

Adsorption News

Vol. 4, No. 4 (October 1990) 通巻 No. 14

目 次

巻頭言

吸着の意義と役割.....宇津木 弘 2

日本吸着学会第4回研究発表会..... 3

国際会議のお知らせ..... 7

研究ハイライト

酸化還元反応をともなう金属イオン吸着

.....大井 健太 8

技術ハイライト

窒素PSAの最近の動向

.....田丸 猛、松浦 哲彦 12

会員紹介

協和化学工業株式会社.....14

Tea Break

空気・酸素・環境.....若泉 章 17

学位紹介.....峯元 雅樹 18

海外レポート

IUPAC-Symposium on Characterization of Porous

Solidsに参加して.....佐藤 健 20

学会ロゴマーク募集のお知らせ.....21

第6回日本イオン交換研究発表会.....22

日本吸着学会

The Japan Society on Adsorption

吸着の意義と役割

宇津木 弘

卒論で吸着に関するテーマを選んで以来、吸着現象を通して固体表面現象に興味を抱き取扱って来たが、吸着についての意義とその役割を考えてみた。固体表面の吸着現象は、表面構成原子又は分子がbulkな固体の原子又は分子と異なり、片半分の固体部分の無いことから不安定で、本質的に常に相手分子を求めて安定化し様とすることに起因すると考えられる。この表面の吸引力はどの様な力か（London吸引力）から始まり、吸着等温線の表式が検討され（Langmuir式、BET式、McMillian and Teller式、3パラメーター式）、これら吸着分子の集合状態の検討（単分子層模型、多重層模型、slab模型、可動性上部吸着相模型、毛管凝縮模型）そして更にこれらからの固体表面の検討（単位粒子の二次的集合としての粉体の毛管構造）と言った具合に吸着現象を媒体として構造も含めた表面性状が解明されて来た。

表面原子は不安定で雰囲気の影響を受け易い、つまり相手を求めていることは、窒化珪素など非酸化物セラミックス粉体の大気中での保存で表面が大気中の酸素で酸化されて、酸化珪素の様な酸化物、更に大気中の水分でこれらが表面水酸基で覆われていることが認められることから明らかである。この事も空気中の酸素、水分の吸着が初期段階で起り、次いでこの様な表面での化学反応が起るのであるから、吸着がその表面を構成する要素の決定に大きく関与することが認められる。併しこの様な吸着を通しての表面についての探索は間接的である。より直接的な表面探索の直接的な手段としては、例えば清浄金属表面への吸着を観察、測定する試みが電界電子顕微鏡（FEM）とか電界イオン顕微鏡（FIM）を用いてなされている。例えばFEMを用いて清浄であることの確かめられたWに吸着させたCsClの電界解離脱着速度を測定し、吸着CsClのbond energyはfreeなCsClのその7割程度に低下することが認められている。

清浄表面への吸着は吸着現象の基準であるが、表面は大気中に曝されているのが通常であるので実在表面への吸着がより实际的である。最近の電子技術の進歩に伴い、この様な表面探索の手段として最近走査型トンネル顕微鏡（STM）が活躍し様とする。これは電界電子電流一定の条件で電極である針を移動して表面をなぞることで、

分子径大の解像力で表面像を得るものであり、電界電子電流（トンネル電流）を用いる点でFEMと同様であるが、FEMでは清浄表面の探索であるので 10^{-13} Torr程度の真空度を必要とするのに対し、STMは大気下での操作が可能なので実在表面の探索の可能なことが特徴であるトンネル電流の代りに表面と針との間に働く斥力を利用して分子径大の解像力で表面像を得る原子間力顕微鏡（AFM）は、STMの被検試料が電気伝導性試料に限定されるのに対し、AFMでは絶縁性試料でも観察可能なことが特徴で、観察可能な試料はSTMより多岐に亘ることになる。またSTMと同じ機構で電極表面に電気分解で析出する金属像を同様な分子径大の解像力で観察可能な電気化学用トンネル顕微鏡（ESTM）も開発されている。またSTMでは表面への吸着分子の構造についての知見が走査トンネル電子スペクトル（STS）により与えられる可能性が認められている。そこで此等の分子オーダーの解像力を持つ顕微鏡による表面探索結果を従来の吸着による表面探索結果と対比検討することは興味深く有意義であり、これからの課題と考えられる。例えば毛管についてのAFM又はSTMによる表面探索像と吸着による結果との対比とか、探索された表面への吸着分子の検討結果と吸着法による検討結果との対比とか、平面からの吸引力にはLondon吸引力が提示されているが、実験的な裏付けはないのに対し、AFMの検知機構から平滑度などを観察、検討した表面への吸引力の解明との対比など多くのケースが考えられる。この様に直接法による表面探索と吸着など従来の手法による結果との対比はより多くの知見を与えるであろうから、興味ある今後の課題となるものと考えられる。

着け加えますと、来年3月迄に当大学地域共同研究センターにSTM、ESTM、AFMが納入される予定である。吸着など他の間接的手法で検討された表面の直接観察に興味ある方々の要望に、共同研究なども含めて応えられる様にし度いと考えています。関心をお持ちの方の御連絡頂ければと思います。来年の夏頃には動いていると思います。

宇津木 弘
宇都宮大学工学部応用化学科教授

日本吸着学会第4回研究発表会

プログラム

日時：平成2年11月27日（火）、28日（水）

会場：東京理科大学セミナーハウス（千葉県野田市山崎2641） 電話 0471-24-1501

主催：日本吸着学会

協賛（共催）：化学工学会、環境科学会、色材協会、表面技術協会、繊維学会、触媒学会、ゼオライト研究会、日本イオン交換学会、日本接着学会、日本潤滑学会、日本塗装技術協会、日本防錆技術協会、日本油化学協会、腐食防食協会

参加登録予約締切 10月31日（水）

第1日（11月27日（火））

（9:00～11:40）シンポジウム「環境と吸着」

（9:00～9:30）依頼講演1 環境科学と吸着（東大生研）鈴木基之

（9:30～10:00）依頼講演2 労働環境と吸着（産医研）松村芳美

（10:00～10:30）依頼講演3 酸性雨と大気環境（環境研）村野健太郎

（10:30～10:40）休憩

（10:40～11:10）依頼講演4 環境と吸着剤（山梨大・工）鈴木 喬

（11:10～11:40）依頼講演5 フロン回収の試み（三菱重工高砂研）峯元雅樹

（11:40～12:50）昼食

（11:40～12:50）理事会・評議会（小会議室）

（12:50～17:50）一般講演

（12:50～13:50）

1. 改質ピッチ系活性炭素繊維による高度浄水処理

（東大・生研）○迫田章義・鈴木基之（東理大・理工）河添邦太郎（造水促進センター）井上源之助

2. イオン交換樹脂による水中に溶存するフミン質の除去

（東京有機化学工業・東京研）○安居院 渡（東理大・理工）増田 優・阿部正彦・荻野圭三

3. 炭素系吸着剤による水中に溶存するフミン質の吸着除去

（東京有機化学工業・東京研）安居院 渡（東理大・理工）○増田 優・阿部正彦・荻野圭三

（13:50～14:50）

4. アルシンとホスフィンの吸着

（産医研）○古瀬三也・小笠原真理子・松村芳美

5. 各種無機イオン交換体による有害ガスの吸着

（山梨大・工）○早川 晃・初鹿敏明・鈴木 喬（奥多摩工業）松永 斉

6. 水蒸気共存下での有機ハロゲン蒸気の活性炭に対する吸着平衡

（横国大・工）○山本英二・山口和弘・藤江幸一・浦野紘平

（14:50～15:50）

7. 有機ハロゲン蒸気の活性炭固定床吸着における物質移動係数

（横国大・工）○山口和弘・山本英二・藤江幸一・浦野紘平

8. 架橋キトサン繊維による直接染料の吸着（平衡関係）

（阪府大・工）○吉田弘之・福田誠二・岡本哲英・片岡 健

9. 逆相系充填剤ODSの吸着特性の検討

（栗田工業・総研）○宮部寛志（東大・生研）鈴木基之

（15:50～16:50）

10. Fe(II)一フェナントロリン錯体のODSゲルへの吸着挙動

（豊橋技科大・分析）加藤正直・工藤志緒・服部敏明

11. 毛管相分離現象に基づく液相吸着等温線の推算と細孔特性評価

(京大・工) 宮原 稔・○北村敏夫・岡崎守男

12. 液相吸着相互作用に基づく吸着等温線の相関

(京大・工) ○阿部真人・田門 肇・岡崎守男

(16:50~17:50)

13. 芳香族化合物の液相吸脱着特性に及ぼす吸着剤の表面改質効果

(京大・工) ○田門 肇・吾妻重雄・阿部真人・岡崎守男

14. 二種の添着活性炭による空気中の酸性および塩基性臭気の除去

(明大・理工) 竹内 雍・○河村瑞昭

15. 含水酸化セリウム吸着剤のホウ酸イオンに対する吸脱着特性

(新日本化学) ○野村順治 (旭化成) 今井秀秋

(18:00~18:30) 総 会 (セミナーハウス講堂)

(18:30~20:00) 懇親会 (セミナーハウス宿泊棟)

第2日 (11月28日 (水))

(9:00~11:00) 一般講演

(9:00~10:00)

16. アーモンドシェルの γ 線照射と溶媒処理効果

(愛媛大・工) 鈴木利枝・○福田勝充・中山祐輔 (京府大・生科) 細川健次

17. γ 線照射デンプンとアルミナ粒子の相互作用と炭素化

(愛媛大・工) ○和田行央・中山祐輔 (京府大・生科) 細川健次

18. 竹類を原料とした活性炭の吸着性能—筍の鮮度保持への利用—

(京府大・生科) ○細川健次、南出隆久 (愛媛大・工) 中山祐輔

(10:00~11:00)

19. 活性炭への包接化合物の吸着

(阪市工研) ○阿部郁夫・幾田信生 (近大・理工) 計良善也、人見充則

20. 活性炭素繊維の反磁性—磁化率とミクログラフィット構造—

(千葉大・理) ○金子克美・山口 桂・石井千明・尾関寿美男・鈴木孝臣 (東大・生研) 萩原茂示

21. Mesoporous silicaへの水蒸気吸・脱着等温線の測定ならびにsilicaの細孔構造

(関学大・理) ○直野博光・白曼雅子・岡 清秀・扇原智子

(11:00~11:40) 総合講演 炭素系吸着剤の吸着特性 (東理大理工) 萩野圭三

(11:40~12:50) 昼 食

(12:50~13:35) 特別講演

座 長 竹内 雍

Molecular Behaviors on Solid Surfaces (The Pennsylvania State Univ, W, A, Steele)

(13:40~15:00) ポスター発表 (掲示および展示は、第2日12時より16時まで)

(15:00~17:20) 一般講演

(15:00~16:00)

