

# Adsorption News

Vol. 30, No. 3 (October 2016)

通巻 No.118

## 目 次

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| ○巻頭言.....                     | 2     |
| 「ワクワクする学会活動」                  | 安武 昭典 |
| ○第 30 回日本吸着学会研究発表会のご案内 .....  | 3     |
| ○第 30 回日本吸着学会研究発表会プログラム ..... | 4     |
| ○技術ハイライト.....                 | 9     |
| PSA 法による高炉ガスからの炭酸ガス分離技術の構築    |       |
| 原岡たかし 柴垣 伸行 茂木 康弘 鷺見 郁宏       |       |
| ○吸着基礎シリーズ・.....               | 14    |
| 吸着等温線の測定テクニック                 |       |
| 一吸着等温線測定と正確な吸着量算出法            | 吉田 将之 |
| 一液相吸着                         | 森貞真太郎 |
| ○関連学会のお知らせ.....               | 27    |
| ○追悼記事.....                    | 30    |
| Kenneth S. W. Sing 教授のご逝去を悼んで | 金子 克美 |
| ○維持会員一覧.....                  | 31    |

日本吸着学会  
The Japan Society on Adsorption

## 巻 頭 言

### ワクワクする学会活動

MHI ソリューションテクノロジーズ株式会社 安 武 昭 典



二度目の巻頭言執筆となりました。8年前は「学会と企業」として法人会員、正会員の獲得に向けた提言。今回は学会への叱咤激励をとの御依頼でした。

私の学会との出会いは学生時代の触媒学会の触媒討論会、日本化学会春の年会で発表、国際触媒会議の会場担当で先生方はじめ、仲間とワイワイガヤガヤの楽しい思い出からです。本吸着学会は、就職後、吸着関連の開発研究に携わるようになり、先輩方の勧めもあって入会しました。発表のために入会が必須なのが学会入会動機の一つに挙げられるかもしれません。しかし、学会活動は発表・聴講だけの場ではなく、人との出会いが生まれる場のように感じました。特に、吸着学会は規模としても丁度いいのか、どの会合・発表会に参加しても温か味、親近感を味わえるように思っています。これは、国内組織のみでなく、国際組織でも同様なようで、私の参加はFOAの場とAICHEの吸着工学セッションではありましたが、欧米の先生方も親しみをもちて声掛け、接して頂きました。また、企業の研究者として、なかなか大学・国研の先生方と同レベルのお話は難しいものがありますが、同じフロアで丁寧な対応を頂けて、居心地の良い場所でもあります。

ところで、今の若手の研究者の方はどのような学会活動ができていますでしょうか。特に企業の研究者の学会参加の状況が気になるところです。私が所属するどの学会でも、正会員の減少はもとより、法人会員の減少が話題となっています。学会の性質にもよりますが、正会員でなくとも法人会員であれば、発表会・セミナーへの参加、登壇ができる学会もまだ多く、若手研究者にも場を提供できるようになっていると思われる。しかし、会社が法人会員を退会するとその場が失われて、自分の考えについて、意見を聴取する機会を失っているようにも思えます。学会側は法人会員に対して、セミナーなどへの企業参加を促す各種方策をとって、若手技術者・研究者の活動の活性化を図っているようです。

我々企業に属する会員が、若手技術者に学会参加を促進させるキーワードとして、新鮮な情報の入手の場、自分の考えを丁寧に聞いてもらい適切なアドバイスがもらえる場、技術者・研究者の輪を広げるチャンスと

言うところです。しかし、いずこの企業も経費節減で退会、出張費の節減で参加のチャンスが減少、また情報セキュリティの面で発表の制限が壁となり、従来より更に厳しい時代となっているのも現実です。

一方、学会関係者も、法人会員の関心を得る方策を色々と検討されており、一定のインセンティブを与えたり、企業関係者が参加しやすい項目を提示したりされています。若手研究者は、情報に飢えていると思いますが、現在のインターネット社会では、情報検索も容易になって、学会に参加せずとも入手できる情報が多くなっています。しかし、やはり顔を合せての情報交換の場でないとい得られないものもまだまだ多いはず。学生時代に戻ったワイワイガヤガヤがいいのか、海外の研究者や異業種の研究者が集う異業種交流会のようなものもいいのか。類似の学会、または少し毛色の違う学会との交流のようなお試しの会も必要かもしれません。

現在、吸着学会が進めている若手研究者向けのセミナー、夏の学校などは参加しやすい環境と思いますので、企業からの参加も促進させて、若手技術者の活性化の場になるよう、我々企業側会員も仕組みを考えていきたいと思っています。

20～30年前に自分が経験させてもらったワクワクした環境を、今の若手に如何に還元できるか、我々成熟時代も、気持ちも頭もリフレッシュして提案していきたいと思っています。今後もますます、吸着学会が発展できますように、私も微力ながら注力していきたいと思っています。

---

|    |                           |
|----|---------------------------|
| 氏名 | 安武 昭典                     |
| 所属 | MHI ソリューションテクノロジーズ株式会社    |
| 略歴 | 1981年3月 九州大学大学院総合理工学研究科修了 |
|    | 同年 4月 三菱重工業株式会社入社         |
|    | 2002年4月 同社長崎研究所化学研究室長     |
|    | 2012年4月 三菱エンジニアリング株式会社移籍  |
|    | 2015年6月 同社取締役就任           |
|    | 2016年1月 合併により現社名に変更 現在に至る |

## 第 30 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

会 期：平成 28 年 11 月 10 日(木)、11 日(金)

会 場：長崎大学文教キャンパス（〒852-8521 長崎市文教町 1-14）

交通アクセスの詳細につきましては、ホームページをご参照ください。

(<http://www.nagasaki-u.ac.jp/ja/access/bunkyo/index.html>)

宿 泊：各自で手配をお願いいたします。JR 長崎駅周辺が便利です。

\*観光時期と重なります。早めにご手配くださいますようお願い申し上げます。

講演会場：長崎大学中部講堂（口頭発表及びポスター発表）

発表要領：口頭発表：講演 12 分、質疑 7 分、交代 1 分。

プロジェクター（Power Point）での発表をお願いします。

ポスター発表：発表時間 1 時間 20 分。ポスターサイズは、横 90 cm 程度、縦 120 cm 程度。

参加登録費：[当日登録]

日本吸着学会・協賛学会会員：7,000 円（官・学）、9,000 円（産）、3,000 円（学生）

非会員：10,000 円（官・学）、12,000 円（産）、4,000 円（学生）

（要旨集のみ購入の場合は 1 冊 3,000 円）

懇親会：11 月 10 日(木) 長崎大学生協学生食堂 2 F

（詳細は学会会場にてご案内いたします。）

懇親会費：[当日参加] 一般 8,000 円、学生 5,000 円

研究発表会ホームページ：[http://www.j-ad.org/annual\\_meeting/](http://www.j-ad.org/annual_meeting/)

実行委員会（連絡先）：

〒852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14

長崎大学大学院工学研究科 森口 勇

E-mail：[ads30ngk@gmail.com](mailto:ads30ngk@gmail.com)、TEL/FAX：095-819-2669



# 第 30 回日本吸着学会研究発表会プログラム

## ● 第 1 日目 平成 28 年 11 月 10 日(木)

8 : 20 受付開始

9 : 00-10 : 20 口頭発表 [中部講堂]

[座長 大場 友則 (千葉大)]

1-01 高黒鉛化炭素への気相吸着にみられる吸着ヒステリシス

(徳島大院理工) ○堀河俊英、中島功貴、D. D. Do、外輪健一郎、J. R. Alcántara-Avila

1-02 シリンダー状細孔の依存性ドメインモデル

(岡山理大理) ○森重國光

1-03 Molecular simulations of water adsorption in nano porous silica: application of the BET model.

(NICHe - TohokuUniversity) ○Patrick A. Bonnaud

1-04 窒素吸着測定 of SI トレーサブルな不確かさ評価

(産総研・マイクロトラックベル) ○水野耕平、田中秀幸、吉田将之、桜井博

10 : 20-11 : 20 口頭発表

[座長 瀬戸山 徳彦 (豊田中研)]

1-05 一方向凍結を用いたフェノールからのマイクロハニカム状カーボンの作製

(京大院工) ○田門肇、奥村修平、佐野紀彰

1-06 工業廃水用使用済み活性炭の熱再生条件の最適化

(愛媛大院理工) ○山浦弘之、今岡翔平、漆原奈帆、八尋秀典

1-07 水熱炭化カーボンスフィアのアルカリ賦活による細孔構造変化とキャパシタ特性

(九州大) ○稲田幹、岡崎亮太、榎本尚也、林克郎

11 : 20-11 : 50 口頭発表

[座長 森口 勇 (長崎大)]

1 A-01 招待講演 奨励賞 (カルゴン カーボン ジャパン賞) 受賞講演

カーボン系材料のナノ空間制御とエネルギー貯蔵への応用

(東北大多元研) 西原洋知

11 : 50-12 : 40 昼食 (理事・評議員会)

12 : 40-14 : 00 ポスター発表 [中部講堂]

14 : 00-15 : 00 口頭発表

[座長 田中 秀樹 (京都大)]

1-08 有機酸塩を出発原料としたメソポーラス炭素の細孔制御(1)

(キャタラー・豊田中研) ○浅倉啓介、望月雄二、久米哲也、瀬戸山徳彦

1-09 有機酸塩を出発原料としたメソポーラス炭素の細孔制御(2)

(豊田中研) ○瀬戸山徳彦

- 1-10 疎水化活性炭の合成及び吸着特性  
(大阪ガスケミカル) ○秋山穰慈、関建司

15:00-16:00 口頭発表

[座長 上田 貴洋 (大阪大)]

- 1-11 消化ガス精製のための標的分子補足型活性炭の開発と  $\text{H}_2\text{S}$ ・シロキサン の吸着除去  
(豊橋技科大院工) ○井上あかね、伊藤博光、松本明彦
- 1-12 酸化処理された単層カーボンナノチューブへのメトトレキサートの液相吸着  
(千葉大院理・共セ) Benny Permana、大場友則、伊藤努武、○加納博文
- 1-13 カーボンナノリング分子による VOC 吸着  
(名大院理) ○坂本裕俊、闕凱、尾崎仁亮、伊丹健一郎

16:00-17:00 口頭発表

[座長 飯山 拓 (信州大)]

- 1-14 カーボンナノホーンの水素吸蔵に関して -Fe 分散の影響-  
(京大工) ○佐野紀彰、T. Suntornlohanakul、田門肇
- 1-15 疎水的なナノダイヤモンドの異常吸湿性  
(信州大環エネ研) E. S. Pina-Sazar、R. Kukobat、R. Futamura、T. Hayashi、E. Osawa、○K. Kaneko
- 1-16 0次元ゲート通過する水蒸気の異常分子吸着挙動  
(千葉大院理) ○大場友則

17:00-17:30 日本吸着学会総会 [中部講堂]

17:40-18:00 日本吸着学会学会賞 授与式

18:15-20:00 懇親会 [長崎大学生協 2F]

## ●第2日目 平成28年11月11日(金)

9:00-10:00 口頭発表 [中部講堂]

[座長 松田 亮太郎 (名古屋大)]

- 2-17 多孔性配位高分子 ZIF-8 のリンカーダイナミクスに及ぼす分子吸着の影響  
(阪大院理・阪大博物館) 中井雅子、山谷達也、○上田貴洋
- 2-18 多孔性配位高分子 ZIF-8 の速度論的アプローチによる蒸気吸着挙動の解明  
(阪大院理・阪大博物館) ○山谷達也、中井雅子、上田貴洋
- 2-19 多孔性配位高分子 UiO-66 の吸着性能に及ぼす構造内欠陥の影響  
(岐阜大院工・岐阜大工・岐阜大生命セ) ○高谷直輝、上野恭平、宮本学、上宮成之、近江靖則

10:00-11:00 口頭発表

[座長 近藤 篤 (東京農工大)]

- 2-20 多孔性金属錯体の多成分ガス・蒸気吸着分離特性評価  
(北大電子研) ○野呂真一郎、越智里香、高橋由紀子、久保和也、中村貴義
- 2-21 ソフト多孔性結晶が示すゲート吸着現象と吸着熱抑制効果の解析  
(京大院工) ○平出翔太郎、石川徳知、田中秀樹、宮原稔

- 2-22 オルソーパラ水素変換触媒機能を有する金属錯体ナノ空間の創製  
(名大院工) ○堀彰宏、松田亮太郎

11:00-12:00 口頭発表

[座長 加藤 雅裕 (徳島大)]

- 2-23 粘土鉱物アロフェンの触媒作用  
(信州大・ハットリ・ユニオン昭和・昭和電工) ○錦織広昌、中村祐介、松倉実、三林正幸
- 2-24 ゼオライトサブナノ空間中の銅イオンの新奇電子状態を介した水素の活性化  
(岡山大院自然・京都工繊大) 高原健吾、篠木春花、大久保貴広、小林久芳、○黒田泰重
- 2-25 ゼオライトを用いた CO<sub>2</sub> の吸着分離と吸着熱の回収  
(豊橋技科大院工) ○長谷川恵一、長谷川雄士、伊藤博光、松本明彦

12:00-13:00 昼食 (運営委員会・編集委員会)

13:00-14:20 口頭発表

[座長 伊藤 博光 (豊橋技科大)]

- 2-26 NaX、NaY ゼオライトを用いた CO<sub>2</sub>-PSA における原料ガス水分影響  
(JFE スチール) ○紫垣伸行、原岡たかし、茂木康弘、鷺見郁宏
- 2-27 固体吸収材を用いた CO<sub>2</sub> 分離プロセスー減圧再生法と水蒸気再生法の比較  
(RITE) ○藤木淳平、余語克則
- 2-28 熱交換型吸着材充填層によるバイオガス中メタンの分離濃縮  
(金沢大院) ○磯田道彬、大坂侑吾、辻口拓也、児玉昭雄
- 2-29 可視光活性微少炭素・チタニアコアシェル構造  
(産総研・環境管理) 呉浩怡、伍曉麗、○王正明、青木寛、忽那周三

