ACsにおける5FPの吸着速度

5FPの回収効率を高めるには、吸着特性、分解性に加え、速度論的知見を得ることが有効である。一定圧力の5FP蒸気の時間経過に伴う吸着量を測定し、その結果を鮫島式¹⁵⁾に適用して吸着速度定数を算出し、Table. 4に示した。ST-ACsへの5FPの吸着速度定数は、U-ACに比べ高値を示した。その原因の一つとして、活性炭表面への水酸基賦与により、表

面が帯親水性となり、シリカ膜中に新たなミクロ孔が出現したことによるものと考えた。また、ST-ACsにおける吸着速度定数は、ST-ACsの塩基消費量の増大に伴い高値を示し、このことより、ST-ACs表面の水酸基が吸着速度に大きく影響しているものと考えられる。

以上の結果からゾル-ゲル法により調製されたST-ACsは、5FPの吸着量および吸着速度定数を増大させることが判った。しかし、活性炭表面と5FPとの親和性は、ST-ACsにおいて増大しているため、脱着しにくいことが示唆されるが、5FP分解によるフッ素イオン生成量は、ST-ACsにおいて減少しているため、U-ACによる回収に比べST-ACsにおいて、より高効率の回収が可能であることが判明した。

IV. おわりに

第二世代フロンであるHCFC225caおよびHCFC225cbに代わる洗浄剤としてアルコール系洗浄剤が使用されている。しかし、アルコール系洗浄剤は地球環境破壊防止、生態系の保護、フッ素資源の保護という観点から、回収により再生することが望ましい。帯親水性表面を有するシリカコーティングカーボン¹⁶⁾は、多孔性でもあるため、今回の研究でアルコール類の吸着に適していることが判った。

参考文献

- 1) M. J. Molina and F. S. Rowland, *Nature*, **249**, 810 (1974).
- 2) 石川延男 監修、「特定フロン・クロロカーボン代替品開発の現状とその方向」、化学工業日報社、東京、p. 65 (1990).
- 3) C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," Academic Press, New York (1990).
- 4) K. Nakanishi, H. Komura, R. Takahashi and N. Soga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1327 (1994).
- 5) K. Nakanishi and N. Soga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 587 (1997).
- 6) N. Kawasaki, S. Tanada, T. Nakamura and I. Abe, *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 368 (1995).
- 7) S. Tanada, N. Kawasaki, T. Nakamura and I. Abe, *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 329 (1996).
- 8) S. Tanada, N. Kawasaki, T. Nakamura and I. Abe, *J. Colloid Interface Sci.*, **183**, 143 (1996).
- 9) N. Kawasaki, S. Tanada, T. Nakamura, T. Ohue and I. Abe, *Toxicol. Environ. Chem.*, in press (1999).
- 10) N. Kawasaki, S. Tanada, T. Nakamura, T. Ohue and I. Abe, *J. Colloid Interface Sci.*, **195**, 164 (1997).
- 11) H. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.*, **14**, 109 (1964).

- 12) P.F. James, *J. Non-Crystal. Solids*, **100**, 93 (1988).
 13) F. Orgaz, *J. Non-Crystal. Solids*, **100**, 115 (1988).

- 14) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
 15) J. Sameshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **7**, 177 (1932).



川崎直人
 近畿大学薬学部助手
 薬学博士
 平成5年 近畿大学大学院薬学部
 研究科修士課程修了
 平成5年より現職



安部郁夫
 大阪市立工業研究所 研究副主幹
 工学博士、本会理事
 昭和48年 大阪府立大学大学院工
 学研究科修士課程修了
 昭和48年 大阪市立工業研究所
 入所
 研究主任を経て平成8年より現職



中村武夫
 近畿大学薬学部助教授
 医学博士
 昭和55年 徳島大学大学院栄養学
 研究科修士課程修了
 昭和55年 近畿大学薬学部助手
 講師を経て平成8年より現職



棚田成紀
 近畿大学薬学部教授
 薬学、理学博士
 昭和41年 富山大学大学院薬学研
 究科修士課程修了
 富山大学薬学部助手、徳島文理大
 学薬学部助教授。近畿大学薬学部
 助教授を経て昭和55年より現職

Second International TRI/Princeton Workshop

"Characterization of Porous Materials: from Angstroms to Millimeters"

Princeton, NJ, USA, June 19-21, 2000.

The workshop's goal is to review and discuss the state-of-the-art approaches to characterize porous materials of different origin. The workshop is intended for qualified scientists and engineers who are involved in research and development of processes where porous materials play a key role. The range of practical applications includes adsorbents and catalysts, nanoporous regular structures, sol-gel materials, disordered surfaces and fractals, soft and deformable fibrous materials, filters and membranes, textiles, paper, soils, bio-medical products, etc.

Deadlines:

September 30, 1999 Preliminary registration and proposal to present a paper submission
 December 1999 Second announcement and application form available
 March 31, 2000 Early (discounted) registration
 May 31, 2000 Closing date for registration

For registration, applications, and updated information visit
http://pluto.njcc.com/~aneimark/workshop_2000/workshop_2000.htm
 Workshop Secretariat: Tel: 609 430-4823; Fax: 609 6837149;
 E-mail: aneimark@triprinceton.org

技術ハイライト

セピオライトを用いたアセトアルデヒド吸着剤 Adsorbent of Acetaldehyde Made of Sepiolite

(株)セピオテック
Sepiotech, Tokai 476
野田多美夫
Tamio Noda

緒言

アセトアルデヒドは、たばこの燃焼ガスに多量に含まれている悪臭ガスで、1976年に悪臭防止法の悪臭物質に指定されており、その脱臭剤の需要は古くから大きかった。アルデヒド基はアミノ基との反応性が大きいとの認識から、アニリン、p-トルイジン、アミノベンゼンスルホン酸等のアミンを活性炭に添着する技術の特許が数多く提出されており、また、活性炭以外ではパラアミノ安息香酸を多孔質粘土鉱物のセピオライトに添着する技術の研究も報告されている(Sugiura and Fukumoto, 1992)。筆者らも、上記のアミノ化合物および、アラニン、グリシンを活性炭やシリカゲルに添着して評価したが、未処理の活性炭と比較してアセトアルデヒドの吸着性能が明らかに大きい吸着剤は得られなかった。このようにアセトアルデヒド用の吸着剤を開発するために、アミノ基を活用する方法に関する研究は数多く行われているが、アミノ基を持つ最も活性な物質であるヒドラジンを活用する方法に関する研究報告は見当たらなかった。

ヒドラジンが研究されないのは、ヒドラジンは強い還元剤で、大気中でも酸素や二酸化炭素等と反応して容易に水と窒素とに分解してしまうため、効果を持続させることが難しいこと、及び、ヒドラジンは発癌性の疑いのある物質に指定されているため、ガス化して揮発させないような対策が必要であることの二点が大きな理由と考えられる。

これらの課題に対して、ヒドラジン塩金属塩複塩は化学的安定性が大きいこと(Govindarajan and Patil, 1982; Patil et al., 1981)に着目し、その複塩を添着する材料についても検討を加え、大気中でのヒドラジンの酸分解と揮発を抑え、かつアルデヒド基との反応性を保つことのできるアセトアルデヒドの吸着剤の製造技術を開発した。以下にその研究結果、吸着メカニズムに対する考察、および使用上の安全性確保で重要な熱分解特性について述べる。

1. 製造実験

1. 1 添着材料の選定

添着する材料には活性炭を始めとして種々の多孔質材料を検討したが、加工性等の実用性を考慮して最終的にセピオライトを選定した。

セピオライトは天然の鉱物であり、①産地によって形態が異なる。粉末セピオライトは短繊維系および長繊維系のものがあり、その固結強度に差があること、②塊状のセピオライトを粉砕して得られる短繊維系では繊維状結晶粒子の乖離・分散状態が固結強度および硫酸アルミニウム硫酸ヒドラジン複塩の添着形態に差があることが予測された。そこで水澤化学工業(株)社製のエードプラスML、P、およびのSPの3種類を使用した。エードプラスMLは中国産の長繊維系セピオライトで産出時に繊維状結晶粒子が乖離・分散している。エードプラスPはスペイン産の塊状セピオライトを粉砕したもの、エードプラスSPは、エードプラスPに水を添加して長時間混練し、繊維状結晶粒子の乖離・分散を強化したものである(Otsuka et al., 1992)。

