

# Adsorption News

Vol.9, No.3 (August 1995) 通巻 No.34

## 目 次

○巻頭言	
界.....	納富 優 2
○日本吸着学会第9回研究発表会のお知らせ	
.....	小沢泉太郎・山崎 達也 3
○日本吸着学会賞候補者推薦のお願い.....	4
○第7回吸着シンポジウムのお知らせ	
.....	吉田 弘之・迫田 章義 5
○「吸着技術」講習会の御案内.....	6
○第5回国際吸着会議報告	
堤 和男・竹内 雍・尾関寿美男・安武 昭典	
山本 修一・児玉 昭雄・宮原 稔・音羽 利郎	
鈴木 哲夫・鈴木 義丈 .....	7
○研究ハイライト	
超臨界流体相の吸着平衡シミュレーション.....	新田 友茂 33
○技術ハイライト	
半導体製造装置用乾式排ガス除外装置	
大里 雅昭・森 洋一・辻村 学・福永 明	37
○会員紹介	
北炭化成工業株式会社.....	41
○関連学会のお知らせ.....	42
○Tea Break	
“酸素魚雷”.....	藤澤 志郎 43
○新入会員紹介.....	44

日本吸着学会

The Japan Society on Adsorption

界

納富 優



世の中には、多くの界があります。  
学界、官界、業界、…… 誰でも20や30の界をすぐ  
列挙できるでしょう。

職業や趣味、身のまわりに見聞きする事象を表す言  
葉の後に界をつけると、何となく熟語ができあがり  
ます。球界、相撲界、将棋界、芸能界……。

もっとも“麻雀界”はあまり熟してないように見え  
ますが『我社の麻雀界を代表する強豪の〇〇氏』な  
どと使われると“アアそうか”と納得したりします。

界とは何かと考えると四字熟語のように、明解に  
定義づけるのは非常に難しいとおもいますが、あえ  
て我流で言えば『異なった特性を持つ構成要素をあ  
る共通項でくくった集合と場』でしょうか。

たとえば、自然界と言え、台風や地震という現象  
も、森や海という存在も含まれますし、球界と言え  
ば、プレーヤーだけでなく、監督・球団・報道など  
の人・組織や球場・用具などハードに関するもの、  
ルール、マナーなどソフトに関するものも広義の界  
を構成する要素と言えます。

言葉は時代によって変わるといいますが、“〇〇  
界”と題する雑誌が多く創刊されたのはかなり昔で  
す。『世界的』という表現も『国際的』を経て『グ  
ローバルな』に代わっていく例もあり、最近では  
『国際化』よりも『グローバル化』を使う人が経済界  
では多くなりました。逆に、そのうち地上界とか三  
界といった言葉が復活して歴史を繰り返すことにな  
るかもしれません。

天体写真と電顕写真に良く似たものがあるように、  
『相似と螺旋』の『混在と繰り返し』は、人間ときり  
はなせないようです。

現世・来世も界を異にする代表と言えますが、50  
才を過ぎて考えると、『本当に別のものかな』と疑  
問がわいてきます。

界の内と外に壁はあるのか……。

吸着するものと、されるものを単純に二分してい

ものか……。

壁ではなく、『混然』『曖昧』『融合』といった言葉  
のイメージが次第に強くなっていくようです。

さて、吸着の分野でも、界面、境界などの用語が  
あります。

唐突ですが、結・接・解・界、いずれも中国語（北  
京語）の発音では同じjieの記号で表されます。

吸着分野の製品を扱う外国との合弁会社に籍をおく  
身として、独立性・独自性と同時に界内外との結び  
つきや接点、相互理解を大切にしていきたいと考  
えています。

納富	優	東洋カルゴン(株) 専務取締役 本会 常任理事
略歴	1942年	東京生まれ・横浜育ち
	1965年	東京大学工学部卒業 三井東圧化学(株) 入社
	1982年	東洋カルゴン(株) 出向
	1986年	～現職
趣味	麻 雀	日本麻雀連盟 5 段
	将 棋	5 手の詰将棋
	囲 碁	中盤 次の一手
	ゴルフ	リカバリーショット
	飲 食	常温の日本酒 下手物でない珍肴 高塩分の発酵食品 (大徳寺納豆、フナ鮓、 鯖のへしこ 等)
	収 集	亀の置物

# 日本吸着学会第9回研究発表会のお知らせ

主 催：日本吸着学会  
共 催：日本化学会東北支部  
協 賛：化学工学会はじめ関連14学協会

1. 日 時 研究発表会：平成7年11月1日（水）、2日（木）  
懇 親 会：平成7年11月1日（水）総会終了後
2. 会 場 研究発表会：東北大学工学部青葉記念会館（仙台市青葉区荒巻字青葉）  
懇 親 会：東北大学工学部青葉記念会館3階食堂
3. 交 通 JR仙台駅西口よりバスにて約15分
4. 内 容 一般講演発表、ポスター発表の他、依頼講演2件を予定しています。なお、優れたポスター発表に対してポスター賞を設けました。ポスター発表へも奮ってお申し込みください。

## 5. 発表申し込み方法

ハガキもしくはハガキ大の用紙（1件につき1枚）に①題目、②氏名（講演者には○印）、③所属、④連絡先、⑤講演の概要（100字程度）を記入して、下記に郵送（またはFAX）してください。申し込み者には講演要旨原稿要領をお送りします。ポスター発表を希望する場合には、ポスター発表希望と赤ペンで付記してください。なお、一般講演にお申し込みいただいても、実行委員会よりポスター発表をお願いすることもありますので、あらかじめご了承ください。

講演申し込み締切 9月4日（必着；期日厳守）

講演要旨締切 9月29日（必着；期日厳守）

参加申し込み・問い合わせ先

〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉  
東北大学工学部分子化学工学科

小 沢 泉太郎 TEL 022-217-7280（ダイヤルイン）

山 崎 達 也 TEL 022-217-7281（ダイヤルイン）

FAX 022-217-7293（学科共通）

## 6. 参加申し込み方法

ハガキもしくはハガキ大の用紙（1人につき1枚）に①氏名、②所属、③連絡先、④懇親会、参加の有無を記入して上記に郵送（またはFAX）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 称：第9回日本吸着学会 実行委員会 郵便振替口座番号：02270-3-4874

銀行名義：第9回日本吸着学会 実行委員会 代表者：小沢泉太郎

銀行口座：七十七銀行本店 普通 6124551

参加登録費 関連学会会員：5,000円、学生：2,500円（予約外は1,000円増）

非会員：6,000円

懇親会参加費 5,500円

参加予約申し込み締切 9月29日

## 7. 宿 泊

以下に公共関連宿泊施設を列挙します。秋の行楽シーズンでもありますので、各自でお早めにご予約ください。

(1) KKR HOTEL SENDAI	仙台市青葉区錦町 1-8-17	022-225-5201
(2) 勾当台会館	仙台市青葉区国分町 3-9-6	022-222-3301
(3) パレス宮城野	仙台市青葉区上杉 3-3-1	022-265-2223
(4) 仙台弥生会館	仙台市青葉区五橋 1-1-1	022-227-9515
(5) 仙台宿泊所仙萩閣	仙台市青葉区広瀬町 2-7	022-222-6345
(6) 仙台クラブ	仙台市青葉区本町 1-9-28	022-222-3437
(7) 仙台宿泊所ホテル白萩	仙台市青葉区錦町 2-2-19	022-265-3411
(8) 仙台ガーデンパレス	仙台市宮城野区東八番町 107-99	022-299-6211

ただし、これらの宿泊所は、会場までの交通の便はあまりよくありません（バス等乗り継ぎ）。その他、仙台駅周辺にはビジネスホテルなど多数ありますが、仙台駅前、広瀬通り、および青葉通り沿いのホテル（例えば、仙台ホテル 022-227-1001、仙台東急ホテル 022-262-2411、ホテルメトロポリタン仙台 022-268-2525、仙台ワシントンホテル 022-222-2111、ホテルリッチ仙台 022-262-8811、東京第一ホテル仙台 022-262-1355、ホテルセンチュリー仙台 022-221-8111、仙台富士ホテル 022-262-8711など）が便利です。各自お早めにご手配ください。

## 日本吸着学会賞授賞候補者の推薦のお願い

日本吸着学会は、吸着に関する研究および技術開発の活性化と、既に得られた成果を讃える目的で、若手研究者を対象とした奨励金と開発技術に対する技術賞を設定しています。学会賞選考委員会では、これらの2つの賞に対する本年度の授賞候補者を次の要領で募集しています。

### 奨励賞（通称 東洋カルゴン賞）

賞状および15万円程度の副賞の授与をもって表彰いたします。この表彰は本年度研究発表会の折の総会席上で行います。授賞対象者は授賞年度において45才未満の正会員（大学、国立研究機関、企業）とし、本年度は3名程度を選考する予定です。選考は過去3年間に発表された3件程度の論文に関して行います。

本奨励賞の候補者をご推薦下さい。自薦、他薦のいずれでも結構です。推薦される方は、下記の事項および論文のコピーを8月末までに事務局にご送付下さいますようお願い致します。

①氏名、②生年月日、③所属、④研究略歴、⑤対象となる論文

### 技術賞

賞状および楯の授与をもって表彰いたします。対象は本学会維持会員の中から最近5年間に開発され、既に実用技術として完成しているものについて、本年度は2乃至3件を選考する予定です。選考は実用歴または実施例に関して行います。

本技術賞の候補技術およびその開発に当たった技術者（ただし5名以内とする。）をご推薦下さい。自薦、他薦のいずれでも結構です。推薦なさる方は候補者に関する下記の事項を8月末までに事務局にご送付下さいますようお願い致します。

- ① 維持会員名
- ② 対象技術
- ③ 対象技術の開発を担当した技術者名（グループの場合は全員の職氏名）
- ④ 設計図、試験成績書、あるいは学会発表など候補技術を証明するもの
- ⑤ 実用歴（納入先一覧表で可）

# 第7回吸着シンポジウム

## 吸着操作の最近の展開と将来展望

第7回吸着シンポジウムを下記のように開催します。今回は、21世紀に向けての吸着材料や吸着操作における展望をじっくり考えるため、新しい分野を開拓しつつある方々に講師をお願いしました。夏の暑い最中ですが、じっくり話を聞き、また討論を深めていくことができるものと思います。今回も奮ってご参加ください。

なお、非会員の方でも当日手続きをしていただきますと会員としてご参加になれます。会員の皆様には、お知り合いの非会員の方々もお誘いいただきますようお願い申し上げます。

(企画：吉田弘之、迫田章義)

主催：日本吸着学会

- 日時 1995年8月24日(木) 15:00~18:00  
懇親会 18:00~20:00  
23日(火) 9:00~15:00
- 場所：大阪府立大学 学術交流会館 電話 0722-52-2791  
(堺市学園町1-1 地下鉄御堂筋線中百舌鳥駅下車 徒歩7分)
- 講師と話題(敬称略)：  
8月24日(木)
  - 小西聡史 (大阪府立大学工学部化学工学科)  
グラフト重合法を用いて合成したキレート多孔性膜による金属イオン捕集
  - 神鳥和彦 (大阪教育大学教育学部化学教室)  
合成ヒドロキシアパタイトへの蛋白質吸着8月25日(金)
  - 丸茂千郷 (鐘紡(株)開発研究所)  
フェノール系分子篩炭素の開発と圧カスイング吸着(P S A)式ガス分離装置への応用
  - 大野 仁 (東洋紡績(株)総合研究所メディカル研究所)  
吸着挙動を利用した血液浄化
  - 峯元雅樹 (三菱重工業(株)基盤技術研究所)  
溶剤回収プロセス
- 参加費：(全て当日受付にてお支払いください)  
シンポジウム：会員 5,000円、会員(学生) 2,000円、非会員 10,000円  
懇親会：一律 5,000円
- 参加申込法  
(1)氏名、(2)会員番号、(3)連絡先の住所・電話番号・FAX番号、(4)懇親会の参加/不参加、を記入して郵便またはFaxで下記までお送りください。  
参加申込締切 8月21日
- 申込先：〒593 堺市学園町1-1  
大阪府立大学工学部化学工学科 吉田弘之  
TEL：0722-52-1161(Ext. 2331)  
FAX：0722-59-3340(工学部事務局)

# 「吸着技術」講習会の御案内

## 吸着技術の現状と将来

共催：分離技術懇話会・日本吸着学会

吸着技術は、化学工業の多種多様なプロセスに応用されています。また他の産業においても、益々盛んに利用されています。今回の講習会では、この吸着技術の利用について、まず全体の状況を、吸着剤、操作法、および各種の応用の面から概観し、将来の吸着技術の発展の方向を考えてみます。ついで、吸着技術の各種の応用の現状を紹介し、今後の技術予測を行って戴きます。

吸着技術のコアの一つは、操作設計法ですが、特に固定層吸着操作、攪拌系吸着操作、PSA、PTSA 操作について、設計法をくわしく説明します。さらに、操作設計において当然必要となる計算機利用について、受講者の皆さまがワークステーションを使用して実習に取り組んでいただきます。

以上の2日間の短い講習ですが、吸着技術の全体像とその基礎を理解していただけるものと思いますので奮ってご参加下さい。なお、参加ご希望の方は、9月5日までにFAXまたはハガキにてお申し込み下さい。

日時：9月12日(火) 13日(水)

会場：明治大学理工学部(小田急線生田駅下車徒歩15分)

定員：50名

参加費：会員 35,000円 非会員 40,000円

(参加費は、下記銀行または郵便振替にてお願いします)

郵便振替：00100-9-21052

銀行：第一勧業銀行神田支店 普通 1010899

申込先ならびに振込先：分離技術懇話会

〒151 東京都渋谷区千駄ヶ谷4-5-9

TEL 03-3404-6468 FAX 03-3405-9769

### プログラム

#### <9月12日(火)>

1. 総論：吸着技術の現状と将来 (9:30-11:45)  
明治大学理工学部 竹内 雍 氏
2. 各論：吸着技術利用の各種事例
- 2-1 最近の水処理 —生物活性炭法の現状— (13:00-13:50)  
明治大学理工学部 望月 和博 氏  
鈴木 義丈 氏
- 2-2 溶剤回収・除去技術の新展開 (14:00-14:50)  
日鉄化工機(株) 飯田 泰滋 氏
- 2-3 吸着法による各種ガス分離の展望と展開 (15:00-15:50)  
三菱重工業(株) 泉 順 氏
- 2-4 水処理用活性炭の再生技術 (16:00-16:50)  
住友重機工業(株) 山崎 真彦 氏

#### <9月13日>

3. 操作設計法 (9:30-11:00)  
固定層操作、攪拌系操作およびPSA操作について  
明治大学理工学部 茅原 一之 氏
4. 計算機演習
- 4-1 方程式解法ソフトEQUATRANの概要 (11:10-12:00)  
三井東圧化学(株) 横山 克巳 氏
- 4-2 EQUATRANおよびFORTRANを用いた設計演習 (13:00-17:00)  
明治大学理工学部 古谷 英二 氏  
三井東圧化学(株) 横山 克巳 氏  
(EQUATRAN Gの体験版をさしあげます。)  
(演習に用いたサンプルプログラムは2HDフロッピーの形でさしあげます。)

# 第 5 回国際吸着会議報告

## 第 5 回国際吸着会議に参加して

豊橋技術科学大学 堤 和 男

標記学会がアメリカカリフォルニア州モントレーのアシロマーコンフェランスセンターで5月13日～18日に開催された。前回京都で行われて以来3年振りである。

どの国際会議でもそうであるが、完全主義で臨む日本の後に開催する国は大変やり難いと言いながら、結局甚だ異なった会議となる。今回もその例に漏れなかった。結論的には国際会議の組織・運営としてはこれで十分であり、日本の会議は気張り過ぎという感じがする。今回も組織委員の一員ではあったが、アメリカの委員が手作りの国際会議としてくれたお陰で甚だ楽をさせてもらった。

問題があるとすればペーパーセクションが安易（前回に比べて殆ど制限をしなかった）であったために膨大な発表件数となり、会場が二つに分かれざるを得なかったことであろう。日本の吸着学会もそうであるが、この会議の特質は学際性にあり会場が分かれることは意義が半減する。

そのお陰では無いと思うが、口頭発表全80件中日本からは13件、ポスター発表88件中16件もあった。特別講演2件中開会式直後の講演を東大の鈴木教授が行い、また次期IASの会長も務めることにもなった。斯様に日本の吸着の研究者の活発な活動振りは「日本吸着学会」の活動にもつながり慶賀に堪えない。

個人的には、化学工学とシミュレーションに偏りすぎていたことと、ヨーロッパの基礎研究者が不在であったのは残念であった。

次回はフランスで行われるので、胃腸を鍛えておく必要がある。次々回は日本？

## 吸着国際会議の回想

明治大学理工学部教授 竹 内 雍

The Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption (以下第五回会議あるいは会議と記す)について、編集委員会から執筆依頼があったので印象を記してみたい。

### 1. はじめに

この会議は一つの場所に泊まり、一堂に会して講演、討論するという趣旨で始まった。ConferenceというよりはSymposiumと呼ぶのが適当かも知れない。京都以外はリゾートで、観光シーズンを外した時期に開かれている。(もっとも、日本での開催には京都での開催の要望が強かったことも事実であった。) 今回の会議場 Asilomar (スペイン語で静かな海の意) Conference Center は、場所としては大変良かったが少し寒かった。日本からの参加者は全員 White Cap というブロックに集められたので連絡を取りやすかった。テレビもなく、休み時間には海を見て過ごし、食事アルコール抜きで、勉強に精を出すという暮らしを強いられ、苦しかった人も多かったようだ。この点では夫婦で行った私と名古屋大渡辺氏は例外かも知れない。さて、今まで開かれた五回の会議の参加者数や論文数を表1に示す。この会議は初めは米国 Engineering Foundation (EF と略記) の主催で、参加者数100名くらいの国際会議として始められたようであるが、前回は色々な方の勧めで EF と縁

表1 会議参加者数、論文数などの歴史

No.	開催地	参加者数	発表数	収録論文数	主催団体	同伴者	参加国数
1.	Elmau	96+X(# 3)	69 (40, 29)	* 71	E. F.	22	18
2.	Santa Barbara	101+X(# 7)	69 (49, 20)	* 58	E. F.	12	18
3.	Sonthofen	173+X(# 9)	107 (45, 62)	* 88	E. F. & DECHEMA	15?	29
4.	Kyoto	206+X(# 86)	174 (66, 108)	* 102	JSA & IAS	29(# 6)	28
5.	Asilomar	196+X(# 28)	169 (81, 88)	— (未定)	IAS	20(# 2)	25

(午後は2会場、ポスターセッションも2回)

を切り、日本吸着学会主催、国際吸着学会 (International Adsorption Society, 以下 IAS) と共催した。そして今回は米国で開催された機会に IAS 主催となった。