14:20-15:20 口頭発表

[座長 児玉 昭雄 (金沢大)]

- 2-30 向流移動層から疑似移動層 PSA を考える  
(吸着の研究舎) ○広瀬勉
- 2-31 吸脱着作用を利用した超高濃度オゾンガス製造システムの開発  
(三菱電機) ○松浦洋航、中川雄介、和田昇
- 2-32 有機溶剤捕集剤の物性と相平衡法による抽出効率の測定  
(労働者健康安全機構) ○安彦泰進

15:20-16:20 口頭発表

[座長 王 正明 (産総研)]

- 2-33 含浸吸着材を用いた高レベル放射性廃液からの発熱性核種 (Sr) の選択分離の開発とその医療応用  
(東北大) ○金聖潤、伊藤辰也、長野宣道、人見啓太郎
- 2-34 光触媒性チタンアパタイト粒子を用いた混合タンパク質水溶液からのタンパク質選択的分解性に関する研究  
(大阪教育大・富士通研究所) ○神鳥和彦、浜崎大晃、若村正人
- 2-35 シリカ薄膜のサブナノスケール空孔構造と D<sub>2</sub>O 浸透性評価  
(TRC) ○吉本茂、伊藤賢志、細見博之、中村立、竹田正明



## ポスター発表（中部講堂）

- P-01 活性炭、エタノール系の吸着速度解析とモデル化  
(九州大) ○横山幸之介、宮崎隆彦、小山繁
- P-02 磁性メソポーラス炭素吸着材の開発とそれによる放射性物質の除去  
(津山高専) ○山口大造
- P-03 2-フェニルエタノール生産系バイオプロセスへの活性炭吸着の適用  
(大阪市工研) ○岩崎訓、長谷川貴洋、駒大輔
- P-04 ジグライムが挿入された三元系黒鉛層間化合物の固体 NMR を用いた解析  
(岡山大院自然・金沢大院自然・長崎大院工) ○丸山寿史、後藤和馬、水野元博、宮東達也、瓜田幸幾、石田祐之
- P-05 GCMC 法を用いたスリット型炭素細孔への 2-エトキシエタノール、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジオキサンの吸着シミュレーション  
(東京電機大院) ○下山隆央、類家正稔
- P-06 吸着等温線・吸着熱測定による単層カーボンナノチューブへの低級アルコール分子吸着  
(東京電機大院・東京電機大) ○根上周、坂口尚弥、類家正稔
- P-07 カーボンナノチューブ内部空間におけるジメチルアミノニトロスチルベンの配向に関する密度汎関数法計算  
(京都工繊大) 山本航、○湯村尚史、若杉隆
- P-08 X 線を用いた細孔中の電解質溶液構造の解明  
(信州大理) ○黒木崇伸、棚池修、二村竜祐、内田太郎、飯山拓
- P-09 回折法と HRMC 法を用いた疎水性ナノ空間中における水-エタノール混合状態の分子間構造の解明  
(信州大理・高エネ研) ○吉元政嗣、飯山拓、尾関寿美男、大友俊哉
- P-10 カーボン細孔内における Si ナノ粒子の新規合成法とその電気化学特性  
(長崎大院工) ○能登原展穂、瓜田幸幾、森口勇
- P-11 フェライト分散カーボンナノホーンの固体塩基触媒作製に及ぼす賦活効果  
(京大工) ○綱内翔一、佐野紀彰、田門肇
- P-12  $\text{SnO}_2$ /活性炭ナノ複合体の充放電特性に与えるナノ空間の効果  
(長崎大院工) ○田中瑠璃、瓜田幸幾、森口勇
- P-13 物質添加による細孔構造制御  
(信州大理) ○出口実、是兼由季子、浅倉啓介、内田太郎、尾関寿美男、飯山拓
- P-14 Quasi-wall effect in graphene nanowindows  
(信州大環エネ研) F. Vallejos-Burgos、K. Kaneko
- P-15 規則シリカ多孔体における毛管凝縮挙動の速度論的理解  
(京大院工) ○平塚龍将、田中秀樹、宮原稔
- P-16 スーパーマイクロポーラスシリカのナノ細孔を用いた有機蛍光体の集積制御と蛍光特性  
(慶應義塾大) ○小川峻平、渡辺洋人、緒明佑哉、今井宏明
- P-17  $[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  への飽和および不飽和低級炭化水素の吸着とゲート効果発現特性  
(石巻専修大理工) ○菊池尚子、山崎達也
- P-18 一次元銅配位高分子の閉鎖空間への吸着  
(東京農工大) ○鈴木貴幸、小谷亮介、近藤篤、前田和之
- P-19 一次元錯体  $[\text{Cu}_2(\text{R-benzoate})_4(\text{dabco})]_n$  ( $\text{R} = \text{H}, 3\text{-F}$ ) の構造と吸着特性  
(北大電子研・北海道大院総化・北海道大院理) ○高橋由紀子、眞田孝輔、武田定、野呂真一郎、久保和也、中村貴義

- P-20 アルカリ処理がもたらすシリコアルミノリン酸塩系ゼオライトの水蒸気吸脱着性能の向上  
(徳島大院先端・徳島大院理工) ○堀内公太、佐藤文香、加藤雅裕、馬場雄三、杉山茂
- P-21 ZSM-5 ゼオライトの VOC 複数成分共存下における吸着特性  
(西部技研) ○成重晋作、古木啓明、岡野浩志
- P-22 吸着エネルギーシミュレーションによるゼオライト系脱硫剤探索の効率化  
(東京ガス) ○道幸立樹
- P-23 塩ドープ  $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子多孔質構造体の水蒸気吸着特性  
(富士電機) ○江後田和巳、足立栄希、岡本健次、齋藤秀介、浅田規、松本伸、中山伸一
- P-24 温度スイング吸着 (TSA) 法を用いた室内環境中の  $\text{CO}_2$  除去  
(西部技研) ○屋形知尋、黒田彩子、井上宏志、岡野浩志
- P-25 オルガノゲルの結晶・非結晶相における VOC 吸・脱着応答の QCM 観測  
(東洋大・東京農工大・明大) ○清田佳美、徳山英昭、鈴木寛之、古谷英二
- P-26 NIPA-DMA PAA ゲルスラリーの LCST 制御と  $\text{CO}_2$  吸・脱着特性の相関  
(明大・東洋大) ○天野裕斗、清田佳美、古谷英二
- P-27 水溶液中におけるホタテ貝殻粉末の Sr イオン吸着特性  
(東理大) ○三原史寛、秋山好嗣、竹内謙、井手本康
- P-28 脱着スキニングカーブを利用した高黒鉛化炭素に対する Kr 吸着挙動  
(徳島大院理工) ○中島功貴、堀河俊英、外輪健一郎、J.R. Alcántara-Avila
- P-29 プルシアンブルー固定化球状吸着材の調製方法の検討およびそのセシウム吸着特性  
(徳島大院理工) ○白井大輝、小西駿介、堀河俊英、外輪健一郎、J.R. Alcántara-Avila
- P-30 アミン修飾メソ多孔体の  $\text{CO}_2$  吸着性能に及ぼす隣接アミノ基間距離の影響  
(奈良先端大) ○東條彩音、沼口遼平、山田秀尚、余語克則
- P-31 ナノポーラスナノ銀粒子マクロ球体  
(産総研) 伍曉麗、呉浩怡、○王正明、愛澤秀信



# 技術ハイライト

## PSA 法による 高炉ガスからの炭酸ガス分離技術の構築

### Construction of PSA Technology for the Separation of Carbon Dioxide from Blast Furnace Gas

JFE スチール株式会社 スチール研究所  
環境プロセス研究部

JFE Steel Corporation Steel Research Laboratory  
Environmental Process Research Department

原岡 たかし、紫垣 伸行、茂木 康弘、鷲見 郁宏  
Takashi Haraoka, Nobuyuki Shigaki  
Yasuhiro Mogi, Ikuhiro Sumi

#### 1. はじめに

我が国の CO<sub>2</sub> 排出量は 12 億 6500 万トン（2014 年度確報値）であり、そのうち、鉄鋼業からの排出量は 1 億 9180 万トン（一般社団法人日本鉄鋼連盟）と 15% を占める。日本鉄鋼連盟では排出量の 30% 削減を目標として、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）より支援を受けて、環境調和型製鉄プロセス技術開発（CO<sub>2</sub> Ultimate Reduction in Steel-making Process by Innovative Technology for Cool Earth 50、略称 COURSE 50）プロジェクトを進めている。本プロジェクトでは、鉄鉱石を還元する原料を炭素から水素に転換すること、および、鉄鉱石還元炉である高炉から副生するガス（高炉ガス）に含まれる CO<sub>2</sub> を分離回収することでの達成を目指している。また、分離回収に要するエネルギーを製鉄所内の排熱を利用してまかなうための排熱回収技術開発も行っている。

高炉ガスからの CO<sub>2</sub> 回収技術としては、アミン類を用いた化学吸収法と吸着剤を用いた PSA による物理吸着法を並行して開発してきており、JFE スチールでは後者を担当している。二つの回収技術を並行して検討する理由としては、製鉄所によってエネルギー事情や回収可能な排熱およびそのコスト等に差異があるため、これに応じて分離回収技術を適宜選択できるようにするためである。

#### 2. これまでの開発経緯

高炉ガスからの CO<sub>2</sub> 分離に PSA 法（圧力スイング

吸着法）を適用するにあたり、高炉ガスに適した吸着剤の選定を行い、ラボ PSA 装置にて基本的な分離条件の選定を行った結果、CO<sub>2</sub> 吸着量、および、高炉ガスの他の成分である N<sub>2</sub> および CO との吸着量との違いから 13X 型ゼオライトを選定した。次いで、炭酸ガス回収能力 3 トン／d（設計能力）の PSA 設備（通称：ASCOA-3：Advanced Separation system by Carbon Oxides Adsorption）を弊社西日本製鉄所福山地区に建設して、製鉄所内の実際の高炉ガスから CO<sub>2</sub> を分離する実験を進めている。写真 1 および図 1 に弊社に設置した PSA 設備（ASCOA-3）の外観写真（建設当初）、および、概略フローを示す。詳細については既報<sup>1)</sup>をご参照いただきたいが、開発における主要課題は回収コストをいかに引き下げるかにあり、本プロジェクトでは CO<sub>2</sub> 1 t 当たりの分離回収コスト目標を 2,000 円以下としている。ここで、一般的にはより高純度とする方が高コストとなるため、本開発では、ガス分離後の CO<sub>2</sub> 液化処理の際にも不純物ガス除去効果が得られることから、ガス分離での目標濃度を 90～95% とした。



写真 1 ASCOA-3 外観

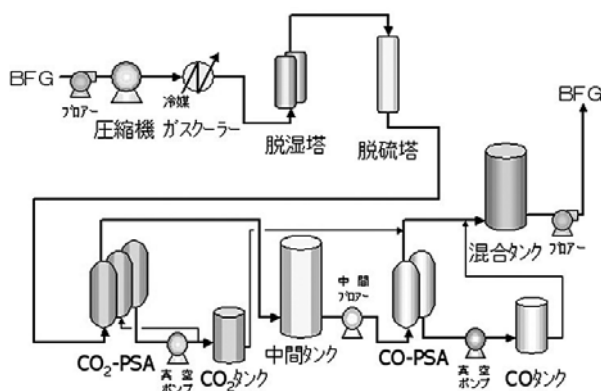


図 1 ASCOA-3 概略フロー

製鉄所内の高炉（Blast Furnace）から発生した高炉ガス（BFG：Blast Furnace Gas、本プロジェクトにおける代表的ガス組成  $N_2$  42%、 $CO$  20%、 $CO_2$  32%、 $H_2$  4%、 $H_2O$  飽和）はブローおよび圧縮機、ガスクーラー、脱湿装置を経て、吸着剤が充填された吸着塔および自動弁からなる  $CO_2$ -PSA 設備に流量  $\sim 500 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ （ $\sim 30 \text{ NL/min/kg}$  - 吸着剤）、到達圧力 50 kPaG で導入される。高炉ガスに含まれる成分のうち、吸着剤に吸着しにくい成分は吸着塔を通過して後段の中間タンク以降に送られ、他方、吸着剤に吸着された、主に  $CO_2$  からなる成分は真空ポンプで吸着塔内を到達圧力 -95 kPaG まで減圧することによって吸着剤から脱離され回収される。また、この際に脱離されるガスの  $CO_2$  濃度が低い場合には、真空ポンプで脱離させた成分の一部を再度吸着塔に導入することによって、吸着塔内の  $CO_2$  濃度を上昇させる「洗浄（Purge）」と呼ばれる工程にて回収  $CO_2$  濃度の調整を行う。

これらの設備構成、および、分離における運転工程は実用機においても同様になると考えられ、ASCOA-3での試験結果を元に実用機サイズでの設備構成の検討、コスト試算も実施している。現時点で見込まれるコスト構成は図2のようになっている。建設費が約40%、運転費が約50%である。また、運転費で大きな割合を占めるのは真空ポンプの電力コストであって運転費の60%近くを要する。また、高炉ガスを除湿する電力および装置のコストも少なくない。