1. 2 ヒドラジン複塩の添着方法

Table. 1は実験で使用した3種類のセピオライトの性状を示す。繊維の太さは $0.2\mu\text{m}$ で差が無いが、SPおよびPはスペイン産の短繊維系で長さが $5\sim 20\mu\text{m}$ であるのに対し、MLは中国産の長繊維系セピオライトで長さが $30\sim 50\mu\text{m}$ ある。SPとPとの差は、SPの繊維長さがPに比べてやや短い点にある。

これら3種類のセピオライトに対してTable. 2が示す4水準の組成のヒドラジンと硫酸アルミニウムとの混合水溶液を添加して混練し、 $105^\circ\text{C}\times 60$ 分乾燥して吸着剤を得た。セピオライトに対する水溶液の添加量は、セピオライトを混練する工程において、乾燥した粉末が残らず、かつ混練後に水が染み出さないことを条件として調節した。このような粉体を混練する条件はその形態分類からキャピラリーと呼ばれる(Hashimoto, 1986)。従って、水溶液添加量は、セピオライトの種類によって異なり、Table. 2が示すように、MLに対する添加量が最も多く $2.00\sim 2.25\text{dm}^3/\text{kg}$ であるのに対し、SPでは $1.50\sim 1.90\text{dm}^3/\text{kg}$ 、最も少ないPでは $1.18\sim 1.38\text{dm}^3/\text{kg}$ である。

1. 3 アセトアルデヒド吸着性能の評価方法

アセトアルデヒド吸着性能の評価は、既報(Noda T. and T. Kanamaru et al., 1996)で紹介した方法で行った。す

Table. 1 Characteristics of sepiolite used at the examination

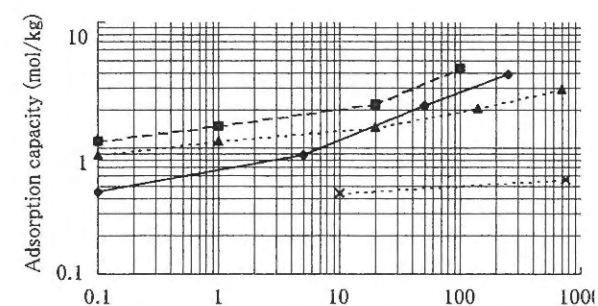
Producer	Mizusawa chemical corp.		
Chemical formulation	$(\text{OH})_2(\text{OH})_4\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{30}\cdot n\text{H}_2\text{O}$		
Name on the markets	Aidplus SP	Aidplus P	Aidplus ML
Fiber diameter (μm)	0.2	0.2	0.2
Fiber length (μm)	5~10	5~20	30~50
Specific surface area (m^2/g)	265	280	117
Pore size (nm)	7.6	7.2	8.4

Table. 2 Ion concentration of the solution used for making adsorbents

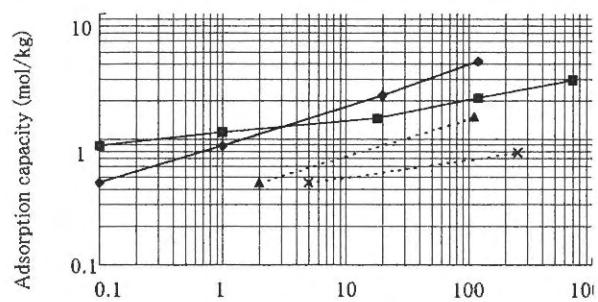
Concentration (mol/dm^3)			Quantity of solution (dm^3/kg)		
N_2H_4	Al^{3+}	SO_4^{2-}	SP	P	ML
1.00	1.00	1.50	1.85	1.38	2.25

なわち、一定重量(0.1g~1.0g)の試料粉末が装入されている専用臭袋にシリカゲルおよび活性炭充填層を通過させた5dm³の空気(湿度0%)と、所定の濃度(2000ppm)に相当するガス化したアセトアルデヒドとを注入し、24時間放置後、検知管で残留濃度を測定する。

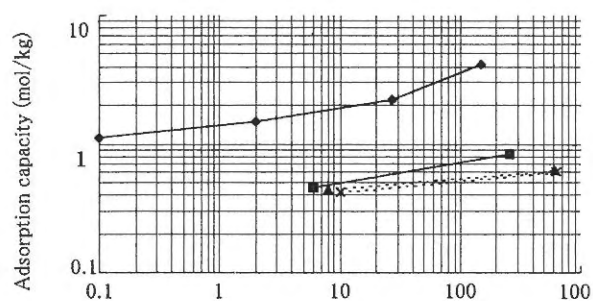
検知管は(株)ガステック社製のNo.92およびNo.92Lを使用した。検知管の測定精度は、JIS規格に定められた基準では読み取り誤差を含めて15%以下であるが、各2回の測定を行った結果、測定値の差を確認できなかったため、実質的には15



(a) Sepiolite SP



(b) Sepiolite P



(c) Sepiolite ML

(Hydrazinum concentration of the solution used for producing adsorbent: × 0.1, ▲ 0.3, ■ 0.5, ◆ 1.0 mol/dm³)

Fig. 1 Relationship between impregnated hydrazinum quantity and acetaldehyde adsorption capacity of Sepiolite

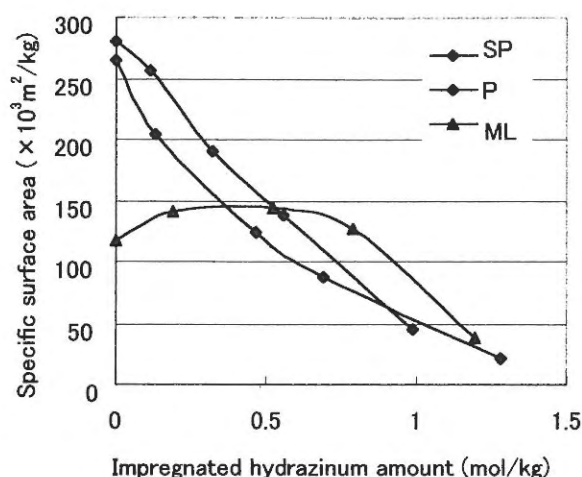


Fig. 2 Relationship between impregnated hydrazinum amount and specific surface area

%より小さいと考えられる。

1. 4 比表面積および細孔径分布の測定

比表面積および細孔径分布は、日本ベル(株)社製のBELSO-RP36を使用して窒素吸着法により測定した。

2. 製造実験結果

2. 1 アセトアルデヒド吸着性能の評価結果

Fig. 1 (a)~Fig. 1 (c)は、添着水溶液のヒドラジン濃度別に記号を変えて、アセトアルデヒドの平衡濃度と吸着容量との関係をセピオライトの種類別に示したものである。セピオライトの種類により、アセトアルデヒドの吸着容量が最大となるヒドラジン濃度は異なるが、平衡濃度0.1ppmにおける最大吸着容量は1mol/kg前後ではほぼ同じである。すなわち、セピオライトSPでは、ヒドラジン濃度が0.3~0.5mol/dm³のときアセトアルデヒド吸着容量が最も大きく、セピオライトPでは0.5mol/dm³のとき、セピオライトMLでは1.0mol/dm³のときアセトアルデヒド吸着容量が最も大きくなる。

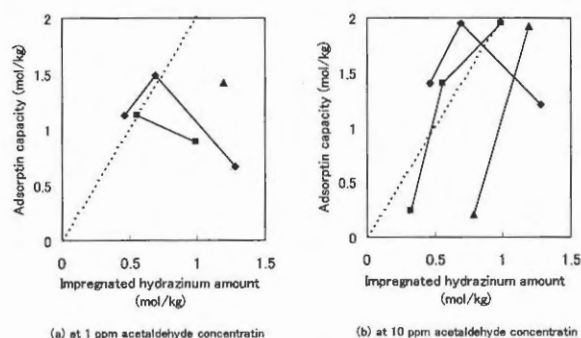
2. 2 比表面積および細孔径分布の測定結果

Fig. 2はTable. 2に示した吸着剤製造時の添着水溶液濃度と添加量から計算によって求めたヒドラジンの添着量および比表面積の測定結果を示す。セピオライトMLを除けば、ヒドラジンの添着量の増加に伴い直線的に比表面積は低下する。セピオライトMLは、ヒドラジン添着量が0.8mol/kg以下では比表面積は無添着品に比較してほとんど低下しておらず、細孔内にヒドラジン複塩が侵入していないようである。

3. 吸着メカニズムに対する考察

Fig. 3 (a)およびFig. 3(b)は、吸着平衡濃度が10ppmおよび1ppmにおけるアセトアルデヒドの吸着容量とヒドラジンの添着量との関係を、セピオライトの種類別に記号を変えて示したものである。

