

# Adsorption News

Vol.14, No.1 (March 2000)

通巻No.52

## 目 次

○巻頭言	
知的好奇心と水 .....	山本 周治 2
○会 告	
第12回吸着シンポジウムのお知らせ .....	3
第14回日本吸着学会研究発表会のお知らせ .....	4
○FOA7スクエア .....	4
○日本吸着学会学術賞受賞記念寄稿	
少し早い研究回顧 .....	堤 和男 5
○研究ハイライト	
単一シリンダー状細孔内における相転移 .....	森重 國光 6
動的格子変位による固体表面の吸着および触媒作用の制御 .....	井上 泰宣 10
○技術ハイライト	
活性炭によるゴミ焼却炉排ガス中のダイオキシン類除去 .....	安武 重雄 16
○研究室紹介	
名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻 架谷研究室 .....	21
○関連学会のお知らせ	
第18回関西界面科学セミナー (2000年8月3日-4日) .....	15
European Conference on Surface Science (September 5-8, 2000) ...	20
The 2nd Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (May 14-18, 2000) ...	22
50th Canadian Chemical Engineering Conference (October 15-18, 2000) .....	27
AIChE Los Angeles Annual Meeting (November 12-17, 2000) ...	27

日本吸着学会  
The Japan Society on Adsorption

## 巻頭言

### 知的好奇心と水

オルガノ株式会社 山本周治



寒く澄み切った夜空に満天の星、宇宙の存在が実感できる光景です。しかし、よく見ると全く星の光のない暗黒なところがあります。その部分を普通の望遠鏡で見ても何も見えませんが、超高性能な望遠鏡で観測すると無数の星が確認できます。すばる望遠鏡のHPには、視野角2分、露光12時間で撮影された深宇宙の赤外線写真が載っています。光の色によって何億光年の星という区別がされ、100億光年かそれ以上の宇宙の初期に生まれた星もあるとのこと。感嘆するのは、視野角の狭さ、途方もない露光時間をかけて撮影された画像で、10時間以上も露光していながら結像にズレを生じていません。宇宙軌道上ではなく地上の、しかも光学式望遠鏡という関係者のこだわり、情熱を感じます。究極的な事象を見極めようとするれば研究手段、施設、考え方などに革新性が必要になります。

その思想は多くの分野に共通し、なぜ、どうして、という疑問を掘り下げていくと未知が解明され、不可能なことすら可能になります。

オルガノは多くの水処理技術の開発を通じて産業の発展に寄与し、ベンチャー企業から今日の姿へと成長しました。創業以来、技術立社を標榜し、間断なく研究開発を続けておりますが、この間、研究者の若返りと共に思考方法、実験方法なども変わりつつあります。

「水」に対しても、究極的な事象や根源的な状態、例えば水の構造と水処理技術との関係などを考えはじめています。そもそも水とはどういうものなのか、積み上げ方式でやっている現在の水処理技術はこれによいのか、水の構造まで考えるのはマイクロすぎるのかなど、日夜頭を悩ます課題です。

知の探求が深みを帯びてきたのかも知れません。現象の追求がより根元的な事象を把握するというレベル、即ち原子レベルのマイクロな世界をその場で観察するという域に近づいているのでしょう。

水処理技術は吸着・分離・イオン交換の各技術を根幹とし、それらの発達分化させ、更に他の補完的付加的な技術が全体最適で組み合わせられたものです。

水処理技術自体は大変に古い工業技術で、商業化は16世紀の半ばの飲料水用の濾過装置を基点とするとのこと。以来250年も分離技術としての濾過は進歩を続け、現在も膜分離という形で更なる発展を期して研究開発が続けられています。知識の積み重ねです。

知識は日々新たなものを積み重ねていくものであり、過去のものとも合まって企業力を左右するものです。

私は、学会等で発表される研究論文は質の高い「知識」だと思います。論文は、見て、聞いて、本で読んで分かるという知識レベルから、一定の条件下で再現性があることを検証し、仮説なり定説に導く科学的なアプローチの成果まで含みます。特に専門的に細分化され、段階的に深く掘り進められた研究成果は特に価値のある人類共通の知識と考えています。

その知識を社会的に価値あるものに変えていくのが私ども

の仕事であり、それを可能にするのは知恵だと思います。知恵は知識をベースにアイデアや考え方を創造的に組み上げたものであり、それ自体が高度な知識として認識され、創造的に応用されることにより画期的なものを生み出します。研究開発の価値はここにあると思います。

知識ではなく知恵が大切なのだ、ということも言われます。しかし科学技術の世界では浅薄な知識では素晴らしい知恵が湧くはずはなく、多面的かつ高度な知識が必要になります。そのように考えると、研究活動の日々は人類のために価値ある知識を創造することであり、大きな知恵となって社会に還元されてこそ評価されるものだと思います。

さて、私共の仕事の対象になっている「水」はまことに特異な特性を持ち、それ自体で十分に知的好奇心を満足させてくれます。多種多様な切り口、見方をされる現代の妖怪です。

地球環境問題と水は密接に関連しているため、これからは物質としての水を研究することが益々必要になると思います。

水は宇宙に普遍的に存在する物質といわれますが、液体の水が存在する条件は極めて限られています。水で覆われた地球は生きていともいわれます。水は不思議な物質で、凍結水(氷)、常温、高温、熱水、高圧高熱水、超臨界水などの形で工業的に利用され、河川湖沼水などの自然水も千差万別です。しかしどの水もモノをよく溶かす性質があります。そのため、水を利用するには浄化が必要となり、水処理技術の出番が来るという次第です。水は科学の器、という比喻もあるくらい総合的な科学技術で成り立っています。

水が面白くないはずはありません。

以上、知的好奇心、知識の価値と知恵、水の特異さなどについて日頃感じていることを概括的に述べて頂きました。

最後になりましたが、吸着学会の数多くの研究成果がよりよい社会の実現に役立つことを祈念して巻頭言と致します。

山本 周治

#### 略歴

1960年3月 日本大学工学部工業化学科卒業  
1960年4月 (株)オルガノ商会入社  
「現オルガノ株式会社」  
1985年 環境技術部長  
1990年 環境事業部長  
1996年 取締役総合研究所長  
1998年 常務取締役プラント事業本部長  
1999年 常務取締役・研究開発担当

#### 自己紹介

水処理事業の最前線で40年間仕事を続け、テニス、読書、オーディオ、パソコンとも長い付き合いをしている。もって生まれた好奇心は未だ衰えず技術の進歩を楽しくウォッチングしている。水の話を特に好む。

## 第12回吸着シンポジウムのお知らせ

**主 題** 吸着技術の最新応用展開  
**日 時** 平成12年8月24日(木) 13時～25日(金) 12時  
**会 場** 日向勤労総合福祉センター「日向ハイツ」  
(宮崎県日向市大字日知屋字米の山682-254、TEL: 0982-53-0666)

### プログラム

**第1日目 8月24日(木) 13:00～17:00**

**講演1** 伊藤 陸弘 (富士シリシア化学株式会社)

湿度スイング冷房(HSA)による空調システムの可能性

**講演2** 岡野 浩志 (株式会社 西部技研)

吸着式デシカント空調用低温再生型ハニカム除湿ロータ

**見学1** 松野工業株式会社(東臼杵郡門川町南町1150-3、TEL0982-63-0344)

ガラスビーズの製造及びこれを利用した多孔質ガラスパイプの製造システム

**見学2** 富士シリシア化学株式会社(日向市大字日知屋字木原16303-3、TEL0982-53-7051)

シリカゲルの工業生産及びその利用

**懇親会** 18:30～20:00 (日向ハイツ)

**第2日目 8月25日(金) 9:00～12:00**

**講演3** 音羽 利郎 (関西熱化学株式会社)

活性炭電極を応用した脱塩法

**講演4** 神保 隆志 (東洋カルゴン株式会社)

最近の水処理の話題と活性炭

**講演5** 川村 佳秀 (富士紡織株式会社)

吸着剤としてのキチン・キトサンの可能性

**宿 泊** 会場の日向ハイツには西日本観光に依頼し約40名分を確保しています。本号に同封の別紙によりお申し込みください。  
**会場へのアクセス**：宮崎空港でJRに接続しています。日豊本線特急で日向市まで約1時間です。日向市駅より日向ハイツまで  
タクシーで約15分(公共交通機関はありません)ですが、時間を決めて送迎バスを用意します。  
(割引航空券、JR券の予約は西日本観光にお申ください)

**参加費** 吸着学会会員：5,000円、学生会員：2,000円、非会員：10,000円  
懇親会費：6,000円

**参加申込締切** 8月10日(木)(定員50名になり次第締切)

(但し、西日本観光への宿泊等の申込は7月25日(火)まで)

**参加申込方法** (1)氏名、(2)会員番号、(3)連絡先の住所、所属、電話・FAX番号・E-mailアドレス、(4)懇親会の参加/不参加を記入して、葉書またはFAX、E-mailで下記までお送り下さい。

大阪市立工業研究所 安部 郁夫  
〒536-8553 大阪市城東区森之宮1-6-50  
TEL: 06-6963-8045 FAX: 06-6963-8049  
E-mail: abe@omtri.city.osaka.jp

## 第14回 日本吸着学会研究発表会のお知らせ

日本吸着学会・日本溶媒抽出学会連合年会  
第14回 日本吸着学会研究発表会  
第19回 日本溶媒抽出討論会

主催：日本吸着学会，日本溶媒抽出学会

会期：平成12年10月19日(木)，20日(金)

会場：日本原子力研究所 東海研究所 先端基礎研究センター棟および大講堂  
(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4)

発表申込締切：平成12年7月7日(金)

予稿原稿締切：平成12年9月14日(木)

参加登録予約申込締切：平成12年9月14日(木)

発表申込方法：E-mailまたは郵便はがきで、1. 講演題目、2. 発表者氏名、3. 所属（勤務先又は大学名、郵便番号、所在地、電話、FAX、E-mail）を記入し、下記あてにお申し込み下さい。

申込先・連絡先：E-mail：rengou@nucef.tokai.jaeri.go.jp

郵便：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

日本原子力研究所物質科学研究部抽出分離化学研究グループ内 連合年会事務局 長縄弘親宛

TEL (029)282-6256 FAX (029)282-6723

(詳細は次号に掲載)

## FOA7スクエア

### 1. FOA7に向けての準備進捗状況

現在、N.Lemcoff博士とG.Baron教授の助けも得て、参加者の募集、およびプログラム案が進行しつつあります。2月20日現在で50件を超える論文発表の申し込みを受けております。申し込み者の中には、まだAbstractを送ってきていない方もいますので、こちらの方には催促をしています。

エクスカッションは有田焼の窯元めぐりと決まりました。詳細なスケジュールを検討しております。また、参加者の増加が予想されますので、現状のルークプラザホテル、ホテルニュー長崎に加えてプリンスホテルの利用も交渉中です。最新情報は下記ホームページでご確認ください。

### 2. ホームページへのご案内

アドレスは <http://pchem2.s.chiba-u.ac.jp/FOA7/> です。本会議までの予定、暫定的なプログラム等、随時更新しておりますので御覧下さい。長崎の地図や交通機関に関する既存のサイトにはリンクできるように設定してありますのでご利用ください。英文での会場、長崎に関する情報ページは独自に作成中です。3月中には公開する予定ですので、海外の方に宣伝していただけると幸いです。

### 3. Abstractの締め切り

Abstractの締め切りは既に過ぎております。論文発表を希望される方で未提出の方はA4用紙一枚のAbstractを至急お送り下さい。また口頭あるいはポスターの発表形式の希望、連絡先もお知らせ下さい。原稿はそのまま学会当日の要旨集として編集いたします。原稿はMS-Wordによる添付ファイルとしてe-mailでお送りいただくか、あるいはカメラレディの原稿を御郵送ください。送付先は、下記の通りです。

FOA7@pchem2.s.chiba-u.ac.jp あるいは、

〒263-8522 千葉県稲毛区弥生町1-33 千葉大学理学部化学科 鈴木孝臣 宛

## 日本吸着学会学術賞受賞記念寄稿

少し早い研究回顧

豊橋技術科学大学 堤 和 男



この度は「日本吸着学会学術賞」を授与いただき、大変名誉に思うと共に学会員ならびに関係各位に深く感謝いたします。

私が最初に「吸着」に関与したのは昭和40年頃かと思う。当時修士の研究で「金属酸化物のメカノケミストリー」をテーマとして、金属酸化物にメカニカルなエネルギーを加えることによりどのようなケミカルな変化が起こるかを調べていた。バルクの構造、表面構造、粒子の集合形態などが変化してケミカルな特性に影響を与えるわけだが、特に表面構造については吸着関連の特性の解析が必要であった。しかし、その頃研究室には適当な装置もなく、当時の「労働省衛生研究所」および「東京工業試験所」のお世話になった。労衛研では松村博士（現日本吸着学会監事）のご指導のもとで容量法吸着装置を用いて窒素の吸着等温線を測定し比表面積を計算した。それまでガラス製の真空装置を扱ったことが無かったので、水銀を用いた拡散ポンプにはややビビった。東工試では熱測定の第一人者天谷博士（その後群馬大学教授）のご指導で試作中の熱量計を用いて溶解熱および浸漬熱の測定を行った。溶解熱はともかく浸漬熱は測定がかなり困難であった。それは浸漬熱が表面状態に敏感で（だからこそ表面解析の貴重な手法でもある）、実験条件を適切に制御することが難しかったわけである。当時は Lehigh 大学のグループが浸漬熱の測定により表面の解析を活発に行っており、かなり悔しい思いをした。しかし、その頃手をつけた「カロリメトリー」への興味がその後の私の研究方向を決めた。

博士課程では「ゼオライト」を研究対象とした。ゼオライトは当時触媒としての機能が注目され始め米国モービル社が世界をリードしていた。ゼオライトの触媒活性は様々な観点で議論されていたが、そのうちの一つが「静電場説」であった。静電場と聞くと修士課程の頃に読んだ Zettlemoyer らの浸漬熱についての文献を思い出し、また当時苦労した熱測定の手法が役に立った。各種ゼオライトの静電場強度を浸漬熱により測定すると同時に結晶構造を基にした計算も行って、ゼオライト表面の静電場が活性に寄与することを立証し学位論文の一部として結実させた。

その後フランスへ留学する機会を得て、「複合材料の界面」をテーマとした。複合材料が形成する界面は固-固あるいはその前駆体としての固-液であって、吸着より「付着」の問題であった。したがって、熱測定で対象とするエンタルピーまたは内部エネルギーの問題とは異なって、自由エネルギーが対象である。熱力学を少しでもかじると明らかだが、Gibbs-Helmholz の式からこれらは似て非なるパラメータであって、熱測定でいくら精密な実験をしても自由エネルギーを定量化できない。もっとも余り深く考えなければ、経験的な式は多数ある。留学中にリヨンの触媒研究所の Gravelle 博士やマルセーユの熱化学研究所の Rouquerol 博士の研究室を訪ねて、表面解析を対象とした精密な熱測定装置に驚嘆した。

帰国後は熱測定でも「吸着熱」の直接測定に熱中した。こ

れは、滞仏中に聞いた Gravelle の言「化学反応は物質収支とエネルギー収支が重要なのにエネルギー収支が軽視されている」、および「固体表面の活性を吸着熱の測定で解析すると素晴らしく美しい結果を得る」という Rouquerol の言葉に触発されたからである。幸いに良き共同研究者に恵まれ、自分の思っていたことおよび望んでいたことはこの時期にかなり達成された。

