

Adsorption News

Vol. 8, No.1 (January 1994) 通巻No.28

目 次

○ 巻頭言		
吸着研究雑感	石川 達雄	2
○ 平成5年度日本吸着学会賞		3
○ 第7回日本吸着学会研究発表会を終えて	金子 克美	9
○ 第8回日本吸着学会研究発表会のお知らせ	荒井 康彦	10
○ 第5回国際吸着会議通信-1	迫田 章義	10
○ 研究ハイライト		
吸着熱測定による粉体表面のエネルギー評価		
	長尾 真彦	11
○ 技術ハイライト		
逆相液体クロマト分離系の吸着平衡と吸着速度		
	宮部 寛志	16
○ 将来構想検討委員会報告	茅原 一之	20
○ 海外レポート		
第21回国際炭素会議	細川 健次	21
AICHE 1993 Annual Meeting に参加して	迫田 章義	22
○ 関連学会のお知らせ		
○ Adsorption 発行のお知らせ	事務局	25
○ 会 告	松村 芳美	27

日 本 吸 着 学 会

The Japan Society on Adsorption

吸着研究雑感

石川 達雄



我々の身の回りにある物質は必ず界面をもっており、そこでおこる吸着は普遍的で重要な現象である。このため、科学と工業において吸着に関係する分野は極めて多い。筆者が吸着と関わりをもつようになってから、およそ25年になる。その間、活性炭、酸化鉄、シリカゲル、アパタイトなどを扱ってきた。酸化鉄については、鉄鋼の SO_2 による大気腐食に関連して、鍍の成分であるいろいろな鉄酸化物への SO_2 吸着を調べた。当時、環境保全が騒がれていたため、酸化鉄が SO_2 と NO の吸着剤として有効であるかを調べることになった。いろいろな実験を行ってみたが、酸化鉄のみでは吸着剤として使えないことがわかった。しかし、酸化鉄へのいろいろな分子の吸着機構を明かにすることができた。その後、勤務先が変わり、シリカゲルを扱うことになった。それまで、分子の吸着状態を知るには、吸着量測定などの熱力学的手法だけでは不十分であると思っていたので、シリカゲルでは赤外分光法を用いることになった。この方法により、いろいろな分子の吸着サイトと機構がわかってきた。また、FTIR により定量的な取扱もできた。しかし、これらの研究で絶えず悩まされたことは、測定結果が試料の調製法と前処理条件に大きく影響されることであった。再現性のよい結果を得るには、試料を厳密に制御したいろいろな条件で調製し、できるだけ市販試料は使わないことが重要であることに気づいた。このことが新しい吸着剤を見つけることにつながるかも知れない。しかし、吸着剤は多孔体や粉体であるため、均質な試料をつくることはかなり困難である。そこで、サイズと形が揃った微粒子（単分散粒子）の調製を行うことにした。これにより、粒子形態の影響を取り除くことはできたが、粒子の構造を詳しく調べてみると、不思議な内部構造をもつことがわかってきた。このように絶えず予想しなかったことがおこり、研究に対する興味は無限に広がってゆくが、残念ながら、我々のできることはそのごく一部である。

吸着剤の表面構造は十分に明かにされていないものが多い。また、吸着状態についても同じである。

これらは、新しい機器とコンピュータによる精密なデータ解析によって徐々に明かにされるであろう。また、吸着は物質の分離分析に広く使われているが、直接、物質のキャラクタリゼーションに使われることは比較的少ない。例えば、微粒子の研究に於いても吸着測定が行われないことが多い。吸着装置が自動化され、吸着の専門家でなくても測定が可能になっている昨今では、吸着装置が一般的測定機器として使用されるべきであろう。

大学では企業とちがい目的研究を行う必要がなく、自由な発想で研究を進めることができる。このことが研究を行う大きな driving force となり、新しい発見につながる。しかし、現在の大学では教育、研究以外の雑用が多すぎる。大学運営の簡素化と能率化を計り、教官が落ち着いて研究ができる時間を増やすべきである。これと似たことが学会にも言える。最近では、学会、研究会が多くなり過ぎ、その世話をする方々の仕事が増えるばかりでなく、経済的にもこれからは大変になるであろう。学会を再整理して、統合すべき時期にきているのではあるまいか。昨年行われた他の学会との合同研究発表会のような企画も今後必要である。

石川 達雄 大阪教育大学教養学科自然研究専攻
物質科学コース教授
理学博士

略歴 1967年 東京理科大学大学院修士課程修了
千葉大学理学部助手、講師、助教授を経て
1981年 大阪教育大学助教授
1987年より現職

平成5年度日本吸着学会賞

Adsorption News (7巻3号)においてご推薦をお願いしておりました平成5年度日本吸着学会賞につきまして、日本吸着学会賞選考委員会における慎重審議の結果、以下のように受賞者が決定されました。第7回日本吸着学会研究発表会に合わせて開かれました5日(金)の日本吸着学会総会において、平成5年度吸着学会賞の顕賞が行われました。

平成5年度日本吸着学会奨励賞(東洋カルゴン賞) 受賞者と受賞理由

1. 受賞者名(3名)(アイウエオ順)

尾関寿美男君 千葉大学理学部助教授 理博(名古屋大学)
迫田 章義君 東京大学生産技術研究所助教授 工博(東京大学)
福地 賢治君 宇部工業高等専門学校教授 工博(九州大学)

2. 受賞理由

(1) 尾関寿美男君 千葉大学理学部助教授 理博(名古屋大学)

受賞対象研究: 吸着における磁場の効果の研究

受賞理由: 従来から、磁場の吸着に対する効果の有無が議論されてきたが、定量的かつ系統的な実験研究による裏付けが不足していた。尾関寿美男氏は一酸化窒素あるいは水分子の吸着について、独自の装置を用いて、系統的かつ注意深い実験をすすめ、磁場効果が存在することを明らかにした。常磁性の一酸化窒素の場合には、一酸化窒素分子のスピンと固体表面磁性および表面場との関係を調べ、時間依存性のある吸着ならびに脱着過程の存在を明らかにし、更に、反磁性の水分子についても磁場により吸着あるいは脱着が誘起されることを示した。様々な吸着剤と吸着条件での検討から、比較的弱く吸着している水分子吸着層に関連して、磁場による吸着促進が見られる事を明らかにした。吸着に対する明瞭な磁場効果の実験研究は、種々の展開につながる可能性があり、今後の発展が注目される。同君はこの外にも吸着に関連した研究を活発に行っている。よって、同君は日本吸着学会の奨励賞を授与するのにふさわしいものである。

(2) 迫田 章義君 東京大学生産技術研究所助教授 工博(東京大学)

受賞対象研究: 吸着プロセスの開発に関する化学工学的研究

受賞理由: 迫田章義君は、気体分離、上水処理、バイオセパレーション、吸着冷房等の広範な分野にわたって、これまで一貫して新しい吸着プロセスの開発や既存の吸着プロセスの根本的な改良を主題とし、化学工学の方法論を用いて定量的な議論を展開することによって、実用化への指針を明快に示す研究を行っている。それらの研究においては、生体物質の分離・回収にハイドロゲルカプセル封入型のアフィニティー吸着剤を開発して用いたり、上水処理に様々な形状の活性炭素繊維を用いるなど、常に吸着プロセスの開発は吸着剤の開発と並行して進められるべきであるとの考え方に基づいて研究を行っている。このような研究の延長として、最近では吸着剤開発の工学的手法の確立に関する研究も特に活性炭を対象に活発に行っており、今後の研究に期待されるものが多い。よって、同君は日本吸着学会の奨励賞を授与するのにふさわしいものである。

(3) 福地 賢治君 宇部工業高等専門学校教授 工博(九州大学)

受賞対象研究: 活性炭-有機化合物水溶液系の吸着平衡に関する研究

受賞理由: 福地賢治君は、現在まで有機化合物を中心とした多溶質水溶液系の活性炭に対する吸着平衡の測定と推算法の開発について、精力的な研究を行ってきた。すなわち、これまで測定例の少なかった多

溶質系吸着平衡データを系統的に蓄積するとともに、吸着相の非理想性を考慮に入れた新しい熱力学的推算法を提案した。この推算式によれば、溶質の基本的な物性値である標準沸点、分子量および分子断面積のみから多溶質系吸着平衡関係を定量的に計算することができるので、工学上きわめて重要である。排水の高度処理プロセスで重要となる活性炭-有機化合物水溶液系の吸着平衡を溶質の物性値のみから設計上十分な精度で推算可能にするもので、日本吸着学会の奨励賞を授与するにふさわしいものである。

平成5年度日本吸着学会技術賞受賞技術と受賞理由

1. 半導体製造装置用排ガス処理装置（荏原インフィルコ株式会社／株式会社荏原製作所／株式会社荏原総合研究所）

半導体製造プロセスにおいて、各製造工程で使用されるプロセスガスは可燃性、毒性を有するものが多く、環境保全および安全確保のための排ガス処理装置は不可欠である。本技術は水素化物、有機物、アンモニア、酸性物質など広範囲の排ガスを乾式吸着により除去する装置の開発に関するものである。吸着剤としては排ガスの種類に応じて、活性炭、アルカリ剤、金属酸化物などを用い、運転上では圧力対策、漏洩対策、処理終点検知などの機能も有しているのが特徴である。

本装置の一般販売は1988年に開始し現在までに約800台の納入実績があり、高い評価を得ている。よって、本技術は日本吸着学会の技術賞を授与するに相応しいものである。

開発担当技術者

大里 雅昭（荏原インフィルコ株式会社・ガス処理技術部）

森 洋一（荏原インフィルコ株式会社・研究部）

辻村 学（株式会社荏原製作所・精密機械事業部）

福永 明（株式会社荏原総合研究所・排ガスチーム）

2. 2,6-ジイソプロピルナフタレン（DIPN）連続吸着分離プロセス（千代田化工建設株式会社／NKK／アドケム株式会社）

2,6-DIPN は、ポリエチレンテレフタレート樹脂の代替として期待されているポリエチレンナフタレート樹脂の中間原料である。本樹脂は耐熱性、機械強度、ガスバリア性が優れているので、高級磁気テープ、食品包装用フィルム、食品用ボトルとしての用途が期待される。本技術は、ナフタレンをプロピレンによりアルキル化、さらにトランスアルキル化して得られる8種のDIPN混合物を原料とし、擬似移動床式吸着分離法を用い連続的に2,6-DIPNを得るプロセス技術である。

吸着分離工程において選択吸着性を有する2種のゼオライトを用い、2段の連続式吸着分離法により2,6-DIPNを単離・精製することによる高い分離効率と優れた経済性が特徴である。1991年11月に年産1,000トンのプラントを建設し、1992年1月より順調に生産を開始している。よって、本技術は日本吸着学会の技術賞を授与するに相応しいものである。

開発担当技術者

白戸 義美（千代田化工建設株式会社・R&Dセンター長）

志村 光則（千代田化工建設株式会社・R&Dセンター）

藤森 暉啓（千代田化工建設株式会社・品質保証部）

加藤 友則（NKK新規事業センター・ケミカル開発部長）

瀧川 泰行（NKK新規事業センター・ケミカル開発部）

塩出 哲夫（アドケム株式会社・試作開発部）

3. アルゴン回収精製装置（日本酸素株式会社）

アルゴンは不活性という特性から、製鋼、溶接、半導体製造などの分野で広く使われている。しかし、空気液化装置で窒素／酸素を生産する際の副産物として生産されるため量に限界がある。本技術は単結晶シリコン製造工程での使用済みアルゴンを回収後、吸着法で精製・再利用する事による効率向上を目的にしたものである。

排アルゴン中の油分、水・炭酸ガス（酸素、水素、一酸化炭素を反応で転換）、窒素は、活性炭、活性アルミナおよびゼオライトを用いて吸着除去する。得られるアルゴンは5-ナイン以上の高純度であり、装置としては70%以上の高い回収率を達成していることが特徴である。第1号機は4年以上順調に運転され、アルゴンの効率的な再利用に貢献している。よって、本技術は日本吸着学会の技術賞を授与するに相応しいものである。

開発担当技術者

菱沼 一弘（日本酸素株式会社・プラント製作所ノックライオプロセス部）

岡本 宏（日本酸素株式会社・技術本部）

川上 浩（日本酸素株式会社・プラント製作所技術本部）

奨励賞を受賞して

受賞対象研究：

吸着における磁場の効果の研究

千葉大学理学部

尾 関 寿美男

この度は日本吸着学会奨励賞を頂き、誠に光栄に存じます。本格的に吸着研究をご教授いただいた金子克美先生と吸着関連の仕事を始めるきっかけを与えて下さった千葉大学名誉教授井上勝也先生に心より感謝申し上げる次第です。また、コロイド化学を初歩から学位授与までご指導いただいた名古屋大学名誉教授池田勝一先生には、お礼の言葉もございません。私とともに研究を進めてくれた学生諸氏、特に今回の受賞対象ともなった“吸着への磁場効果”の研究で成果を挙げてくれた内山博之、小野真二、若井千尋、宮本淳一君に感謝いたします。