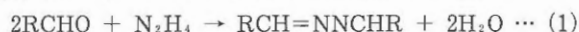
硫酸アルミニウムヒドラジン複塩を多孔質鉱物に添着して製造した吸着剤のアセトアルデヒド吸着メカニズムは、既に



(◆Sepiolite SP, ■Sepiolite P, ▲Aepiolite ML, ...theoretical line)

Fig. 3 Comparison of sepiolites with acetaldehyde adsorption capacity versus impregnated hydrazinum quantity

報告したように、下記の反応が主体と考えられる。



(1)式の反応によれば、添着したヒドラジン1molに対して吸着するアセトアルデヒドは2molとなる。Fig. 3に示した一点鎖線は、この(1)式の反応のマテリアルバランスを示すものである。吸着平衡濃度に関わらず、セピオライトSPおよびPでは、ヒドラジンの添着量が1mol/kg以下では大略一致している。しかし、セピオライトSPおよびPでは、ヒドラジンの添着量が1mol/kgを超えると吸着容量が低下する。これは、Fig. 2のヒドラジンの添着量と比表面積の関係から明らかなように、硫酸アルミニウムヒドラジン複塩の反応面積が低下することが原因と考えられる。

4. 加熱分解特性の解析

4. 1 評価試料製造および調製方法

本実験では製造実験で使用了試料の中からセピオライトSPをTable. 2のNo. 4が示す組成のヒドラジンと硫酸アルミニウムとの混合水溶液で混練して製造したものを用いた。

製造した吸着剤を乳鉢で微粉砕し、シャーレに広げてアセトアルデヒド溶液を入れたビーカーとともに40dm³の容器内に24時間放置して、アセトアルデヒドを吸着させた。アセトアルデヒドは、和光ケミカル(株)より購入した1級試薬を用いた。

4. 2 TG-GC/MS法による解析

セピオライトSPについて、ヒドラジン複塩を添着した試料、およびヒドラジン複塩を添着した後、アセトアルデヒドを吸着させた試料の2種類を室温から500℃までのTG-GC/MS法によって、発生するガスの種類と量とを温度の関数として計測した。測定装置は、島津製作所(株)製のTG/MS同時測定装置を(株)東レリサーチセンターが改造製作したものでデータ処理は同じく(株)東レリサーチセンター製のTHADAP-TG GC/MS (Takai and Ishikiriya, 1994; Takai et al., 1991)を使用した。解析はヘリウム流雰囲気下で、昇温速度0.17℃/sで行った。

5. TG-GC/MS解析結果

Fig. 4 (a)~Fig. 4 (f)は、セピオライトSPにヒドラジン複塩を添着した試料、およびそれにアセトアルデヒドを吸着させた試料の2種類の試料のTII曲線を線種を変えて発生ガス種類別に示す。実線が、アセトアルデヒド吸着前の試料の測定結果、点線がアセトアルデヒド吸着後の試料の測定結果を示す。また、Table. 3は、同じ試料の室温~500℃における主な発生ガスの種類と発生量、試料の重量変化とを纏めて示す。Fig. 4より明らかなように、アセトアルデヒド吸着の有無でガスの発生温度が大きく異なる。アセトアルデヒド吸着無しの場合、100℃と280℃とにガス発生ピークがあるのに対して、アセトアルデヒド吸着後の試料では、110℃と380℃とにガス発生ピークがあり、280℃付近ではガス発生量が落ち込んでいる。この差はFig. 4より明らかなように、ア

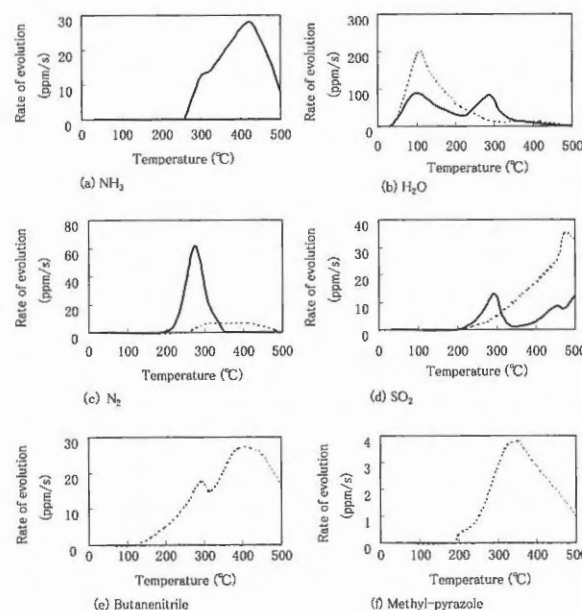


Fig. 4 TII curve of Sepiolite SP before and after acetaldehyde adsorption (—: before and adsorption, ...after adsorption)

Table. 3 Quantity of the yield gas at DTA of Sepiolite SP adsorbents before and after acetaldehyde adsorption

No.	Mass number	Name of gas	Quantity of the yield gas (mol/kg)		
			① Before adsorption	② After adsorption	②-①
1	17	NH ₃	1.54	0	-1.54
2	18	H ₂ O	6.01	8.32	2.31
3	28	N ₂	0.75	0.27	-0.48
4	30	NO	0	0.01	0.01
5	41	C ₄ H ₉ N	0	2.06	2.06
6	60	C ₂ O ₃ H ₄	0	0.36	0.36
7	64	SO ₂	0.15	0.36	0.21
8	82	C ₃ H ₄ N ₂	0	0.03	0.03
9	106	C ₅ H ₇ N	0	0.02	0.02
Total weight of the yield gas			16.5%	24.2%	7.7%
TG weight loss			17.1%	28.1%	11.0%

ンモニア、水、および窒素の発生量の差によるものである。すなわち、アセトアルデヒドを吸着させる前の試料では、280℃前後で水および窒素が大量に発生するのに対し、アセトアルデヒドを吸着させた後の試料では、それらの発生ピークが見られなくなる。また、425℃付近では、アセトアルデヒドを吸着させる前の試料ではアンモニアの発生がピークに達するのに、アセトアルデヒド吸着後の試料では全く検出されなくなる。

Table. 3から、アセトアルデヒド吸着前の試料では、アンモニアおよび窒素の発生量が多いことが明らかでそれらに含まれる窒素原子の合計は、 $1.54+0.75 \times 2=3.04\text{mol/kg}$ に達する。添着したヒドラジンに含まれる窒素原子は、 2.6mol/kg であるからヒドラジンがほぼ全量アンモニアと窒素とに分解したものと推定される。また、アセトアルデヒド吸着後の試料では、ブタンニトリル、酢酸、ピラゾール等のアセトアルデヒドの反応生成物が多い。また窒素含有ガスの発生量はアセトアルデヒド吸着前に比較して小さいもののほぼ添着ヒドラジンに含まれる窒素の量に近い発生量である。すなわち、窒素、一酸化窒素、ブタンニトリル、ピラゾールに含まれる窒素原子の合計は、 $0.27 \times 2+0.01+2.06+0.03 \times 2+0.02=2.69\text{mol/kg}$ であり、添着したヒドラジンに含まれる窒素原子の量 2.6mol/kg に極めて近い。

また、アセトアルデヒドを吸着させた試料の水の発生が 2.3mol/kg も多くなっている。本吸着剤の吸着メカニズムは、先に考察したように(1)式の反応と考えられるが、ヒドラジンの添着量が 1.3mol/kg であるから、全ての添着ヒドラジンがアセトアルデヒドと反応したとすれば 2.6mol/kg の水が生成するはずである。生成した水の一部が蒸発することも考えられるので、これらの数値はこの推定を裏付ける結果と言える。

以上のように、アセトアルデヒド吸着後の試料の熱分解特性評価結果から、ほとんどのヒドラジンがアセトアルデヒドと反応していると推定される。

6. 考 察

ヒドラジンは発癌性の疑いのある物質に指定されており、ヒドラジン複塩を添着している吸着剤から常温でヒドラジンが脱着するならば人体への影響が懸念される。

しかし、今回の研究結果から、アセトアルデヒド吸着前においては150℃以上に加熱されないと窒素を含むガスは発生せず、しかも、ヒドラジンとしてではなく、窒素またはアンモニアガスとしてしか発生しないことが明らかになった。

アセトアルデヒドを吸着した後もヒドラジンは発生しない。ヒドラジンとアセトアルデヒドとが反応して生成するガスも室温付近では脱着せず、高温で脱着する。

また、アセトアルデヒドを吸着した試料から発生する酢酸の量がTable 3が示すように 0.36mol/kg と極めて多いことから、アセトアルデヒドとヒドラジンとが化学反応してアセトアルデヒドを生成し、その生成物が物理吸着する他にも、