さて、12年間で参加国は7ヶ国しか増していないが参加者数は倍増した。学問的にみると“Fundamentals of Adsorption”といえは理学関係者には的を得た表題であるが、技術者の側からみると、その意味が十分理解されないように思われる。そのためか、円高不況も影響して日本の企業からの参加は大変少なかった。しかし、それでも日本からの参加者は開催国の米国について多かった。

今回の会議は第2回会議と良く似ていたように思われる。前回の京都会議と比較すると海外からの参加者が減り、発表論文も以外に低レベルだという声も聞かれた。これはヨーロッパ系の参加者の声である。米国からの口頭発表が多すぎることを皮肉ったのかも知れない。いずれにしても参加者が200名にもなると一堂で会議をすることは困難になってきたようで、ポスターセッションが二回持たれ、口頭発表(講演)も午後には二会場で行われることになった。その結果、すべてのセッションを聞くことは不可能になり、それでもかなりハードなスケジュールだった。そのため、会議出席以外は休息に費やし、綺麗な海を見なかった人もいたかも知れない。しかし化学者は技術的研究のセッションを欠席し、逆に技術者は基礎的研究の発表を聞かないなどやりくりがあったようである。二つの会場の参加者を足しても100名に満たない日もあったことは、その辺の事情を物語っている。

前回は当然としても今回、我が国からの参加者が多くなり、米国に次いで多数の論文が発表されるようになった。また、アジア、特に韓国からは11名という多数が出席したことは特筆すべきであろう。この会議が将来韓国で開かれることも夢ではないかも知れない。

## 2. 個別の操作・分野の状況

過去12年間の変化を考慮して今回の会議の印象をまとめてみると次のようになる。

- 1) 多成分系混合物の分離……疑似移動層、クロマト分離などの例が多く報告された。
- 2) PSA (圧力スイング吸着) の研究はほぼ一段落したように思われる。
- 3) 使用済吸着剤の再生は操作の最適化、シミュレーションを含め、重要課題である。
- 4) 地球規模環境問題と大気汚染防止……VOC (Volatile Organic Compound の略) の回収・除去、フロン蒸気の除去などの報告が多かった。(鈴木先生も基調講演では環境問題の重要性を述べている。)
- 5) 水処理……重金属、有機物除去などの報告が依然として多い。生物活性炭処理も注目されている。
- 6) 平衡データの提示あるいはその解釈……15日夜のパネル討論会でも話題になったように、まだ多くのデータが必要である。
- 7) 吸着平衡や移動過程の分子シミュレーション……当初に比べて大きな進歩が見られる。今回、極めて多くのデータや計算結果が示された。しかし、まだ進展中というべきであろうか? 今回、基調講演された Steele 教授は、以前は見向きもしなかった人が多かったのに今は「誰でも分子シミュレーションだ」と笑っていた。

## 3. 会議での主な催し

- 1) 月曜日に事務所前庭で集合写真撮影があり、木曜日の晩餐会の折に渡された。これは京都会議に倣ったよ

うだが、良い記念になった。

- 2) ポスター発表は日曜日夜と火曜日夜に開かれたが、発表会場が広すぎ、また暗いためもあり、案外低調だった。
- 3) 火曜日昼からは 17 Miles Drive (ガイドブックにも載っている) という約 4 時間半のバスツアーがあった。四台に分乗して Monterey 半島の綺麗な海岸と近くの史跡を見て買い物をした。楽しかったが、途中で Dr. Kent Knaebel (IAS 事務局長。夫妻で会議の準備に大活躍した) が怪我をして救急車が来るという事故があり、気の毒だった。
- 4) 同伴者のために二回ほど短いツアーが組まれ、家内や渡辺夫人が参加した。
- 5) 木曜日の夜の晩餐会 (これはアルコール付) で、Myers 会長から Kent の経過が報告され、皆で慰労と感謝の意を込めて記念の色紙を贈った。また、次期 IAS 会長と新理事の紹介があった。先に月曜日の夕方に IAS の理事会が、水曜日の夜に総会が開かれ、理事候補の推薦があった。鈴木基之先生が会長に選ばれ、私と金子千葉大学教授 (本会常任理事) が理事に推された。「会誌 (Adsorption) を刊行することにしたので宜しくご援助願いたい、特に企業会員を増やす必要がある。」と Myers 会長が述べた。
- 6) 月曜の夜、本会がスポンサーとなって Social Hour が開かれ、好評だった。

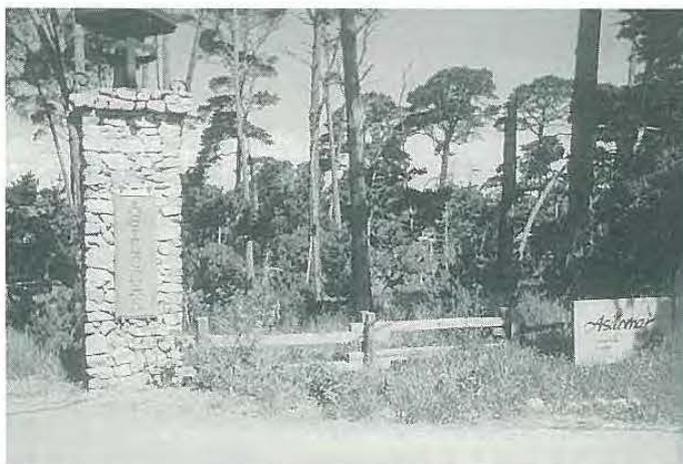
#### 4. 終わりに

私は鈴木基之先生に誘われて第一回会議に参加したが、先生は今回同様に途中帰国された。その結果、日本人としては私と当時大学院生だった池田浩君のみとなり、大変心細かった。今回米国に次いで多い参加を見たことは、感慨無量である。続けて参加していると色々な人と話が弾み、研究の動向も分かり、良いことが多い。会員の皆さんも是非続けて、あるいは次回の会議には奮って参加して下さい。お世話になった方々に感謝します。



← Japan Night (日本吸着学会がスポンサー) の 1 コマ

“陸の孤島” Asilomar の入口 →



5月13日(土曜日)19時30分からの Opening Ceremony に続いて、International Adsorption Society 次期会長の鈴木基之教授の Plenary Lecture が “Adsorption Technology for Environmental Control” と題して行われた。まず、現在の環境問題を物質循環と吸着技術の点から概観した後、個々の、次いでグローバルな環境問題へのアプローチについて具体的に述べられた。

#### Adsorption Technology for Environmental Control

M. Suzuki, Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo, Japan

水圏の物質循環は工場および生活排水中の有機物の変質による富栄養化を引き起こす。排水中の磷や窒素源のコントロールは今日の問題である。また、生物圏の炭素循環を理解し、大気圏の CO<sub>2</sub> のような温室ガスや CFC のようなオゾン破壊ガスをコントロールすることは重要である。これらにおいて吸着技術は有効に用いられてきた。例えば、排ガスからの SO<sub>x</sub> や NO<sub>x</sub> の除去、水からの有害物質や有機物の除去がそれであるが、最近の地球的な環境問題においては、吸着法も大量の成分の分離を担う必要に迫られている。

Local Environment Control に対処するために新しい吸着技術が使われている。排水中のアンモニウムイオンはゼオライトによって、リン酸イオンは酸化ジルコニウムから除去、回収され、肥料として再利用される。効率化を図るためにはこれらの吸着剤を繊維に高分散担持し、粒内拡散を促すのが一法である。飲料水用の湖や川などの水質の悪化は既存の水処理技術に代って、新しい方法を必要とする。the biological activated carbon treatment はその候補の一つである。揮発性有機(ハロゲン化)物による地下水汚染も広く問題になっており、これには the combination of stripping and adsorption processes によって対処する。一方、地球規模での環境問題である温室ガスやオゾン破壊ガスに対しては伝統的な吸着技術で対応している。たとえば、CO<sub>2</sub> に対しては PSA、とくに rapid PSA (piston-driven PSA)、CFC の回収には新しい吸着剤の開発にたよっている。冷媒としての CFC は広く用いられているが、これを無くすには、Adsorption Cooling System の開発が一つの手だてを与えるが、この key technology は新しい吸着剤の開発である。一つの応用として、自動車への Adsorption Cooling System の搭載がある。

5月14日(日曜日)8時30分から口頭発表が持ち時間25分で始まった。午前中は1会場で、午後は化学工学と吸着剤・吸着機構の2会場で計22件が発表された。化学工学についてはともかく、新しい吸着剤や技術は特に無かったように思える。PSA 関連の報告が7件と多く、simulated moving bed についての報告が2件あった。吸着剤としては依然として zeolite や活性炭が目立ったが、Vycor glass やモレキュラーシーブカーボンを含めて、細孔制御物質が主流であった。以下に、講演の題名といくつかについては内容を簡単に紹介する。

#### Utilisation of Zeolites for Processes of Gas Desulphurization

M. Bülow and A. Micke, The BOC Group Technical Center, Murray Hill, New Jersey, USA

イオウを含む混合気体からゼオライトによって脱硫すると、 $H_2S + CO_2 \rightleftharpoons COS + H_2O$  のような副反応が起こる。これは COS の除去による H<sub>2</sub>S と CO<sub>2</sub> の同時除去を可能にする。混合気体からの吸着の最適化のためには、平衡および非平衡の吸着パラメーターを考慮する必要あり、カチオン交換ゼオライトを例に論じた。ゼオライトの劣化は水や再生過程で起こるが、カチオンの種類にも依存する。これらの aging process をレビューした。

#### Removal and Recovery of Substituted Chlorofluorocarbon by High Silica Zeolite

Y. Takeuchi, N. Miyata and H. Isozaki, Department of Industrial Chemistry, Meiji University, Kawasaki; S. Asano, TOSOH Co., Ltd., Yamaguchi, Japan

疎水性の high silica zeolite による chlorofluorocarbon の除去を、pentafluoropropanol を例にして流通法で調べた。吸着は粒内拡散、特にマクロポア内でのそれが律速であった。ベッドの再生は真空排気よりも空気によるバージの方が効果的であり、低温(323 K)より高温(373 K)のほうが短時間(1 cycle)で達成された。

#### Performance of a Parallel Passage Adsorbent Contractor

C. Thaeron and D. M. Ruthven, Department of Chemical Engineering, University of New Brunswick, Fredericton, New Brunswick, Canada

従来の randomly packed bed のかわりに、圧力低下や輸送抵抗を軽減するために activated carbon fibre sheet を用いて実験し、理論と比較して、その有効性を示した。

#### C5 Separation in a Vapor Phase Simulated Moving Bed Unit

R. Baciocchi, M. Mazzotti, G. Storti and M. Morbidelli, Dipartimento di Chimica Fisica Applicata, Politecnico di Milano, Milano, Italy

light naphta のモデル気体、70% i-ペンタンと30% n-ペンタンの混合気体の分離を Simulated moving bed unit に 5A-ゼオライトを用いて、175 °C、3.5 bar で試みた。最適分離条件について論じた。

#### Modeling and Operation of a Simulated Moving Bed for the Separation of Optical Isomers

A. E. Rodrigues, J. M. Loureiro, Z. P. Lu and L. Pais, Laboratory of Separation and Reaction Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal

“chiral expoxide” racemic mixture の分離を Simulated Moving Bed のパイロットプラントで試した。flowrate, switching time, number of column の依存性について検討した。

#### Dynamics of Two-Adsorbent Beds with Flow-Reversal for Gas Separation

M. Chlendi and D. Tondeur, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, CNRS-ENSIC, Nancy, France

メタン/窒素の分離のためにゼオライト/活性炭 two-adsorbent beds を用い、flowreversal によって吸着/再生を検討した。

#### Algebraic Prediction of the Behavior of a Three-Step One Column PSA Unit

J. M. Loureiro, S. A. Fogueiredo, M. M. Alves, Z. P. Lu, and A. E. Rodrigues, Laboratory of Separation and Reaction Engineering, School of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal

#### An Equilibrium Model for Pressure Swing Adsorption Process with Equalization Step

S. J. Doong, The BOC Group Technical Center, New Providence, New Jersey, USA

#### Temperature Measurements to Characterize Dispersion Within PSA Beds

L. C. Buettner, Edgewood Research, Development and Engineering Center, Aberdeen Proving Gound, Maryland; R. S. Brown, Guild Associates, Inc., Columbus, Ohio; D. K. Friday, Guild Associates, Inc., Baltimore, Maryland, USA

#### Dynamics and Simulation of Single Bed PSA Process for Hydrogen Separation

J. Yang, C.-H. Lee and H. Lee, Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea; C. Cho, R & D Technology Center, Sunkyong Engineering & Construction Co., Seoul, Korea

#### Effect of Pressurization Rate on the Performance of Nitrogen Pressure Swing Adsorption Processes

A. I. Shirley and N. O. Lemcoff. The BOC Group Techniccal Center, Murray Hill, New Jersey, USA

#### Non-Isothermal Effects of PSA for Air Purification

J. J. Mahle and D. E. Tevault, U. S. Army Edgewood Research, Development and Engineering

Center, Aberdeen Proving Ground, Maryland; M. D. LeVan, Department of Chemical Engineering, University of Virginia, Charlottesville, Virginia, USA

#### Multiple-Scale Analysis of Adsorption Processes

G. Harriott and A. Tsiрукis, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pennsylvania, USA

#### Pressure Behavior During the Loading of Adsorption Columns

B. K. Arumugam and P. C. Wankat, School of Chemical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA

#### Solid/Solid Adsorption and Preparation of Ethylene Adsorbents

Y. Xie, N. Bu, J. Qiu, J. Zhang, X. Tong and Y. Tang, Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing, China

塩や酸化物を担体と共存させ、前者の融点以下に保つと担体上に (sub) monolayer が生成する (solid/solid adsorption)。CuCl/Y-zeolite のエチレン吸着能が最も高かった。

#### On Tailoring the Surface Chemistry of Activated Carbons for Their Use in Purification of Aqueous Effluents

L. R. Radovic, J. I. Ume and A. W. Scaroni, Fuel Science Program, Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA

活性炭を酸あるいは塩基処理すると acidic-あるいは basic-carbon が得られる。官能基の pKa の違いによって、例えば水溶液からのメチレンブルーや安息香酸、p-ニトロフェノールに対する吸着能が大きく pH に依存する。表面修飾による吸着能の変化を分散力と静電気力とを考慮した理論によって予測し、実験と比較して吸着機構を考察した。

#### Sorption Phenomena on Babaçu Starch

C. L. Cavalcante Jr., J. Capelo, R. M. Almeida and D. S. Campos, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brazil

パパスー (native palm tree) の吸着剤としての可能性について述べた。

#### Adsorption and Permeation Properties of Vycor Glass Membranes

Y. H. Ma, S. Pien, Y. She, and A. Shelekhin, Department of Chemical Engineering, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, Massachusetts, USA

Vycor glass membrae (VGM) による CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガスの分離を調べた。VGM は 400°C 以上でかなり収縮し、800°C 以上で透過度は減少した。この間の温度で細孔径は 47 Å と一定であった。CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガスの分離は、高温 (100°C) では CO<sub>2</sub> の Knudsen 拡散機構で起こるが、低温では表面拡散のために分離が悪くなる。-60°C では CO<sub>2</sub> の固化による H<sub>2</sub> の透過阻止のために分離がさらに悪くなった。

#### Measurement of Adsorption Equilibria of Pure and Mixed Corrosive Gases: The Magnetic Suspension Balance

F. Dreisbach, T. Abdel Ghani, M. Tomalla and J. U. Keller, Institute of Fluid- and Thermodynamics, University of Siegen, Siegen, Germany

腐食気体の吸着量測定のために、電気天秤を真空系の外に置き、天秤の腕と真空系内のサンプルとの間を永久磁石を利用した軸受けで繋いだ。CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>S や N<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> の吸着によって、その性能を確かめた。

#### Magnetic Field Effect on Water Adsorption

S. Ozeki, J. Miyamoto, S. Ono, C. Wakai and T. Watanabe, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiba University, Chiba, Japan

磁場による水蒸気吸着量変化の平衡圧、温度、磁場強度、常磁性イオン濃度、同位体依存性を調べ、磁気吸・脱着が熱力学的特徴を備えていることが示された。吸着相の磁気状態を調べ、磁気吸着量を定量的に説明することを試みた。

#### Separation of Multicomponent Industrial Gases in Mordenite by Computer Simulation

A. J. Richards, Molecular Simulations, Cambridge, England

モルデナイトへの1成分および多成分気体 (Ar, CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO) の吸着等温線を Cerius 2 を用いて Grand Canonical Monte Carlo simulation した。いろいろなモルデナイト (Ba, Ca, Cs, H, K, Na, Rb) の吸着実験結果との比較から吸着サイトについて考察した。Ca-モルデナイトの陽イオン位置は温度とともに変化すると推定された。このシミュレーション法は吸着の予測や吸着設計に有用である。

#### Chromatographic Study and Molecular Simulation on Adsorption in Supercritical Fluid

K. Chihara, K. Oomori, N. Kato, R. Kaneko, Y. Suzuki and Y. Takeuchi, Department of Industrial Chemistry, Meiji University, Kawasaki, Japan

超臨界気体 (CO<sub>2</sub>) 中からのベンゼン、トルエン、p-キシレンの molecular sieving carbon への吸着を実験と計算機シミュレーション (Cerius 2) で調べた。モーメント法で求めた吸着平衡定数とマイクロポアー拡散定数は気相と超臨界相とで大きな差があった。ベンゼンの吸着量は定性的に計算でシミュレートできた。



学会参加者の宿舎

(会場敷地内に点在している建物の一つ。手前の木には赤ゲラがいたし、夜はアライ熊が出るという自然に恵まれた所だった。)

## ① セッションの全体的印象

メインホールの机とイスを寄せてスペースを確保し、44件のポスターの発表があり軟かな電球色、木造の懐かしい雰囲気の下に盛んな議論が行われた。配置から入口付近はポスターに近付き易いが奥は立入り難いものがあった。私は本国際会議への参加は初めてであったが、非常にファミリアな雰囲気を味わえた。

## ② 各論文紹介

44報を総評するのは難しいので私の趣味で6報選んで紹介とさせていただきます。

Su: P-1 シリカゲルハニカムロータを使用した除湿装置のパラメータスタディである。各分野で興味を受けているハニカムロータ方式の検討で回転数を主パラメータとし設計パラメータとしてガス流速、ロータ長、処理ガス中水分量、処理ガス温度、再生ガス温度を選び実験結果を整理している。各操作で最適な回転数が観測される。又、湿度線図を使った操作線図を作成し、最適運転条件の簡易予測法を考案している。