名古屋大学大学院理学研究科で界面活性剤水溶液のミセル形成を研究した後、1981年に千葉大学理学部化学科物理化学講座に採用されて以来、酸化物系吸着剤の合成や気相および液相吸着を手懸けてきました。吸着への磁場効果の研究は1986年から準備を始め、幸いにも最初に試みたNO-Fe₃O₄系で観測することができました。それ以前に金子先生からSelwoodの“Chemisorption and Magnetization”という本を教えていただき、学生の内山君と2人でゼミをしな

がら、化学吸着による磁化率の減少から吸着状態を考察する手法を学びました。当時は漠然と吸着によってロスする磁気エネルギーを外部磁場によって補えないかと考えていました。金子先生も吸着における磁気相互作用に興味をもたれ、私が赴任する前に δ -FeOOHの磁気転移とNO吸着速度との関係について研究を終了していました（当時未発表）。おそらく外部磁場効果についても興味をもっておられたはずですが、わたしは無頓着に“吸着への外部磁場効果”を研究テーマとして取り上げ、1987年に金子先生の許可を得て、卒業研究実験テーマとして内山君とともに装置作りから始めたのでした。

永久磁石回路の設計から始め、30万円で手にはいる最強磁場と発注して届いたのが7.6kGの磁石でした。温度制御の不十分さなどの制約から、現象の信頼性に多少の不安を残しながら、1988年にLetterとして、J. Phys. Chem.に掲載されました。そのときのレフリーのコメントは“私には信じられない。しかし、実験的な間違いを見い出すことができない以上、リジェクトする理由はない”といった類のものでした。その後、まず磁気吸・脱着の磁場応答プロフィールの分類から始め、その支配因子の抽出、メカニズムの解明へと進めるはずでしたが、遅々として進まず未だ闇の中です。これからがScienceと認知されるかの正念場とは心得ているのですが……。

この受賞を励みに、さらに研究に精進するとともに、学会のお手伝いをさせていただき所存でございます。今後とも、ご指導、ご鞭撻のほどよろしくお願い申し上げます。

受賞者対象研究： 吸着プロセスの開発に関する化学 工学的研究

東京大学 生産技術研究所

迫 田 章 義

この度は日本吸着学会奨励賞（カルゴン賞）を頂戴いたしまして光栄に思いますと共に、これからのことを考えて身の引き締まる思いでいっぱいです。本当にたくさんの方々のご指導の賜物なのですが、特に大学院生の時から今日までご指導頂き、現在、吸着も含めた比較的広範囲の研究に打ち込める最高の環境と機会を与えて頂いている鈴木基之先生（東京大学生産技術研究所）には、心より感謝いたしております。ここにあらためて厚く御礼申し上げたいと思います。また、河添邦太朗先生（東京大学名誉教授）には、東京理科大学に研究室を持っておられた一時期に助手としてお世話になり、吸着に関すること以外にも様々な社会勉強をさせて頂きました。心より御礼申し上げます。

私が吸着の研究をするようになった経緯を簡単に紹介させて頂きたいと存じます。そもそも、東大工学部化学工学科の国井大蔵先生の研究室で卒業研究をやらせて頂いた（昭和54年卒）のが研究というものとの出会いで、この時に研究するということは実に楽しいものであると勘違いし、大学院へ進学することになりました。これが、今日も未だに大学にいることとなる第1歩でした。さて、大学院では当時の流行で何となく環境問題に関連するテーマを希望していたことなどから、生産技術研究所の鈴木基之先生の研究室に移りました。これが、鈴木基之先生との出会いです。そして、修士論文のテーマをご相談した際に、やはり環境関連のことに興味があると申し上げ、確かハマチの養殖場における云々というテーマを希望したように記憶しています。すると2～3日後に、「とりあえず、分子ふるいカーボンの気体の吸着熱でも実測してみたらどう。」と言われ、ということなのか何もわからず、言われたとおりとりあえずその実験に着手しました。これが、吸着との出会いです。

大学院の5年間には、吸着平衡関係、吸着熱、吸着剤充填層内の伝熱に関する基礎的な研究と、それらを応用した吸着冷房プロセスの開発を行いました。

このプロセスは現在実用化されていますが、最近このプロセスの研究を再開したところでもあります。昭和59年になんとか学位を頂いて、東京理科大学の河添研究室の助手に採用して頂きました。それから3年と約3ヶ月は、研究のほぼすべてが活性炭素繊維による水処理プロセスの開発に関するものでした。研究室のみでなく、実際の浄水場や下水処理場での実験に明け暮れました。その後、さらに視野を広げようと思い、東京理科大学に辞表を提出してアメリカに行きました。生体物質の分離をやるポストドックとして雇ってくれるよう何十通も手紙を書いたところ、ワン教授（ミシガン大学）が最初に「OK」の返事をくれました。何人かの先生に相談にのって頂きましたが、結局は全く知らない人のところへいきなり行ったわけで、ずいぶん大胆なことだったように思います。ミシガン大学での約1年8カ月は、カプセル封入型の吸着剤とこれを用いた新しいバイオセパレーションのプロセスの開発を主な仕事とし、細胞培養などの本格的なバイオの世界もほんの少しだけ勉強させて頂きました。

このように、いろいろな環境で研究テーマの選び方、研究の進め方、成果の発表の仕方、研究費の調達の方法などを学ぶ機会に恵まれたと思います。このことが良かったのか、逆に良くなかったのかの結論は解かりませんが、今後も国の内外のなるべく多くの人と接して話をし、多成分系の競合吸着の結果として徐々に自分自身のスタイルのようなものを築いていきたいと考えています。このことに関連して、第4回国際吸着会議（京都、1992）の事務局をやらせていただいたことは、諸々の苦労はあったにせよ、多くの人と知り合いになったことが何事にもかえがたい大きな収穫だったと思います。

今回の受賞を機に、吸着の研究により一層励みますることは言うまでもなく、日本吸着学会や国際吸着学会の企画・運営に活発に参加しようと考えております。現在、編集委員会と将来構想検討委員会のメンバーに入れて頂いておりますし、また来年度からは学会事務局のお手伝いもさせていただくこととなっています。新しい吸着学会の為にも微力を尽くしたいと考えています。今後とも、ご指導ご鞭撻を宜しくお願い申し上げます。

受賞対象研究：

活性炭－有機化合物水溶液系の 吸着平衡に関する研究

宇部高等工業専門学校 物質工学科

福 地 賢 治

この度は日本吸着学会奨励賞（カルゴン賞）を賜り、誠にありがとうございます。今回の受賞は、吸着分野の基礎と界面物理化学の重要性を教えてくださいました九州大学名誉教授楠浩一郎先生と、液相吸着平衡の熱力学的なアプローチから研究のまとめまでを懇切丁寧にご教授いただいた九州大学工学部荒井康彦教授によるご指導の賜物であり、両先生に深く感謝しています。また、液相吸着平衡の初期の段階で実験方法に関して多くの助言を賜った京都大学工学部岡崎守男教授を初めとして、日本吸着学会の諸先生からは学会発表の折りに多くの助言をいただき、厚く御礼申し上げます。さらに、大阪市立工業研究所主任研究員の中野重和博士には、実験上の細かいノウハウをご教示いただき深く感謝しています。

私は、昭和51年3月に広島大学工学部化学工学科頼実研究室を卒業し、昭和53年3月まで九州大学大学院工学研究科修士課程において「担持金属触媒における吸着特性について研究を行いました。広島大学での1年間は、気液平衡の組成分析のためのガスクロマトグラフ分析方法と相平衡の基礎を学び、とくに検量線の重要性を認識しました。修士課程の2年間は、島津ソーブトグラフを用いて、アルミナ担持白金族触媒の吸着特性を解明し、水素化反応における担体の重要性を学びました。とくに、吸着剤の保管状態や前処理条件など、再現性のある実験を行うことの重要性を学びました。

受賞の対象となった研究は、「活性炭－有機化合物水溶液系の吸着平衡に関する研究」であり、昭和53年4月から九州大学において水溶液吸着平衡について荒井教授の研究室で、工学部助手として研究を開始しました。修士課程の気相吸着とはおおいに異なり、毎日が失敗の連続でしたが、京都大学と大阪市立工業研究所で種々教えていただき、再現性のある単一溶質系の吸着等温線が取れるようになりました。また、液相吸着平衡を熱力学的に検討することにより、単一溶質系のデータのみから多溶質系の吸着平衡を推算できるモデルの開発を研究課題とし

ました。昭和55年4月より現在の宇部高専に転動しましたが、荒井教授より引続きあたたかいご指導をいただき、実験の方も系統的に2溶質、3溶質系と進展し、昭和63年3月九州大学において、今回の受賞テーマで博士論文をまとめることができました。

内容は、排水の高度処理プロセスで重要となる活性炭－有機化合物水溶液系の吸着平衡データを提出し、それに立脚して溶質の物性値のみから設計上十分な精度で吸着平衡関係を算出できる有用な推算法（非理想吸着溶液モデル）を新たに提案しました。この推算法は溶質の基本的な物性値である標準沸点、分子量、分子断面積のみから多溶質水溶液の吸着平衡関係を計算することができるので、工学上きわめて有用であると思われます。

さらに、今日まで、4溶質水溶液系データの蓄積および非理想吸着溶液モデルの適用、簡易相関式としての拡張 Radke-Preusnitz 式の4溶質系までの適用を行ってきました。今後の課題としては、本研究で提案した非理想吸着溶液モデルのより一般化を試み、他の吸着剤への適用を検討したいと思います。奨励賞の意味は、「ますます精進してください」ということだと理解していますので、引続き研究・学会活動に努力したいと思います。今後とも吸着学会の諸先生方のご指導・ご鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

技術賞を受賞して

受賞対象技術：

半導体製造装置用排ガス処理装置

荏原インフィルコ株式会社

大里 雅昭 森 洋一

株式会社荏原製作所

辻村 学

株式会社荏原総合研究所

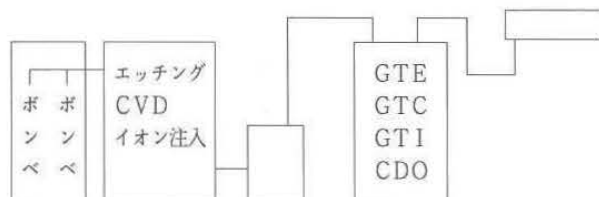
福永 明

この度、弊社の「半導体製造装置用排ガス処理装置」が、栄誉ある日本吸着学会技術賞を頂き、身に余る光栄に存じております。

排ガス処理装置の半導体プロセスにおける位置と役割は次の通りです。

半導体製造プロセス（主にメモリー用DRAM）において、各製造工程で使用するプロセスガスは可燃性、毒性を有するものが多く、排ガス処理装置は環境保全及び排気系安全確保のために排気ポンプ（真空ポンプ）出口に設置され、処理対象ガスを除去する役割を担っています。フローを下图に示します。

ガス供給系 製造装置 真空ポンプ 排ガス処理装置 排気集合ダクト



開発の経緯はどうかと申しますと、製造装置よりの排気系総合処理を行うため、まず、86年より荏原製作所にて真空ポンプを本格販売を開始し、それに遅れること2年、排ガス処理装置も販売スタートしました。お蔭様で納入実績も今期1,000台を超すところまできております。

今後も、半導体業界の発展に寄与しつつ、併せて地球環境保全のために役立つ装置の開発に努力する所存です。

引き続き厚顔ではありますが、諸先生方のご指導、ご鞭撻のほど、よろしくお願い申し上げます。

受賞対象技術：

2,6-ジイソプロピルナフタレン (DIPN) 連続吸着分離プロセス

千代田化工建設株式会社

志村 光則 白戸 義美
藤森 暉啓

NKK

瀧川 康行 加藤 友則

アドケムコ株式会社

塩出 哲夫

この度は、私共の開発しましたプロセスに関して
栄誉ある日本吸着学会技術賞を頂き、誠に光栄に存

じております。

本プロセスは、コールタールより得られるナフタレンを有効利用するため開発したもので、1988年に千代田化工、NKK が共同に開発に着手し、1991年にはNKK 福山製鉄所内のアドケムコ(株)に2,6-DIPN 年産1,000 ton 規模のプラントを建設し、純度99wt%以上の2,6-DIPN 製造の実証運転に成功しました。

近年、ナフタレンを骨格とする機能性ポリマーが注目を集めており、その代表はポリエチレンテレフタレート（PET樹脂）の代替として期待されるポリエチレンナフタレート（PEN樹脂）です。PEN樹脂は、2,6ナフタレンジカルボン酸（2,6-NDCA）とエチレングリコール縮重合で得られるポリエステルで、PET樹脂と比べ耐熱性、機械的強度、ガスバリアー特性等多くの点で優れており、高級磁気テープ、食品包装用フィルム、特殊ボトルなどの用途が期待されています。2,6-DIPNはこのPET樹脂の重要な中間体であります。