濃度が濃い場合はかなりの量のアセトアルデヒドがそのまま物理吸着しているものと推定される。

結 言

セピオライト粉末に硫酸アルミニウムヒドラジン複塩水溶液を添加して混練することにより、固結強度が大きく、かつアセトアルデヒド吸着容量の大きい吸着剤を製造できる。

本吸着剤に添着したヒドラジンは常温では脱着せず、150℃以上の高温に加熱されたときに、窒素またはアンモニアとして分解するため、人体への影響は考えられない。

本吸着剤は、アセトアルデヒドと添着したヒドラジンとの化学反応によるアセトアルデヒドの生成を利用しているが、反応生成物は100℃以上に加熱されることにより高分子の物質に変化するため、容易に離脱しないと推定される。従って、常温付近で使用する限りにおいては、反応生成物による人体への影響等は考えられない。

本研究では、アセトアルデヒドによる性能評価を行ったが、今後は同様に需要の大きいホルムアルデヒドへの適用性を明らかにする研究が必要である。

Literature cited

- Hashimoto, K.; Konren Zoryu Seikei, p. 3-5, Kagaku-gijyutsusogokenkyusho, Tokyo, Japan (1986)
- Govindarajan, S. and K. C. Patil; "Thermal Decomposition of Hydrazinium Aluminum Sulfate Hydrate and Hydrazinate," *Thermochimica Acta.*, **55**, 373-376 (1982)
- Noda, T., T. Kanamaru and S. Maeda; "Ammonia Adsorption Properties and its Mechanism of Deodorant Filter Made of Iron Ascorbate on Iron Frame," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 763-769 (1996)
- Otsuka, R., S. Shimoda, K. Shimosaka, H. Nagata, Y. Shinohara, M. Shimizu and T. Sakamoto; "Occurrences and Mineralogical Properties of Sepiolite", *Nendokagaku*, **32**, 154-172 (1992)
- Patil, K. C., S. Govindarajan and H. Manohar; "Preparation, Characterization and Thermal Properties of Hydrazinium Magnesium Sulfate," *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **11**, 245-252 (1981)
- Sugiura, M. and K. Fukumoto; "Removal of Acetaldehyde by Sepiolite and Sepiolite-2-Aminobenzoic Acid Complex from Ambient Air," *Clay Science*, **8**, 257-271 (1992)
- Takai, Y. and K. Ishikiriya; "TG-GC/MS Analysis," *THE TRC NEWS*, **49**, 19-22, (1994)
- Takai, Y., K. Ishikiriya and M. Juji; "Quantitative Analysis of Evolved Gas by TG-MS," 27th Netsu Sokutei Meeting, p.52-53, Kyoto, Japan (1991)



野 田 多美夫

(株)セピオテック 専務取締役

1972年 東京大学工学部冶金学科卒業

同年 新日鐵株式会社入社

1998年 株式会社セピオテックへ出向現在に到る

趣味 イタリア(ワインを含む)

スポットライト

液相吸着平衡における圧力効果逆転現象

Reversal of pressure effect on adsorption equilibrium in liquid-phase

大阪市立工業研究所
Osaka Municipal Technical
Research Institute
岩 崎 訓
Satoshi IWASAKI

まえがき

気相吸着を起こしている系内の圧力を変化させれば吸着平衡が変化することはよく知られている。圧力スイング吸着操作 (PSA) として気体の精製などに応用されていることもまた周知のとおりである。では、液相吸着平衡に対して圧力はどのような効果を及ぼすのだろうか？ 気相吸着と同様な効果があるのだろうか？ そんな疑問、興味から、私が京都大学在学中、当時の岡崎守男教授のもとでこの研究はスタートした。結局、この研究は私の学位論文の主要テーマとなった。以下はその研究の概略である。

1. 緒 言

吸着現象は広範な分野で利用されており、操作論的検討は従来から活発になされてきた。それに伴い、温度や圧力の吸着平衡に及ぼす影響が次第に明らかになっている。温度効果については気相吸着、液相吸着いずれについてもかなり研究されており、吸着分子の熱的特性も比較的明らかにされている。一方、圧力効果に関する研究は気相吸着でこそ進展したが、液相吸着ではほとんど研究されていなかった。化学ポテンシャル変化を与える因子として、気相圧力に比べれば液相圧力の影響は小さいと推察されることが一因であろう。

しかし、圧力晶析法の成功に見られるように、1000気圧程度以上の圧レベルにおいては液相に対しても顕著な効果が期待される。液相吸着平衡に及ぼす圧力効果を見いだせば、液相圧力を操作因子とする新規な分離手法を検討することもできよう。また、気相吸着では特定不可能であった吸着過程における分子容変化、さらには吸着状態の分子容などの物性値に関する情報が得られるはずである。

このように、吸着現象に対する液相圧力の影響を知ることは、分離プロセスの新たな展開を模索する工学的意義だけでなく、これまで多くなされてきた温度効果に関する研究と併せて吸着現象の多次元的理解を深めるうえで学術的意義も大きい。

2. 実 験

2. 1 回分吸着法と結果の概略 [1]

高压下における吸着量を定量するため、高压となる吸着系

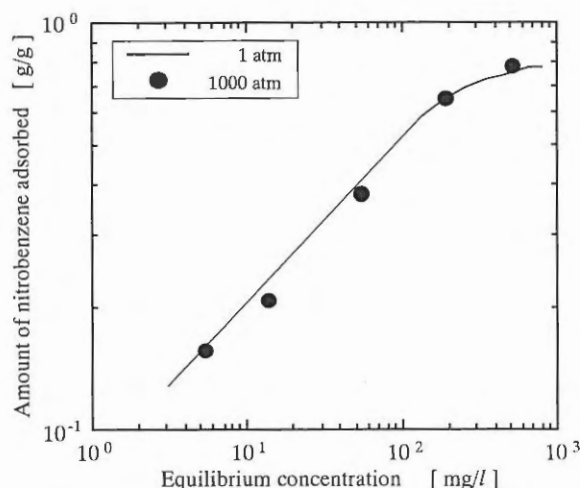


Fig. 1 Isotherm of nitrobenzene-ACF system.

内を攪拌可能であること、高压を保持した状態で吸着平衡にある試料溶液をサンプルアウトできること [2]、などの条件を満たす構造をもつ回分式高压吸着装置を設計、製作した。最大10000atmまでの圧力を発生させることが可能であり、当初はこの装置により吸着実験を行った。溶媒は水であり、測定温度は308Kとした。

代表的な結果として、活性炭素繊維 Adole-A-15 (大阪ガス株式会社製；以下「ACF」) に対するニトロベンゼンの吸着等温線を Fig. 1 に示す。常圧と1000atmの間に顕著な差は認められなかった。ニトロベンゼンの場合、1000atmでは常圧時に比べて溶解度が大きくなって吸着性が低下するため吸着量は減少すると予想される。一方、吸着相が1000atmもの高压を受けて圧縮されるとすれば、同一吸着容積に対応する吸着質量は増加するであろう。これらの2つの効果が相殺するため、全体としての圧力効果は小さくなった可能性が考えられる。

2. 2 流通吸着法

回分吸着実験の結果、圧力効果が小さいと考えられるため、測定精度の向上が大きな課題となった。そこで、より簡便で高感度の測定を実現するために液体クロマトグラフのポンプを用いた装置を導入し、吸着剤を充填したカラム内に溶液を流通して高压下でも吸着平衡を測定する方式を採用した。さらに、操作手順を工夫して高感度測定を可能とした。実験装置を Fig. 2 に、Fig. 3 には実験操作の概略を示す。液体クロマトグラフのポンプは500atmまで加圧可能であるが、高压吸着実験は400atmで行うことにした。

400atm下で濃度既知の溶液を1~4 ml/min程度の流量で流してカラム内のACFを破過させる。溶液の出口濃度はフローセルタイプの紫外吸光光度計で測定し、記録計でも破過曲線を描画した。溶液濃度が許容値を超える場合には、排出溶液を希釈して別の紫外吸光光度計で濃度を測定した。

ACFの破過を確認後、溶液の流通を止め、直ちにコント

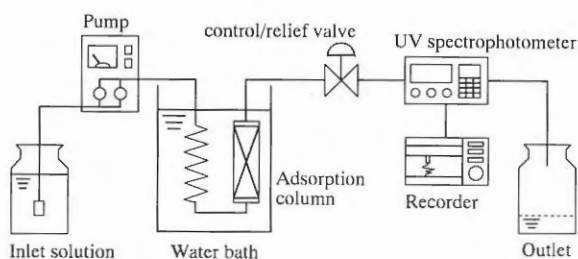


Fig. 2 Flow-type of adsorption experimental apparatus.