Su: P-5 カーエアコンには主にCFCが使用されているが、地球温暖化防止の観点から水を利用した吸着式冷房装置の検討結果である。

車載用として軽量化のためサイクルタイムを徹底的に短縮する試みを行った。又、極めて高い熱伝達特性を有する新型吸着層の開発も行った。今回の試作品は熱伝達特性を高めるため金属ファイバを基材とし、ゼオライトを表面に固着させた吸着層を用いた。これらの計測結果とシミュレーション計算により最適な検討が行えるようにしている。

Su: P-6 NASAの宇宙ステーションの環境調節機構についての発表である。宇宙ステーション内の空気からCO<sub>2</sub>を除去することは重要な作業となる。システムは除湿塔2塔とCO<sub>2</sub>除去塔2塔からなり、熱/真空再生方式を採用している。除去CO<sub>2</sub>は初期計画では宇宙の真空を利用し、外へ排出する。後の検討では真空ポンプを利用し、再利用を考えることとなるようだ。

今回の研究では装置のモデル化とシミュレーション計算を行い実験により計算の精度を向上させている。

Su: P-12 地球温暖化問題対策として排ガスからのCO<sub>2</sub>回収を検討している。2段PSAで1段目は3塔式、2段目は2塔式としている。入口CO<sub>2</sub>濃度、吸着圧を変化させて試験を実施している。代表的結果として1段方式で回収率15%~45%、回収CO<sub>2</sub>濃度99%~81%であり、2段方式で回収率83%~87%、回収CO<sub>2</sub>濃度99%~94%となった。

今後システムの検討を進めることでさらに効率を改善できるものとする。

Su: P-13 膜分離とPSAを組み合わせ有機溶剤ガスの分離のシミュレーション計算を実施している。本発表では膜部で95%の分離を行い、残りをPSA装置で浄化する方式をとっている。又、シミュレーターの内蔵ではスクラバーや各補機類を含めた熱物質収支のモデルも組み入れている。計算ではベンゼン-水蒸気存在下でのベンゼンの浸透性について図示している。

回収、除去を考慮した場合、膜→PSA、PSA→膜のシステム及び2次系への膜の適用等さらに検討する余地があるとする。

Su: P-22 CVD法をゼオライトの修飾へ適用した事例である。Na-Aゼオライトヘテトラメキシランを蒸着させゼオライト細孔内へのガス拡散の抵抗を増加させて、分子ふるい作用を発現させている。CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>の拡散係数の低下の方がO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>よりも大きいことが実験より示され、分子ふるい作用が確認できている。又、Cerius<sup>2</sup>を用い、シミュレーション計算して結果を視覚化した。大量処理等をさらに検討してゆけば有効な技術と考えられる。

5月14日 日曜日 午後7時30分～9時30分

ポスターセッション (メリルホール)

- P-1 Parametric Studies of a Silica Gel Honeycomb Rotor Adsorber Operated With Thermal Swing  
A. Kodama, T. Hirose and M. Goto, Department of Applied Chemistry, Kumamoto University, Kumamoto; T. Kuma, Seibu Giken Co., Ltd., Fukuoka, Japan
- P-2 Simulation of an Adsorptive Deodorizing Rotor for Exhaust Gas Treatment S.-M. Lai, Department of Chemical Engineering, National Yunlin Institute of Technology, Touliu, Taiwan R. O. C.
- P-3 Application of a Commercial Activated Carbon of Very High Surface Area to the Recovery of a Solvent Vapor Mixture from Air  
Y. Takeuchi and Y. Yoshimura, Department of Industrial Chemistry, Meiji University, Kawasaki; H. Izuhara, T. Otowa and Y. Nojima, The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd., Amagasaki, Japan
- P-4 Biological Activated Carbon Treatment of Waste Water Containing Organics and Heavy-Metal Ions  
Y. Takeuchi, Y. Suzuki and K. Mochidzuki, Department of Industrial Chemistry, Meiji University, Kawasaki; Y. Yagishita, T. Fukuda, H. Amakusa and H. Abe, Sanshin Manufacturing Co., Ltd., Nagoya, Japan
- P-5 Adsorption Cooling for Automobiles Utilizing Exhaust Heat  
A. Sakoda, T. Sano and M. Suzuki, Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo, Japan
- P-6 Carbon Dioxide Separation for the International Space Station; the Four-Bed Molecular Sieve Processor  
J. C. Knox, NASA/Marshall Space Flight Center, Huntsville, Alabama; J. E. Finn, NASA/Ames Research Center, Moffett Field, California, USA
- P-7 Adsorption Process for the Fractionation of Citrus Oil by Supercritical Carbon Dioxide  
M. Sato, M. Goto and T. Hirose, Department of Industrial Science, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto, Japan
- P-8 Simulated Moving Bed Chromatographic Reactors  
V. B. Pai, G. Carta and J. L. Gainer, Department of Chemical Engineering, University of Virginia, Charlottesville, Virginia, USA
- P-9 The Study of Two Dimensional Mathematical Model of Continuous Annular Chromatography  
F. Chen, J.-z. Ye and Z.-h. Ye, Chemical Engineering Research Institute, South China University of Technology, Guangzhou, P. R. China
- P-10 Optimization of Adsorptive Storage Systems for Natural Gas  
L. Czepirski and M. Balys, Faculty of Energochemistry of Coal and Physicochemistry of Sorbents, University of Mining and Metallurgy, Cracow, Poland
- P-11 Modeling in Nonisothermal Fixed-Bed Adsorption Column  
V. K. Srivastava, Chemical Engineering Department, IIT, New Delhi; A. Bansal, Chemical Engineering Department, Ambedkar Regional Engineering College, Jalandhar, India
- P-12 A Parametric Study of Pressure Swing Adsorption for the Recovery of Carbon Dioxide from Flue Gas  
K.-T. Chue, J.-N. Kim and S.-H. Cho, Korea Institute of Energy Research, Taejeon, Korea
- P-13 Simulation Study of Coupled Membrane/Pressure Swing Adsorption Processes for VOC

- Removal from Air  
 A. M. M. Mendes and C. A. V. Costa, Department of Chemical Engineering, University of Porto, Porto, Portugal; K. V. Peinemann and K. Ohlrogge, GKSS-Research Centre, Geesthacht, Germany
- P-14 Mathematical Simulation of Pressure Swing Adsorption Cycle with Pressure Equalization Step  
 H. Shin, Department of Chemical Technology, Hongik University, Chocheewon, Cheungnam, Korea
- P-15 Comparison of Local Equilibrium Model and Mass Transfer Model for Prediction of PSA Performance  
 S.-S. Suh, K.-H. Moon and Y.-M. Kim, Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University, Seoul; B.-K. Na and H.-K. Song, Korea Institute of Science and Technology, Korea
- P-16 The Role of Recovery Step in N<sub>2</sub>-PSA Using Zeolite Molecular Sieve  
 J.-N. Kim, K.-T. Chue and S.-H. Cho, Korea Institute of Energy Research, Taejon, Korea
- P-17 Heat Effect and Performance in Pressure Swing Adsorption  
 H. Miyajima, M. Goto and T. Hirose, Department of Applied Chemistry, Kumamoto University, Kumamoto, Japan
- P-18 Experiments on a Rapid Pressure Swing Adsorption Process for Air Separation  
 C. T. Chou and S. C. Kuang, Department of Chemical Engineering, National Central University, Chung-Li, Taiwan, R. O. C
- P-19 Gas Separation Using Rapid Pressure Swing Adsorption-Sorption Kinetics Investigation of Oxygen on CaA-type Molecular Sieve  
 M. Bülow and A. Micke, The BOC Group Technical Center, Murray Hill, New Jersey, USA; J. W. Murray, Department of Chemical Engineering, University of Cambridge, Cambridge, UK
- P-20 Radial Flow Rapid Pressure Swing Adsorption  
 A. S. T. Chiang and M. C. Hong, Department of Chemical Engineering, National Central University, Chung-Li, Taiwan R. O. C.
- P-21 PSA for Solvent Recovery  
 K. Chihara, Y. Ono, S. Naganawa and Y. Takeuchi, Department of Industrial Chemistry, Meiji University, Kawasaki, Japan
- P-22 Control of Adsorption Rate on Zeolite by Chemical Vapor Deposition  
 K. Chihara, K. Sugizaki, N. Kato, H. Miyajima and Y. Takeuchi, Department of Industrial Chemistry, Meiji University, Kawasaki, Japan
- P-23 Hydrogen Isotope Exchange via Catalyzed Phase Transfer  
 A. L. Schwirian-Spann and V. Van Brunt, Department of Chemical Engineering, University of South Carolina, Columbia, South Carolina, USA
- P-24 Adsorption and Liquid Chromatography of Saccharides on Dealuminated Y-Zeolites  
 C. Buttersack, H. Rudolph, W. Wach and K. Buchholz, Sugar Institute, Technical University, Braunschweig, Germany
- P-25 Adsorption of Lysine on Activated Carbon Fiber: I. Equilibria  
 H. Yoshida and T. Fukunaka, Department of Chemical Engineering, University of Osaka Prefecture, Osaka, Japan
- P-26 Spherical Activated Carbon Made from Resin  
 K. M. Guo, C. Q. Yuan, and L. Ma, Research institute of Chemical Defense, Beijing, P. R. China; Z. L. Xie, Chemical Engineering Department, Zhejiang University, Hangzhou, P. R.

China

- P-27 Synthesis and Characterization of Carbon Molecular Sieves Produced from Walnut Shell  
Z. Hu and E. F. Vansant, Department of Chemistry, University of Antwerp, Witrijk, Belgium ;  
Q. Shi, Chemistry Department, Shantou University, Shantou, Guangdong, China
- P-28 Adsorption from Aqueous Solutions of Selected Heavy Metal Cations on Chemically Modified Activated Carbon  
A. Swiatkowski, institute of Chemistry, Military Technical Academy, Warsaw ; G. Szymanski and S. Biniak, N. Copernicus University, Torun, Poland
- P-29 Investigation of the Chromium-Copper-Silver Catalyst Distribution in the Porous Structure of Active Carbon Carrier Granules  
B. Buczek, University of Mining and Metallurgy, Cracow ; S. Zietek, Military Institute of Chemistry and Radiometry, Warsaw ; A. Swiatkvwski, Military Technical Academy, Warsaw, Poland
- P-30 Studies of Active Carbons of Controlled Structural Properties  
K. P. Gadkaree, Corning, Inc., Corning, New York ; M. Heuchel and M. Jaroniec, Department of Chemistry, Kent State University, Kent, Ohio, USA
- P-31 Development and Characterization of Specialty Activated Carbons from Lignite  
S. J. Allen, V. Balasundaram and M. Chowdhury, Department of Chemical Engineering, The Queen's University of Belfast, Belfast, Northern Ireland
- P-32 Chemical Character of Active Carbon Surface After Oxidation in Liquid or Gas Phase  
B. Buczek and T. Grzybek, Faculty of Energochemistry of Coal and Physical Chemistry of Sorbents, University of Mining and Metallurgy, Cracow, Poland Chemistry of Sorbents, University of Mining and Metallurgy, Cracow, Poland
- P-33 Complex Carbon-Silica Adsorbents : Preparation, Properties and Some Applications as Model Adsorbents  
R. Leboda, A. Gierak, J. Skubiszewska-Zieba, and Z. Hubicki, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Sklodowska University, Lublin, Poland
- P-34 Adsorption Characteristics of Carbon-Containing and Carbon Fibre Fabrics  
J. Skvoretz, S. F. Ortaldo and J. A. Ritter, Department of Chemical Engineering, University of South Carolina, Columbia, South Carolina ; J. H. Wong, Wix Division, Dana Corporation, North Carolina, USA
- P-35 Synthesis and Characterization of Porous Ovide Gels as Novel Adsorbent Materials  
C. Lin and J. A. Ritter, Department of Chemical Engineering, University of South Carolina, Columbia, South Carolina, USA
- P-36 Novel Adsorbent Formulation for Combined Adsorption/Filtration Applications and High Efficiency Processing  
G. Jasovsky, Graver Chemical Company, Glasgow, Delaware, USA
- P-37 Synthetic Diamond Powders as Sorbents for High Pressure Liquid Chromatography  
V. B. Volkov and S. V. Mikhalovsky, Instiute for Sorption and Problems of Endoecology ; G. P. Bogatyreva, Institute for Superhard Materials, Kiev, Ukraine
- P-38 Glycocalyx Adsorption Enhances Biocompatibility of Poly (Methyl Methacrylates)  
R. Faragher, S. Nagri, S. Reed, S. V. Mikhalovsky, A. W. Lloyd, G. W. Hanlong, C. J. Olliff, P. R. Gard and S. P. Denyer, Department of Pharmacy, University of Brighton, Brighton, UK
- P-39 Application of Adsorption from Solutions for Characterizing Inorganic Sorbents  
A. Dabrowski, J. Goworek and P. Podkoscielny, Faculty of Chemistry, Marica Curie-Sklodowska

University, Lublin, Poland

- P-40 The Effects of Supercritical Drying on Diffusive Properties of a Montmorillonite Expanded with Colloidal Particles

B. Liao, M. Eic and D. M. Ruthven, Department of Chemical Engineering, University of New Brunswick, Fredericton, New Brunswick, Canada; M. L. Occelli, Georgia Tech Research Institute, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, USA

- P-41 Structural Analysis by Neutron Diffraction of Simple Gases ( $H_2$ , Ar, Kr and  $N_2$ ) Sorbed Phases in Silicalite I and ZSM-5 (Si/Al=23) Zeolites

J. P. Coulomb and C. Martin, C. R. M. C. 2, Campus de Luminy, Marseille; P. Llewellyn, Y. Grillet and J. Rouquerol, C. T. M. -CNRS, Marseille, France

- P-42 Assessment of Connectivity in Mixed Meso/Macroporous Solids Using Nitrogen Sorption

P. N. Aukett and C. A. Jessop, BP Research and Engineering, Sunbury on Thames, Middlesex, England

- P-43 Characterization of Rough Surfaces

A. V. Neimark, Department of Chemical Engineering, Yale University, New Haven, Connecticut, USA

- P-44 Identification of Thermodynamic and Dynamics Parameters of a Large Scale Chromatography Separating Mannitol and Sorbitol

Z. Li, W. Shu and Z. Ye, Chemical Engineering Research Institute, South China University of Technology, Guangzhou, P. R. China



Registration Desk

午前中(8:30~11:45)はMerrill Hall一会場のみで口頭発表が行われた。明治大学の竹内先生とD. Tondeur (ENSIC/CNRS, France)が座長をされた。ここで行われた発表は別記のプログラムのO-1からO-7までである。タイトルからもわかるようにO-1からO-4はPSAを含む気相の吸着操作に関するものであった。また、O-5からO-7は液相吸着関連である。

昼食の後には、Merrill Hall (O-8~O-15、座長A. L. Myers, University of Pennsylvania, USA, W. A. Steele, Pennsylvania State University), Firelight Forum (O-16~O-23、座長F. Meunier, LIMSI/CNRS, France; Y. Takeuchi, Meiji University, Japan)の2つの会場に別れて並行して口頭発表が、それぞれ8件づつ行われた。Merrill Hallの発表はMOやMonte Carlo Simulationなどの計算機による吸着の基礎メカニズムに関するものが主体であった。

Firelight Forumのはじめの4件の発表(O-16~O-19)はヒートポンプをはじめとして熱移動を含む研究に関連したものであった。つづいて吸着会議全体としては小数派であろうタンパク質吸着に関する発表が4件行われた(O-20~O-23)。筆者も発表者の一人であり、長らくこの分野で研究をしてきたので少し説明を加えたい。大阪府立大学の吉田らはキトサンビーズを殻として、その細孔内にイオン交換基を有するデキストランゲルを導入した(O-21)。このようにして調製されたイオン交換ゲルはキトサンビーズによる強い機械的強度とデキストランイオン交換ゲルによる高いタンパク質吸着容量を持つことができることを報告した。もともと架橋度が低いデキストランイオン交換ゲルは高いタンパク質吸着容量を持つことがわかっていたが、あまりにも軟質なために現在ではほとんど使用されていない。現在は架橋アガロースゲルカラムが多くのバイオインダストリーで利用されている。ほとんどすべての吸着分離操作に共通することではあるが、高吸着量と高選択性が要求されるのに加えて、タンパク質という安定でない高分子(定義にも依るが)物質を扱うので基材が親水性であり細孔直径が大きいという相反した条件を満たさなければならない。結果として吸着剤(ゲル)は軟質になり、スケールアップ時の最大操作速度の低下をもたらし、スケールアップを困難にしている。

吉田らの考えは一種のコンポジット(複合)材料であるが、この考え自体は古くからあり、既に商品化されている。その一つにフランスのIBFという会社が開発販売していたSpherodex gelがある。IBF社はアメリカのBio Septraに買収されたが、この考えの延長線上で新しいゲルを開発しHyper Dという商品名で市場に送り出した。O-22の論文はこのゲルの特性に関する発表であった。吉田らと同様に非常に高い吸着容量がpolystyrene-silica composite骨格の細孔内に充填されているacrylamide gel(イオン交換基が導入されている)により達成されたこと、および三次元的に配置されているイオン交換基のために細孔内拡散が迅速となり4000cm/hrという高速度(タンパク質液体クロマトグラフィーとしては、である。もちろん。)でも、dynamic binding capacity(動的吸着容量)がstatic binding capacity(静的吸着容量)の85%以上であり高い生産性が期待できることを報告した。また、このメカニズムは基本的に細孔内部拡散と外部境界膜のみで説明でき、細孔内対流(perfusion effect)が支配しているとした最近の報告とは異なる結果であると主張した。ところで、この会場には、後者の論文の著者も出席しており、発表の直後とセッション終了後も激しい論議を行っていた。この論争の舞台裏には複数の会社を巻き込んだ現在も進行中の特許侵害の訴訟があるのだが、今回の吸着会議の報告で述べる内容ではないので、これ以上は触れないことにする。

最後に筆者は勾配溶出というイオン交換クロマトグラフィーによるタンパク質の精密分離に簡単な推算方法について発表した。高吸着容量あるいは巨大細孔内対流効果も確かに重要ではあるが、実際のバイオインダストリーでは、既存のゲルを利用していかに短期間にスケールアップに必要なデータを取得するかが最大の課題である。特に新しいタンパク質医薬品の開発においては、非常に高い純度の製品を最初に市場に送り出すことが最も重要であるので、高生産性(すなわち高吸着容量あるいは高速度操作)は、まだそれほど問題になっていない。しかしながら、医療費の抑制は世界的傾向(課題)であるので、タンパク質医薬品プロセスの生産コストの低減は今後重要となることはまちがいない。したがって前述の高吸着容量ゲルの開発は分離挙動の推算方法の開発とともに追求しなければならない課題であろう。