本プロセスにおいては、まずナフタレンを水素化精製し、それをプロピレンによりアルキル化し、更にトランスアルキル／異性化して得られる、沸点の近似した8種のDIPN異性体混合物より、擬似移動床吸着分離法を用いて高純度の2,6DIPN製造します。吸着分離のセクションでは、種々の吸着剤より選定された優れた吸着特性を有する2種のゼオライトを用い、2段の連続式吸着分離により2,6-DIPNの精製しております。又、液分散特性の優れた吸着カラムの開発、吸着カラムへの液の供給及び抜き出しを行なう多流路切り換え弁（マルチポートバルブ）の開発を行ない、独自の擬似移動床吸着分離技術確立いたしました。

今回の受賞を機に、本分離法の他のファインケミシolzへの適用等の研究に精進し、今後の日本吸着学会の益々のご発展に、微力ながら寄与したいと考えております。

受賞対象研究：

アルゴン回収精製装置

日本酸素株式会社

金子 輝二 川井 雅人
菱沼 一弘 岡本 宏
川上 浩

この度は、栄誉ある日本吸着学会技術賞を賜り、深く感謝いたします。

弊社は酸素や窒素をはじめとして各種工業用ガスを製造・販売しております。アルゴンもそのような商品の一つですが、空気中に含まれるのは約1%とごくわずかであり、空気液化分離装置で窒素や酸素を生産する際の副産物として生産されるので生産量には限りがあります。しかし、アルゴンはその不活性という性質を生かして製鋼・溶接・半導体製造などの分野で広く使われており、使用済み排ガスからの回収・精製によるリサイクルがユーザーより望まれております。

このような要望に応えるべく、弊社では単結晶シリコン製造炉の排ガスをターゲットとして、約10年前より回収・精製装置の開発をおこなってきました。開発のポイントは

① 油分、水分、水素、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素などが不純物として含まれるガスを通常のアルゴンと同じレベルまで高純度化する。

② 無駄を小さくするために、高い回収率とする。

の2点です。これらの目標を実現するために弊社では吸着技術と触媒反応技術とを組み合わせ、5段階の精製器で構成される装置を開発しました。除去が最も困難な窒素成分については、特別な吸着剤の選定と吸着・脱離条件の最適化により高レベルの除去を達成することができました。

実用機は長期に渡って運転中であり、アルゴンの効率的な再利用に寄与できることを誇りに思っています。

今後は回収・精製装置のさらなる能力アップ、適用範囲の拡大を図り、工業用ガスの責任ある安定供給に努めてまいりたいと考えています。厚顔ではありますが引き続き諸先生、諸先輩方のご指導、ご鞭撻のほどよろしくお願い申し上げます。

第7回日本吸着学会研究発表会を終えて

去る11月15日および6日、千葉大学法経学部において第7回日本吸着学会研究発表会が開催された。今回は新しい試みとして、関連学会である日本イオン交換学会との連合研究発表会を開催した。両学会にメリットとなる様に共通プログラムを企画したり、両学会への参加を可能にした事もあり、吸着学会側だけでも参加登録者が205名に達し大いに盛況であった。発表論文数で見ると、口頭発表41件、ポスター27件であった。吸着学会側の共通プログラムでの特別講演、招待講演では、H. Marsh教授、竹内雍教授、飯島澄男博士が、将来の展望を含めた特徴ある御講演をされた。また森繁国光、A. J. Groszek、堀井雄二、および川井雅人の各講師の方々には、先端的トピックスを依頼講演として発表して頂いた。この場をお借りしてお礼申し上げます。今回はポスター会場の採光に問題があり失礼致しましたが、皆様の熱心な討論により会場は活況を呈しておりました。更に企業展示コーナーを設け、装置ならびに素材の展示を行い、交流促進を計りました。成果は必ずしも十分ではなかったかもしれませんが、今後の研究発表会でも続けられるとよいかと思えます。展示して頂いた企業の方々にお礼申し上げます。

組織委員会側から見ますと、全国からお集りいただき活発な研究発表会を開催できた事は幸いでした。学会役員の方々のご協力、日本イオン交換学会実行委員会ならびに日本吸着学会実行委員会の方々にもお礼申し上げます。

第7回 日本吸着学会研究発表会実行委員会委員長

千葉大学理学部 金子 克 美

日本吸着学会第 8 回研究発表会のお知らせ

主 催 日本吸着学会

1. 日 時 平成 6 年 11 月 10 日 (木)、11 日 (金)

2. 場 所 都久志会館

福岡市中央区天神 4 - 8 - 10 (地下鉄天神駅より徒歩 8 分)

TEL 092-741-3335

3. 懇親会 日時 平成 6 年 11 月 10 日 (木)

会場 福岡ガーデンパレス

福岡市中央区天神 4 - 8 - 15 (発表会場の隣) TEL 092-713-1112

なお、申し込み等についての詳細は、次号の Adsorption News でお知らせいたします。

申し込み・問い合わせ先 九州大学工学部化学機械工学科

荒井 康彦

〒812 福岡市東区箱崎 6 - 10 - 1

TEL 092-641-1101 (5561)

FAX 092-651-8616

第 5 回国際吸着会議通信 - 1

- Fundamentals of Adsorption 1995 -

第 5 回国際吸着会議 (国際吸着学会主催) は、1995 年の 5 月 13 日 (土) ~ 5 月 18 日 (木) に米国 California 州 Pacific Grove の Asilomar Conference Center で開催されます。この会議のチェアマンは M. D. LeVan 氏 (バージニア大学) でコチェアマンは J. P. Ausikaitis 氏 (UOP)、Scientific Advisory Board には日本からは堤和男先生 (豊橋技科大) が入っておられます。

Pacific Grove は Monterey 半島の北側に位置し、San Francisco から車で約 2 時間のところ です。13 日 (土) の夜のディナーとレセプションで始まり、18 日 (木) のランチで終わるようです。期間中は同じ会場で別の会議も同時に開催される予定らしく、ホテル等はやや窮屈な状況となるようです。

プログラムはこれまでのとおり吸着の基礎から応用までを広くカバーするように、現在計画中とのことです。論文募集は 1994 年の 1 月頃に配付される見込みです。また、この会議のプロシーディングスは国際吸着学会の論文誌 "Adsorption" と同じく Kluwer から発行される予定です。

本誌ではこの会議に関する最新の情報をお知らせする予定です。

(担当 迫田章義)

研究ハイライト

吸着熱測定による粉体表面のエネルギー評価

Energetic Evaluation of Powder Surface by Heat-of-Adsorption Measurement

岡山大学理学部

長尾 眞彦

1. はじめに

固体が気体（蒸気）と接触すると、その界面で相互作用が起こり熱の発生を伴う。これが吸着熱であり、また浸漬熱（溶解しないとき）である。固体表面では化学結合が切断されており、したがって表面はエネルギーリッチな場所であると言える。特に粉体のように微粒子化された固体では、単に表面積が増大するだけでなく、エッジとかコーナーのような配位の不飽和度の大きな場所も増えるために、化学的にも非常に活性である。それゆえに、固体表面にはさまざまな吸着種が存在することになる。逆に、このような吸着種をプローブとして、吸着現象を利用して固体表面のエネルギーを評価することができる。

一方、大気中におかれた金属酸化物粉体の表面は、水の化学吸着によって生じた表面水酸基で覆われており、さらにその上に水分子が物理吸着していることが知られている。そしてこの表面水酸基を完全に除去するためにはかなり高温で排気処理しなければならない。換言すれば、金属酸化物粉体を取り扱う際、水との縁は切っても切れないものであると言える。このような観点から粉体の表面特性を知るうえで、先ず水分子との相互作用を明らかにすることが重要である。

ここでは、主として金属酸化物粉体について、水蒸気吸着熱測定によって得られる粉体表面のエネルギー特性について述べる。

2. 吸着熱の測定

粉体表面に対する吸着熱を求める方法にはいろいろあるが、大きく分けて二通りの方法がある¹⁾。温度を変

えて測定した吸着等温線から Clausius-Clapeyron 式を用いて計算によって求める間接的な方法と、熱量計を用いて直接測定する方法である。間接的な方法は簡便ではあるが、計算過程においていろいろな仮定が含まれており、また等量吸着熱のように対象が物理吸着に限られる場合もある。低被覆率での誤差が大きいのも欠点である。これに対して、熱量計による直接測定ではそのような制限はなく、化学吸着から物理吸着にわたって広範囲に吸着熱を求めることができるので、粉体表面のエネルギー的な評価を行うには非常に有効な手段である。しかし、この方法は熱量だけでなく吸着量についても精度よい測定が要求されることから²⁾、必ずしも手軽な方法とは言えない。この直接測定で一般的に言えることは、比表面積の大きな粉体試料では比較的精度よく測定できるが、小表面積の粉体については精度が低下することである。浸漬熱測定によっても吸着熱を得ることができるが、この場合、試料を液体中に浸漬するという操作から、微分値よりむしろ積分値を求めるのに適している¹⁾。

3. 吸着熱量計

粉体表面への気体の吸着熱測定に用いられる熱量計には断熱型、等温型、示差熱流型（双子型）などいろいろなタイプのものがあり、それぞれ長所・短所があるので、実験条件に適合するものを選ぶ必要がある²⁾。最近では、高価ではあるが優秀な各種の熱量計が市販されており、この方面の研究が行いやすくなってきた。Fig. 1 に筆者らが試作した吸着熱測定用の熱量計を示す³⁾。これは四重壁構造の断熱型熱量計で、吸着量測定ラインに接続することによって吸着熱と吸着量の同時測定が可能である。熱検出は金めっきした銅製の試料セルの外側面に密着させたサーミスターで行い、これを可変抵抗と標準抵抗を組み合わせたホイートストン・ブリッジの一边に組み込んでロック・イン・アンプで非平衡信号として取り出す。熱量計内の温度制御は、試料セルの温度を基準にして各シールドに巻いてあるヒーターを作用させ、 ± 1 mK 以下で制御できる。試料の前処理は、試料セルのみにして真空ラインに接続したまま電気炉中で行う。前処理後、サーミスター、ヒーター、熱電対、シールドなどを装着して熱量計に組み上げ、またコック操作によって吸着量測定用のラインに切り替える。そして、吸着気体を少量ずつ加えていき、その都度吸着熱と吸着量とを測定する。

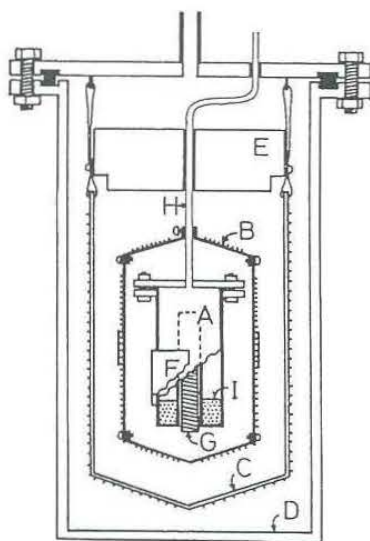


Fig. 1 Adsorption calorimeter: A, sample cell; B, inner shield; C, outer shield; D, calorimeter container; E, copper block; F, thermistor; G, heater; H, gas inlet tube; I, sample.

熱量校正はヒーターに電気エネルギーを加えて行う。この熱量計を用いて $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度で吸着熱を測定することができる。

4. 金属酸化物粉体表面に対する水蒸気の吸着熱

4. 1 TiO_2 , ZnO

450°Cで前処理した TiO_2 （ルチル型）および ZnO について、吸着熱量計を用いて28°Cで測定した水蒸気の微分吸着熱と吸着等温線とをFig. 2およびFig. 3に示す。ここで一次吸着は450°Cで前処理した直後の試料に対する吸着を表し、この過程では化学吸着と物理吸着の両者が含まれる。一方、二次吸着は、一次吸着後の試料を28°Cで排気した後、再び同じ温度で吸着させたときのもので、これには主として物理吸着過程が含まれる。このようにして一次吸着と二次吸着とを行うことによって、吸着現象を化学吸着と物理吸着とにある程度定量的に分けることができる。すなわち、一次吸着と二次吸着の吸着量の差が化学吸着量に相当するものである。この化学吸着過程は、吸着等温線上では TiO_2 、 ZnO いずれについても相対圧0での単なる吸着量の増加としてしか現れていないが、微分吸着熱には大きな違いがあることがわかる。 TiO_2 では吸着量の増加とともに吸着熱

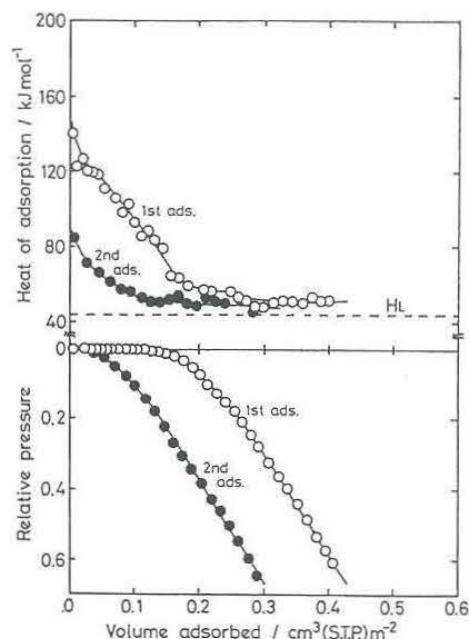


Fig. 2 Heat of adsorption and adsorption isotherm for water on TiO_2 . H_L indicates the heat of condensation of water.

