

# Adsorption News

Vol.18, No.1 (March 2004)

通巻No. 68

## 目 次

|                                                            |           |
|------------------------------------------------------------|-----------|
| ○巻頭言                                                       |           |
| 吸着現象に魅せられて .....                                           | 上甲 勲 2    |
| ○第18回日本吸着学会研究発表会のお知らせ .....                                | 3         |
| ○会告                                                        |           |
| 平成15年度吸着関連の卒業論文・修士論文・博士論文の<br>紹介に関するお願い .....              | 3         |
| ○日本吸着学会学術賞受賞記念寄稿                                           |           |
| 吸着とイオン交換の融合による環境浄化材料の開発<br>.....                           | 鈴木 喬 4    |
| ○研究ハイライト                                                   |           |
| 自然由来有機物群（NOM）の分子量分布特性と<br>活性炭吸着特性に基づく仮想組成マトリックス解析<br>..... | 湯浅 晶 5    |
| ○技術ハイライト                                                   |           |
| 新規デシカント空調（湿度スイング冷房）の開発<br>.....                            | 伊藤 睦弘 8   |
| ○スポットライト                                                   |           |
| ナノスケール固体空間中に制約された<br>分子・イオン集団の構造異常 .....                   | 大久保 貴広 13 |
| ○関連シンポジウム等のお知らせ .....                                      | 19        |
| ○国際吸着学会のお知らせ .....                                         | 21        |

日本吸着学会  
The Japan Society on Adsorption

## 巻 頭 言

### 吸着現象に魅せられて

栗田工業(株) 上甲 勲



真空ラインに組み込んだ石英の吸着天秤でゼオライトの吸着特性を評価していた。

ゼオライトがエチレングラス中の水分を吸着するとその量に比例して石英のスプリングが伸びる、その伸びをカセットメーターで読み取り吸着量を求める方法である。極めてシンプルで、吸着現象の理解に、またフックの法則の理解にも役立った。

細孔径の小さなゼオライトの場合は吸着速度が遅くなるし、加熱すれば脱着現象が起こる。重合性のガス吸着を行うと吸着していた量に比べて脱着量が少ない。

観察された現象からゼオライトの表面で進行しているオンゲストロームの世界を思い描き考察して楽しんだ。データのいくつかは、酒の肴になり、研究仲間と議論した。

現象を解明するためにはゼオライトの結晶構造や化学組成、表面官能基等の理解が必要となり、次々と勉強の輪が広がり取り組んだ。その分、また新しい世界が開けてきた。

35年間の研究を振り返ってみるとゼオライト系吸着剤の開発、水処理触媒の開発、リン酸カルシウムの晶析現象を利用した廃水中のリン除去法、グルコマンナンゲルクロマト充填材の開発 等々 多くの研究開発に取り組んできた。成功し実用化できたものもあるし、成功すると信じて進めていたプロジェクトが完成間近に挫折し、悔しい思いも体験した。

取り組んだ研究開発の中身を振り返ると、面白いことに、そのすべてに吸着現象が何らかの係わりを持っている。最初に体験した吸着天秤での伸びで実感した吸着現象が私自身の研究活動に大きく影響してきたようだ。研究とはこんなものかなと感じるこのごろである。

近年は次々と電子機器を組み込んだ測定装置、実験装置が開発され、私がかつて慣れ親しんだ石英の吸着天秤を組み込んだ吸着量測定装置も数年前に私の勤務する研究所から姿を消してしまった。

最近の測定装置では必要な情報が次々とプリントアウトされる。多面的なデータ解析が瞬時に進み、いままでは想像をめぐらしていたナノの世界の情報がデータとして示され研究開発の促進に貢献している。科学技術の進歩は脅威的にすばらしいと感じている。

だが、そのデータのみを見ているだけでは、実際に進行し

ている現象を見落とす危険があるようでちょっと心配にもなる。

目の前で起こった現象に興味を抱き、“なぜそうなのだろうか”と考えることから研究が始まる。

観察した現象に感動し、研究への情熱の火がともる。その素直な感動こそが研究開発のドライビングフォースの源泉であると思っている。

6年前(1998)の本誌通巻44号の巻頭言でも同じようなことを書いた。今回は別の視点から書き始めてはみたが結局同じようなことを書いてしまった。私の場合、やっぱりここに到達してしまう。“研究開発における感動の役割”に関する吸着選択性が極めて高いのだろうか……。

研究開発の心は研究者の夢を追いつづける取り組みにあると信じている。泣くも良し、笑うも良し、その時その場の研究結果を楽しみ、常に前向きに取り組もう。

若き研究者が生き生きと情熱をもって研究開発に取り組まれることを期待し、私もまたその仲間になれるように、いつまでも若い気持ちで研究開発に取り組んで行きたいものと思っている。

“川は流れてどこどこ行くの～ いつの日か、いつの日か、花を咲かそうよ……”  
(2004.2.17 I.J)

---

上甲 勲 栗田工業株式会社

略歴 1969年3月 金沢大学理学部化学科 卒業  
同年4月 栗田工業(株)入社  
2004年3月 栗田工業(株)退職予定

大学の卒業研究で気象観測船に乗り日本海を航海。空と海の世界、嵐の厳しさ、夕日の美しさ、いか釣りの楽しさ等々で多くの感動を味わった。

企業の研究では実用化したときの喜びと失敗したときの悔しさを経験した。

退職後は有明海の夕焼けを楽しみながら環境保全の研究に取り組む予定。

## 第18回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

会 期：平成16年9月18日(土)、19日(日)

会 場：明治大学（東京都千代田区神田駿河台1-1）

発表申込方法：E-mail または郵便葉書で、1. 講演題目、2. 発表者氏名、3. 所属(勤務先・学校名等、郵便番号、所在地、Tel、Fax、E-mail) を記入し、下記宛にお申し込みください。

発表申込締切：平成16年6月30日(水) (必着)

講演要旨締切：平成16年8月20日(金) (必着)

参加予約締切：平成16年8月27日(金) (必着)

申込・連絡先：〒214-8571 川崎市多摩区東三田1-1-1

明治大学理工学部工業化学科 茅原 一之

Tel 044-934-7197 Fax 044-934-7906

E-mail: chihara@isc.meiji.ac.jp

(詳細は次号の Adsorption News および日本吸着学会ホームページに掲載する予定です)

## 会 告

### 平成15年度吸着関連の卒業論文・修士論文・博士論文の紹介に関するお願い

Adsorption News 編集局では会員の皆様の交流を深めるための一助として、平成11年度より全国の大学および高等専門学校における吸着分野の卒業論文、修士論文、博士論文の紹介を行っております。本年度も、次号の Adsorption News (Vol. 18, No. 2) ならびに本会ホームページに平成15年度の研究題目を掲載させていただく予定です。掲載をご希望される場合は、以下の要領にて研究題目等をお知らせくださいますよう、お願い申し上げます。

#### <要領>

1. 平成15年度の吸着分野の卒業論文、修士論文、博士論文の題目をお知らせ下さい。
2. 題目は E-mail にて編集局 (望月宛 mochi@iis.u-tokyo.ac.jp) までお知らせ下さい。FAX や郵便での連絡は受け付けておりませんのでご了承ください。
3. E-mail のフォーマットはホームページ (<http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp/jsad/keijiban/apply.html>) をご参照ください。また、刷り上がりの体裁は最近のバックナンバー (Vol. 17, No. 2) を参考にしてください。特にお願いしたい点は次の通りです：
  - (イ) Subject 欄には「研究題目」とご記入頂き、続けて所属大学、研究室の略称をご記入下さい。
  - (ロ) 情報は添付書類にせず、メールの本文中に直接ご記入下さい。1行目に研究室の名称および指導教官・教員、2行目には、ご希望であれば連絡先 E-mail アドレスと、研究室のホームページアドレスを半角英数字でお書き頂き(希望されない場合は空行にして下さい)、3行目より卒業論文、修士論文、博士論文の順で論文提出者氏名と論文題目をお書き下さい。なお論文提出者氏名と論文題目の間は全角コンマで区切って下さい。
4. 締切りは4月30日とさせていただきます。期限以降にご連絡をいただいた場合、Adsorption News 誌上でご紹介できないこともありますのでご了承ください。なお、その場合でもホームページには掲載させていただきます。
5. 問合せ先： 日本吸着学会編集局 担当 望月和博 (東京大学生産技術研究所)  
TEL: 043-251-4327 FAX: 043-251-1231 E-mail: mochi@iis.u-tokyo.ac.jp

## 日本吸着学会学術賞受賞記念寄稿

### 吸着とイオン交換の融合による 環境浄化材料の開発

山梨大学名誉教授 鈴木 喬

この度、平成15年度の日本吸着学会学術賞を頂き身にあまり光栄と存じております。本学術賞の受賞に際しましては、共同研究者を初め多くの本学会の会員の方々にお世話になり感謝しておりますが、特に本学会前会長の吉田弘之先生、現会長の広瀬勉先生には改めて深謝いたします。

#### 1. はじめに

吸着もイオン交換も類似の界面現象の研究分野として古い歴史を有しているが、日本では比較的近年である昭和60年(1985年)に日本イオン交換学会が、昭和62年(1987年)に日本吸着学会がそれぞれ独立に設立され今日に至っている。筆者は特に日本イオン交換学会の創設に深く関与させて頂いたが、その時の経験が日本吸着学会の創設に若干お役に立ったのではないかと自分なりに想っている。その後の両学会の発展をご存知の通りであるが、さらなる発展には吸着とイオン交換の融合が必要ではないかとの想いから昨年(2003年)の9月26、27日に岐阜大学の湯浅晶先生のお世話で第17回日本吸着学会研究発表会が行われた際に標記のような演題で受賞講演をさせて頂いた。

#### 2. イオン排除による脱塩の研究

この研究は筆者が約40年前[日化誌、86、1278(1965)]に行った標題に深く関与する萌芽的研究例である。内容は通常のイオン交換樹脂を海水のような多数の有用、有害イオンを含んでいる希薄な水溶液に投入すると、イオン交換現象は無論起こるが、同時にイオン交換樹脂に一種の吸着現象で浸み込んでくる水溶液中のイオン濃度は元の外部水溶液相である海水よりはるかに低くなる現象を熱力学的に検討したものであり、浸み込んでくる水溶液中のイオン濃度がゼロの場合を理想的なイオン交換条件と位置づけた。このように浸入吸着した水溶液をしばらく出す操作を続けていけば海水よりイオン濃度の低い、人間にとって必須の淡水(飲料水)はおろか近年の必須の工業用水である超純水の創製も可能になる筈である。この研究は、まさにイオン交換している交換基のまわりの吸着空間の活用例であり、イオン交換と吸着の一種の融合である。

#### 3. イオン交換膜電気透析法を活用する殺菌法

陽イオン交換樹脂膜と陰イオン交換樹脂膜を交互に並べた電気透析槽を組み、各部屋に( $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ )水溶液(海水を想定)を流し、電気透析を行うと、脱塩室と濃縮室が交互に現れ、脱塩室は海水の淡水化、濃縮室は食塩の採取に利用可能であることは良く知られている。この系で、電流密度を上げていくと、ある電流密度で拡散律速である限界電流密度に達し、さらに電圧を上げ、無理に電流を流そうとするとイオン交換樹脂膜の界面で水が分解し( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ )、 $\text{H}^+$ あるいは