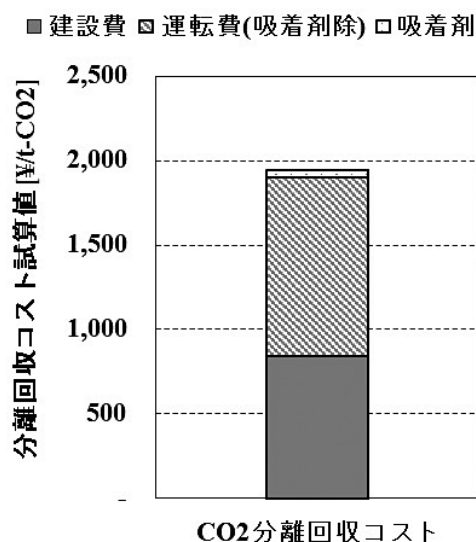


図2  $CO_2$  分離回収コストおよび電力消費の内訳

このような経緯にて当初の目標である  $CO_2$  分離回収コスト 2,000 円/t- $CO_2$  が概算にて達成可能となった。

ているが、さらなるコストダウンの可能性について検討を進めており、本稿では、その状況について紹介する。

### 3. 脱着に関連するコストの低減

真空ポンプの動力は吸着剤からガス成分（主に  $CO_2$ ）を脱着させるために消費される。減圧が緩い場合には動力は小さいが、脱着するガス成分の量も減少するために原単位（回収されるガス成分量当たりの所要動力、本テーマでは  $CO_2$  回収 1 t 当たりに要する動力で算出）は却って増大する。一方で減圧を厳しくした場合にもある程度以上になると急激に動力が増大することはよく知られている。このため、減圧時の到達圧力を最適な値に管理する必要がある。

また、ラボ PSA 装置ではほとんど問題とならないが、実機を想定した場合には、吸着剤充填層による圧力損失の影響が予想される。図3に脱着工程での吸着塔上下部での圧力の時間変化を示す。吸着剤充填層の層厚はガスを流通させる方向において 1500 mm を有しており、断面径が 1.5 mm  $\Phi$  の吸着剤を使用した試験では脱着工程での到達圧力の差は吸着塔の上下で約 3 kPa にまで達する。すなわち、圧力損失が影響する吸着剤充填層の上部で圧力到達値を 9 kPa とした場合には、下部では 6 kPa まで減圧する必要がある。他方、吸着剤メーカーで試作した断面径 3.0 mm  $\Phi$  の吸着剤にて吸着剤充填層内の圧力損失の測定を行った結果、断面径 1.5 mm  $\Phi$  の吸着剤に比べて圧力損失を約 1/3 に低減できることが分かっている。

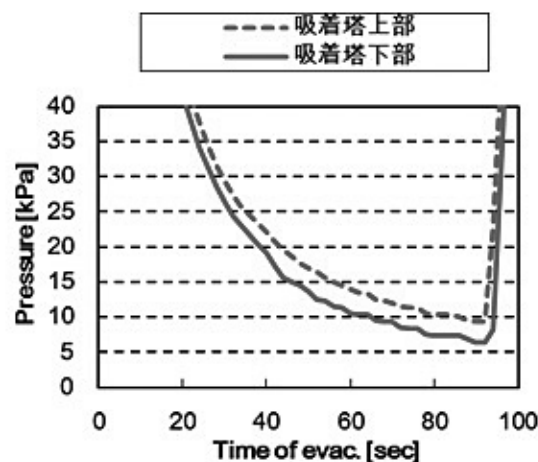


図3 ASCOA-3での脱着工程における塔内圧力変化挙動

真空ポンプ性能曲線から推算した、ポンプの吸引圧力と消費電力の関係を図4に示す。到達圧力を緩和で

すれば所要電力の削減が可能であることが分かる。このため、ASCOA-3において断面径3.0mmΦの剤を使用した高炉ガスのCO<sub>2</sub>分離試験を進めている。

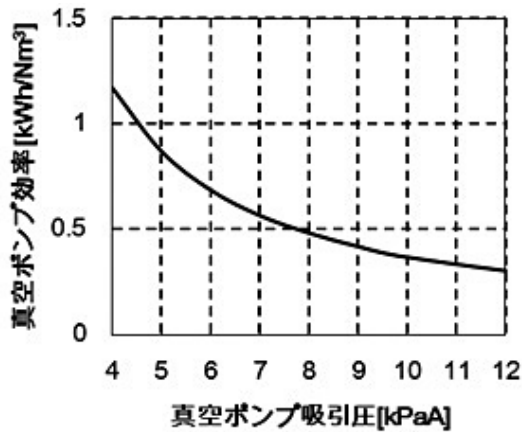


図4 真空ポンプでの吸引厚と消費電力との関係

#### 4. 吸着剤断面形状の影響

ASCOA-3における断面径3mmΦの吸着剤の使用にあたっては、従来の断面径1.5mmΦの吸着剤に比べて、断面径が大きくなる分外部表面積（N<sub>2</sub>で測定されるBET表面積ではなく、吸着剤の円筒状形状の外面積）の減少の影響も懸念されるので、吸着剤の径を含む断面形状の影響について評価した。使用した剤は断面径1.5mmΦ吸着剤および3mmΦ吸着剤のほかに、1.2mmΦ吸着剤、断面形状が三つ葉型の吸着剤である（表2）。

表2 吸着剤形状の影響評価に使用した吸着剤

| 3mm径品<br>外表面積比:0.5 | 1.5mm径品<br>外表面積比:1.0 | 1.2mm径品<br>外表面積比:1.25 | 三つ葉型(1.63mm径)<br>外表面積比:1.16 |
|--------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 粒径UP品              | ASCOA-3使用品           | 比較品                   | 外表面積UP品                     |
|                    |                      |                       |                             |

(1.5mm径品の外表面積=1)

図5に吸着剤の外表面積とCO<sub>2</sub>回収率との関係を図示した（回収ガスのCO<sub>2</sub>濃度は90%）。吸着工程当りに流通させる原料ガス流量を40NL/kg-吸着剤と20NL/kg-吸着剤の2条件で行った。いずれも吸着剤の外表面積の影響は見られなかった。

また、吸着剤充填層への原料ガスおよび洗浄ガスの流通方法による、CO<sub>2</sub>分離動力低減効果について調べるために、図6および写真2に示すような分割型の吸着塔を製作して試験を行っている。

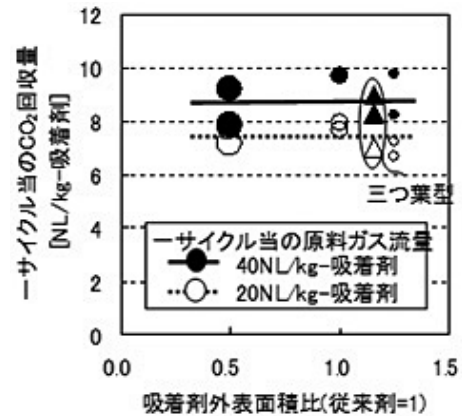


図5 吸着剤形状とCO<sub>2</sub>回収率との関係

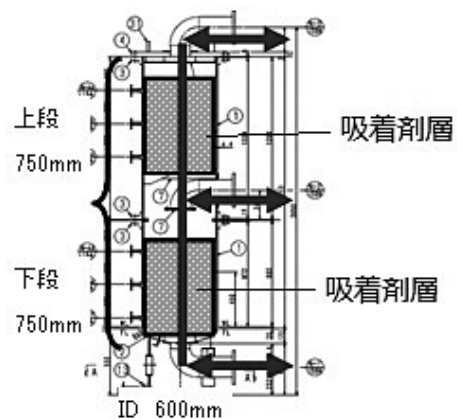


図6 二段吸着塔概略図（矢印はガス流通方向）



写真2 二段吸着塔外観写真

#### 5. 除湿コスト削減

13X型ゼオライトのような水分の影響が懸念される親水性ゼオライトを使用したCO<sub>2</sub>分離では除湿に関するコスト削減も重要であり、原料ガスの露点の影



響もラボ PSA 試験を行い評価している。原料ガスへの水分付加は図 7 のようにガスの一部を洗浄ビンに導入して水バブリングさせることで行い、この水分付加ガスと乾燥ガスとの混合比で露点を調整した。原料ガス露点 0℃ および -10℃ で PSA 試験した結果を図 8 に示す。原料ガス露点が 0℃、-10℃ の場合ともに水分供給量（積算）が吸着剤重量の 20% 程度までは CO<sub>2</sub> 回収率が低下する傾向が見られた。一方、水分供給量が 20% を超えると、分離性能はほぼ維持されていることが分かった（ガス露点 -10℃ 試験）。

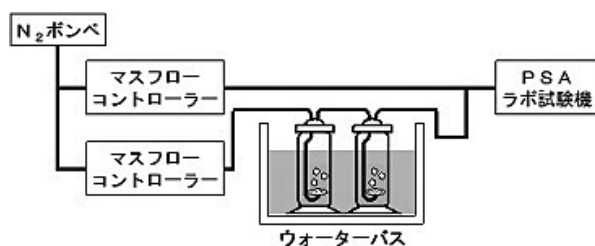


図 7 水分供給システム概略 (N<sub>2</sub> ガスのみ表記)

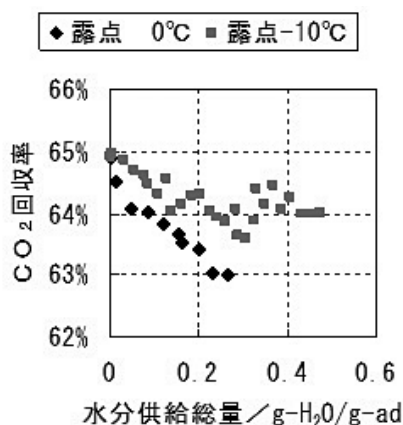


図 8 水分添加試験における PSA 性能の推移

図 9 には試験時の試験時の水分のマテリアルバランスを示した。なお、原料ガスと回収ガス以外に PSA で分離されるガスには湿分はほとんど含まれていないため、図には回収ガス中の水分のみを示した。露点 0℃、-10℃ ともに、水分供給量が吸着剤重量比で 0.2 までは回収ガス中の水分量は供給水分量に比べて少ないが、それ以上では、原料ガスで持ち込まれる水分と脱着ガスに含まれる水分がほぼバランスしており、試験初期を除いて吸着剤への水分蓄積はほとんどないと推定される。

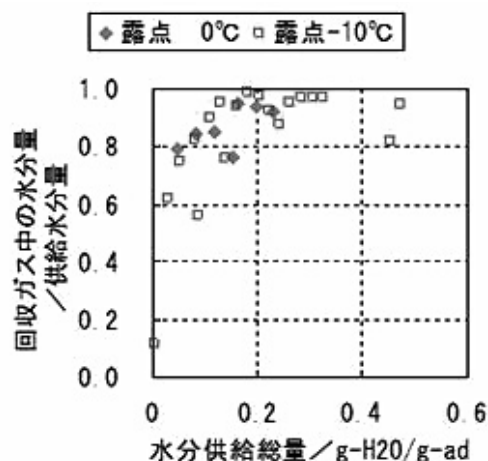


図 9 水分添加試験における水のマテバラ

これらの結果を元に、ASCOA-3 で原料ガスの除湿量を調整して原料ガス露点で -30℃ とし長期のガス分離試験を実施した。なお、原料ガス露点を -30℃ とした理由は、原料ガス中の水分のほとんどが CO<sub>2</sub> を主成分とする脱着ガス中に移行した場合に露点の上昇するため、冬季の運転では脱着ガスの配管内で結露する恐れがあり、これを避けるためである。CO<sub>2</sub> 回収量の時間変化を図 10 に示す。1000 時間にわたる試験期間での回収量変化は認められず、ラボ PSA 試験と同様に ASCOA-3 でも良好な CO<sub>2</sub> 分離性能を維持していた。

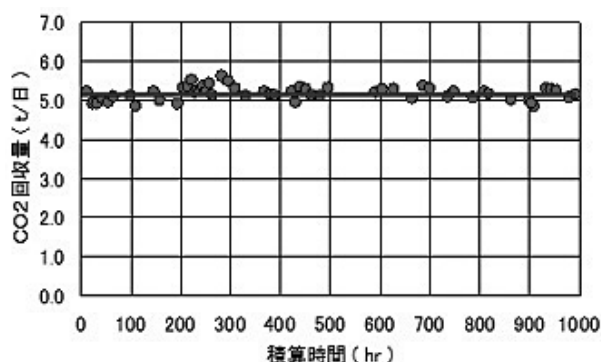


図 10 ASCOA-3 での長期連続試験状況 (露点 -30℃)

また、長期連続試験時の水分の挙動を図 11 に示す。原料ガス中の水分は、オフガス、および、脱着ガスに含まれる水分として排出される他、吸着剤に吸着する。吸着剤に吸着する水分は試験時間とともに減少し 800 時間以降は吸着剤への吸着はほとんどなくなるため、これ以上の水分蓄積による吸着剤性能への影響はないと予想される。

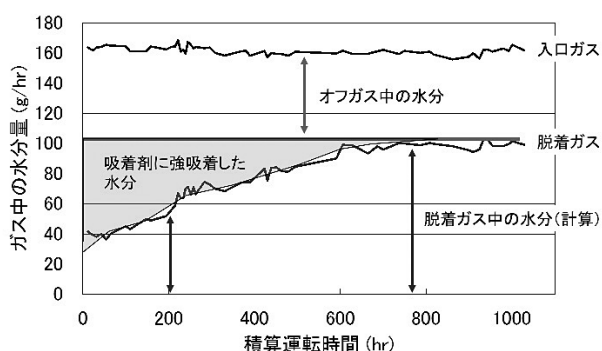


図 11 ASCOA-3 での長期連続試験時の水分の分配

通常、ゼオライトを吸着剤とした  $\text{CO}_2$  分離では露点を  $-60^\circ\text{C}$  程度まで除湿する。今回の ASCOA-3 試験結果を元に、原料ガス露点を  $-30^\circ\text{C}$  と除湿の程度を緩和可能であることが明らかとなったため、除湿コストの低減が可能となった。

## 6. おわりに

PSA による高炉ガスからの  $\text{CO}_2$  分離技術の開発状況について、分離回収コストの低減に関する取り組みについて紹介した。また、これらが吸着剤の基礎特性に基づいたものである点も合わせて説明した。PSA 法自体は既に実用化もされている技術であり、そのコストダウンは小さな改良を地道に積み上げることではかなされない。弊社は吸着剤の開発メーカーではないが、PSA 技術のさらなる展開および所内有効活用を推進する立場として、吸着剤メーカーとの連携において、これまでとは吸脱着特性の大きく異なる新規材料が開発されるのを期待している。

なお、本技術に関しては未だ開発途中の段階で詳細を開示出来ない項目も含まれるため、概要のみの記載とさせていただいている部分がありますことをご容赦いただきたく存じます。

## 7. 謝辞

本研究開発は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援を受けて行われております。紙面を借りて謝意を表します。

## [参考文献]

- 1) H. Saima, *Adsorption News* 27, 11 (2013).