数年で現在の任地に赴任してからは、「複合材料、多孔材料、微粒子」を対象として「付着と吸着」を研究テーマとした。留学中に何となくモヤモヤしていた「Adhesion と Calorimetry」を積極的に関連付けようと試み始めた。もともと、吸着も付着も表面（界面）現象には相違なく、熱力学的導出はともかく両現象共に自由エネルギーの低下を伴って起こることは自明である。上記の三つの材料は用途あるいは形態が異なるために、吸着・付着面での解析をするにしても手法が異なってくる。その結果、吸着（熱）、浸漬熱、接触角、クロマトなど多岐に亘るホームメイドの装置を駆使することで、モヤモヤが少しずつ解決しているのが最近の状況である。もちろん、この間には科学の示す現象が美しい吸着熱として反映された多くの例を得ているし、かくも明確に理論を再現するかと言いたくなるような吸着挙動も得ている。その点では、「熱測定はごみ箱あさりみたいなもので、そこから真実をつかまえるのが研究者である」と明言された先達に、胸を張ることができる。

このように「三つ子の魂百まで」の通り研究生活のほとんどが「吸着」に関連しており、今までに発表した学術論文も約半数が「吸着」関連である。現在大学から与えられている任務は研究ではなく管理である。しかし、「アガリ」と言われても興味は持ち続けている積もりであり、本年7月にはリヨンでの「触媒カロリメトリー」の国際会議で非才も省みず老骨に鞭を打って基調講演を行う予定である。

この賞を励みにもう少しは頑張るって次の回顧談では後輩に訓辞でも垂れようかと思えます。

堤 和男 豊橋技術科学大学副学長

略 歴

1968年 東京大学大学院理学系研究科博士課程中途退学  
東京大学生産技術研究所助手、講師、豊橋技術  
科学大学助教授を経て、  
1986年 豊橋技術科学大学物質工学系教授  
1996年 現職  
現在に至る

## 研究ハイライト

### 単一シリンダー状細孔内における相転移

#### Phase Transitions in a Single Cylindrical Pore

岡山理科大学理学部化学科  
Department of Chemistry, Faculty of  
Science, Okayama University of Science

森重 國光  
Kunimitsu Morishige

#### 1. はじめに

メソ多孔性固体への気体の吸着は通常吸着等温線中にヒステリシスを伴う吸着量の急激な増大(ステップ)を生じる<sup>1)</sup>。このステップは細孔内で気体から液体への相転移が生じることによる。細孔内液体は、冷却により凝固する。このようなメソ細孔内での吸着層の相変化についての研究は長い歴史をもっており、これまでも膨大な量の情報が蓄積されている。しかし、シリカゲルや多孔性バイコールガラスなどの従来のメソ多孔体は複雑な細孔構造を有しており<sup>2)</sup>、そのため測定結果の解釈に大きな困難をともなう。単一の細孔の形状による効果と細孔が連結していることによる効果とを区別して取り扱うことができないことが多い。1990年代に入り、MCM-41<sup>3)</sup>やFSM-16<sup>4)</sup>などの規則性メソ多孔体が開発されたことによって、このような状況は一変することになる。これら規則性メソ多孔体は細孔径が一様で、互いに独立したシリンダー状細孔を有している。個々の細孔は連結していないため、細孔内の吸着相は互いに独立した挙動を示すと考えられる。多くの理論的検討は単一のスリット状細孔やシリンダー状細孔モデルに基づいて行われることが多く、理論やシミュレーションの結果との直接的な対比が可能となる。細孔内での相転移全般に関する研究動向については総説<sup>5)</sup>を参照していただきたい。本稿では、我々がここ数年間にわたり集中的に取り組んできた結果を紹介する。

#### 2. 実験

##### 2.1 試料

測定試料としてMCM-41<sup>3)</sup>メソポーラスシリカとSBA-15<sup>6)</sup>メソポーラスシリカを用いた。SBA-15は酸性条件下で非イオン性界面活性剤を用いて合成される。MCM-41と同じ六方配列構造のシリンダー状細孔を有する。MCM-41はBeckらの方法<sup>3)</sup>を参考にして、研究室独自の操作で合成した。SBA-15は膨潤剤としてのメシチレンとC<sub>18</sub>EO<sub>10</sub>あるいはPluronic P123界面活性剤とを用いて、Zhaoらの方法<sup>6)</sup>により合成した。多孔体中の鋳型有機物は813K(MCM-41)あるいは773K(SBA-15)で8時間空気流通下で焼成することによって取り除いた。液体窒素温度でのN<sub>2</sub>吸着等温線はす

べて毛管凝縮に基づく明瞭なステップを示した。これら規則性メソ多孔体の表面積と細孔容積から完全なシリンダー状細孔を仮定して細孔径( $r$ )を求めた。

##### 2.2. 測定

液体窒素温度以外での吸着等温線の測定は、閉鎖循環型冷凍機を用いたクライオスタットと自作の半自動型吸着測定装置を使って行った<sup>7)</sup>。X線回折の測定は対称透過法でMoK $\alpha$ 線を使用して行った。回折装置は回転対陰極のX線発生源と半導体検出器を備えた2軸粉末回折計(リガク、RINT 2500)である<sup>8)</sup>。試料温度は閉鎖循環型冷凍機を用いたX線回折用のクライオスタットにより制御した。

#### 3. 結果と考察

##### 3.1. 気液相転移(毛管凝縮)

毛管凝縮にともなうヒステリシスの機構は長年にわたり多くの研究の対象となってきた<sup>9)</sup>。微視的統計力学理論<sup>9, 10)</sup>から、このヒステリシスは単一の細孔内における準安定状態の存在によっても生じることが示されている。この理論によれば、毛管凝縮にともなう吸着のジャンプ(吸着量が圧力に対して不連続的に増加する)は温度上昇とともに減少して、細孔臨界温度( $T_{c0}$ )で消失する。 $T_{c0}$ は細孔径に依存するが、バルク流体の臨界温度( $T_c$ )よりかなり低い。これにともなう、ヒステリシスループも温度上昇とともに縮小して、最終的にヒステリシス臨界温度( $T_{c0}$ )で消失する。細孔内での準安定状態は $T_{c0}$ で消失するため、一般的に $T_{c0}$ と $T_{c0}$ は等しいと考えられてきた。 $T > T_{c0}$ で吸着と脱離等温線は一致し、 $T < T_{c0}$ でヒステリシスループが生じる。しかしながら、多孔体は必ずある程度の細孔径分布をもつために、毛管凝縮による吸着ジャンプはなだらかになり、そのために吸着ジャンプそのものの消失に基づいて実際のメソ多孔体系での $T_{c0}$ を決定することは困難である。その代わりに、多くの研究者は上に述べたような温度に対する吸着ジャンプの変化が実際の多孔体系では温度上昇にともなうヒステリシスループの縮小と最終的な消失という形で現れると信じてきた。

我々は以上のような理論的予測を確かめるために、単一のシリンダー状細孔を有するMCM-41メソ多孔体を用いて、Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>およびCO<sub>2</sub>の吸着・脱離等温線を広い温度範囲で測定した<sup>7, 11)</sup>。典型的な測定例をFig. 1と2に示す。単一細孔内での準安定状態を考えた理論的予測と一致して、ヒステリシスループは温度上昇とともに縮小して、最終的に消失している。ヒステリシスが消失する温度から、 $T_{c0}$ として $r=1.2\text{nm}$ の細孔に対して約62K、 $r=2.1\text{nm}$ の細孔に対して約100Kという値が得られる。次に、 $T_{c0}$ が $T_{c0}$ に等しいかどうかを確かめるために、吸着等温線中のステップの勾配について温度依存性を調べた。2次元臨界温度の測定に用いられた方法<sup>12)</sup>に従って、吸着ステップの勾配の逆数を温度に対してプロットした。 $T_{c0}$ 以上の温度でこの量は急速に増大し、一方より低い温度では小さな値をとるものと予想される。しかしながら、MCM-41のような実際の多孔体に対し

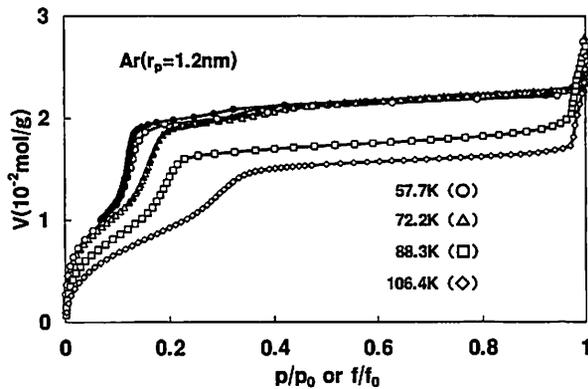


Fig. 1 Temperature dependence of the adsorption isotherms of Ar on MCM-41 of  $r=1.2$  nm. The isotherms at 57.7 and 72.2 K are plotted against relative pressure ( $p/p_0$ ) while those at 88.3 and 106.4 K are plotted against relative fugacity ( $f/f_0$ ). Desorption points are expressed by closed symbols.

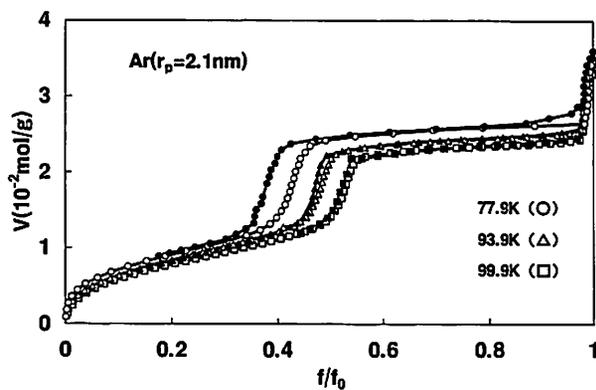


Fig. 2 Temperature dependence of the adsorption isotherms of Ar on MCM-41 of  $r=2.1$  nm. Desorption points are expressed by closed symbols.

ては、シリンダー状細孔のもつ擬一次元性や細孔径の不均一性などにより、毛管凝縮にともなう吸着ステップはなだらかになる。Fig. 3に示すように、温度に対するステップの勾配の逆数のプロットは $T_{ch}$ で折れ曲がらず、もっと高い温度で変化している。多くの研究者が考えてきたように $T_{ch}$ と $T_{cp}$ が等しいのならば、 $T_{ch}$ で折れ曲がるであろう。明らかに、MCM-41の独立細孔内では $T_{ch}$ と $T_{cp}$ は同じではない。プロットが折れ曲がる点から、 $r=1.2$ nmの細孔内のArに対して $T_{cp}$ は約98Kと推定される。 $T_{cp}$ は $T_{ch}$ よりはるかに高温である。

細孔半径の逆数に対する $T_{ch}$ と $T_{cp}$ の $T_c$ からのずれのプロットはFig. 4のようになる。理論<sup>9,10</sup>によれば、このようなプロットは直線になるはずであり、実験結果はこれと一致している。CO<sub>2</sub>やC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を除く気体に対して、 $d/rp$ と $(T_c - T_{ch})/T_c$ のプロットは原点を通る単一の直線上にのっている。バルク値からの $T_{cp}$ のずれは $T_{ch}$ に対する場合よ

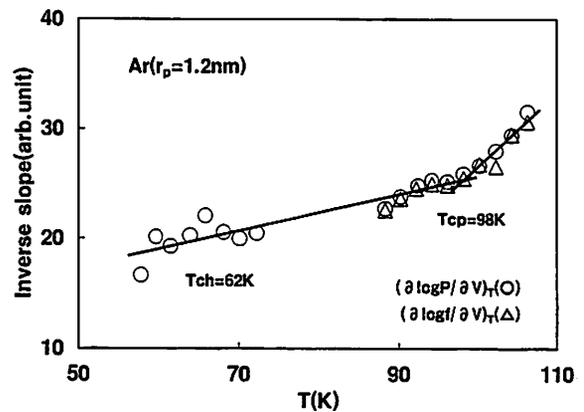


Fig. 3 Temperature dependence of the inverse slope of the adsorption jump associated with capillary condensation of Ar within MCM-41 of  $r=1.2$  nm. The inverse slope at higher pressures is estimated on the basis of both pressure  $(\partial \log P / \partial V)_T$  and fugacity  $(\partial \log f / \partial V)_T$ .

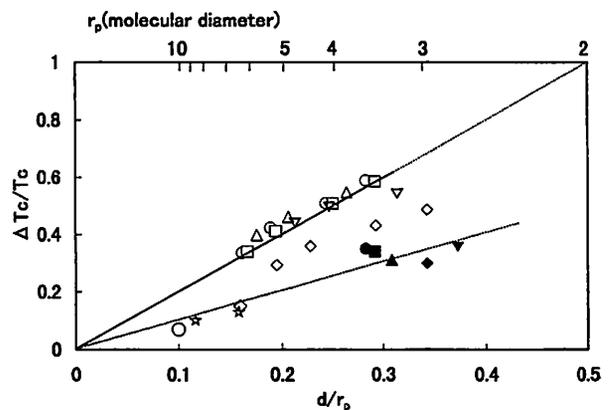


Fig. 4 Plots of  $(T_c - T_{ch})/T_c$  and  $(T_c - T_{cp})/T_c$  against  $d/rp$  for fluids in mesopores. Ar(O), N<sub>2</sub>(Δ), O<sub>2</sub>(□), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(▽), CO<sub>2</sub>(◇), and Xe(☆). Open and closed symbols denote  $T_{ch}$  and  $T_{cp}$ , respectively. Four points at smaller values of  $d/rp$ , which deviate significantly from the linear relationship for MCM-41, denote the reported results (Refs.30 and 31) of  $T_{ch}$  for conventional mesoporous adsorbent. Both the solid and broken lines are guides for the eye.

りかなり小さい。この図には、他の研究者たちによるバイコールガラスおよびシリカゲルに対する $T_{ch}$ の結果も示されている。これら連結細孔構造を有する多孔体に対する $T_{ch}$ のバルク値からのずれはMCM-41に対するものよりかなり小さい。Gubbinsら<sup>9</sup>は、このような差は細孔構造の違い、すなわち従来の多孔体が連結細孔構造をもつために生じると考えている。連結細孔構造をもつ規則性メソ多孔体のMCM-48を用いた同様な測定を行う必要がある。ごく最近、Bhatiaら<sup>13-16</sup>はわれわれの実験結果を解析して、かれらの理論的予測と一致することを見出している。

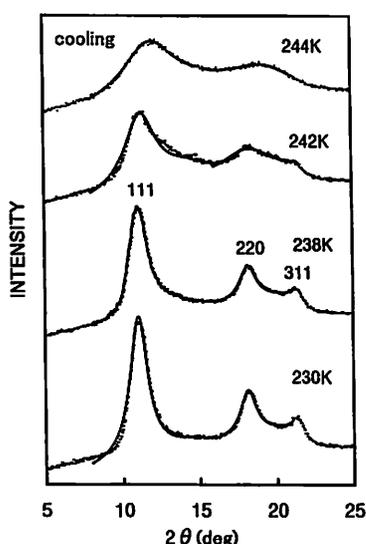


Fig. 5 The change of x-ray diffraction pattern of H<sub>2</sub>O confined in MCM-41 of radius 2.9nm upon cooling. Solid lines are Lorentzian fits to the data.

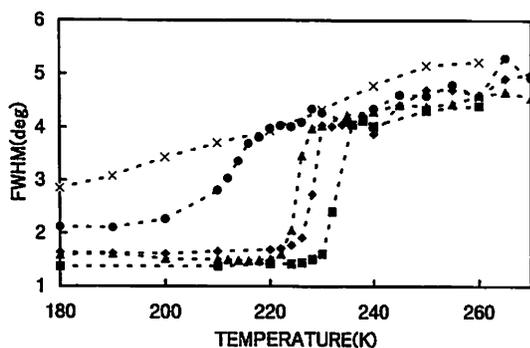


Fig. 6 Peak width (FWHM) as a function of temperature for H<sub>2</sub>O confined in MCM-41. In order to improve clarity, only the data upon cooling are given. Radius 1.2 nm (X), radius 1.45 nm (●), radius 1.75 nm (▲), radius 1.80 nm (◆), and radius 2.10 nm (■). Smooth curves are guides for the eyes.