$\text{OH}^-$ イオンが電流を運ぶ現象がみられ、この現象を中性攪乱現象と呼んでいる。中性攪乱現象が起こると、水溶液のpHが変化し、イオン交換樹脂膜にスケールが生ずるので通常の脱塩あるいは濃縮を行う電気透析系では限界電流密度以下の操作条件で行っている。ところが、脱塩室に大腸菌を $10^8$  cells/mlの高濃度で懸濁させた $0.1\text{M}(\text{Na}^+\text{Cl}^-)$ 水溶液を速度 $3\text{ ml/min}$ で流し、電流密度を中性攪乱現象の起こる領域に上げると、この高濃度の大腸菌の生菌率がゼロ、すなわち完全に殺菌できることを筆者らは見出した。殺菌機構は未だ推定の段階であるが、イオン交換樹脂膜界面に生じた $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ イオンに大腸菌が接触・吸着し、その酸および塩基により殺菌されるものと考えられる。同様な殺菌効果は $\text{H}^+$ 形、 $\text{OH}^-$ 形イオン交換樹脂の表層に存在する $\text{H}^+$ 形、 $\text{OH}^-$ 形イオンにおいてもみられる。水系の殺菌材として危険性が指摘されながら現在も利用されている塩素に代わる新殺菌材として発展することを願っている。

#### 4. アパタイト系水環境浄化材

環境世紀である21世紀には、排出 $\text{CO}_2$ による地球温暖化の結果、地球の生態系が一変し、細菌、ウィルス、原虫などの病原性微生物がまさに地球規模で蔓延するかも知れないと危惧されているので、環境調和型の殺菌・不活材の開発は急務である。筆者が、格子イオン交換体と命名したアパタイト系無機イオン交換体は本来土壌成分の一種であるが、それらの有害イオン交換特性と微生物に対する親吸着特性を活用すれば、上記の殺菌法以上に、表層より徐放される $\text{OH}^-$ イオンによる21世紀型の新しい総合的な水環境浄化材料になるであろうと大いに期待している。

以上のように、根っこにイオン交換をおきながら、吸着を大いに追及し、イオン交換と融合させると、すばらしい環境浄化材料の設計が可能である。

鈴木 喬 山梨大学名誉教授  
工学博士

略歴 昭和43年3月 東京大学大学院工学系研究科  
工業化学博士課程修了  
昭和43年4月 山梨大学工学部応用化学科講師  
昭和43年11月 山梨大学工学部応用化学科助教授  
昭和56年4月 山梨大学工学部応用化学科教授  
平成15年4月 山梨大学名誉教授、現在にいたる。  
なお、その間、東京都立大学、東京農工大学、東京大学、東京工業大学、明治大学、上智大学など多数の大学で非常勤講師を勤めた。



## 研究ハイライト

### 自然由来有機物群 (NOM) の 分子量分布特性と活性炭吸着特性に基づく 仮想組成マトリックス解析

Fictive Composition Matrix of Natural Organic Matter  
based on the Molecular Weight Distribution  
and the Adsorbability on Activated Carbon

岐阜大学  
Gifu University

湯浅 晶  
Akira Yuasa

#### 1. はじめに

河川・湖沼などの自然水中には、自然の腐葉土や泥炭層から溶出するフミン質、下水処理プロセスで除去されない生物難分解性有機物や生物代謝廃物、季節的に混入する農薬などの微量汚染物質が存在している。農薬のような有害な微量汚染物質を別にすれば、流域の水質環境に普遍的に存在するフミン質のようなバックグラウンド有機物の大半は、浄水処理工程に用いられる塩素と反応して発ガン性・変異原性の高い有機塩素系化合物を生成する前駆物質である。流域水質環境の保全や水道水源のリスク軽減の観点から考えると、下水処理や浄水処理においてこのような有機物を十分に除去することが望ましい。活性炭吸着処理は効果的な有機物除去法であり、水処理への適用が急増している。

自然水中のバックグラウンド有機物は分子構造などが特定できない組成未知の混合有機物群である。吸着性の違いにより構成成分が競合して吸着するので、吸着性の弱い成分の除去性が著しく低下する。特定の成分やバックグラウンド有機物の挙動を解明するためには、有機物群の性状と除去特性に基づいた組成分類法が必要である<sup>1),2)</sup>。本研究では、組成未知の有機物群を対象とした吸着実験と理論モデル解析を行い、吸着強度と分子量に基づいた有機物群の組成分類と吸着特性の表現を試みた。

#### 2. 有機物群の吸着等温線と吸着強度に基づく組成分類

泥炭地水とし尿処理場生物処理水を例として、組成未知有機物群の回分式吸着等温線（水質指標は波長260nmにおける吸光度；E260）を図1と図2に示す<sup>3),4)</sup>。回分式吸着実験は、各原水を初期濃度が異なる3段階に希釈した試料水を用いて、活性炭添加量を変化させる方式により行った。活性炭は粉碎したFiltrisorb-400を用いた。図1と図2に示すように有機物群の初期濃度が異なると吸着等温線も異なっており、単成分系のように初期濃度に依存しないという特徴がないことから、有機物全体を吸着特性が異なる多成分の混合体として扱うことが必要である<sup>5),6)</sup>。

多成分系有機物群の平衡吸着関係をあらわす理想吸着相溶液理論 (IAST) を基礎式とし<sup>7),8)</sup>、吸着強度に基づく代替組成 (仮想成分) 分布を導入することによって、有機物群全体の吸着等温線の表現と組成分類を試みた。有機物群を構成する各仮想成分の単成分系吸着等温線が Freundlich 式に従うものと仮定する<sup>8)</sup>。さらに、有機物群全体の吸着等温線の初期濃度依存性を表す Freundlich 指数 ( $1/n$ ) が各構成成分の Freundlich 指数と同じであるとみなすと、有機物全体の吸着等温線は次式で表される<sup>3),4),9)</sup>。

$$\sum_{i=1}^N \frac{C_{i0}/(C_{T0}-C_{non})}{(q_T/K_i)^n \cdot 1/(C_{T0}-C_{non}) + 1 - (C_T - C_{non})/(C_{T0}-C_{non})} = 1 \quad (1)$$

$$\text{ただし、} C_{T0} = \sum_{i=1}^N C_{i0} + C_{non} \quad C_T = \sum_{i=1}^N C_i + C_{non} \quad q_T = \sum_{i=1}^N q_i$$

ここで、 $K_i$ ：成分  $i$  の Freundlich 吸着定数、 $1/n$ ：成分  $i$  の Freundlich 指数、 $N$ ：成分数、 $C_{i0}$ ：各成分の初期濃度、 $C_{T0}$ ：全成分の合計初期濃度、 $C_T$ ：全成分の合計平衡濃度、 $q_T$ ：全成分の合計吸着量、 $C_{non}$ ：吸着されない成分の濃度。

原水中の各成分の吸着強度 (Freundlich 定数  $K$ ) の分布が対数正規分布であると仮定すると、有機物群の吸着強度分布特性は  $\log_{10} K_i$  の平均値  $K_M$  と標準偏差  $\sigma$  及び Freundlich 指数  $1/n$  の3つの特性値によって規定され、有機物群全体の回分吸着等温線は式(1)により描くことができる<sup>3),4),9)</sup>。図1と図2に、実験データと式(1)の照合による  $K_M$ 、 $\sigma$ 、 $1/n$  の探索結果及び、式(1)による回分吸着等温線の計算結果を示す。

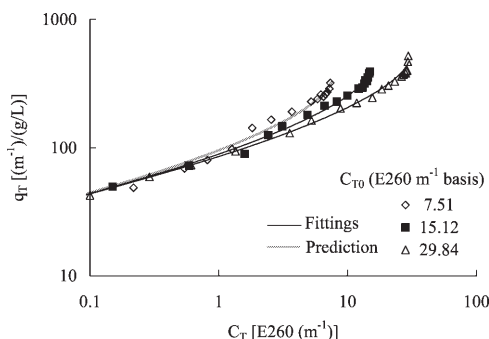


図1 泥炭地水の合計吸着等温線

( $K_M=123.3m^{1/n-1}/(g/L)$ 、 $\sigma=0.217$ 、 $1/n=0.268$ 、 $C_{non}=0.0$ )

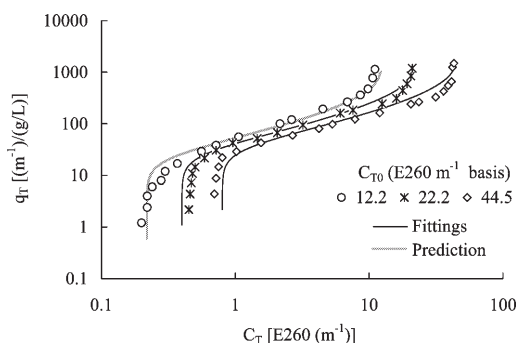


図2 生物処理水の合計吸着等温線

( $K_M=134.2m^{1/n-1}/(g/L)$ 、 $\sigma=0.42$ 、 $1/n=0.313$ 、 $C_{non}=0.018C_{T0}$ )

計算結果を実線と破線で表す。計算結果は実験データとよく一致しており、この方法によって有機物群全体の吸着等温線を表現・予測することができることが示された<sup>3),4)</sup>。

泥炭地水とし尿処理場の生物処理水とその凝集処理水中有機物群の吸着強度( $K$ )の分布を図3に示す<sup>3),4)</sup>。生物処理水に比べてその凝集処理水の方が有機物全体の平均的な吸着強度は若干高い。また、泥炭地水は $K$ 分布域が狭く、構成成分の吸着性の差異が比較的小さいことが示された。図4に泥炭地水中の有機物群を5成分に分類した場合の各成分の回分吸着除去特性を示す。活性炭添加量の小さい領域では、吸着強度の大きい成分の方が優先的に吸着除去されることが明らかである。

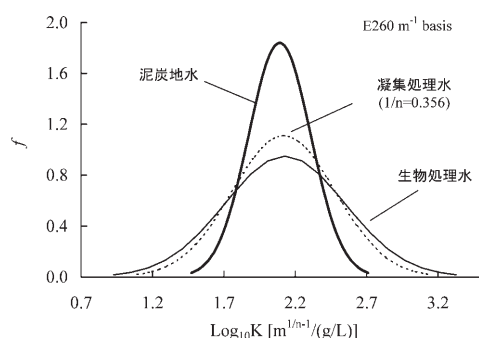


図3 有機物群の吸着強度分布の比較

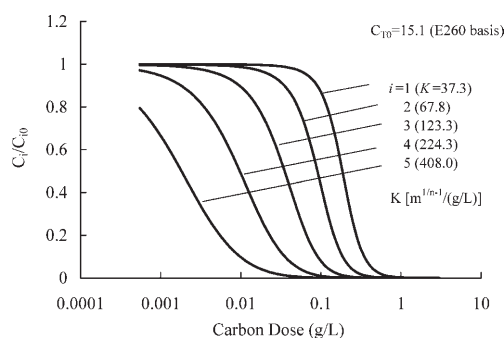


図4 泥炭地水の構成成分の吸着特性 ( $N=5$ )

全有機炭素(DOC)を水質指標とした場合にも図1および図2と同様に計算結果と実験データはよく一致した<sup>4)</sup>。また、泥炭地水と生物処理水のオゾン処理水と塩素処理水を用いた実験と解析を行った結果からも、本方法の有用性が確認された<sup>4)</sup>。