原岡 たかし  
JFE スチール株式会社  
スチール研究所  
環境プロセス研究部  
主任研究員



紫垣 伸行  
JFE スチール株式会社  
スチール研究所  
環境プロセス研究部  
主任研究員



茂木 康弘  
JFE スチール株式会社  
スチール研究所  
環境プロセス研究部  
主任研究員



鷺見 郁宏  
JFE スチール株式会社  
スチール研究所  
環境プロセス研究部部長





開く。このとき、吸着が起こらなければ、ボイルシャルルの法則より、圧力は  $P_{bs}$  となるが、吸着が起こるため、圧力は  $P_{bs}$  より下がりが平衡まで待つと  $P_e$  となる。このため吸着量は基準容積部に導入された初期導入圧より求めた初期物質と基準容積部と死容積部の合計容積内で平衡となった平衡圧より求めた平衡物質の差より求められる。長所としては試料の温度平衡が取りやすく、欠点としては、吸着量を圧力変化と各容積から間接的に求めるため、各点での誤差が伝搬しやすいこと、また、気体の状態方程式より吸着量を算出するため、非理想性の補正を行う必要がある。

(2)の重量法は、吸着前後の質量変化から吸着量を求めることができる。重量測定部と系内が一体化されているものと、分離されている磁気浮遊天秤がある。分離されている磁気浮遊天秤は、腐食性のガスや高圧での測定が可能であり、系内の密度を測定することができるため、非理想性の補正を行う必要はない。吸着量を質量でダイレクトに測定できることから、誤差の伝搬は少ないが、温度平衡が取りにくいという欠点がある。

(3)のパルス法は主に熱伝導度検出器 (TCD) を検出器として用い、担体上の金属触媒の露出割合やその表面積を算出する方法として用いられている。濃度既知の標準ガスをパルス状に導入させ TCD より得られるピークと、吸着時のガス消費量から吸着量を求めるという方法である。主として、触媒評価装置に用いられ、測定時間が短い点が利点として挙げられる。

(4)の流動法は(3)同様に TCD を検出器として用い、 $N_2$  と He 等をマスフローコントローラー等で混合させ、 $LN_2$  温度下で混合させたガスを流通、吸着させ、常温に戻した際に脱着して出てくる脱着量から吸着量を求める方法である。常温で吸着する試料には不向きな測定であるが、いわゆる BET 1 点法と呼ばれる比表面積測定に用いられることが多い。

以上の4つの方法は各装置メーカーが、圧力、温度、容積、流量をコントロールしているが、吸着量は単位質量当たりで算出される。このため、ユーザーが試料を適切な温度で前処理した後の質量を“正確”に測定するという操作は必要不可欠であることを付記しておく。

### 3. 定容量法における吸着量算出方法

先に記載の通り、定容量法での吸着量を算出する場合、気体の状態方程式を基本としている。より正確に

吸着量を得るためには、いくつかの注意すべき点があり、((1)死容積 ( $V_d$ ) 測定、(2)測定中の死容積の取り扱い、(3)極低相対圧領域での平衡圧、(4)非理想性の補正、(5)吸着量計算) これらについて以下に整理する。

#### 3-(1) 死容積測定

定容量法において吸着等温線の測定では、試料の質量 (体積) が、測定毎に異なるため、通常、吸着測定前に He を用いて死容積 ( $V_d$ ) を測定する必要がある。これは、吸着プローブ分子が、He 分子がアクセス不可能な細孔へ拡散しない。また、測定温度において細孔表面に吸着しない。という事が前提である。しかしながら、これらの前提は必ずしも成立せず、得られた吸着等温線は正しくないものになるということがいくつかの論文で主張されている (Malbrunot et al. 1991<sup>2)</sup>; Neimark et al. 1997<sup>3)</sup>; Gumma et al. 2003<sup>4)</sup>; Silvestre-Albero et al. 2013<sup>5)</sup>)。たとえば、Silvestre-Albero らは、活性炭についての 77.4 K における窒素吸着等温線の測定において、死容積測定に用いた He 分子は真空排気を行っても活性炭の極めて小さいマイクロ孔内に残存 (ヘリウムがごく小さな細孔にトラップ) し、結果として低相対圧領域における吸着等温線の形状に影響を及ぼすことを報告している。このようなことから、最近改訂された、IUPAC テクニカルレポート (Thommes et al. 2015<sup>6)</sup>) では、試料の真密度 (pycnometric density)、質量および空の試料管の容積を吸着等温線の測定とは別に求め、それらの値から死容積値を算出することを推奨している。しかしながら、ピクノメーターで測定する真密度の値は、試料の量、セルサイズ、大気 (水分量) のような測定環境に左右され (Viana et al. 2002<sup>7)</sup>)、とりわけマイクロ孔を有する親水性の試料では、大気中の水分吸着によって多くの誤差を含む可能性がある。水分吸着による影響を避けるには、前処理後に試料を大気に触れさせることなく密度測定を行う必要があるが、一般に利用可能な市販の装置 (He ピクノメーター) ではそのような操作を行うことは難しい。さらには、低温 (測定温度) における死容積値は実際の測定からではなく、室温での死容積値を用いた計算から得ることになり、この点も誤差の要因になりうる。このようなことから、筆者らは特に極低圧 ( $P/P_0=1E-8$ ) からの吸着等温線測定を行う場合、ゼオライトや活性炭のようなマイクロポーラス材料のみならず、無孔性のサンプルであつても、He 分子を用いた死容積測定をサンプル前

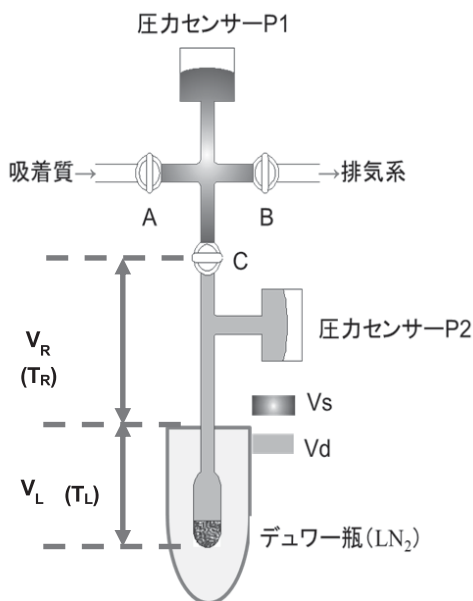


図2. 市販の定容量法測定装置概念図

処理後（吸着測定前）に行うのではなく、吸脱着測定後に行う事を推奨している。

この死容積算出において、図2のような装置構成について考える。吸脱着測定後、十分 Vs 部と Vd 部を排気したのち、基準容積部 Vs に設置された圧力センサーの値 P1 と死容積部 Vd 部に設置された圧力センサーの値 P2 より死容積を求める。He の吸着量はゼロであるため、He ガスを導入した際の量と平衡時の量のから容積を算出することができる。

左辺に He 導入時に Vs 部に含まれるガスの量と前の点での Vd 部に含まれるガスの残量を取り、右辺に平衡時の Vs、Vd 部に含まれるガスの残量をとると、下記の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} P1_i(n) \times Vs + P2_e(n-1) \times Vd(n-1) \\ = P1_e(n) \times Vs + P2_e(n) \times Vd(n) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、

- $P1_i(n)$  :  $n$  点目での導入圧 (P1 センサー, Pa)
- $P1_e(n)$  :  $n$  点目での平衡圧 (P1 センサー, Pa)
- $P2_e(n-1)$  :  $(n-1)$  点目での平衡圧 (P2 センサー, Pa)
- $P2_e(n)$  :  $n$  点目での平衡圧 (P2 センサー, Pa)
- $Vd(n-1)$  :  $(n-1)$  点目での  $Vd$  (算出値,  $\text{cm}^3$ )
- $Vd(n)$  :  $n$  点目での  $Vd$  (算出値,  $\text{cm}^3$ )
- $Vs$  : 基準容積 (装置固有の規定値,  $\text{cm}^3$ )

(1)式を  $Vd(n)$  について解くと、

$$Vd(n) = \frac{(P1_i(n) - P1_e(n)) \times Vs + P2_e(n-1) \times Vd(n-1)}{P2_e(n)} \quad (2)$$

通常、死容積測定は、(1)式の操作を何度か繰り返し、その平均値を用いることが通常である。また、非理想性を考慮した吸着量計算には、この液体窒素温度下の死容積測定とともに、常温雰囲気下での死容積測定も併せて行う必要がある。本件については後述で述べる。

### 3-(2) 吸着等温線測定中の死容積変化の取り扱い

水を冷媒とした循環機等を用いた常温近くの等温線測定では、死容積がほぼ変化しないとして、吸着量計算を行う。一方、 $\text{LN}_2$  や  $\text{LAr}$  等の冷媒としたデュワー瓶を用いた測定の際には、冷媒が測定中蒸発するため、死容積が測定初期から変化する。さらに、大気圧変動、酸素等の冷媒への溶解や室温変化により冷媒の蒸発量は一定ではなく、測定中随時変化している。そこで、各市販のメーカーは吸着等温線測定中に  $Vd$  の値を変化させないような工夫（下記①～④）もしくは吸着測定中の  $Vd$  の変化を補償（下記⑤）することを行っている。

- ① 真空ジャケット法
- ② デュワーエレベーター法
- ③ 等温ジャケット法
- ④  $\text{LN}_2$  移動法<sup>1)</sup>
- ⑤ ブランク試料管ブレ測定法

①～④についてはいずれも測定中に  $Vd$  が若干変化し、⑤については前もって測定した  $Vd$  の変化値を用いた方法であるが、常に  $Vd$  の変化値が一致するという補償は全くない。そこで、筆者らはこれらの問題を克服すべく、死容積連続測定法 (AFSM<sup>TM</sup>: Advanced Free Space Measurement)<sup>8)</sup>を開発し、死容積の連続的な変化に対応した、吸着等温線測定法を提案している。本方法は吸着等温線測定中、デュワー瓶内の液体窒素が蒸発することにより液面レベルが徐々に減少し、サンプル管の死容積は刻々と変化していく事をそのまま利用することとした。つまり、圧力計を備えたポートに死容積リファレンス管（空の試料管：測定に使用する試料管と同径）を測定用の試料管と並べて液体窒素に浸し（図3）、吸着測定前に、サンプル管とリファレンス管の死容積を測定した後、刻々と変化するリファレンス管の圧力値から  $Vd$  の変化率を算出し、サンプル管内の死容積を算出するという方法である。具体的には、いま、液体窒素の液面が図3のレベル1の状態にあるとし、サンプル管の死容積を  $Vd_{\text{(smp)}}(1)$ 、死容積リファレンス管の死容積およびそのときの圧力をそれぞれ  $Vd_{\text{(ref)}}(1)$ 、 $P_{\text{(ref)}}(1)$  とする。次に、液体窒素が

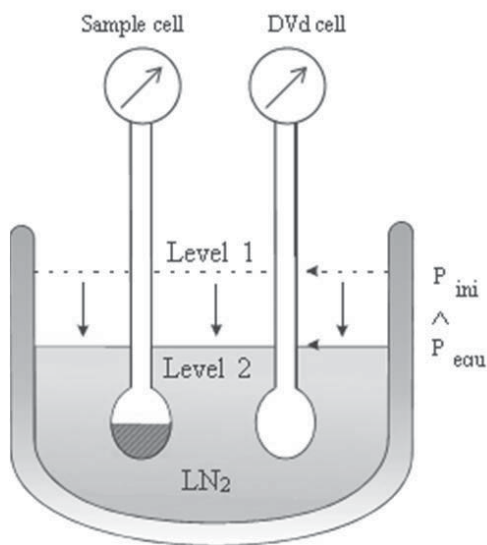


図3. 死容積連続測定 (AFSM<sup>TM</sup>) 概念図

レベル2まで低下したときの死容積リファレンス管の圧力を  $P_{(ref)}(2)$  とすると、レベル2での死容積リファレンス管の死容積  $Vd_{(ref)}(2)$  および  $\Delta Vd_{(ref)}$  は、式(3)、(4)の様に表すことができる。

$$Vd_{(ref)}(2) = Vd_{(ref)}(1) \times P_{(ref)}(1) / P_{(ref)}(2) \quad (3)$$

$$\Delta Vd_{(ref)} = Vd_{(ref)}(2) - Vd_{(ref)}(1) \quad (4)$$

試料管と死容積リファレンス管の死容積変化は径が等しい ( $\Delta Vd_{(smp)} = \Delta Vd_{(ref)}$ 、弊社データより  $\pm 0.2\%$  以内) ため、レベル2での試料管の死容積  $Vd_{(smp)}(2)$  は、式(5)の様に表すことができる。

$$Vd_{(smp)}(2) = Vd_{(smp)}(1) + \Delta Vd_{(smp)} = Vd_{(smp)}(1) + \Delta Vd_{(ref)} \quad (5)$$