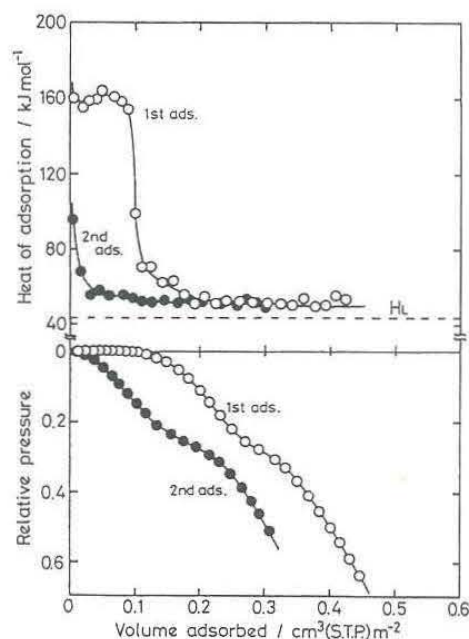


Fig. 3 Heat of adsorption and adsorption isotherm for water on ZnO .

は単調に減少しており、この表面がエネルギー的に不均一であることを表している。これに対して ZnO では、約 160 kJ mol^{-1} という吸着熱の大きいところでほぼ一定値を示し、表面の均一性のよいことを表し

ている。ここで用いたような金属亜鉛の燃焼によってつくった ZnO では (1010) 面がよく発達していて、その面上で水が化学吸着してできた表面水酸基は互いに水素結合を形成してエネルギー的にも安定化されることが報告されているが⁴⁾、この吸着熱もそのことを実証している。このような表面水酸基層が完成すると、表面水酸基とその上に来る水分子との相互作用は起こりにくく、吸着熱も一気に低下する。すなわち、ZnO では水の化学吸着と物理吸着とがエネルギー的にもはっきり区別できるのである。実際、物理吸着のみを表すと考えられる二次吸着の吸着熱は小さい。これに対して TiO₂ では、化学吸着の弱い部分と物理吸着の強い部分とがオーバーラップして、吸着熱はだらだら低下すると解釈される。これは二次吸着初期の吸着熱の大きいことから支持される。

4. 2 各種の金属酸化物

Fig. 4 に TiO₂ および ZnO を含めた数種の金属酸化物についての水蒸気吸着熱を示す。いずれも 450℃ で前処理した試料についてのものである。図からもわかるように、吸着量による微分吸着熱の変化の仕方は、エネルギー的に不均一な表面をもつもの—TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、SiO₂—と、均一な表面をもつもの—ZnO、Cr₂O₃、SnO₂—とに大別できる。均一表面を有する酸化物では、化学吸着熱と物理吸着熱との差が大きいことも特徴である。このような表面では、結晶学的な構造にもよるが、表面水酸基間で水素結合が形成されやすく^{4~6)}、化学吸着熱には表面水酸基の生成熱に加えて水酸基同士の水素結合によるエネルギーが余分にプラスされる。また、こうして配位的にも満たされた表面水酸基層上では水分子の物理吸着が起こりにくいと考えられる。MgO では吸着熱が広い

範囲にわたって大きな値を示しているが、これは構造的にも表面の均一性が極めて良いうえに水に対する親和性が非常に大きいことを示唆している。また、SiO₂ について吸着熱が小さいことは、この表面の水に対する親和性の低さを表している。

4. 3 γ -Fe₂O₃

磁気記録材料の原料として広く使用されている磁性粉 γ -Fe₂O₃ を 25~250℃ の種々の温度で前処理した場合の水蒸気吸着熱の変化を Fig. 5 に示す⁷⁾。物理吸着を表す二次吸着に関しては、吸着熱と吸着量ともに前処理温度にはほとんど依存していないが、化学吸着の起こり得る一次吸着では、処理温度が高くなるにつれて吸着熱も大きくなっており、活性なサイトが出現していることがわかる。また、200℃ 処理試料については、化学吸着と物理吸着の両領域で吸着熱一定の部分（プラトー）が見られる。 γ -Fe₂O₃ は結晶学的には逆スピネル型で、Fe³⁺ イオンは 6 配位のもの 4 配位のもの 5 : 3 の比率で存在しているが、約 95 kJmol⁻¹ の高い方のプラトーは前者のカチオンサイトの水酸化（化学吸着）に起因したものであり、約 80 kJmol⁻¹ のプラトーは後者の水酸基上へ H₂O : OH = 1 : 2 で水分子が物理吸着することに対応すると考えられる。最近、Bolis らはシリカについての水蒸気吸着熱を分類して、吸着熱が 90 kJmol⁻¹ 以上は水の解離吸着によるもの、90~50 kJmol⁻¹ は H₂O : OH = 1 : 2 のタイプの物理吸着、44 kJmol⁻¹ 以下は H₂O : OH = 1 : 1 のタイプの物理吸着によるものであるとしている⁸⁾。酸化物の種類は異なるが、 γ -Fe₂O₃ についての結果もほぼこの分類に入るようである。

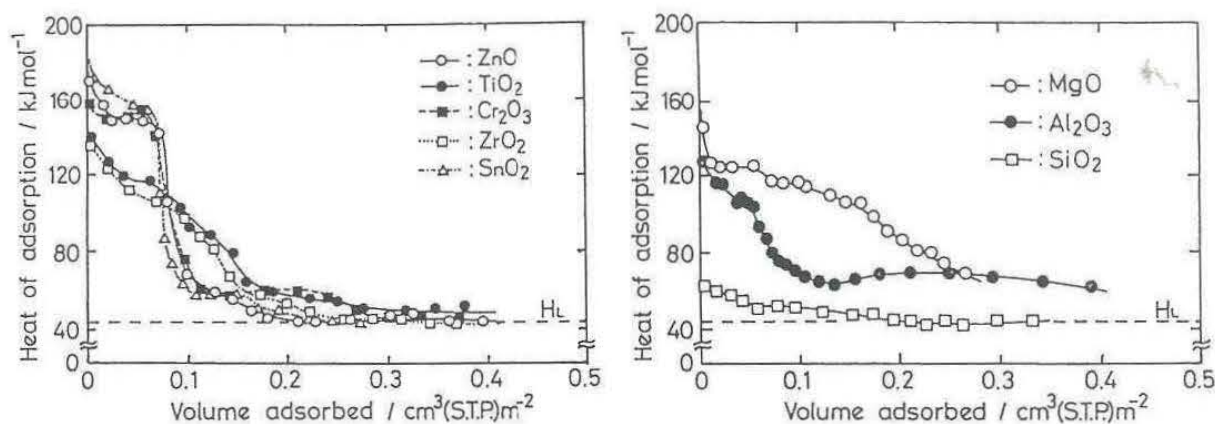


Fig. 4 Heats of adsorption of water on metal oxide surfaces.

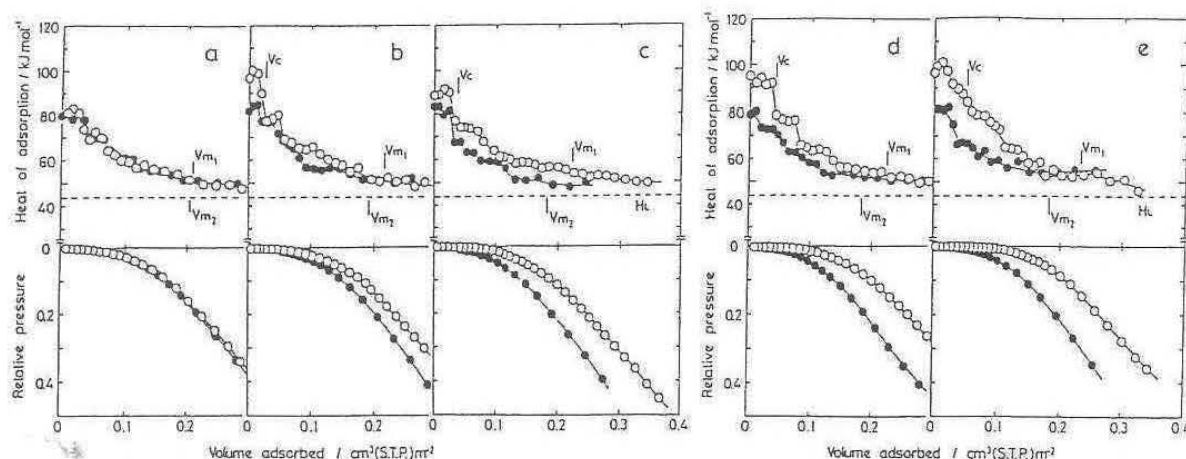


Fig. 5 Heat of adsorption and adsorption isotherm of water on γ - Fe_2O_3 pretreated at (a) 25, (b) 100, (c) 150, (d) 200, and (e) 250°C: ○, first adsorption; ●, second adsorption, V_{m1} and V_{m2} denote the monolayer capacities for the first and second adsorptions, respectively. V_c indicates the amount of chemisorbed water.

4. 4 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

層間に種々の極性分子をインターカレートすることができる層状化合物の $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に対する水蒸気吸着熱は、Fig. 6に示されているように⁹⁾、上述の酸化物についてのものとは著しく異なっている。吸

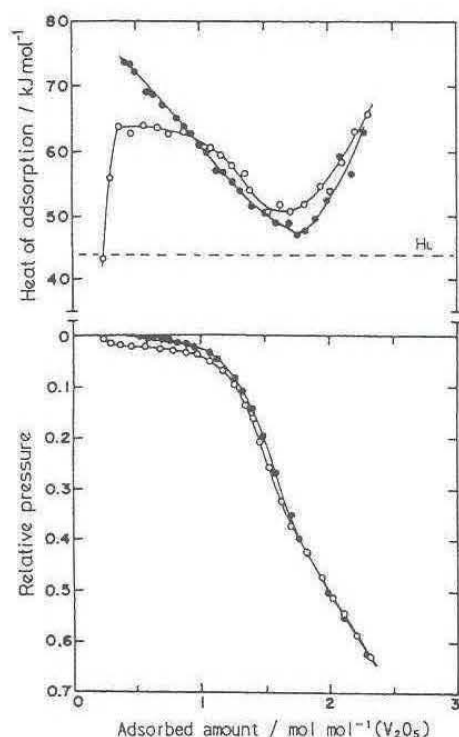


Fig. 6 Heat of adsorption and adsorption isotherm for water on $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pretreated at 28 (●) and 200°C (○).

着初期においては、試料の前処理温度によって吸着等温線に違いが見られ、これに対応して微分吸着熱にも大きな違いを生じている。200°C処理試料では、吸着初期において吸着熱はかなり小さく、吸着量の増加とともに増大する。この初期の吸着熱が小さいのは、熱処理によって層間水が脱離して狭められた層間隔が水蒸気吸着に際して広げられ、そのためのエネルギーが吸熱的にはたらいだものと考えられる。この場合、層間の表面と水分子との相互作用の熱が一定で 63.3kJmol^{-1} (H_2O) であるとして、水分子 ($n=1.5$) が層間隔を広げるために必要なエネルギーを見積もると、約 10.8kJmol^{-1} (V_2O_5) のエネルギーが必要である。こうしていったん入り口が開けば、その後は層間の活性なサイトから吸着が起こる。一方、28°C処理試料では、層間構造がルーズなために水分子は容易に中へ入って行くことができる。吸着量の増したところで吸着熱の増大は、層間内の二層目表面への吸着と吸着分子間の強い相互作用によるものと考えられる。

5. SrF_2

金属酸化物ではないが、イオン性化合物の SrF_2 に対する水蒸気吸着でも興味ある現象が見いだされている¹⁰⁾。28°Cで前処理した SrF_2 粉体表面への水蒸気吸着熱と吸着等温線をFig. 7に示す。等温線で見られる低圧部での吸着量の著しい増加は均一表面での水分子の二次元凝縮によるものであるが、これに対応した領域で微分吸着熱は増大し、吸着水分子間の

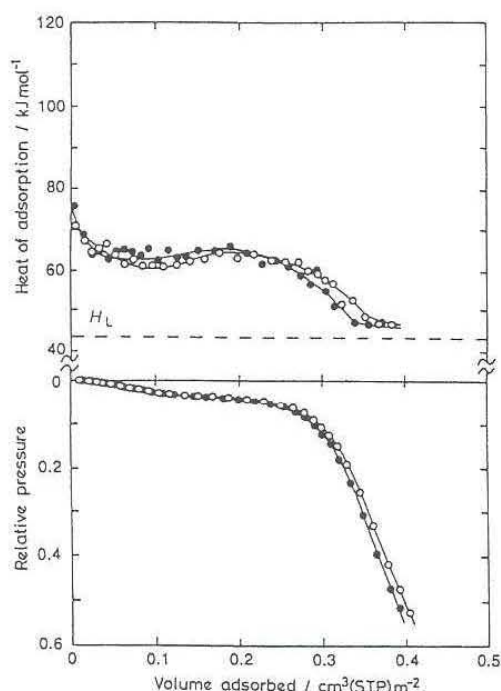


Fig. 7 Heat of adsorption and adsorption isotherm of water on SrF_2 : ○, first adsorption; ●, second adsorption.