これらの手法を起源が異なる有機物群や河川流下過程及び暴雨時水中有機物群の吸着特性の数値解析に適用し、得られた吸着強度分布から有機物群の組成を比較した<sup>10),11)</sup>。図5は長良川本川の中流の河川水(NRW-MS)と市販フミン酸(AHA)の吸着等温線を示す。北海道の常呂川の河川水(TRW)と泥炭地の地下水(KGW)、長良川本川の上・中・下流の河川水(NRW-US、-MS、-DS)と下流の暴雨時の河川水[NRW-DS(1)、(2)、(3)、(4)、(5)]、および、下水処理場の生物処理水[WBT(1)、(2)]に含まれた全溶存態有機物、ならびに2種類の市販フミン酸(AHA、WHA)を用いた回分吸着等温線を解析して得られた吸着強度 $K$ の分布が

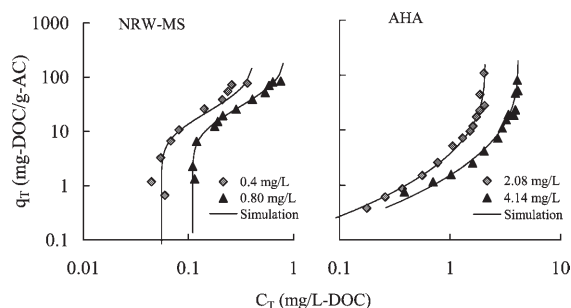


図5 長良川水中有機物群と市販フミン酸の吸着等温線

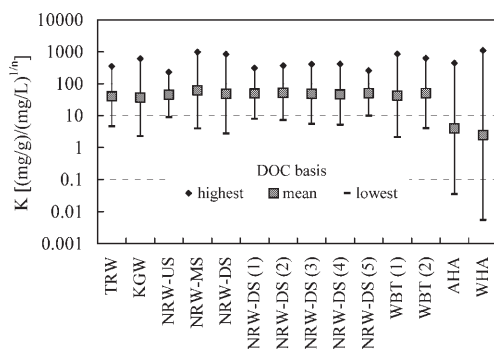


図6 種類の異なる有機物群の吸着強度分布(DOC)

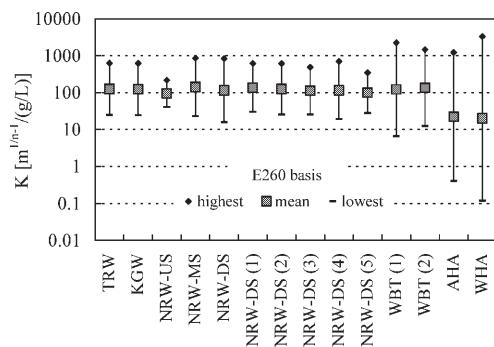


図7 種類の異なる有機物群の吸着強度分布(E260)

ら、 $K$ の平均値 $K_M$ と分布範囲を図6～図7に示す。 $K$ の分布幅が広いことは構成成分の吸着性の差異が大きいことを意味している。比較検討した有機物群のうち、市販フミン酸は河川水などの自然水系有機物群に比べて $K$ の分布幅が大きく、吸着性が著しく高い成分と弱い成分が存在している<sup>10),11)</sup>。

### 3. 吸着強度と分子量分布に基づく水中有機物群の組成分類

高速液体クロマトグラフ(HPLC; カラムは日立製作所 GL-W520-X)によって測定した泥炭地水中有機物の分子量分布を図8に示す<sup>3),4)</sup>。活性炭の添加によって有機物は分子量( $M_w$ )の広い範囲にわたって除去されるが、分子量の小さい成分の方が吸着除去性がよいことが示されている。分子量分布クロマトグラフより有機物全体を $M$ 個の画分( $j: 1, 2, \dots, M$ )に分けるものとする。また、同一の画分であっても、各画分は吸着性の異なる $N$ 個の成分( $i: 1, 2, \dots, N$ )から成ると考える。その結果、有機物全体は吸着強度と分子量

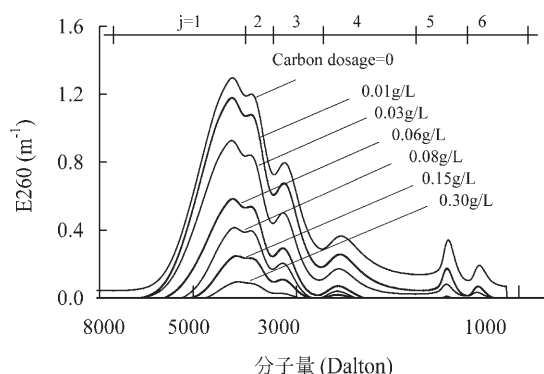


図8 活性炭の増加に伴う有機物群の分子量分布の変化  
泥炭地水 ( $C_{T0}=15.1$  as E260  $m^{-1}$ ) ;  $Mw=4100$  ( $j=1$ )、  
3800 ( $j=2$ )、3200 ( $j=3$ )、2400 ( $j=4$ )、1400 ( $j=5$ )、  
1200 ( $j=6$ )

が異なる  $M \times N$  個の要素 ( $i, j$ ) により構成される混合体として扱うこととする。ある活性炭添加量条件下における分子量画分  $j$  の平衡濃度  $C_j$  は、同一の吸着強度を持つ成分  $i$  の残留率  $C_i/C_{i0}$  と組成要素 ( $i, j$ ) の存在割合  $R_{0(i,j)}$  と次式によって関係づけられる。

$$C_j = \sum_{i=1}^N C_{(i,j)} = C_{T0} \sum_{i=1}^N [R_{0(i,j)} \cdot (C_i/C_{i0})] \quad (2)$$

$$C_{T0} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M C_{0(i,j)} \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M R_{0(i,j)} = 1 \quad (4)$$

泥炭地水のデータ (図4と図8) を用いて探索した泥炭地水中有機物の分子量分布と吸着強度分布による組成マトリックスを図9に、各分子量画分の吸着除去性の予測結果を図10

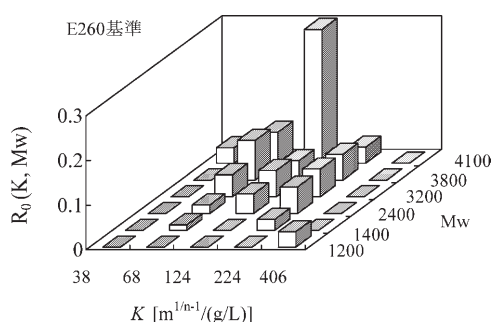


図9 泥炭地水中有機物群の組成

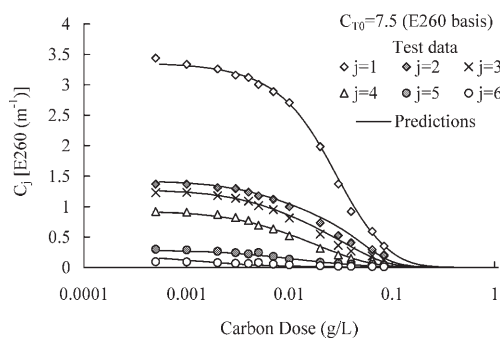


図10 泥炭地水中各分子量画分の吸着特性の予測

に示す<sup>3),4)</sup>。この方法は生物処理水とその凝集処理水にも適用され、種々の水中有機物群の組成の評価や、吸着処理性の予測に有用であることが示された<sup>4)</sup>。

#### 4. 固定層吸着における水中有機物群の破過曲線の推定

上記の組成分類法を利用して、固定層吸着における水中有機物群の破過曲線の表現・予測を試みた。活性炭粒子内部における物質輸送は表面拡散と細孔拡散の並列拡散によるものと仮定し、固定層内の押し出し流れを仮定した吸着モデルを用いた。有機物群は図4に示すような吸着性の異なる5成分 ( $N=5$ ) で構成され、各成分 ( $i$ ) の液境膜物質移動係数 ( $k_{fi}$ ) と細孔拡散係数 ( $D_{pi}$ ) は既存の相関式と図9のような組成分類結果から推定した。表面拡散係数 ( $D_{si}$ ) は分子量、初期濃度、吸着強度  $K$  の関数であると仮定した<sup>12)</sup>。

$$D_{si} = \alpha \cdot K_i^{-2.4} \cdot Mw_i^{-0.15}$$

$$[D_{si} : m^2/sec, K_i : m^{1/n-1}/(g/L), Mw : Dalton] \quad (5)$$

上式中の指数の値は、泥炭地水、生物処理水、その凝集処理水のマイクロカラム吸着実験 (マイクロカラム直径4 mm、充填層厚さ10mm、通水量約1.6mL/min、活性炭 Filtrasorb-400) の結果との照合により決定した<sup>12)</sup>。ただし、係数  $\alpha$  の値は活性炭と溶媒の性質に左右される。

この方法を、琵琶湖水のマイクロカラム吸着実験とパイロットカラム吸着実験 (カラム直径5 cm、充填層厚さ150cm、通水量500mL/min) の破過過程の予測・解析に適用した例を図11と図12に示す<sup>12)</sup>。解析結果は実験結果を精度よく再現していることが示された。活性炭 B と C に比べて活性炭 A では有機物の破過が早いことが明らかである。パイロットカラ

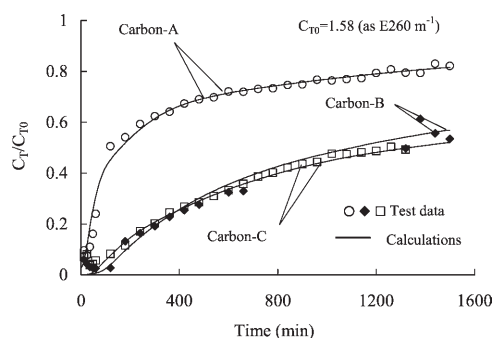


図11 マイクロカラムにおける琵琶湖水中有機物群全体の破過曲線の再現 (Carbon-A、B、C)

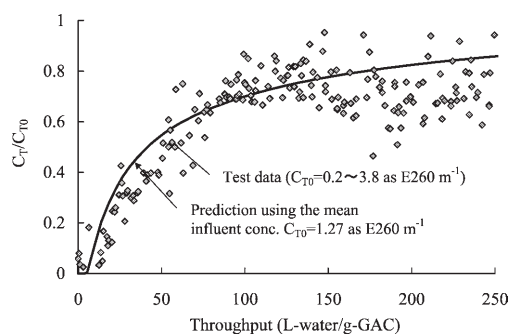


図12 ラージカラムにおける琵琶湖水中有機物群全体の破過曲線の予測 (Carbon-B)

ムによる長期間の実験（図12）では、原水の水質変動に対応して活性炭固定層流出率は激しく変動するものの、全体的な破過曲線は平均流入濃度を基にした数値解析から良好に予測しうる。

## 5. おわりに

吸着強度分布特性と分子量分布特性による水中有機物群の組成マトリックス分類法を提案し、有機物全体の回分吸着等温線と固定層吸着破過曲線の定量的解析・予測手法の妥当性を検証した。これらの方法は、様々な自然水中や用廃水中の有機物群の組成を比較したり、その吸着処理特性を比較・予測したりする上で有効である。