22. 五酸化バナジウム水和物層間へのアルコールのインターカレーション

(岡山理科大・理) ○佐々木哲也・山本浩司・日隈慎治・橘高茂治

23. 水分子選択吸着性を有する含水酸化鉄

(阪教大) ○神鳥和彦・石川達雄

24. α -FeOOHへのハロゲンイオンのイオン交換吸着

(千葉大・理) ○尾関寿美男・長野久嗣・金子克美

(16:00~16:40)

25. ZnO上でのNOの電場還元

- (千葉大・理) ○加瀬克也・鈴木孝臣・尾関寿美男・金子克美
26. 末端変性ポリスチレンの吸着特異性(1)吸着等温線による検討
(筑波大・化) 古澤邦夫・○板橋正志・小川徳大(東理大・工) 今野紀二郎
(日本ゼオン) 北原静夫・久保洋一郎・渡辺浩志
(16:40~17:20)
27. 末端変性ポリスチレンの吸着特異性(2)競争吸着性と置き換え吸着性
(筑波大・化) 古澤邦夫・○小川徳大・板橋正志(東理大・工) 今野紀二郎
(日本ゼオン) 北原静夫・久保洋一郎・渡辺浩志
28. 末端変性ポリスチレンの吸着特異性(3)吸着性への溶媒効果
(筑波大・化) ○古澤邦夫・小川徳大・板橋正志(東理大・工) 今野紀二郎
(日本ゼオン) 北原静夫・久保洋一郎・渡辺浩志

ポスター発表

- P 1. 加圧成形した γ 線照射デンプンの炭素化合物の性質
(愛媛大・工) ○山田勝己・中山祐輔(京府大・生科) 細川健次
- P 2. 水蒸気微分吸着熱の自動測定を試み
(関学大・理) 直野博光・○岡 清秀・白曼雅子
- P 3. 五酸化バナジウム水和物の水蒸気吸着に対する遷移金属イオンのインターカレーションの影響
(岡山理科大・理) ○山田直樹・行本真弓・柚木陽子・橘高茂治
- P 4. 循環流動層式吸着装置による海水中のホウ素除去
(旭化成・エンジ本部) ○和田邦彦・尾花英朗(新日本化学) 野村順治
- P 5. ゼオライトによる酸素濃縮PSAとシュミレーション(2)
(明大・理工) 茅原一之・○亀ヶ谷雅史
- P 6. 海水ウラン回収の為の流動層吸着(4)
(明大・理工) 茅原一之・○折原俊哉
- P 7. 多成分ガス吸着のクロマト法による検討(5)
(明大・理工) 茅原一之・○長谷川憲昭
- P 8. 多成分多塔式PSAのシュミレーション(4)
(明大・理工) 茅原一之・○渡辺章正
- P 9. 精密有機分子吸着によるマイクロポーラスカーボン表面のフラクタル解析
(千葉大・理) ○佐藤睦美・鈴木孝臣・尾関寿美男・金子克美
- P10. 試作高压分子吸着装置による研究
(千葉大・理) ○清水和幸・鈴木孝臣・尾関寿美男・金子克美
- P11. 高分子界面活性剤の炭素表面への吸着
(東理大・理工) 荻野圭三・○尾上 寧・阿部正彦(日本合成ゴム・研究開発本部) 小野寿男・別所啓一
- P12. 表面改質したイオン交換樹脂によるO/W型マイクロエマルジョンの吸着分離
(東理大・理工) 阿部正彦・○桑原克之・大木 博・荻野圭三(東京有機化学工業・東京研) 安居院 渡

参加申込方法

参加者は全員参加登録をしていただきます。ハガキもしくはハガキ大の用紙(一人につき1枚)に①氏名、②所属、③連絡先、④懇親会参加の有無、⑤セミナーハウスの宿泊(宿泊日を指定してください)及び食事希望の有無(宿泊代1日1,800円、朝食300円、昼食500円、夕食700円)を記して、上記に郵送してください。なお、参加費、懇親会費は郵便局備え付けの郵便振込用紙にて下記の口座に払い込みください。

名義：日本吸着学会 番号：東京 9-538358

ホテル宿泊を希望する方は各自で申し込んでください。参考：ホテルサンガーデン柏(柏駅1分、シングル：7,704円税込み)

Tel 0471-66-3111

登録料(講演要旨集を含む) 予約：4,000円、学生予約：2,000円(11月1日以降各1,000円増)

懇親会費 11月27日（火）18:30～20:00 セミナーハウス宿泊棟

参加費：6,000円

申込・問い合わせ先 〒278 千葉県野田市山崎2641東京理科大学工学部

工業化学科 荻野圭三（または阿部正彦）

電話 0471-24-1501内線3612

FAX 0471-23-9890

会場への交通

- 1) 上野駅—JR常磐線（30分）—柏駅—東武野田線（大宮方面、15分）—運河駅下車（進行方向に徒歩で13分）
- 2) 西日暮里駅—地下鉄千代田線（31分）—柏駅—同上—運河駅
- 3) 船橋駅—東武野田線（60分）—運河駅
- 4) 大宮駅—東武野田線（60分）—運河駅



国際会議のお知らせ

(1) 第2回日中米吸着分離科学技術シンポジウム

日 時：1991年5月10日頃（未定）
 会 場：中国、杭州、西湖近郊“千島湖”
 連絡先：〒214 川崎市多摩区東三田1-1-1
 明治大学 理工学部 工業化学科
 茅原一之(TEL：044-911-8181 EXT.381)

(2) 東京大学生産技術研究所 国際シンポジウム 「吸着分離の科学と工学」(共催)

日 時：1991年5月20日(月)～21日(火)
 会 場：東京大学生産技術研究所
 第一会議室
 連絡先：〒106 東京都港区六本木7-22-1
 東京大学生産技術研究所
 鈴木基之(TEL：03-402-6231 EXT.2412)

(3) 第4回国際吸着会議(主催)

日 時：1992年5月17日(日)～22日(金)
 会 場：ホリデーイン京都
 連絡先：〒106 東京都港区六本木7-22-1
 東京大学生産技術研究所
 鈴木基之(TEL：03-402-6231 EXT.2412)

(4) イオン交換国際会議

INTERNATIONAL CONFERENCE
 ON
 ION EXCHANGE '91
Second Circular
 TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY
 TOKYO, JAPAN
October 2 - 4, 1991
 Organized by
 JAPAN ASSOCIATION OF
 ION EXCHANGE
 (JAIE)

REGISTRATION

All participants are requested to register with full-payment in Japanese Yen by direct bank transfer to the account below. Please return the completed registration form attached with 2nd circular and a photo copy of the document of your bank remittance. Deadline for the registra-

tion is June 30, 1991.

REGISTRATION FEE 40,000 Yen Domestic
 30,000 Yen Overseas
 20,000 Yen Students

BANQUET FEE 5,000 Yen

Registration fee will include the Buffet on Tuesday evening; Welcome party and the Conference Proceedings. Any checks(personal check, company check and travelers check, etc.)or credit cards will not be accepted. The secretary of the conference will send you the receipt after receiving the registration form and confirming the remittance.

Account for Remittance

The account of :ICIE '91
 Account Number:Saving Account145-1547204
 Name of Bank : Daiichi Kangyo Bank Ltd.,
 Ookayama Branch
 Bank Address :Ookayama, Meguro-ku, Tokyo
 152, JAPAN

Cancellation and Refund

Submit cancellations in writing to the Organizing Committee(Prof. Mitsuo Abe).80%REFUND on Conference Registration Fee will be made only on cancellation received in writing by AUGUST 31, 1991. Refunds will be processed after the Conference.

Accommodation

Hotel/Travel Informations will be available from Japan Travel Bureau, Inc.(JTB).

Mailing Address for Registration and Submission of Abstract

Prof. Mitsuo ABE,
 Department of Chemistry,
 Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology,
 2-12-1Ookayama, MeguroKu, Tokyo152, JAPAN
 FAX No.(Japan)3-729-0099

Key Dates

October 31, 1990 Deadline for Abstract
 November 30, 1990 Notice of Acceptance
 April 30, 1991 Deadline for Proceedings
 June 30, 1991 Deadline for Registration

研究ハイライト

酸化還元反応をともなう 金属イオン吸着

四国工業技術試験所 大井 健太

1. はじめに

イオン交換樹脂における金属イオン吸着の選択性は、水和した吸着イオン種と樹脂中の官能基との静電的相互作用によって基本的に決定されている。これは、樹脂の骨格構造が柔軟で膨潤収縮することができるため、樹脂と金属イオンとの間の立体的相互作用があまり働かないことによる。従って、強酸性イオン交換樹脂の場合、アルカリ金属イオンに対する選択性は $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ となり、水和イオン半径の小さくなる順序と一致している。一方、無機吸着剤の場合、一部の層状化合物を除いて骨格構造が強固であるため、吸着イオン種と吸着剤中のサイトとの立体的相互作用がイオン選択性に大きな影響を及ぼす。吸着サイトのサイズを小さくしていくと、大きな金属イオンは脱水和した状態でさえもサイトに入れなくなり、小さな金属イオンのみが吸着するようになる。この現象はイオンふるい作用と呼ばれている。最近、イオン記憶効果を示すイオン記憶型交換体¹⁾や結晶骨格を形成している格子イオンがイオン交換に関与するような格子イオン交換体²⁾なども見いだされ活発な研究がなされている。

我々は、特異的イオン分離能を持つ無機吸着剤の開発とそのイオン選択性の起源についてここ十年来研究を進めている。特に海水希少資源を対象にウラン、リチウム、モリブデン、バナジウム採取用吸着剤^{3), 4)}の開発を行ってきた。イオン記憶型交換体の一種であるスピネル型マンガン酸化物は金属イオンのうちでリチウムイオンを選択的に取り込む興味深い物質である^{5), 6)}。更に面白いのはこの物質によるリチウムイオンの吸着が従来のイオン交換反応だけでなく酸化還元反応でも進むことにある。本稿では、スピネル型マンガン酸化物の合成と構造、そのリチウムイオンふるい効果、リチウムイオン吸着機構など基礎的な知見についての我々の研究結果を紹介する。なお、ここでは固/液系における「吸着」という言葉を広義にとらえ、液相から溶質が固体に取り去られる現象全てを含むものとしている。

2. スピネル型マンガン酸化物の構造とイオン選択性

イオン記憶型吸着剤は、あらかじめ無機化合物の骨格中に特定のイオンを導入し、加熱処理によって固めた後、

骨格構造をあまり変えないでそのイオンを抽出して合成される。イオンを除いた場所にそのイオンに好適なキャビティが生成しており、あたかも導入したイオンを記憶しているかのように特異的な選択性を示す。含水酸化マンガんにリチウムを吸着させた後、加熱処理を行うとスピネル構造を有する LiMn_2O_4 が生成し、さらに酸処理によってリチウムを抽出しても同じ構造が保たれる。(トポ化学反応)。この物質の構造を模式的に図1に示した。マンガ原子は立方最密充填した酸素原子間の八面体空隙の $\frac{1}{2}$ を占め、リチウム挿入サイトは四面体空隙の $\frac{1}{8}$ を占めている。この四面体サイトは非常に微細であるためイオンふるい作用を示し、イオン半径の小さなリチウムイオンを選択的に取り込むことができる。