横の相互作用が強くはたらいっていることを示唆している。この吸着熱曲線を解析して、 SrF_2 表面と水分子との相互作用エネルギーは平均して 58 kJ mol^{-1} 、また、吸着水分子間の横の相互作用エネルギーは約 7.3 kJ mol^{-1} と見積もられる。

6. おわりに

本稿では液相から浸漬熱およびそれから得られる吸着熱については触れなかったが、気相からの吸着熱と本質的には変わらない。しかし、粉体表面のエネルギーに関して詳細な情報を得るには気相からの吸着熱を直接測定する方法が最も有用であると思われる。この吸着熱の直接測定によって、従来エネルギー的に不均一なものとして考えられていた金属酸化物粉体でも均一性のよいものがあることがわかった。また、層状構造をもつもの、水の二次元凝縮を起こすものなど、それぞれに特有なエネルギー状態および吸着状態があることもわかった。はじめにも述べたとおり、金属酸化物粉体を取り扱う限りその表面に存在する吸着水の挙動について十分認識しておく必要がある。このような観点から、我々は先ず水に対するエネルギー特性を調べているわけである

が、さらにプローブ分子として二酸化炭素やアンモニア、各種の有機分子などを用いることにより粉体表面のエネルギー特性をより精密化することができると考えている。

参考文献

- 1) 例えば、日本化学会編 第4版 実験化学講座 第4巻、熱・圧力、“6 界面現象のカロリメトリー”、丸善、1992.
- 2) P. C. Gravelle, Catal. Rev. Sci. Eng., **16**, 37 (1977); J. Thermal Anal., **14**, 53 (1978).
- 3) T. Matsuda, H. Taguchi, and M. Nagao, J. Thermal Anal., **38**, 1835 (1992).
- 4) T. Morimoto and M. Nagao, J. Phys. Chem., **78**, 1116 (1974); M. Nagao, K. Yunoki, H. Muraishi, and T. Morimoto, *ibid.*, **82**, 1032 (1978).
- 5) S. Kittaka, S. Kanemoto and T. Morimoto, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **74**, 676 (1978).
- 6) S. Kittaka, J. Nishiyama, K. Morishige, and T. Morimoto, Colloids Surf., **3**, 51 (1981).
- 7) 松田、植野、長尾、熱測定、**19**、57 (1992).
- 8) V. Bolis, B. Fubini, L. Marchese, G. Martra and D. Costa, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **87**, 497 (1991).
- 9) S. Kittaka, T. Suetsugi, R. Kuroki and M. Nagao, J. Colloid Interface Sci., **154**, 216 (1992).
- 10) Y. Kuroda, T. Matsuda and M. Nagao, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **89**, 2041 (1993).



長尾 真彦

岡山大学理学部教授

理学博士

1966年 岡山大学大学院理学
研究科（修士課程）
修了

岡山大学理学部助手、助教授
を経て1985年より現職

技術ハイライト

逆相液体クロマト分離系の 吸着平衡と吸着速度

栗田工業株式会社

宮 部 寛 志

1. 緒 言

高速液体クロマトグラフィーは重要な分離技術の一つであり、分離分析法や分離精製法として広く利用されている。その中でも、多孔性シリカゲル表面に炭素数18の n-アルキル基を化学修飾したオクタデシルシリル化シリカゲル (ODS) を主に固定相として用いる逆相液体クロマト分離は現在、高速液体クロマトグラフィーを代表する分離モードである¹⁾。

液体クロマト分離法は分離の場に溶媒という第三成分を取り入れることによって分離法としての自由度を高め、ガスクロマト法とは異なる分離特性を活かして、その適用範囲を拡げている。しかしその一方で、この溶媒の存在が液体クロマト分離の解析をより困難にし、分離性能を制限している要因でもある。このため、液体クロマト分離の分離機構を解明する上で、吸着質-吸着剤間の相互作用と、それに対する移動相溶媒の影響を明らかにすることは本質的な課題である。またピーク幅の拡がりとの関連から、カラム内や吸着剤粒子内での物質移動機構の解明が重要な課題である。

本研究では逆相液体クロマト分離系を研究対象とし、その基本となる液相吸着現象について、吸着平衡だけでなく、吸着速度や熱力学的特性の点から研究を行った。このうち本稿では、液相吸着平衡に対する溶媒の影響についてソルボフォビック理論による定量的な解析を検討した結果、および逆相液体クロマト分離系における表面拡散現象について研究した結果の概要を示す。なお本研究では、粒子内での物質移動機構のうち細孔拡散以外の拡散現象を表面拡散と見なして解析を行っている。

2. 吸着平衡に対する溶媒の影響

2. 1 気液両相における吸着データの比較

気相吸着系および液相吸着系においてパルス応答実験を行った。吸着剤として ODS、移動相としては

気相系ではヘリウム、液相系ではメタノール/水 (70/30, vol.) 混合溶媒を用いた。カラム温度を変化させて測定したパルス応答曲線をモーメント解析し、一次モーメントより吸着平衡定数 K と等量吸着熱 Q_{st} 、二次モーメントから表面拡散係数 D_s を計算し、表面拡散の活性化エネルギー E_s を求めた²⁾。その結果を Table 1 に示す^{3, 4)}。

Table 1 Comparison of the results of liquid phase and gas phase adsorption

Adsorbate	Liquid phase			Gas phase		
	ln K	Qst [KJ/mol]	Es [KJ/mol]	ln K	Qst [KJ/mol]	Es [KJ/mol]
Benzene	0.73	6.7	19.4	6.08	35.3	13.5
Toluene	1.28	8.7	20.5	7.42	40.7	17.5
Ethylbenzene	1.75	9.7	22.0	8.30	43.8	23.2
p-Xylene	1.87	10.3	23.4	8.48	44.6	21.1
n-Pentane	2.35	11.8	-	4.66	31.7	10.2
n-Hexane	2.90	12.6	-	5.75	33.4	14.1
n-Heptane	3.43	14.8	-	6.94	38.2	14.4
n-Octane	3.98	17.2	-	8.16	43.4	17.1
cyclo-Hexane	2.45	10.4	22.2	5.92	33.0	15.6
Chlorobenzene	1.20	8.1	22.6	7.74	40.5	25.7

カラム温度298Kにおける液相系での吸着平衡定数は気相系に比べて小さく、エチルベンゼンでは約1/700であった。液相吸着における等量吸着熱も気相吸着の場合に比べて小さく、約1/4~1/3であった。一方、表面拡散の活性化エネルギーは気液両相においてほぼ同程度であった。また、気相吸着における表面拡散の活性化エネルギーと等量吸着熱の比率が約1/3~1/2であるのに対して、液相吸着では活性化エネルギーの方が等量吸着熱よりも大きな値として測定された。気液両相における吸着データを比較した結果、液相系では特に吸着平衡に対して溶媒が大きな影響を及ぼすことが明らかになった。そこでこの溶媒効果の定量的な解析方法について検討を行った。

2. 2 ソルボフォビック理論による溶媒効果の解析

溶媒中での疎水性相互作用に基づく化学・物理現象を熱力学的に解析する目的で Sinanoglu ら⁵⁾によって開発されたソルボフォビック理論は、いくつかの液相吸着現象に対して既に適用されている^{6, 7)}。ソルボフォビック理論では、分離対象物質 (吸着質) と固定相 (吸着剤) との疎水性相互作用が逆相液体クロマト分離における保持挙動の本質であると仮定する。すなわち、吸着質の固定相への吸着により、吸着質分子や n-アルキル基の非極性部分と極性溶媒

との接触面積が減少する。極性溶媒の構造形成された (ice-berg) 状態が崩れ、系のエントロピーが増加する。また吸着熱も放出され、両方の効果によって系全体のエネルギーが減少する。ソルボフォビック理論では、疎水性相互作用に基づく自由エネルギーの減少により、逆相液体クロマト分離系における吸着質の吸着が推進されると仮定する。

解析方法の概要を Fig. 1 に示す。液相中における

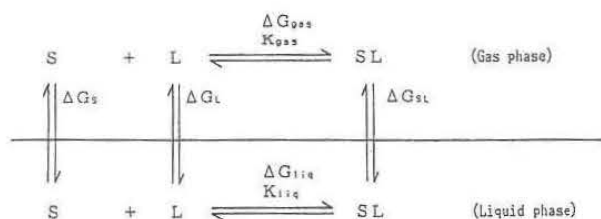


Fig. 1 Interpretation of liquid phase adsorption by the solvophobic theory.

吸着現象を吸着質 S と表面修飾アルキル基 L との錯生成反応と仮定し、これを 2 つの過程に分離して解析する。一つは溶媒の影響を全く受けない気相中での仮想的な会合、他の一つは吸着に関与する全ての化学種の気相から液相中への溶解である。この溶解過程をさらに 2 つの過程に区分して考察する。すなわち、ある化学種を溶媒内に溶解するために必要な空孔を形成する過程と、その空孔内に置かれた化学種が周囲の溶媒分子と相互作用する過程である。溶媒分子との相互作用としては、ファンデルワールス相互作用と静電的相互作用を考える。その結果、次式が得られる。

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{solv}} &= \Delta G_{\text{liq}} - \Delta G_{\text{gas}} \\ &= -\Delta G_{\text{vdw},s} \\ &\quad + N(\lambda - 1) \mu_s^2 DP / 2 \lambda \nu_s \\ &\quad - N \Delta A \gamma - N A_s (\kappa^e - 1) V^{2/3} \gamma / V_s^{2/3} \\ &\quad - R_g T \ln (R_g T / P_0 V)\end{aligned}\quad (1)$$

ここで、 ΔG_{solv} は液相吸着の自由エネルギー変化に対する溶媒の影響、 ΔG_{liq} 、 ΔG_{gas} は各々液相、気相中における吸着の自由エネルギー変化、 $\Delta G_{\text{vdw},s}$ は吸着質と溶媒とのファンデルワールス相互作用による自由エネルギー変化、 N はアボガドロ数、 λ は錯体と吸着質との分子サイズの比率、 μ は双極子モーメント、 D と P は溶媒の物性から計算される係数、 ν は分子サイズ、 A は表面積、 ΔA は極性溶媒と接触している疎水性表面の錯形成による表面積減少量、

V は体積、 R_g は気体定数、 T は温度、 P_0 は大気圧、 γ は溶媒の表面張力、そして κ^e はある表面張力の溶媒中にある表面積の平面を形成する場合と、同一表面積の曲面を形成する場合とのエンタルピーの差異を補正する係数である。下付の S は吸着質を表わし、表示のないものは溶媒についての値を示す。

式中のいくつかのパラメータのうちで、計算結果に対する影響の大きなものは、ファンデルワールス相互作用を計算する際の分子サイズパラメータ、吸着に伴う表面積減少量 ΔA とパラメータ κ^e である。これらの推算法について検討し、ODS 表面での液相吸着の自由エネルギー変化に対する溶媒効果を計算した。その結果を Fig. 2 に示す。横軸が ΔG_{solv} の実測値、縦軸が計算値である。 κ^e の値を 2.4 と設定し、分子サイズパラメータの推算法として Tee らの方法を利用する場合には、ベンゼンやシクロヘキサンなど分子形状がコンパクトな分子では実測値と計算値はほぼ一致した。しかし直鎖状炭化水素ではアルキル鎖長の増加と共に計算誤差が大きくなった。ソルボフォビック理論では吸着質の分子形状として球形を仮定していることや、直鎖状炭化水素の吸着状態や溶媒状態における分子形状を考慮していないことなどが計算誤差の原因と推定され、これらは今後の研究課題である。

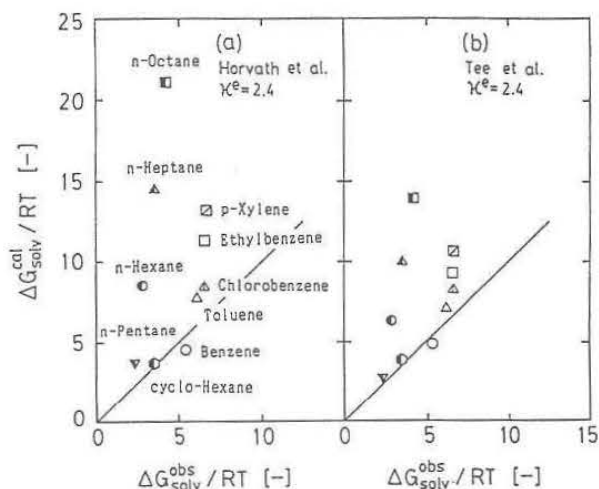


Fig. 2 Effect of solvent on the free energy change of liquid phase adsorption.