## 文 献

- 1) Fettig, J. & Sontheimer, H.: Kinetics of adsorption on carbon-III. Natural organic material, Journal of Environmental Engineering, Vol. 113, No. 4, pp.780~794 (1987)
- 2) Sontheimer, H., Crittenden J.C. & Summers, R.S.: Activated Carbon for Water Treatment (2nd ed.), DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe, Germany (1988)
- 3) Akira Yuasa, Fusheng Li, Yoshihiko Matsui: Evaluation of the Composition of the Aqueous Background Organic Matter by the IAST-Freundlich Model and the Molecular Weight Distribution, Fundamentals of Adsorption, Vol. 6, International Adsorption Society-Elsevier Science Publishers, pp.407-412 (1998)
- 4) 李富生、湯浅晶、松井佳彦：用廃水中有機物群の組成分類と活性炭吸着特性に関する研究、土木学会論文集、No. 678/VII-19、p.37-48 (2001)
- 5) 湯浅晶：フミン酸の活性炭吸着等温線に関する研究、水道協会雑誌、第62巻、第706号、pp.38-46 (1993)
- 6) 湯浅晶：多成分系原水の全成分合計量の吸着等温線の無次元化モデル、土木学会論文集、No. 473/II-24、pp. 93-102 (1993)
- 7) Radke, C.J. & Prausnitz, J.M.: Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions, A.I.Ch.E. Journal, Vol. 18, No. 4, pp.761~768, 1972
- 8) Crittenden J.C., et al.: Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution theory, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 11, pp.1037-1043 (1985)
- 9) Yoshihiko Matsui, Akira Yuasa, Fusheng Li: Overall Adsorption Isotherm of Natural Organic Matter, Journal of Environmental Engineering, Vol. 124, No. 11, pp.1099-1107 (1998)
- 10) Li F. S., Yuasa A., Chiharada H., Matsui Y.: Storm impacts upon the composition of organic matrices in Nagara River—a study based on molecular weight and activated carbon adsorbability, Water Research, Vol. 37, No. 16, 4029-4039 (2003).
- 11) Li F. S., Yuasa A., Chiharada H., Matsui Y.: Polydisperse adsorbability composition of several natural and synthetic organic matrices, Jour. of Colloid & Interface Science, Vol. 265, No. 2, 265-275 (2003).
- 12) Fusheng Li, Akira Yuasa, Yoshihiko Matsui: Describing the Breakthrough Curves of the Total Organic Mixture and Its Molecular Weight Fractions by PFPSDM and IAST-Freundlich Model, Fundamentals of Adsorption, Vol. 6, International Adsorption Society-Elsevier Science Publishers, pp.1041-1046 (1998)



## 湯 浅 晶

岐阜大学流域圏科学研究センター 教授、工学博士

昭和47年 3月 北海道大学工学部衛生工学科卒業

昭和51年 3月 北海道大学大学院博士課程中退

昭和51年 4月 北海道大学工学部助手

昭和58年 4月 岐阜大学工学部講師

昭和60年 4月 岐阜大学工学部助教授

平成5年 6月 岐阜大学教授

専門：衛生工学、水質環境工学、水処理工学

## 技術ハイライト

### 新規デシカント空調(湿度スイング冷房)の開発 Improvement of New Desiccant-Cooling System (Humidity Swing Air-conditioning system)

富士シリシア化学(株) 伊藤 睦弘  
Fuji-Silysia Chemical Ltd, Mutsuhiro Ito

## 1. はじめに

373K 以下の低温熱エネルギーは工場および民生廃熱として排出され、総エネルギー消費の90%以上に達しており、エネルギー利用効率の低下、牽いてはエネルギー資源の大量消費につながっている。一方、オープンサイクル吸着ヒートポンプのデシカント空調 (Desiccant Cooling System: DCS) は373K 以下の低質熱エネルギーで直接駆動可能な優れた廃熱回収利用技術の一つであり、環境共生型熱エネルギーシステムとして期待されている。DCS では、吸着器に直接空気を導入するため比較的速やかに吸着器内除熱が可能な事、冷熱発生においても除湿空気に水を噴霧し直接冷却空気を得る事



および空気との熱交換器が不要であることから、DCSの吸着器技術、熱回収技術が改良され<sup>1,2)</sup>実用化が進められている。しかし、圧縮式ヒートポンプ（電気、動力駆動など）に比較して熱効率および出力が低く装置の大型化が避けられず普及が遅れ、コンパクト化、高効率化が大きな課題であった。一方、シリカゲルは、お菓子の乾燥剤だけでなく TSA、PSA、デシカント空調の除湿用吸着剤として低湿度領域での吸着能力の高いマイクロ孔タイプシリカゲルが利用されている。また、生活環境中での湿度変化で特に問題となる水分の露結を防止し、自然換気による再生機能を有するメソ孔タイプシリカゲルはシューズ、タンス、押入の除湿、家の床下露結防止、さらに美術品絵画などの湿度コントロールに利用されている。我々はシリカゲルの吸脱着による湿度調整機能が DCS の稼働湿度変化領域内にある事および吸脱着に伴う熱移動に着目し、DCS の水噴霧冷却に代わる方法として吸着飽和層へ除湿空気を通過させ吸着水を脱着させ、この時の脱離冷却作用を利用する空調システムへの応用を検討し、湿度スイング冷房システム (Humidity Swing Air-conditioning system: HSA) を開発した<sup>3)</sup>。本報では HSA の特徴と吸着剤特性との関連および H.S.A.システムの可能性を報告する。

## 2. HSA の基本システム<sup>3)</sup>

湿度スイング冷房のシステムフロー図及びその操作線を Fig. 1 に示す。シリカゲル充填層である吸着部、冷却部、再生部の3部及び吸着器出口熱交換器、再生部入口加熱器で構成される。1 サイクルにおける各部は以下の機能を果たす。吸着部では、高湿度室内空気が導入され、水蒸気が吸着除去され、低湿度空気となって熱交換器を経て冷却器へ向かう。この過程で吸着器は除湿水蒸気の吸着に伴って吸着熱が発生し、昇温する(1-2)。吸着熱は外気と熱交換され回収され(5-6)、除湿空気は冷却される(2-3)。冷却部は、水蒸気を既に吸着飽和した充填層で、除湿空気を導入し、脱着に伴い冷

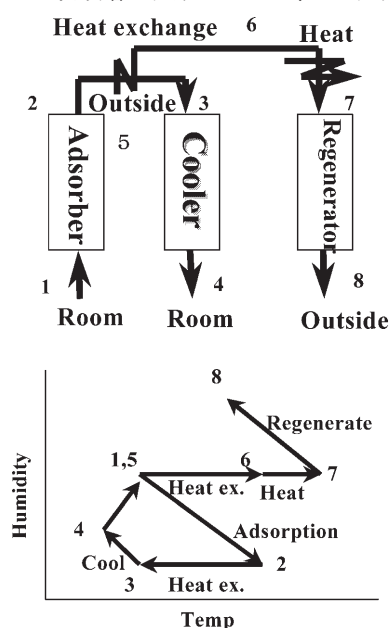


Fig. 1 Schematic Diagram of HSA

却される(3-4)。この(1-4)の工程で1サイクルが構成される。一方、冷却部脱着工程での未再生部分を補うため(5-6)の熱回収空気をさらに(6-7)で加熱し再生部へ導入しシリカゲルは高度に再生される。この1サイクルの後、吸着器が冷却部に、冷却部が再生部に、再生部が吸着部に切り替えることにより連続的に冷却空気を得ることができる。また、本システムは、基本特性把握のため充填塔を基調として構成したが、デシカント空調によく使用されるロータリータイプ吸着剤を吸着部、冷却部、再生部に区切り、前述同様の操作で連続的に冷熱を得ることもできる。

### 3.1 冷却特性評価に用いたシリカゲルの物性

HSA システムでは、冷却部での冷熱の効率的生成が中心的課題のため、シリカゲル充填層の水蒸気脱着による冷熱生成特性の検討を行った。シリカゲル試料には富士シリシア化学(株)製の水蒸気吸着特性が異なる代表的3種類を用いた。これらの水蒸気吸着等温線および物性値の測定結果を Fig. 2 および Table 1 に示す。A 型、B 型、ID 型のシリカゲルは細孔径がそれぞれ 2 nm、6 nm、12nm で、細孔径の増大に伴い表面積が低下し、細孔容積は増大する。充填密度はポロシティである細孔容積が低いほど高くなる。吸着等温線の立ち上がりは細孔径が大きいほど高湿度で立ち上がり、A 型では50%以下の低湿度域で、B 型では50~80%の中湿度域で、さらに ID 型では80%以上の高湿度域で水蒸気吸着能力が高くなっている。

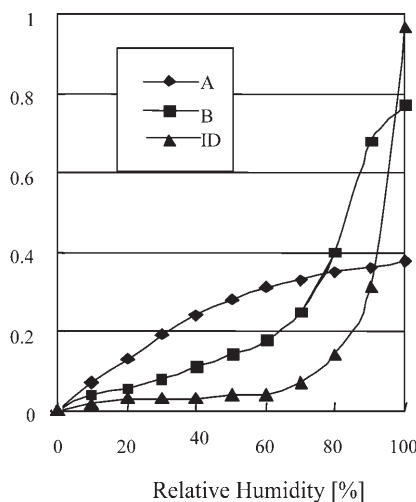


Fig. 2 Adsorption Isotherm

Table 1 シリカゲルの物性

| 種類 | 表面積<br>[m <sup>2</sup> /g] | 細孔容積<br>[ml/g] | 細孔径<br>[nm] | 充填密度<br>[g/ml] |
|----|----------------------------|----------------|-------------|----------------|
| A  | 647                        | 0.38           | 2.3         | 0.731          |
| B  | 490                        | 0.77           | 6.3         | 0.514          |
| ID | 325                        | 0.97           | 11.9        | 0.420          |

### 3.2 シリカゲル充填層

シリカゲル充填層による水蒸気脱着の実験装置の概略を Fig. 3 に示す。充填器は塩化ビニル製の円筒で、その外部はガ

ラスワールで断熱されている。また、充填器には内径75mm、長さは250mmに粒子径1.7-4.0mm、約1.1リットルのシリカゲルが充填されている。温度計測はK熱電対によって円筒中心軸方向に3点、充填器の入口、出口の合計5点、湿度は高分子湿度センサー（チノ製）で、充填器入口と出口で計測した。実験は、予めシリカゲル充填層を303Kに保持し、303K、相対湿度（RH）80%の空気を流通させ、層内を水蒸気吸着飽和状態とし、303K、RH 0%、の空気3.8m/minを導入し、充填層出口流出空気の湿度および充填層内温度の経時変化を測定した。一部については、導入空気湿度RHが15%、30%の場合の検討も行った。

#### 4.1 各種シリカゲルの脱着冷却特性

Fig. 4にB型シリカゲルを例とする温・湿度変化を示す。充填層入口RHは0%であるが、出口RHは開始直後に最大値約80%に達する。その後、RHは下降し約60%で長く維持し、約20時間で穏やかにRH10%程度に低下した。一方、充填層内温度は開始直後に降下し約286Kで一定値を保ち、充填層の上部より順次水分が蒸発破過し303Kに上昇する。充填層出口温度が303Kに達するまで約20時間を要した。この温・湿度変化傾向はシリカゲルの種類、および充填層入口湿度条件が異なっても同様に観測されたが、到達温・湿度、充填層