## プログラム

- O-1 RPSA Air separation: Influence of Selectivities and Transport Properties of the Adsorbents on the Performance, L.-Q. Zhu, G.V. Baron and H. Verelst, Department of Chemical Engineering, Vrije Universiteit Brussel, Brussel, Belgium
- O-2 Pressure Swing Adsorption with Reaction: A Novel System for Ammonia Synthesis K.S. Knaebel, Adsorption Research, Inc., Dublin, Ohio; E.L. Cussler and W. Falla, Department of Chemical Engineering, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota, USA
- O-3 Desorption by Purge, S. Sircar and T.C. Golden, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pennsylvania, USA
- O-4 Equilibria in Pressure Swing Adsorption Processes-Experimental and Theoretical Needs, U. von Gemmingen, Linde AG VA/EVA, Höllriegelskreuth; A. Mersmann, Lehrstuhl B für Verfahrenstechnik, Technische Universität München, Germany
- O-5 Activation Mechanism, Surface Properties and Adsorption Characteristics of KOH Activated High Surface Area Carbon T. Otowa, Y. Nojima and M. Itoh, Research and Development Center, The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd., Amagasaki City, Japan
- O-6 New Sorbents for Olefin-Paraffin and Acetylene Separations by  $\pi$ -Complexation, R.T. Yang, R. Foldes and E.S. Kikkinides, Department of Chemical Engineering, State University of New York at Buffalo, New York, USA
- O-7 Surface Charge Phenomena in Adsorption on Carbon Materials V.B. Volkov, Institute for Sorption and Problems of Endoecology, Kiev, Ukraine, F. Beck, Gerhard-Mercator-Universität, Duisberg, Germany, K. Kazdobin, Institute for Microbiology and Virusology, Kiev, Ukraine
- O-8 Prediction of Adsorption of Polar and Non-Polar Gases on Silicalite by Molecular simulation, O. Talu, Department of Chemical Engineering, Cleveland State University, Cleveland, Ohio; A. L. Myers, Department of Chemical Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania, USA
- O-9 A Microscopic Study on Multicomponent Adsorption Equilibrium in Porous Solids, V. Gusev and J. A. O'Brien, Department of Chemical Engineering, Yale University, New Haven, Connecticut, USA; C. R. C. Jensen and N. A. Seaton, Department of Chemical Engineering, University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom
- O-10 Removal of Trace Pollutants by Adsorption: Density Functional Theory and Monte Carlo Simulation, S.L. Sowers and K.E. Gubbins, School of Chemical Engineering, Cornell University, Ithaca, New York, USA
- O-11 Selective Adsorption on Aluminophosphate and MCM-41 Materials: Spectroscopy and Molecular Simulation, C. A. Koh and R. A. Nooney, Department of Chemistry, King's College London, Strand, London, UK
- O-12 Simulation Studies of Pore Blocking Hysteresis in Model Porous Carbon Networks, C.M. Lastoskie, Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico, USA; M. W. Maddox and K. E. Gubbins, Department of Chemical Engineering, Cornell University, Ithaca, New York, USA; N. W. Quirke, Biosym Technologies, SARL, Orsay, France
- O-13 The Determination of Surface Energetic Heterogeneity Using Model Isotherms Calculated by Density Functional Theory, J.P. Olivier, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, Georgia, USA
- O-14 A Theoretical Study on Interactions between Silica Gel and Adsorbed Molecules by using ab Initio MO Method, T. Suzuki, H. Tamon and M. Okazaki, Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan

- O-15 Influence of Surface Heterogeneity on Thermodynamics of Adsorption. Computer Simulation Study V. Bakaev and W. Steele, Department of Chemistry, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA
- O-16 Fast Numerical Solution to Adsorption Column Dynamics with Application to Enthalpy Recovery Wheels and Cold Start Hydrocarbon Traps, S.R. Dunne, UOP Research and Development, Tarrytown Technical Center, Tarrytown, New York, USA
- O-17 Adsorptive Refrigeration: Regenerative Cycles, F. Meunier and F. Poyelle, CNRS, Orsay, France; M. D. LeVan, Department of Chemical Engineering, University of Virginia, Charlottesville, Virginia, USA
- O-18 Study of Heat Transfer Characteristics of MAT-type Adsorber for Adsorption Heat Pump, M. Ito, F. Watanabe and M. Hasatani, Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan
- O-19 Thermal Applications of Zeolite/Water Adsorption Processes, A. Hauer, S. Fischer, E. Lavemann, Center for Applied Energy Research, ZAE Bayern, München, Germany
- O-20 A Study of Water and Biomolecules in the Adsorbed Layer on Active Carbons, S. Mikhalovsky, V. Strashko, and M. Levchenko, Institute of Sorption and Problems of Endoecology, Kiev, Ukraine; A. W. Lloyd, Department of Pharmacy, University of Brighton, UK
- O-21 Chitosan Dextran-DEAE Composite for Separation of Protein: Adsorption of BSA, H. Yoshida and Y. Fujiwara, Department of Chemical Engineering, University of Osaka Prefecture, Japan
- O-22 Mass Transfer of Proteins in Composite Ion-Exchange Media, G. Carta and M. A. Fernandez, Department of Chemical Engineering, University of Virginia, Charlottesville, Virginia; S. Kessler, Sepracor Inc., Marlborough, Massachusetts, USA
- O-23 Predicting the Separation Performance in Ion-Exchange Chromatography of Proteins, S. Yamamoto, Department of Chemical Engineering, Yamaguchi University, Tokiwadai, Ube, Japan



宿泊棟となった“日本人村”にて

この日、午前中は吸着剤細孔内部での吸着質の挙動・状態および細孔構造の解析を中心としたセッションであり、M. D. LeVan (University of Virginia, USA) と D. M. Ruthven (University of New Brunswick, Canada) の両教授をチェアマンに、厳かかつ和やかな雰囲気でも6件の口頭発表は進行していった。

午前8時30分～9時20分

まず、ペンシルバニア州立大学の William Steele 先生による「コンピューターシミュレーションによる円筒状細孔内の吸着挙動に関する熱力学的考察」(“Computer Simulations of the Thermodynamics of Sorption in Cylindrical Pores”, William Steele and Mary J. Bojan, Pennsylvania State University, USA) という題目での基調講演である。

Steele 先生の講演は円筒形細孔モデル内に吸着した希ガス (Kr) の状態をコンピューターシミュレーションにより検討したもので、Kr と細孔壁との相互作用の強さを変えて数値計算を行っている。様々な細孔径を仮定した吸着等温線では、通例のように細孔径の増加に伴いヒステリシスループの増大が観察されたが、その挙動は現存の理論では説明できるものではなく、その細孔では吸着状態の物質のポテンシャルがバルク状態のそれを上回らなくては吸着質の凝縮は起こらないことを示した。

午前9時20分～9時45分

次に「スリット状細孔における自己拡散および輸送拡散」(“Self Diffusion and Transport in Slit Shaped Micropores”, D. Nicholson and R. Cracknell, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London, UK) という題目で口頭発表が続く。

この発表は、グラフィートスリット状細孔モデルへの吸着に際して、その拡散に対する細孔構造、濃度、細孔径の影響をシミュレーションにより検討したものである。この中で自己拡散と輸送拡散について言及しているが、計算結果より被覆率(吸着量)が小さいときは自己拡散が、また、大きいときには輸送拡散が主導的となることを示している。また、この研究のスリット幅 (1.144nm) では、室温においてもスリット壁との相互作用が重要となり、モデルに考慮する必要性を述べた。

午前10時05分～10時30分

千葉大学の金子先生らによる「炭素マイクロ細孔における組織化した分子状態」(“Organized Molecular States in Carbon Micropores”, T. Iiyama, T. Suzuki and K. Kaneko, Chiba Univ., K. Nishikawa, Yokohama National Univ., T. Otowa, Kansai Coke Chemicals Co.) に関する研究。

この発表では、HSA 活性炭内の吸着分子 ( $H_2O$ ,  $CCl_4$ ) の状態を X 線回折により解析、吸着等温線と分子集合構造との関係を考察した。水の吸着等温線は IV 型を示し、相対湿度 ( $p/p_0$ ) が 0.5 付近で急激に吸着量が増加する。これはクラスターの生成のためである事を明瞭に示し、吸着状態の X 線回折パターンとバルク状態のそれを比較した。また、四塩化炭素の吸着等温線は活性炭との強い相互作用により I 型を示し、飽和状態での X 線回折パターンには、バルク状態とは異なる分布が見られたことを発表した。

午前10時30分～10時55分

「MCM-41の細孔構造について」(“Critical assesment of the pore structure of MCM-41”, A. Kurganov, U. Ciesla, St. Schacht, F. Schuth and K. K. Unger, Jochannes Gutenberg Univ., Germany)

ここでは均一なメソ細孔を有するシリカ系吸着剤である MCM-41 の有用性と特徴が、その細孔構造を含めて論じられた。MCM-41 シリカの細孔径は 2～10nm の間で様なサイズに調製できる。このため、サイズ排除クロマトグラフィーでは 100～1000 の分子量を持つ化合物の分離において、その選択性は非常に高く、また 15～20 の分子量の物質をも分別できるが、その細孔構造の規則性は相純度と結晶の形態に強く依存することが示された。

午前10時55分～11時20分

豊橋技術科学大学の堤先生が「ZMS-5 ゼオライトにおける吸着誘発型の相転移」(“Adsorption-Induced Phase Transition of ZSM-5 Zeolites”, K. Tsutsumi, K. Chubachi, m A. Matsumoto and T. Takaishi, Toyohashi University of Technology, JAPAN) の題目で発表。

ここでは、吸着により誘発される相転移に関して、吸着量、Si/Al 比および ZMS-5 ゼオライトのカチオン種の影響が議論された。数種の ZMS-5 ゼオライトについて p-xylene の吸着量を測定した結果、いずれの場合も吸着量は、ある相対圧 ( $p/p_0$ ) において急激な上昇を示し、その相対圧は Si/Al 比に大きく依存することが観察された。この急激な吸着量の上昇は ZMS-5 ゼオライトの細孔構造で生じる相転移のためであり、活性部位の少ないゼオライトほどその影響を受けやすいと考察された。また、この相対圧より低い領域では吸着量はカチオン種によらず、Si/Al 比にのみ依存することが述べられている。

午前11時20分～11時45分

「レーザースペクトル解析による  $\text{SiO}_2$  分散表面の吸着特性の検討」(“Investigations of Adsorption Properties of Disperse  $\text{SiO}_2$  Surface by means of Laser Spectroscopy Methods”, Yu. D. Glinka, T. B. Krak and Yu. N. Belyak, National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine)

この研究は、レーザー励起により  $\text{SiO}_2$  分散表面の吸着特性を調べたもので、吸着表面の活性部位の分析にウラニルイオン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) をプローブとして用いている。この方法ではウラニルイオンと吸着剤表面のシラノール基、シリコン、水分子との錯体が励起して放射するルミネンス発光スペクトルにより、吸着剤表面の状態を解析する。発表では 320K、900K、1200K でのルミネンス発光スペクトルをウラニル塩溶液のそれと比較して考察を述べた。これは他の酸化物吸着剤の吸着特性の評価に際しても有用であると締めくくった。

以上のように吸着剤の構造および表面の状態、そして吸着状態の評価法として、シミュレーションをはじめとして X 線回折あるいはレーザースペクトル解析など多種多様なアプローチがあるものだと興味深く拝聴させていただきました。学会 3 日目ということで空席も目立ちましたが、午後からのレクリエーションを前に活発な議論が闘わされました。



Japan Night の一コマ  
注目は竹内先生と Chairman の Professor LeVan

会議前半は、出発前に子供たちから預ってきたらしい風邪ウィルスの活動期に入ったようで、しつこい咳に悩まされる日々が続いた。一言しゃべると数十秒ほどせき込む状態で、このままではまともな会話もおぼつかず、発表ができるものやら心許なかったが、火曜日になるとウィルスの活動もようやく下火になり、この日の午後には何とかディスカッションができるほどに回復したのは幸いであった。

講演会場でもある Merrill Hall の後部および両サイドに設定されたポスター用のボードは、横 8 フィート (約 2.4m) × 縦 4 フィート (約 1.52m) というばかりかいいものである。また各ボードは隣と離れて自立したものであり、隣接ボード間に 1 m ほどのスペースもあって、よくある「発表者の立つ場所が自分のボードの前しかなくて自分のポスターを隠してしまう」ような事態は起こり得ないよう、十分なスペースが提供されていた。「お客さんを待つ身」にはこの隣との間の空間が何とも有り難く、今後いろいろな学会などでも採用してほしいと感じた次第である。

各発表者がポスターをはり始めると、どうやら運営側で用意されたピンはすぐに底をついたようで、係員がしきりに “Please share the pins” とアナウンスしていたのが記憶に残っている。やはりこのような会議でのポスター発表では、自分で押しピンを用意していくべきであろう。こんなことをまるでひとごとのように書きつつ、実は恥ずかしながらピンを持っていくのを忘れた私は、room mate でもあった千葉大の O 先生のご厚意にすがってピンを分けて頂くことになってしまった。O 先生、その節は本当にありがとうございました。

セッション開始予定時刻の午後 7 時 30 分には、ほぼ全てのポスターの準備がなされ、「お客さん」も多数集まり、セッションは順調にスタートを切った。夕食後でみな気分的に満ち足りているせいも、会場にあふれる雰囲気はあくまで穏やかであり、なんとも優雅なセッションであったと感じる。その内容については、編集委員会の依頼に従い、以下に全論文名・全発表者名をリストするとともに、うち筆者が特に興味を抱いた論文につき内容を付記・紹介する。発表(説明)の合間を縫っての「のぞき見」に近い内容把握ゆえ消化不良の感は否めないが、何らかの参考になれば幸いである。

P-1 An Engineering Model for Adsorption of Gases onto Various Media

R. Subramanian and C. T. Lira

P-2 Simulations of Adsorption as an Input to the Design of Activated Carbons

T. J. Mays

P-3 Molecular Selectivity in Slit Shaped Micropores

D. Nicholson and R. Cracknell

数種のハイドロカーボンおよび炭酸ガス、窒素の二成分系混合ガスからの、スリット状グラファイト壁細孔への常温での吸着について、GCMC 法によるシミュレーションを行った報告である。メタンと窒素には球対称 12-6ポテンシャルを、エタン、プロパンには多サイトの 12-6ポテンシャルを、炭酸ガスにはさらに部分電荷を設定してポテンシャルを設定した。細孔幅は 0.76~3.0nm の範囲を検討した。その結果、当然重質成分の方かより多く吸着されたが、選択率は、気相圧力および細孔径に対して maximum を示したり単調であったり、様々な変化を示したが、分子間の協同作用、分子の形状、回転自由度などの諸点から理解できるものであった。濃度ゼロの極限での選択率は細孔径に対して maximum を示したが、これは細孔幅と分子サイズとの間の packing 様式に optimal が存在するためである。シミュレーションで得た単成分及び二成分の等温線を用いて IAS 理論の適用性の検討を行ったところ、よい一致が認められた。

細孔内吸着の分子シミュレーションも、最近は多成分吸着の検討が多くみられるようになってきたが、このような検討で最も問題となるのは、いかに reasonable にポテンシャルを設定/決定するかであろう。本報告では、分子の本質をそこなわない程度の適度の簡略化を行った多サイトモデルでの表現に成功していると思われる。

P-4 Molecular Simulation of Multicomponent Adsorption on Zeolites and Activated Carbon

K. Chihara, N. Kato, H. Miyajima, K. Oomori and Y. Takeuchi

- P-5 Molecular Simulation of Binary Mixture Adsorption in Buckytubes and MCM-41  
M. W. Maddox, S. L. Sowers, and K. E. Gubbins
- P-6 Studies on Adsorption Characteristics of Micropores Composed of Graphitic Micro-Crystallines by Monte Carlo Simulations  
T. Nitta and T. Okayama
- P-7 Monte Carlo Simulations of Preferential Adsorption: The Effects of Energetic Heterogeneity and of Surface Diffusion  
M. Giona and A. Viola
- P-8 An ab Initio Study on Adsorptive Interactions of Alcohols and Aromatic Compounds onto the Surface of Silica Gel  
T. Suzuki, H. Tamon and M. Okazaki
- P-9 Application of the FMO Theory to Adsorption Equilibria  
J. E. Sohn, S. S. Lee, D. H. Kim and M. H. Yn
- P-10 Twofold Description of Percolation in Porous Media  
V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, G. Zgrablich, and R. J. Faccio
- P-11 Effect of Pore Size Distribution on the Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria  
X. Hu, D. D. Do
- P-12 Adsorption of Gas Mixtures Comprised of Unequally Sized, Heterogeneous Molecules on Nonuniform Surfaces  
B. P. Russell and M. D. LeVan
- P-13 A Modified Three Site Model for the Adsorption of Benzene and Zeolite  
A. S. T. Chiang and C.-K. Lee
- P-14 Molecular Scale Interpretation of Xylene Adsorption Faujasite Type Zeolite. Correlation Between Thermodynamic Features and Crystallographic Studies.  
C. Mellot, D. Espinat, M. H. Simonot-Grange, E. Pilverdier, and J. P. Bellat
- P-15 Nonidealities in Vapor-Phase Coadsorption of Organic Compounds and Water on Activated Carbon  
S. M. Taqvi and M. D. LeVan,
- P-16 Adsorption from Ternary Liquid Mixtures on Porous Silica Gels  
J. Goworek, A. Dabrowski and A. Nieradka
- P-17 Investigation on Behavior of Al-, Fe-, and Zr-PILC Treated with Strong Acids  
Q. Shi, and E. F. Vansant
- P-18 Appearance of Irreversible Adsorption of Electron-Donating Compounds in Liquid Phase  
H. Tamon, M. Atsushi and M. Okazaki
- P-19 Reversing Effect of Hydrostatic Pressure onto Liquid-Phase Adsorption  
M. Miyahara, S. Iwasaki and M. Okazaki
- P-20 Gas Adsorption Characteristics of Cation Exchanged Natural Zeolite  
K.-S. Ha
- P-21 Polypeptide Adsorption onto Hydroxyapatite, Silica, and Chrysotile Asbestos: Separation of Alpha-Helix and Random Coil  
S. Ozeki, K. Ohtani, T. Sato, Y. Oowaki and C. Morita
- P-22 Adsorption of Polyethylene Glycol on Silicalite-1  
C. Buttersack, J. Mahrholz and K. Buchholz
- P-23 Measurement of Liquid-Phase Multicomponent Adsorption in a Synzyme Partial Oxidation Catalyst