2. 3 液相吸着の自由エネルギー変化に対する溶媒組成の影響とその解析

逆相液体クロマト分離系では、吸着平衡定数の対

数値がメタノール組成の減少にほぼ比例して増加することが経験的に知られている。本研究でも Fig. 3 に示すような結果が観測され、メタノール濃度 40 vol % 以下ではその傾きが小さくなり曲線となった。移動相組成の変化に伴うこのような吸着の自由エネルギー変化をソルボフォビック理論に基づき定量的に解析した。

吸着質がベンゼンの場合について、液相吸着の自由エネルギー変化に対する溶媒効果を Eq. 1 により計算し、実測値と比較した。その結果を Fig. 3 に示す。溶媒効果の計算値は実測値と広いメタノール濃度範囲においてほぼ一致しており、逆相液体クロマト分離系の保持挙動に対する溶媒の影響を定量的に取り扱えるようになった。また Fig. 3 の各曲線は Eq. 1 の各項の寄与を示しており、溶媒効果の内容をより詳細に解析できるようになった。

この他、等量吸着熱に対する溶媒の影響についても同様にソルボフォビック理論による解析を検討した。その結果、等量吸着熱は溶媒の影響を受けて見かけ上小さく観測されると推定された。しかし解析の定量性は十分とはいえず、各パラメータの設定や

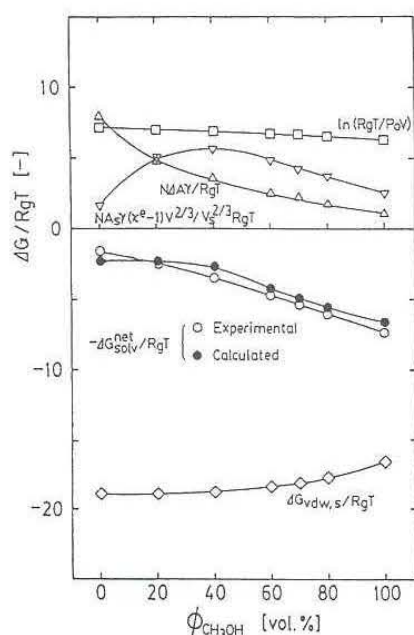


Fig. 3 Effect of solvent on the free energy change of liquid phase adsorption on ODS. Solvophobic contributions of the individual terms to $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{net}}/R_g T$ for benzene are plotted as a function of the composition of methanol in the mobile phase.

推算に関してはさらに研究課題が残されている。

ソルボフォビック理論は熱力学を基盤として構築されており、クロマト分離機構を理論的、定量的に解析する上で有用な考え方を提示する。

3. 逆相液体クロマト分離系における表面拡散

クロマト分離では、保持挙動と共にピークの拡がり重要な項目である。本研究では気相、液相吸着系を構成する吸着剤、溶媒と吸着質などの種類や濃度を変化させてパルス応答実験を行い、二次モーメントを解析して吸着速度に関する情報を得た。その結果、ODS による気相、液相吸着についても他の多くの場合と同様、総括物質移動抵抗に対する粒子内拡散の寄与が大きいこと、さらに粒子内では吸着質の大部分が表面拡散によって物質移動していることが明らかになった^{3, 4, 8)}。

3. 1 表面拡散の特徴

表面拡散係数については、アルキル鎖長が短い、移動相中のメタノール組成が高い、吸着質の分子サイズが小さい、そして吸着量が多い程増大した。表面拡散係数の吸着量依存性は、化学ポテンシャルの傾きを表面拡散の推進力とするモデルによって説明できた⁸⁾。一方、表面拡散の活性化エネルギーはこれらの変化に伴って逆に減少した。吸着平衡定数が小さく吸着性が低い場合など、吸着剤表面での表面拡散が容易であった。但し、表面拡散の活性化エネルギーは等量吸着熱と同様、吸着量によらずほぼ一定の値を示し、ODS 表面がエネルギー的に均一であると推定された⁸⁾。表面拡散係数や活性化エネルギーの値が炭素数 8 以下ではほぼ一定となる領域があることから、アルキル基が長い場合には、その一部がクロマト分離機構に関与していると推定された。これらの結果から、ODS 表面での表面拡散を n-オクタデカン液相中での分子拡散と見なし、表面拡散係数の経験的な推算式を提案した。

3. 2 エンタルピー-エントロピー補償効果

本研究では、吸着剤表面での物質移動に関する実験結果をさらに、エンタルピー-エントロピー補償効果や自由エネルギー直線関係に基づいて解析し、表面拡散現象のモデル化、定量化を検討した。まず一例として、固定相として ODS、移動相としてメタノール/水混合溶媒 (70/30, vol.) を用いる液相吸着系における表面拡散の活性化エネルギーと頻度因

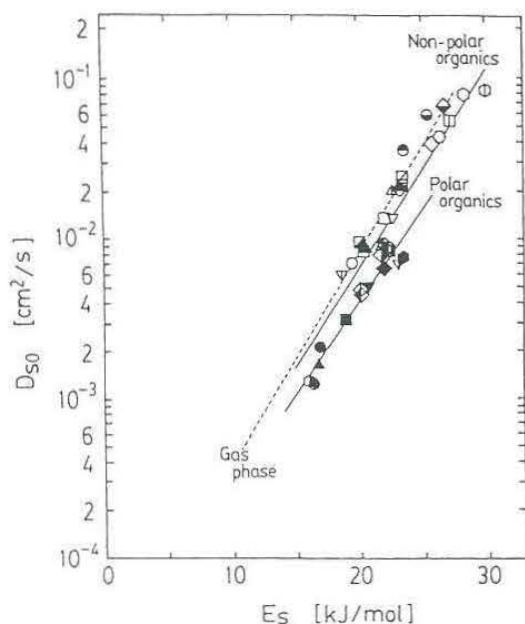


Fig. 4 Correlation of the frequency factor with the activation energy of surface diffusion for liquid phase adsorption on ODS.

子との関係を Fig. 4 に示す。ベンゼン誘導体や多環芳香族炭化水素などの非極性有機物質では、ほぼ同一直線上にプロットできた。一方、*n*-アルコールやフェノール誘導体などの極性物質については、ほぼ同様の傾きを持つ別の直線関係が観測された。

この他、非極性有機物質を用いる気相系、アルキル鎖長や溶媒組成を変化させる液相系においても表面拡散の活性化エネルギーと頻度因子との関係がほぼ同一の直線関係で表わされた。Fig. 4 の破線は気相系における実験結果を示す。この結果から、逆相系固定相の表面における表面拡散については、エントロピー-エントルピー補償効果が作用していることが明らかである。液相系の吸着剤、溶媒や吸着質の種類や組成などによらず、また気相、液相系によらず、逆相クロマト分離系における表面拡散の機構は類似していると推定される。

3. 3 自由エネルギー直線関係

先の補償効果が作用する場合には、ハメット則やブレンステッド則に代表される自由エネルギー直線関係の成立が期待される。そこで、カラム温度 298 K における表面拡散係数と吸着平衡定数をプロットした。一例として、各種吸着質を用いる液相吸着実験の結果を Fig. 5 に示す。吸着剤は ODS、移動相はメタノール/水 (70/30, vol.) 混合溶媒である。多

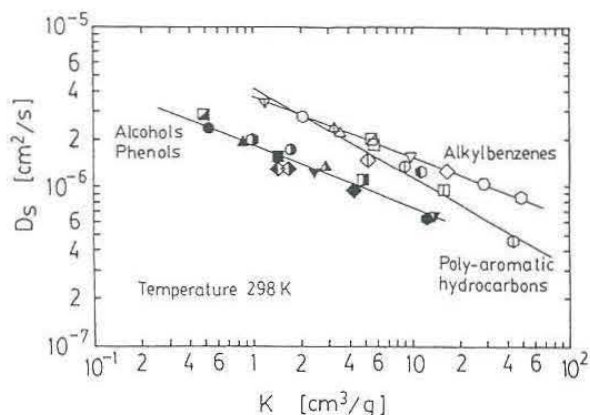


Fig. 5 Correlation of surface diffusion coefficient with adsorption equilibrium constant for liquid phase adsorption on ODS.

環芳香族炭化水素、*n*-アルキルベンゼンおよび、*n*-アルコールやフェノール誘導体などの極性物質に対して 3 本の異なる直線関係が観測され、逆相液体クロマト分離系において自由エネルギー直線関係が成立していることがわかる。その傾きは等量吸着熱に対する表面拡散の活性化エネルギーの比率を意味し、Fig. 5 の各直線の傾きは約 0.4 ~ 0.6 であった。液相系においてもこの比率は本来 1 以下であることが表面拡散の研究結果からも明らかになった。これは先に示した等量吸着熱に対する溶媒効果のソルボフォビック理論による解析結果とも一致する。

本研究では、種々の逆相クロマト分離系での物質移動速度、特に表面拡散現象を解析し、その物理的意味について考察した。また表面拡散係数に関するいくつかの推算式や経験式を得た。これらを利用すれば様々な条件下での表面拡散係数が推算できるため、数値解析によるクロマト分離のシミュレーションへの応用が可能になる。クロマト分離法を実用化の際の重要な課題の一つであるクロマト分離条件の最適化や、クロマト分離システムの設計などへの展開が可能である。

4. 結 言

クロマト分離の基本原理は、当然のことながら吸着剤表面での吸脱着現象であり、その繰り返しのよってクロマト分離が達成される。このため、クロマト分離に関する研究課題には 2 つの側面がある。

一つはクロマト分離の基本となる吸着や反応の基礎的研究であり、これはクロマト分離の本質を理解し、その分離機構を解明することにつながる。しか

し各分離モードの基本現象は様々で、多岐にわたっている。例えば、逆相クロマト分離や疎水クロマト分離では疎水性相互作用、イオンクロマト分離やイオン交換クロマト分離では静電的相互作用によるイオン交換、そしてアフィニティークロマト分離では抗原-抗体反応や酵素-基質反応などが基本となる。各分離モードのクロマト分離の高性能化を図るためには、これら様々な分野における幅広い基礎的研究が必要である。

他の一つはクロマト分離全般に共通して関連する課題である。例えば、高分離性能を得られる装置構造やシステムの開発、カラム内での物質移動や分散現象の解明、およびクロマト分離条件最適化の方法論の確立などが挙げられる。これら2つの異なる方向からの研究から推進が、今後のクロマト分離の発展につながると考えられる。

引用文献

- 1) C. F. Poole and S. K. Poole, Chromatography Today, Elsevier, Amsterdam (1991)
- 2) M. Suzuki, Adsorption Engineering, Elsevier Kodansha, Tokyo (1990)
- 3) K. Miyabe and M. Suzuki, Proc. IVth Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption,

Kodansha, 437-444, Tokyo (1993)

- 4) K. Miyabe and M. Suzuki, AIChE J., in Press
- 5) T. Halicioglu and O. Sinanoglu, Ann. N. Y. Acad. Sci., 158, 308-317 (1969)
- 6) C. Horvath, W. Melander and I. Molnar, J. Chromatogr., 125, 129-156 (1976)
- 7) G. Belfort, G. L. Altshuler, K. K. Thallam, C. P. Feerick, Jr., and K. L. Woodfield, AIChE J., 30, 197-207 (1984)
- 8) K. Miyabe and M. Suzuki, AIChE J., 38, 901-910 (1992)



宮部 寛志

栗田工業(株)総合研究所

主任研究員 工学博士

1982年 富山大学大学院理学
研究科

修士課程修了

栗田工業(株)入社、現
在にいたる

趣味 スポーツ(主に観戦)

将来構想検討委員会報告

明治大学 茅 原 一 之

1993年11月5日の理事会において、将来構想検討委員会(委員長 茅原一之、委員 音羽利郎、金子克美、迫田章義、田門 肇、峯元雅樹、吉田弘之)が設置されることになった。同日夕刻に第一回会合を持った。会長よりの諮問事項は、現在のところ、1. 会則全体の見直し(茅原)、2. 国際交流の具体化、積立金の使途(吉田)、3. 事務局の事務内容(名簿管理等)のルーチン化(パソコン化)(迫田)、4. 吸着ニュース編集事務のルーチン化(パソコン化)(金子)、5. 吸着企画全般の見直し(田門)、6. その他、となっている。1と2と5が将来構想的テーマで、3と4は実務の簡素化となる。実務の簡素化も将来、事務局や編集をあちこちで引受やすくする目的もある。本会合で了承された担当を、()内に記した。今後、各事項ごとに、提案内容を検討してゆく予定である。一応2年がめどとなっている。