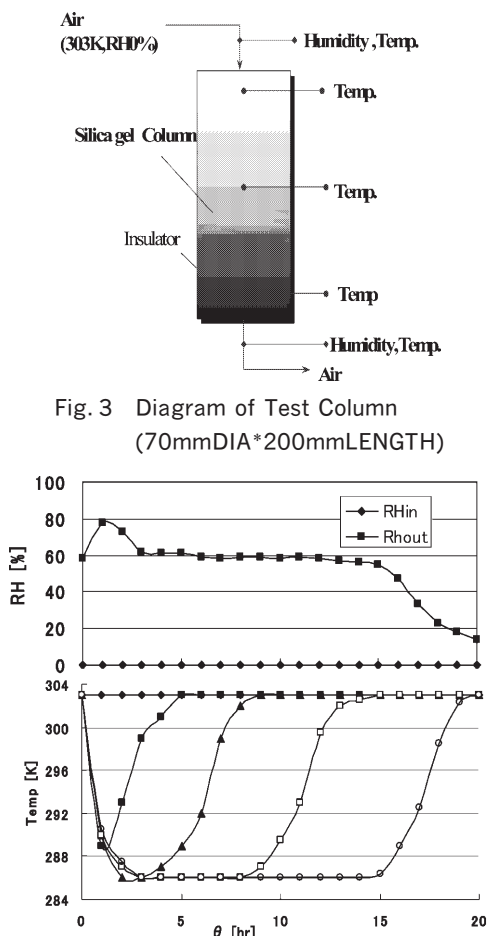


Fig. 3 Diagram of Test Column (70mmDIA\*200mmLENGTH)

Fig. 4 Temperature and Humidity profile of B type Silica Gel

Table 2 シリカゲルの種類と入口湿度の違いによる脱離冷却特性 Inlet temp: 303K

| Type of silica gel | Inlet |     | Outlet |    | Water content |       |
|--------------------|-------|-----|--------|----|---------------|-------|
|                    | RH    | T   | RH     | T  | before        | after |
|                    | [%]   |     | [%]    |    | [%]           | [%]   |
| A                  | 0     | 291 | 35     | 19 | 35            | 4     |
| B                  | 0     | 286 | 62     | 20 | 40            | 2     |
| B                  | 15    | 291 | 64     | 16 | 40            | 6     |
| B                  | 30    | 296 | 63     | 15 | 40            | 8     |
| ID                 | 0     | 285 | 73     | 4  | 14            | 1     |

破過時間が条件により異なったのでこれらを一括して Table 2に示す。A型シリカゲルでは、充填密度、出口温度、脱着後の含水率が高く、出口湿度が低い。逆にID型シリカゲルでは、充填密度、出口温度、脱着後の含水率が低く、出口湿度が吸着平衡湿度80%に近い73%を示した。また、B型シリカゲルでは、ID型に近い冷熱が最も長時間得られたため、充填層入口湿度を上昇させた場合も検討した。入口湿度が上昇しても出口湿度は変化せず、入口、出口の湿度差が大きな条件ほど温度降下が大きく破過時間が長かった。さらに、破過後の含水率は入口湿度に比例しており冷却作用と同時にシリカゲルの再生が達成され、HSA サイクル稼動が確認された。

#### 4.2 室内湿度と冷却温度の検討<sup>4)</sup>

4.1で、Bタイプシリカゲルにより良好な冷熱が得られることが確認され、次に室内湿度に影響を受ける吸着飽和量とその冷熱の関係について、同様に充填層で確認した。303Kの各相対湿度の空気を流通させ、層内を吸着飽和状態とし、303K、RH 0%、の空気3.8m/minを導入し、充填層出口流出空気の湿度および充填層内温度の経時変化を測定した。その結果である脱着冷却層の温・湿度変化傾向は4.1の結果と同様な傾向が見られたが、到達温・湿度が条件により異なったので、吸着工程の入口湿度と冷却工程の実験結果を Table 3に一括して示す。吸着工程での入口湿度が高いほど飽和吸着量も多くなり、ほぼ吸着等温線に対応している。その結果、脱着冷却工程で得られる冷熱は飽和吸着量が高いほど温度が低下し、吸着入口湿度100%飽和後の脱着冷却では、19K低い284Kに達した。また、得られた冷熱の湿度は、吸着工程の各々の入口湿度より13~22%低い値を示した。このことより脱着冷却工程は、吸着飽和条件に大きく影響をうけ、室内湿度が低下する場合には、十分な冷熱が得られない事が想定される。こ

Table 3 吸着工程の入口湿度と冷却工程の結果

| 吸着工程      |       | 冷却工程   |        |     |     |
|-----------|-------|--------|--------|-----|-----|
| 入口湿度飽和吸着量 |       | 入口温・湿度 | 出口温・湿度 |     |     |
| [%]       | [g/g] | [K]    | [%]    | [K] | [%] |
| 40        | 0.08  | 303    | 0      | 295 | 22  |
| 50        | 0.10  | 303    | 0      | 294 | 29  |
| 60        | 0.16  | 303    | 0      | 290 | 38  |
| 70        | 0.26  | 303    | 0      | 288 | 51  |
| 80        | 0.40  | 303    | 0      | 286 | 62  |
| 90        | 0.71  | 303    | 0      | 285 | 77  |
| 100       | 0.76  | 303    | 0      | 284 | 87  |

の対策として、再生時に排出される高湿度空気を、除湿工程の入口空気に導入し、飽和吸着量を上げることが考えられる。

#### 4.3 冷熱生成の低温化の可能性<sup>5)</sup>

4.1、2 では入口温度を夏季環境条件である303K を想定し、得られた冷熱は、最高19K も低い温度が得られたが、その値は284K に留まり、氷点下までは得ることができなかった。ここでは、吸着飽和層への送風除湿空気入口温度を実験1 で得られた冷熱温度まで低下させ、脱離冷却工程でより低温の冷熱を得る工程を想定、さらにこの操作を繰り返すことでより低温の冷熱を得る可能性を検討した。実験は、前述の実験装置を用い、303K、RH80%であらかじめ飽和吸着させたシリカゲルを充填塔に充填した後、充填塔入口除湿空気温度をあらかじめ想定される脱着冷却温度(303K、286K、277K)に冷却し、前述同様の操作による冷熱生成を確認した。

各脱着冷却工程の入口除湿空気温度とその冷熱生成結果を Table 4 に示す。得られた冷熱温度は、脱着冷却器入口温度低下に伴い低下し、3 段階脱着冷却工程では氷点下の272K を記録した。また、出口相対湿度はほぼ同じ60%程度を示したため、温度低下に伴い絶対湿度も低下した。しかし、脱着冷却工程破過後の含水率はほぼ2%と低く、脱着冷却工程入口湿度にほぼ近い値となり、低温脱着状態でも十分に再生されていることを示した。

Table 4 脱着冷却層入口温度と冷熱生成

| 冷却工程 | 入口湿度<br>[g/kg] | 入口温度<br>[K] | 出口湿度<br>[g/kg] | 出口温度<br>[K] | 破過後含水率<br>[%] |
|------|----------------|-------------|----------------|-------------|---------------|
| 1 段  | 0.0            | 303         | 6.8            | 286         | 2             |
| 2 段  | 0.0            | 286         | 3.6            | 277         | 2             |
| 3 段  | 0.0            | 277         | 2.0            | 272         | 3             |

#### 4.4 再生熱源低温化の可能性<sup>6)</sup>

4.1~4.3では、脱離冷却により再生されたシリカゲルを除湿工程に用い、除湿工程の省力化を目的とするシステム構成を検討した。その結果、脱着冷却工程では、導入される空気の温度に関係なく、吸着等温線上で入口空気相対湿度に対応する吸着量まで再生されることがわかった。一方、脱着冷却で再生しきれない吸着水を再生するには、外気である高湿度空気をを用い加熱再生を行うため、再生加熱源温度を高くしなければ十分な再生が達成されなかった。これは、再生空気の絶対湿度が高く加熱により高温にしなければ相対湿度が低下できず、再生である脱着が達成されないためである。この加熱再生についても、より低温で達成するために前述の除湿空気の脱着冷却作用を取り入れる事で検討を行った。

##### 4.4-1 333K での再生可能性

加熱再生熱源温度を333K とし、吸着除湿器に用いる A 型シリカゲルを用い、再生空気湿度を変化させて脱着平衡量を確認した。あらかじめ303K、RH60%で吸着飽和させた A 型シリカゲル吸着器に、再生入口空気を各湿度に除湿後、333K に加熱しカラム通風後のシリカゲル含水率を Y 軸に、再生空

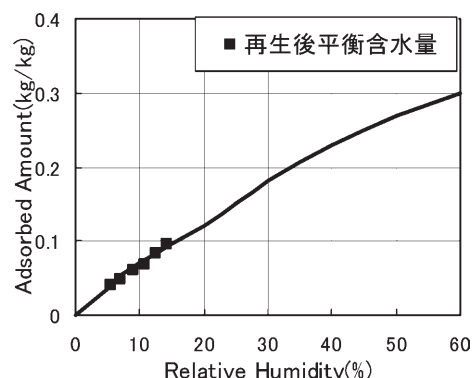


Fig. 5 再生空気湿度と含水率及び吸着等温線

気湿度を X 軸にとり吸着等温線と共に Fig. 5 に示す。再生後の含水率は吸着等温線上にのり、再生加熱温度333K でも、湿度が低ければ十分に再生に用いることができることが分かる。この再生加熱源温度を低温化するには、脱離冷却により再生された脱着器を用い再生用外気を除湿する事が考えられた。

#### 5.1 2 デシカントローター型 HSA<sup>8)</sup>

前述までの充填層での操作では、空調に用いる風量を直接充填層に通過させる必要があり圧力損失が大きな問題となる。また、今までに開発されている DCS は、圧力損失の低いハニカム除湿ローターを回転させ連続で除湿操作を行い稼働していることから、デシカントローターを用いた H.S.A.の検討を行った。

本試験で使用した装置をフロー図を Fig. 6 に示す。加湿冷却ローター、二次除湿ローターは250mmφ×200mm シリカゲルハニカムローターを使用し、面分割比は前者が1：1：3、(加湿：冷却：吸着) 後者が1：2：5 (パージ：再生：吸着) である。加湿冷却ローターに外気を導入し、除湿させる(1-2)。一次除湿された空気を水冷熱交換器にて温度を低下させ(2-3)、二次除湿ローターへ導入し除湿する(3-4)。水冷熱交換器にて温度低下させた除湿空気(4-5)を加湿冷却ローターへ導入し、除湿操作(1-2)により吸着した水分を脱着する事で冷却空気を(5-6)。一方再生操作では、室内空気を加熱器で昇温し(7-8)二次除湿ローターの再生を行う(8-9)。再生排気は、外気湿度が低い場合の加湿冷却ローター加湿に用いる(9-10)。又、本装置では二次除湿ローターの再生顕熱移動を防ぎ、除湿効果を高める目的で、パー