### 3.2. 液固相転移

多孔性シリカのメソ細孔内における水の凝固・融解挙動は半世紀以上にもわたりさまざまな手段によって調べられている<sup>17)</sup>。これらの研究から、以下のようなことがわかっている。細孔内には、中心部の自由水と細孔壁近くの束縛水の2種類の水がある。自由水の凝固・融解にはヒステリシス効果が存在し、形成される氷は通常の六方晶氷ではなく、準安定な立方晶氷である。束縛水の凝固・融解は自由水よりもより低温で非常にゆっくりと生じ、ヒステリシス効果を示さない。しかしながら、何故準安定な立方晶氷が細孔内で形成されるのか、ヒステリシスの起源は何かなど、多くの問題が未解明のままである。Fig. 5は  $r=2.9\text{nm}$  の細孔内の水に対して、X線回折パターンの温度変化を示している。バルクの融点273.2 Kよりもかなり低い244Kにおいても、まだ回折パターンは

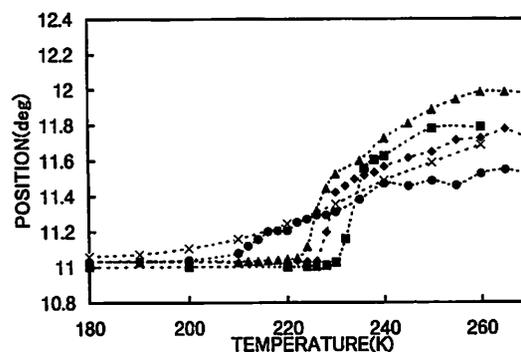


Fig. 7 Peak position as a function of temperature for H<sub>2</sub>O confined MCM-41. In order to improve clarity, only the data upon cooling are given. Radius 1.2 nm (X), radius 1.45 nm (●), radius 1.75 nm (▲), radius 1.80 nm (◆), and radius 2.10 nm (■). Smooth curves are guides for the eyes.

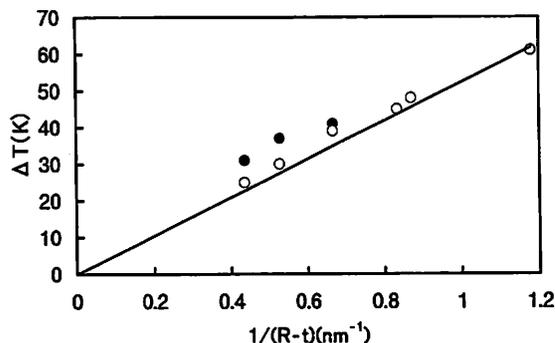


Fig. 8 Melting and freezing point depression against  $1/(R-t)$ . The straight line denotes a proportional constant between  $\Delta T$  and  $1/R$  calculated on the basis of the Gibbs-Thomson equation. Open and closed symbols denote melting and freezing point depressions, respectively.

非常にブロードであり、細孔水が過冷却状態にあることがわかる。242Kに冷却すると、急速に回折パターンが変化し、凝固が始まる。  $2\theta = 12^\circ$  付近の主ピークに、固体に特有なシャープな成分と液体に特有なブロードな成分が重なっていることから、液体と固体が共存していることがわかる。すなわち、この細孔内の水の凝固は一次の相転移である。各ピークは立方晶氷の(111)、(220)、(311)反射に指数付けできる。冷却の後、温度を上げていくと凝固点と融点の間に約6 Kのヒステリシスが観測された。ところが、凝固・融解のヒステリシスは細孔半径が2.1nmまで減少するとなくなった。 $r=2.1\text{nm}$ 以下の細孔に対して、主ピークの幅と位置を温度に対してプロットすると Fig. 6および Fig. 7のようになる。Fig. 6から、細孔水の凝固点は細孔径の減少とともにさらに低温側に移動することがわかる。 $r=1.2\text{nm}$ の細孔内の水の凝固は非常にゆっくりと進行し、凝固点を特定することができない。Fig. 7からは、水から氷への変化が密度の減少を

ともなうことに対応して、凝固によりピーク位置が低角に急激に移動することがわかる。細孔径が $r=1.2$  nmになると、ピーク位置の移動も連続的になり、密度変化が徐々に生じることを示している。これらのことから、 $r=1.2$  nmのメソ細孔内でアモルファスな氷が生じているように思われるが、実際には結晶性の氷が生成している<sup>18)</sup>。

束縛水の厚み ( $t$ ) はほぼ2分子層であるとされているので<sup>19)</sup>、その厚みを細孔半径から差し引くと、円柱状の自由水の半径( $r-t$ )が求まる。その逆数に対して融点・凝固点の降下度をプロットするとFig. 8のようになる。融点の降下度はほぼ原点を通る直線関係を示している。束縛水の厚みを考慮しないと、このプロットは原点を通らなくなる。また、この図から、細孔径が減少して凝固点降下が40K以上になると、凝固・融解のヒステリシスが見られなくなることもわかる。凝固・融解のヒステリシスを説明するために、単一のシリンダー状細孔に基づいたいくつかの仮説が提出されている<sup>20-24)</sup>。しかし、それらのほとんどのものは今回観察したヒステリシスの細孔径依存性を説明することができない。ヒステリシスはある大きさ以上の細孔で生じ、それ以下で消失する。細孔内の空間に液体を制限することによって、サイズ効果による相図の移動が生じる(熱力学的過冷却)。また、液体は一般に結晶化に対するエネルギー障壁の存在のためにその熱力学的凝固点以下の温度まで過冷却できる(真性の動力的過冷却)。均一核形成では、このエネルギー障壁は過冷却度を増すことによってのみ減少させることができる。しかしながら、バルクの液体は熱エネルギーがその減少したエネルギー障壁とほぼ等しくなる温度(最大過冷却温度)より低温に過冷却することができないことがよく知られている。したがって、メソ細孔内の液体の性質がバルク液体とほぼ同じであるなら、細孔内の液体もその温度以下に過冷却することは不可能である。言葉を換えて言えば、サイズ効果に基づく熱力学的過冷却によってその液体本来の最大過冷却温度以下に過冷却された液体は、凝固・融解間にヒステリシスを生じなくなる。水の最大過冷却温度は233Kである<sup>25)</sup>。Fig. 8を見ると、丁度この温度の付近でヒステリシスが消失していることがわかる。以上のような動力的過冷却によるヒステリシスは塩化メチル<sup>26)</sup>やメタノール<sup>27)</sup>に対しても観察される。したがって、これら液体の凝固は細孔中心部での均一核形成を通して進行するように思われる。

メタノールは同じく水素結合性の液体であるが、非常に複雑な凝固・融解挙動を示す<sup>27)</sup>。 $r=3.9$ nm以下の細孔内でメタノールは冷却するとガラス状態になる。これ以上の大きさの細孔内で、凝固により結晶性固体が形成されるが、相転移温度や固体構造の細孔径依存性は複雑である。おそらく細孔内の液体メタノールの性質が細孔径に大きく依存するためであろう。 $r=2.9$ nm以下の細孔内での $N_2$ 、 $CO$ 、 $Kr$ の凝固・融解にヒステリシスはほとんど見られなかった<sup>28)</sup>。熱力学的過冷却による凝固点降下が液体本来の最大過冷却温度を上回るために、ヒステリシスが見られなかったものと思われ

る。 $N_2$ 、 $CO$ 、 $Kr$ 、 $CH_3Cl$ の場合には、ある細孔径以下の細孔内において液体のガラス化が生じた。これらの液体では、バルク融点に対する相対的な凝固点降下度が水よりも2から3倍と大きく、その比は0.3から0.5近くに達する。バルク融点( $T_0$ )とガラス転移温度( $T_g$ )を結びつける経験則<sup>29)</sup>( $T_g/T_0 \approx 2/3$ )から、このような大きな過冷却は細孔内液体のガラス化に容易につながることを示唆される。

#### 参考文献

- (1) S. J. Gress and K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity (Academic, New York, 1982), Chap. 3.
- (2) P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha, and J. M. Drake, J. Chem. Phys. 95, 6151 (1991).
- (3) J. S. Beck et al., J. Am. Chem. Soc. 114, 10834 (1992).
- (4) S. Inagaki et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 689 (1993).
- (5) L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak, Reports on Progress in Physics 62, 1 (1999).
- (6) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 120, 6024 (1998).
- (7) K. Morishige, H. Fujii, M. Uga, and D. Kinukawa, Langmuir 13, 3494 (1997).
- (8) K. Morishige, K. Inoue, and K. Imai, Langmuir 12, 4889 (1996).
- (9) R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi, and P. Tarazona, J. Chem. Phys. 84, 2376 (1986).
- (10) R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi, and P. Tarazona, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 82, 1763 (1986).
- (11) K. Morishige and M. Shikimi, J. Chem. Phys. 108, 7821 (1998).
- (12) Y. Nardon and Y. Larher, Surf. Sci. 42, 299 (1974).
- (13) C. G. Sonwane and S. K. Bhatia, Chem. Eng. Sci. 53, 3143 (1998).
- (14) S. K. Bhatia and C. G. Sonwane, Langmuir 14, 1521 (1998).
- (15) C. G. Sonwane, S. K. Bhatia, and N. Calos, Ind. Eng. Chem. Res. 37, 227 (1998).
- (16) C. G. Sonwane and S. K. Bhatia, Langmuir 15, 5347 (1999).
- (17) K. Morishige and K. Kawano, J. Chem. Phys. 110, 4867 (1999).
- (18) K. Morishige and K. Kawano, To be published.
- (19) E. W. Hansen, M. Stocker, and R. Schmidt, J. Phys. Chem. 100, 2195 (1996).
- (20) M. Brun, A. Lallemand, J. -F. Quinson, and C.

Eyraud, *Thermochim. Acta* 21, 59 (1977).

(21) D. D. Awshalon and J. Warnock, *Phys. Rev. B* 35, 6779 (1987).

(22) K. Grosse, L. Ratke, and B. Feuerbacher, *Phys. Rev. B* 55, 2894 (1997).

(23) M. Shimoda, T. Mizusaki, M. Hirai, and K. Eguchi, *J. Low Temp. Phys.* 64, 285 (1986).

(24) E. Molz, A. P. Wong, M. H. W. Chan, and J. R. Beamish, *Phys. Rev. B* 48, 5741 (1993).

(25) D. Turnbull, *J. Appl. Phys.* 21, 1022 (1950).

(26) K. Morishige and K. Kawano, *J. Phys. Chem. B* 103, 7906 (1999).

(27) K. Morishige and K. Kawano, To be published.

(28) K. Morishige and K. Kawano, submitted to *J. Phys. Chem. B*

(29) C. Alba-Simionesco, J. Fan, and C. A. Angell, *J. Chem. Phys.* 110, 5262 (1999).

(30) C. G. V. Burgess, D. H. Everett, and S. Nuttal, *Pure Appl. Chem.* 61, 1845 (1989).

(31) W. D. Machin, *Langmuir* 10, 1235 (1994).



森 重 國 光  
 岡山理科大学理学部化学科教授  
 1976年 北海道大学大学院理学研究科  
 化学専攻博士課程修了  
 1976年 岡山理科大学理学部化学科  
 助手  
 1988年より現職

## 動的格子変位による固体表面の吸着および触媒作用の制御

Artificial control of adsorptive and catalytic properties by dynamic lattice displacement of surface acoustic waves and resonance oscillations

長岡技術科学大学 工学部 化学系  
 Department of Chemistry, Nagaoka  
 University of Technology

井上 泰宣  
 Yasunobu Inoue

### 1. はじめに

酸素や一酸化炭素などの気体に対する遷移金属表面の吸着作用は、吸着熱の減少や2原子分子の解離吸着能の低下に示されるように、周期律表の左側から右側に位置する原子の金属へ行くと共に弱くなる。この変化は、金属のフェルミ準位が低下（仕事関数が増加）し、吸着気体分子への電子移行の能力が低下するためによる。この金属の種類に固有の表面の吸着作用を人為的に変えることは出来ないであろうか。吸着作用にとどまらず、吸着後に表面で起こる原子の組み替え過程に対する作用、すなわち触媒作用も人為的に制御できないであろうか。

金属や酸化物の表面の吸着・触媒作用は、表面原子の配列構造および電子構造によって決定される。この両因子は、表面原子の原子間距離の関数であることから、表面に与える摂動として、表面格子を早い周期で強制的に大きく変位することができれば、表面原子の配列構造および電子状態を変え、吸着のみならず触媒作用をコントロールできることになる。この動的格子変位の概念を図1に示す。

このような格子変位は、自発分極軸を揃えた強誘電体結晶に圧電効果によって生じる弾性表面波（Surface Acoustic

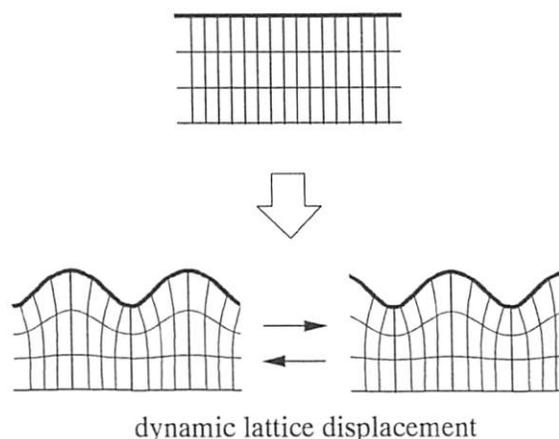


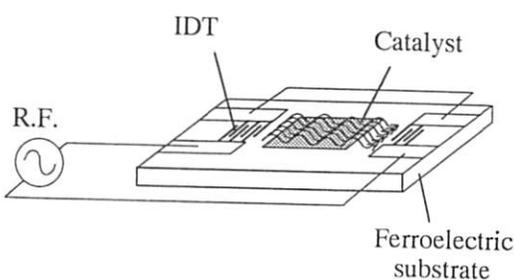
Fig. 1 A model of dynamic lattice displacement in acoustic wave excitation.

Wave : 以下 SAW と略す) および共鳴振動 (Resonance Oscillation ; 以下 RO と略す)<sup>1)</sup> において発生できる。SAW では、図2に示すように、強誘電体表面上のクシ型 (Interdigital Transducer : IDT) 電極へ高周波電力の正および負電圧を交互に印加させることによって、強誘電体表面近傍を伝搬する波による格子変位が生じる。一方、RO では、強誘電体結晶の表裏に取り付けた電極への高周波電力印加により、材料定数および形状によってきまる特定の共鳴周波数で格子が著しい変位を起こす。これらの結晶表面に触媒を接合した場合に、触媒表面にも同様な変位が生じる。触媒作用に関してはいくつかの総説<sup>2-3)</sup>があり、本解説では、吸着作用および反応の選択性に及ぼす格子変位の効果を中心に述べる。

### 2. 酸化物の吸着作用に及ぼす SAW の効果

気体吸着あるいは触媒活性化に用いる SAW 素子は、高周

(a) SAW



(b) RO

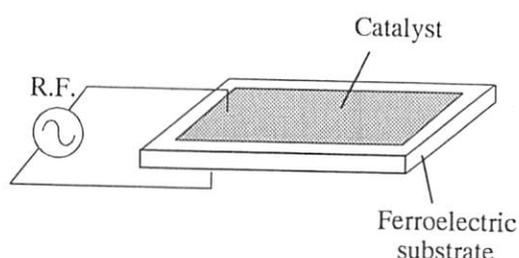


Fig. 2 Structures of SAW (a) and RO (b) samples

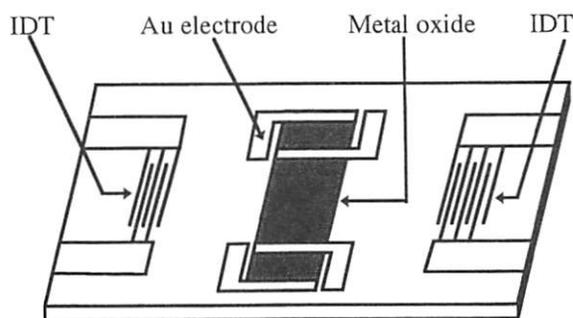


Fig. 3 A SAW sample for conductivity measurements. A thin metal oxide film was deposited between two IDTs and covered with Au electrodes for conductivity measurements.