固相反応法で合成したスピネル型マンガン酸化物 ($\lambda\text{-MnO}_2$) の金属イオンに対する分配係数値を表1に示した⁷⁾。アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属イオンの中でリチウムイオンに対して著しく高い選択性を示している。リチウムイオンに対する高選択性は、吸着イオン種のイオン半径の違いと水和エネルギーの違いによって説明できる。リチウムイオンよりもイオン半径の大きな金属イオン (Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba) は立体障害のために四面体型サイトに入れず、また、イオン半径のほぼ同じイオン (Mg, Ni, Zn, Co, Cu) は、水和エネルギーがリチウムイオンよりも約二倍ほど大きいので脱水和して吸着するのが困難である。pH滴定の結果によれば、リチウムイオンは4.75meq/gまで吸着するのに対し、他のアルカリ金属イオンの吸着容量は0.2meq

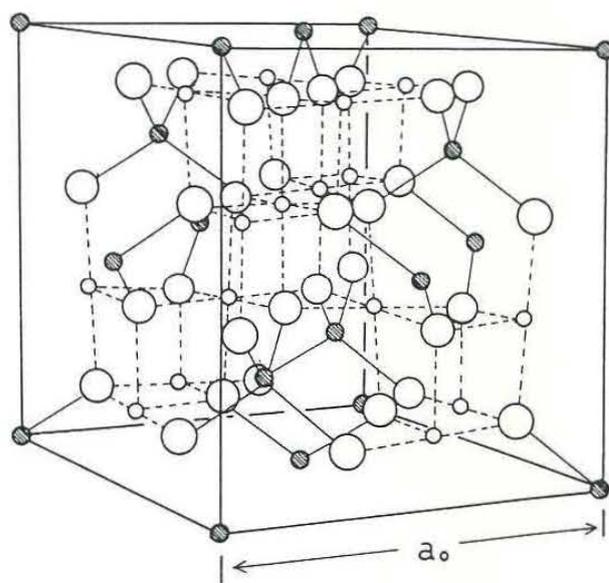


図1 スピネル型マンガン酸化物の構造 (●: リチウム吸着サイト、○: 酸素、○: マンガン)

表1 λ-MnO₂の分配係数 (K_d) と分離係数 (α)

pH	イオン	Na	K	Rb	Cs	Li
4.0	K _d	0.5	5.5	6.5	11	1 × 10 ⁴ <
	α	11	1.2	1.7	10 ³ <	
λ-MnO ₂ 4.1	イオン	Mg	Ca	Sr	Ba	
	K _d	1	1.4	6	8	
3.6	α	1.4	4.3	1.3		
	イオン	Ni	Zn	Co	Cu	
K _d	9	47	70	104		
α	5.2	1.5	1.5			

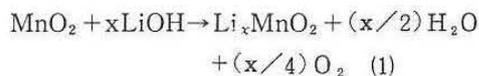
λ-MnO₂: 0.25g, 溶液: 25ml, 金属イオン濃度: 10⁻⁴M, 分離係数(α^{n_m})
=K_d(n)/K_d(m)

／g以下であり、マイクロマウントからマクロマウントの吸着にわたって著しいリチウムイオンふるい作用を示すことがわかる⁸⁾。

3. 酸化還元反応を伴うリチウム吸着

マンガンの場合、4価と3価との間の酸化還元反応は比較的少ない自由エネルギーで進行する。このようなマンガンの特性によって、λ-MnO₂へのリチウムイオンの挿入反応は、通常のイオン交換反応ではなく酸化還元反応という新たな機構で進行することがわかった^{9), 10)}。

λ-MnO₂をLiCl溶液中に浸漬した時には吸着はほとんど進まないが、(LiCl+LiOH)溶液に浸漬するとガスの発生をともなってリチウムイオン吸着が進む(図2)。化学量論的検討の結果、リチウムイオンの吸着は固相内のマンガンの4価から3価への還元および溶液中の水酸化物イオンの酸素への酸化反応とともに進むことがわかった。



$$(0 \leq x \leq 0.5)$$

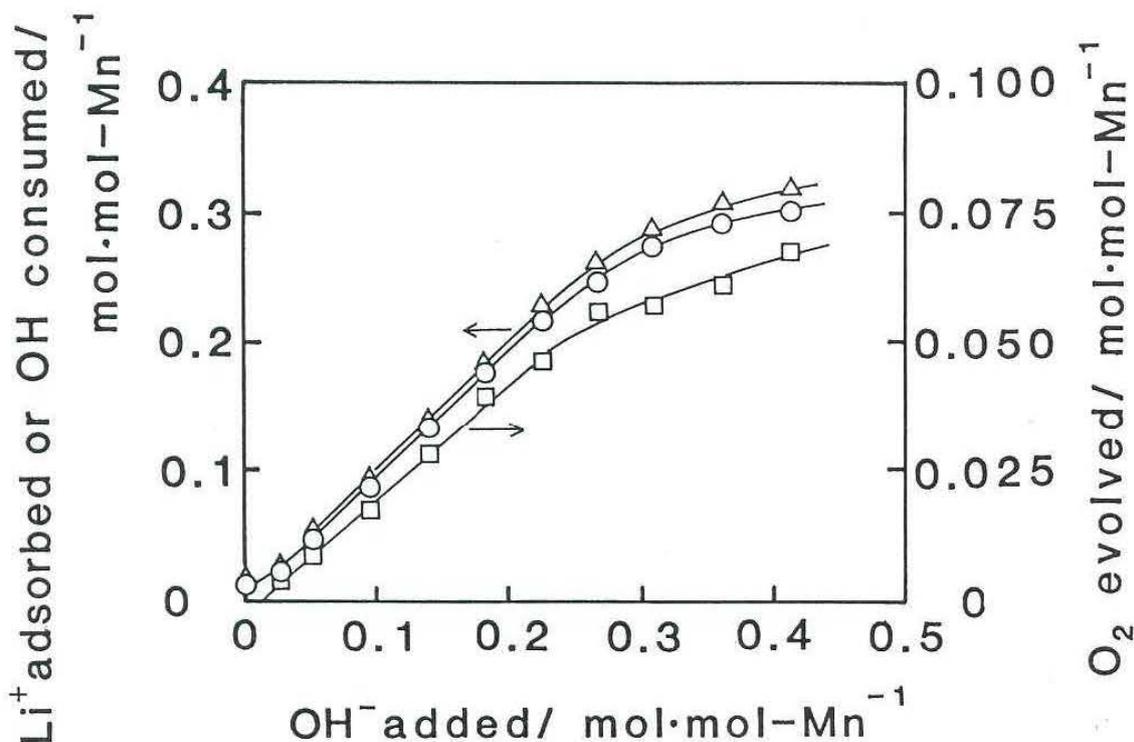


図2 (LiCl+LiOH) 溶液からのLi⁺吸着量 (○)、OH⁻消費量 (△)、及びO₂ガス発生量 (□)。

吸着後の試料のX線回折パターンを見ると、リチウムイオン吸着後もスピネル構造は保たれており、吸着反応がトポタクティックな反応であることがわかった。さて、上式の反応がスピネル構造を壊さずに進むためには、酸素ガスの発生及び水の生成が粉体表面で進む必要がある。即ち、リチウムイオンの吸着と水酸化物イオンの酸化が全く別個に進むように固相内をリチウムと電子が自由に動けるような構造を取る必要がある。このことを確かめるために電気化学的検討を行った。

4. 電気化学的性質

〔白金 | Li_xMnO_2 | 溶液 | 飽和カロメル電極〕 となる電池を形成させてマンガン酸化物の電極電位を固相 Li/Mn 比に対して測定した¹⁰⁾。図3に示すように0.1 M LiCl 溶液中での電極電位は Li/Mn 比が高くなるにつれて低下している。このことからスピネル型マンガン酸化物の場合、 Ag/AgCl 電極のように組成比にかかわらず常に一定の電位を示す不均一固相酸化還元系に属するのではなく、電位が組成とともに変化する均一固相酸化還元系に属することがわかる（この概念は小沢により詳細に検討されている¹¹⁾）。均一固相酸化還元反応が成り立つためには、1) 内部を電子とイオンが自由に動く

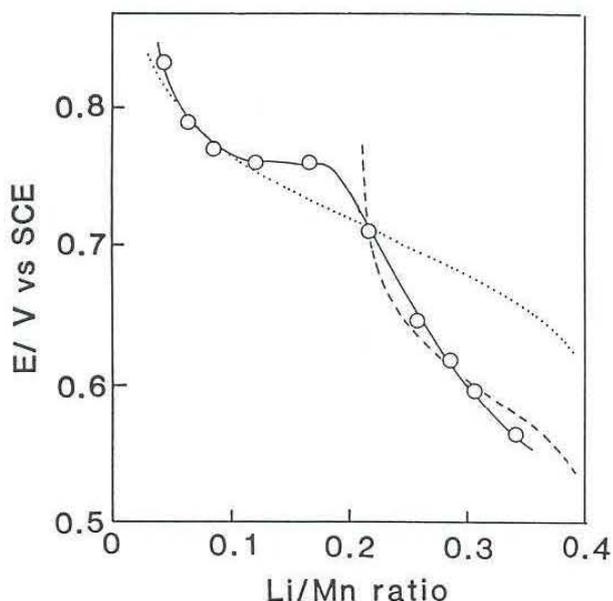


図3 0.1 M LiCl 溶液中における電極電位の固相 Li/Mn 比依存性

..... : 一相固体溶液モデル
 ----- : 二相固体溶液モデル

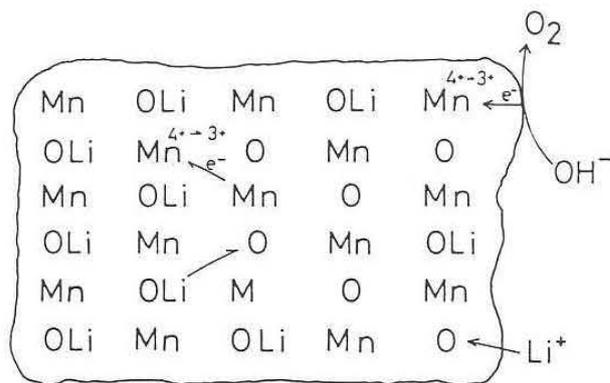


図4 スピネル型マンガン酸化物へのリチウム吸着プロセス (Li^+ の吸着と OH^- の酸化は粉体表面で進み、内部は Li と電子が自由に動き回っている)

ことができること、2) 固相の構造がイオンの吸着により変化しないこと、の二つの条件を満たす必要がある。以上から、リチウムイオンの吸着反応は図4のように模式的に表される。すなわち、リチウムイオンはマンガン酸化物中に入り、内部を自由に動き回っている。そして、リチウムイオンの取り込みによって生じた電子不足は粉体表面での水酸化物イオンの酸化によって補われている。従って、スピネル型マンガン酸化物によるリチウムイオンの取り込みは、通常のイオン交換吸着のように水酸化物イオンの増加によるプロトンの化学ポテンシャルの低下によって促進されているのではなく、その還元剤としての作用に負っている。