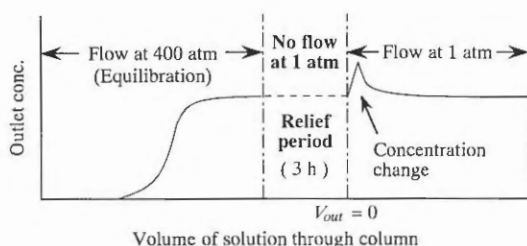


Fig. 3 Scheme of operation

ロールバルブを全開にしてカラム内の圧力を常圧に戻した。常圧下で溶液を流さないこの状態を3h維持した（緩和時間）。カラム内のわずかな量の溶液が、流れのない常圧下という新たな条件での吸着平衡に関与するため、圧力の低下に伴う吸着量変化がカラム内の少量の溶液濃度に反映される。これにより、液相吸着平衡に及ぼす圧力効果を高感度で検出可能となった。

緩和時間の後、常圧下で送液を再開した。出口濃度が入口濃度よりも高くなれば、400atmから常圧への圧力の低下に伴って脱着が起こることを意味する。反対に出口濃度の方が低下すれば、同じ圧力変化で吸着が進むことになる。破過曲線の測定結果から400atmと常圧の吸着量の差を求め、常圧下の吸着等温線を参照して400atmでの吸着量を算出した。すべての実験は308Kで水溶液系について行った。

3. 結果および考察

3. 1 ニトロベンゼンの吸着実験

回分吸着実験の場合と同様にニトロベンゼン-ACF系を例に結果をFig.4に示す。溶液濃度が約450mg/lの場合（Fig. 4(a)）には、出口濃度が入口側より明らかに高くなった。400atmから常圧への圧力降下に伴ってニトロベンゼンの脱着が起こり、常圧下の吸着量が400atmのときよりも少ないことがわかる。ところが、Fig. 4(b),(c)に示すように溶液濃度が低くなると出口濃度は反対に低下していて、常圧下の方が吸着量が多い。すなわち、液相吸着平衡に及ぼす圧力効果が、バルクの溶液濃度あるいは吸着量によって逆転している。

ACFを使用せず同じ実験操作を行ったブランクテストでは、圧力の変化による出口濃度の変動は認められなかった。

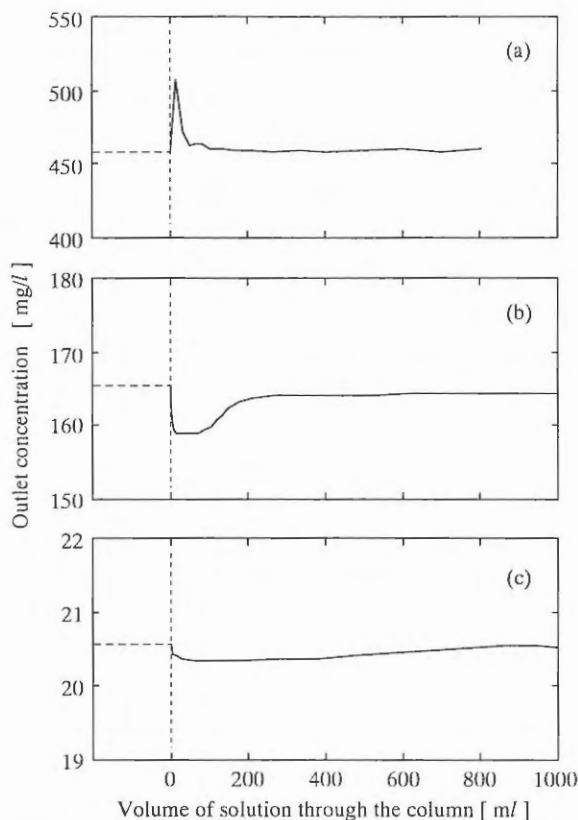


Fig. 4 Outlet concentration curves for nitrobenzene-ACF system at 308 K after relief period.

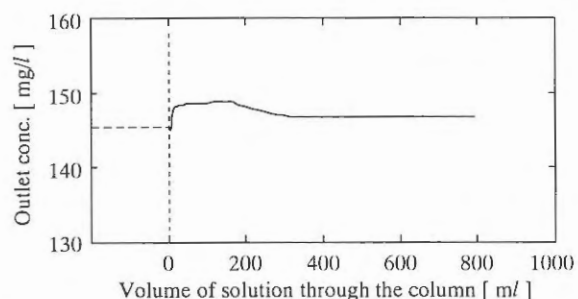


Fig. 5 Outlet concentration curves for nitrobenzene-ACF system at 308 K after relief period in the case of reversed procedure relating to pressure.

また、“常圧で溶液を流して吸着剤を破過させ、400atm下で3hの緩和時間を経た後、400atmで溶液の流通を再開する”という圧力の変化に関して逆プロセス実験を行ったところ、Fig. 5の結果を得た。溶液濃度が150mg/l程度の場合、通常の手順からは常圧下の方が吸着量が多くなる結果を得ている。逆プロセス実験では400atmで送液を再開した際に出口濃度の上昇が明確に認められた。常圧から400atmへの加圧により脱着が起こっており、400atmでは常圧下よりも吸着量が減少することはFig. 4(b)に示した結果と一致する。ブランクテストおよび逆プロセス実験により、液相吸着平衡に圧力の影響が及んだ結果として出口溶液濃度が変動したことが確認された。

3. 2 吸着状態の分子容

逆プロセス実験の結果も含め、常圧と400atmの間の吸着量変化を常圧下の吸着量を基準に無次元化してFig. 6に示す。圧力効果が相対濃度によって変化することがわかる。高濃度域では吸着量に関して“正の効果”を示すのに対し、低濃度になるにしたがって“負の効果”を示して圧力効果が逆転する傾向が認められる。

本研究のような希薄溶液系に対しては、吸着過程における分子容変化について温度と吸着量が一定の条件下で式(1)が成立する。

$$v_b - v_{ads} = -RT \left(\frac{\partial \ln C_b}{\partial P} \right)_{T, q} \quad (1)$$

$v_b - v_{ads}$ はそれぞれバルク溶液および吸着相における吸着質の分子容、 C_b はバルク中の液相濃度である。低濃度域では常圧下に比べて400atmでの平衡吸着量が減少し、ある吸着量に対する平衡濃度は上昇するため、 $v_b - v_{ads} < 0$ が成り立つ。一方、高濃度域では400atmで平衡吸着量が増加したことから、 $v_b - v_{ads} > 0$ となる。このような分子容変化の原因として、Dubininらが気相吸着に対して検討しているように[3]、ミクロ孔内の吸着ポテンシャルに基づく吸着相の圧縮

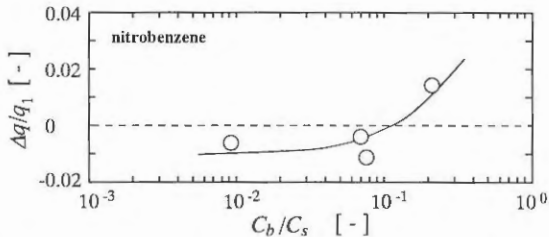


Fig. 6 Deviation of the amount adsorbed at 400 atm from that at atmospheric pressure on the basis of the amount adsorbed at atmospheric pressure.

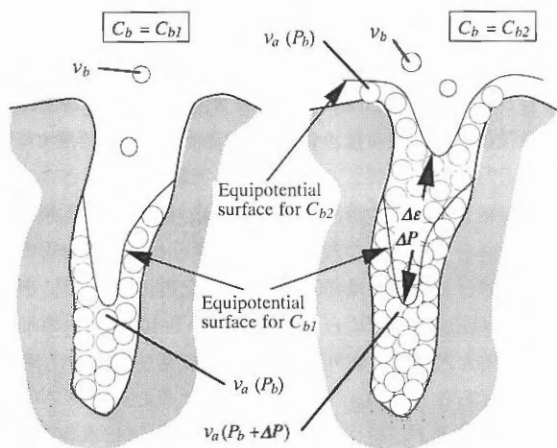


Fig. 7 Schematic image of adsorbed phase : molar volume varying with amount adsorbed.