波電力入力用の IDT 電極と受信用の IDT 電極の中間に金属や酸化物を薄膜で接合した構造を持つ。

NiO あるいは ZnO 酸化物表面の吸着作用に及ぼす SAW の効果を見る目的で、図 3 に示すように、SAW 伝搬路上の酸化物表面上に伝導度測定用の四端子の金電極を取り付けた。SAW との干渉を避けるため伝導度測定の電流方向は、SAW 伝搬方向と垂直にした。強誘電体結晶として、SAW の振動方向が表面に平行な Shear-horizontal leaky SAW (SH-LSAW) 波が発生できる  $36^\circ$  回転 Y カット LiTaO<sub>3</sub> および振動方向が表面に垂直な Rayleigh SAW 用の  $128^\circ$  回転 Y カット LiNbO<sub>3</sub> 単結晶を用いた。SAW 伝搬中の表面温度は、非接触型の放射温度計、および SAW の周波数が温度にほぼ比例して変化することを用いて周波数シフトより測定

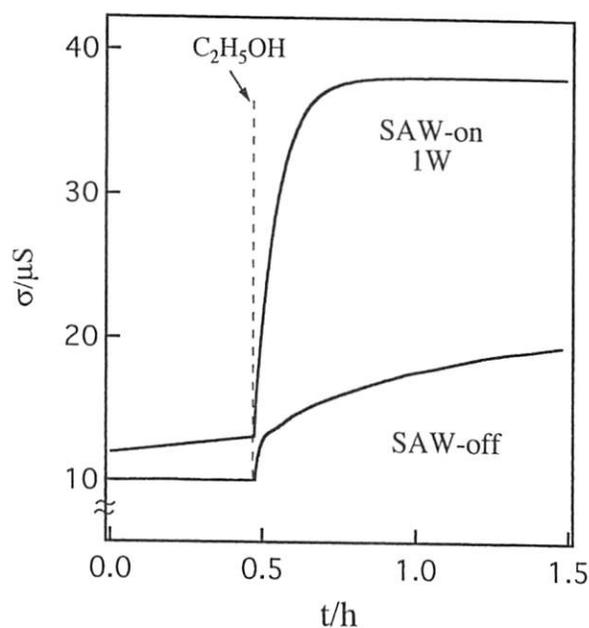


Fig. 4 Surface conductivity increases of ZnO surface by ethanol adsorption in the absence and presence of Rayleigh SAW.

Adsorption temperature  $T_a = 468$  K, SAW power  $J = 1$  W, Pressure of ethanol  $P_e = 0.7$  kPa.

し、SAW 伝搬による温度の増加は外部電気炉を用いて補正し、吸着実験中表面の温度を一定に保った。

n-型半導性酸化物である ZnO 表面へのエタノールの吸着においては、電子はエタノールから ZnO 表面へ移行するため、酸化物中の電子濃度が増加し、電気伝導度の増加となる。図 4 に示すように、20MHz の SH-LSAW を 1 W で伝搬させた場合に、この電気伝導度増加は促進された<sup>4)</sup>。定常に達した時の伝導度は、SAW が伝搬しない場合に比べ 2.8 倍も高い値となった。一方、p-型半導性酸化物である NiO 表面に O<sub>2</sub> を吸着させた場合に、吸着酸素によって NiO 表面の電子が受容されるため、電気伝導度が増加する。図 5 に示すように、1 W の SAW 存在下で、この電気伝導度増加は 1.8 倍増加した<sup>4)</sup>。気相の酸素を排気すると、NiO 表面から酸素の脱離により電気伝導度の低下が生じるが、この低下(脱離)速度も SAW 存在下で増加する結果となった。図 6 の脱離速度の印加電力依存性に示されるように、印加電力に対し脱離速度は非線形的に増加した。一般的に、酸化物表面への気体吸着において、強い吸着が起こる場合には、脱離は困難となり、逆に脱離が起こりやすい場合には吸着は弱くしか起こらない。しかし、電気伝導度変化から見ると SAW の効果は吸着量と脱離速度の増加を共に引き起こしており、両過程を促進する特徴を持つことがわかる。

吸着と脱離に対する SAW の特徴的な活性化は、SAW 伝搬により酸化物表面の格子が周期的に変化することに関連すると考えられる。すなわち、周期性の格子変位により、吸着サイトが吸着を促進する強吸着状態と脱離を起こす弱吸着状態を時間的に交互に持つとすると、気相 O<sub>2</sub> 存在下の平衡状

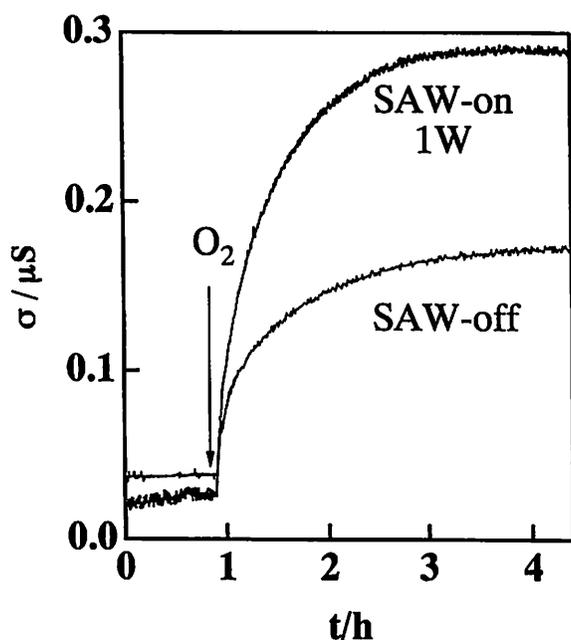


Fig. 5 Surface conductivity increases of NiO by oxygen adsorption in the absence and presence of SH-LSAW.  $T_a = 503 \text{ K}$ ,  $J = 1 \text{ W}$ , Pressure of oxygen  $P_o = 0.7 \text{ kPa}$ .

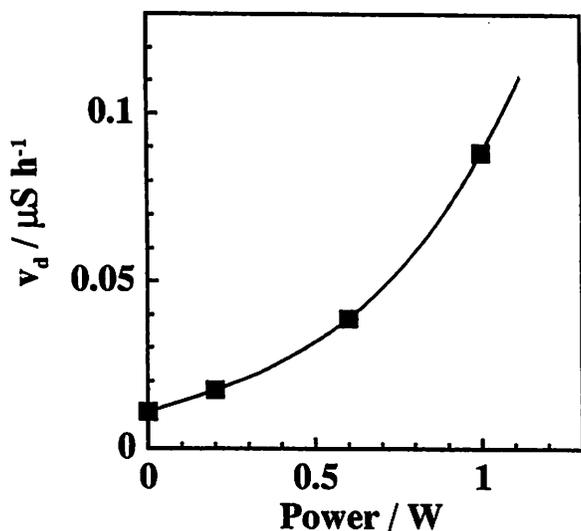


Fig. 6 Desorption rate of oxygen from NiO as a function of SH-LSAW power.  $T_a = 503 \text{ K}$ .

態では強吸着が起こり電気伝導度の増加として反映され、一方、気相 $O_2$ を排気した条件では、強から弱吸着状態へ変換が起きた場合に、吸着酸素種が容易に脱離することになる。

SAW 伝搬は、伝搬路に酸化物薄膜が存在する場合に減衰を起こす。この減衰の程度は酸化物の電気伝導度に関係しており、特定の電気伝導度で最大の減衰となる。この結果は、SAW が酸化物中のキャリアと相互作用することを示している。すなわち、SAW によって酸化物中の電荷は、その格子変位の形状によって決まるポテンシャルによって分布され

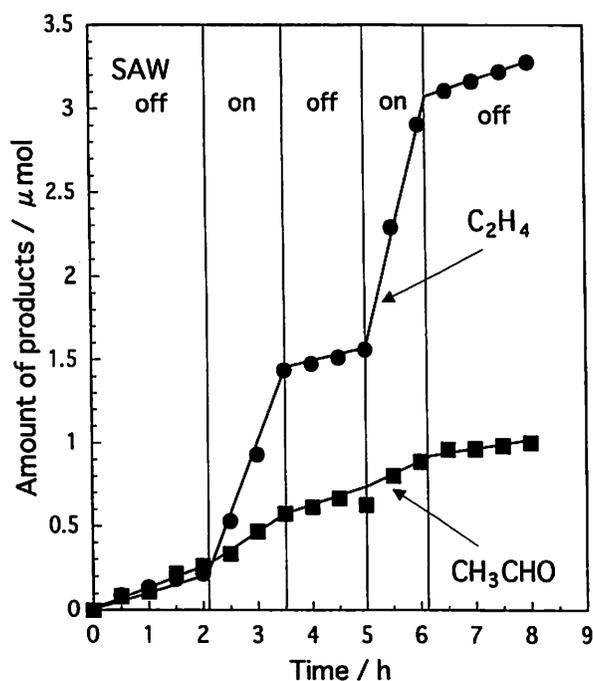


Fig. 7 Changes in ethylene and acetaldehyde production in ethanol decomposition on Cu with SAW-on and SAW-off.

●; ethylene, ■, acetaldehyde, SAW frequency  $f = 20 \text{ MHz}$ ,  $J = 1.75 \text{ W}$ , Reaction temperature  $T_r = 513 \text{ K}$ .

るが、周期格子変位に応じて電荷の密な時と疎の疎の変化を交互に繰り返すことになる。この周期的な電荷の集積と離散現象により、電荷の移行を伴う吸着と脱離の両過程が促進されるものと思われる。

金属の吸着作用に及ぼす SAW の効果を直接測定した結果はこれまでに得られていないが、King らは Pt (100) 面上の CO 酸化反応において、Rayleigh SAW が酸素の付着確率の増加や CO の脱離を促進する効果を持つことを指摘している<sup>9)</sup>。

### 3. 反応の選択性に及ぼす SAW の効果

触媒作用の中で重要な反応選択性に及ぼす SAW の効果について、Cu 表面上でのエタノール分解反応について調べた。この反応は、生成物として脱水反応によるエチレン、また脱水素反応によるアセトアルデヒドを同時に与える。図 7 に 30 nm の Cu 上での同反応の経時変化<sup>9)</sup>を示す。両生成物が一定速度で生成される状態で、20MHz の SH-LSAW を 1.75W で伝搬させた時に、エチレン生成が直ちに増加したが、アセトアルデヒド生成は、ほとんど増加しなかった。SAW 印加中エチレン生成は高い活性を維持し、SAW 伝搬を停止した場合に、増加エチレン生成は印加前のレベルに低下した。SAW 伝搬により再び高いエチレン生成となった。この結果より、エチレン生成の増加に対する SAW の活性化は、SAW 伝搬中のみ存在し、可逆的に起こることがわかる。

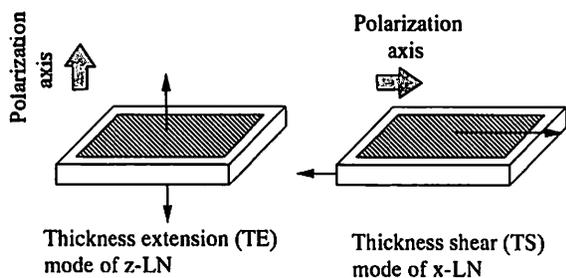


Fig. 8 Schematic representation of thickness extension (TE) mode of z-LN and thickness shear (TS) mode of x-LN.

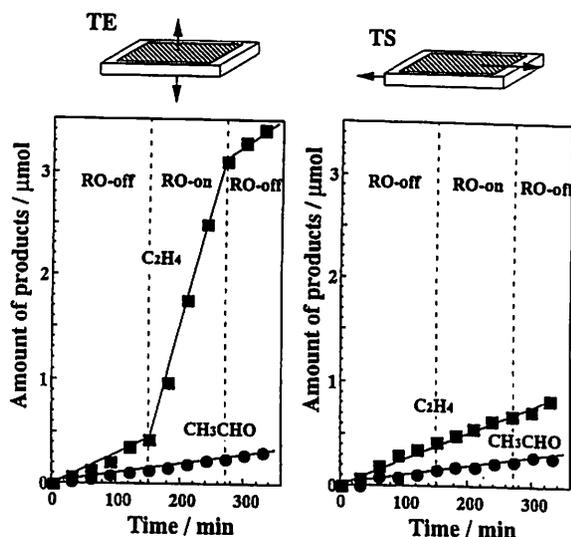


Fig. 9 Effects of TE and TS mode RO on the ethanol decomposition over Ag/z-LN and Ag/x-LN. ■; ethylene, ●; acetaldehyde,  $J = 3 \text{ W}$ ,  $f = 3.5 \text{ MHz}$ .

エチレンおよびアセトアルデヒドの生成速度をそれぞれ  $V_e$  および  $V_a$  とした場合のエチレン生成の反応選択性  $S = V_e / (V_e + V_a) \times 100$  の値は、SAW が無い場合の45%から80%に増加した。これらの結果より、SAW によって、Cu 表面は吸着エタノール分子から  $\text{H}_2\text{O}$  分子のみを優先的に引き抜くように変わることが分かる。

#### 4. 反応選択性および活性に及ぼす RO 効果

RO を発生させるために、自発分極軸が結晶表面に垂直な z カット  $\text{LiNbO}_3$  (z-LN) および表面に平行な x カット  $\text{LiNbO}_3$  (x-LN) 強誘電体単結晶を用い、結晶の表裏に触媒として作用する金属を接合した。この金属は、高周波入力用の電極としても働く。z-LN は、厚み方向 (Thickness extension: TE) 振動モード、また x-LN は、ずれ方向 (Thickness shear: TS) 振動モードを持つ。図8に示すように、前者は結晶表面に対し垂直、また後者は平行な振動を持つ。異なる振動モードの RO が反応選択性にどのような違いをもたらすかを調べた。

図9に示すように、Ag 触媒上のエタノール分解反応にお

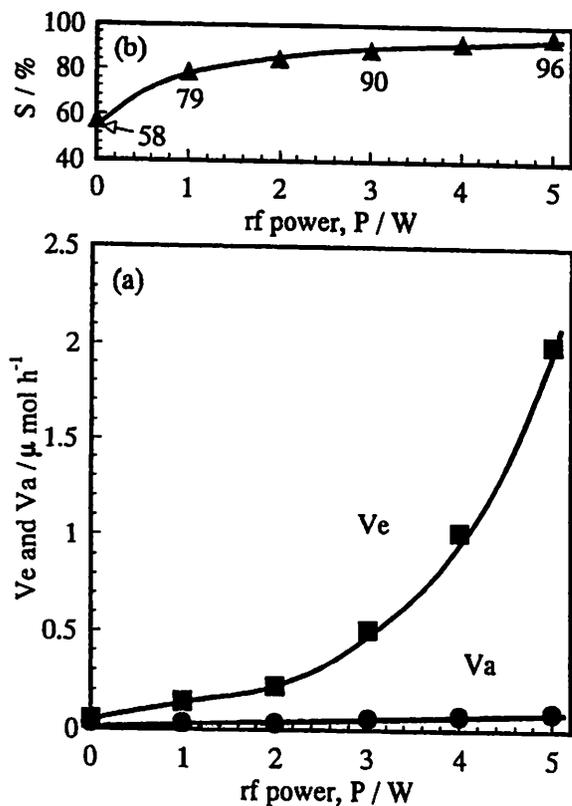


Fig. 10 Catalytic activity and selectivity for ethylene production in ethanol decomposition over Ag/z-LN as a function of rf power. ■; ethylene, ●; acetaldehyde, ▲; selectivity  $S$ .  $f = 3.5 \text{ MHz}$ ,  $T = 573 \text{ K}$ .