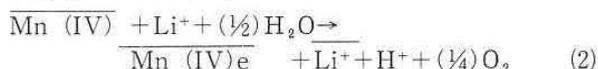
電極電位 vs Li/Mn 比曲線は一相および二相固体溶液モデルによる理論曲線とよく一致している。このことは、スピネル型マンガン酸化物中にはリチウムイオンに対する親和性のわずかに異なる2種類の吸着サイトの存在を示唆している。

また、スピネル型マンガン酸化物電極は溶液中のリチウム、ナトリウム、カリウムイオンの中でリチウムイオン濃度に対してのみ near-Nernst 応答を示し、酸化還元反応をとまなう吸着反応がリチウムのみで進むことを確かめた。これは、酸化還元吸着においてもリチウムイオンふるい作用が強く働いていることを示している。

4. 熱力学的解析

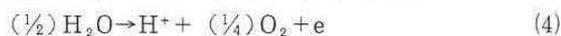
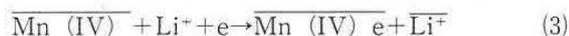
pH 滴定曲線をもとに熱力学的諸量を導くことができ

る¹²⁾。(1)式はOH⁻の代わりにH⁺を用いると(2)式のように書くことができる。



ここで $\bar{}$ は固相中の化学種をeは電子を表す。固体溶液モデルを仮定すると化学平衡の条件から二種類のサイトに対する熱力学平衡定数が導かれ、更に自由エネルギー、エントロピー、エンタルピー変化などの熱力学量を導くことができる。pH滴定を用いた解析結果によれば、スピネル型マンガン酸化物へのリチウムイオンの吸着は吸熱反応 (50~60 kJ/mol - Li)で、かつエントロピー生成反応 (100~110 J/k/mol - Li)であり、従来のイオン交換反応の場合とは明らかに異なっている。

(2)式は二つの電気化学反応に分けることができる。



リチウムイオン吸着(3)の標準電極電位 (E_{Li}^0) は上記(2)の自由エネルギー変化と酸素ガス発生(4)の標準電極電位 (文献値) を使って計算できる。計算値はIVとなったが、この値は電解二酸化マンガンの放電時におけるプロトン挿入反応 ($\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{MnOOH}$) の標準電極電位とほぼ同じである。今回の系においてはリチウムイオンはマンガン電池におけるプロトンと同様固相と液相との間をかなり自由に動き回っているものと考えられる。

5. おわりに

リチウムに対し高い選択性を示す吸着剤の開発という応用的な課題を基礎的な面から研究した結果、酸化還元反応をとまなう吸着という現象にいきついた。アリカリ金属イオンを対象としたこのような例は水溶液系では余り見られず、多くの興味ある現象がまだ隠れているように思われる。応用的観点からは、イオン記憶効果や酸化還元効果などを新たな視点におくことにより更に興味ある吸着剤の開発が可能ではないかと考えている。

文献

- 1) 阿部光雄、R. Chitrakar、辻正道、化学と工業、42,1224 (1989).
- 2) 鈴木喬、日本イオン交換学会誌、1, 3 (1990).
- 3) 宮井良孝、大井健太、加藤俊作、アイオニクス、No.120,59 (1985).
- 4) 大井健太、宮井良孝、加藤俊作、ケミカルエンジニアリング、35,151 (1990).
- 5) V. V. Vol' khin, G. V. Leont' eva, and S. A. Onolin, Neorg. Mater., 9,1041(1973).

- 6) K. Ooi, Y. Miyai, and S. Katoh, Sep. Sci. Technol., 21,755 (1986).
- 7) K. Ooi, Y. Miyai, and S. Katoh, Solv. Extr. Ion Exch., 5,561 (1987).
- 8) K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda, And M. Abe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61,407(1988).
- 9) K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda, And M. Abe, Chem. Let., 989 (1989).
- 10) K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda, and M. Abe, Langmuir, 5,150 (1989).
- 11) 小沢昭弥、電気化学、47,642 (1979).
- 12) K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda, and M. Abe, Langmuir, 6,289 (1990).



大井 健太

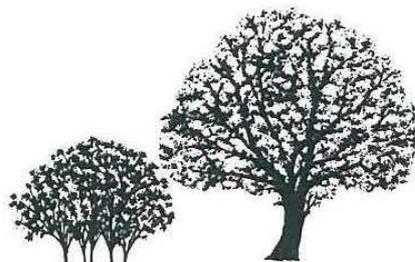
四国工業技術試験所、主任研究官
理学博士

1974年 名古屋大学理学部卒業

1977年 同大学院博士課程中退

1977年 四国工業技術試験所入所

現在にいたる



技術ハイライト

窒素PSAの最近の動向

クラレケミカル(株)

田丸 猛
松浦 哲彦

1. 緒言

圧力スイング吸着方式（PSA方式）による窒素ガス分離装置（窒素PSA）は、空気より直接窒素ガスを取り出す装置で、高圧ガス取締法の適用を受けず、全自動無人運転に必要な純度の窒素を所要量だけいつでも自家製造できる便利さと、安全にしかも安価に供給できるという価格面の利点から、最近では多くの分野で採用されるようになってきた。

当初は金属熱処理の雰囲気ガス用、防爆シール用などの用途で普及してきたが、この2～3年で食品や医薬分野など多岐にわたるようになり、累計で500～600基が稼働しているものと推定されている。特に、昨年は100基以上が納入されたと推定され、窒素PSAに対して認知が得られ普遍化したものと考えられる。

また、窒素PSAのニーズの多様化、拡大に伴い、製作メーカーも数年前の4社から10社以上に増加し、PSAシステムの開発にしのぎを削っている。

2. 窒素PSAの性能向上

1) 吸着剤

吸着剤としては分子篩炭（MSC）を用いる方法と、合成ゼオライト（MSZ）を用いる方法が実用化されている。前者は加圧側から窒素ガスを供給し、後者は減圧側から窒素ガスを取りだし必要に応じてさらに加圧し供給している。納入台数では前者が圧倒的に多く、窒素PSAの主流になっている。吸着剤は装置の要であり、装置性能を左右する動力原単位を低減させるため開発が続けられている。

当社で製造しているMSCでは昭和48年当時、酸素吸着量7.5cc/g、酸素・窒素の拡散係数比26～28であったが、現在では、酸素吸着量8.5cc/g、酸素・窒素の拡散係数比33～35と性能が向上している。同時に動力原単位も99%—N₂では0.4KWH/Nm³—N₂が、0.3KWH/Nm³—N₂以下となった。

2) 窒素ガスの高純度化

従来、窒素PSAにおいて直接得られる窒素ガス純度は実用上、99.9%が限界とされていたが、吸着剤やPSAシステムの改良により窒素ガス純度を99.99～99.999%にまで高める技術が開発されている。現在では高純度を必要とする熱処理分野などに浸透しつつある。

また、酸素濃度1ppm以下という更に高純度窒素ガスの要求に対しては、窒素PSAと精製装置の組み合わせがとられている。窒素ガス中の酸素濃度を1ppm以下にする方法として、従来はPSAから出た窒素ガスに水を添加し、窒素ガス中の酸素と反応させ水にした後水分を除去する方法がとられていた。しかし、この方法

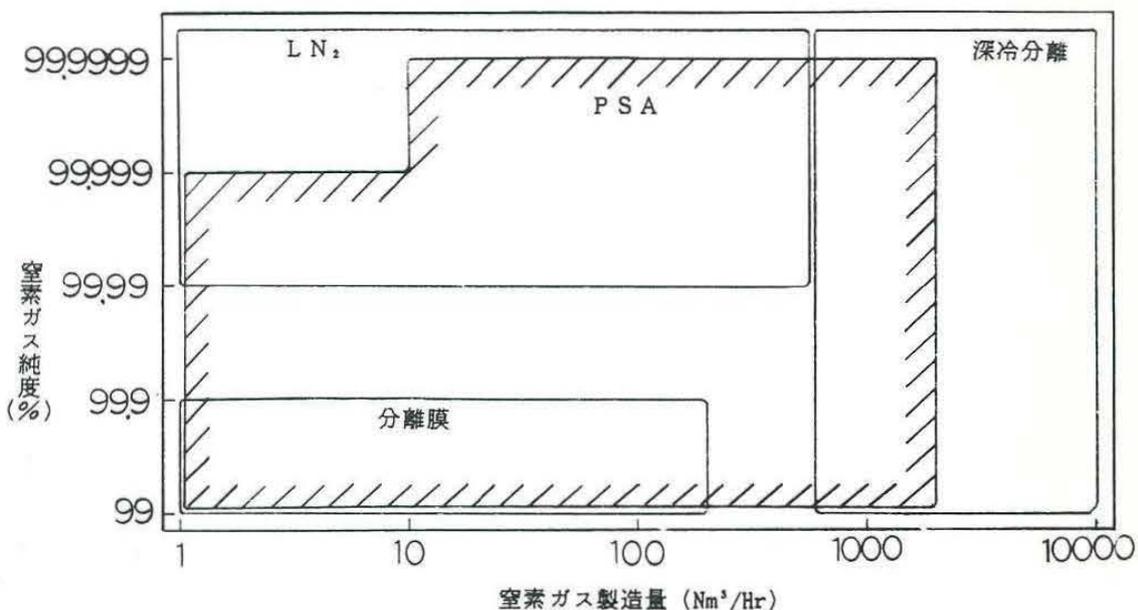


図1 窒素ガス発生装置の純度と発生量

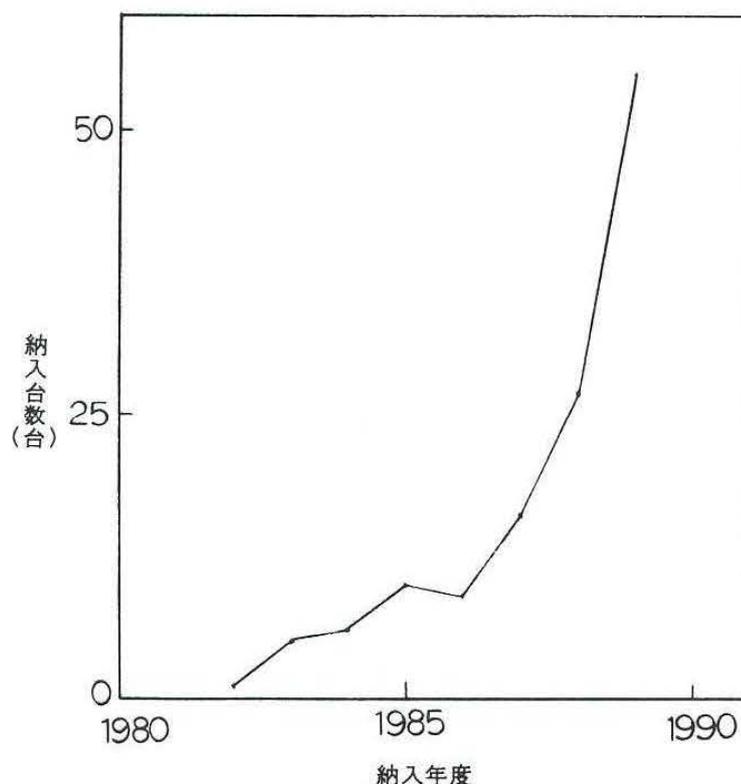


図2 当社における窒素PSA納入実績の推移

では過剰の水素添加を必要とするため、製品窒素ガス中に100～10000ppm程度の水素が残留し、用途によっては使用できないという欠点があった。

しかし最近では、PSAで分離する窒素ガスの高純度化に伴い、水素が残留しない精製システムとの組み合わせが実現し、酸素・水素ともに1ppm以下にする窒素ガス精製技術が実用化され、既に納入されている。この装置による窒素ガスは、液体窒素と同等の純度であり、今まで深冷分離装置の性能範囲や、液体窒素の供給範囲であった新分野への展開が可能となった。