R. Claessens and G. Baron

- P-24 Influence of Physico-Chemical Characteristics of Adsorbent and Adsorbate on Competitive Adsorption Equilibrium and Kinetics  
G. K. Bharat, M. K. N. Yenkie, and G. S. Natarajan
- P-25 The Comparison of the Static and Dynamic Adsorption of Benzene, Methanol and Acetone as Single Adsorbates and Binary Mixtures  
H. Grajek, A. Swiatkowski, and J. Goworek
- P-26 Increasing the Speed and Accuracy of Equilibrium Gas Sorption Analyses  
C. A. León y León D.
- P-27 Volume-Gravimetric Measurements of Coadsorption Equilibria of CH<sub>4</sub>/CO and CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> Mixtures on Activated Carbon at T=298 K up to 12 NPa  
F. Dreisbach, M. Tomalla, R. Staudt and J. U. Keller
- P-28 Theory of Measurement of Gas-Adsorption Equilibria by Rotational Oscillation  
J. U. Keller
- 吸着系をのせたねじれ振り子の振動を測定することで吸着量を求めようとする理論の提案である。すなわち、ねじれ振り子式の円盤上の annular 部分に吸着剤を仕込み、それを小角かつ低速でねじれ振動させ、一体化した鏡のレーザー反射で振動を検出し、振動の角周波数の変化などから吸着による振動系の質量変化を求めることをその原理としている。本法の利点は、重量でなく質量を求めることを原理としている点で、それゆえ、重量法における浮力補正や、容量法における死容積補正などに見られる、「吸着剤の体積」に関する仮定をなんら必要としない方法となっている。
- P-29 Impedance Spectroscopy as Tool to Characterize Mono- and Multicomponent Gas Adsorption Equilibria  
R. Staudt, O. Dietermann, F. Dreisbach and J. U. Keller
- P-30 Quantitative Temperature-Programmed Desorption  
F. Foeth, H. Bosch and T. Reith
- P-31 Application of Activated Carbon for the Adsorption of Some Heavy Metals from Aqueous Solution and their Determination by Atomic Spectrometry  
A. Gierak, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba and Z. Hubicki
- P-32 A Mossbauer Study of Iron Adsorption on Active Carbons  
A. Pol'shina, A. Puziy, S. Mikhalovsky, E. Pol'shin, and R. Faragher
- P-33 Analysis of High-Pressure Adsorption Equilibria and Kinetics  
L. Czepirski, B. Laciak and S. Holda
- P-34 Adsorption of Lysine on Activated Carbon Fiber : II. Dynamics  
H. Yoshida and Y. Fukunaka
- P-35 The Adsorption of Phenol and its Reaction in the Presence of Oxygen on Granular Activated Carbon  
K. F. Loughlin, M. M. Hassan, E. Ekhatior, and G. Nakhla
- P-36 The Kinetics of Adsorption of Water from Aqueous Ethanol Using 3A Molecular Sieves  
D. C. S. Azevêdo, and J. C. Gubulin
- P-37 Sorption Equilibria and Rates for Petroleum Hydrocarbons in Soils  
T. C. Harmon, B. K. Dela Barre, and E. Leung
- P-38 A General Model for Organic Solute Uptake from Aqueous Solutions by Soil  
S. Yiacoymi, and C. Tien
- P-39 Mass Transfer Modelling of Adsorption in Fixed Beds

S. J. Allen and M. Murray

P-40 Comparison of Finite Difference Techniques for Simulating Pressure Swing Adsorption

Y. Liu, J. Delgado and J. A. Ritter

PSAの周期的定常状態決定のための数値積分計算をいかに効率よく行うか、その解法を検討した報告である。通常の逐行代入法 (Successive Substitution, SS) [①時間及び距離の有限差分→②代数方程式化→③ initial guessの設定→④逐次代入による収束計算] は、簡便ではあるが収束が一次でありまた initial guessによっては収束が保証されない。収束安定条件を設定すれば iteration も必然的に増えてしまう。そこで、これらに代わる効率的解法を確立すべく、Newton-Raphson 法に基づくもの (NR) および Method of Lines (ML) 法を開発し、比較検討した。NR法は、上記①②のち [③非線形方程式の組をニュートンラフソン原理で解いてゆき④線形方程式の組をLU分解法で解いていく] というものである。この利点は、保存しておくべき係数行列のデータ量を顕著に減らせることとともに、収束が二次で迅速であることである。また、ML法は、SS法と全く異なり、[①差分を空間についてのみ行う②微分・代数混合方程式を得る③時間ステップを適応的に変動させつつ積分するプログラム DASSL を用いて解く④収束させる] というものである。以上の3法について、いくつかのPSA系を題材に周期的定常状態を得る計算速度を比較したところ、NRはSSの100倍以上も速く、MLはさらにその倍の速度であった。ML法は、差分化が空間のみですみ、直交選点法に比してプログラミングも容易であり、PSA計算に非常に有力な方法であると述べている。

P-41 Using Semi-Empirical Algorithms in the Development of Linear Driving Force Approximations for Complex Intraparticle Diffusion/Convection Models

P. Sheng, A. M. M. Mendes and C. A. V. Costa

P-42 The Performance of "Extended" Linear Driving Force Model to Simulate Adsorptive Processes Using "Large-Pore" Materials

A. Leitão, and A. E. Rodrigues

P-43 Optimization of a Thermal Swing Adsorption System in Fixed Beds for Air Purification and Solvent Recovery

S-M. Lai, and G.-S. You

P-44 Theoretical and Experimental Studies of Capillary Hysteresis in MCM-41

A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, K. K. Unger, and F. F. Schüth

液晶を「鑄型」として利用しつつ合成することにより得られ、きわめて均一なメソ細孔を持つ材料として近年注目されているメソ多孔質結晶のひとつ、MCM-41をモデル吸着剤として用い、その窒素吸着等温線 (70~82K) の挙動、特に細孔径を与える臨界凝縮圧およびヒステリシスループの有無や大きさなどを、密度汎関数法による計算値と比較・検討している。TEMによって推定される40Åという細孔径の仮定の下で、密度汎関数法によって得られた等温線は、幾分ヒステリシスループが大きくなるものの、実測等温線をよく表現できたこと、しかし77.4K以上の温度で実測値にはヒステリシスがなくなることは本理論では説明がつかないことなどが報告されていた。我々の研究グループでも、同様の材料を用いて細孔径評価法の検討を行っているところであり、特に興味を抱いた報告である。

5月15日(月)会議3日目の夜、19:30-21:00の予定でMerrill Hallにおいて、パネル討論会が実施された。当日の夕食は野外バーベキューの予定であったが、段取りが着かず急遽いつもの食堂でとったため、食事の後、約1時間の空き時間ができてしまった。この時間がどちらに作用したのかは定かでないが、100各余りが参加した。本パネル討論会の主題は、『企業側から見た吸着関連技術の将来ビジョン』ということであった。実際のところ“吸着分野”といっても範囲は広く、各企業で直面している個別の問題を取り上げるとか、一般化して議論するというのはなかなか困難である。そこで、パネラーによる事前打ち合わせでは、まず各パネラーが数分間ずつ意見を述べ、その中からいくつかトピックを選び出し皆で意見交換しようということになった。話の内容には、学会や大学に期待すること、共同研究に関することなどを含めるように注文があった。まず各パネラーと所属を以下に示した(発表順)。

John D. Sherman (司会)	UOP	(米)
Joseph P. Ausikaitis	UOP	(米)
音羽利郎	関西熱化学	(日)
John D. Y. Ou	Exxon Chemical Company	(米)
Agustin F. Venero	VTI Corporation	(米)
Ulrich von Gemmingen	Linde AG VA/EVA	(独)
Ronald Pierantozzi	Air Products and Chemicals Inc.	(米)

Ausikaitis氏が最初のスピーカーであった。彼からは吸着関連技術の現状と将来展望と題して総論的な紹介があった。吸着は触媒・イオン交換樹脂とともに材料科学の占める割合が多い領域である。しかも吸着操作の条件域・雰囲気は広範囲に渡る。従ってRDの分野としては応用分野が広く、新素材の特性化等いつまでも基礎的知見が必要になる。将来展望としては、環境関連、省エネ、発展途上国への支援といった分野が必要である。なお米国での吸着関連の市場規模は、オーダー的に吸着材で10億ドル、システムでその10倍、末端ユーザーではシステムの更に100倍以上という事ができる。2番目は筆者であったが、企業側は実際の複雑な系を扱うのに対して、大学はどうしても単純化した系に留まる傾向があるという基本的な取り組み姿勢の差異と、各研究者が共通のサンプルを評価できる体制を作れば相互の情報交換や取得データの比較ができて便利な事、大学と企業の共同研究を更に活発にする事の3点を強調した。次のOu氏はどちらかと言えば悲観論者の見方であり、石油化学工業は典型的なlogistic curve(兵站曲線)を描いてきており、今では行き着く所まで来てしまった事、よほどの新規技術が出現しない限り新たなジャンプや活性化が期待できないという話であった。4番目のVenero氏は、測定機器メーカーとしての立場から、測定データを相互にやり取りできる体制を作ることが結局有意義な研究交流に繋がるといった論調であった。具体的には共通サンプルで各研究者がデータを採る事を基本にするという事であった。Gemmingen氏は自分の関与するPSA技術の側面からの将来展望を紹介された。最後のPierantozzi氏も標準サンプルを普及させて共通の基準で、各研究者が取得したデータを比較できる事の利点を強調されていた。

Discussionは先ず共通サンプルの話題から始められた。標準サンプルの選定、測定項目・方法の特定化に関する基本ルールを設ける、既に同様の試みを実施している学会等に様子を聴取する、サンプルの選定や形態はどうして決めるのか、誰がどれくらい製造すればよいのか、保管・管理はどうするのか等々意見はたくさん出た。結局本件のようなものはボランティア的な色彩が濃いので、詳細を論じる前に基本的な事をまず確立しようという事になり、本件に積極的に参画する人を募るという事でひとまず締め括られた。なおそもそも共通サンプルを設ける目的は何かという問い掛けに対しては、自分たちの日常使用している装置の校正程度に考えている人から、吸着等の実験までして、開発品と比較したいという人まで様々であった。なお同様の試みを実行している機関としては、国際ゼオライト学会(IZA)、ASTM、日本触媒学会等がある。ASTMの場合、関心が薄いか標準サンプルは1点しかできていないという事であった。日本触媒学会の場合、歴史は1980年頃に遡る。筆者も学生時代標準データの取得に関与した事もあって、その時の模様を紹介させてもらった。なおこの『参照触媒』に最

初から中心的役割を担って来られた日揮の松本英之氏に後日詳細を聞いた所、数々の貴重なアドバイスを頂いた。要点は、あまり大規模な所から始めようとしても結局骨折りをするのは少数のボランティア企業になるので、力になってくれそうな少人数で運営するというのが成功の秘訣のようである。なお資金面で補助が得られればベター(参照触媒の場合は文部省の特定研究になり予算が組まれている)な事や、実際のサンプル製造は企業に願う事になるが、当初企業名を伏せてサンプルを供給していたが、現在では宣伝効果も兼ねて企業名を公表しているという事、標準データーの取得には多くの大学・企業が関与した事、定期的にデーターを各自が持ち寄りまとめる手間が大変だった事、等々いくつかポイントがあった。日本国内ですら大変な試みなのに、国際吸着学会( IAS )としてどのように対処・運営していくのか、やはり少数の key person の存在が本件の成功の鍵となるようである。

共同研究の話題に関しては、相互に期待する情報は何なのか、といった素朴な問い掛けから始まり、Industrial Speakers Program 制度(企業・大学間の意思疎通を図るという目的で設置されたもの)の紹介まで多岐に渡った。そもそも企業側は秘密主義のためデーターの公表には消極的であり、ときには大学側の貢献さえも正当に報いられていないケースも出ているという指摘もあった。企業から大学へもっと研究資金を流して欲しいといった意見も当然出た。その他に、吸着の研究分野を拡大すべき(具体的には、薬学の分野)といった意見も出ている。

討論会の雰囲気は終始リラックスしたものであった。限られた時間ではあったが、会場からの意見はざっと見ても20件以上はあり、むしろパネラーの方がおとなしかったと言える。最後に、どのような貴重な意見も、それを活かしてこそ意味が出てくるのであり、今後の展開にできる所から参画していきたいと私自身思った次第である。



各パネラーによる事前打合せ時のスナップ向かって左側から Sherman, Gemmingen, Ou, Pierantozzi, 筆者, Venero, Ausikait の各氏

## 【5月17日(水)のオーラルセッション】

京都大学工学部化学工学教室 鈴木哲夫

午前は Merrill Hall で (O-1) から (O-7) までの7件の発表がなされた。セッションは前半3件、後半4件の2つに分れており、前半は主として表面の不均質性に関する研究が、後半では主として拡散に関する研究発表がなされた。

午前中前半のセッション(3件) : (O-1) L. F. Vega, E. A. Müller, L. F. Rull, K. E. Gubbins らは細孔表面に不均質サイトを持つスリット状細孔中での会合性液体の吸着について、液体分子が鎖状につながった会合性液体モデルを導入し、Gibbs アンサンブルを用いたモンテカルロ (MC) シミュレーションにより調べた。そしてこの液体モデルが会合性液体の吸着を解析するのに有効であることを示した。(O-2) T. Vuong と P. A. Monson は不均質な細孔表面をもつ多孔性固体(吸着剤)への吸着についてグランドカノニカル (GC) MC法により等量吸着熱を求めた。吸着剤表面の不均質性や表面の幾何学的形状が吸着に与える影響を調べるため、吸着

剤を粒子の集合体として取り扱い、粒子の配列を変えて表面の微細構造の違う吸着剤のモデルとして解析を行なった。その結果吸着質-吸着剤間相互作用が表面の微細構造に強く依存することがわかった。(O-3) J. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, A. L. Myersらは吸着等温線と吸着熱を同時測定可能な Tian-Calvet 型の熱量計を開発した。今回開発した熱量計によりメタン、二酸化炭素、エタンなどについて吸着熱の測定をしたところ、容量法による測定結果と良く一致した。

午前中後半のセッション(4件): (O-4) W. Rudziński と R. Charmas は酸化物固体と電解質溶液との界面で生じる電気二重層におけるイオンの吸着について、酸化物表面の不均質性が及ぼす影響について理論的検討を行った。(O-5) J. P. Coulomb, C. Martin, Y. Grillet, R. Kahnらは AlPO<sub>4-5</sub> ゼオライトのマイクロ孔による一次元性ネットワーク中に吸着したメタンが相転移を起こすことに着目して、吸着したメタンの無秩序相中における並進的移動度  $D_t$  を非干渉性準弾性的中性子散乱 (IQNS) 法を用いて測定した。(O-6) M. Hermann, W. Niessen, H. G. Kargeらはマイクロ FTIR法により n-ヘキサンと n-ヘプタンの H-ZSM-5 中の拡散挙動を観察した。いくつかの異なる温度で測定し、拡散に対する活性化エネルギーを求めたところ、PFG-NMR 法により求めた n-アルカン (n=4, 5, 6) のデータと良く一致した。(O-7) O. Talu, D. B. Shah, S. Sunらはゼオライト中の分子の拡散速度の測定において、重量法などの巨視的な測定法と NMR などの微視的な測定法では測定結果が数桁違う場合があることに注目して、より精度の高い重量法による測定法を開発し、ゼオライト単結晶中での分子の拡散速度を測定した。

午後は Merrill Hall では前半が (O-8) から (O-11) まで、後半が (O-12) から (O-15) までの計 8 件、Firelight Forum では前半が (O-16) から (O-19) まで、後半が (O-20) から (O-23) までの計 8 件の発表がなされた。

Merrill Hall での発表では、前半は主として拡散に関する研究発表が後半では主として装置設計に関する研究の発表があった。

Merrill Hall 前半のセッション(4件): (O-8) H. Liu と D. M. Ruthven は分子篩カーボンにおける吸着及び拡散挙動を数種の分子について重量法ならびに ZLC 法で測定した。(O-9) H. T. Chang, K. E. Noll, E. G. Furuyaらはフェノールと p-クロロフェノールの 2 成分系における活性炭粒子内拡散機構について検討を行った。

(O-10) D. B. Shah, S. Perera, B. D. Crittendenらは一体成型された吸着剤を使用する場合と粒状の吸着剤を使用する場合の圧力損失の違いや吸着特性の違いについて検討した。(O-11) A. P. Mathews は固定層型の吸着装置において、吸着剤を大きさや密度に応じて層状に、先細りするように配置した吸着装置を設計した。

Merrill Hall 後半のセッション(4件): (O-12) H. Kajsziika と A. Mersmann は空気中の有機溶媒除去に使用する活性炭の再生方法として不活性ガスを利用する方法を提案し、不活性ガスとして窒素を、有機溶媒として酢酸エチルを用いて適用性の検討を行なった。(O-13) T. Kuma, Y. Mitsuma, Y. Ota, T. Hiroseらは空気中の揮発性有機化合物の除去装置として、セラミック紙で作られたハニカム構造を持つ回転子(ハニカムローター)にゼオライトや活性炭を担持した除去装置を開発した。(O-14) H. W. Dandekar, A. K. Chandhok, J. W. Priegnitzらは疑似移動層(SMB)型の分離装置である UOP Sorbex の薬品やファインケミカルへの応用を検討するために、SMB による光学異性体分離についてシミュレーションにより調べた。(O-15) B. M. Andreev, A. V. Kruglov, Y. L. Selivanenkoらは SMB クロマトグラフィによる同位体の連続分離について検討した。例として水素ガスに対する同位体分離を行なった。

Firelight Forum では前半・後半を通じて吸着現象の熱力学的考察ならびに吸着データの相関に関する研究発表がなされた。

Firelight Forum 前半のセッション(4件): (O-16) A. S. T. Chiang, C. K. Lee, F. Y. Wuらは理想吸着溶液(LAS)として取り扱うことができない非理想吸着溶液を取り扱う理論として、F. A. Farhadpour と Y. W. Fong の方法を一般化した理論を提案した。(O-17) R. Staudt, F. Dreisbach, J. U. Kellerらは単成分および多成分系の吸着等温線の相関式(Freundlich, Sips, Toth, 一般化 BET, Aranovich など)がより広範な圧力に対して相関できるように一般化する方法として、フラクタル次元の特性指数を導入することを提案した。具体例として Langmuir-Freundlich 式の一般化を示した。また吸着等温線の異なる温度に対する一般化も検討した。これらの一般化によりプロパン、二酸化炭素、硫化水素、メタンなどの実験結果が良く相関できることを示した。

(O-18) M. Giona, M. Giustiniani, A. Violaらは不均質なマイクロ孔表面をもつ固体に対する単成分ならびに

多成分系の気相吸着現象について熱力学的に首尾一貫した定式化を目的として、Keller のモデルを用いた解析を行なった。特に多成分系における吸着エネルギーの分圧に対する依存性と低圧における熱力学的に首尾一貫した定式化に関する議論を行なった。(O-19) J. Jagiełło, T. J. Bandosz, K. Putyera, J. A. Schwarz らは吸着エネルギー分布 (AED) を計算するための新たな数値計算法を提唱し、例としてシリカゲル表面の不均質性に起因する吸着エネルギーの分布についての検討をブタンとブテンの吸着データを用いて行なった。

Firelight Forum 後半のセッション (4 件): (O-20) V. Moya-Korchi, B. Tavitian, A. Methivier らはキシレンの異性体の Y 型ゼオライトを用いた液層吸着による分離について検討した。多分子層吸着に対する平衡の式より吸着等温線の相関式を導出し、これをもとにイソオクタンが溶媒のときの Y 型ゼオライトの p-キシレン選択性に関する実験データを相関した。(O-21) P. Bräuer, M. Salem, M. v. Szombathely, M. Heuchel, P. Harting, M. Jaroniec らは高圧下 (0.1 MPa より大) での単成分および多成分気相吸着における過剰吸着等温線と絶対吸着等温線を求めるために van Ness により提案された熱力学的関係式に基づいた数値解法を展開した。13X 型ゼオライトと活性炭に対する窒素、アルゴン、メタン、エタンの吸着と、13X 型ゼオライトに対するエタン/メタンの混合ガスの吸着を重量法により測定して、データの解析を行なった。(O-22) M. Jaroniec と J. Choma は多孔質固体における吸着に対する吸着エネルギー分布をクロマトグラフィによる測定結果から求めるための定式化を行った。(O-23) M. v. Szombathely, K. Koch, N. Neugebauer, P. Bräuer らは不均質な吸着剤のキャラクタリゼーションをより詳細に行うための方法として、吸着等温線をいくつかの異なる温度に対して求め、それらを用いて吸着積分方程式を解くことを提案した。



会場全体が公園のようになっている。海岸付近の風の強い所

## 【5月18日(木)のオーラルセッション】

明治大学理工学部 鈴木 義 丈

二日ぶりに良い天気にも恵まれたこの日、約200名ほど参集して行われていた会議も、はや最終日を迎えた。出席者は減ってしまったものの、最後まで100名ほどが残り、前日までと変わらぬ活発な質疑応答が行われた。

この日の発表は、迫田先生 (東大・生研) らの発表 (O-3) を含め、全部で7件であった。いずれも吸着のダイナミクスあるいはキネティクスについて分子シミュレーションによる取り組みあるいは吸着挙動の数値計算による解析に関するものであった。簡単にそれらを表1にまとめて紹介する。なお、発表論文の題名は以下の通りである。

- O-1 “Pore Size Distributions of Microporous Adsorbents Using Experimental Isotherms and Molecular Simulation,” A. G. Gómez, D. Hermann, G. Papadopoulos and N. A. Seaton, Dept. of Chem. Eng., Univ. of Cambridge, UK; V. Gusev and J. A. O’Brein, Dept. of Chem. Eng., Yale Univ., USA.