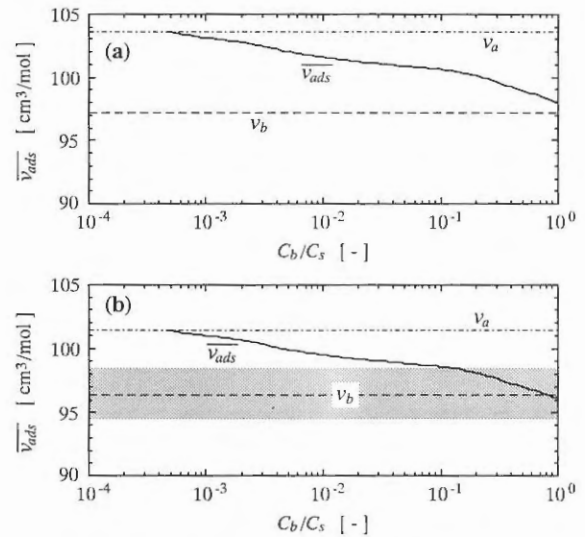


Fig. 8 Relationship of the average molar volume of adsorbed phase to relative concentration for nitrobenzene at 308 K: (a) at 1 atm, (b) at 400 atm.

が作用していることが考えられる。

本研究のような系に対しても吸着ポテンシャル理論が適用可能であり[4]、吸着ポテンシャル理論に基づいて、吸着相が同温・同圧下の純吸着質状態であるとすれば、吸着相の分子容は純吸着質の分子容 v_a で置き換えられる。

Fig. 7に吸着相の状態を模式的に示す。一般に疎水性溶質が水に溶解すると、疎水相互作用により溶液中での分子容は純物質状態よりも小さくなる。ある低濃度 ($C_b = C_{b1}$) の溶液と平衡状態にある吸着相全体は、液相圧力 P_b の下ではほぼ純物質状態と同様の分子容をもって $v_b - v_{ads} (= v_b - v_a) < 0$ の関係が成立する。この場合吸着系を高圧下におくと、式(1)より液相濃度が高くなって吸着量が減少する“負の圧力効果”が現れる。バルク中の平衡濃度が $C_b = C_{b2} (> C_{b1})$ と高くなると、 $C_b = C_{b1}$ のときの等ポテンシャル面より上の空間にも吸着分子が増加し、これらの分子も細孔壁からの引力を受ける。 $C_b = C_{b1}$ に対応する等ポテンシャル面よりも細孔の深部にある分子は、バルクの液相圧力に加えてポテンシャル差 $\Delta\epsilon$ に起因する圧力 ΔP を受けて圧縮される。その結果、吸着相内の局所分子容は分布をもち、圧力 ΔP による圧縮の影響で吸着相全体の平均分子容は減少する。平衡濃度が高くなるほど吸着量の増加で $\Delta\epsilon$ 、 ΔP ともに大きくなり、吸着相の深部はより圧縮される。ある平衡濃度を境に吸着相全体の平均分子容がバルク中の分子容よりも小さくなると、圧力効果の逆転が起こると考えられる。

以上の仮説に基づき、ニトロベンゼンの平均吸着分子容 v_{ads} を推算した結果をFig. 8に示す。常圧、400atmいずれの場合も、相対濃度の増大とともに平均吸着分子容が顕著に減少している。吸着分子の多くが存在する吸着相内の空間の圧力は、圧力効果の逆転が起こる相対濃度0.1付近で、バルクの静圧が常圧の場合約350atm、400atmの場合には約

750atmとなる計算結果を得ており、飽和濃度付近では常圧の場合約900atm、400atmの場合は約1300atmに達して平均吸着分子容と純液体の分子容 ν_0 との差は5cm³/mol以上にもなる。溶解状態の分子容 ν_0 と平均吸着分子容の大小関係が焦点であるが、 ν_0 の報告されている値にはばらつきが見られ[5,6]、とりうる値の範囲に影を付してある。高圧下の物性値が乏しいことも考慮すれば、推算結果は圧力効果逆転の可能性を充分裏付けるであろう。推算結果からは相対濃度

10^{-1} 付近で逆転が起こりうることが示唆されるが、これはFig. 6の実験結果と一致している。

4. 結 言

液相吸着平衡に及ぼす圧力の影響を簡便に高感度で検出し、圧力効果が逆転する現象を見いだした。すなわち、低濃度域では高圧下における吸着量が常圧下のときよりも減少し、高濃度域では逆に増加した。これは、吸着状態の分子容が吸着量あるいは平衡濃度とともに変化して、吸着相の分子容とバルク溶液相における溶解状態の分子容の大小関係が逆転することを意味している。

吸着ポテンシャル理論を適用してポテンシャル差に基づく圧力による吸着相の圧縮を考慮すれば、この逆転現象を説明できる。ニトロベンゼンの平均吸着分子容の推算により、“濃度や吸着量とともに吸着相の分子容が変化する”という概念の妥当性が示された。その結果、吸着相は局所的に不均質な状態であると考えられ、吸着分子の集合状態に関して興味深い知見が得られた。

あとがき

あらためて振り返ってみて、興味深い研究だったと思う。実は、この研究テーマに従事したのは私が3人目である。私よりも前にこの研究に従事された先輩は「屍になった」と評されるほど苦勞されたらしい。実際、回分吸着実験では期待したほどの圧力効果を確認できず、研究は決して順調ではなかった。しかし、圧力効果が小さかったことが結果的に“逆転現象”発見への布石となった。その発見は多分に偶然であっ

た。様々なハプニングを消化しながら研究を組み立てていく過程を初めて面白いと感じた。この研究に出会っていなければ今日の私はなかっただろう。難問山積と言われたこの研究テーマが学位論文として成果をまとめるに至ったことは大きな喜びであり、ご指導、ご鞭撻をいただいた岡崎守男先生、宮原稔先生に心から感謝申し上げるとともに、この経験を大きな財産として今後も励みたい。

最後に、今回、研究紹介の貴重な機会を与えてくださった関係各位に厚くお礼申し上げたい。

参考文献

- [1] Miyahara, M., S. Iwasaki, T. Kotera, T. Kawamura and M. Okazaki; *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 335 (1995)
- [2] Ozawa, S., K. Kawahara and Y. Ogino; in "High-Pressure Science and Technology" (K. D. Timmerhaus and M. S. Barber, eds.), Vol. 1, p.593, Plenum Press, New York (1979)
- [3] Dubinin, M. M., A. V. Neimark and V. V. Serpinsky; *Carbon*, **11**, No. 7, 1015 (1993)
- [4] Urano, K., Y. Koichi and Y. Nakazawa; *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 477 (1981)
- [5] Shahidi, F.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 1511 (1981)
- [6] Sawamura, S., K. Kitamura and Y. Taniguchi; *J. Phys. Chem.*, **93**, 4931 (1989)



岩 崎 訓 (いwasaki さとし)

1995年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程研究指導認定退学

同年 大阪市立工業研究所入所

1997年 博士(工学)

現在に至る

趣味 散歩、旅行、囲碁、歴史小説の読書

研究室紹介

東亜大学校工科大学化学工学科 分離工学—環境システム研究室

東亜大学校（韓国ではユニバシティを大学校と言う）は終戦後、昭和21年創設され、韓半島東南端第一の港都で演歌“釜山港へ帰れ”の歌で有名な釜山広域市に位置して12個の単科大学（日本の大学の学部と似る）からなる大学校ですが、本学科は昭和42年（1967年）3月に開設され、入学定員120名で学部学生500名、大学院学生（修士20、博士課程12）32名の私立大学である。本学科のスタッフは、教授8名、副教授1名（このうち二人は、東京工大、阪大で学位取得）と非常勤講師3名、助教（日本の助手と同じ）8名（行政2、実習研究6）で、副教授以上が研究室を持ち、それぞれの卒論指導を担当している。当研究室は孫晋彦教授（吸着、水環境）、李成植教授（吸着、抽出、環境システム）、朴東源教授（平衡、抽出、膜分離、水処理）に博士課程学生6名、修士課程学生4名、卒論生30名の構成である。学部講座は化工概論、高分子科学、環境化学工学概論（孫）、物理化学、化工熱力学、（李）、単位操作、分離工程（朴）を担当している。