いて、反応中に Ag/z-LN の TE 振動モード<sup>2)</sup> を 3 MHz、3 W で発生させた場合に、アセトアルデヒド生成は殆ど変化せず、エチレン生成が約 5 倍増加した。反応の温度依存性より、この TE 振動モードは、エチレン生成反応の活性化エネルギーを、 $156 \text{ kJ mol}^{-1}$  から  $115 \text{ kJ mol}^{-1}$  に低下させることが示された。一方、類似の条件での x-LN の TS 振動モード<sup>3)</sup> 発生によっては、エチレンおよびアセトアルデヒド生成は共にほとんど変化しなかった。

TE 振動モードにおける活性およびエチレン反応選択性の印加電力依存性<sup>2)</sup> を図10に示す。印加電力を増加させても、アセトアルデヒド生成活性はほとんど増加しないのに対し、エチレン生成活性は 3 W 以上の電力で顕著に増加した。これに伴いエチレン生成の選択性  $S$  は、非 RO の 58% から、5 W での RO で 96% にも増加した。この結果は、印加電力を変えることによって、この範囲で反応の選択性を任意に変えることができること、すなわち外部からの信号 (高周波電力) によって反応選択性的人為的制御が可能であることを示している。

TE 振動モードにより、触媒活性をどの程度高めることが出来るであろうか。Pd 触媒上のエタノール酸化反応に対し、3 W の TE 振動モードにより、Pd の触媒活性は、1880 倍も増加した<sup>9)</sup>。この場合に、同反応の活性化エネルギーは  $156 \text{ kJ mol}^{-1}$  から、 $12 \text{ kJ mol}^{-1}$  へと著しく減少した。Pd の

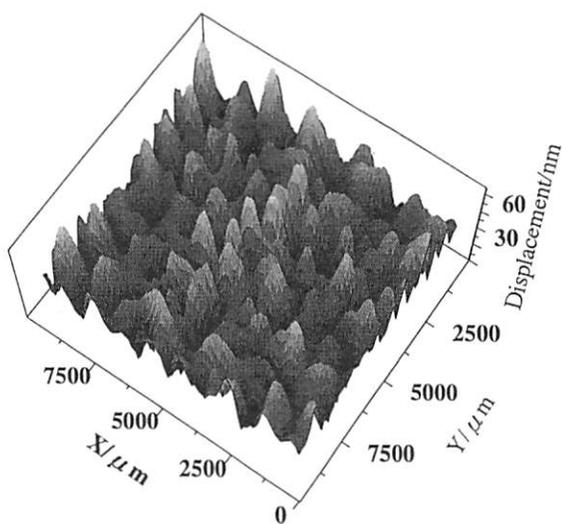


Fig. 11 A three dimensional pattern of dynamic lattice displacement of TE mode RO measured at room temperature with a laser Doppler method.  $J = 3 \text{ W}$ ,  $f = 3.5 \text{ MHz}$ .

他、Ni および Ag 金属について、RO による活性化エネルギーの低下割合を比較すると、 $\text{Pd} > \text{Ag} > \text{Ni}$  の順となった<sup>10)</sup>。この金属触媒間での序列は、非 RO 時のエタノール酸化反応の活性化エネルギーの大きさの順、 $\text{Pd}(156 \text{ kJ mol}^{-1}) > \text{Ag}(76) > \text{Ni}(36)$  と一致した。このことは、非 RO 状態での活性化エネルギーが高いほど、TE 振動モードの効果が大きく現れることを意味している。

触媒反応中に反応分子に対する吸着作用が TE 振動モードの RO により変化することが、Pd 表面上のエタノール酸化反応の反応次数の変化から見る事ができる。反応動学的解析から、この反応次数の変化は、非 RO 状態の Pd 表面では、反応中にエタノール分子は比較的強く吸着し、酸素吸着は弱い、TE 振動モードによって、エタノールの吸着が弱く、酸素吸着が強くなる結果となった<sup>11)</sup>。この酸化反応では、吸着エタノール分子の  $\text{CH}_2$  基から吸着酸素原子による H 原子の引き抜き過程が律速段階であることから、RO により強く吸着した酸素吸着種が水素原子の引き抜き過程を容易にするため、高い活性増加となる機構が考えられる。RO は吸着酸素種に強い影響を与えることを示すこの結果は、反応分子として酸素が存在しないエタノール脱水・脱水素の反応系においては、RO が  $\text{H}_2$  よりも酸素原子を含む  $\text{H}_2\text{O}$  の引き抜きを促進することに対応しており、TE 振動モードの RO によりアセトアルデヒド生成は影響を受けず、エチレン生成のみが活性化される結果に説明を与える。

## 5. SAW および RO 効果の機構

SAW や RO によって、表面の格子はどのような影響を受けるかを見るため、変位の大きさレーザードップラー法により測定した。SH-LSAW の伝搬において表面に垂直方向の変位を持つ不規則な定在波のパターンが観測された<sup>6)</sup>。図11

の3次元パターンに示されるように、TE 振動モードにおいても類似の格子変位パターンが発生し<sup>7)</sup>、最大格子変位は3 W で70nm に達した。一方、TS 振動モードにおいては、表面に垂直な格子変位は著しく小さかった。これらの結果より、高い活性および反応選択性の変化をもたらす TE 振動モードの効果は、表面に垂直で非常に大きいダイナミックな格子変位と関係することがわかる。

RO による格子変位は大きい、変位が結晶表面に均等に及ぶと仮定すると、金属表面の原子結合に与える変位は0.07%以下と小さく、原子間距離の変化が吸着や触媒作用に直接影響を及ぼす可能性は小さい。しかし、格子変位が格子欠陥や転位などの不整構造に集中することがあり、これらの特異的な場が触媒活性サイトとして機能する場合には、格子変位が原子の微視的構造に影響を与え、触媒作用に変化を与えることも考えられる。

強誘電体結晶は、分極軸方向によって、結晶表面に正と負分極面を露出している。表面電位の測定において、TE 振動モードの RO の場合に、正分極面に対しては負の電位が、また負分極面では逆に正の電位が発生した<sup>11)</sup>。また、SH-SAW 伝搬に用いた36LT は、表面に正分極軸成分を多く持つが、SAW 伝搬中に表面には高い負の電位が発生した<sup>6)</sup>。RO および SAW いずれにおいても、正分極面で負電位の発生、および負分極面で正電位が発生することは、電位の発生に表面に垂直な分極場が関与することを示している。RO や SAW による周期性の早い格子変位が電子と相互作用し、エネルギーを受けた電子がこの分極場に沿って表面に集積（あるいは離散）したことにより、負電位（あるいは正電位）が発生したものと考えられる。

金属表面に光の波長を変えて照射し、表面から電子を放出させる光エネルギーの値（閾値： $E_{th}$ ）から、その金属の仕事関数が求められる。円盤状のストロンチウム添加チタン酸ジルコン酸鉛強誘電体基板に接合した Ag 触媒において、この強誘電体試料は、TS 振動モードに類似した経方向振動モードを持つが、この場合の RO では電子放出パターンは非 RO 時の場合と完全に同じであり、 $E_{th}$  の値に変化は見られなかった。一方、TE 振動モードにより電子放出パターンは非 RO 時に比べ変化し、 $E_{th}$  は低エネルギー側にシフトした<sup>12)</sup>。この結果は、TE 振動モードにより金属の仕事関数が変化することを示している。TE 振動モードによる触媒の高活性化と反応選択性変化は、金属表面と反応分子との相互作用に対しては最も重要な因子である仕事関数を変化させたためと説明される。

以上のことから、TE 振動モードのような表面に垂直な動的格子変位が、固体表面の吸着と触媒作用を制御するために有用であると言える。

## 5. おわりに

圧電効果によって強誘電体結晶に発生できる SAW と RO は吸着作用を高めるのみならず、吸着種の脱離を促進する効

果、および触媒反応の選択性を変化させる効果をもつことを示し、この効果が表面に垂直でダイナミックな周期格子変位に基づくことを明らかにした。この動的格子変位の効果は、吸着や触媒作用の制御に新しい概念をもたらすものであり、今後は、動的格子表面上の吸着種の分光学的解析や気体センサーで重要な選択的吸着作用の制御への展開が望まれる。

#### 文 献

- 1) B. A. Auld, "Acoustic fields and waves in solids" Vol II, Wiley Interscience Pub., John Wiley & Sons Inc., New York (1973).
- 2) 井上 泰宣、表面科学 20、198 (1999) ; Y. Inoue, Catalysis Surveys from Japan, 3, 95 (1999).
- 3) S. Kelling and D. A. King, New Scientist, 158, 36 (1998)
- 4) H. Nishiyama, N. Saito, H. Chou, K. Sato, and Y. Inoue, Surf. Sci., 433/435 525 (1999).
- 5) S. Kelling, T. Mitrelias, Y. Matsumoto, V. P. Ostanin, and D. A. King, J. Chem. Soc., Faraday Discussion 107, 435 (1997); J. Chem. Phys., 107, 5609 (1997).
- 6) H. Nishiyama, N. Saito, T. Yashima, K. Sato, and Y. Inoue, Surf. Sci., 427/428, 152 (1999).
- 7) N. Saito, H. Nishiyama, K. Sato, and Y. Inoue, Chem. Phys. Lett., 297, 72 (1998).
- 8) N. Saito, H. Nishiyama, K. Sato, and Y. Inoue, Surf. Sci., in press.
- 9) N. Saito, Y. Ohkawara, Y. Watanabe, and Y. Inoue, Appl. Surf. Sci., 121/122, 343 (1997).
- 10) N. Saito, Y. Ohkawara, K. Sato, and Y. Inoue, MRS Symposium Proc. 497, 215 (1998).
- 11) N. Saito, K. Sato, and Y. Inoue, Surf. Sci., 417, 384 (1998).
- 12) Y. Ohkawara, N. Saito, K. Sato, and Y. Inoue, Chem. Phys. Lett., 286, 502 (1998).



井上 泰宣

長岡技術科学大学工学部化学系教授  
1970年 東京工業大学大学院理工学  
研究科博士課程、東京工業  
大学理学部助手、長岡技術  
科学大学分析計測センター  
助教授を経て、1991年より  
現職

専門：触媒化学、表面科学、趣味：  
硬式テニス

## 第18回関西界面科学セミナー

日 程：平成12年8月3日(木)、4日(金)

場 所：パナヒルズ大阪（大阪府吹田市青葉丘南10番1号、電話：06-6877-0504）

#### 講師と講演題目

8月3日（12時50分から17時10分まで）

- 懸橋枝氏（大阪市立工業研究所） …… 長鎖アルキルアミノキシドの溶液物性
- 佐野 洋氏（農林省食品総合研究所） …… 人工脂質膜を用いた植物ウイルス感染機構の解明
- 森 禎良氏（富士色素(株)） …… ゼルゲル法を用いた機能性コーティング材料
- 田嶋和夫氏（神奈川大工） …… 逆ミセルコア制限反応場の新展開 —無機・金属複合体ナノ粒子の直接生成—

8月4日（9時から12時10分まで）

- 高原 淳氏（九州大学有機化学基礎研究センター） …… 有機シラン単分子膜の表面凝集構造と血漿タンパク質の吸着挙動
- 大原終三氏（五洋紙工(株)） …… 紙・フィルムの表面処理技術と界面化学
- 森 寛爾氏（(株)豊田中央研究所） …… 酸性雨による自動車用塗膜の劣化とその防止

参加費（宿泊、食事、懇親会費、講演要旨集代を含む）

主催・協賛団体会員 28,000円、大学・官公庁会員 18,000円、学生会員 12,000円、非会員 35,000円

申込先 〒700-8530 岡山市津島中3-1-1 岡山大学工学部物質応用化学科 田里伊佐雄

Tel & Fax : 086-251-8069 E-mail : tari@uranus.achem.okayama-u.ac.jp

## 技術ハイライト

### 活性炭によるごみ焼却炉排ガス中の ダイオキシン類除去

#### Reduction of Dioxins from Municipal Solid Waste Incineration with Activated Carbon

(株)荏原製作所  
Ebara Corporation

安武 重雄  
Shigeo Yasutake

#### 1. はじめに

近年、ごみ焼却施設におけるダイオキシン類の発生が大きな社会問題となっており、連日新聞、テレビ等のマスコミで取り上げられている。一方、厚生省はこの様な状況に対処するため、水道環境部に「ごみ処理に係るダイオキシン削減対策検討委員会」を設置し、平成9年1月に衛環第21号をもって「新ガイドライン」を各自治体に通知した。新ガイドラインによると、緊急対策を要する既設炉の排出基準として80ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>、今後新設される全連炉については欧米並みの0.1ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>等の数値が示された。

更に、平成10年12月にはダイオキシンを法規制するための「大気汚染防止法施行例」とダイオキシン発生源である廃棄物焼却炉の規制を目的とした「廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令」が一部改正されると共に、平成12年1月には「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行され、大気、水質、土壌に対する環境基準が整備された。

#### 2. ダイオキシン類とは

一般にダイオキシンと呼ばれている物質は、正式にはポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins) のことであるが、類似の性質と構造を有する化合物であるポリ塩化ジベンゾフラン (Polychlorinated dibenzo furans) も合わせて、「ダイオキシン類」と総称される。それぞれ頭文字をとって PCDDs および PCDFs と略記される。

これらの物質の基本的な構造式はFig.1に示すとおりであるが、塩素の置換位置および置換個数の違いによって各々75種および135種の異性体を持ち、毒性の強さも異なる。

塩素の置換数は1個から8個までであるが、置換数の順に MCDDs (mono-)、DCDDs (di-)、TrCDDs (tri-)、TeCDDs (tetra-)、PCDDs (penta-)、HxCDDs (hexa-)、

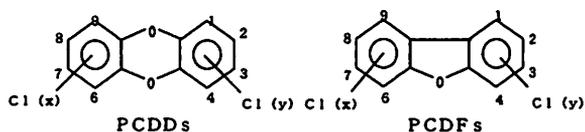


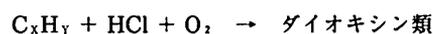
Fig. 1 Chemical form of dioxins

HpCDDs (hepta-)、OCDDs (octa-)、および MCDFs、DCDFs、TrCDFs、TeCDFs、PCDFs、HxCDFs、HpCDFs、OCDFs と略記される。

ダイオキシン類の濃度は TEQ 換算の値で表記される。これは「毒性等価物量」(Toxicity Equivalent Quantity) 換算値のことで、各成分の毒性を最も毒性の強い2,3,7,8-TeCDDの毒性基準に換算して総和を求め、評価するものである。

#### 3. ダイオキシン類の生成機構

ダイオキシン類の生成機構には大きく分けて二つの経路がある。一つはごみの燃焼課程における生成であり、未燃の炭化水素、塩化水素、酸素の反応により生成される。



もう一つは燃焼ガスの熱回収、冷却、除塵の課程における生成であり、クロロベンゼン (CB)、クロロフェノール (CP) などのダイオキシン類の素となる前駆物質と、塩化水素、酸素、一酸化炭素、触媒の反応により生成される。この反応は De Novo 合成と呼ばれ、300℃付近での生成が最も多いと言われている。燃焼排ガスの場合、煤塵に含まれる銅などの金属がこの反応の触媒となる。