3. 最近の動向

1) PSAの大型化、及び小型化

動力、及び設備コスト面からPSAの領域は10～300Nm³/Hr程度とされていたが、動力原単位の低減、設備費の低価格化によりPSAの大型化、及び小型化が進んでいる。

小型機については0.2～10Nm³/Hr程度の機種が販売されており、ポンベ取替やポンベ管理のわずらわしさが無くなる便利さと同時に、低価格化によりコストメリットも出るようになり、近年ひとつの市場として定着してきた。

一方、大型機は深冷分離装置との比較で、その能力の限界が500～1000Nm³/Hr程度と見られていたが、上記の理由からその境界は大きく上昇し、2000Nm³/Hrあたりになるものと推定される。当社も最近1500Nm³/Hrの装置を受注しており、大型化は予想以上に急速な展開をみせるものと考えられる。

2) 用途拡大の具体例

a) 食品包装用

ガスバリアー性を持った包装材が開発されたことにより、窒素ガスによる食品の保存が最近ではさかんに行なわれるようになってきた。すでに、菓子類、ハム・ソーセージ、コーヒー、お茶などさまざまな包装に窒素ガスが封入され、品質防止に役立っている。

従来では、ポンベ窒素が利用され窒素ガスは高価なものという認識があったが、PSAの出現により安価で手軽に利用できるものという評価を得つつある。

一方、包装内の酸素除去に脱酸素剤を用いる方法もとられているが、PSA窒素ガスへの転換、あるいはPSA窒素ガスと脱酸素剤との併用などにより、コストダウンをはかるケースも増えてきている。

b) 空気代替用

ページ用等で従来乾燥空気を用いていた分野でも製品の高品質化の一環として窒素ガスを用いるケースが増加しつつある。窒素PSAによる窒素ガスは露点が大気圧状態で約 -70°C であること、窒素純度が比較的低純度でも空気と比して格段の差異があること、低純度のためさらに動力原単位が下がり安価な窒素を供給できることなどから、防錆、酸化防止の強化等に用いられ効果をあげている。

c) 液体窒素製造用

最近まで試験室での実験など、少量の液体窒素を利用する場合でも、必要な量を外部の液体窒素貯蔵タンクから運ぶ必要があり、また液体窒素の管理や手配などの手間と不便は避けられなかった。窒素PSAが部屋の中でも窒素ガスを分離できる利点を生かし、窒素PSAと冷凍機を一体化することによって、どこでも手軽に液体窒素を製造し、取り出すことが可能になった。少量の液体窒素の需要はハイテク時代をむかえて急増しており、今後の伸びが期待されている。

また、こうした組み合わせでの利用に関連して、他の装置内に組み込まれて窒素ガスを製造する超小型機種に対する市場ニーズも顕在化してきており、新たな対応を求められている。

4. 結言

窒素PSAについて最近の動向を紹介したが、低純度の領域では分離膜の参入もあって窒素ガスの供給源はさらに多様化している。

前述のように窒素ガスの使用量の増加、用途の拡大、また窒素PSAの動力原単位の低減、高純度化など装置性能向上により、窒素PSA市場は急速に拡大していると考えられており、これからさらなる発展を期待している。

クラレケミカル(株) プロジェクト本部

第1部 田丸 猛

松浦 哲彦

会員紹介

協和化学工業株式会社

協和化学は製品の一つにキョーワードと言う吸着剤を開発し販売しているメーカーです。

本社は香川県高松市にあり、工場は源平合戦で有名な屋島と瀬戸大橋に近い坂出の二工場に分れております。会社の製品としては当初は医薬品の制酸剤を屋島工場、ゴム用MgOを坂出工場生産することから出発しましたが、その後吸着剤、ハイドロタルサイト類似物質、難燃用基材としての水酸化マグネシウムなどを開発し国内はもとより、国外にも輸出し無機化学品を中心として発展してきた会社です。

その製品の化学組成の大半はAl、Mg、Siの酸化物またはその複合酸化物に属する内容をもつのが特長です。制酸剤、MgOと言う固形の中和剤の領域からイオン交換吸着、又は静電氣的吸着能を吸着機構とした内容の吸着剤の開発へと発展させて今日に至っております。Al₂O₃やMgOとSiO₂からなる天然鉱物は古くから何らかの吸着剤として知られておりますがキョーワードは総て合成で製造されたものです。例えば天然のケイ酸アルミはSiとAlが同型置換することで発生する固体酸を持っていますが、合成のケイ酸アルミ(キョーワード700)はそれに比べてより強い固体酸度を持ちカチオン交換能に優れております。

天然のものの交換容量が0.1~0.5meq/gに対しキョーワードは3.5~4.0meq/gと大きな交換容量を持っています。有機のカチオン交換樹脂もその程度の能力を持ちますが、有機溶剤中で高温の条件下では樹脂の劣化があり使用が困難です。

例えば有機合成で触媒にNaOHとかKOHを用いた場合、前述の条件下でNa、Kのカチオンを除くには溶剤、温度に安定性を持つ無機化合物であるキョーワードは最適の吸着剤となり、この方面で大量に使用されております。

一方Al₂O₃とMgOの組み合わせで合成されたハイドロタルサイト及びその類似物質であるものとしてはキョーワード500、1000、2000、DHT-4Aがあります。これらはその構造内にMgとAlが同型置換した固溶体を形成しているため、キョーワード700の固体酸とは逆に固体塩基を持つためハロゲンの吸着能が高い点が特長として使用されております。例えばポリプロの製造でチーグラ-ナッタ触媒の担体として無水のMgCl₂が使用

されていますが、現在この触媒の脱灰工程を省き、成型時にDHT-4Aと一緒に練り込むことで、製品中で経時的に発生する Cl_2 をDHT-4Aが吸着することでポリマー自体の劣化を防止します。この目的で世界中で使用されています。これなどは吸着剤としての一般使用法と違ったユニークな吸着法の一つと言えると思います。更にキーワードの固体表面電荷の正または負の性質と表面積の大きな特長を活用して高分子の吸着への応用も行なわれつつあります。例えば尿中に存在する酵素、ホルモンなどの生化学活性物質の吸着精製にも使用されています。今後のbioの幕明け時代にキーワードの用途開発が大いに期待されるものと考えております。

以上特長のある吸着剤の用途について3例を挙げて協和化

学の吸着剤の一端を紹介させて頂きましたが、吸着剤に造詣の深い諸先輩のご指導を賜り、より優れた吸着剤を開発し少しでも社会に貢献出来る努力を重ねる一存でおります。

本社：761-01

高松市屋島西町305

電話：0878 (41) 9156

キーワードについての問い合わせ

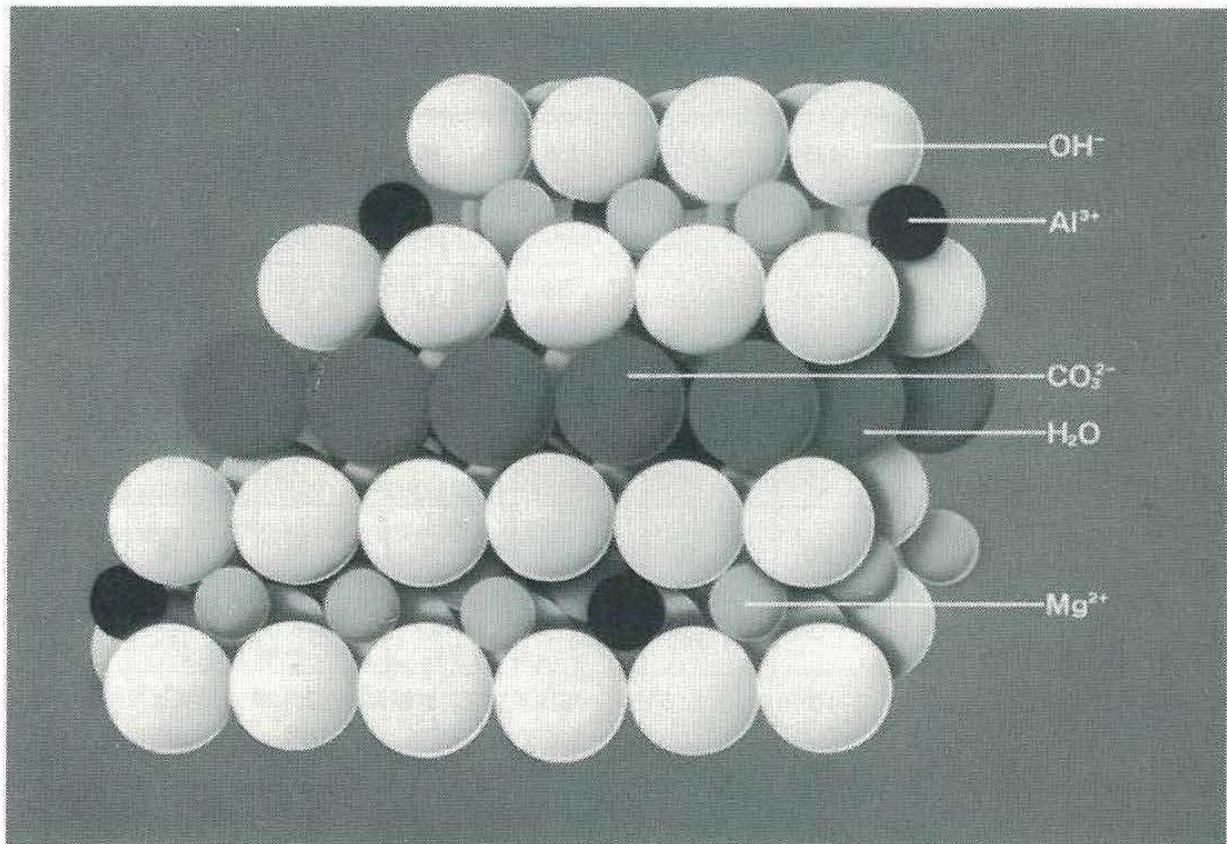
東京都中央区日本橋茅場町2-3-6

協和化学東京営業所

電話：03 (667) 8037

協和化学工業株式会社

山極 清一



ハイドロタルサイトの構造モデル

キョーワードの品質特性

(特性値はSタイプによる)