“ミスター吸着”皆様とのふれあい

昭和58年お正月頃、東京大学生産技術研究所教授鈴木基之先生を訪問、その後、同年化学工学会、秋季大会（仙台、東北大）に参加して吸着研究会のパーティで明治大学教授竹内雍先生にお目に掛かり、“吸着の歩路に入る”ことになった。昭和60年東大生研客員研究員で一年間、平成7年冬1ヶ月短期訪問研究、平成9年春から三度目の東大生研第四部鈴木／迫田研究室の客員研究員で一年間在日し、吸着研究と東京での生活について本当にお世話になった。同時に李成植教授も61年秋から明治大学理工学部工業化学科竹内研の客員研究員で一年間、平成7年阪神大震災直後には大阪大学基礎工学部化学工学科駒沢研で半年間訪問研究を、さらに朴東源教授も平成8年夏、同じ大阪大学基礎工学部化学工学科新田研に一ヶ月短期訪問研究もでき、活発な訪日研究熱が盛り上り、当研究室との研究交流と定期研究発表セミナーを行うこともできた。62年夏の東大生研鈴木研—東亜大化学工学科共同セミナーに始まり、それから明治大学工業化学科竹内研（古谷研、茅原研と共に）と64年夏から3年毎に平成4年、7年そして去年まで4回の交流共同セミナーを続けている。別に平成7年春休みには東京高等工業専門学校物質工学科須藤研一行訪問、共同発表会もやった。その結果、吸着分野の学問的交流は勿論、若手学生らには両方共に同じ漢字文化圏であるのでオリエンタル精神と歴史観認識の貴重な機会になった。協同研究としては明治大学古谷研から薄層床吸着装置を寄贈頂き、この実験から得られた結果を平成3年化学工学会秋季大会（東



平成2年 第2回 明治大—東亜大交流セミナー記念

大、本郷）で、ついでFOA京都（平成4年）、FOAアシロマ、米国（平成7年）に発表した。日本吸着学会加入は昭和63年度、それから京都（京大会館）、浜松、野田（東京理科大）、福岡、千葉（千葉大）、甲府（山梨大）大会に参加発表を行うまでになった。一方、当学科及び韓国化学工学会釜山支部招請講演行事に先述の“ミスター吸着”と称える先生の皆様を招く機会も、勿論、企業からは住友重機の山崎部長、富士電機総合研究所の星川所長を招請でき、日本吸着分野の重要なイシューを頂く機会もあった。

又、日本分離技術懇話会と韓国化学工学会分離技術部門委員会の間の日韓分離技術シンポジウムも昭和62年（1987年）韓国慶州普門観光団地内東急ホテル（コンコートホテルに改名）で開催し、3年毎に平成3年ソウル（国際貿易展示館）、平成6年ソウル、それから平成9年東京（早大）で行ってきた。今年8月にはソウル（延世大）大会が予定されている。韓国における吸着に関する組織はKICHeの分離技術部門委員会の中に小委員会の吸着研究会がある。数は約100名程度で定期的研究発表会など行っているが日本吸着学会にはまだ及ばない。反面、ソウル大、KAIST、POSTEC、延世大、弘益大、檀国大、全南大、東亜大、釜慶大（河紀成教授）等の若手の学者（米国、日本で教育を受けた）とKIST、KERI等、研究所所属の吸着マンには期待が大きい。

最近の実績

当研究室では吸着現象の理論より応用面に向って、水処理、環境問題、分析技術開発を研究をしている。最近研究発表した論文題目を下記する。

- ①農薬汚染水のオゾン—活性炭処理の安全性評価
- ②MR樹脂によるフェノール及びアミン誘導体の吸着特性
- ③AOT逆相ミセルを利用した蛋白質と金属イオンの抽出可溶化物性
- ④中空糸膜と有機相抽出剤による重金属の分離
- ⑤アルカリ加水分解によるキチン結晶の吸着特性
- ⑥炭素／黒鉛水晶振動子の液相吸着特性

以上、日本を離れた研究室紹介は初めてと思いますが韓国へお越しの節は是非お立ち寄り下さい。

Jin-Eon Sohn, Professor
Dept. of Chem. Eng., Dong-A University
814 Hadan 2-dong, Saha-ku, Pusan 614-714, Korea

Tel +8251-200-7718 Fax +8251-200-7728
e-mail: jesohn@daunet.donga.ac.kr

千葉大学理学部化学科 分子化学—金子研究室 (大学院自然科学研究科物質高次科学専攻)

私の研究室では、固体ナノスペース中の分子達の“エコロジー”とナノスペースのモルフォロジーを研究しています。固体の種類としては中性空間を持つカーボン、イオン性空間の酸化物などを用いています。私達は地球環境に強い関心がありますので、人類が抱える環境とエネルギー問題に深い関連がある分子を研究対象に選んでいます。ナノスペースは固体中に分散しており、同時にナノスペース壁面は界面(裏面)であり、私達の研究は固体界面化学と分子科学の接点といえます。

1. 固体ナノスペース中の分子エコロジー

固体中の細孔のサイズが1nm程度になると、 O_2 、 H_2O あるいは N_2 のような分子との間に作用する分子・表面間相互作用が大変強くなります。引力は普通の分散力ですが、ナノスペースの壁を構成する全ての原子と分子との作用を加え合わせますので、室温の熱エネルギーに対して無視できない大きさになります。つまり、分子に対してナノスペースは深いポテンシャル井戸の働きがありますので、分子達はポテンシャル井戸にたまります。このような状況下では、分子にとっての“人口問題”が生じ、斥力項を大きくせずに限られたナノスペースになるべく多くの分子が入れるような構造を形成します。ナノスペース中の分子達を明らかにするために、分子プローブ解析、in situ X線回折、極低温磁化率、in situ 電子スピン共鳴、in situ 回転振動解析、微小熱量測定、in situ X線小角散乱法、分子シミュレーション等を駆使しています。今までに明らかになった例をいくつか挙げると、 H_2O の氷様の規則構造、 CH_4 と H_2O による高圧で安定な水和クラスレーターの生成、特殊な O_2 クラスター生成、高密度ヘリウム層形成、Xeの濃厚ダイマー形成、エタノールの固体様配向構造、室温でのNOの迅速な N_2 への還元等があります。

2. ナノスペースのデザインとモルフォロジー

新規のナノスペース固体のデザインと調製、その構造決定も大変重要です。ゾルゲル法、テンプレート法、超臨界乾燥法等を取り入れた、物質開発を進めています。また、高分解能分子プローブ法、極低温ヘリウム吸着法、X線小角散乱法、原子間力顕微鏡、X線光電子分光法等を総動員して、特に非晶性のナノスペース固体の炭素類のキャラクタリゼーション



を行い、磁性と電気伝導性をも調べています。非晶性炭素のミクロ孔構造決定法を提案し、極高表面積炭素は特異なランダム磁性を示すこと等を報告しています。またフラクタル性のあるシリカの調製をしています。また国内および海外大学との共同研究により、興味深いナノ細孔体の構造決定を進めています。

研究室のメンバー構成(1998年12月における)

千葉大学理学部は大講座制のために研究グループ制であり、スタッフは教授(金子克美)と助教授(鈴木孝臣)の二人だけです。鈴木孝臣は分子シミュレーションを中心に研究しています。日本政府奨学生ポスドク1名(ブルガリア)、博士課程学生5人(1997年4月から3人)、修士課程学生7人、4年生が5人です。1999年4月からはポスドクが更に1あるいは2名増えるはずですが。現在、信州大学、東工大、東北大、広島大学、北海道大学、インペリアルカレッジ、ノースカロライナ州立大学、アリカンテ大学、MIT、マインツ大学、ペンシルバニア州立大学、ペンシルバニア大学、プリンストン大学、と共同研究を行っています。千葉大学の藤川高志教授(表面電子理論研究)、西川恵子教授(X線による構造研究)にも力をお貸し頂いています。また、企業研究者との交流も進めております。

研究室の特徴

研究目的にあった方法論と装置を独自に構築する基本姿勢があります。学生にはなるべく装置製作の体験をしてもらうようにしています。たとえ簡単な装置でも、図面を描く時には実験研究の全体像の把握が必要ですし、部品の購入等の折には人との交渉をしなければなりません。学生には様々な体

験を通して、自己を伸長して、交換不可能な人間になって欲しいと思っています。博士課程の学生には、海外の学会にも積極的に参加してもらっています。

研究論文の具体例 J. Phys. Chem., Langmuir, Chem. Phys. Lett., AdsorptionおよびCarbonに多くの論文を発表しています。最近5年間の1年あたりの平均論文数は約15です。これまでの研究業績はホームページで御覧になれます。