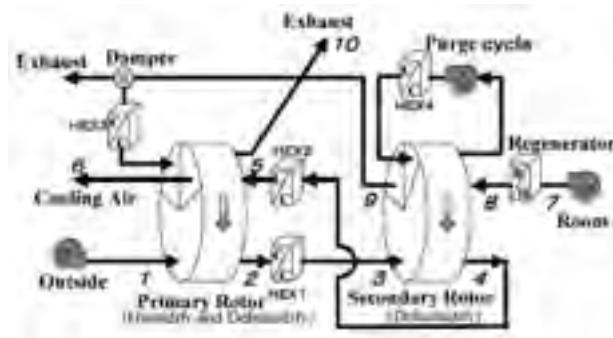


Fig. 6 2-Desiccant Rotors System of HSA



ジゾーンで空気循環冷却を行っている。除湿・冷却工程と再生工程の風量比は1：0.6とした。

## 5.2 実験操作及び結果

### 5.2-1 加湿冷却ローターの稼働特性

本試験では外気条件を高温高湿度環境下である303K・RH75%（絶対湿度20g/kg）の一定条件とし、二次除湿ローター再生温度を353K、363K、373Kで変化させた時の各ローター入出口温湿度を計測した。一例として再生温度353Kでの各部の温湿度変化をFig.7の空気線図上にプロットし、Fig.6フロー図の各部番号を付し示す。加湿冷却ローターへの外気導入により(1-2)へと除湿されるが、等エンタルピー線に沿って変化せず、温度上昇は低い値を示した。これは、加湿冷却ローターが脱離冷却により温度低下した事による冷熱顕熱移動の効果であり、吸着時の温度上昇の抑制により除湿能力を大きく向上させている。一方、加湿冷却変化(5-6)も等エンタルピー変化せず、エンタルピー増加が見られ、ここでも一次吸着工程における吸着熱の顕熱移動が考えられた。しかしながら、加湿冷却ローターの一次除湿工程では、ローターが速やかに吸着飽和状態近くになり、吸着熱で昇温したローターが入口空気により冷却される事で、吸着熱の顕熱移動が抑制されていると考えられ、加湿冷却工程での到達冷熱温度には大きな影響を与えていない事が分かる。

### 5.2-2 二次除湿ローターの稼働特性

二次除湿ローターに導入された空気は、Fig.7に示す様に、ほぼ等エンタルピー線に沿って変化し除湿された(3-4)。一方、Fig.8に示すパージサイクル未稼働での二次除湿工程(3-4)は等エンタルピー線より逸脱し、出口除湿空気の温度上昇及び除湿能力が低下する結果が得られた。これは、再生ゾーンのローター顕熱が吸着ゾーンに移動（再生顕熱移動）によりローターが高温状態となったまま吸着工程に入った事が原因であると考えられる。このことからパージサイクルによるローター再生顕熱除去が効果的に働いている事が明らかであり、前述の加湿冷却ローター同様、吸脱着に伴うローター顕熱移動が本システムに大きな影響を与えている事を示唆している。

### 5.2-3 再生温度と冷却成績係数 COP

冷房成績係数 COP は二次除湿ローター再生エネルギーを入力エネルギーとし、入口空気（外気）エンタルピーと冷却空気エンタルピーの差を出力エネルギーとした比で、式(1)で表される。各再生温度における冷却温度、除湿空気湿度、及び COP を Table 5 に示す。再生温度が高い程、除湿空気湿度は低下し、冷却されるが COP は低下した。これは、再生温度が高い場合、ローターの再生顕熱ロスが増加し、COP が低下したと考えられる。しかし、従来の熱駆動型ヒートポンプでは吸着熱回収、又は多段化を行わない限り COP が1を超える事は不可能であるが、本報告では再生温度80℃での COP は1.03を達成し従来型 DCS に比べ、大幅な熱効率改善が見られた。これは、本来必要な加湿冷却ローターの再生エネル

ギーを脱離冷却工程で達成し、式(1)の入力エネルギーを大幅に削減したため、COP が1を上回る事が可能となった。また、従来型 DCS で用いられている、工程(4-5)の吸着熱回収を行い、二次除湿ローターの再生に利用する事で更に COP を向上させる事も可能であると考えられる。

$$C.O.P = \frac{M_i \cdot (i_1 - i_6)}{M_r \cdot (i_8 - i_7)} \quad (1)$$

## 6. 結言

提案した H.S.A.は、固体吸着剤の除湿空気による脱着冷却現象を利用し、システム化を行ったもので、脱着冷却と同時に吸着剤の部分的再生も達成され、再生エネルギーの省力化に大きく貢献、熱効率が飛躍的に改善される。また、得られる冷熱温度も氷点下まで可能であり作動範囲が広く、適応システムも広く考えられる。さらに、吸着剤再生熱源の温度低下も可能性があり、駆動熱源の適応も広い事が示唆された。

これらの結果を基に、2ローター型 HSA の稼働を実験的に確認し、加湿冷却ローター、二次除湿ローターの顕熱移動による相乗効果による熱効率改善効果が得られた。また、その効率は C.O.P.1 以上となり直接熱駆動型としては飛躍

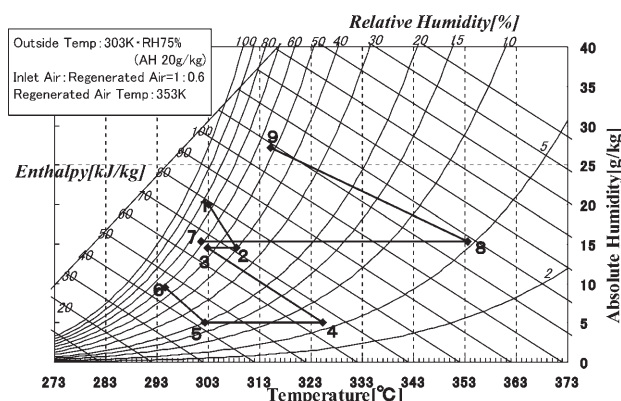


Fig. 7 Schematic Diagram of HSA with Purge cycle

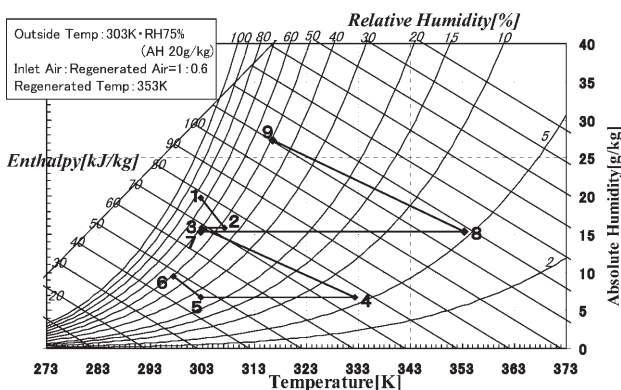


Fig. 8 Schematic Diagram of HSA without Purge cycle

Table 5 The results of 2-desiccant rotor HSA system

| Regeneration Air Temp | Cooling Air Temp | Dehumidified Air humidity | C.O.P. |
|-----------------------|------------------|---------------------------|--------|
| [K]                   | [K]              | [g/kg]                    | [-]    |
| 373                   | 274              | 2.1                       | 0.91   |
| 363                   | 293              | 3.2                       | 0.98   |
| 353                   | 295              | 5.0                       | 1.03   |



的な成果となった。

## 7. おわりに

日本は先進諸国の中で最も雨が多く、多湿な環境であるが、古来からの生活の知恵として家屋に温湿度対策が見られる。例えば、白川郷に見られる茅葺き屋根にいたっては、夏すずしく冬暖かな居住空間を得る事ができる。これは、茅葺き屋根の持つ保水作用が住居空間の調湿を行い、これに伴う熱移動が、夏季の日差し、および冬季の冷氣から温度緩和している。この作用は土壁にも見られ自然の調湿能力を生活に取り入れた古人の叡智に驚かされる。しかし、現代はこのような緩慢な機能を利用するにはあまりにも高密度の住居空間となり、エアコンに頼るしかない状況である。しかし、化石燃料の多量消費がもたらす弊害が認識された今、廃熱で直接駆動できる水/シリカゲル系 H.S.A.システムは、非電力、ノンフロンタイプの次世代空調技術の一つとして期待される。

## 記号

- $i$  : enthalpy of air, kJ. kg<sup>-1</sup>  
 $Mi$  : inlet air flow rate, kg. h<sup>-1</sup>  
 $Mr$  : regenerate air flow rate, kg. h<sup>-1</sup>

## 文 献

- 1) Collier 他二名、ASME J. Solar Energy Engineering, 104, 28-34 (1982)
- 2) T. Kuma, T. Hirose, M. Goto and A. Kodama, "Thermal regenerative monolithic rotor dehumidifier for adsorption cooling system" ASME Journal of Solar Energy Engineering, 120, 45-50 (1998)
- 3) 伊藤、渡辺、架谷、第12回日本吸着学会講演要旨集、p. 90 (1998)
- 4) 伊藤、浅野、渡辺、架谷、化工第32回秋季大会講演要旨集、p.543 (1999)
- 5) 浅野、伊藤、渡辺、架谷、第14回日本吸着学会講演要旨集、p.75 (1999)
- 6) 伊藤、浅野、渡辺、架谷、化工第33回秋季大会講演要旨集、C324 (2000)
- 7) 浅野ら、化工第34回秋季大会講演要旨集、B306 (2001)



伊 藤 睦 弘

富士シリシア化学株式会社 機能材料・触媒部長 工学博士  
1980年 山形大学工学部分子化学科卒業  
富士デヴィソン化学（現富士シリシア化学）入社  
1996年 名古屋大学工学部化学工学専攻博士後期課程終了  
2003年 現職

## スポットライト

### ナノスケール固体空間中に制約された分子・イオン集団の構造異常

Structural Anomaly of Molecules and Ions  
Restricted in Nanoscale Solid Spaces

千葉大学理学部  
Faculty of Science, Chiba University

大久保 貴広  
Takahiro Ohkubo

## 1. はじめに

近年、固体界面に囲まれたナノ細孔内における分子・イオンの特異構造について関心が高まっている。とりわけ、マイクロ孔（平均細孔径： $w < 2$  nm）やメソ孔（ $2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$ ）内における吸着ポテンシャル場は非常に大きく、細孔の幾何構造とポテンシャル場に依存した吸着分子集団構造をとる<sup>1)~3)</sup>。疎水性スリット型ナノ空間内における窒素<sup>4)</sup>、ヘリウム<sup>5)</sup>、キセノン<sup>6)</sup>、水<sup>7)~9)</sup>、二酸化硫黄<sup>10)</sup>、アルコール分子<sup>11)~14)</sup>などの構造に関する報告はその代表例であり、吸着分子の特

異構造を顕著に表している。

固体細孔内における分子の構造異常は現象論的に興味深いだけでなく、各種細孔体を分子吸着法により解析する際にも深く関わってくる。例えば、古くから知られている Gurvitch 則は吸着分子層を液体と仮定し、この理論により求まる各種細孔パラメータは吸着分子のバルク液体密度を基に計算される。比較的大きな細孔（主としてメソ孔領域）を解析する際、Gurvitch 則は概ね真の細孔の姿に近い値を与えうが、マイクロ孔のような極微細孔内において吸着分子集団は必ずしも液体構造をとっているとは言えず、吸着分子の種類や細孔径などにより液体よりも密に詰まっている場合もあれば疎な構造をとっている場合もある。以上のような事情から、マイクロ孔内における吸着分子集団の構造を明らかにすることは、それ自体意義深いことであるが、それにも増して、マイクロポアフィリングと呼ばれている熱力学的な現象を実態的に解明する手がかりを与えてくれる筈である。

また、最近のナノ細孔性材料に目を向けると、従来からのゼオライトや活性炭に加え、single-wall carbon nanohorn (SWNH)<sup>15)</sup>や有機-無機ハイブリッド錯体<sup>16)</sup>など物理的、化学的に興味深い物質が創製されている。特に、銅原子とそれに配位する有機鎖とから構成される潜在細孔性銅錯体 (latent-porous copper complex: LPC) は既知の細孔性材料とは大きく異なり、ある圧力において急激に吸脱着量が変化する「ゲート吸脱着」機構を反映した気体吸脱着等温線を示