本会合では、まず諮問事項を確認した。諮問事項を含む日本吸着学会の将来について、自由に意見を述べ合った。今後、年数回の会合と、密な連絡を持つこととした。

今後、吸着ニュースに折々本委員会よりのご報告を載せていただくことにしたい。

海外レポート

第21回国際炭素会議

京都府立大学

細川 健次

21st Biennial Conference on Carbon を正確に翻訳すると表題のようにはないが、アメリカ炭素学会が2年に1度、開く「炭素」の国際会議なので、一般的にはこれで通用している。今回の会議はニューヨーク州バッファロー市にあるニューヨーク州立大学で6月14日から5間の日程で開催された。同地はカナダ国境に近く、アメリカ側からナイアガラ瀑布へ行く最寄りの地でもあるので、観光で通過された方もおられるに違いない。大学は元からある南キャンパスと今回の会場の十年前に新設された広大な北キャンパスとから成る。会場の設備は申し分なく、運営もスムーズであった。

この会議は国際会議であると同時に全米の炭素学会の年会も兼ねているので、アメリカ国内からの参加者も多い。また、会議の登録料はCarbon誌の2年間の購読料も含まれているので、その意味でも参加のメリットは大いにある。

会議のアブストラクトは753頁と電話帳2冊分くらいの部厚いもので、講演の申込件数は355件、その内訳は231件のoralと124件のposter発表であり、加えて、5件のPlenary Lectureが行なわれた。発表をセッション別に分けると、次の9つになる。①ファイバー、C-Cコンボを含むコンボジット：84件。②カーボンフィルム、ダイヤモンドウィスカー：13件。③buckminsterfullerene：16件。④炭素化、メソフェイズ形成、黒鉛化：57件。⑤吸着、表面科学：72件。⑥酸化とガス化を含む炭素反応性：37件。⑦層間化合物：25件。⑧物理的諸問題と物理：25件。⑨炭素の工業的利用：26件。である。

⑦吸着と表面科学が72件で、日本国内の炭素学会の年会と較べると相当多い。内容の全容を伝えることはむつかしいが、吸着質として対象とされた炭素体も天然物起源の炭素、活性炭、活性炭素繊維、MSCと多岐に渡っており、解析の手法もフラクタル、X線小角散乱、ラドン計算機、と興味深いものもあ

た。アメリカ以外で催される炭素の国際会議での吸着関係の発表もこれほど多くはない。そのため、このセッションは会期中殆ど毎日開かれ、第1日の夜には、各トピックスをコメントする、Evening Sessionまで有ったので、真面目に出ているとかなり疲れる。

Plenary Lectureの2日目には、東京大学生産研の鈴木基之教授が招聘され、「活性炭素繊維の基礎理論と応用」と題して講演され、アメリカではまだ生産されていない活性炭素繊維について、参会者の興味を大いに喚起した。先生の講演後に会場のホール前で居合わせた日本からの参加の方々と撮ったものが写真①である。



会議4日目の午後に大ホールで今年度の学会賞の授与と受賞講演が有り、九州大学工学部の持田勲教授が日本人としては2人目の受賞者として晴れのCharles, E. Pettino 賞を受けられた。受賞講演は、会場を満した約400人の聴衆の前で「炭素体液晶メソフェイズ—炭素と黒鉛の高度な性能を発現さすための最も適切で、魅力ある中間体—」と題して、先生とそのグループが挙げられた一連の成果をユーモアを交えて話され、聴衆の感銘を与えた。今回は持田、鈴木両先生の名前を来会者に強く印象付けた。

その夜ダウンタウンのホテルで開かれたBanquetでは、アメリカの学会では珍しく、参加者全員が指定されたテーブルに着席する中で、94才の今も元気で毎回参加されているS. W. Mrozowski教授に記念品が授与された後、各国の代表からお祝いと感謝のスピーチが有った。S. W. Mrozowski教授はその名を付けた炭素構造モデルで有名で、日本にも交換教授として滞在しておられたので、知故も多い。表題にあるように、会議は21回目で、第2回から数えると40年目になり、第2回の会場も、同じ地バッファローで当時、炭素研究で精力的な仕事を展開してい

られた Mozowski 教授が主催されたので、それを記念しての意味も有って、会場は回顧のムード一色となった。その時の写真が②である。



会議の運営は申し分無かったが、私が泊まった今回のニューヨーク州立大学の学生寮は「外れ」であった。まず、その立地条件が会場から少し離れていて、連絡バスがあれど、頻繁とは云えず、徒歩では20分あまりを要した。その外観は堂々としたビル群の集合体で有ったが、室内は申し分ない広さではあったものの、2人部屋で貧弱なパイプ製のベッドが2つと粗末な机のみで、大柄なアメリカ青年が少しゆすれば壊れそうな代物であった。それに、寮の関係者は2週間後に同地で開催されるユニバーシアードの準備に追われたせいか、部屋の清掃やシーツ、タオル類の交換補充は我々が滞在の間には無く、宿泊者から不評であった。私は数度、他大学の学生寮に泊まった経験が有るが、それらはホテル並みとはゆかないまでも、広さ、清潔さ、食事等で満足のゆくものが多かった。また、ホテル泊りよりも安価で、同じ会議参加者と親しくなる機会もあるので、メリットも多いと考えていたが、いつでもそうでないようである。

バッファローはナイアガラのみで知られている土地であるので、せっかく来たのに見逃す手もないと思って、最終日の午後に行くことにした。まだ観光シーズンから外れていたもので、訪れる人々も少なく清閑な滝をゆっくり見ることができた。豊富な滝の水量には圧倒されたが、滝に添ったアメリカ側に見え隠れする、コンクリートのホテル群にはせっかくの大自然を害なうものとして、どこの地にもある商業主義には幻滅させられた。

最後に、次回の国際会議は1994年7月にスペインの観光地グラナダでの開催が予定され、主催者が吸着で有名な F. Rodriguez-Reinoso 教授らなので、

吸着のセッションも大いに賑わうことが予想される。

細川 健康

京都府立大学 生活科学部卒

専門：炭素科学。目下の興味は天然物起源原料の炭素の製造と構造の解明。

趣味は多く、代表はオーディオと旅行。

AICHE 1993 Annual Meeting に参加して

迫 田 章 義

AICHE (アメリカ化学工学会) の1993年の年会は、Missouri 州の St. Louis において、11月7日～12日に開催された。St. Louis のシンボルである巨大アーチを目前に見上げることのできる Adam's Mark と Marriott Pavilion という2つのホテルを会場にして、全部で215のセッションが開かれた。このうち吸着のセッションは8つで、ちょうど8日(月)から11日(木)までの午前と午後の時間帯がすべて吸着で埋まる形となった。7日(日)の夜のレセプションでは、長旅の直後の本場 Busch のビールも感動に値するほどうまくいったが、それよりも Michigan 大にいた頃の研究室の仲間達が次々に「Hi./ Akiyoshi./」と話しかけて来てくれたのは最高であった。

この会議はその名のとおりアメリカ国内の化学工学の会議であって、国際会議でもなければ吸着の会議でもない。しかしながら、4日間も吸着のセッションが続き、いろいろなクセのある英語で発表や討論が行われると、日本から参加している私にとっては吸着の国際会議のミニ版といった様子に見えた。吸着のセッションとそれぞれの Chairman と Co-Chairman は次の通りであった。

- (1) Adsorption-Based Hybrid Separation Systems (A. Kapoor & J. S. Dranoff)
- (2) Molecular Theory of Adsorption Equilibria and Dynamics (J. A. O'Brien & P. A. Monson)
- (3) Adsorption: Theory and Practice I-Posters (J. A. Ritter & K. S. Knaebel)

- (4) Synthesis of Adsorbents and Regeneration (C. Tien & J. T. Hsu)
- (5) Pressure Swing Adsorption: Theory and Practice (K. S. Knaebel & J. A. Ritter)
- (6) Liquid Phase Adsorption (J. Ou & O. Talu)
- (7) Fundamentals of Adsorption and Ion Exchange (M. D. LeVan & D. K. Friday)
- (8) Adsorption: Theory and Practice II-Posters (P. A. Monson & J. A. O'Brien)

これら8つのセッションで、口頭発表44件、ポスター発表55件の計99件の発表が行われた。吸着のセッションへの日本からの参加者は、鈴木（基）先生（東大）、広瀬先生（熊北大）、D. Diagne 君（同）、吉田先生（阪府大）、茅原先生（明治大）、尾関先生（千葉大）、泉氏（三菱重工）と私であった。

私自身の発表もあり個人的に興味の深かった分子シミュレーション関連の発表はほぼ10件あり、吸着剤はゼオライトや活性炭、対象は単成分／多成分のガス吸着の平衡や拡散と様々であった。しかしながら、用いられている手法に根本的に新しいものが導入されているわけではなく、既存の手法を巧みに吸着現象に応用して工学的に有用な知見を導いているところがミソである。したがって、吸着プロセスの構築にとって極めて有用な情報を、なるべく簡素化したモデルで必要十分な精度で引き出すことが化学工学における吸着の分子シミュレーションの仕事かなと感じたのだが。また、この分野においてはコンピュータのハードと分子シミュレーションのパッケージソフトの進歩の速さはただ驚くばかりで、A. Myers 教授（ペンシルバニア大）は「3ヶ月は一昔」と言っておられた。

同じ理由で個人的に興味の深かった PSA 関連は、ほぼ15件の発表があったが、残念ながらアッと驚くような衝撃的な発表というものはなかったように思う。口頭発表においては、高速での吸脱着を LDF 近似で記述する場合の速度定数の補正係数（通称 Ω ）に関する議論が活発で、結局はいかなる推算式もベストではないということのようであった。一方、日本では筆者らの研究も含めて、PSA を地球環境対応

技術と位置づけての研究が多く見られるようだが、この会議においてはそのような傾向は見られなかった。日本とアメリカでは、環境問題もだいぶちがう。

ポスター発表の2つのセッションは興味深い内容の発表も多く、時間も3時間とたっぷりじっくりと話ができて、私には大変収穫が多かった。多くの参加者がポスター発表のいいところを改めて感じたようで、今後ますますポスター発表の件数が増えて、内容的にも優れ外観的にも美しいポスターが増えるような気がする。

最後に、おもしろい企画をひとつご紹介したい。Speakers' Breakfast で全スピーカーに Speaker's Evaluation Form なるものが配付されて、Session Chairman を「評価」するように言われた。Session Chairman としての仕事をきちんとしたかに関する8項目について「成績」をつけるわけである。また、口頭発表の会場の聴衆全員に Session Evaluation Form が配付されて、セッション全体と個々の発表の Content, Presentation, Visual Aids の3点に関して「採点」させる。これらの「評価」が具体的にどのように生かされるのかは、私は良く知らない。これらは、日本の学会では馴染むだろうか。

今回よりメンバーに加えて頂いた Separation Division の Adsorption Community のメンバーの方々との親睦を深め、吸着に限らず自分が興味を持っている研究テーマに関するアメリカの生の情報を手に入れ、また英語の発表の技術向上の為に、これからも状況の許す限り参加したい会議である。

迫田 章義

東京大学生産技術研究所 助教授

昭和54年 東京大学工学部化学工学科 卒業

昭和59年 同大学大学院博士課程 修了

同年 東京理科大学理工学部 助手

昭和62年 ミシガン大学博士研究員

平成元年 東京大学生産技術研究所 助手

平成2年 同 講師

平成4年 同 助教授。現在に至る

趣味 上方落語

関連学会のお知らせ

10th International Zeolite Conference

Garmisch-Partenkircher

Germany, July 17-22, 1994

Organized in Cooperation with the
Max Planck Society under the
Auspices of IZA

Invitation

The Organizing Committee and the International Zeolite Association (IZA) extend a cordial invitation to participate in the 10th International Zeolite Conference (10th IZC). The Conference will be held from Sunday, July 17, to Friday, July 22, 1994, in the City of Garmisch-Pratenkirchen, in the State of Bavaria, Germany. The 10th IZC will be preceded by a Summer School on Zeolites and followed by a Field Trip to natural zeolite deposits in Italy.

Scope of the Conference

By tradition, the International Zeolite Conferences are devoted to all aspects of zeolite science and technology. The term zeolite is to be understood in its broadest sense, comprising all kinds of crystalline microporous materials, regardless of their chemical composition (e.g., aluminosilicates and other metallosilicates, silica, aluminophosphates, gallophosphates, etc.), occurring in nature or synthesized by man. Crystalline mesoporous aluminosilicates and silica, as they were recently discovered, are also included.

Scientific Program

The scientific program will consist of 7 plenary lectures, ca. 100 oral presentations, poster presentations and recent research reports.