#### 4. ダイオキシン類低減方法の概要

##### 1) 燃焼の安定性 (3 Tの原則)

ダイオキシン類の低減のために最も重要なことは、燃焼炉で安定した燃焼を行うことである。燃焼の安定性を増すための3 Tの原則と呼ばれているものがある。

- ・高い燃焼温度 (Temperature)
- ・高温での十分な滞留時間 (Time)
- ・未燃ガスと空気の良好な乱流混合 (Turbulence)

これらは何れも不完全燃焼を起こさないための条件であり、できるだけ完全燃焼させ、素になる未燃の炭化水素や一酸化炭素を減らすことがダイオキシン低減のための第一歩と言える。燃焼の安定性を保つためには炉は連続で燃焼させることが必要であり、運転-休止を繰り返す間欠運転では、炉の立ち上げ、立ち下げ時の燃焼が不安定になりやすい。

##### 2) 排ガスの低温化

炉内での生成を抑えた次に重要となるのが、De Novo 合成反応の抑制である。前述のように De Novo 合成は300℃付近が至適温度であるため、排ガス温度を速やかに300℃以下まで下げる必要がある。また、低温側ほどダイオキシン類のガス化率も下がるため、集塵装置による除去率も向上してくる。一般に、集塵装置が EP の場合は240℃以下、BF の場合は160℃以下とすることが望ましい。

##### 3) 集塵装置の BF 化

ダイオキシン類は気相だけでなく固相にも含まれるため、排ガスの煤塵除去も重要である。この除塵を行うのが集塵装置の役割であるが、集塵機能は静電的に集塵する電気集塵機

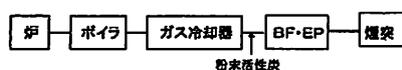
(以下、EPと記す)よりフィルタろ過を行うバグ・フィルター(以下、BFと記す)の方が高い。また、EPでは低温腐食の問題があるため、ガス温度をあまり低くできないというマイナス面もあり、De Novo合成の抑制が難しい。

恒久対策のためには、集塵装置のBF化が不可欠と思われる。

#### 4) 排ガスの高度処理

ダイオキシン類低減のための恒久対策としてはかなり厳しい値が求められており、安定した対処を行うためには、上記の三つの対策に加えてさらに高度な処理が必要となってくる。

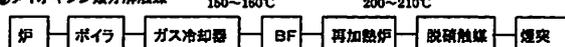
①粉末活性炭の吹き込み(温度:BF 150~160℃、EP240~250℃)



②活性炭系吸着塔



③ダイオキシン類分解触媒



④粉末活性炭吹き込み+ダイオキシン類分解触媒

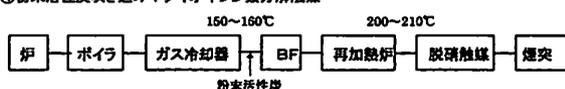


Fig. 2 Flow-chart of dioxin removal process

Table. 1 Properties of typical powder activated carbon (Brand : EBADIA 5AP - 2) for dioxins removal

項目	物性分析例
乾燥減量(%)	4.1
粒度	325mesh 以下が98%
ヨウ素吸着力(mg/g)	965
発火点(°C)	820(*)以上
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	1020
細孔容積(mm <sup>3</sup> /g)	
マイクロポア	446
メソポア	186

(\*)社団法人 産業安全協会による発火試験結果

排ガス中のダイオキシン類処理方法として提案されているフローを Fig. 2に示す。

## 5. 活性炭によるダイオキシン類低減化技術

### 5.1 粉末活性炭処理

粉末活性炭によるダイオキシン類の低減化は、前記排ガスの高度処理例の①や④に示すように、BFやEP等の集塵装置の手前で粉末活性炭を噴霧してダイオキシン類を吸着除去するもので、活性炭は助剤の役割を担う。

#### 5.1.1 粉末活性炭選定上の留意点

ダイオキシン対策用粉末活性炭を選定する際、使用環境を考慮して、下記の様な点に留意する必要がある。

①除去対象がダイオキシン類に限らず、様々な前駆物質を含む所謂多成分系を形成するため、比表面積が大きいだけでなく、マイクロポアからメソポアまで比較的幅広い細孔分布を持った活性炭が求められる。

②接触時間が短い(EPの場合は特に短い)ため、吸着速度が速い活性炭が求められる。従って、粒径は集塵機の効率に影響の無い範囲内で、小さいほど有利となる。

③200~300℃の高温下で使用されるため、安全性の面から熱安定性の高い活性炭が求められる。

上記の様な点を考慮したダイオキシン類除去専用活性炭の物性例を Table.1 に示す。

#### 5.1.2 ダイオキシン類の低減効果

##### 1) EP設置炉での実施例

ダイオキシン対策の基本原則は、前述の様に排ガス温度を出来るだけ低くすることにあり、活性炭を助剤として併用する場合もこの原則は重要である。Table.2は実プラントで粉末活性炭を噴霧した場合のダイオキシン類低減効果を示したものである。

本来、EPの運転至適温度は300℃前後であるが、ダイオキシン類再合成の温度領域でもある。RUN2は240℃前後まで排ガス温度を下けているが、De Novo合成によってEP内でダイオキシンの増加現象が見られ、粉末活性炭噴霧の効果も不十分である。一方、RUN1で示したように、設備改造や運転管理改善を実施し、排ガス温度を200℃前後まで下げる事により、粉末活性炭併用の効果を最大限に発揮する事が出来る。即ち、200mg/Nm<sup>3</sup>の粉末活性炭添加でダイオキシ

Table. 2 Dioxins removal effect by powder activated carbon (Brand : EBADIA 5AP-2)at EP system

区分 項目	RUN1(EP内温度:197~203℃)				RUN2(EP内温度:230~244℃)			
	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4
活性炭添加率 (mg/Nm <sup>3</sup> )	200				0	150	200	275
O <sub>2</sub> 濃度(%)	10.2	10.3	10.0	10.1	13.1	13.0	12.9	13.3
CO濃度(%)	3	3	2	4	—	—	—	—
ダイオキシン 除去率(%)	96.4	98.2	97.0	98.3	-145	8.1	13	78





Photo 1 コンテナ式活性炭噴霧装置

ダイオキシン類異性体の多くは、P5CDF<sub>2</sub>、H6CDF<sub>2</sub>であり、活性炭処理した後も、その濃度分布に大きな変動はない。活性炭は異性体の種類に拘わらず、比較的万遍なく吸着できることが伺える。

### 5.1.3 粉末活性炭噴霧装置

一般に、煙道中への粉末活性炭の添加は容積型の切出し装置によって行なうが、貯蔵タンクが必要となる。この際、現場での移し替え時の粉塵による環境汚染が問題となる。大規模連続炉では、大型のホッパーやサイロを設置し、タンクローリー搬入によることが多いため、このような問題は特に発生しないが、準連続炉やバッチ炉のような中・小規模の炉では、フレコンバッグで搬入し、現場でホッパーへの移し替えが必要な場合が多く、粉塵対策が重要となる。このような問題に対処するため、最近、Photo 1 に示す様な脱着可能な金属コンテナを付帯した可搬式定量噴霧機を用いるケースが多い。金属コンテナは搬送容器と噴霧機ホッパーの両機能を兼ね備えたもので、工場で活性炭を充填し、現場で簡単に空ホッパーと交換し繰り返し使用するので、環境に優しい装置と言える。

### 5.2 粒状活性炭処理

ダイオキシン類除去用粒状活性炭は、前述の排ガス高度処理例②などで使用され、BF等の集塵機の後段に設置した固定層や移動層式吸着塔に充填される。

#### 1) 粒状活性炭選定上の留意点

吸着塔で使用する粒状活性炭は前記粉末活性炭の項で述べたような細孔特性と熱安定性が求められるが、更に次のよう

Table. 4 Properties of Typical Granular Activated Carbon (Brand : EBADTA AG-400X) for Dioxins Removal

項目	物性値
形状	ペレット状
乾燥減量(%)	3.7
粒度	4~6 mesh が97%
硬度(%)	98
ヨウ素吸着力(mg/g)	955
発火点(°C)	820(*)以上
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	1010
見掛け密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.52
圧力損失(KPa/m-層高)atLV0.2m/s	0.8

(\*)社団法人 産業安全協会による発火試験結果

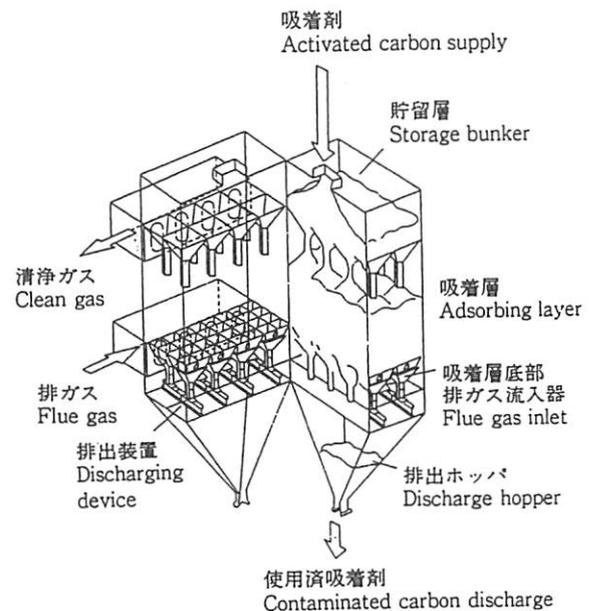


Fig. 5 Outline of moving bed system with cylindrical activated carbon

な要件が必要となる。

- ① 充填時あるいは層移動の際の物理的ストレスに耐える強度を有すること。即ち、微粉化によるばいじん濃度の上昇や破碎に伴う圧損上昇を招かないような高い硬度と圧壊強度が必要である。
- ② 通気抵抗が小さいこと。

このような要件を満足する活性炭として、よく使われるのがペレット(円柱)状成型炭である。

Table.4はダイオキシン類除去用粒状活性炭の代表的な物性例を示したものである。

#### 2) 実施例<sup>1)</sup>

Table.4のペレット状成型炭を用いた新しいタイプの上向流移動層式充填塔の概念図をFig.5に示す。本方式の特長は活性炭層とガスがカウンターフローで移動しながら接触するので、活性炭の利用効率が高く、経済性に優れている。

Fig.6は本装置の実施例を示したものであるが、ダイオキシン類の除去率は定常的に99%以上を維持し、吸着塔出口の

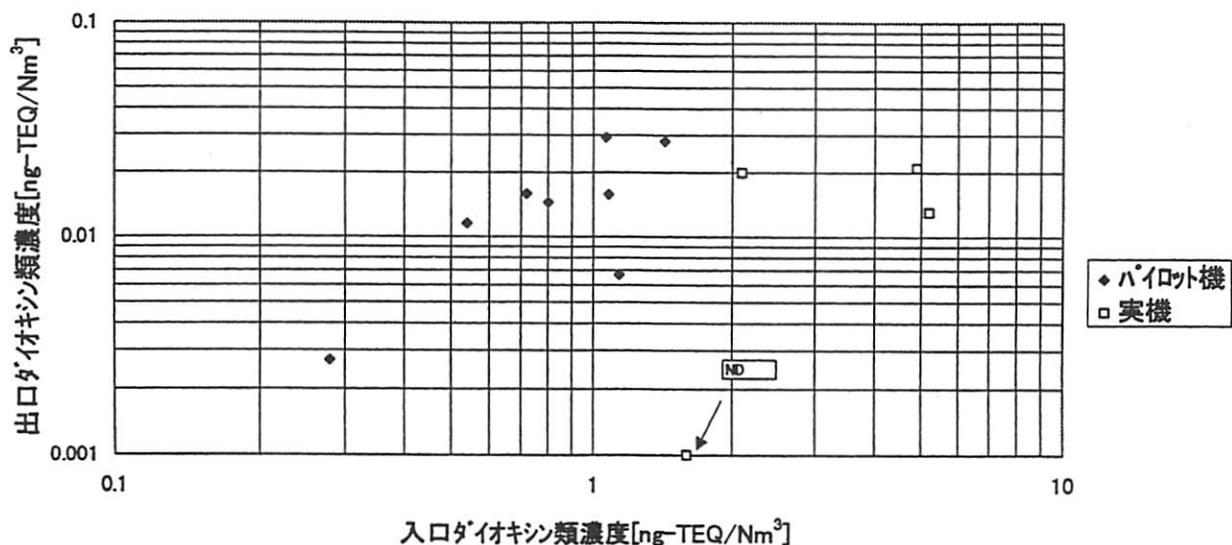


Fig. 6 Operation results moving bed system with cylindrical carbon

ダイオキシン類濃度は $0.1 \text{ ng-TEQ/Nm}^3$ を大きく下回っていた。また、通気速度 $0.2 \sim 0.25 \text{ m/s}$ の範囲における圧力損失は $0.8 \sim 1 \text{ KPa/(m-層高)}$ であった。

#### 6. おわりに

現在、我が国には都市ごみ焼却施設だけでも1800余りが稼働しているが、新ガイドラインによると、5年後に86%、10年後に98%、20年後にはほぼ100%のダイオキシン類削減を目指している。活性炭はダイオキシン対策の強力な武器として期待されているが、一方、ダイオキシン類対策特別措置法が施行された今、使用後廃炭の取り扱いが問題となろう。粒状活性炭については、廃炭を焼却炉へ戻し、場内で無害化处理したり、将来的には専用の活性炭再生炉で再生再利用することも可能であるが、飛灰を含む粉末活性炭廃炭は分解または固定化等による無害化处理が必要となる。既に、確立されている技術もあるが、今後、更に低コストで環境に優しい技術開発が必要になると考える。

(参考文献)

- 金子充良、石川康誠、井上和之、柴岳 繁；「活性炭系吸着塔の実施設運転結果」、第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集、p.843-845 (1999)



安武 重雄

(株)荏原製作所 薬品技術管理部長  
 1972年 九州工業大学工学部  
 工業化学科卒業  
 同年 荏原インフィルコ(株)入社  
 1994年 (株)荏原製作所との合併により、同社へ転籍  
 環境薬品関連業務に従事。  
 現在に至る。  
 技術士(水道部門)

## European Conference on Surface Science (ECOSS-19) in Spain

The 19th European Conference on Surface Science (ECOSS-19) will be held in Madrid (Spain) from 5 to 8 September, 2000. You are invited to visit our web page at <http://ecoss.fmc.uam.es> / for further details. If you want to receive updated information about this Conference, including Scientific Programme and Deadlines, please pre-register in our web page.