このようにして、各測定点での死容積を実測補正することにより、信頼性の高いデータを得ることが可能となる。図4に液体窒素を冷媒として用いた際のリ

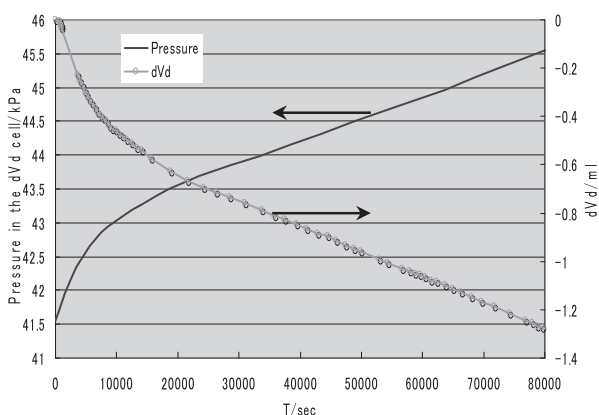


図4. リファレンス管内圧力変動および Vd 変化

ファレンス管の圧力変化と Vd の変化量を表した。液体窒素の液面のレベル低下により、リファレンス管内の圧力が上昇するため、これを上式より換算すると結果的に Vd の減少が起きている事がわかる。別途、本条件においてレベルコントロールを用いた制御を行ったとし、液体窒素の液面レベルが  $\pm 1$  mm 変化すると仮定すると約  $0.073 \text{ cc(STP)} / \text{g}$  の吸着量変化に相当し、この変化を表面積に換算すると  $0.12 \text{ m}^2 / \text{g}$  のエラーをもつことになる<sup>9)</sup>。通常、吸着等温線測定のエラーは本項だけではないため、この値より大きなエラーになることが十分予測できる。これらのことから、通常、低比表面積サンプルの吸着測定の際には飽和蒸気圧の低いクリプトンガスを用いるか、巨大な試料管に多量の試料を充填することにより測定を行っているが、死容積連続測定法を用いることにより窒素を用いても、十分に低比表面積の評価が可能となるばかりでなく、液体窒素等の冷媒の液面レベルコントロールが不要となったため、装置の構造を簡略化することが可能となった。

### 3-(3) 極低相対圧領域での平衡圧

最新の吸着等温線測定装置は、材料のマикро、メソ、マクロポアの解析を行う事を目的に、より低相対圧から高相対圧まで測定を可能としている。より低相対圧 (極低相対圧) からの測定において十分注意する点の1つに吸着ガスの圧力を測定している装置内部と LN<sub>2</sub> 等の冷媒に浸されているサンプル部分が内径数 mm と細い配管でつながっているとき、両者圧力には違いがあることを知っておく必要がある。これをサーマルトランスピレーション (熱遷移) 効果といい、式(6)で表される。

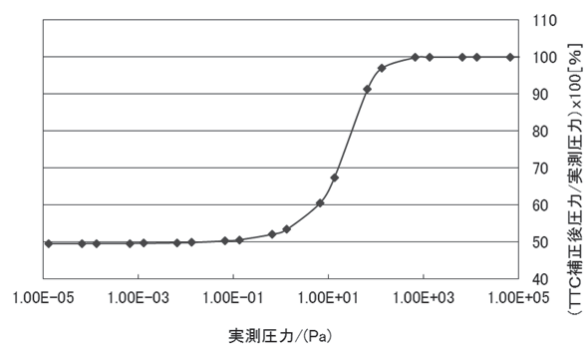


図5. サーマルトランスピレーション補正 (N<sub>2</sub>・77.4 K)

$$\begin{aligned} \frac{P_R}{P_L} &= \frac{AX^2 + BX + C\sqrt{X} + \sqrt{\frac{T_R}{T_L}}}{AX^2 + BX + C\sqrt{X} + 1} \quad (6) \\ X &= \frac{P_R \times 760}{101.325} \times d \\ &= 7.50 \times 10^{-3} \times P_R \times d \\ d &= \sqrt{d_t^2 - d_r^2} \\ A &= 1.4 \times 10^4 \times \exp(1.17 \times D \times 10) \times T^{-2} \\ B &= 5.6 \times \exp(1.40 \times D \times 10) \times T^{-1} \\ C &= \left( \frac{1.10 \times 10}{D} - 14 \right) \times \frac{1}{\sqrt{T}} \\ T &= \frac{T_R + T_L}{2} \end{aligned}$$

ここに各パラメータを以下にあらわされる。

$P_R$ ：圧力計（空気恒温槽中）の圧力（Pa）

$P_L$ ：試料部（吸着温度中）の圧力（Pa）

$T_R$ ：空気恒温槽温度（K）

$T_L$ ：吸着温度（K）

$d$ ：サンプル管内径（mm）

$D$ ：分子直径（nm）

$d_t$ ：サンプル管内径（mm）

$d_r$ ：ガラス棒外径（mm）

(6)式において、 $AX^2 + BX + C\sqrt{X} = P_{tc}$  とすると、試料部の圧力  $P_L$  は以下の式(7)で表され、平衡取得時の圧力として用いられる。

$$P_L = P_R \times \frac{P_{tc} + 1}{P_{tc} + \sqrt{\frac{T_R}{T_L}}} \quad (7)$$

上記の式を用いて、 $N_2$  の 77.4 K において、サンプル管内径を 7 mm、ガラス棒外径を 6 mm とした際のサーマルトランスピレーションの影響を表したものを図 5 に示す。平衡圧が  $1E-5$  Pa から 0.1 Pa までは恒温槽内の圧力計の読み値に対して、実際のサンプル部の圧力は約半分程度の値になることが分かる。さらに、平衡圧 1000 Pa までは徐々にその値は変化し、1000 Pa 以上で恒温槽内の圧力値と、サンプル部の圧力はほぼ一致することが分かる。このように、極低圧部から低圧部での液体窒素温度下での圧力値の取り扱いに十分気を付けて吸着量を算出する必要がある。

### 3-(4) 非理想性の補正

吸着量を求めるにあたって、実在気体を測定に使用することから、気体の非理想性を考慮しなければならない。非理想性は圧縮因子  $Z$  を用いて、物質量を計算する必要があるが、ここでは各部の容積に着目して

補正を行なうとして説明する。（図 2 参照）

基準容積部への補正は、空気恒温槽温度（ $T_R$ ）におけるボリアル係数を考慮して下式が成り立つ。

$$V_{S_{corrected}} = V_S \times \frac{1}{Z_R} \quad (8)$$

ここで、

$V_{S_{corrected}}$ ：測定ガスの非理想性を考慮した基準容積（ $cm^3$ ）

$Z_R$ ： $T_R$  における圧縮因子（ガス種・温度・圧力に依存）

一方、死容積部分の非理想性を補正するには吸着温度（ $T_L$ ）と空気恒温槽温度（ $T_R$ ）が異なるとき、吸着温度となる容積（ $V_L$ ）と空気恒温槽温度となる容積（ $V_R$ ）に分けることが必要となる。 $T_L \neq T_R$  のとき、試料管にサンプルが入った状態で、吸着温度における死容積（ $Vd$ ）は下式で求められる。

$$Vd = V_R + V_L \times \frac{T_R}{T_L} \quad (9)$$

試料管にサンプルが入った状態で、室温における死容積（ $Vd_{RT}$ ）を測定すると、下式の通りになる。

$$Vd_{RT} = V_R + V_L \quad (10)$$

吸着温度（ $T_L$ ）下にある部分の体積（ $V_L$ ）は上述の 2 式から連立方程式によって求められる。(9)式より、

$$V_R = Vd - V_L \times \frac{T_R}{T_L} \quad (11)$$

と変換し、(10)式に代入して  $V_L$  についてまとめると、(12)式が得られる。

$$\begin{aligned} V_L &= (Vd_{RT} - Vd) \times \left( \frac{T_L}{T_L - T_R} \right) \\ &= (Vd - Vd_{RT}) \times \left( \frac{T_L}{T_R - T_L} \right) \quad (12) \end{aligned}$$

(12)式より  $V_L$  を、(11)式と  $V_L$  より  $V_R$  を求めることができる。

$V_R$  には空気恒温槽温度での圧縮因子（ $Z_R$ ）を、吸着温度での圧縮因子（ $Z_L$ ）を反映させることによって、非理想性を考慮した死容積（ $Vd_{corrected}$ ）は下式で表現される。

$$\begin{aligned} Vd_{corrected} &= \left( Vd - V_L \times \frac{T_R}{T_L} \right) \times \frac{1}{Z_R} \\ &\quad + V_L \times \frac{T_R}{T_L} \times \frac{1}{Z_L} \quad (13) \end{aligned}$$

(8)式および(13)式を用いて、 $V_S$  部、 $V_d$  部に対して非理想性の補正を行なう。



### 3-(5) 吸着量計算

これまで整理した、死容積、死容積変化量、サーマルトランスピレーション効果ならびに非理想性の補正を用いて、吸着量を算出することができる。

まず、試料管へのガス導入前後の  $V_s$  部のガスの量からボイル・シャルルの法則より(14)式を得る。

$$V_{1(n)} = P_{1(n),ads} \times V_s \quad (14)$$

ここで

$$P_{1(n),ads} = \frac{P_{1,in}}{T_{R,in}} - \frac{P_{1,en}}{T_{R,en}}$$

$P_{1,in}$ :  $V_s$  部に導入したガス圧力 (Pa)

$P_{1,en}$ : ガス導入後の  $V_s$  部の圧力 (Pa)

$T_{R,in}$ :  $V_s$  部導入時の恒温槽温度 (K)

$T_{R,en}$ : 導入後の恒温槽温度 (K)

(14)式において、非理想性の補正を考慮(8)すると、(15)式が得られる。

$$\begin{aligned} V_{1(n)} &= P_{1(n),ads} \times V_{s,corrected} \\ &= P_{1(n),ads} \times V_s \times \frac{1}{Z_R} \end{aligned} \quad (15)$$

1点前の点 ( $n-1$  点目) で吸着していないガス (adsorptive,  $V_d$  部) の量を  $V_2$  とすると

$$V_{2n} = \frac{P_{2L(n-1)} \times V_{d,corrected(n-1)}}{T_{R(n-1)}} \quad (16)$$

現在の点 ( $n$  点目) で吸着していないガス (adsorptive,  $V_d$  部) の量を  $V_3$  とすると

$$V_{3n} = \frac{P_{2L(n)} \times V_{d,corrected(n)}}{T_{R(n)}} \quad (17)$$

吸着量には導入したガスの量から平衡時のガスの量を差し引いた量が相当するため、各点における吸着量変化 ( $\Delta V_a$ ) は下記の式で求められる。

$$\Delta V_a = (V_1 + V_2 - V_3) \times \left( \frac{273.15}{w_s} \times \frac{1}{101325} \right) \quad (18)$$

ここで、

$w_s$ : サンプル重量 (g)

最終的な吸着量 ( $V_a$ ) は  $\Delta V_a$  の積算であるから下記の式で算出できる。

$$V_a = \sum \Delta V_a \quad (19)$$

## 4. 吸着等温線の再現性

### 4-(1) 吸着等温線再現性と表面積再現性

死容積連続測定法 (AFSM<sup>TM</sup>) を備えた自動吸着等温線測定装置を用いて、全表面積に関する測定精度を検証した。イギリス LGC 製のグラファイト化カーボンブラック (LGC 2102 = Vulcan 3 G) と CRM 製の無孔性シリカを用いた。これらのサンプルは BET 多点法を用いて算出した比表面積の基準試料であり、それぞれ  $69 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.05 \pm 0.05 \text{ m}^2/\text{g}$  の基準値をもつ。<sup>10)11)</sup> 約 0.15 g の LGC 2102 を 305℃、3 h の真空排気を前処理条件として、窒素 (77 K) による 9 本の吸着等温線測定を行ったが、非常に再現性の高いデータが得られ 1 本の吸着等温線のように見えた (図 6)。通常、ガス吸着装置による測定精度には比表面積値の最小分解能を示しているが、本来この値のみでは不十分であると思われる。そこで、上記 LGC 2102 ならば

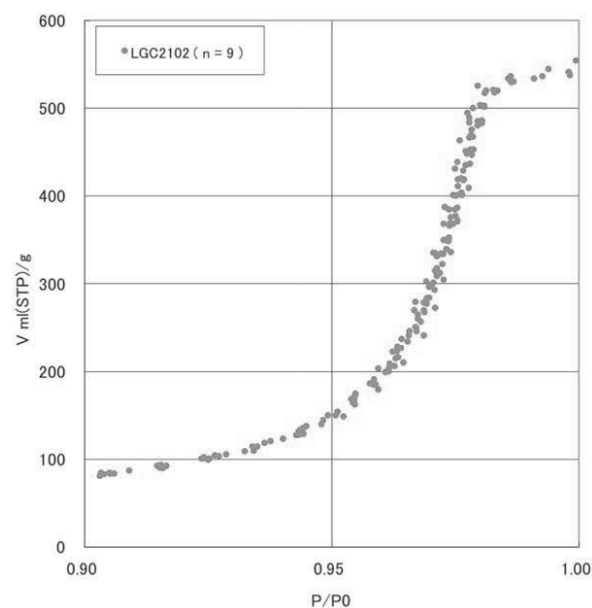
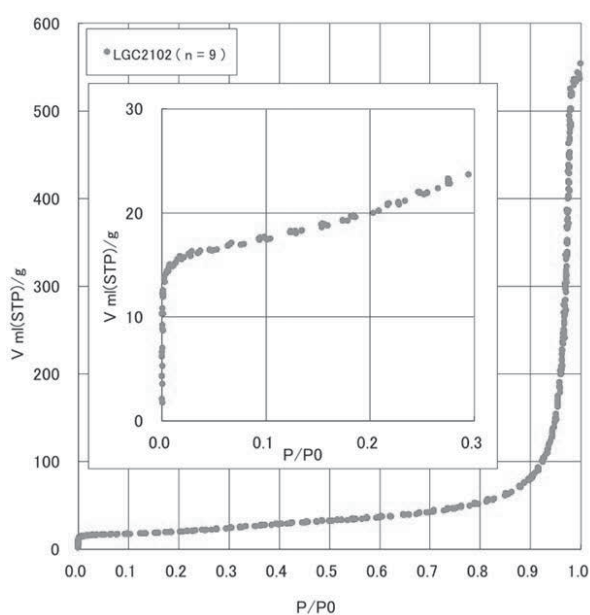