静岡大学工学部物質工学科 無機材料学講座無機材料研究室



1. はじめに

大正12年に創立された浜松高等工業学校と旧制静岡高等学校、及び県内の師範学校が統合されて、昭和24年に静岡大学は開学しました。現在、人文学部、教育学部、理学部、農学部は静岡市に、また工学部、情報学部は浜松市にそれぞれ位置します。浜松高等工業学校では高柳健次郎博士がテレビジョンを発明し、ホンダの創設者本田宗一郎氏や、同じく浜松ホトニクスの創始者堀内平八郎氏ら日本の工業を支えてきた人物が大勢在籍しました。浜松市には自動車、楽器、光学機器を製造している有名企業の本社、研究所および工場が多く、大勢の卒業生が言うまでもなくそこで活躍しています。

研究室は金子正治教授、奥谷昌之助手、藤原 武博士研究員、高瀬 博技官ですが、これに秘書、民間企業の技術者3名、中国政府派遣研究員（中国・大連輕工業学院副教授）、院生（博士前期課程）5名、4年生6名の学生が加わって構成されています。

2. 吸着に関するこれまでの研究

硫酸法でイルメナイトから酸化チタンを製造するとき、加水分解により沈殿する含水酸化チタンの比表面積は約250 m^2/g であるが、熱処理とともに減少して800 $^{\circ}\text{C}$ で数十

研究室のホームページへのお誘い

<http://pchem2.s.chiba-u.ac.jp/jpn/index.html>

研究室には恒例の各種 “伝統” “行事”があり、それらのスナップを満載したホームページです。海外からの来訪者あるいは研究室のメンバーの楽しすぎる写真や冗談がいっぱいの情報ソースです。ここ10年ほどの論文の要旨集といった、ちょっとまじめな事柄にも出会えます。

m^2/g になります。しかし、約20年前に熱的に安定なシリカゲルと共沈させると、この生成直後の大きな値を高温まで保持させることができたことで、高温時に使用できる多孔材料としての特性を調べ始めることが吸着に係わるきっかけでした。シリカ-チタニア共沈ゲルを担体に用いた $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ は低温活性に優れた NO_x 除去用触媒となりました。また、排水中の重金属の吸着除去、染色废水の脱色と脱臭、海水中の微量有用資源（ウラン、リチウム）の捕集、溶液中の一価陽イオンの交換反応、同じくアミノ酸の吸着など、液相から低濃度物質を分離するための無機吸着剤の開発に永年取り組んできましたが、その後、金属酸化物コーティングシリカを液相クロマトグラフ用カラム充填剤に応用することも試みました。

3. 最近の取り組み

最近では沈殿反応時に有機基を積極的に導入した有機修飾シリカ（Ormosil）を合成し、アミノ酸やタンパク質といった生体関連物質の吸着特性を調べています。この他、特定の有機すず化合物を原料に用いるスプレー熱分解法によりガラス基板上に配向した酸化スズ薄膜を形成することに成功し、大型結晶基板に利用することを目指して完全配向（多結晶薄膜において一軸は同一方向に揃うが、他の二軸は一定の方向に揃うことなく粒界が存在する状態）化、さらには単結晶化を試みているのですが、すぐには成果が挙がりそうにありません。そこで、薄膜形成の初期段階のすず、あるいはすず-酸素ペアの吸着状態が実現の鍵を握っていると考え、走査プローブ顕微鏡、XPSなどを用いてその解明に向け取り組んでいます。この他、同じ方法で得られた酸化チタン薄膜の表面に分散した色素の吸着状態の解明にも取り組んでいます。

Ceramic Research Group

Department of Materials Science and Technology
Shizuoka University

〒432-8561 浜松市城北3-5-1

Phone & FAX: 053-478-1153

E-mail: tcskane@eng.shizuoka.ac.jp

First Announcement Call for paper

The 2nd PACIFIC BASIN CONFERENCE ON ADSORPTION SCIENCE AND TECHNOLOGY

Brisbane, Australia
May 14-18, 2000.

The Pacific Basin Conference Committee is pleased to announce the second Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology to be held in Brisbane, Australia in the period of May 14-18, 2000. As we are entering the new millenium, the theme for this conference will be "Adsorption Science and Technology for the new Millenium". The conference format for this conference will be different from that of other conferences to reflect the growth of this area and to mark the occasion of the new millenium. Five key note speakers will present an in-depth overview of key major research areas: materials, molecular simulations, equilibria, kinetics, processes, useful to all researchers in adsorption. Important topics, relevant to adsorption community will be presented in one oral session to ensure maximum participation and discussion. Other specialised fields will be presented in a poster session. All aspects of adsorption will be welcome by the organising committee, for presentation in both oral and poster sessions. These areas are:

- Fundamental studies in adsorption, porous media, phase transition, transport in heterogeneous porous media, molecular modelling.
- Materials: Research in new materials as well as developing materials both microporous and mesoporous. Carbon materials, zeolite, organised mesoporous materials, other inorganic and organic materials
- Adsorption characterisation: equilibria, kinetics, X-ray small angle scattering, spectroscopy, XPS, etc.
- New methods for characterisation
- Processes: PSA, TSA, SMB, chromatography
- Applications: progress in well established technologies as well as emerging technologies.

Please submit four copies of an extended abstract (one page with single spacing and a Times Roman font no lesser than 10) to the conference address given on the front page. Include all authors' names, institution, addresses, telephone, fax numbers and E-mail address. Please also indicate on the abstract page the preferred format of presentation (oral or poster).

Since the conference proceedings containing the final papers will be available to all participants at the conference, it is essential that the authors adhere to the following timetable to ensure the timeliness of the publication of the conference proceedings.

Time table

April 15, 1999: Submission of extended abstract

June 15, 1999: Acceptance of papers

Sept. 15, 1999: Deadline for full paper

Nov. 15, 1999: Deadline for review report

Jan. 15, 2000: Deadline for revised full paper, and the registration fee for contributed authors.

Revised papers submitted after Jan 15 will not appear in the proceedings. The length of the full paper will be 10 pages for five key-note lectures, 6 pages for all other papers. The proceedings will be published by Imperial College Press, and it will be marketed worldwide for maximum dissemination of all publications in the proceedings.

Plenary Speakers

Professor Katsumi Kaneko (Japan) Professor Douglas Ruthven (USA) Professor Ken Sing (UK)
Professor William Steele (USA) Professor Ralph Yang (USA)

The conference venue

The conference venue is located in the center of the Brisbane business district, with delightful shops, restaurants and cafes that the city of Brisbane has to offer. The hotel is easily reached from the Brisbane International airport either by bus or taxi.

Other information

The climate is sub-tropical with sunny days, and the temperature ranges from 12°C (at night) to 25°C during the day. The currency is Australian dollars. Credit cards are accepted in most shops and restaurants. For further details about the Conference, please contact to:

Conference Secretary

The 2nd Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology
Department of chemical Engineering E-mail: rillist@cheque.uq.edu.au
The University of Queensland WWW: <http://www.uq.edu.au/apc/>
St. Lucia QLD 4072 Australia

編 集 委 員

委員長	広瀬 勉 (熊本大学)	石川 達雄 (大阪教育大学)
委員	金子 克美 (千葉大学)	上甲 勲 (栗田工業)
	音羽 利郎 (関西熱化学)	田門 肇 (京都大学)
	川井 雅人 (日本酸素)	近沢 正敏 (東京都立大学)
	迫田 章義 (東京大学)	茅原 一之 (明治大学)

Adsorption News Vol.13 No. 1 (1999) 通巻No.48. 1999年 3月20日発行

事務局 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

豊橋技術科学大学物質工学系内

TEL (0532) 44-6811 FAX (0532) 48-5833

編集 児玉 昭雄 (熊本大学) TEL (096) 342-3665 FAX (096) 342-3679

印刷 〒862-0970 熊本市渡鹿 5丁目 8番 4号

株式会社 かもめ印刷 TEL (096) 364-0291 FAX (096) 279-3457

General Secretary

JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)

c/o Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology

Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, JAPAN

Tel: +81-532-44-6811 Fax: +81-532-48-5833(c/o Materials Science)

E-mail: jsad@tutms.tut.ac.jp

Editorial Chairman

Professor Tsutomu HIROSE

Faculty of Engineering, Kumamoto University

2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan

Tel: +81-96-342-3666 Fax: +81-96-342-3679

E-mail: hirose@gpo.kumamoto-u.ac.jp

Editor Akio KODAMA, Kumamoto University, Tel: +81-96-342-3665 Fax: +81-96-342-3679

E-mail: akodama@gpo.kumamoto-u.ac.jp

www of JSAd : <http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~jsad/>