ECOSS-19 Secretary

Dto. Fisica Materia Condensada C-III, Universidad Autonoma de Madrid  
 28049 Madrid, Spain, fax: + 34 91 397 3961, e-mail: [ecoss19@uam.es](mailto:ecoss19@uam.es)

## 研究室紹介

名古屋大学工学部分子化学工学科  
エネルギー利用学講座(併担)  
大学院工学研究科エネルギー理工学専攻  
エネルギー変換工学講座 架谷研究室

教授：架谷昌信 助教授：小林敬幸  
助手：渡辺藤雄・小林 潤

### はじめに

セントラルタワーズができて間もない名古屋駅から直線距離にして約8キロ、市のやや東寄りに居を構える名古屋大学の、これまたできて間もない工学部新1号館に我が研究員の居室があります。教授から4年生の学部学生まで、併せて総勢28名(博士課程5名、修士課程16名、4年生3名)の大所帯で、学科内スポーツ大会ではそのパワーの大きさを思う存分発揮しています。

本研究室の大学内での位置としては、大学院工学研究科エネルギー理工学専攻の基幹講座であると同時に分子化学工学科エネルギー利用学講座を併担した形となっており、エネルギーの有効利用とその周辺環境技術の確立をメインテーマとする研究を展開しています。現在では、工場などから排出される未利用のエネルギーの質を向上させることによって、これを有効に利用するヒートポンプ技術の開発、廃液処理を目的とした気液混合燃焼技術の開発、燃焼時における伝熱促進等が主な研究内容です。

### 研究概要

当研究室に所属する学生が遂行する研究テーマ(卒業研究など)をテーマ別に挙げます。

#### 蓄熱・増熱・ヒートポンプ

Ca, Mg, Ba 系反応・吸着を組み合わせた高温化学ヒートポンプ

電力調和型蓄熱技術に関する研究

高性能コンパクトシリカ/水系吸着ヒートポンプの開発

ゼオライト/水系吸着を利用する電力貯蔵

吸着ヒートポンプ用超高性能吸着材の開発

#### 燃焼技術

気液混合燃料の混焼処理技術に関する研究

気液混燃バーナーの燃焼特性

給湯器用多孔体バーナーの燃焼機構

循環流動層の混焼特性

純酸素を用いた燃焼技術の開発

#### 伝熱促進

誘導加熱による樹脂成型に関する研究

パルス流動層における伝熱特性

研究体制としては、基本的に学生1人に対し1テーマが与えられ、テーマ別に大まかなグループ分けが行われます。ドクターコースの学生が下級生の指導をし、2週間~1ヶ月に1度、グループのリーダーと教官のみによる進行状況の報告



会が行われます。その他に、定期的に研究室全員による中間発表会が行われ、進行状況の芳しくない場合は容赦なく厳しい指摘をされることになります。

1人1テーマと言うことで数多くの実験装置がありますが、分析機器についても蛍光X線元素分析装置、水蒸気吸着等温線測定装置、窒素吸着装置(ASAP)、SPM、ESCA、原子間力顕微鏡、などを所有し、高い頻度で活用されています。他研究室からの分析依頼も多く、年度末になると分析の順番待ちの状態にもなります。

### 研究室の特徴

4月の新歓カレー会で教授自らが作るカレーライスとお酒の歓迎を受けた新配属の4年生は、その後も5月の工学部野球大会、6月の化工ソフトボール大会(一昨年準優勝、昨年優勝)、7月の6大学ソフトと、研究以外での行事をこなさねばなりません。そうこうしているうちに8月の院試は容赦なく近づき、その後はまた9月の工学部野球大会、10月の講座旅行、11月の化工ソフト(一昨年優勝、去年3位)となります。しかし年が明けて2月には卒論発表が(嫌でも)待っており、研究を進める事の難しさ、計画性の重要性を痛感するはずですが、しかしそれは自主的な研究姿勢を作ることになり、結局「要求されることは多いが、学ぶことも数知れない」当研究室の特徴になっているのでしょうか。

まもなく年度末を迎える現在では、発表、論文提出に向けてパソコンが大活躍、建物の灯りが消えることはありません。

新しい建物に移ったのはいいのですが、古く雑然とした居室と実験室に慣れた我々にとってはやや使いづらい事もあり、また今回、実験室のスペースが狭くなってしまい、今後の研究場所の確保に頭を痛める毎日です。

Laboratory of Energy Conversion Engineering,  
Faculty of Energy Engineering, Nagoya University  
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, JAPAN  
〒464-8603 名古屋市千種区不老町

Phone : 052-789-3841 Fax: 052-789-3842

専攻HP : <http://www.ees.nagoya-u.ac.jp/>

学科HP : <http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/>

研究室HP : <http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/e7/mhlab-HomePage.htm>

## 関連学会のお知らせ

### The 2 nd Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology

May 14-18, 2000  
Brisbane, Australia

The Pacific Basin Conference Committee is pleased to announce the second Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology to be held in Brisbane, Australia in the period of May 14-18, 2000. Four key note speakers will present an in-depth overview of key major research areas: materials, molecular simulations, equilibria, kinetics, processes, useful to all researchers in adsorption. Important topics, relevant to adsorption community will be presented in one oral session to ensure maximum participation and discussion. Other specialised fields will be presented in a poster session.

#### Plenary Speakers

Professor Katsumi Kaneko (Japan)  
Professor William Steele (USA)

Professor Douglas Ruthven (USA)  
Professor Ralph Yang (USA)

For further information and on-line registration, visit the web page

Web site: <http://www.uq.edu.au/apc/>  
Department of Chemical Engineering  
The University of Queensland  
St. Lucia, Queensland 4072, Australia  
E-mail: [pacific.adsorption@cheque.uq.edu.au](mailto:pacific.adsorption@cheque.uq.edu.au)

なお、渡航手続き（ビザ・航空券の手配等）は下記の代理店に頼んでおりますので、ご活用下さい。

(株)アルファプラス 〒541-0046 大阪市中央区平野町3-1-9 産興ビル5F  
TEL.06-6204-4880 FAX.06-6204-1126 担当：伊勢 森（2PBCAST参加用と告げて下さい）

#### Detailed program

##### Sunday: 14 May 2000

2:00 - 6:00: Registration at Novotel hotel

6:00 - 9:00: Welcoming Reception @ hotel

##### Monday: 15 May 2000

K. Kaneko, "Cluster-mediated filling of water and alcohol on microporous carbon alloys" pg 1

M. Jagtoyen, J. Pardue, T. Rantell and F. Derbyshire  
"Porosity of carbon nanotubes" pg 289

Y. Y. Li, S.D. Bae, A. Sakoda and M. Suzuki  
"Fabrication and characterisation of carbon whisker", pg 376

H. Tamon, T. Yamamoto and T. Suzuki, "Freeze drying for preparation of mesoporous carbon", pg 598

Y. Hattori, K. Kaneko, F. Okino, T. Touhara, T. Kyotani, and A. Tomita, "Adsorptive properties of

designed fluorinated carbon nanotubes", pg 309

L.A. Chernozatonskii, N.G. Lebedev, A.O. Litinskii, I.V. Zaporotskova, E.G. Gal'pern, I.V. Stankevich and A.L. Chistyakov, "Carbon single walled nanotubes as adsorbents of light (H<sub>2</sub>O, C, Cl) and metal (Li, Na) atoms", pg 125

Z. Hu, M.P. Srinivasan, Y. Ni and X. Shi, "Mesoporous high surface area activated carbon produced from coconut shell", pg 269

S.S. Chen, Y.W. Chen and A.S.T. Chiang, "Mesoporous silica with local D5R structure", pg 130

B. Charmas and R. Leboda, "Structure and energetic properties of carbon-mineral adsorbents surface prepared by pyrolysis of methylene chloride", pg 111

R.T. Yang, "New adsorbents for gas separation by weak chemical bonds", pg 21

Y. Artem'ev, N.N. Kol'tsova, U. Oberhageman, M.

Jeschke, F. Roessner and O. Klepel "Photoadsorption of oxygen, hydrogen, and methane on MCM-41 modified by V-oxide nanoparticles", pg 51

T. Masuda, N. Fukumoto, M. Kitamura, S.R. Mukai and K. Hashimoto, "Modification of effective pore opening of MFI-type zeolite utilising catalytic cracking of silane", pg 411

J.U. Keller, H. Rave, M. Seelbach and R. Staudt, "A note on old and new measurement methods for gas adsorption equilibria", pg 329

P. Cool and E.F. Vansant, "AlOx - grafted porous clay heterostructures (PCH) with combined micro- and mesoporosity", pg 638

T.S. Jakubov and D.E. Mainwaring, "Capillary condensation and the generalised Kelvin equation", pg 294

J.C. Groen, M.C. Doorn and L.A.A. Peffer, "MCM-41 and the BdB corrected Kelvin equation for accurate mesopore size distribution from gas adsorption data", pg 229

C. Aharoni, "Interaction between adsorption and condensation processes in a pore - Relation between condensation pressure and pore width", pg 31

## Tuesday: 16 May 2000

W. Steele, "Computer simulation studies of wetting on heterogeneous surfaces", pg 14

C.A. Koh, R. Nooney, R. Westacott and S. Tahir, "Molecular simulation and experimental studies of gas separation in micro- and mesoporous materials", pg 351

A. Neimark, P.I. Ravikovitch and A. Vishnyakov, "Molecular approach to adsorption hysteresis", pg 461

R. Radhakrishnan, K. Gubbins M.S. Bartkowiak and K. Kaneko, "Understanding freezing behaviour in pores", pg 234

M. Miyahara, H. Kanda, M. Shibao and K. Higashitani, "Extraordinarily skewed solid liquid co-existence for tensile fluid in nanopores and its origin: A molecular dynamics study", pg 431

R. Rees, I.K. Snook, T.S. Jakubov and D. E. Mainwaring, "On the thermodynamic stability of adsorbed films and capillary condensation by molecular simulation", pg 568

T. Suzuki and H. Tamon, "An MO study on adsorptive interaction between micrographites and adsorbates", pg 588

Y. Miura, H.T. Chang, A. Oskouie, K.E. Noll, S. Yamashita and E. Furuya, "Dependency of highest occupied molecular orbital (HOMO) electron

density on Freundlich exponent", pg 219

K. Thomson, J. Pikunic and K.E. Gubbins, "An improved model of microporous carbon morphology using molecular simulation", pg 239

S. Maurer, A. Mersmann and W. Peukert, "A new model to predict adsorption equilibria on the basis of Hamaker constants of solids", pg 421

N. Quirke, "Theory and simulation of mixed gas adsorption in activated carbon", pg 507

E.A. Ustinov, "Multicomponent adsorption on zeolites and state of adsorbed phase", pg 613

J. Olivier, "Thermodynamic properties of confined fluids I. Experimental measurements of Krypton adsorbed by mesoporous silica from 80 K to 130 K", pg 472

D. Shen, M. Engelhard, F. Siperstein, A. Myers and M. Bulow, "Comparison of sorption heats from isosteric and calorimetric experiments for nitrogen, oxygen and carbon dioxide on zeolites of types LTA and FAU", pg 106

W. Rudzinski and T. Panczyk, "Analysis of thermodesorption spectra from heterogeneous solid surfaces based on employing the statistical rate theory of interfacial transport", pg 547

V. Kh. Dobruskin, "Physical adsorption in micropores: A condensation approximation approach", pg 204

I. I. Salame and T. J. Badosz, "Effect of surface chemistry and pore structure on adsorption of water and methanol on activated carbons", pg 61

L. Zhou, P. Chen, M. Li, Y. Sun and Y. Zhou, "Prying the nature of supercritical adsorption via isotherm space transformations", pg 717

N.V. Choudary, S.G.T. Bhat and R.V. Jasra, "Solid state ion exchange in zeolite bodies", pg 76

## Wednesday: 17 May 2000

D.M. Ruthven, "Direct measurement of transient concentration profiles in molecular sieve particles and columns by MRI", pg 6

F.B. Aarden, R.M.E. Valckenborg, L. Pel, P.J.A.M. Kerkhof and K. Kopinga, "Measurement of adsorbate density profiles in activated carbon with the aid of H-MRI", pg 26

M. Jaroniec, V. Antochshuk and M. Kruk, "Method development for adsorption characterisation of modified mesoporous silicas", pg 299

J. Karger, U. Schemmert and S. Vasenkov, "Application of interference microscopy - A novel route of studying intra-crystalline zeolitic diffusion", pg 324

- S. Ozeki, T. Tazaki, Y. Matsubara, J. Miyamoto and H. Sato, "Adsorption control due to local magnetic field gradient on adsorbents", pg 492
- A. M. Rubel and J.M. Stencil, "Effect of compaction of a microporous carbon on its rate of adsorption of methane", pg 542
- Y. Teraoka, Y. Fukunaga, Y.M. Setoguchi, I. Moriguchi, S. Kagawa, N. Tomonaga, A. Yasutaka and J. Izumi, "Adsorption of sulfur dioxide on mesoporous silica and aluminosilicates synthesized by rapid room temperature method", pg 603
- S. Allen, O. Guggan and L. Whitten, "Adsorption characteristics and isotherm relationships of activated carbons developed from lignite and peat", pg 41
- J. Mugge, H. Bosch and T. Reith, "Gas adsorption kinetics in activated carbon", pg 451
- T. Otowa, and H. Oda, "Novel method to remove light ionic substances by activated carbon electrode", pg 487
- V. Norberg, C. Hansenne and B.L. Su, "Change in benzene adsorption properties of KL zeolite upon coadsorption of ammonia and methylamine", pg 583
- R. Charmas, "Four layer model of the energetically heterogeneous electrolyte/ metal oxide interface applied for the quantitative description of simple ion adsorption and related calorimetric effects", pg 116
- J. Guo, D.B. Shah and O. Talu, "Effect of water loading on effective diffusivity in industrial adsorbents", pg 558
- M. Yoshikawa, A. Yasutake and I. Mochida, "Low temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by metal oxides supported on active carbon fibres", pg 707
- H. Yoshida, S. Oehlenschlaeger, Y. Minami and M. Terashima, "Adsorption of CO<sub>2</sub> on composites of anion exchange resins and chitosan", pgs 688, 693
- I. Zannoni, J. Weigle, J. Phillips and L. Radovic, "On the feasibility of CO<sub>2</sub> sequestration in coal mines: Comparison of heats of adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>", pg 512
- I.M. Bendiyasa, S. Syamsiah and S. Indriani, "Equilibrium adsorption of single and binary components of phenolic compounds in aqueous solution onto activated natural zeolite", pg 593
- chromatographic separations at zero pressure drop", pg 66
- F. Da Silva and A.E. Rodrigues, "Propylene/propane separation by pressure swing adsorption", pg 537
- H. Tsutaya, A. Yasutaka, J. Izumi, M. Hatano and H. Amekawa, "Water removal with using VPSA conditions", pg 284
- A.P. Mathews and A.A. Pota, "Effects of isotherm non-linearity on adsorption dynamics of layered beds", pg 416
- D.C.S. Azevedo and A.E. Rodrigues, "Effects of adsorption kinetics on simulated moving bed performance", pg 532
- P. Webley, C. Beh, J. He, S. Wilson and S. Todd, "Numerical simulation and experimental validation of multiple layer non-isothermal, bulk gas pressure swing adsorption", pg 658
- Md.Amanullah, S. Farooq and S. Viswanathan, "Effect of adsorption capacity of the solid support on the performance of a biofilter", pg 209
- K.T. Chue, H.T. Bum and S.H. Cho, "Recovery of gasoline vapor from contaminated air: Experimental study on adsorptive buffer and PSA units", pg 159
- M. Yoshida, A. Kodama, M. Goto, T. Hirose and J. Ritter "Two stage PSA for enrichment of trace xenon from atmospheric air", pg 254
- A. Hauer, "Heating, cooling and heat storage in open sorption systems for residential use", pg 249
- C. Brasquet and P. Le Cloirec, "Modeling of the breakthrough curves of organic compounds obtained in activated carbon cloth filters by the utilization of neural network", pg 356

## Poster

### POSTER MONDAY

1. S. Allen, M. McCallen, M.G. Healy, M. Wolki and P. Ulbig, "The use of egg shell membrane as an adsorbent for the treatment of coloured waste effluents", pg 46
2. L. Ding, S. Ismadji and S.K. Bhatia, "Characterisation of pore structure of activated carbons by gas and liquid phase adsorption", pg 81
3. C. G. Sonwane and S.K. Bhatia, "A model for adsorption of condensable vapors on nonporous materials", pg 86
4. C.G. Sonwane and S.K. Bhatia, "Characterisation of MCM-41 using regularization", pg 91
5. T.C. Chen, M.F. Shue, K.C. Huang and Y.L. Yeh, "The adsorption and transport of phosphorous as influenced by macropore in lysimeters", pg 121
6. H.L. Chiang, and P.C. Chiang, "Physicochemical

## Thursday: 18 May 2000

- G. Desmet and G. Baron, "Shear driven chromatography: Performing high velocity open tubular