図 6. LGC 2102 吸着等温線 ( $\text{N}_2 \cdot 77 \text{ K}$ )



に CRM 170 の試料重量の変化による全表面積の再現性測定をおこなった。全表面積は相対圧 0.5 までの等温線から比表面積評価した値に重量値をかける事により算出した。測定精度のみの評価を目的とするため、同一の試料管を用いるとともに、秤量誤差を無くするため、1 回の秤量により数回の測定を行うこととした。また、LGC 2102 ならびに CRM 170 の前処理は測定の都度行うこととし、前処理条件は LGC 2102 において上記のとおりとし、CRM 170 については 140℃ で 12 h の真空排気を行った。なお、比表面積評価は BET 多点法により行い、LGC 2102 ならびに CRM 170 の BET 評価範囲は相対圧でそれぞれ、 $P/P_0=0.04\sim 0.145$  ならびに  $P/P_0=0.05\sim 0.30$  である。なお、最終的に以下の式(20)により測定再現性を求めた。

$$\text{測定再現性}(\%) = \pm \text{標準偏差} / \text{全表面積の平均値} \times 100 \quad (20)$$

全表面積に対する再現性を図 7 に示す。一般的に、従来法を用いた窒素 (77 K) における低比表面積評価は  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下では難しいとされてきたが<sup>12)</sup>、CRM 170 が安定的に測定できたことから、本方法による  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  程度の低比表面積測定は十分可能である事を実験的に証明することができた。また、全表面積の測定再現性は  $0.1 \text{ m}^2$  で約 7 %、 $0.75 \text{ m}^2$  で約 2 % となり、従来法である  $\text{LN}_2$  レベルコントロール法による死容積補正を行った場合、全表面積  $10 \text{ m}^2$  で再現性が約 2 % であったことから、死容積連続測定を行うことにより約 13 倍近く再現性の向上をもたらすことが可能となった。<sup>12)</sup>

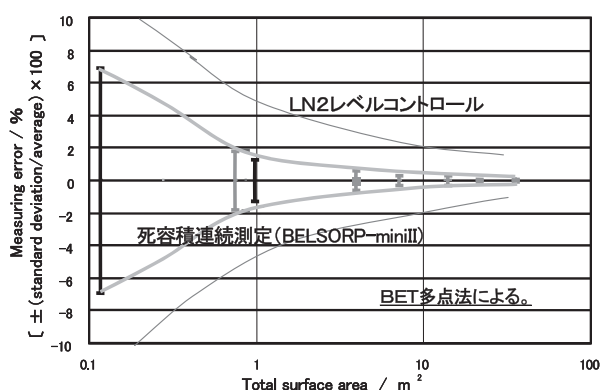


図 7. 全表面積に対する測定再現性 ( $\text{N}_2$ ・77 K)

#### 4-(2) 極低圧吸着等温線測定の再現性

より低被覆率での吸着挙動やマイクロ孔の吸着評価に対する十分な情報を得るために、自動吸着等温線測定装置を用いて極低相対圧かつ低被覆率からの吸着等

温線測定を表面特性の異なる 2 種類のカーボンブラック (GCB と CB) を極低相対圧 ( $P/P_0 = 1 \text{ E} - 8 \sim$ ) から測定し、 $\alpha_s$  データならびに等量微分吸着熱の取得により表面特性評価を行った。カーボンブラックは 305℃ の前処理を行い、測定した窒素吸着等温線 (77.4 K) から  $\alpha_s$  curves (図 8) を求めた ( $\alpha_s = V_{P/P_0}/V_{0.4}$ )。GCB (I) ( $S_{\text{BET}} = 70.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) と GCB (II) ( $S_{\text{BET}} = 54.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) はグラファイト化カーボンブラックで、前者は上記 Vulcan 3 G であり、後者は東海カーボン製のカーボンブラック #3845 (平均粒子径: 150 nm) である。表面積は異なっているが 2 本の  $\alpha_s$  curves は  $P/P_0 = 1 \text{ E} - 6 \sim 1 \text{ E} - 1$  付近において、いわゆる表面特性が均一 (homogeneous surface) の際に表れる吸着等温線のステップが見られ、全領域非常によく重なっていることから二つの試料の表面特性がほぼ同等と判定した。一方、CB ( $S_{\text{BET}} = 18.18 \text{ m}^2/\text{g}$ ) は旭カーボン製のカーボンブラック #51 (平均粒子径: 40 nm) で、 $P/P_0 = 1 \text{ E} - 7$  付近から窒素が徐々に被覆されていくものの、その  $\alpha_s$  curve にステップが見られず、表面特性はグラファイト化カーボンブラックよりも不均一 (heterogeneous surface) であることが吸着等温線から定性的に判断することが容易になった。これらの各データは 4～5 回繰り返し取得され、 $P/P_0 = 1 \text{ E} - 8 \sim$  約 0.9 までの再現性は  $\pm 1 \sim 3 \%$  以内 (GCB (II) 再現性: 表 1・CB 再現性: 表 2) と高い結果を得ることができ、高感度吸着装置を用いてこれまで不可能であった  $P/P_0 = 1 \text{ E} - 8$  ( $\alpha_s < 0.2$ ) か

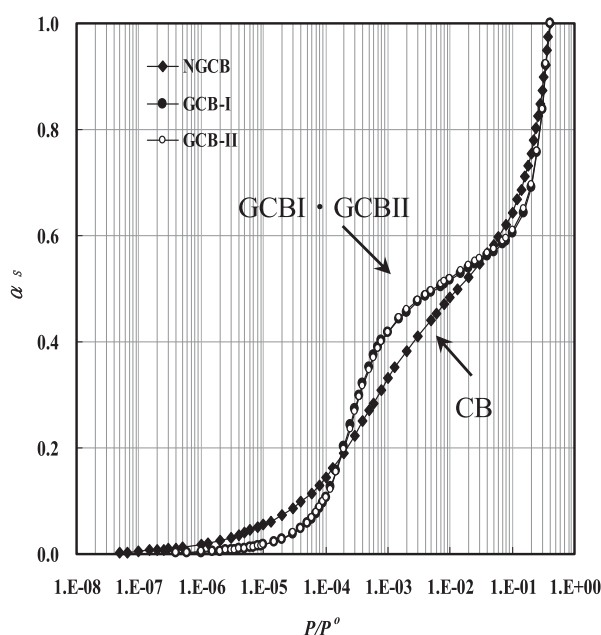


図 8.  $\text{N}_2$  (77 K) の  $\alpha_s$  curve (GCB I・II・CB)

表1.  $\alpha_s$ エラー( $\Delta\alpha_s$ )  
(GCB II ; 4測定分)

| P/P 0             | $\Delta\alpha_s$ |
|-------------------|------------------|
| $-10^{-7}$        | $\pm 3.0\%$      |
| $10^{-6}-10^{-4}$ | $\pm 2.0\%$      |
| $10^{-3}-0.8$     | $\pm 1.0\%$      |

表2.  $\alpha_s$ エラー( $\Delta\alpha_s$ )  
(CB ; 5測定分)

| P/P 0             | $\Delta\alpha_s$ |
|-------------------|------------------|
| $-10^{-7}$        | $\pm 3.0\%$      |
| $10^{-6}-10^{-4}$ | $\pm 2.0\%$      |
| $10^{-3}-10^{-2}$ | $\pm 1.5\%$      |
| $10^{-1}-0.9$     | $\pm 1.0\%$      |

らの  $\alpha_s$  curve 取得を可能とした。GCB (II) における相対圧 0.85 以上のデータ、ならびに CB における相対圧 0.9 以上のデータに関しては粒子間空隙への毛管凝縮と見られるヒステリシスが確認でき、BJH 法による細孔径ピークはそれぞれ GCB (II) : 60 nm、CB : 140 nm であったため  $\alpha_s$  curve から除外した。別途、相対圧  $1 \times 10^{-7}$  から  $1 \times 10^{-4}$  オーダーにおいて両者カーボンブラックの吸着量が直線的に増加し、Henry 則に従っていることを合わせて確認している。<sup>13)</sup>

## 5. おわりに

プロセス検討、材料特性の把握ならびに信ぴょう性の高い比表面積や細孔分布を得るためには、吸着等温線測定は必要不可欠である。その等温線測定において、吸着量を正確に得るためには、死容積測定、死容積変化の取り扱い、サーマルトランスピレーション補正、ならびに非理想性の補正をしっかりと考慮する必要があることを述べた。これらの事項を考慮することで、極低圧からの吸着等温線ならびに高相対圧部の吸着等温線の再現性が非常に高いことを実測値より表した。本稿が正確な吸着等温線測定ならびに吸着量を把握する一助になると幸いである。

## 【参考文献】

- 1) M. Yoshida, J.A. Ritter, A. Kodama, M. Goto, T. Hirose, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 6243 (2006).
- 2) P. Malbrunot, D. Vidal, J. Vermesse, R. Chahine, T. K. Bose, *Langmuir* **13**, 539-544 (1997).
- 3) A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, *Langmuir* **13**, 5148-5160 (1997).

- 4) S. Gumma, O. Talu, *Adsorption* **9**, 17-28 (2003).
- 5) J. Silvestre-Albero, A.M. Silvestre-Albero, P. L. Llewellyn, F. R. Reinoso, *J. Phys. Chem. C* **117**, 16885-16889 (2013).
- 6) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. R. Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051-1069 (2015).
- 7) M. Viana, P. Jouannin, C. Pontier, D. Chulia, *Talanta* **57**, 583-593 (2002).
- 8) K. Nakai, J. Sonoda, H. Iegami, H. Naono, *Adsorption* **11**, 227 (2005).
- 9) 吉田 将之、仲井 和之, *Adsorption News*, **21**, No.4, 5 (2007).
- 10) Certificated Reference Material sheet of LGC 2102 from LGC.
- 11) Certificated Reference Material sheet of CRM 170 from BCR.
- 12) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press, New York (1999).
- 13) K. Nakai, M. Yoshida, J. Sonoda, Y. Nakada, M. Hakuman, H. Naono, *J. Col. & Int. Sci.*, **351**, 507 (2010).

# 吸着基礎シリーズ

## 吸着等温線の測定テクニック ー液相吸着ー

産業技術総合研究所、佐賀大学  
尾形 剛志、森貞真太郎

### 1. はじめに

液相吸着は、水溶液中の有害成分除去や有価物回収などに古くから利用されており、現在も活発に研究が行なわれています。しかしながら、液相吸着を取り扱った成書は気相吸着と比較し、非常に少ないのが現状です。その理由は、ひとえに液相吸着の複雑さにあると考えられます。気相中では、吸着質（気体分子）間の距離がとても長いので、基本的に吸着質と吸着剤の二成分間の相互作用のみを考慮すればよいのですが、液相吸着では、吸着質（溶質）と吸着剤のごく近傍に溶媒が存在するため、吸着質－吸着剤間の相互作用に加え、吸着質－溶媒間と溶媒－吸着剤間の相互作用もあわせて考える必要があります（図1）。つまり、気相吸着では吸着質と吸着剤表面間に働く引力によって吸着が起こるのに対し、液相吸着では、①吸着質から溶媒を引き剥がし、②吸着剤表面からも溶媒を引き剥がし、③吸着質が吸着剤表面に吸着する、という複数のステップが必要となります。そのため、吸着質－吸着剤間に引力が働いていても、溶媒－吸着剤間や吸着質－溶媒間の引力の方が強ければ、吸着質は吸着剤によって吸着されません。さらに、液相中には吸着質以外の共存種（種々のイオンや他の溶質）が存在するため、実際に考慮すべき相互作用はさらに多くなります。

液相吸着のメカニズムを理解するためには、その系内で働いている相互作用を考える必要があります。吸着剤表面に酸や塩基の官能基があると、プロトン化ま

たは脱プロトン化により正または負に帯電します。また、負に帯電した層状の結晶相と層間カチオンからなる粘土鉱物などは、液相中においてカチオンが電離することにより負に帯電します。このような帯電した固体表面と帯電した分子の間には静電相互作用が働き、その強さは固体表面の帯電サイトと帯電分子（イオン）間の距離に反比例します。一方、帯電していない中性の原子または分子同士の間にも働く相互作用が van der Waals 相互作用です。van der Waals 相互作用は、双極子－双極子相互作用（Keesom 相互作用）、双極子－誘起双極子相互作用（Debye 相互作用）、誘起双極子－誘起双極子相互作用（London 相互作用）からなり、その強さは距離の六乗に反比例します。距離に対する依存性から分かるように、van der Waals 相互作用に比べて静電相互作用は非常に遠距離から作用することが特徴です。その他にも、酸素や窒素、ハロゲンといった電気陰性度の大きい原子同士が水素原子を介して形成する水素結合、水中において疎水基間に働く疎水性相互作用、芳香環同士に働く  $\pi$ - $\pi$  相互作用などが重要な相互作用となることがあります。これら相互作用の詳細については物理化学の成書などを参照してください。

上述のように、液相における吸着現象は吸着質－吸着剤－溶媒間にそれぞれ働く相互作用の結果であるため、吸着等温式における吸着定数の物理的意味を議論することは非常に困難なことです。しかしながら、吸着等温線は吸着特性の把握や他の吸着剤との性能比較など、吸着剤の評価において重要な役割を果たします。本稿では、液相（主に水系）からの吸着等温線を測定するための試験方法および注意点などについて解説します。

### 2. 液相吸着における吸着量測定方法

気相の吸着等温線を測定する方法・装置についてはこれまでに多く提案されてきましたが、液相吸着の場合は接触ろ過法が一般的です<sup>1)</sup>。

密栓できる容器に任意の量  $w$  の吸着剤を入れ、吸着質初期濃度  $C_0$ 、体積  $V$  の溶液を加えます。ここで、吸着量は一般的に吸着剤の乾燥重量当たりの値で評価するため、乾燥させても吸着特性が変化しない吸着剤であれば、十分に乾燥させてから使用します。乾燥できない吸着剤の場合は、あらかじめ含水率等のデータを取得しておき、湿潤重量基準の吸着量を求め、乾燥重量基準の吸着量に換算します。また、溶液の pH や