吸着剤		キョーワード						
項 目		100	200	300	400	500	600	700
MgO	(%)	98.40	—	26.40	—	38.20	13.50	—
Al ₂ O ₃	(%)	—	54.00	26.30	35.00	16.10	—	10.50
SiO ₂	(%)	—	—	—	—	—	64.90	60.20
Na ₂ O	(%)	—	—	—	17.70	—	—	—
CO ₂	(%)	—	—	8.90	24.40	7.60	—	—
Cl ⁻	(%)	0.10	0.18	0.15	0.03	0.04	0.003	0.01
SO ₄ ²⁻	(%)	0.90	0.05	0.20	0.05	0.10	0.04	0.10
液 性	(pH)	10.50	6.90	8.30	9.80	8.50	10.00	7.10
乾燥減量	(%)	0.50	16.80	9.90	5.80	3.40	8.60	15.90
真比重		3.65	2.02	2.20	2.77	2.05	1.99	1.98
カ サ	(ml/g)	5.00	3.68	3.73	2.24	3.40	2.85	2.66
比表面積	(m ² /g)	145	150	130	80	110	150	540
吸 着 能	* KOH (m eq/g)	—	—	—	—	—	3.40	3.52
	** ステアリン酸 (m eq/g)	1.78	0.55	0.72	0.48	0.83	0.22	—
	*** 塩 酸 (m eq/g)	—	1.26	1.44	1.30	1.53	0.94	0.64
	メチレンブルー (mg/g) (2000ppm 水溶液)	—	—	—	—	—	140	160
	ナフトールエロー-S (mg/g) (100ppm 水溶液)	20	10	20	4	20	4.50	—
**** 濾 過 速 度 (時間)	—	13'30"	55"	13"	25"	1'15"	52"	

注 吸着能および濾過速度については使用対象となる物質、被吸着物質、試験方法などによって異なりますので、上記数値を御参考にして下さい。

*0.4%KOH-DPG (Di-propylene glycol) 溶液95°C×30分 キョーワード1%処理。

**0.2%ステアリン酸DOP (Di-octylphthalate) 溶液105°C×60分 キョーワード0.5%処理。

***0.03%HCl-DPG溶液60°C×60分 キョーワード0.5%処理。

****DPG液95°C200gにキョーワードを1%投入。10分間攪拌後、No.1濾紙にて減圧濾過 (635mmHg)

Tea Break

空気・酸素・環境

この4月に山梨県にある研究所に転勤した。所用で東京に出ると、緑豊かな風景と、清澄な空気がいかにうれしいものか、よくわかるようになった。生物にとってきれいな空気は必要不可欠であるし、身近な生活に関わる化学現象も多くは酸素が関与している。

工業的酸素製造は、現在ではその大部分が、深冷分離（低温液化精留）によっておこなわれている。日本で酸素の製造販売が開始されたのは、1911年である。1989年の1年間に日本で生産された総量は、酸素84億 m^3 、窒素79億 m^3 である。工場や工事現場でよく見かける酸素ボンベで、一人あたり約10本相当分生産されていることになる。たいへんな量である。ちなみに、アルゴンの生産量は、1.9億 m^3 である。

深冷分離法は、生産効率の改善に向けて、たゆまぬ努力が続けられている。かなり発達した技術であるから、これに対抗できる技術がそう易々と出現するとは、少し前までは多くの技術者は考えていなかった。ところが、いわゆるPSA吸着法による空気分離が、1970年代から使用されるようになった。PSAの新しいプロセス開発はほぼ出尽くした感じはあるが、吸着剤自体の改良研究は続いている。将来、さらに性能の良い剤が開発されれば、なお一層普及するであろう。

1980年代に入ると、膜分離法による空気分離が実用化され始めた。この方式はとりわけ、膜材料そのものの性能によって優劣が決まる。膜素材の開発はきわめて盛んである。将来的には、さらに色々な用途に使用されるだろうとの見方が一般的である。

もとよりこうした各種の方法は、それぞれ特徴をもっている。深冷分離法は、液体の酸素・窒素を製造できることでは他の方法に替えられない。高温超電導の時代には、新しい出番があるだろう。アルゴンの併産も他の方法では現実的ではない。それに対して、吸着法は設備が簡単、運転が容易であるなどの特徴がある。膜分離にいたってはそうした特徴は際だっている。運転保守といっても、特別なことはなにもなくてよい。ただ、いまのところ、純度の高いガスを発生するには不向きである。昨日までの優れた技術が、明日もそうであるとは限らない。新しい技術が古い技術を完全に駆逐してしまう例はたくさんあるが、空気分離の場合は、用途に応じて使い分ける、という状態が続くものと思われる。

酸素ガスの最大の用途は、鉄鋼をはじめとする金属工業向けであり、つぎは化学工業向けである。昔から話題になっていて、それほど実用されていないのは、空気燃焼に代わる酸素（富化）燃焼である。それが現実的であるかどうかは、その時代の燃料価格の変動に応じて変わってきた。ここ数年、原油価格は安定していた。しかし、驚くべきことに、今イラク・クエート紛争が始まった。だれも世界の政治情勢の行方を正しく見通すことはできないが、やはり石油は高くなる傾向にあるだろう。また石油資源は有限であるということからも、原油価格は将来は高くなると思えるのが自然であるように思われる。

また一方、世界規模での環境問題も重大さを増して来た。温暖化、酸性雨、オゾン層破壊、などどれをとっても深刻である。これまでは、限られた範囲での経済優先で、生産や消費が行われて来たが、これからは全地球規模での結果を考慮しなくてはならない。一企業としてもそのことは要求されるだろう。

弊社は80年間工業ガスの製造をおこなってきており、上に触れたような、新しい分離技術の開発、およびガスの新しい用途開発をおこなっている。工業技術院石油代替エネルギーの補助金による微粉炭の酸素燃焼技術の開発などは、その一例である。空気分離効率の向上とあいまって、酸素（富化）燃焼は、省エネルギー、環境保全に役立つことができるであろう。一技術屋とすると、新しい技術の芽生え、用途の変化、世界の情勢の動きに、つねに虚心に目を向け、研究開発に従事しなくてはならない、と自戒しているところである。空気みたいなものとは、なくてはならないけれども、普段はありがたみを感じないたえであるが、空気も酸素も環境も、やはりかけがえのない大切なものである。

若泉 章：日本酸素(株) 山梨研究所、副部長
1962年 日本酸素株式会社 入社
1964年 横浜国立大学工学部 卒業
1990年 4月より現在の職場に勤務
趣味：旅行・絵画・ゴルフ

学位紹介

三菱重工業株式会社 高砂研究所

峯元 正樹

私は、今度東京大学生産技術研究所の鈴木基之先生の御指導を得て博士の学位を取得することができました。テーマは「閉鎖環境系における空気再生システムの研究」で宇宙ステーションに代表される閉鎖環境下で居住する人間により代謝されるCO₂をO₂に転化し、再利用するシステムに関するものです。この研究は昭和58年頃から開始し、3年程前に一段落しておりましたが、上司の勧めもあり、今般学位論文に挑戦したものです。

以下にその内容を簡単に紹介したいと思います。

有人宇宙ステーション、あるいは深海調査船等に代表される閉鎖環境系では、乗員の生命を維持するために人間の呼吸により排出されるCO₂を除去し、不足分のO₂を供給する空気の再生が必要となります。一般に、その滞在期間が短期間であれば、CO₂を水酸化リチウムある

いはモノエタノールアミン水溶液に吸収・吸着させ、O₂はポンペから補給する方式が有利となりますが、滞在が長期間にわたる場合、CO₂を高濃度で回収し、これよりO₂を再発生させる高信頼性、省エネルギー型システムの確率が必要不可欠とされております。現在考えられているシステムは図-1に示すように大別して空気中のCO₂を固体アミンと呼ばれるイオン交換樹脂を用いて吸着し、水蒸気を脱着し、濃縮する工程、H₂の添加によりCO₂から炭素を分離して水を得るCO₂還元工程、水を電気分解してO₂を回収する水電解工程に分けられます。

本論文は、これらの工程について、各種試験及びシミュレーション計算を行い、各システムの最適設計法についてまとめたものです。

本論文では、まず、CO₂処理システムのうち、キャビン内空気のCO₂を吸着した後、水蒸気で脱着することにより高濃度のCO₂を得るCO₂除去・濃縮システムに関する研究を行いました。

ここでは、基礎試験として吸着平衡、吸着破過等基礎データの測定を行い、固定アミンによるCO₂と水蒸気同

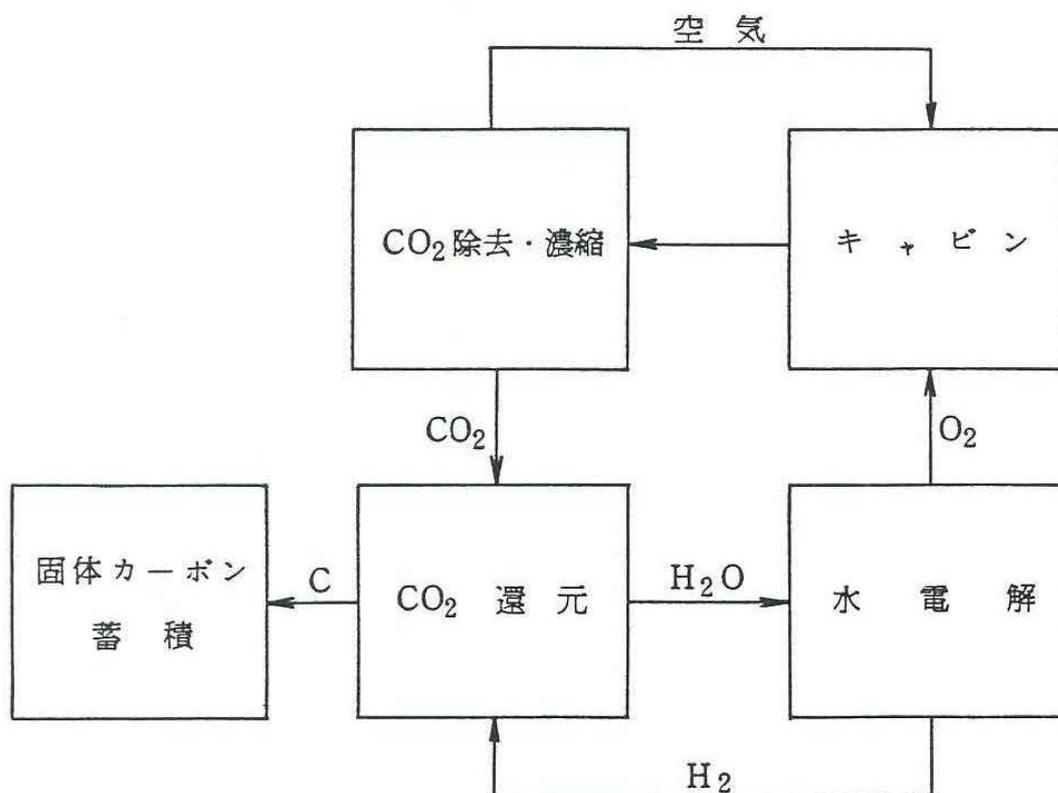


図1 閉鎖環境系でのCO₂処理システム

時吸着時の両成分の吸着平衡は互いに影響されず、CO₂はFreundlich型、水蒸気はHenry型となることを明らかにすると共に、これらの平衡吸着量を温度、相対湿度及びCO₂濃度を用いて表わす表示式を得ました。また、固体アミンによるCO₂吸着の物質移動係数はガス温度、相対湿度、CO₂濃度等に影響されず、ガス空塔速度のみの関数として表示できることを確認しました。更に、実機を模擬した装置によるCO₂の吸・脱着連続運転試験を実施し、適切な条件を選定することにより、所定のCO₂除去・濃縮性能が得られることを確認しました。