す<sup>17)</sup>。この材料に関しては未だ不明な点も多く、今後、総合的な理解が不可欠である。

ナノ細孔内に制約されたイオンの構造に関する理解もまた学術、応用の両面から必要とされる研究対象である。Fox らの概念図<sup>18)</sup>にも見られるような、ナノオーダーの液滴 (nanodroplet) や溶液を深く追求する試みは世界的に見ても例がなく、多角的な視点からの解析が不可欠である。本稿では、活性炭の疎水性スリット型細孔内に制約された分子・イオンの構造異常について述べる。具体的には、純溶媒系であるアルコール分子の構造特異性を水分子集団が形成する特殊な構造との比較で述べた後、疎水性ナノ空間に制約された電解質溶液 (ナノ溶液: nanosolution=NSN) の水和構造異常<sup>19)–22)</sup>に関する知見を概説する。

## 2. 疎水性ナノ空間中におけるアルコール分子集団の規則構造

本章では、代表的な極性溶媒であるアルコール分子が疎水性ナノ制約空間内で形成する特異な分子集団構造について述べる。周知のとおり、アルコール分子は水分子の1つの水素原子を有機鎖に置換した形をとっている。水素結合や吸着分子の親水・疎水性が分子の吸着構造にどのように影響しているのかを議論する為に水の吸着分子集団構造と比較・検討することは非常に有意義である。また、本章で述べるアルコールや水といった純溶媒の特殊な構造が後に議論する NSN の構造形成に深く関わってくる。

実験結果の前に、本研究で用いた細孔性材料について軽く触れておく。疎水性ナノ空間を有する材料として平均細孔径の異なる2種類のピッチ系活性炭素繊維 (ACF; P5およびP20、平均細孔径はそれぞれ0.7nm、1.1nm) を用いている<sup>23)–27)</sup>。この理由としては主に2つ挙げられる。1つは、固体細孔壁が化学的に均一であるということである。これは、細孔内部に吸着した分子の構造形成に大きく寄与する極性基や特異吸着点などが存在しない細孔を意味する。ナノ溶液の様相が理解できていない段階でナノ制約効果を詳細に理解する為には、ナノ制約効果以外の構造形成に関与する可能性の高い要素を取り除いた方が得策であると考えられるからである。もう1つの理由は、構造的に揃った細孔を有しているということである。これは、細孔の細孔径分布が広い場合、そこに制約されている分子集団の構造情報も平均化されたものとなり、ナノ制約効果の詳細を議論できなくなる恐れがあるからである。また、理論的に吸着分子集団の構造を議論する場合にもモデル化が容易であるという利点も挙げられる。

さて、まず初めに疎水性ナノ空間内におけるアルコール分子の構造を密度という観点から議論する<sup>13)</sup>。Fig. 1 は、3種類のアルコール (メタノール、エタノール、1-プロパノール) 分子について、ACF 細孔内における密度とバルクの液体・固体とを比較したものである。ここで、吸着分子の密度は77Kにおける窒素吸着等温線測定から求めた細孔容量と、303Kにおける各アルコール分子の吸着等温線測定の結果をDubinin-Radushkevich (DR) 法により解析したアルコール分子の飽和吸着量とから計算したものである。尚、バルクの

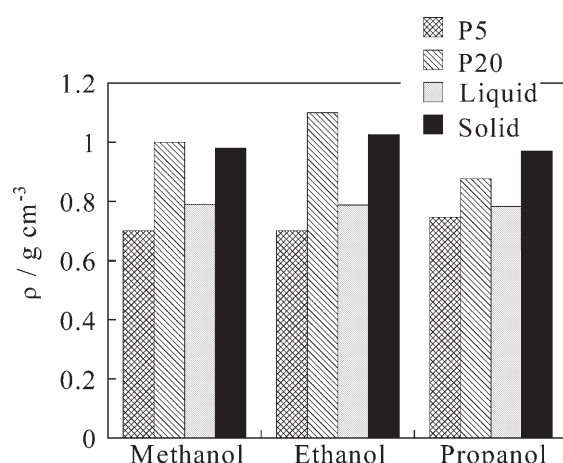


Fig. 1 ACF に吸着したアルコールの密度

データは文献値<sup>28)</sup>を採用している。密度の細孔径依存性に着目した場合、全ての場合において P20 に吸着したときには密になり、P5 に吸着したときには疎になっている。スリット型細孔の平均細孔径が小さい方がポテンシャル場の強調化が著しくなり、より密な吸着分子集団構造をとると考えられるが、それとは反対の結果となっている。ここでの結果を更に検討するために各アルコール分子とスリット型細孔の幾何構造との関係について検討した。それぞれのアルコール分子を回転楕円体であると近似した Fisher-Hirschfelder-Taylor (FHT) モデルとし、P5 の平均細孔径が 0.7nm であることを考えた場合、本研究で考慮しているどのアルコールについても1層では余裕があり、2層は充填不可能という計算になる。即ち、細孔内で空隙を多く残した吸着分子集団構造をとっていると考えられ、それが小さな密度として反映された結果となっている。これに対し、P20 の場合には全てのアルコールについて2層きっちりと入るだけのスペースが残されているので、密な構造をとることが可能である。しかしながら、ナノオーダーの空間における吸着層の密度というものは直接に物理的な意味を与えるかどうかは疑問である。例えば、P5 に吸着したアルコールの密度が液体の値に近いことは確かだが、構造形成の詳細までは議論できない。そこで本研究では *in situ* X 線回折 (XRD) 測定と電子動径分布解析 (ERDF) 法により 303K 条件下にて疎水性ナノ制約空間中におけるアルコール分子の局所構造について検討した。尚、測定と解析方法の詳細については他の文献<sup>13), 14), 29)</sup>を参照されたい。本稿では、それらの解析結果から得られるナノ制約空間内におけるアルコール分子集団の構造について議論する。

まず、P5 に吸着した各アルコール分子集団の構造モデルを Fig. 2 に示す。特筆すべきは、炭素鎖数が1しか変わらないメタノールとエタノールとは吸着構造が大きく異なっているということである。ERDF の結果や細孔内におけるポテンシャル計算の結果<sup>13)</sup>は、メタノール分子がエタノールや1-プロパノールよりも固体細孔壁に近い領域に吸着していることを示唆している。しかしながら、メタノールの分子サイズを考慮した場合、P5 の細孔内では2層分の構造形成は不可能であり、このような疎な構造をとらざるを得ない。一方、エタノールや1-プロパノールの平均構造を考えると、細孔の中心

付近で固体細孔壁に配向した規則性の高い構造を有している可能性が高い。このように、P5に吸着したアルコールでは、液体様の構造形成をしているのではなく、細孔への配向効果により小さな密度状態をとっていると考察できる。

また、P20に吸着したエタノール分子集団の構造モデルをFig. 3に示す。ERDFとポテンシャル計算の結果より、エタノール分子は固体細孔壁近傍で高度な配向構造をとっており、密度計算の結果を考慮した場合、この図のように固体に近い構造をとっている。低温領域におけるグラファイト表面への炭化水素<sup>30)</sup>やアルコール分子の配向単分子吸着層の形成<sup>31),32)</sup>は報告されているが、疎水性ナノ細孔内では303Kという条件下でさえ固体に近い構造を形成している。

一方、疎水性ナノ細孔内における水分子集団の場合、アルコールとは異なる構造形成を示す。マクロな目から見た場合、グラファイト表面のような疎水性表面上で水分子集団は濡れることなく接触角が大きい状態でしか存在し得ない。つまり、水分子はグラファイトよりも近くにある水分子と相互作用する方が安定で、この原因は水分子間にある水素結合によるところが大きい。しかしながら、多くの報告が示すように、活性炭ナノ細孔への水吸着等温線はIUPACの分類におけるV型を示す<sup>33)</sup>。活性炭の平均細孔径にも依存するが、ある相対圧付近で吸着量の著しい増加が見られるのが特徴で、既存の毛管凝縮などの理論では全く説明がつかない。確かに、活性炭には僅かながら表面官能基が存在し、その周りで特異吸着が起こり、水分子クラスターの成長を促すといった説明が古くからされている。しかしながら、炭素の純度が99%以上であるSWNHでさえV型の吸着等温線を示し<sup>34)</sup>、表面官能基への特異吸着のみでは説明がつかない事例も数多く存在する。

飯山らは、*in situ* X線回折法と*in situ*小角X線散乱法によって活性炭ナノ細孔内における水分子の吸着量増加に伴う構造変化を詳細に検討し、水分子クラスターの形成過程が確かに存在すること、また、それらの水分子集団は303Kでさえ規則構造を有していることを示している<sup>7)9)</sup>。大場らは、疎水性ナノ空間内において水分子クラスターが形成される理由を実験とグランドカノニカルモンテカルロ(GCMC)シミュレーションの結果から検討している<sup>35)</sup>。それによると、疎水性ナノ空間内の水はクラスター形成をすることにより互いの双極子モーメントを打ち消しあい、あたかも「大きな無極性分子」であるかのような振る舞いをして、大きな吸着安定化を受けている。つまり、疎水性空間に水分子クラスターのような「疎水性分子集団」が吸着することは、系全体としては大きな安定化を受けることになり、水分子の吸着はクラスター形成と共に促進されることになる。疎水性ナノ細孔内において水分子クラスターが安定に存在できることは、後に述べるナノ溶液の構造異常にも深く関連することになる。

### 3. ナノ溶液

ナノ溶液(NSN)は我々が初めて提唱した概念であり、2002年にその実験的なデータを報告して以来、世界的にも関心を集めつつある<sup>19)</sup>。特に我々はナノオーダーの微小空間という極端条件下に置かれたイオン溶液の特異構造を解明すること

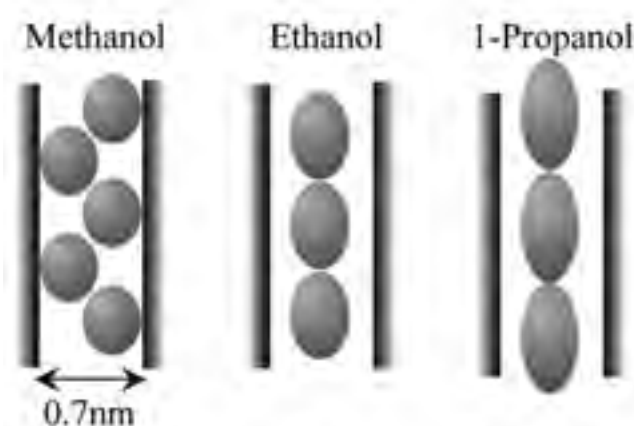


Fig. 2 P5に吸着した各アルコールの構造モデル

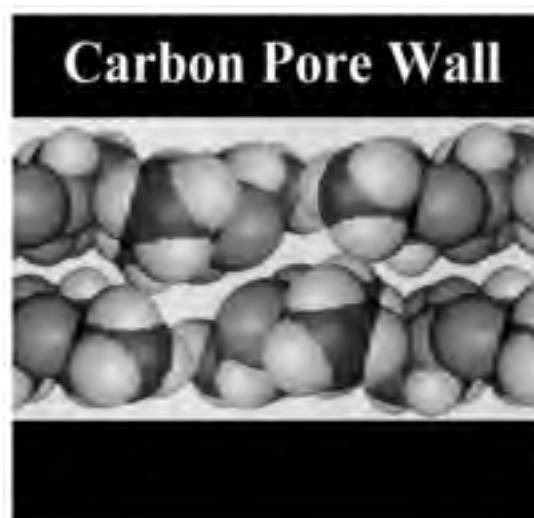


Fig. 3 P20に吸着したエタノールの構造モデル

を目的として研究を行っている。構造解析の手法としては広域X線吸収微細構造(EXAFS)法を用いて、NSNの局所水和構造の解析結果から構造異常性を検討した。

NSNとしては臭化ルビジウム水溶液を用いた。これは後述するEXAFS測定に関して測定可能な試料であり、アニオンおよびカチオン双方の局所構造を見積もることが可能である。本研究では1Mの臭化ルビジウム水溶液を真空含浸法によりACFのナノ細孔内に直接導入し、余分な(ACF外表面に存在する)水溶液を洗浄、乾燥させた後、303Kにおいて水を導入(水蒸気の相対圧0.9以上)したものをNSNとした。尚、細孔性材料としては先述のACF(P5およびP20)を用いた。以後、P5またはP20細孔内のナノ溶液をX-NSN(X=P5またはP20)と表記する。