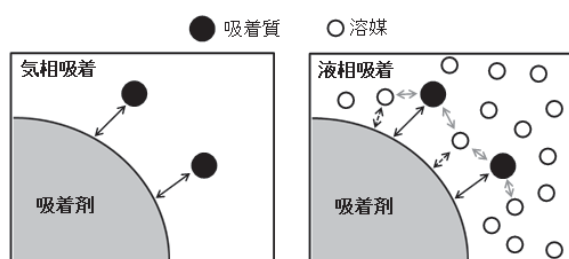


図1 気相吸着と液相吸着のイメージ

塩濃度、温度等により吸着剤の状態が変化するときには、吸着試験前にあらかじめ吸着質を含まない同じ液性の溶液を用いて前処理を行なっておく必要があります。密栓できる容器については、用いる溶液と反応性がない素材のものを選定し、溶液量の倍くらいの容量のものを使用します。これは、溶液量に対して容器容量があまり大きくないと振とう効率が低下するためです。

吸着剤および吸着質を含む溶液を加えた容器を密栓し、恒温槽中で振とうもしくは攪拌します。ここで、振とう速度、攪拌速度は十分に大きく（吸着速度に振とう速度依存性がでない程度）する必要があります。また、吸着平衡に達する時間は吸着剤、吸着質の種類によって異なるため、予備試験において吸着量の経時変化を測定することで、吸着平衡までにかかる時間をあらかじめ決定しておく必要があります。

任意の時間経過後に溶液を採取し、ろ過や遠心分離などの方法によって、吸着剤を素早く分離し、吸着質濃度  $C_e$  を測定します。吸着質の濃度測定には対象とする系に応じて様々な装置・手法が用いられます。紫外可視分光光度計（UV-Vis）による吸光度測定は簡便かつ精度も高いため、はじめに検討すべき測定方法となります。多くの芳香族化合物は吸光度測定による分析が可能であり、無機イオンのように吸光を示さない場合でも発色操作を行えば分析可能となる場合があります。その他の測定方法としては、吸着質が有機物の場合は全有機炭素計（TOC）、ガスクロマトグラフ（GC）、高速液体クロマトグラフ（HPLC）、フーリエ変換型赤外分光光度計（FT-IR）などが、無機物の場合は原子吸光度計（AAS）、誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-AES）などが一般的に用いられます。濃度測定は液相吸着試験において最も重要ですが、検量線を求めるための標準溶液の溶液条件（pH や共存イオン）が吸着試験の条件と異なるといった、少し慎重さを欠いた測定が時折見受けられます。吸着質の種類・濃度だけでなく、pH やイオン強度、共存する溶質といった濃度測定に大きな影響を及ぼす因子にも注意を払うことが大変重要となります。

吸着平衡における吸着質濃度（平衡濃度） $C_e$  が求まれば、吸着剤の単位重量当たりの平衡吸着量  $Q$  は次式から算出されます。

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{w} \quad (1)$$

式(1)で得られる吸着量には溶媒の吸着が考慮されてい

ないため、吸着質の濃度が高くなり、吸着質と溶媒との区別ができなくなるような場合には使用できないことに留意する必要があります<sup>2)</sup>。

平衡濃度  $C_e$  を横軸に、式(1)より得られた平衡吸着量  $Q$  を縦軸にプロットすると、吸着等温線が得られます。当然のことですが、一つの条件の吸着試験からは一組の  $C_e$  と  $Q$  しか得られません。従って、吸着等温線を得るためには  $C_e$  と  $Q$  の組み合わせが複数必要となります。具体的には、添加する吸着剤量を変える、溶液量を変える、あるいは吸着質の初期濃度を変えることで複数の組み合わせを測定します。吸着過程が可逆であれば、どの方法を用いても同じ結果となるため、各試験系に合わせて適切な方法を選択します。ただし、吸着前後で pH 等の液性が大きく変化する場合は試験条件設定に注意が必要となります。

### 3. 液相吸着における吸着等温式

吸着質の平衡濃度  $C_e$  と平衡吸着量  $Q$  との関係について吸着機構モデルを仮定し、適当な関数で近似的に表現します。この関数より吸着機構に関する情報が得られ、試験を行っていない条件における吸着量を内挿・外挿法により推定できます。

吸着量が吸着質の濃度に比例して増加するという吸着特性を表す最も単純な吸着等温式は次の Henry 式です。

$$Q = kC_e \quad (2)$$

ここで、 $k$  は吸着定数です。この式に適用できるのは、吸着質の濃度あるは吸着剤の表面被覆率が極めて低い場合に限られます。また、希薄溶液からの吸着であっても吸着質の吸着性が高い場合にはこの式に当てはまりません。

液相吸着においては、式(3)に示す Langmuir 式がよく用いられます。

$$Q = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

ここで  $K_L$  は吸着定数、 $Q_m$  は飽和吸着量です。式(3)は式(4)または式(5)のように変形することができ、平衡濃度  $C_e$  と平衡吸着量  $Q$  の測定値を用いて、 $1/C_e$  と  $1/Q$ 、もしくは  $C_e$  と  $C_e/Q$  をプロットすることにより、その切片と傾きから  $K_L$  と  $Q_m$  を決定することができます。

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (4)$$



$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{1}{Q_m} \cdot C_e \quad (5)$$

飽和吸着量  $Q_m$  は吸着剤の吸着容量を他の吸着剤と比較するときなどに用いられます。吸着定数  $K_L$  については、この値が大きいほど低濃度域における吸着剤の吸着能が高くなるため、微量成分の吸着除去等の用途における吸着剤選定に重要な指針を与えます。しかしながら、Langmuir の吸着等温式は気相吸着における単分子層吸着の理論式であるため、液相吸着において式(3)の各定数の物理的意味を論ずることは避けたほうがいいでしょう。

Langmuir 式とともに、液相吸着でよく用いられる吸着等温式に式(6)で表される Freundlich 式があります。

$$Q = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

ここで、 $K_F$  と  $n$  は吸着定数です。式(6)は式(7)に変形することができ、平衡濃度  $C_e$  と平衡吸着量  $Q$  の測定値を用いて、 $\log Q$  と  $\log C_e$  をプロットすれば、その切片と傾きから  $K_F$  と  $n$  が求まります。

$$\log Q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

Freundlich 式は経験式であるため、各定数に物理的意味はありません。

#### 4. 液相吸着における吸着等温線の測定例

最後に、液相吸着における吸着等温線の測定例として、希土類元素であるテルビウム (Tb) イオンの吸着試験例を紹介します。なお、この例に使用する吸着剤は、希土類元素イオンに高い選択性を示す配位子であるジグリコールアミド酸をシリカゲル粒子に化学的に固定化したものです<sup>3,4)</sup>。

吸着溶液は塩化テルビウム六水和物を初期濃度 0.2 – 5 mM になるように水に溶解し、塩酸を用いて初期 pH を 1.0 に調整することで作製しました。ガラス製バイアル瓶 (容積: 13.5 mL) に吸着剤を 0.05 g 入れ、溶液をそれぞれ 5 mL 加えました。容器を密栓し、298 K の恒温槽中において 200 rpm で 24 時間振とうしました。その後、溶液を分取し、0.20  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターを用いて吸着剤を除去しました。ろ液を検量線濃度の範囲内に入る程度まで希釈し、ICP-AES を用いて溶液中のテルビウムイオン濃度の測定を行ないました。同様に初期濃度も測定し、式(1)より吸着量を算出しました。

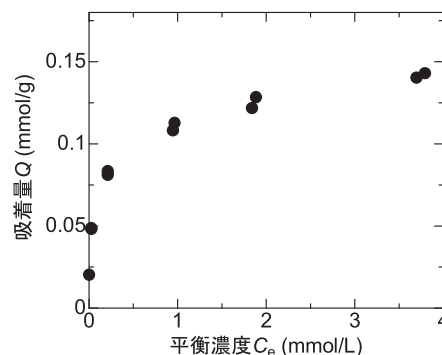


図2 吸着試験結果 (吸着等温線)

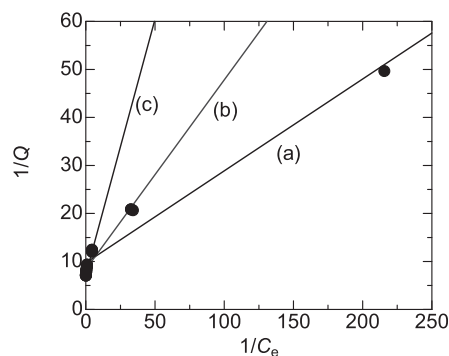


図3  $1/C_e$  と  $1/Q$  の関係および最小二乗法による直線近似結果: (a)全プロット点使用; (b)プロット点1点除外; (c)プロット点2点除外

測定した吸着平衡後のテルビウムイオンの濃度を横軸に、式(1)より算出した吸着量を縦軸にプロットした結果、すなわち吸着等温線を図2に示します。低濃度領域において平衡吸着量が急激に増大していることから、この吸着剤がテルビウムに対して高い吸着能を有していることが分かります。得られた平衡濃度と平衡吸着量を用いて  $1/C_e$  を横軸に、 $1/Q$  を縦軸にプロットした結果を図3に示します。図3のプロット点の分布をみると分かるように、低濃度領域 (右側) が極端に拡大されてしまいます。図3には得られたプロット点を最小二乗法で直線近似した結果もあわせて示します。ただし、得られたすべてのプロット点から直線近似した結果が(a)、最も低濃度のプロット点だけを除外して近似した結果が(b)、1番目と2番目に低濃度のプロット点を除いた結果が(c)です。(a)の直線より、低濃度領域の一点に傾きが大きく影響を受けていることが分かります。これらの三本の直線の傾きと切片をそれぞれ式(4)に適用することで  $K_L$  および  $Q_m$  を算出し、得られた値を用いてそれぞれ吸着等温線を作画したところ、低濃度領域のデータを除外した(c)が測定した吸着等温線に最も近い結果となりました (図4)。このように、 $1/C_e$  と  $1/Q$  をプロットする (式(4)を用い



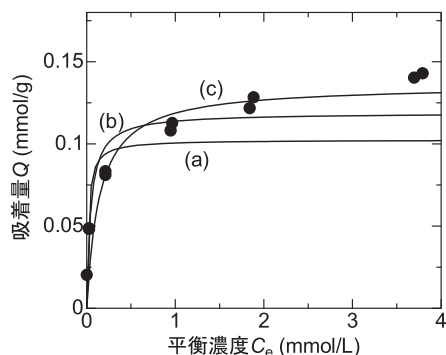


図4 吸着試験結果とLangmuir式によるフィッティング結果 ( $1/C_e$  と  $1/Q$  の関係) : (a)全プロット点使用; (b)プロット点1点除外; (c)プロット点2点除外

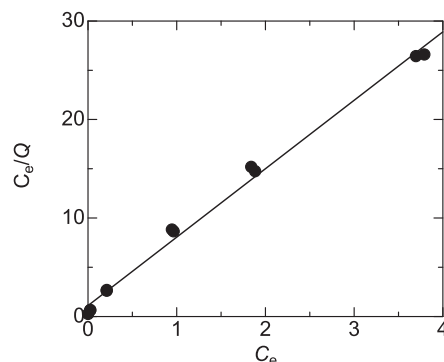


図5  $C_e$  と  $C_e/Q$  の関係および最小二乗法による直線近似結果

る) 方法では、低濃度域の吸着試験結果が非常に重要となります。特に、今回例として用いた吸着剤は希土類元素イオンに対する吸着能が高いため、吸着等温線の低濃度域における平衡濃度が濃度測定に用いた ICP-AES の検出下限に近くなってしまう、誤差が大きくなったと考えられます。このような場合は、次に説明する  $C_e$  と  $C_e/Q$  をプロットする (式(5)を用いる) 方法によって適切に定数が求められることがあります。

先ほどと同様に、測定結果を用いて  $C_e$  を横軸に、 $C_e/Q$  を縦軸にプロットした結果を図5に示します。このように、プロット点の分布は、図3に比べると均等になっていることが分かります。得られたプロット点を最小二乗法で直線近似した結果も図5に示します。この直線の傾きおよび切片を式(5)に適用することで  $K_L$  および  $Q_m$  を算出し、得られた定数を用いて吸着等温線を作画しました (図6)。図4と比較すると、本系では  $C_e$  と  $C_e/Q$  の関係を用いた方が定数の決定に適していたことが明らかに分かります。このように、得られた定数が適切な値であるかを必ず確認する必要があります。

続いて、Freundlich 式を用いたフィッティング例を示します。図2で得られた平衡濃度と平衡吸着量を用いて  $\log C_e$  を横軸に、 $\log Q$  を縦軸にプロットした結果を図7に示します。この場合も、図3の時ほどではありませんが、低濃度領域 (左側) が拡大されてしまいます。得られたプロット点を最小二乗法で直線近似した結果を図7にあわせて示します。ただし、得られたすべてのプロット点から直線近似した結果を実線で、最も低濃度の点だけを除いて近似した結果を破線で示しています。これより、図3の時と同様に、低濃度領域の一点に大きく影響を受けていることが分かります。これらの直線の傾きと切片をそれぞれ式(7)に適

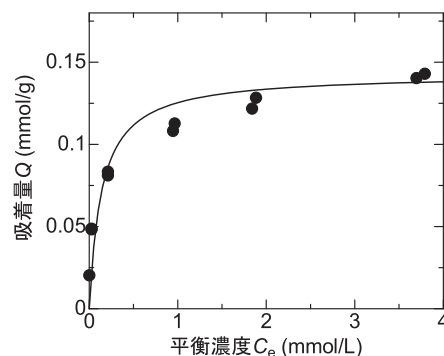


図6 吸着試験結果とLangmuir式によるフィッティング結果 ( $C_e$  と  $C_e/Q$  の関係)