- O-2 "A Molecular Simulation Study of Barriers to Mass Transfer at the Mouths of Very Small Pores," D. M. Ford and E. D. Glandt, Dept. of Chem. Eng., Univ. of Pennsylvania, USA.
- O-3 "Adsorption of Methane onto Activated Carbon by Graphite Crystal Aggregate Model," A. Sakoda, N. Oka and M. Suzuki, Inst. of Ind. Sci., Tokyo Univ.
- O-4 "Binary and Ternary Adsorption Equilibria at High Pressure on Molecular Sieves," G. Calleja, J. Pau, P. Pérez, J. A. Calles, Dept. Ingeniera Química. Universidad Complutense, Spain.
- O-5 "Measurement of Adsorption Dynamics Using the Thermal Frequency Response Method," L. M. Sun, V. Bourdin, Ph. Grenier and F. Meunier, LIMS-CNRS, France.
- O-6 "Sorption Kinetics of Gases in Heterogeneous Solids," X. Hu and D. D. Do, Dept. of Chem. Eng., Univ. of Queensland, Australia.
- O-7 "Simulation of Single Pellet Adsorption Kinetics with Experimentally Determined Dusty Gas and Surface Diffusion Coefficients," R. Hartmann and A. Mersmann, Lehrstuhl B für Verfahrenstechnik, Technische Universität München, Germany.

表1 口頭発表の概要 (最終日、O-1~O-7)

発表番号	目 的	研究の対象とした系など	特 記 事 項
O-1	細孔径に適したプローブ元素を用いて吸着剤の細孔径分布を求めること。その際、単成分系ではなく二成分系の平衡データを用いるべきであることを確認すること。	メタン-エタン系、マイクロ孔を多く持つ活性炭。	Sigle-Pore Isotherm を Grand Canonical Monte Carlo 法によりシミュレーションし、実測データとのフィッティングにより細孔径分布を評価。
O-2	スリット型の細孔構造を持つ吸着剤の物質移動抵抗を評価すること。	希薄濃度から高濃度までの気体とゼオライト、分子篩カーボンの系。	分子ダイナミクスシミュレーションの適用。Lennard-Jones の相互作用を考慮。Thermal Solid Model を使用。
O-3	最終的には、活性炭の系統的な設計・製造のための方法論を確立すること。	メタン-分子篩カーボン系。	グラファイト結晶凝集体モデルを用いて、吸着熱・吸着平衡関係・拡散係数を求め、実測値と比較し、モデルの妥当性を確認。
O-4	高圧における二成分系、三成分系の吸着平衡関係を推算すること。	二酸化炭素、エチレン、エタンの二成分系および三成分系。分子篩カーボン (~1500KPa)。ゼオライト 5A (~3000KPa)。	熱力学に基づく吸着平衡の推算モデル。低圧に関する IAS、RAS、SPS 法にピリアル式からのフィガシティーを導入。
O-5	高周波応答法によって物質移動過程 (マクロ孔拡散、マイクロ孔拡散、表面拡散) を区別し、それぞれの拡散係数を評価すること。	水-NaX 結晶系およびペレット。プロパン-ゼオライト 5A 結晶およびペレット。	温度高周波応答。周波数: $10^{-4}$ ~ $10^1$ 。表面温度の応答速度: 1 ms。熱伝導や熱交換を考慮。圧力周波応答の解析結果と一致。
O-6	不均質固体内の多成分系吸着における物質移動過程の解析方法を確立すること。	エタン-プロパン-ブタン系。Ajax 活性炭。常圧。30°C。	細孔分布と表面の不均質さを考慮に入れた HMSMD モデルとそれを修正した MSDM モデルおよび CMSMD モデルを適用。
O-7	圧力と温度を変えて物質移動過程を個別に測定して得られたパラメータを基にフラックスを求め、吸脱着挙動を解析すること。	Dusty Gas (ヘリウムあるいは窒素中の二酸化炭素)。活性炭、ゼオライト 5A のペレット。30 ~ 100°C。400 ~ 6500mbar。	Dusty Gas モデルと拡散係数から拡散フラックスを計算し、実測値と比較し、モデルの信頼性を確認。

# 研究ハイライト

## 超臨界流体相の吸着平衡 シミュレーション

Molecular Simulation of Adsorption  
Equilibria in Supercritical Fluid Phase

大阪大学基礎工学部化学工学科  
新田 友 茂

### 1. はじめに

臨界温度を超えた気体は、加圧あるいは減圧によって流体の密度を連続的に変えることができる。高密度になった超臨界流体は液体のように大きな溶解力を持つが、拡散速度は液体中よりも大きくその粘度は低いという特徴を持つ。そのうえ、圧力を下げると溶解力は無くなるので、濃縮と分離精製に極めて都合が良い。このような特徴を利用して、カフェインやホップの超臨界流体抽出プロセスがすでに実用化されている<sup>1)</sup>。最近では、超臨界流体の溶媒特性に加えて、固体表面の吸着能を利用した分離プロセスが注目されるようになってきた<sup>2)</sup>。超臨界流体クロマト、超臨界流体抽出における溶媒再生、ゲルの脱溶媒・乾燥、抽出と吸着の複合分離など、高度分離プロセスに分類される多くのプロセスが固体表面の吸着現象を含んでいる。

これまでのところ、純成分の高圧吸着平衡に関する実験的研究はかなり報告されているが、分離プロセスにとって興味のある超臨界流体混合物の吸着現象を取り扱った実験および理論的研究は非常に少ない。ここでは、我々が行ってきた分子シミュレーションによる研究結果<sup>1-5)</sup>を紹介する。

### 2. $\mu VT$ アンサンブルMC法

計算に用いたのは  $\mu VT$  アンサンブルMC法<sup>6)</sup>である。この方法では、状態  $m$  から新しい状態  $n$  への移行を受け入れる確率  $P_{mn}$  は、標準的な Metropolis アルゴリズムを用いて次のように表される。

$$P_{mn} = \min \left\{ 1, \frac{\rho_n}{\rho_m} \right\} \quad (1)$$

$$1) \text{ 粒子の並進移動: } \frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp \left( -\frac{U_n - U_m}{kT} \right) \quad (2)$$

2) 粒子の挿入:

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{V}{(N+1)\Lambda} \exp \left( \frac{\mu}{kT} - \frac{U_n - U_m}{kT} \right) \quad (3)$$

3) 粒子の抜出し:

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{N\Lambda}{V} \exp \left( -\frac{\mu}{kT} - \frac{U_n - U_m}{kT} \right) \quad (4)$$

粒子の挿入・抜出しの確率は系の化学ポテンシャルが指定された値  $\mu$  と等しくなるように決めているので、シミュレーション終了時には平衡密度が自動的に求まる。この計算法の模式図を Fig. 1 に示す。

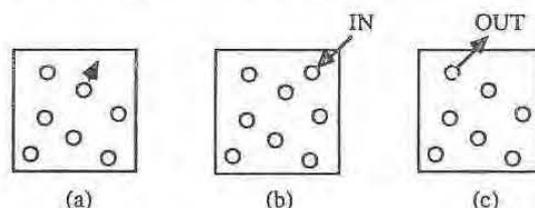


Fig. 1 Schematic diagram of movements in the  $\mu VT$  ensemble in a pore:  
(a) displacement, (b) insertion,  
(c) destruction

1 サイクルを、300回の並進移動および1 並進移動のすぐ後の  $n_{in-out}$  回の粒子挿入あるいは抜出し操作と定義する。計算では  $n_{in-out} = 5 \sim 100$  程度とし、受け入れ・抜出しの成功回数が2 万回を超えることを基準とした。系の平衡化のために初めの2000 サイクルを捨て、その後の4000~8000 サイクルのアンサンブル平均を計算した。

2 成分系で細孔内の密度が濃くなると、大きな分子の打ち込みあるいは引出しの成功確率が  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  と極端に小さくなる。このとき、大きな分子の挿入・引抜きには小さな分子の引抜き・挿入を伴うようなアルゴリズム<sup>7)</sup>を用いた。その模式図を Fig. 2 に示し、確率の式を次に示す。

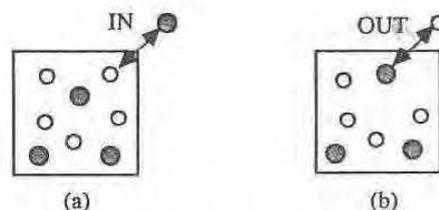


Fig. 2 Schematic diagram of movements of a larger molecule in a modified  $\mu VT$  ensemble  
(a) insertion, (b) destruction

4) 分子Aの挿入と分子Bの抜出し(交換) :

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{N_B \Lambda_B}{(N_A + 1) \Lambda_A} \exp\left(\frac{\mu_A}{kT} - \frac{\mu_B}{kT} - \frac{U_n - U_m}{kT}\right) \quad (5)$$

### 3. 純成分の高圧吸着平衡シミュレーション

エタンを球対称のLJモデルおよび2サイトLJ(SS)モデルで近似したときのスリット状細孔への吸着平衡を、エタンの臨界温度より少し高い温度で計算した結果をFig. 3、4に示す<sup>3)</sup>。ここで、Fig. 3は真の吸着量( $\Gamma_{t,i}$ )、Fig. 4は表面過剰量( $\Gamma$ )を表す。

$$\Gamma_{t,i} = \langle N_i \rangle / A \quad (6)$$

$$\Gamma_i = \{ \langle N_i \rangle - \rho_{\text{fluid}} V_{\text{pore}} \} / A \quad (7)$$

$V_{\text{pore}}$ はGibbsの分割面の位置で決まる細孔内の体積を表し、分割面を炭素原子の中心からグラファイトの面間隔だけ細孔の内側にとった。真の吸着量は単調に増加するが、表面過剰量は極大値を示す。低圧領域の気相吸着ではGibbsの分割面の位置など考える必要はないが、流体相が高密度になると $V_{\text{pore}}$ の値によって表面過剰量が大きく変化する。なお、LJモデルとSSモデルの等温線は定性的によく似ている。

### 4. 超臨界流体中の微量成分の吸着

LJポテンシャルを用いてCO<sub>2</sub>+ベンゼン/スリット状細孔の吸着シミュレーションを行った<sup>4, 5)</sup>。

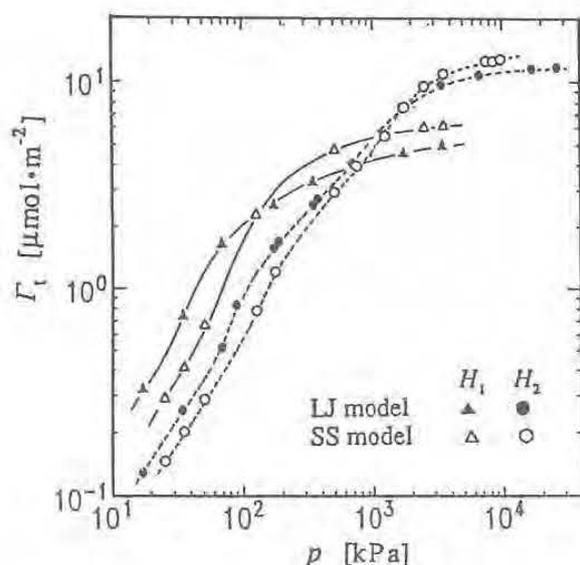


Fig. 3 True adsorptions  $\Gamma_t$  of ethane calculated from the LJ and SS potentials in two slitpores ( $H_1 = 1.115\text{nm}$  and  $H_2 = 2.248\text{nm}$ ) at 323K

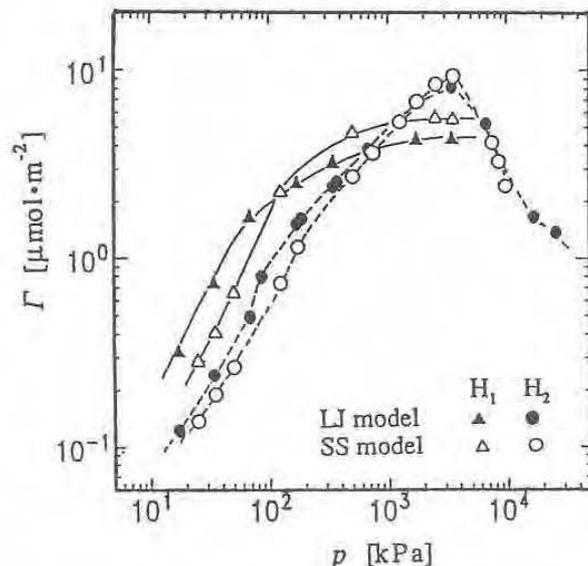


Fig. 4 Excess adsorptions  $\Gamma$  of ethane calculated from the LJ and SS potentials in two slitpores ( $H_1 = 1.115\text{nm}$  and  $H_2 = 2.248\text{nm}$ ) at 323K

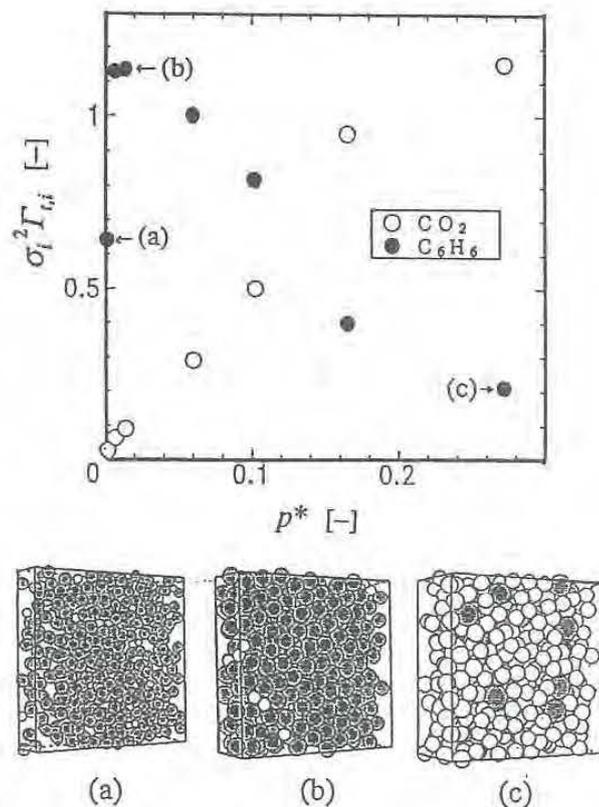


Fig. 5 The true adsorptions of CO<sub>2</sub> (1) and benzene (2) in a slitpore of  $H = 2\text{nm}$  in equilibrium with a fluid mixture of  $y_2 = 0.001$  at 313.2K.