- characterization of ozonation activated carbon", pg 135
7. K. Chihara, K. Sumitomo, M. Omote, T. Shimokawatoko, M. Takubo, K. Kono and T. Kawai, "Super critical propane regeneration of activated carbon fiber adsorbed heavy oil", pg 140
  8. K.H. Chu, M.A. Hashim, P.C. Ng and M.T. Chong, "Palm oil fuel ash as an adsorbent for heavy metals", pg 154
  9. A. Derylo-Marczewska and A.M. Marczewski, "Influence of pH and adsorbate structure on adsorption of benzene derivatives on activated carbon", pg 174
  10. C. Nguyen and D. D. Do, "Studies of adsorption phenomena by means of a heat excitation method", pg 194
  11. C. Nguyen and D. D. Do, "Pore size distribution of a micro-mesoporous adsorbents determined by means of the multilayering and capillary condensation theory", pg 199
  12. C. H. Turner, J. Brennan, K.E. Gubbins and J.K. Johnson, "Effects of confinement on chemical reaction equilibrium", pg 244
  13. H. Sabti, R. Brooks, R. Stewart and Md. M. Hossain, "Selective removal of gold from natural waters by adsorbing colloid flotation", pg 259
  14. Z. Hu, M.P. Srinivasan and Y. Ni, "Adsorption and desorption of phenols and dyes on microporous and mesoporous activated carbon", pg 274
  15. M. Ishii, Y. Sekiguchi, T. Shirahase and K. Minegishi, "Design of new inorganic materials from waste sludge between different two steelwork-production processes and its adsorptive properties", pg 279
  16. M. Kruk and M. Jaroniec, "Thermodynamic approach to the surface area and pore size analysis of active carbons", pg 304
  17. K. Murata and K. Kaneko, "Determination of the interface between gas and adsorbed phases in high pressure gas adsorption", pg 314
  18. H. Rave, R. Staudt and J.U. Keller, "Measurement of the sorption and swelling behaviour of polymer/CO<sub>2</sub> systems by a combined oscillometric-gravimetric method", pg 341
  19. J.H. Ferrasse, P. Arlabosse and D. Lecomte, "Direct total heat of desorption measurement from coupled TGA-DSC analysis", pg 366
  20. J. da Costa, G. Lu and V. Rudolph, "Transport mechanism in weakly branched silica film", pg 381
  21. X.S. Zhao, G.Q. Lu and X. Hu, "Chemical modification and characterisation of MCM-41 and adsorption study", pg 386
  22. C.J. Kepert, T.J. Prior and M.J. Rosseinsky, "Microporous chiral framework materials based on 3- fold coordination networks" -
  23. C.J. Kepert and M.J. Rosseinsky, "Coordination and hydrogen bonded frameworks: Desorption and sorption" -
  24. S. Manocha, J. Bhagat, M. Patel, N. Patel and L.M. Manocha, "Adsorption behaviour of carbons from biomass", pg 727
  25. M. Marciniak, R. Leboda, W. Grzegorzczak and V.M. Gun'ko, "Porosity of carbonised mesoporous silica gel/CVD titania", pg 391
  26. L. Marcussen, "Mathematical model for multicomponent adsorption equilibria using only pure component data", pg 396
  27. L. Marcussen, K. Aasberg-Petersen and A. Kroll, "Prediction of pure component adsorption equilibria using an adsorption isotherm equation based on vacancy solution theory", pg 401
  28. L. Markovska, M. Mincheva and V. Meshko, "Models for the adsorption of dyes from aqueous solutions on natural zeolites as adsorbents", pg 406
  29. C.W. Cheung, K.H. Choy, J.F. Porter and G. McKay, "Combined diffusion model for batch adsorption", pg 426
  30. K. Nakagawa, H. Tamon, T. Suzuki and S. Nagano, "Improvement of mesoporosity of activated carbons from PET by novel pre-treatment for steam activation", pg 456
  31. B.M. Odintsov, R.L. Belford, R.B. Clarkson, V.D. Skirda, A.N. Temnikov and R. Sh. Vartapetian, "Characterisation of porous materials by means of advanced magnetic resonance techniques", pg 466
  32. C. Rascon, "The influence of geometry in fluid adsorption: From wetting to capillary condensation", -
  33. A.J. Ramirez-Pastor, V. Pereyra and J.L. Riccardo, "Adsorption thermodynamics of linear adsorbates in homogeneous and heterogeneous surfaces", pg 522
  34. F.J. Roma, A.J. Ramirez-Pastor and J.L. Riccardo, "Entropy calculation in multisite-occupancy adsorption: Thermodynamic integration from artificial Hamiltonians", pg 527
  35. Q. Shi and C. Li, "A study of the preparation and adsorption of highly efficient CO adsorbents CuCl/H<sub>2</sub>", pg 563
  36. P. McMahon and I. Snook, "Small angle X-ray, ultra small angle X-ray scattering from some fractal porous solids- Theory and experiments",

pg 573

37. M. Sweatman and N. Quirke, "New models for gases in pores", -
38. N.J. Coleman and M. Thomas, "A new gel derived mesoporous gas sorption reference material: Supporting mercury intrusion data", pg 608
39. E.A. Ustinov, N. S. Polyakov and T.S. Jakubov, "Statistical thermodynamics analysis of binary mixed gas equilibrium adsorption on activated carbon", pg 618
40. P. Cool and E.F. Vansant, "Microporous pillared layered materials for inorganic gas and organic vapour adsorption", pg 633
41. M. Mathieu, M. Baltes, P. Van der Voort and E.F. Vansant, "Incorporated and supported VOx/MCM-48 catalysts: A comparative study", pg 643
42. P. Van der Voort and E.F. Vansant, "The creation of hydrophobic, stable MCM-48/MOx catalysts, using alkylchlorosilanes as coupling agents for the deposition of MOx surface structures", pg 648
43. R. G. Ding and Z.F. Yan, "Physical and chemical adsorption studies of the metal catalysts for carbon dioxide reforming with methane", pg 668
44. D. Liu, G.H. Que, Z.X. Wang and Z.F. Yan, "In-situ FT-IR study of CO and hydrogen adsorption on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", pg 678
45. T.C.K. Yang, S. Y. Lin, W. Guo, T.H. Chuang, S.F. Wang and S.H.Y. Tsai, "In-situ studies of the photodegradation of a dye adsorbed on TiO<sub>2</sub> particles by the DRIFTS", pg 683
7. S. C. Ng, L. Chen, Y.C. Peh, C.B. Ching, L.F. Zhang, P. Fu and Y. Chen, "Synthesis and chromatographic study of a novel CSP for enantiomeric separation", pg 149
8. L. Czepirski and B. Laciak, "Interpretation of high pressure gas adsorption equilibrium and kinetic data for active carbon", pg 164
9. A. Derylo-Marczewska, J. Goworek, A. Borowska and R. Kusak, "Adsorption from binary liquid mixtures on MCM-41", pg 169
10. J. Goworek, A. Derylo-Marczewska and A. Swiatkowski, "Studies of adsorption equilibria in the systems liquid mixtures - Activated carbon of differentiated burn-off", pg 179
11. H.D. Do, I. Prasetyo and D. D. Do, "Surface diffusion of hydrocarbon in activated carbon", pg 184
12. H.D. Do, I. Prasetyo and D. D. Do, "Diffusion and flow of hydrocarbons in activated carbon from low to capillary condensation region", pg 189
13. M. Dupont, P.H. Nguyen and F. Toribio, "Desiccant solar air conditioning prototype tested in Guadeloupe", pg 732
14. R. Fu, L. Liu, X. Guo and H. Zeng, "The dynamic competitive adsorption of organic vapours on ACF-P", pg 214
15. M. Goldsmith, D. Sudarmana, P. Rogers and F. Roddick, "Adsorption of hop compounds from beer onto activated carbon", pg 224
16. S. Qiao and X. Hu, "Using local IAS theory and pore size distribution concept to predict binary adsorption kinetics of gases on activated carbon", pg 264
17. S. Tezuka, Z.M. Wang, K. Ooi and H. Kanoh, "Ammonia molecule insertion into Hollandite-type manganese oxide in a gas phase", pg 319
18. J.U. Keller, J.D. Popernack and R. Staudt, "A generalisation of Langmuir's adsorption isotherm to admolecules with interaction", pg 336
19. J.N. Kim, J.H. Park, J. Yang, S. Han and S.H. Cho, "Optimisation of H<sub>2</sub> PSA process using double layered beds", pg 346
20. A. Subrenat, P. Le Cloirec and P.E. Blanc, "Removal of VOC by adsorption-desorption cycles using activated carbon cloth filter: Regeneration by Joule effect", pg 361
21. C. Chun and C.H. Lee, "Comparison of adsorption dynamics of ternary hydrogen mixture at equilibrium and kinetic separation beds", pg 371
22. J. B. Mota and A.J. Rodrigo, "Improving discharge performance of adsorbed natural gas vehicular b-cyclodextrin bonded phase column", pg 144

#### POSTER TUESDAY

1. A. Ahmadpour, "Isosteric heat: A criterion for equilibrium model selection", pg 36
2. F. Adib, A. Bagreev and T. J. Badosz, "Effect of surface chemistry on the performance of un-impregnated activated carbons as H<sub>2</sub>S adsorbents", pg 56
3. H. Satriada, Rochmadi and I.M. Bendiyasa, "Kinetics of sumithion adsorption on rice field soil", pg 71
4. B. Buczek and L. Czepirski, "Methane storage by physicochemically modified activated carbon", pg 96
5. B. Buczek, S. Biniak and A. Swiatkowski, "Differentiation of adsorption capacity towards selected heavy metal ions throughout oxidised activated carbon granule", pg 101
6. Y. Hongwei, C.B. Ching, F. Ping and S.C. Ng, "Liquid chromatographic retention behaviour and enantioseparation of fluoxetine on a new

- storage systems", pg 436
23. D. Mowla, "Adsorption of water on activated carbon: An overview", pg 441
  24. Mudjijati, N. Indraswati, F. Wicaksana, Herman, I. Harsono and S. Ismadji, "Activated carbon produced from kalimantan peat by chemical activation", pg 446
  25. Gy. Onyestyak, J. Valyon and L.V.C. Rees, "Frequency response study of ammonia sorption in zeolite A, X, and Y", pg 477
  26. J. Valyon, Gy. Onyestyak and L. V. C. Rees, "The diffusion and sorption of n- and i-butan-1-ol in MFI zeolites", pg 482
  27. S. Ozeki, S. Goto, T. Hirahara, T. Ishikawa and T. Iiyama, "Liquid/liquid phase separation of two component systems in confined spaces", pg 497
  28. J. Park, S. C. Cho and T.H. Kim, "Study on adsorptive distillation process for ethanol drying", pg 502
  29. F. Bulnes, A.J. Ramirez-Pastor, J.L. Riccardo and V. Pereyra, "Adsorption of binary mixtures on heterogeneous surfaces", pg 517
  30. S.K. Badamali, A. Sakthivel and P. Selvam, "Acid sites distribution and their influence on the catalytic properties of mesoporous Al-MCM-41 and Fe-MCM-41", pg 553
  31. O. Talu and R. Staudt, "Adsorption of associating molecules in multicomponent systems"
  32. F. Gilles, F. Docquir and B.L. Su, "Spectroscopic study on the adsorption of ammonia in a series of alkali-exchanged faujasite zeolites", pg 578
  33. M. G. Valix and D.L. Trimm, "The nature of mass transfer involved in the combustion of fine particle chars", pg 623
  34. M.G. Valix and D.L. Trimm, "The pore structure development of Australian brown and swelling and non-swelling bituminous coals and its effect on reactivity under regime I and regime II combustion conditions", pg 628
  35. E.T. Wahyuni, A. Yateman, B. Setiadi and J. Webb, "Synthesis of iron oxide nanoparticles in zeolite Y structure", pg 653
  36. C. Beh, S. Wilson, P. Webley and J. He, "The control of the vacuum swing adsorption process for air separation", pg 663
  37. X.M. Liu and Z.F. Yan, "Studies of the nitrogen adsorption of citric modified USY zeolites", pg 673
  38. H. Yoshida and W.A. Galinada, "Adsorption of  $H_3PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $NaH_2PO_3$ , and  $Na_3PO_4$  on strongly basic ion exchanger", pg 698
  39. T. Yoshida, M. Yoshikawa, M. Ishiwata, T. Hasegawa and S. Ozawa, "The adsorption behaviour of  $CHCl_3$  gas by Y-zeolite", pg 703
  40. J.H. You and Y.L. Chen, "Adsorption characteristics and adsorption prediction of binary mixtures (MEK and TOL) on activated carbon and activated carbon with  $ZnO$ ", pg 712
  41. Y. Zhou, J. Yao, Z. Fan and L. Zhou, "Estimation of pore size distribution of carbons by  $CO_2$  adsorption and its application in physical activation of precursors", pg 722

---

## 50th Canadian Chemical Engineering Conference

Montreal, Quebec, October 15-18, 2000

Session: Separation Processes for Environmental Protection

All abstracts are to be submitted electronically following the instructions on the following website:

<http://csche2000.ca>

## 2000 AIChE Los Angeles Annual Meeting November 12-17

### Tentative Schedule

<b>February 1, 2000</b>	Web submission opens.
<b>May 1, 2000.</b>	Latest date for abstract submission via the Web.
<b>May 15, 2000.</b>	Papers selected and ordered for all sessions and entered in the web by session chairs.
<b>June 15, 2000.</b> (target date)	Meeting program is scheduled and entered in the web.
<b>October 1, 2000.</b>	Authors are informed.
<b>November 12, 2000.</b>	Presentation Records due to NY office, Manuscripts Center.
	Annual meeting begins in Los Angeles.

Bio-Adsorption Separations  
Molecular modeling of adsorption I: Disordered materials  
Molecular modeling of adsorption II: Ordered materials  
New ceramic adsorbent materials for gas separations  
Characterization of nanoporous materials  
Advances in ion exchange-adsorption equilibria and kinetics  
PSA/ TSA simulations and experiments  
Honors session in adsorption (D.Ruthven)  
Advances in adsorptive reactors  
Industrial applications of adsorption for the new millenium  
Advances in simulated moving bed technology  
Liquid phase applications of adsorption  
Hybrid adsorption processes for the next century  
Fundamentals of adsorption and ion exchange (poster)  
New developments in adsorption and ion exchange processes (poster)

**Visit web site ! <http://www.aidhe.org>**

Web submission now open, and will close on May 01, 2000.

~~~~~  
**編 集 委 員**

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

Adsorption News Vol.14 No.1 (2000) 通巻No.52 2000年3月15日発行

事務局 〒860-8555 熊本市黒髪2-39-1

熊本大学工学部物質生命化学科内

TEL (096) 342-3665~3664 FAX (096) 342-3679

E-mail: [jsad@chem.kumamoto-u.ac.jp](mailto:jsad@chem.kumamoto-u.ac.jp)

編集 鈴木 哲夫 (京都大学) TEL (075) 753-5574 FAX (075) 753-3346

印刷 〒862-0970 熊本市渡鹿5丁目8番4号

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

General Secretary

JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)

Department of Applied Chemistry & Biochemistry

Faculty of Engineering, Kumamoto University

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

TEL +81-96-342-3665 or 3664 FAX +81-96-342-3679

E-mail: [jsad@chem.kumamoto-u.ac.jp](mailto:jsad@chem.kumamoto-u.ac.jp)

Editorial Chairman

Professor Hajime TAMON

Department of Chemical Engineering, Kyoto University

Kyoto 606-8501, Japan

TEL: +81-75-753-5564 FAX: +81-75-753-3346

E-mail: [tamon@cheme.kyoto-u.ac.jp](mailto:tamon@cheme.kyoto-u.ac.jp)

Editor Tetsuo SUZUKI, Kyoto University, TEL: +81-75-753-5574 FAX: +81-75-753-3346

E-mail: [suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp](mailto:suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp)

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