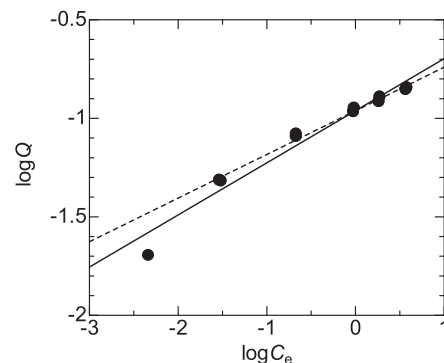


図7  $\log C_e$  と  $\log Q$  の関係および最小二乗法による直線近似結果 [全プロット点使用 (実線)、プロット点1点除外 (破線)]

用することで  $K_F$  および  $n$  を算出し、得られた値を用いて吸着等温線を作画したところ、低濃度領域のプロット点を除外して得られた定数の方が吸着試験において得られた吸着等温線をよく再現できることが分かります (図8)。このように、Freundlich 式を用いたフィッティングについても低濃度域の吸着試験結果が非常に重要となります。

## 5. おわりに

本稿では、液相吸着における吸着等温線の測定方法

と主な吸着等温式について解説し、吸着等温線の測定例と吸着等温式の適用例について述べました。液相吸着における吸着試験方法は、試験溶液に吸着剤を添加し、ある時間経過後に吸着質の濃度を測定する、といった極めて単純な操作です。しかしながら、得られる結果は吸着剤の特性を評価する上で不可欠なデータとなります。測定における最も注意すべき点は吸着質の濃度測定であり、実例を挙げて説明したように、特に低濃度域のデータは非常に重要となるため、測定においては細心の注意が必要となります。それぞれの系に最適な濃度測定方法を検討し、採用することが、適切な吸着試験結果を得るための鍵となります。

#### [参考文献]

- 1) 田門肇、高純度化技術 第2巻分離技術、長浜邦雄監修、フジ・テクノシステム、P 407-409、p 414-417 (1997).
- 2) 近藤精一、石川達雄、安部郁夫、吸着の科学、丸善 (2001).
- 3) T. Ogata, H. Narita, and M. Tanaka, *Chem. Lett.* **43**, 1414 (2014).
- 4) T. Ogata, H. Narita, and M. Tanaka, *Hydrometallurgy* **152**, 178 (2015).

# 関連学会のお知らせ

## 第 32 回ゼオライト研究発表会

「第 32 回ゼオライト研究発表会」は、東京都江戸川区の「タワーホール船堀」で開催いたします。例年、ゼオライト、メソ多孔体、およびそれら類縁化合物に関連した最新の研究成果が発表され、活発な討論の場になっております。今年も多数の研究者・技術者のご参加をお待ちしております。なお、最新の情報は日本ゼオライト学会の WEB ページ (<http://www.jaz-online.org/>) をご参照ください。

**主 催：**日本ゼオライト学会

**協 賛：**化学工学会、触媒学会、石油学会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本化学会、日本吸着学会、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、日本膜学会、有機合成化学協会（予定）

**会 期：**2016 年 11 月 26 日(木)～11 月 27 日(木)

**会 場：**タワーホール船堀(〒134-0091 東京都江戸川区船堀 4-1-1、TEL：03-5676-2211、<http://www.towerhall.jp/>)

※会場内の発表場所は予め学会 WEB ページ (<http://www.jaz-online.org/>) でご確認ください。

**特別講演：**池田 昭 先生(株式会社 東芝)

「福島第一原子力発電所汚染水処理の概要と吸着材の活用（仮題）」

**発表での使用機器：**液晶プロジェクターのみとします。パソコンは各自でご用意下さい。発表者は講演開始前や休憩時間に必ず試写を行って下さい。データ損傷等により発表不可能となった場合にも、主催者側では一切責任を負いかねますのでご了承下さい。

**予稿原稿締切：**10 月 28 日(金)（9 月中旬に執筆要領をお送りします。）

**予稿送付先：**zeolite2@cc.tuat.ac.jp

**参加登録費：**会員（主催ならびに協賛の学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）5,000 円、シニア会員・学生 2,000 円、非会員 10,000 円（予稿集代を含む。当日申し受けます。）  
なお、今年の熊本地震でご自身またはご家族が被災された学生に対し、第 32 回ゼオライト研究発表会への参加登録料を免除します。申請方法は HP をご覧ください。

**若手優秀講演賞：**本年より設けられる若手優秀講演賞（学生部門及び一般部門）の受賞者については、～頃に学会 WEB ページ上で発表します。

**懇親会：**11 月 26 日(木)講演終了後、同館内にて。参加費 5,000 円（シニア会員・学生 3,000 円）の予定

**問合せ先：**前田和之（東京農工大学大学院工学研究院）

Tel/FAX：042-388-7040、E-mail：k-maeda@cc.tuat.ac.jp

## 分離イノベーション：吸着分離材のメゾスケールデザイン ～ファインケミカル、バイオ・医薬品を対象に～

**主 催** 分離技術会

**協 賛**（予定）：化学工学会 関西支部／分離プロセス部会／バイオ部会／材料・界面部会、日本吸着学会

拝啓 皆様におかれましては、益々ご清栄のこととお慶び申し上げます。さて、第 22 回関西地区分離技術講演会の企画として、「分離イノベーション：吸着分離材のメゾスケールデザイン」を取り上げ、講演会を開催いたします。この企画は第 10 回関西地区分離技術講演会からのシリーズ企画です（詳細は、分離技術会関西地区 HP

をご覧ください)。第一線でご活躍されている先生方に、ホットな話題について講演して戴きます。皆様、奮って多数ご参加下さいますようご案内申し上げます。敬具

日 時：2016 年 12 月 9 日(金)10：30～17：00（受付：10：15～、参加費前納に御協力下さい）

場 所：大阪市立大学文化交流センター ホール（大阪駅前第2ビル6階）

（大阪市北区梅田1-2-2-600、TEL 06-6344-5425：JR 大阪駅下車、徒歩10分）

<http://www.osaka-cu.ac.jp/faculties/bunko/index.html>

(1)「高効率分離を目指した吸着材デザインと多孔構造制御」(10：30～11：30)

京都大学 工学研究科 田門 肇 氏

(2)「ナノ～マクロの階層的な多孔構造を精密制御したセラミックス粒子の応用開発

（相分離による多孔構造制御とパーフュージョン分離）」(11：30～12：20)

(株)エスエヌジー 白 鴻志 氏／京都大学 理学研究科 中西 和樹 氏

【昼 食】(70分)

(3)「バイオ医薬品の分離技術、課題と期待」(13：30～14：20)

協和発酵 KIRIN (株) 内田 和久 氏

(4)「ソフトマター界面の秩序構造を活用するキラル医薬品／RNA の分離」(14：20～15：10)

大阪大学 基礎工学研究科 菅 恵嗣 氏／馬越 大 氏

【休 憩】(10分)

(5)「吸着／非吸着の制御のための表面設計（計算化学を活用した分子設計と素材開発）」(15：20～16：10)

東レ(株) 山田 誠之 氏、川上 智教 氏

(6)「マイクロファイバーと機能性ペプチドを用いた細胞分離回収デバイス」(16：10～17：00)

東京大学 工学研究科 高井 まどか 氏

【懇 親 会】※アサヒスーパードライ（予定）

定 員：120 名（席が埋まり次第、締切らせて頂きますので、お早めにお申し込みください。）

参加費：一般 10,000 円／学生 2,000 円、懇親会費：一般 3,000 円／学生 2,000 円

上記合計額を予め下記口座までお振込み下さい。

※参加費・懇親会費は必ず前納をお願いします。

申込方法：① Web 参加登録（推奨）<http://www.sspej-kansai.jp/7/97.html>

※分離技術会関西地区ホームページからアクセスして下さい（締切：11 月 25 日(金)）

②「第 22 回関西地区分離技術講演会」と題して、

(1)氏名、(2)勤務先・所属、(3)連絡先（TEL、E-mail）、(4)懇親会参加有無、

(5)振込み金額・予定日時を明記の上、11 月 25 日(金)までに E-mail で下記宛お申込み下さい。

申込先：〒639-1080 奈良県大和郡山市矢田町 22 番地 奈良工業高等専門学校 物質化学工学科

（分離技術会関西地区事務局）中村 秀美 宛

TEL&FAX：0743-55-6156、E-mail：[sspej-kansai@cheng.es.osaka-u.ac.jp](mailto:sspej-kansai@cheng.es.osaka-u.ac.jp)

振込み先：三井住友銀行 中もず支店 普通預金 0695104 口座名 分離技術会関西地区 会計 中村秀美



## 追 悼

### Kenneth S. W. Sing 教授のご逝去を悼んで

Sing 教授が去る 10 月 3 日にご逝去された。Sing 教授 (Brunel 大学名誉教授) の 65 年間の吸着領域の重要な研究活動と 88 歳の誕生日を記念して、2013 年の 2 月に Adsorption Science and Technology の特別号が発刊されてから既に 3 年を経ている。この 3 年間にも Sing 教授は以下のような大事な仕事を進めておられた。Adsorption by Powders and Porous Solids の第二版を Rouquerol 教授夫妻らと出版されている (2014)。また新しい IUPAC recommendation “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution” (Pure Appl. Chem. 2015) において、リーダーシップを発揮された。他にもきつと大事なお仕事をされていたと思われる。Sing 教授は吸着の基礎を長年研究され、吸着と触媒化学関連の多くの研究者が実在表面のキャラクタリゼーションで大きな恩恵を受けている (1982 年に英国王立化学会 Sir Eric Rideal Award and Lecture を受賞されている)。Sing 教授オリジナルの  $\alpha_s$ -プロットは大変有名であり、私はそれを改良してミクロ細孔解析に用いている。 $\alpha_s$  の “s” は Sing 教授の名前に由来する。



私は名著 S. J. Gregg & K. S. W. Sing “Adsorption, Surface Area and Porosity” で吸着科学の基本を学び、学生時代には学んでいなかった吸着の研究を 1986 年にスタートできた。Sing 教授の寄与が大きかった国際会議 Characterization of Porous Solids (COPS) では、第一回 (Bad Soden, Germany, 1987) 以来、度々有益なコメントを戴いた。また、Sing 教授は吸着の基礎を強化したいと考え、Adsorption Science and Technology の初代編集長を務められた。Sing 教授からの依頼もあり、私はその編集長を 2003 年からしばらく務めた。私の最初のポストドクが Sing 教授の指導を受けた P. Branton 博士であり、数編の共著論文の出版は私に幸いであった。

1991 年に鈴木基之先生が開催された東大生研シンポジウム “Adsorption Separation” に参加するため、Sing 教授は初めて来日され、その折りに千葉大学にお寄り戴いた。翌年、京都で開催の Fundamental of Adsorption (FOA4, Chair: 鈴木基之先生) に Co-chair として参加された。日本を大変気に入っておられたが、健康上の理由で長時間の飛行機旅行を避け、その後日本には来られなかった。しかし、アメリカの東海岸までの旅行は続けられ、Neimark 教授がフロリダで開催している Workshop on Characterization of Porous Materials には出席されていた。ただ、昨年はそれに欠席されたので、友人と Sing 教授の健康を案じていたところであった。

偉大な吸着科学の先達を失ったことは大変残念であるが、私達がさらに吸着科学を高みに持ってゆくことを、Sing 教授は望んでおられると思える。

2016 年 10 月

信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 特別特任教授  
金子 克美

## 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 28 年 4 月現在、50 音順)

|                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| (株)アドール                   | エア・ウォーター(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)     |
| カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社 |                     |
| (株)キャタラー                  | クラレケミカル(株)          |
| 栗田工業(株)                   | 興研(株)               |
| JFE スチール(株)               | (株)重松製作所            |
| システムエンジニアサービス(株)          | 水 ing (株)           |
| (株)西部技研                   | 大陽日酸(株)             |
| 谷口商会(株)                   | 月島環境エンジニアリング(株)     |
| 帝人ファーマ(株)                 | 東ソー(株)              |
| 東洋紡(株)                    | 日本たばこ産業(株)          |
| 富士シリシア化学(株)               | フタムラ化学(株)           |
| マイクロトラック・ベル(株)            |                     |
| マイクロメリティックスジャパン合同会社       |                     |
| 三菱重工業(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 森口 勇 (長崎大学)  
委 員 瓜田 幸幾 (長崎大学) 田中 秀樹 (京都大学)  
大場 友則 (千葉大学) 三輪 聡志 (栗田工業株式会社)  
岡 伸樹 (三菱重工業株式会社) 森貞真太郎 (佐賀大学)  
近藤 篤 (東京農工大学) 山崎 誠志 (静岡理工科大学)  
(五十音順)

Adsorption News Vol.30 No.3 (2016) 通巻 No.118 2016 年10月●日発行

事務局 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5  
国立研究開発法人 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門内  
Tel : 029-861-4653 Fax : 029-861-4660 E-mail : info@j-ad.org

編 集 瓜田 幸幾 (長崎大学)  
Tel&Fax : 095-819-2668 E-mail : urita@nagasaki-u.ac.jp

日本吸着学会ホームページ <http://www.j-ad.org/>

印 刷 〒850-0875 長崎県長崎市栄町6-23 株式会社昭和堂  
Tel : 095-821-1234 Fax : 095-823-8740

### General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)  
Research Institute for Chemical Process Technology,  
Central 5, 1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN  
Tel : +81-29-861-4653 Fax : +81-29-861-4660 E-mail : info@j-ad.org

### Editorial Chairman

Professor Isamu MORIGUCHI  
Graduate School of Engineering, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi,  
Nagasaki 852-8521, JAPAN  
Tel & Fax : +81-95-819-2669 E-mail : mrgch@nagasaki-u.ac.jp

### Editor

Koki URITA, Nagasaki University  
Tel & Fax : +81-95-819-2668 E-mail : urita@nagasaki-u.ac.jp

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