Plenary Lectures on topics of wide interest will be presented by leading experts upon invitation by the Organizing Committee. The plenary lecturers at the 10th. Amsterdam, The Netherlands (industrial applications of zeolites) and Masakazu Iwamoto, Sapporo, Japan (zeolites in environmental catalysis).

Oral Presentations during the whole week of the Conference will be devoted to all branches of molecular sieve science and technology. Lectures will be held in two or three parallel sessions in adjacent meeting rooms. Each oral presentation will be allotted a total of 30 minutes, viz. 20 minutes for the presentation by the speaker and 10 minutes for discussion.

Poster Presentations will be on display in the foyer between the meeting rooms during the poster sessions. Enough time will be available for discussion of the content of poster presentations. The Organizing Committee considers the poster presentations as important as the oral presentations, and no difference whatsoever will be made in the publication of both types of papers in the Conference Proceedings.

Further Information

Please contact

the Chairman of the Organizing Committee:

Prof. Jens Weitkamp

Institute of Chemical Technology I

University of Stuttgart

D-70550 Stuttgart

Germany

Telephone: -49 711 685-4060

or-4063

or-4308

Telefax: -49 711 685-4065

第4回国際吸着会議（1992年、京都）Proceedings ご案内

第4回国際吸着会議（1992年、京都）のProceedingsをご購入希望の方は事務局あてお申し込みください。会員の方々には会員価格（22,500円）でおわけしています。

国際吸着学会からの Adsorption 発行のお知らせ

K. S. Knaebel 博士を編集長として国際吸着学会から学術誌が発行されます。1994年2月に創刊号が出版される予定です。論文を募集しておりますので皆様も御投稿ください。ご講読戴きますと「吸着の科学と技術」の進歩に寄与戴けると思います。ご参考に論文募集案内を掲載致します。

Adsorption Journal of the International Adsorption Society *Instructions for Authors*

Editor-in-Chief: **Kent S. Knaebel**, *Adsorption Research Inc., USA*

Authors are encouraged to submit high quality, original work that has not appeared in, nor is under consideration by, other journals. Papers that have appeared in conference proceedings may also be considered, but this should be so indicated at the time of submission.

PROCESS FOR SUBMISSION

1. Authors should submit five copies of their manuscript to:
Judith A. Kemp
Adsorption Editorial Office
Kluwer Academic Publishers
101 Philip Drive, Assinippi Park
Norwell, MA 02061 USA
Phone: 617-871-6300
Fax: 617-878-0449
E-mail: jkklower@world.std.com
2. Indicate as many as five categories describing the content of the paper prominently on the cover page of each manuscript. These will be used for indexing, and will make it easier to find. Suggested categories are listed below.
3. Enclose original illustrations, in the style described below, with one copy of the manuscript. Photocopies of the illustrations may accompany the other four copies of the manuscript. Original illustrations may be submitted once the paper is accepted, but this may cause delays in publication.
4. Clearly indicate, on a separate page or cover letter, the full address of the contact author (to whom correspondence, page proofs, and reprints should be sent). Please indicate a telephone number, fax number, and e-mail address, if available.
5. Three copies of any reference that is unavailable to the public (e.g., a paper submitted or in-press elsewhere) must be provided.

STYLE FOR MANUSCRIPT

1. Typeset, double-spaced; use one side of sheet only. Paper size should be 8½ x 11 inches, if possible. Laser printed, typewritten, or good quality photocopy is acceptable.
2. Use an informative title (no more than 140 characters and spaces long) and provide an abstract of 100 to 200 words at the beginning of the manuscript. The abstract should be a carefully worded description of the problem or study, containing succinct objectives, the key ideas introduced, brief quantitative or qualitative results, and conclusions.
3. The text should include an introduction written for the non-specialist, the main body, discussion, and conclusions. Unique symbols should be defined in the text, and all symbols should be defined (including units) on a separate list under the heading **Nomenclature**, following the conclusions. Units should conform to the SI system, though alternate units may be provided in addition to, but not instead of, SI units.
4. Citations of references in the text, tables, and figure captions should be by author, both authors when there are two, or first author *et al.* when there are three or more, and year with a lower case letter when citations would otherwise coincide. (See 8, below.)
5. Equations or other mathematical expressions should be typed (or marked) exactly as they should appear. Variables should appear in italics (or roman type with underline), constants as roman type, matrices and vectors in boldface type (or roman type with wavy underline). It will be assumed that characters in equations are italicized, unless marked otherwise. Symbols used in the text must be marked if they are to be italic, boldface or roman. Indicate the best breaks for equations in case they will not fit on one line. Equations should be numbered sequentially, flush at the right margin, and should be referred to in the text as, eq. (5) except at the beginning of a sentence when Equation should be spelled out.

6. Acknowledgement of financial support or intellectual contributions may be given, after the conclusions but before the nomenclature section.

7. The nomenclature sheet should list each symbol used in the paper, along with a short verbal description and appropriate units, such as: n_i = adsorbate loading of component i , mol/kg.

8. A separate reference sheet, following nomenclature but preceding tables and figures, should list all references cited in the text. They should be arranged in alphabetic order according to the author, and should give full information including: last names and initials of each author (or editor); title of the paper, report, patent; name of the journal or book; page numbers; volume; and year of publication with a lower case letter when citations would otherwise coincide. Refer to *Chemical Abstracts* for abbreviations for journals. The following formats are encouraged:

Papers: Last name of first author, initials, followed by initials and last name of additional authors, title of paper (in quotes), publication name (in italics), volume (in boldface), page number range, and year in parentheses. For example: Cheng, H. C. and F. B. Hill, Separation of Helium-Methane Mixtures by Pressure Swing Adsorption, *AIChE J.*, 31, 95-102 (1985).

Books: Last name of first author or editor, initials, followed by initials and last name of additional author(s) or editor(s), book title (in italics), page number range or chapter number, publisher, city, year. For example: Yang, R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, pp. 284-285, Butterworths, Boston, 1987.

Proceedings or Edited Books: Last name of first author, initials, followed by initials and last name of additional author(s), chapter name in quotations, book title (in italics), initials followed by last name of editor(s) (Ed.), page number range or chapter number, publisher, city, year. For example: Ausikaitis, J. P., "Trisiv Adsorbent - The Optimization of Momentum and Mass Transport via Adsorbent Particle Shape Modification", *Fundam. of Adsorption*, A. L. Myers and G. Belfort (Eds.), pp. 49-63, Engng. Found. New York, 1984.

STYLE FOR ILLUSTRATIONS AND TABLES

1. Original figures and photographs should be sharp, clear, and of good contrast, and be prepared on separate sheets. Use 8½ x 11 in. paper, if possible, for figures. No drafting or artwork will be performed by the publisher. Photographs should be in black and white, glossy prints, of any reasonable size. Number each original on the back side, and provide the last names of the author(s).

2. Each figure should be mentioned in the text, and numbered sequentially using Arabic numerals. Lettering should be large enough to be legible when the figure is reduced to a width of 7 cm (3 in.); a minimum suggested height after reduction is 3 mm (1/8 in.). Captions of all figures should be listed on a separate sheet, e.g., Figure 4. Effect of energetic heterogeneity parameter, Ψ , on isosteric heats of adsorption. All figures should be placed, in sequence, at the very end of the paper.

3. Each table should be mentioned in the text, and numbered sequentially using Arabic numerals. Each table should be typed on a separate sheet, and should be appended to the manuscript after the References and before the figures.

Partial List of Categories of Papers

- | | | | |
|-------------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------|
| 1. Adsorbents | 2. Equilibrium | 3. Diffusion and Kinetics | 4. Heat Effects |
| 5. Processes and Applications | 6. Other Concepts | | |

Subscription Information

Adsorption, Volume 1, 1994

ISSN 0929-5607

- ☐ Institutional rate: \$216.00/Dfl. 414.00
☐ Individual subscriptions are available with your membership to The International Adsorption Society
☐ Please send me a sample copy when available

Enclosed is my check for: \$ _____

Charge My: ☐ VISA ☐ MC ☐ AMEX

ACCT. # _____

EXP. DATE _____

Signature _____

Send my subscription to:

Name _____

Address _____

State _____ Zip _____

Country _____

Mail to:

Kluwer Academic Publishers

101 Philip Drive

Norwell, MA 02061 USA

会 告

新年おめでとうございます。

今年の皆様のご健勝とご活躍をお祈り申し上げます。1993年は大きい災害や天候不順、政治の変動、世界経済との係わりなど、日本にとって激しい1年でした。しかし日本吸着学会では1993年度予定事業の殆どを無事に、しかも盛会の内に終えることができましたことは、皆様の変わりないご協力によるものと感謝しております。役員会や委員会でご活躍頂いた方々にも厚く御礼申し上げます。

今年度の常任理事会、理事会、幹事会などで議題となり、総会ですでにご承認頂いた事項の中から、主な項目を以下にお知らせします。

- ① 1994年4月から事務局を東京大学生産技術研究所に移動します。鈴木基之教授が事務局担当理事となります。
- ② 国際吸着学会が正式に発足したことに対応して、日本にも法人会員（Corporate Member）の参加の勧誘が来ています。従来から正会員のうち20名以上が国際吸着学会の正会員として加入しておりますが、法人の加入方法が決まっておりましたので、会則の一部を改正し、国際維持会員の維持会員と国際吸着学会の法人会員を兼ねることが出来ます。

これとは別に、日本吸着学会が団体会員として国際吸着学会に参加しております。その特典とし

て International Adsorption News を維持会員に配付しています。

- ③ 本学会も発足以来、7年を経過しました。学会の運営に関する方針、事務の内容、出版物や研究発表会の方向づけなど、基本的な問題点を若い世代に考えてもらうために、茅原一之先生（明治大学助教授）を委員長とする将来構想検討委員会を結成しました。皆様のお考えをぜひ茅原委員長の方にお聞かせ下さい。
- ④ 日本吸着学会の最大の事業であった第4回国際吸着会議（Fundamentals）を昨年、京都で開催した訳ですが、今後も国際的な立場での活動を続ける必要があります。そのために、会計の上で、国際交流のための積立を特別会計として継続して行うこととしています。
- ⑤ 来年度の研究発表会は11月に九州大学で開催される予定です。実行委員長を九州大学の荒井康彦教授にお願い致します。宇部高専の福地賢治先生にもご協力をお願い致しました。シンポジウムについては追ってお知らせ致します。

産業医学総合研究所で事務局をお預かりした4年間の皆様のご協力に感謝申し上げます。私たちとしては出来るだけのことをしたつもりですが、不行き届きで皆様にご不便をおかしたことも多々あると思います。それらの点についてはご容赦お願いいたします。私たちにとってもなかなか良い経験でした。今後もよろしく。

（事務局） 松村 芳美

日本吸着学会会員名簿変更

1. 正会員（変更）

氏 名	勤 務 先	連 絡 先 住 所	電話番号	内線
池 田 浩 90-0008E	花王(株) 情報科学研究所			
鈴 木 基 之 87-0059R	東京大学 生産技術研究所 第4部			
堤 和 男 87-0045R	豊橋技術科学大学 物質工学系			
波多野 実 90-0013E	日本電装(株) フィルター技術部開発課			
山 田 強 90-0029E	小松電子金属(株) プロセス開発部 第二グループ			
相 川 明 弘 91-005E	日本軽金属(株) 蒲原ケミカル工場 開発部			

2. 維持会員 (変更)

会員の名称	代表者および連絡担当者	連 絡 先 住 所	電話番号	内線
富士化学(株) テクニカルセンター 90-9003M	代 表 者 研究部長 山 本 耕 三 連絡担当者 田 畑 隆 司			
(株)神戸製鋼所 91-9001M	代 表 者 化学研究所所長 松 村 哲 夫 連絡担当者 環境開発部 堀 井 雄 二			
サンデン(株) 92-9001M	代 表 者 技術本部技術開発研究所 所長 平賀 正治 連絡担当者 技術本部技術開発研究所 主幹研究員 佐藤 元春			

編集委員

委員長 金子 克美 (千葉大学 理学部)

委 員 尾関寿美男 (千葉大学 理学部)

川井 雅人 (日本酸素)

上甲 勲 (栗田工業)

近沢 正敏 (東京都立大学)

石川 達雄 (大阪教育大学)

音羽 利郎 (関西熱化学)

迫田 章義 (東京大学)

田門 肇 (京都大学)

茅原 一之 (明治大学) (順不同)

Adsorption News Vol.8 No.1 (1994) 通巻No. 28 1994年 1月20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

印 刷 〒260 千葉市中央区都町2-5-5

株式会社 正文社 TEL: 043-233-2235 FAX: 043-231-5562

General Secretary

Dr. Y. Matsumura

National Institute of Industrial Health

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

Tel. 81-44-865-6111 Fax. 81-44-865-6116

Editorial Chairman

Prof. K. Kaneko

Faculty of Science, Chiba University

1-33 Yayoi, Inage, Chiba 263

Tel. 81-43-290-2799 Fax. 81-43-290-2788