Fig. 5は、流体相のベンゼンのモル分率を0.001に固定したときの、幅2 nmの細孔への吸着量を圧力に対してプロットしたものである<sup>4)</sup>。ベンゼンの吸着量はCO<sub>2</sub>の臨界圧力 ( $P_c^* = 0.142$ ) よりはるかに低い圧力で極大となり、圧力の増加とともに減少するが、CO<sub>2</sub>の吸着量は圧力に対して単調に増加する。下段の3つのボックス図は、上段の点(a)、(b)、(c)におけるシミュレーション終了時のスナップショットを示す。低圧(a)、(b)ではベンゼンが細孔内を満たしているが、高圧(c)になると細孔内はCO<sub>2</sub>で満たされ、ベンゼンが置換されていることがわかる。

Fig. 6は、ベンゼンのモル分率を0.001に固定したときの、313.2Kと323.2Kにおける流体相の化学ポテンシャルの計算値を示す<sup>5)</sup>。加圧によってCO<sub>2</sub>の化学ポテンシャルは増大するが、ベンゼンの化学ポテンシャルは減少(流体への溶解度は増大)する。すなわち、超臨界CO<sub>2</sub>中への溶解度の増大だけでなく、CO<sub>2</sub>の吸着ポテンシャルの増大により競争吸着の原理によってベンゼンは固体表面から排除される。競争吸着の原理が働いていることは、ベンゼンの極大値に対応する圧力が、Fig. 5とFig. 6で異なっていることから理解されよう。

Fig. 7は、313.2Kと323.2Kにおける吸着等温線を表す。二つの等温線は臨界圧力の近くで交差し、高圧領域では温度が高くなるとベンゼンの吸着量が増加する。(大気圧付近では温度が上昇すると吸着量

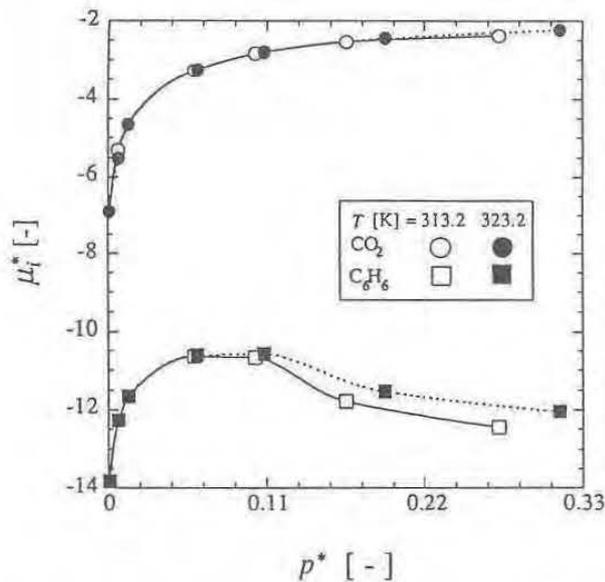


Fig. 6 The chemical potentials of CO<sub>2</sub> and benzene,  $\mu_i^*$ , for a binary mixture of  $y_2 = 0.001$  at 313.2 K and 323.2K

は低下する)。この逆転現象は、Fig. 6の化学ポテンシャル曲線でも現れており、溶解度の「密度効果」として知られている。すなわち、圧力が一定のとき流体の密度は温度が高い方が小さくなり、溶質を包み込む流体分子の数が少なくなって溶解度が減少する。

Fig. 8は、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>と表面炭素間のポテンシャル深さを変えた場合の吸着等温線の変化を示す。 $k_{2s}$ は

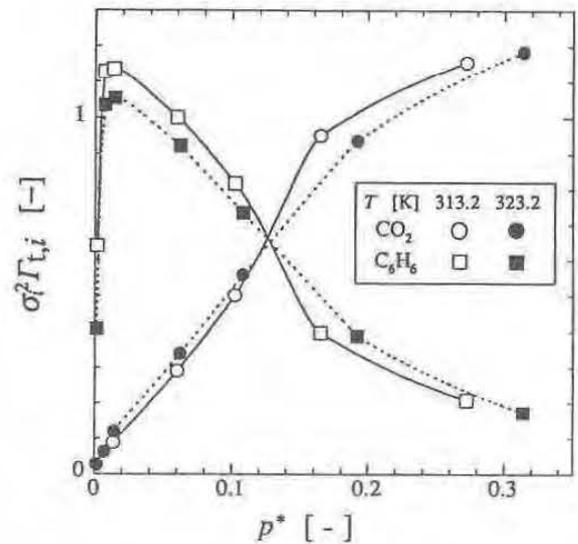


Fig. 7 The true adsorptions of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and CO<sub>2</sub> from a mixture of  $y_2 = 0.001$  into a pore of slitwidth  $H = 2$  nm at 313.2 K and 323.2K

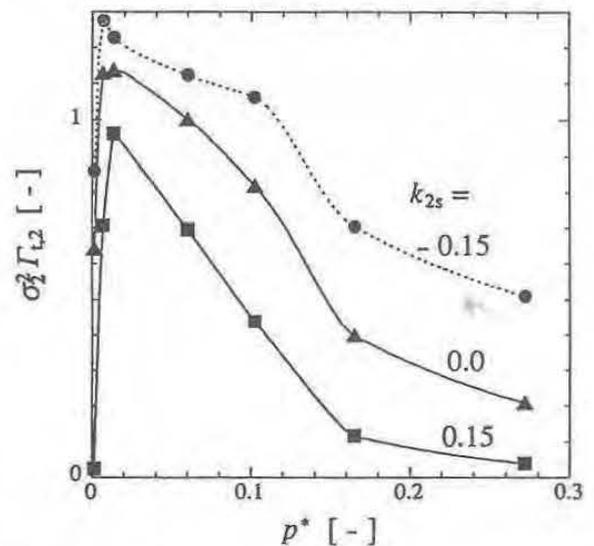


Fig. 8 Effect of  $k_{2s}$  on the true adsorption of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> from a mixture of  $y_2 = 0.001$  into a pore of slitwidth  $H = 2$  nm at 313.2K

次式で定義される2成分定数であり、負の場合はポテンシャルが深いことを表す。

$$\epsilon_{2S} = \sqrt{\epsilon_{22} \epsilon_{SS}} (1 - k_{2S}) \quad (8)$$

この計算によると、溶質分子の吸着ポテンシャルが深いときは、溶質分子の脱着が起こりにくくなり、超臨界流体を脱離溶剤として使うことはできなくなることがわかる。

Fig. 9はスリット幅  $H$  を変えたときの吸着等温線である<sup>5)</sup>。スリット幅が小さくなると吸着容量が減少し、高圧になっても脱着され難くなる。これは、スリット幅が狭いほど両側の壁の影響が強くなるので、両成分ともに細孔内での吸着力が大きくなるが、ベンゼンの吸着力の増加がCO<sub>2</sub>の増加よりも大きくなるためである。なお、その後の計算によると、細孔径が分子径の整数倍に近いときは優先的な吸着が起こるので、細孔径の連続的な変化に対して、吸着等温線は必ずしも連続的には変化しないようである。

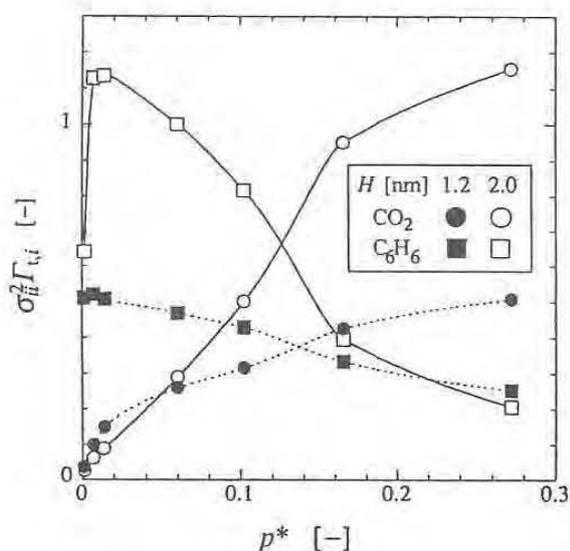


Fig. 9 Effect of slitwidth on the true adsorption of CO<sub>2</sub> (1) and benzene(2) from a mixture of  $y_2 = 0.001$  at 313.2K

## 5. おわりに

超臨界流体に接する固体表面上の吸着現象は、超臨界流体の溶解力・固体表面の吸着力・吸着相での溶質と溶媒との競争吸着の3つの因子を考える必要がある。超臨界流体の溶解力は、加圧下では圧力とともに増加し、温度と密度に関する陽関数である。固体表面では、吸着物質と気体分子それぞれの吸着

力の差異が重要であり、適度な吸着力で吸着する物質が超臨界流体による脱着の対象となる。

分子シミュレーションは、新しい系の吸着特性の支配因子を理解し、高度分離のための表面特性や分子特性を設計・選定するための有力な手法となってきた。超臨界流体相の吸着理論の進展には界面における混合吸着理論の進歩が必要であり、実験と理論の両面で基礎研究のこれからの発展を期待したい。

## 参考文献

- 1) McHugh, M. and V. Krukonic: *Supercritical Fluid Extraction*, 2nd ed., Butterworths, (1994)
- 2) 超臨界流体高度利用特別研究会ワーキンググループ活動成果報告書No.2: 化学工学会・同特別研究会 (1995)
- 3) Yoneya, J. and T. Nitta: *J. Chem. Eng. Japan*, 27, 228-234 (1994)
- 4) Nitta, T. and J. Yoneya: *J. Chem. Eng. Japan*, 28, 31-37 (1995)
- 5) Shigeta, T., J. Yoneya, and T. Nitta: *Molecular Simulation*, in press.
- 6) Allen, M. P. and D. J. Tildesley: "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, Oxford (1987)
- 7) Cracknell, R.F., D. Nicholson and N. Quirke: *Mol. Phys.*, 80, 885-897 (1993)



新田 友茂

大阪大学基礎工学部教授

1966年 京都大学大学院修士  
(化学機械学) 修了

同年 大阪大学基礎工学部  
化学工学科助手、講師・助教授を経て、  
1995年6月より現職

研究 相平衡・吸着・分子  
シミュレーション

趣味 下手な囲碁

## 半導体製造装置用乾式排ガス 除害装置

Dry Gas Scrubber for  
Semiconductor Use

(株)荏原製作所

大里雅昭・森 洋一・辻村 学

(株)荏原総合研究所 福永 明

### 1. はじめに

半導体や液晶の製造工程で使用されている特殊材料ガスの消費量は、シリコンサイクルによる増減はあるものの基本的には質・量ともに拡大する傾向にある。特にここ数年の傾向として、従来から使われている  $\text{SiH}_4$ ・ $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  や  $\text{AsH}_3$ ・ $\text{PH}_3$ ・ $\text{B}_2\text{H}_6$  あるいは  $\text{CF}_4$ ・ $\text{BCl}_3$  等の消費が横バイ傾向であるのに対して、 $\text{TEOS}$ ・ $\text{WF}_6$ ・ $\text{HBr}$ ・ $\text{NF}_3$  の消費が新規プロセスの量産化に伴って増加してきている<sup>1)</sup>。

これらの物質及びその反応生成物は可燃性・毒性・腐食性等の危険な物質を有しており(表1)、排出に際しては適切な除害処理を施すことが望まれる。現時点における除害の主対象はハロゲン化合物及び水素化物であるが、これに対応する処理方法には大きく分けて湿式法・吸着法・分解法の3つがある。それぞれの特徴をまとめて表2に示すが、従来はどちらかというとな経済性を考えて排気ダクト最下流部での湿式除害が主流であった。

ところが最近になって少しずつ事情が変化してきた。その第1として、特殊材料ガスの消費が上記のように増加傾向にあり、従来の対策では潜在的危険性の拡大を抑えられないとの認識が広がってきたことが挙げられる。特に水素化物については除害装置を設置して許容濃度以下に処理することが要求されるようになってきており、湿式法では充分でないと考えられるようになった。またこれらのガスは真空下で反応に供されるが、そこで使われる真空ポンプのドライ化に伴ない湿式除害装置からの水分の上流装置への逆流問題も顕らかになり、その心配のないドライ除害が望まれるようになってきた。さらには安全性・効率などの点から、発生源にできるだけ近いところで個別に許容濃度以下に処理するという考

表1 半導体排ガスの主成分

分類	化学式	性質			許容濃度 (ppm)
		可燃性	毒性	腐食性	
水素化物	$\text{SiH}_4$	○	○		5
	$\text{Si}_2\text{H}_6$	○	○		
	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	○	○	○	
	$\text{AsH}_3$	○	○		0.05
	$\text{PH}_3$	○	○		
	$\text{B}_2\text{H}_6$	○	○		
ハロゲン化合物	$\text{BF}_3$		○	○	1
	$\text{SiF}_4$		○	○	
	$\text{WF}_6$		○	○	
	$\text{F}_2$		○	○	1
	$\text{ClF}_3$		○	○	
	$\text{AlCl}_3$		○	○	
	$\text{BOI}_3$		○	○	0.5
	$\text{Cl}_2$		○	○	
	$\text{HBr}$		○	○	
	$\text{Br}_2$		○	○	0.1
その他	$\text{NH}_3$	○	○		25
	$\text{NF}_3$		○		10
	$\text{Si}(\text{CO}_2\text{H}_5)$	○	○		10
	$\text{CO}$	○	○		50
	$\text{NO}$		○		25
	$\text{NO}_2$		○		3

表2 除害方法の比較

方法	特徴	
湿式	低コスト 低除去率 水分の逆流 汎用性大	
乾式	吸着式	ランニングコスト高 完全除去 完全ドライ 処理剤選択要
	分解式	イニシャルコスト高 除去率良好 完全ドライ 適用範囲少

え方が定着し始め、コンパクトな除害装置が求められるようになってきた。

このような動きのなかで、吸着法による「個別ドライ除害」がクローズアップされるようになってきており、当社でも GTE・GTC シリーズとして商品化してきている。

## 2. ドライ除害の開発手順

排ガスの除害を必要とするプロセス及び対象となる化学物質は多種多様であり、しかも新規のものが多い。従ってドライ除害の装置化に到る手順の全てが開発的と云える(表3)。

表3 乾式除害装置の開発手順

要 点	開 発 手 順
処理対象の確定	(1) 排ガス分析法の開発 (2) 実ガスの組成分析
処理方法の選択	(3) 処理方法・処理剤の選択 (4) 実プロセスでの性能モニタリング

例えば処理対象の質・量を特定するには実際の排ガスを分析する必要があるが、過去の実施は皆無と云って良く、分析法の構築から着手する必要がある。また実ガスは反応性が高くしかも均一ではないので、安全性を最大限に考慮しつつ代表的試料を採取できるようなサンプリング方法を考案しなければならない。現実には全く前例のないことであるので、何度もサンプリング・分析を行って改良を加えてきている。

このような検討を経て明らかとなった除害対象物質について吸着剤を選定し、最終的には実ガスで評価試験を行なう。実ガス中に含まれる固形物・ミスト状物質・ラジカル等の吸着剤性能への影響は実験室では再現できないので、ユーザーのもとで行うこの試験を最も重要視している。

## 3. 排ガスの実態

半導体・液晶製造プロセスは表1に示す特殊材料ガスを中心に各種のガスが使用されており、排ガスにはその反応生成物を含めさらに多くの種類のガスが含まれる。またプロセスの進行に伴って排出濃度も変化する。以下にその1例として多結晶シリコン(Poly-Si)プロセス排ガスについて、筆者らが自社所有のLPCVD装置を使用して収集した分析結果を示す(表4<sup>2)</sup>)。

表4 Poly-Si 排ガス分析結果

サ ン プ ル	分 析 値		
	SiH <sub>4</sub> ppm	H <sub>2</sub> %	
デポ開始後	min		
	5	65	0.29
	13	44	0.31
	20	40	0.32
デポ終了後	28	38	0.31
	6	3.0	0.077
	13	<0.8	<0.02

この排ガスの特徴としては次のことが挙げられる。

- ①排出されるのはプロセスに導入されるSiH<sub>4</sub>とその分解生成物のH<sub>2</sub>である。
- ②導入されたSiH<sub>4</sub>の90%が分解されているが、分解率はプロセス条件(反応温度、真空度等)によって大きく変化する。
- ③成膜が終了しガスが停止しても数分程度はSiH<sub>4</sub>やH<sub>2</sub>の排出が続く。このデータはドライポンプでの結果であるが、油回転ポンプの場合は各成分が油に一時的にトラップされるため、成膜中の濃度は低くなるが終了後10分以上経過しても各成分の排出が認められる。

このようにSiH<sub>4</sub>のみを使用する簡単なプロセスにおいても、様々な要因によって排ガス組成が大きく変動する。このことから事前の十分な調査と実ガスによる評価試験の重要性が理解できるものと考えられる。

## 4. ガスの種類と処理剤の概要

半導体・液晶ガスに含まれる除害対象物質は、それぞれの物性からおおよそ次のように分類できる。

- (1) 水素化物(SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、AsH<sub>3</sub>、PH<sub>3</sub>等)
- (2) 有機物(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>等)
- (3) 塩基性物質(アンモニア、アミン等)
- (4) 酸性物質(SiF<sub>4</sub>、BCl<sub>3</sub>、WF<sub>6</sub>等)
- (5) その他(NO<sub>x</sub>、CO、NF<sub>3</sub>等)

これらの各成分について、それぞれの反応性に応じて以下の処理剤を用意している。

- (1) 水素化物用処理剤

モノシラン(SiH<sub>4</sub>)やホスフィン(PH<sub>3</sub>)は強い還元性物質であるので条件によっては空気中の酸素とも爆発的に反応するが、なかなか許容濃度以下にはならない。したがって乾式処理を考える場合には、酸素よりも強力な固形の酸化剤でしかも穏和に反応

させることを考えなければならない。

そこでいわゆる酸化剤ではないが酸化能力を持つものとして遷移金属類の酸化物に着目し、数多くの実験の結果何種類かの複合酸化物に有効なものがあることを見出した。

#### (2) 有機物用処理剤

テトラエトキシシラン ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) のようないわゆるアルコキシド化合物等を使う CVD プロセスでは、その分解方式や装置条件によって排ガス組成が大きく変化する。一般にはそれぞれの物質以外に、水素や水、アルコール類、炭化水素等の極めて多種類の分解生成物が排出されることが筆者らの分析で確認されている。

これらの成分はいずれも常温での反応性に乏しく、化学反応を使った除害方法を採用することは困難である。そこで活性炭やゼオライト等のなかから比較的 low molecular weight の有機物に親和性の強い吸着剤を選択し、その物理吸着によって有害成分を除去する方法を採用している。

#### (3) 塩基性物質用処理剤

$\text{NH}_3$  等は比較的強いアルカリ性を示す物質であるので、固形の酸性物質と反応させることができれば最も好ましい。活性炭のような物理吸着剤に酸を添着し、その酸との中和反応により化学吸着するという方法もあるが、実際の排ガスに適用してみると特殊な要因によりその能力が大きく阻害されることを確認した。そこで、より確実な方法として通常の無機吸着剤を採用し対応している。

#### (4) 酸性物質用処理剤

$\text{SiF}_4$  等の酸性物質については処理能力の高いアルカリ剤との反応吸着が適しているが、特定の共存物質により反応妨害を受けることがある。そこであまり妨害を受けないが処理容量の必ずしも大きくない金属酸化物系処理剤・無機吸着剤・活性炭と上記のアルカリ剤の中から、共存成分や排出量を考慮していずれかを選択するか、又は組合せることにより対応している。

以上の処理剤のほかに、(5) のような特殊な成分の除害を目的として熱分解反応や触媒反応も採用しており、それらに応じた処理剤も使用している。

なお処理剤については吸着能力もさることながら、それ以上に安全性が重要である。吸着対象自体が反応性の高い物質であるので、処理剤と対象成分の組合せによっては予想外の高反応性物質が生成することもあり得る<sup>3)</sup>。当社では開発の各段階においてガ