次に、以上の実験データ及び吸・脱着の理論解析式を用いたシミュレーション計算を行いました。まず、実験値とシミュレーション計算値を比較することにより、計算手法の妥当性を確認した後、各種パラメータがCO₂除去・濃縮性能に及ぼす影響を検討することにより最適条件の選定を行いました。その結果、2名の人間の代謝す

るCO₂を除去・濃縮する場合、吸着筒の最適寸法は直径が0.24m、層高が0.20mであること、また最適操作条件として脱着用の水蒸気流量は0.4kg・h⁻¹、脱着時の水蒸気圧力は1 atm（大気圧）であることがわかりました。このような条件下で操作すれば想定される範囲内でキャビン内の空気の温度及び湿度が変化しても十分所定の性能が維持できることが明らかになると共に、吸着剤の固体アミンが予想される範囲で劣化しても脱着用の水蒸気量を若干増加させることにより十分できることを確認しました。

次いで、以上のCO₂除去・濃縮工程で得られた高濃度のCO₂を鉄触媒の存在下でH₂を添加することにより、固体カーボンと水とに転化するBosch還元反応に関する研究を行いました。

ここでは、まずBosch反応の基礎試験を実施し、この反応は下記の条件で2段反応として進行させた方が効果

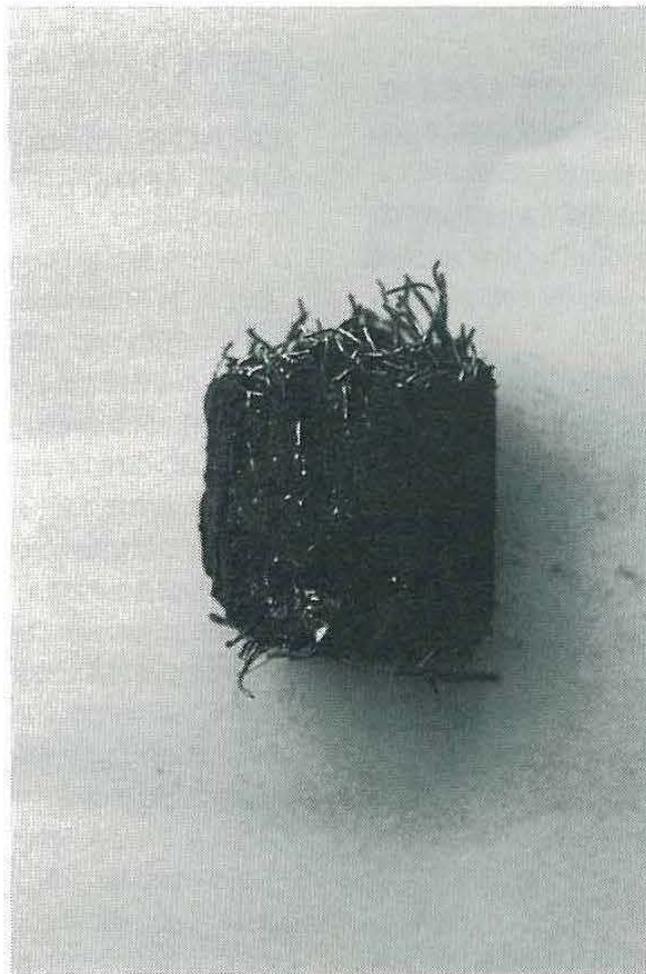
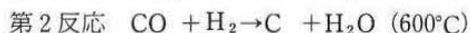
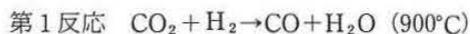


図2 Bosch第2反応の鉄触媒に析出した固体カーボン

的であることを明らかにし、各反応の速度定数の表示式を得ました。第2反応での固体カーボンの析出状況を図一2に示します。



析出

また、第1及び第2反応器を組み込んでガスをリサイクルさせるような構造の実機を模擬した装置によるCO₂の連続還元試験を実施した結果、適切な条件を選定することにより、所定のCO₂を十分還元できることがわかりました。

次に、以上の実験データ及びCO₂還元の理論解析式を用いたシミュレーション計算を行いました。まず、実験値とシミュレーション計算値を比較することにより計算手法の妥当性を確認した後、第1及び第2反応器を組み込んだガスリサイクル方式において各種パラメータがCO₂還元性能に及ぼす影響を検討することにより最適条件の選定を行いました。

次いでCO₂還元工程で得られた水を電解し、CO₂還元工程で使用するH₂と人間の呼吸に使用するO₂を得る水電解工程に関する研究を行いました。

まず現在国内外で宇宙ステーション用として検討されている5種の水電解方式の中ではBosch反応システムに直接組み込むことができ、またBosch反応器で生成する水蒸気を凝縮させず水蒸気のまま電解できる固体電解質方式が最適であると考え、これを選定しました。次いで、固体電解質による水蒸気電解の基礎試験を実施し電解の速度定数を求めました。

更に、以上の実験データ及び水電解の理論解析式を用いたシミュレーション計算を行いました。このシミュレーション計算ではBosch第1及び第2反応器と固体電解質を組み込みガスをリサイクルさせるシステムにおいて各種パラメータがCO₂処理性能に及ぼす影響を検討することにより最適条件の選定を行いました。

最後にCO₂除去・濃縮、CO₂還元及び水電解によるO₂発生の各工程を組み合わせて、宇宙ステーションに適用した場合についてトータルシステムの研究を行いました。ここでは代表的ないくつかの条件でトータルシステムのシミュレーション計算を行い、宇宙ステーションで想定される条件下で十分にその性能を維持できることを明らかにしました。

以上の通り、本論文では宇宙ステーションに代表される閉鎖環境下で居住する人間により代謝されるCO₂を呼吸用のO₂として再生するシステムについて各種の試験及びシミュレーション計算を行い、その最適条件を求め

る方法を明らかにし、その具体的な条件を把握しました。

このような技術は宇宙ステーションのみならず、最近話題となっている高深度地下都市、海底基地、深海調査船、近代ビル等の閉鎖空間に対しても、その応用分野は広がっていくものと予想されます。

以上、私の学位論文の内容を簡単に紹介しました。企業においては学位を取得したからといって特別なメリットがあるわけではありませんが、論文作成に当っては自分の考えをかなり明確にしなければならず、相当な勉強になったと思います。また、会社の業務を遂行しながらの論文作成は時間的な制約もあり、大変な面もありますが、この記事がこれから論文をまとめようとする人にとっては何らかの参考になれば幸いです。

最後に本論文をまとめるに当たり、終始暖かい御指導と御助言をいただいた鈴木先生をはじめ東京大学の先生方、また多大な御理解と御協力をいただいた三菱重工業(株)の関係者の方々に深く感謝する次第です。

海外レポート

IUPAC-Symposium on Characterization of Porous Solidsに参加して

佐藤 健

COPS-11 (Characterization Of Porous Solidsの頭文字)と略称された上記シンポジウムが5月6日から9日までの4日間スペインのAlicanteで、300名ほどの出席者を得て開催された。日本からの出席は金子(千葉大)、曾場(岐大院生)、瀬古(旭化成)、私の4名であった。Alicante空港で金子先生より、「報告文をお願いします」との依頼を受けたので、専門外の私が表記シンポジウムの報告をすることとなった。

私の専門は土木工学、特に土質力学である。土質力学では、マクロ的にみた土の運動に注目することが多く、その体系は連続体力学を基礎に構築されている。しかしながら、連続体力学を下敷にするやり方で全てがうまく解決されるわけではなく、問題によっては土粒子レベルでの取扱も行われる。粒状体力学と呼ばれるアプローチの方法がそれである。私の目下の興味は、土質力学への粒状体的な接近法である。土の間隙特性(大きさ、構造、分布)に注目して、土のマスとしての運動から土粒子の動きまでを統一的に扱えないだろうか、といった夢みたいな事を考えている。

たまたま、Elsevier の Studies in surface science and catalysis シリーズの39にCharaterization of Porous SolidsのタイトルをみつけCOPSの名前を知った。私が土に対して用いている考え方が、対象は違うけれども化学工学の分野でも使われていることもわかった。Abstractの締切が少し過ぎていたけれども、COPS-1 (1987年、F.R.G. で開催) の主催者の一人、Unger 教授に手紙を出して、Abstractを受理してもらった。土の間隙を水銀注入法で測定することは別に新しい技術ではないが、Network Modelを介して土の水分保持特性と透水特性が具合よく推定できることをケーススタディーとして示すことも意義があると考えて参加することにした。また、化学工学での間隙分布測定法と間隙の数理モデル化の現状を見てやろうとの野次馬根性も手伝って、日本から18時間の長旅になるけれども、Alicanteに出かけることにした。

実質的なシンポジウムは、5月7日朝のSing教授によるPlenary lectureで始まった。経験豊かな先生だけあって、①今までに開催された多孔質体に関するシンポジウムとそこで取り上げられた話題、②多孔質体に関係ある材料(土のことも触れていたことには驚いた)、③多孔質体の計測技術、④理論体系、⑤間隙の構造、⑥間隙の定義、⑦多孔質体に対する新技術、新理論等が、1時間程度で要領よく簡潔明瞭に説明された。門外漢の私でも興味を持って聞くことが出来るように平易な解説であった。専門家の方々には少し不満が残ったかもしれない。

Oral Presentationは3日間で、合計11セッション用意されていた。1つのセッションで3-5名の15分口頭発表が行われた。Discussionは各セッション毎に、後半15-30分程度をとってまとめて行われた。討議は活発で、かなり立ち入った議論も行われたようだ。

シンポジウムの1日目16:00~17:00、2日目11:00~12:00にポスターセッションも開かれた。Oral Presentationは40編程用意されたが、ポスターは117編もの発表があった。シンポジウム最後(5月9日)のGeneral Discussionでは、「たくさんの貴重な計測、計算結果の示されたポスターを僅か2時間でみて回るのは不可能である」、との苦情も少し出た。発表件数、開催期間も含めて今後検討されるべき問題点のように思った。計測機器メーカーのデモンストレーションもポスターセッション会場の一角を使って行われた。私が使っている測定装置も展示され、係員が質問に気軽に応じてくれた。測定上のポイントが聞け私には大変参考になった展示であった。