ス吸着後の処理剤について各種反応性試験を実施し、安全性の事前確認を行なっている。

## 5. 処理剤の組合せ

排ガス中には多様なガス成分が命まれており、単一の処理剤では処理しきれないことが多い。

例えばある種のエッチング排ガスの場合には、 $\text{Br}_2 \cdot \text{F}_2 \cdot \text{HBr} \cdot \text{HF} \cdot \text{SiF}_4$  等々の性質の全く異なる成分が排出される。アルカリ剤を使用すれば  $\text{F}_2 \cdot \text{HBr}$  等が良く除去できるが、 $\text{Br}_2$  に対しては活性炭が最も良いが、 $\text{Br}_2$  が全くとれない。 $\text{F}_2$  が存在する系では安全上問題となる可能性もある<sup>3)</sup>。そこで実際には複数の無機吸着剤を積層して、処理容量と安全性を確保している。

また別の CVD プロセスでは、 $\text{SiH}_4 \cdot \text{WF}_6 \cdot \text{HF}$  等が排出される。水素化物処理剤はハロゲン化物と反応してその機能を失うことが多いので、この場合にはハロゲン化物を処理した後に  $\text{SiH}_4$  を除去することになる。

このように完全処理のためには処理剤の最適化が必要であるが、それには再三述べるように事前の分析と実ガスでの評価が不可欠である。

## 6. 除害装置の概要

図に除害装置の概念図を示す。対象とするプロセスなどによって装置構成に若干の相違はあるが、基本的な構成は全く同一であり、以下のようなものである。

排ガスはドライポンプの吐出し部に接続された流入フランジから除害装置に流入する。通常自動バイパス弁は閉になっているので、排ガスはそのまま反応槽に導入される。反応槽内にはそれぞれの排ガスに適した処理剤が必要量充てんされており、化学反応あるいは物理吸着により有害成分が除去される。除害処理後のガスは流出フランジから工場側の排気ダクトへと排出される。

除害装置は密閉構造となっており、万一の漏えいに備えて装置内排気を工場内の排気ダクトに接続し常時換気することができるようになっている。また流入部に接点圧力計を設け、圧力が異常に高くなった場合には警報を出したり、バイパス弁を開放すると同時に製造装置に信号を送るなどの必要な安全対策をとっている。

処理剤の寿命は、反応槽の重量増加を計量する方法又は処理後のガスを予備処理部の前のガス検知器

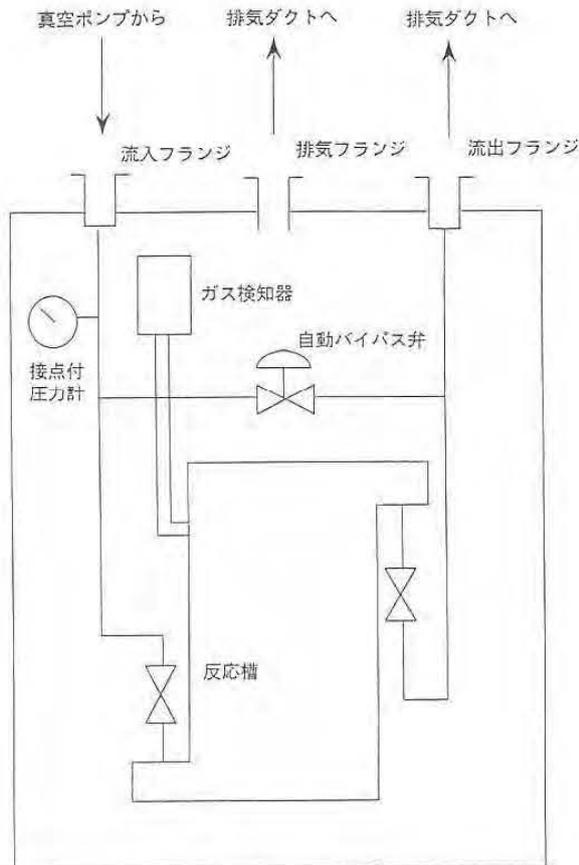


図 除害装置概念図

で検知する方法のいずれかにより予知できる。使用剤の処理剤は反応槽ごと交換するようになっている。

### 7. おわりに

冒頭でも述べたように特殊材料ガスの消費は質・量ともに引続き増大する傾向にあり、吸着法を中心とする排ガス除害に対する期待は大きい。

しかしながら同時に吸着法の限界も見えつつある。例えば液晶製造プロセスを中心に装置1台あたりの排出量が大幅に増える傾向にあり、吸着法では装置のコンパクト性を保てない状況が生じつつある。また、ユーザーからのコストダウン要請も強くなってきており、吸着剤の選択肢も狭くなる傾向にある。

これらのことから、今後は吸着法だけでなく他の方法(湿式・熱分解法等)との棲み分けや組合せを含めた、総合的な除害方法の提案が必要とされるものとみられる。

### 文 献

- 1) ガスレビュー、304、24~30 (1994)
- 2) 斎藤晴光、福永 明、大里雅昭：荏原時報、150

### 著者紹介



大 里 雅 昭  
株式会社荏原製作所 精密・電子事業本部 環境機器技術部長  
1976年 早稲田大学工学部卒業  
1976年 荏原インフィルコ株式会社入社  
1994年 合併により株式会社荏原製作所へ移籍  
趣 味 釣り



森 洋 一  
株式会社荏原製作所 環境事業本部応用技術部長  
1979年 大阪大学基礎工学部卒業  
1979年 荏原インフィルコ株式会社入社  
1994年 合併により株式会社荏原製作所へ移籍  
趣 味 サイクリング



辻 村 学  
株式会社荏原製作所 精密・電子事業本部事業推進室部長  
1974年 東京都立大学工学部卒業  
1974年 株式会社荏原製作所入社  
趣 味 水泳・テニス・外国語修得



福 永 明  
株式会社荏原総合研究所 環境研究所 排ガステームリーダー  
1975年 東京大学工学部卒業  
1975年 荏原インフィルコ株式会社入社  
1984年 株式会社荏原総合研究所へ出向  
趣 味 旅行計画

## 会員紹介

### 北炭化成工業株式会社

#### 1. 会社概要

当社は北海道炭礦汽船株式会社の石炭化学研究所とその研究成果を引継ぎ、昭和40年に発展的に独立し、設立されました。石炭の新用途の開拓を目的として行われた研究開発の中から、活性炭を中心とする公害防止薬剤とこれを用いた脱臭装置、溶剤吸着装置並びに石炭からのニトロフミン酸を用いた肥料、緑化造園工事、公園管理などのグリーンビジネスを扱う環境産業会社として数々の実績を積み、着実に発展しております。

・資本金：2億円

・従業員：90名

本社：〒335

埼玉県戸田市喜沢南1-5-5

電話 048-441-2880(代)

FAX 048-441-2887

・札幌支店：〒060

札幌市中央区北二条西2丁目15番地

(STV北二条ビル)

電話 011-281-5718

FAX 011-241-4225

・大阪支店：〒530

大阪市北区曾根崎新地2丁目5番29号

(不動ビル)

電話 06-345-1828

FAX 06-345-2444

・営業所：函館、福岡

・営業品目

(環境薬剤の製造販売・活性炭詰替工事)

活性炭(気相用、液相用)

添着活性炭(気相用)

脱硫剤 LMN

高分子凝集剤 スターフロック

微粉炭

(環境装置の設計施工・メンテナンス)

活性炭吸着脱臭装置

薬液洗浄脱臭装置

有機溶剤吸着装置

生物脱臭装置

(肥料、土壌改良剤の製造販売)

腐植酸系土壌改良剤フミゾール

混合石灰肥料パールフミン

葉面散布肥料ハニサンブ

(緑化工事の設計施工)

緑化・造園工事

飛砂防止工事

種子吹付工事

公園管理業務

(環境証明事業)

環境計量証明事業(埼玉510号)

臭気官能試験認定事業所(第27-01号)

#### 2. 脱臭装置

当社は会社発足以来、長年にわたり悪臭対策に取り組んでおり、脱臭装置の専門メーカーとして、活性炭を利用した吸着脱臭装置、溶剤吸着装置、薬液洗浄脱臭装置、各種吸着剤を手がけており、多くの実績をあげております。また、微生物を利用した生物脱臭装置にも取組みつつあります。

最近では苦情の対象となる臭気がさらに低濃度化しており、低濃度臭気に適する活性炭吸着法が益々適用されるようになっている。

脱臭装置の対象としては、下水処理場、下水ポンプ場、し尿処理場、し尿中継所、農業集落排水処理場、ゴミ焼却場、粗大ゴミ処理場、ビルピット、厨房排気、浄化槽、炭化水素類、香料などを扱う各種の化学工場など適用できる対象箇所は極めて広範である。

#### 3. 脱臭剤

活性炭吸着脱臭装置の設計施工は当社の大きな柱であり、設置した脱臭装置が毎年累積されていく。

一方で、活性炭はおおむね1年に1回の割合で、新しい活性炭と交換することになっているので、活性炭の交換作業が次第に増加し、当社の業務の大きな柱となっている。

---

Hokutan Chemical Industry Co., Ltd.

Kiyoshi Mizushima

# 関連学会のお知らせ

## ゼオライトフォーラム（講演会）

—工業的利用の新しい展開—

主催 ゼオライト研究会 協賛 日本吸着学会ほか  
期日 平成7年9月22日（金）  
場所 千代田化工建設（株）横浜本店 2号館レクチャーホール  
横浜市鶴見区鶴見中央2-12-1 ☎ 045-521-1231（代）  
（JR京浜東北線鶴見駅または京浜急行京浜鶴見駅よりいずれも徒歩8分）

ゼオライトや粘土鉱物の工業的な利用技術にはそれぞれに歴史的変遷があります。そして基礎研究の進歩によりゼオライトや粘土鉱物の姿がより一層明らかになるのに伴い、技術面での新しい展開が着実にみられます。今回のフォーラムでは、触媒反応・分離・脱臭など工業的あるいは民生面で重要な技術に関して、マテリアルのサイエンスとテクノロジーの両面から、各企業の第一線の方々にご講演いただきます。

### プログラム（仮題を含む）

10:00~10:10 開会  
10:10~11:20 「新規脱臭剤—ミズカナイト」（水澤化学工業、研究部長・佐藤梯治氏）  
11:20~12:30 「工業触媒としてのゼオライトの将来への展望」（元触媒化成工業、  
取締役企画本部長・西村陽一氏）  
13:40~14:50 「ゼオライトによる新しい触媒反応」（ダイヤリサーチ、刊行情報室部長・大竹正之氏）  
15:10~16:20 「合成スメクタイトの新しい展開」（東北工業技術研究所、  
無機素材研究室長・鳥居一雄氏）  
16:20~17:30 「エンジニアリング企業のゼオライトに寄せる期待」  
（千代田化工建設、取締役研究所長・中村宗和氏）  
17:30~17:40 閉会  
17:50~ 懇親会（講演会場近く、ビーヘルシープラザ内 Chiko にて）  
講演会参加費（講演資料代含む。当日申し受けます。）  
一般：5,000円 学生：1,000円  
懇親会費 一般：3,000円 学生：無料

### 参加申し込み方法

葉書またはFAXにて、①氏名、②所属、③連絡先（住所、電話およびFAX）、④講演会／懇親会参加の有無を明記の上、9月1日（金）まで下記にお申し込み下さい。

### 申し込み先／連絡先

〒221 横浜市神奈川区守屋町3-13  
千代田化工建設（株）総合研究開発センター 中田 真一  
☎045-441-1265 FAX 045-441-1339  
E-mail: Snakata@ykh.chiyoda.co.jp

# Tea Break

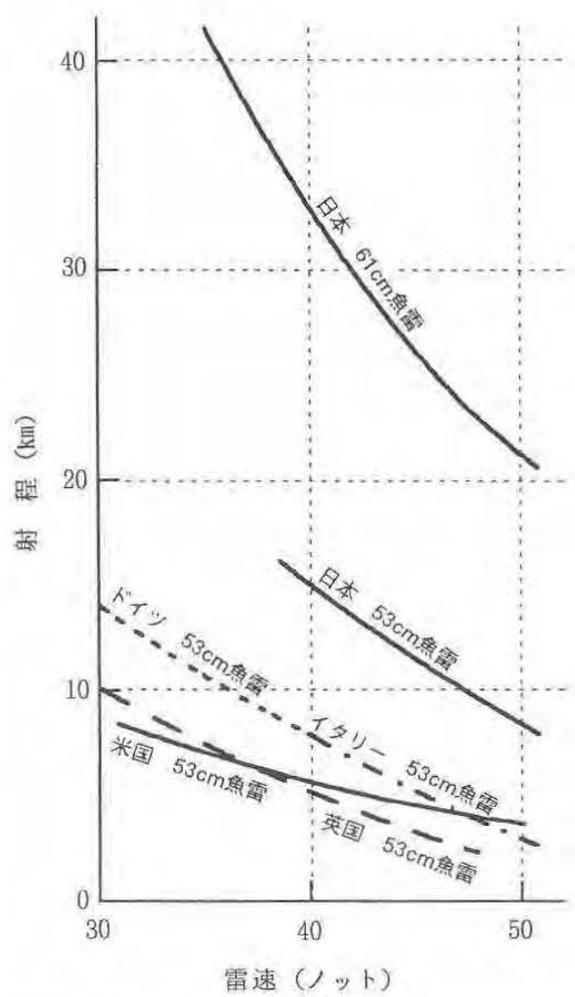
## “酸素魚雷”

### — Oxygen Torpedo —

#### 1. はじめに

今年第2次世界大戦後50年を迎え、世界各地で記念行事が行われるなど、戦後生まれた人も関心を持っていると思われるが、当時少なくとも小学生以上だった人は現在では総人口の約20%くらいと云われており、酸素魚雷を知っている人は殆どないだろう。

酸素魚雷は日本海軍の戦略兵器として1931～32年頃から開発が進められ、1933年に巡洋艦用が1935年に潜水艦用が完成された。それまでの魚雷は圧縮空気エンジンで推進するものであったため、窒素ガスの航跡が尾を引いていたので、昼間では比較的遠くからその攻撃を知ることができた。これを裏付ける古い話がある。日露戦争(1904～1905)当時日本海海戦でロシアの軍艦から発射された魚雷の航跡を発見して、直ちに魚雷方向に艦主を向け全速力で航行し、艦主の起こした波浪でその魚雷を回避したという逸話であるが、航跡が見えかつ速度が遅かったことが、このような幸運をもたらしたものと云えよう。酸素魚雷は巡航に酸素を使用するので、エンジンの起動用に使う圧縮空気の小さなアキュムレータのほかに、比較的大きな酸素のアキュムレータを備えている。この魚雷は、圧縮空気の場合よりアキュムレータが小さくとも到達距離が遠くなり、爆薬量を多く搭載でき、排気ガスは水と炭酸ガスだけのため水中に溶解して航跡が見られないという特徴を持っている。1941年スラバヤ沖海戦で実用され連合国の艦船に多くの損害を与えた。その時、日本艦隊との距離が余りにも遠いため魚雷で攻撃されたとは想像もしなかった、ということである。因に当時の各国魚雷の性能比較は次のとおりであり、この図で当時の日本海軍の酸素魚雷が欧米のものよりいかに性能が優れていたかが明瞭である。この表には無いが、搭載爆薬量も欧米のものより30～50%も多くその威力は比較にならなかった。この魚雷の開発にともない、巡洋艦や駆逐艦に搭載する小型の酸素発生装置(それぞれ30、15m<sup>3</sup>/h)が開発された。空気液化精



留式の装置であるので、船舶のピッチング・ローリングに対処するため、精留板に碁目の堰を設け、しかも船舶の低い天井のため、高さも2.3mと陸上機の半分くらいにするなど厳しい条件に対応する努力がされた。

敗戦までに製作された約200基のこれら装置のほとんどは海底の藻くずとなった。戦後、占領軍がこの辺の調査をして設計図など多くの資料が押収されたと聞く、米国では現在艦船搭載用の空気分離装置が多数製作されており、その設計は第2次世界大戦中に日本で製作された上記装置とほとんど変わらない。先年スウェーデンで開発された潜水艦の補助エンジンに酸素と燃料を使うスターリングエンジンが採用されているが、音が静かなため潜水中に使用するのであり、勿論バッテリーも設置しており、従来の方式に比し総合的にメリットがあるといわれている。このスウェーデンのシステムはフランスの潜水艦でも最近採用され、また日本の防衛庁でもこのシステムの導入が検討されているという。

問題はこのエンジンで、別に備えた液体酸素貯槽

から酸素の供給を受けて稼動するため、排気ガスは酸素魚雷と同様に水と炭酸ガスで容易に海水に溶解して航跡をとどめないことが特徴である。

このように酸素を使うエンジンが現在も潜水艦など、排気ガスの航跡を嫌う分野で使われており、類似の発想が半世紀以上を経て再現していることは、まことに興味深いことである。

しかし、いずれにしても船舶用の酸素の製造に空気液化分離という約100年も連続と続いた技術にまだ依存していることに、奇異の感がする。なぜなら最近の工業用ガス業界では、空気液化分離装置によるガスのパイピングや液体のバルク供給に対して、い

わゆる Non-cryo すなわち Non-cryogenic gas separation process によるガスの生産が増加がしてきた。酸素については PSA・窒素については PSA あるいは Membrane によるもので、現在は未だ純度の点で制約はあるが、この分野の技術の進歩は刮目に値するところである。

ここで紹介した船舶上の酸素の製造も遠からず Non-cryo になる日があるであろう。

日本酸素株式会社 コンサルタント 藤澤 志郎

## 新入会員紹介

### 正会員

- |                                  |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|
| 95-0001 今村 良平 (日本化学工業 (株))       | 95-0007 前田 洋嗣 (住友スリ・エム (株)) |
| 95-0002 内海 英雄 (九州大学薬学部)          | 95-0008 田辺 淳 (ニチアス (株))     |
| 95-0003 市川 和洋 (九州大学薬学部)          | 95-0009 児嶋佳世子 (京都大学木質科学研究所) |
| 95-0004 小西 聡史 (大阪府立大学工学部)        | 95-0010 栢野 聡 (松下電器産業 (株))   |
| 95-0005 高橋真一郎 (味の素 (株) 中央研究所)    | 95-0011 岩崎 訓 (大阪市立工業研究所)    |
| 95-0006 薄 奈保子 (松下精工 (株) 空調技術研究所) | 95-0012 人見 充則 (近畿大学 (大学院生)) |

## 編集委員

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

Adsorption News Vol.9 No.3 (1995) 通巻No.34 1995年8月1日発行

事務局 〒106 東京都港区六本木7-22-1  
東京大学生産技術研究所 第4部 鈴木研究室気付  
TEL: 03-3408-1483 FAX: 03-3408-1486

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

Institute of Industrial Science, University of Tokyo  
7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106, JAPAN  
Tel. 81-3-3408-1483 Fax. 81-3-3408-1486

Editorial Chairman

Prof. K. Kaneko  
Faculty of Science, Chiba University  
1-33 Yayoi, Inage, Chiba 263  
Tel. 81-43-290-2779 Fax. 81-43-290-2788