なお、以上のシンポジウムの論文集は、Scientific Committeeメンバーによる査読を経て、本年11月には発行される予定である。詳細は、論文集を参照されたい。

「トイレットペーパー」メーカーと「もやし」栽培会社が協力して、もやし栽培に関する新技術を開発したという話を聞いた。異業種間交流の具体的成果であろう。同様なことは学問分野でも可能で、新しい可能性を展望する上からも私は好ましい動きであると考えている。土壌汚染、地下水汚染などの問題が世間を騒がせている。地盤の専門家ということでこれに関連した問題の相談をしばしば受けるが、化学的知識(汚染物質に対する土の吸着効果など)の必要性を痛感しているところである。この拙文がCOPS-11の報告だけに留まらず、吸着学会の方々との研究交流にまでつながればと期待しつつ、筆を置く。

佐藤 健

岐阜大学工学部土木工学科 助教授

昭和50年3月 名古屋大学工学部土木工学科 卒業

昭和55年3月 同大学院工学研究科土木工学専攻博士後期過程 修了

昭和55年4月 名古屋大学工学部 助手

昭和60年3月 岐阜大学工学部 助教授

現在に至る

専門分野 地盤工学 地下水工学

趣味 ゴルフ



学会ロゴマーク募集のお知らせ

本年8月15日に開催された常任理事会に於いて、本会のロゴマークを設定することとなりました。就きましては、本会の主旨にふさわしいロゴマークを会員各位より募集いたします。奮ってご応募ください。

募集期限：1990年10月末日迄

募集規格：特に限定有りません

第6回日本イオン交換研究発表会

主催：日本イオン交換学会

協賛：日本吸着学会他

日時：平成2年9月27日、28日

会場：東京工業大学大岡山キャンパス本館4階第1会議室(東京都目黒区大岡山2-12-1、電話03-726-1111)

第1日(9月27日) — 9時30分から —

1. K^+ 、 Na^+ 分離用イオン記憶イオン交換体の開発(II)
(山梨大工) ○吉田敏行、三宅通博、鈴木 喬
 2. Br^- 記憶イオン交換体の開発(I)
(山梨大工) ○池田勝俊、三宅通博、鈴木 喬
 3. 含水酸化ニオブ(V)における Sr^{2+} の同位体交換速度
(東北大工) 井上 泰、山崎浩道、○佐原 聡
 4. 含水酸化チタン(IV)における Na^+ 同位体交換反応速度
(東北大工) 井上 泰、山崎浩道、○春日文則
 5. n^- アルコールの α^- リン酸ジルコニウム中へのインターカレーション
(農工大工) ○長谷川禎告、関 寿
(お茶大理) 富田 功
 6. γ^- リン酸ジルコニウム- α^- ジイミンインターカレートに対する鉄(II)イオンの挙動
(お茶大理) ○富田 功、佐々木加代
(農工大工) 長谷川禎告、(東邦大理) 竹田満州雄
 7. N^- カルボキシメチル化キトサンによる金属イオンの吸着平衡
(佐賀大理工) 岩崎峰人、大渡啓介、吉塚和浩、井上勝利、(佐賀大R&Dセンター) ○馬場由成
 8. 微量低級化した陰イオン交換樹脂の性能評価法
(栗田工業) 高島昭三、織田信博、鶴見 武
○小島嘉修
 9. イオン交換樹脂の微粒子除去特性
(日本錬水) 狩野久直、○永谷龍三
 10. 強酸性イオン交換樹脂による糖分分離
(三菱化成) 森田高光、渡辺純哉、○菅原豊和
—14時から—
- 特1. 常温核融合研究の現状と展望
(東工大原子炉) ○岡本眞實
11. マンガン酸化物系吸着剤による海水からのリチウム採取
(第15報) 吸着サイトの分類と評価
(四国工試) ○大井健太、宮井良孝、榊原実雄

(東工大理) 阿部光雄

12. 無機イオン交換体による有害イオンの除去特性(2)
(山梨県工技センター) ○鮎沢信家、(山梨大工) 初鹿敏明、鈴木 喬、(東大生研) 鈴木基之
 13. 4-ビニルピリジンのリチウムヘクトライト層間へのインターカレーションと重合
(千葉大工) 島津省吾、○石井克巳、上松敬禧
 14. ヘクトライト担持-パラジウム錯体触媒によるカルボニル化合物の形状選択的還元反応
(千葉大工) 島津省吾、○茶木俊雄、上松敬禧
 15. 樹脂カルボキシル基のプロトンと Na^+ イオンとの交換—反応性の異なる2種類の交換サイトと平衡条件—
(北大工) ○田村紘基、小田達也、古市隆三郎
 16. OH型樹脂による溶解シリカのイオン交換平衡分離
(阪府大工) 片岡 健、○武藤明德
 17. イオン交換とその向流に電気泳動を併用したLiとNaの連続分離
(信州大理) ○森 芳弘、松本信浩、笹根昭伸、吉野和夫
 18. イオン交換とその向流に電気泳動を併用したLi—Na—K—Rb—Csの相互分離
(信州大理) ○森 芳弘、北沢 信、伊藤盛康、笹根昭伸、吉野和夫
 19. イオン交換材 β 及び β'' ガレイトの合成
(無機材研) ○藤木良規、佐々木高義、小松 優
 20. 水酸化リン酸鉛のイオン交換特性(その2)
(東亜合成) ○山本則幸、加藤秀樹
- 第2日(9月28日) — 9時から —
21. A Peculiar Ion - Exchange Reaction of K^+ on Cubic Ammonium Molybdate Cation Exchanger
(東工大理) ○A. J. Khan, Mitsuo Abe
 22. 金属イオン交換型合成雲母層間への有機化合物の吸着
(東工大資源) 浅井 隆、藤森祐次、安齋政夫、上田 涉、○森川 豊
 23. ケイ酸カルシウム系イオン交換体の陽イオン交換特性(III)
(山梨大工) ○大久保祐司、三宅通博、鈴木 喬
 24. 炭酸カルシウム系格子イオンイオン交換体のイオン交換特性(II)
(山梨大工) ○長沢博司、三宅通博、鈴木喬
(奥多摩工業) 田中宏一

日本吸着学会会員名簿（変更および訂正）

名簿記載事項に変更あるいは訂正がありましたので、お知らせ致します。

1. 維持会員

会 員 の 名 称	代表者および連絡担当者氏名	会員所在地および連絡先住所	電 話 番 号	内 線
クラレケミカル(株)	代 表 者	取締役社長 戸 叶 常 雄		
	連絡担当者	企画管理本部 鞍 馬 一 美		
東洋エンジニアリング(株)	代 表 者	総合エンジニアリングセンター 技術研究所 茜浜研究センター 武 内 勝 彦		
	連絡担当者	総合エンジニアリングセンター 技術研究所 茜浜研究センター 武 内 勝 彦		
住友重機械エンバイロテック(株)	代 表 者	常務取締役 児 島 敏 夫		
	連絡担当者	環境施設技術部第2課長 住 友 実		

2. 正会員

氏 名	勤 務 先	連 絡 先 住 所	電 話 番 号	内 線
大加茂 梅太郎	東洋エンジニアリング(株)総合エンジニアリング センター技術研究所 茜浜研究センター			
武 内 勝 彦	東洋エンジニアリング(株)総合エンジニアリング センター技術研究所 茜浜研究センター			
住 友 実	住友重機械エンバイロテック(株) 第3本部 環境施設技術部 第2課			
古 荘 三 郎	日本錬水(株) 研究所			
吉 井 洋 一	日本錬水(株) 研究所			
福 地 賢 治	宇部工業高専 物質工学科			
松 田 祐 次	栗田工業(株)薬品事業部 技術部 廃水課			
中 野 重 和	大阪市立工業研究所 有機化学課			
鈴 木 喬	山梨大学 工学部 化学生物工学科			
宮 田 克 美	ユニチカ(株)エンジニアリング事業本部 京都エンジニアリング部			
川 井 利 長	神奈川大学 工学部 応用化学科			

3. 会員訃報

正会員 寺田弘氏（(株)ツルミコール）、池田憲治氏（横浜国立大学）両氏の逝去の報に接しました。本会はここに謹んで哀悼の意を表すとともにご冥福をお祈り申し上げます。

日本吸着学会会員名簿（新会員）

前号掲載以降、8月20日迄に受けました新会員（維持会員2社、正会員10名）をご紹介します。1990年8月20日現在の会員数は、維持会員39社、正会員261名です。なお、変更あるいは訂正などありましたら事務局までご一報下さい。FAXあるいは電話でも結構です。

1. 維持会員

会 員 の 名 称	代表者および連絡担当者氏名	会員所在地および連絡先住所	電 話 番 号	内 線
(株) ア ム コ	代 表 者	代表取締役社長 石 倉 茂 雄		
	連絡担当者	営業本部 係長 百 村 明 徳		
興 研 (株)	代 表 者	酒 井 眞 一		
	連絡担当者	技術本部 飯能研究所長 高 橋 仁		

2. 正会員

氏 名	勤 務 先	連 絡 先 住 所	電 話 番 号	内 線
小 林 敏 勝	日本ペイント(株)			
景 山 洋 行	日本ペイント(株)			
古 屋 勝 昭	日本ペイント(株)			
渡 辺 純 哉	三菱化成(株) 総合研究所 化成品研究所			
南 誠	日本化学工業(株) 研究開発本部			
市 川 耕 司	明治大学 工学研究科 工業化学専攻			
野 田 多美夫	新日本製鐵(株)中央研究本部 名古屋技術研究部			
渡 辺 千 郷	新日本製鐵(株)第一技術研究所 解析科学研究センター			
宮 部 寛 志	栗田工業(株)総合研究所 精密分離グループ			
塩 見 仁 郎	鐘紡(株)開発研究所			

編集委員

委員長 鈴木 喬 (山梨大学 工学部)	茅原 一之 (明治大学 工学部)
委員 金子 克美 (千葉大学 理学部)	初鹿 敏明 (山梨大学 工学部)
古藤 信義 (オルガノ(株))	原 行明 (日鉄化工機(株))
迫田 章義 (東京大学生産技術研究所)	古谷 英二 (明治大学 工学部)
鈴木 謙一郎 (丸谷化工機(株))	水嶋 清 (北炭化成工業(株))
田門 肇 (京都大学 工学部)	若泉 章 (日本酸素) (五十音順、敬省略)

Adsorption News Vol. 4 No. 4通巻No. 14 1990年10月15日 発行

発 行 日本吸着学会 The Japan Society on Adsorption

事 務 局 〒214 川崎市多摩区長尾6-21-1

産業医学総合研究所労働環境研究部 松村 芳美 部長室

Tel. 044-865-6111

印 刷 〒112 東京都文京区小石川2-3-4 川田ビル

アイオニクス株式会社

General Secretary

Dr. Y. Matsumura

National Institute of Industrial Health

6-21-1, Nagao, Tama - ku, Kawasaki-214

Tel. 044-865-6111

Editorial Chairman

Prof. T. Suzuki (Yamanashi University)