局所構造解析に大きな威力を発揮するEXAFS測定については、多くの研究分野で用いられており、構造解析には不可欠な手法として認識されつつある。特に、触媒反応に関する解析では多くの実績をあげており、触媒金属近傍の構造変化や触媒反応過程における構造変化を時間の関数として追隨することも可能である。一方、溶液内におけるイオンの溶媒和構造を解析する手法としても比較的古くから用いられている。大滝とRadnaiの総説<sup>36)</sup>にもまとめられているように、EXAFS測定は溶媒和構造解析に関して重要な役割を担って



いる。

本章では、まず EXAFS 測定の理論的及び実験的な背景を述べた後に NSN の構造解析の結果を示し、その構造異常について議論したい。

### 3.1 EXAFS 測定と溶媒と構造解析

EXAFS とは、原子に固有な X 線吸収端よりも高エネルギー側 50～1000eV の領域に現れる吸収スペクトルの微細構造であり、この領域における振動成分を解析することによりターゲットとする原子の局所構造に関する情報が得られる。一般に、EXAFS に関する理論式は次式で与えられる<sup>37)</sup>。

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin(2k_i r_i + \phi_i(k_i)) \quad (1)$$

ここで、 $\chi(k)$  は EXAFS における振動成分 (EXAFS 振動)、 $S_0^2$  は減衰因子 (intrinsic loss factor)、 $N$  は配位数、 $F(k)$  は後方散乱振幅、 $k$  は波数、 $r$  は結合距離、 $\sigma$  は Debye-Waller 因子 (Debye-Waller factor: DWF)、 $\phi(k)$  は位相シフトを表している。また、添え字の  $i$  は配位圏の番号を示している。また、実験からは吸収スペクトル  $\mu(E)$  が求まるので、式 (2) に示す EXAFS 振動を得る。

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_s(E)}{\mu_0(E)} \quad (2)$$

ここで、 $\mu_s(E)$  は吸収スペクトル中の EXAFS 振動以外のバックグラウンド成分、 $\mu_0(E)$  は吸収端における  $\mu(E)$  の立ち上がりの大きさを示す。また、 $E$  は入射 X 線のエネルギーであり、波数  $k$  および吸収端のエネルギー  $E_0$  とは式 (3) のように関連付けられる。

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (3)$$

$m$  は電子の静止質量で  $\hbar$  はプランク定数を  $h$  としたとき、 $\hbar = h/2\pi$  となるディラック定数である。基本的には式 (2) から求まる EXAFS 振動を理論式 (1) を用いてカーブフィッティングを行い、構造パラメータを得る。

以上に挙げた式が主として解析に用いられるが、溶液などのアモルファス物質の EXAFS を解析する場合、式 (1) では不十分なケースが出てくる。それは、式 (1) において、配位殻の原子分布が近似的にガウス型であるという条件付きで DWF が用いられており、原子分布が非対称な場合には原子分布と振動に起因する高次の展開項まで考慮する必要がある。これら高次の項 (高次のキュムラント項) を導入すると式 (1) は以下ようになる。

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} e^{(-2k_i^2 \sigma_i^2 + \frac{2}{3} C_3 k_i^4)} \sin\left(2k_i r_i + \phi_i(k_i) - \frac{4}{3} C_3 k^3\right) \quad (4)$$

ここで、 $C_3$  および  $C_4$  はそれぞれ 3 次、4 次のキュムラント係数と呼ばれ、特に 3 次のキュムラントが原子の非対称分布に大きく寄与する。一般に、 $n$  次のキュムラント ( $C_n$ ) は式 (5) のように表記される<sup>38)</sup>。

$$C_n = \frac{1}{Z} \sqrt{\frac{\mu k_B T}{2\pi}} \int r^n \exp\left[-\frac{V(r)}{k_B T}\right] dr \quad (5)$$

ここで、 $Z$  は分配関数、 $\mu$  は換算質量、 $k_B$  はボルツマン定数、 $V(r)$  は 2 原子間のポテンシャルエネルギーである。式 (5) より、DWF (2 次のキュムラント係数) と高次のキュムラントは 2 原子間のポテンシャルエネルギーに関係しており、これらの温度依存性を詳細に検討することで原子の分布状態をポテンシャル関数から検討した報告例もある<sup>39)</sup>。

### 3.2 ナノ溶液の溶媒と構造異常

式 (2) により求められた  $\chi(k)$  を Fourier 変換して求まった NSN およびバルク水溶液の動径構造関数 (RSF) を Fig. 4 に示す。このように EXAFS の測定結果からは最近接水和殻の構造のみが観測され、それ以後の水和殻や対イオンの構造をはっきりと捉えることは困難である。特に、臭化物イオンの周りの動径構造は最近接水和殻以後の構造形成に起因するピークは全く確認できない。これは、臭化物イオンのようなアニオンの周りにおける水分子は、酸素原子とイオン間に水素原子を介した弱い溶媒和構造をとっており、構造的なゆらぎが大きいことに起因している。一方、ルビジウムイオン周囲の水和構造についてみると、NSN (特に P5-NSN) の方がバルクの溶液と比べた場合、比較的長距離に渡って構造形成に起因するとみられるピークが幾つか見られる。これは、ルビジウムイオンに最近接な水和殻のみならず、炭素細孔壁を構成する炭素原子との間の構造形成も見られる結果であると考えられる。また、ACF は比較的炭素の含有率が高いサンプルではあるが、負に帯電した表面官能基へ特異的に吸着したルビジウムイオンの局所構造情報も含まれている可能性がある。いずれにしても、小さなピークであるが故に解析が困難

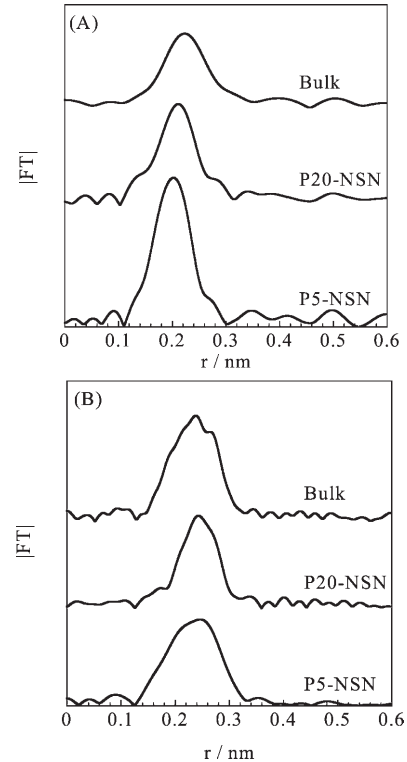


Fig. 4 NSN とバルク水溶液の動径構造関数  
(A) ルビジウムイオン (B) 臭化物イオン



であり、DWF を小さくさせた状態 (低温条件下など) での構造解析が必要である。少なくとも NSN 状態におけるルビジウムイオンの周囲では、最近接水和殻とそれに続く規則構造が形成されていると言える。

これらの RSF は実際の構造情報に式 (4) で挙げた幾つかの因子が含まれており、実際の構造を与えるグラフではないので、前節で述べたように理論式をカーブフィッティングすることで、真の構造情報を得なければならない。例えば、ルビジウムイオンの第 1 水和殻の構造を求める場合、Fig. 4 で求めた RSF から相当するピークを逆 Fourier 変換することで、第 1 水和殻に対する  $\chi_{1st}(k)$  を得る。この  $\chi_{1st}(k)$  に対し式 (4) をフィッティングすることになる。尚、本研究において、 $S_0^2$ 、 $F(k)$ 、 $\phi(k)$  (実際には散乱波の平均自由行程というパラメータ) については FEFF (Ver. 8) <sup>40)</sup> により理論的に求めた値を用いた。残りの  $N$ 、 $r$ 、 $\sigma$ 、 $k$  (実際には  $E_0$ ; 式 (3) 参照)、 $C_3$  がフィッティングパラメータとなる。 $C_4$  についてはパラメータの数が多くなりパラメータの任意性が大きくなることを考え  $C_4=0$  とした。

以上のような方法により求められた第 1 水和殻の構造パラメータを表 1 と 2 にまとめた。ここで、新たなパラメータとして  $R$  が挙げられているが、これはカーブフィッティングの信頼度 (reliability) を表しており、次式で与えられる。

$$R = \frac{\sqrt{\sum (\chi^{data}(k) - \chi^{fit}(k))^2}}{\sqrt{\sum (\chi^{data}(k))^2}} \quad (5)$$

ここで、 $\chi^{data}(k)$  と  $\chi^{fit}(k)$  はそれぞれ実験および式 (4) から求めた EXAFS 関数であり、これら 2 つの関数について残差の絶対値の大きさに依存したパラメータである。

まず、ルビジウムイオンの局所水和構造について考察したい (Table 1 参照)。第 1 水和殻までの距離は P5-NSN および P20-NSN との比較では大きな差異は認められないものの、バルクの水溶液よりも短距離になっていることがわかる。参考までに、ルビジウムイオンの第 1 水和殻までの距離に関しては、XRD による溶液の構造解析が困難であるという理由から、これまで報告されているデータ数が少ない。そのため、第 1 水和殻までの距離は、0.287 から 0.312 nm まで幾つか

報告例があり不確定な部分が大きい<sup>41)–45)</sup>。これらどの値と比べても NSN の第 1 水和殻までの距離はバルクのそれよりも小さく、距離が短くなる傾向は正しいと言える。また、水和数についてはバルクの水溶液よりも NSN の方が明らかに小さい値を示しており、特に P5-NSN についてはより小さな値となっている。ちなみに、水和数についても 4 から 12 まで幾つか報告されているが、他のアルカリ金属との比較でバルクの水溶液の水和数は 6 として差し支えないと考えられる。NSN における水和数の減少はナノ細孔の幾何学的な制約によるものと考えられ、平均細孔径の小さい P5 の方が P20 よりも小さい値となっている。更に、DWF についても水和数と同様の傾向を示し、P5-NSN の値が著しく小さいことがわかる。これは、P5 の細孔内では NSN に対する制約効果が大きく、実効的な水和構造が他の場合よりも強固であることを示唆している。ただし、注意すべき点として、配位数と DWF との間には EXAFS に特有なパラメータ間の相関があり、一概に上記のような議論が正しいとは言い難く、これらのパラメータの温度依存性などを求めることにより詳細な検討が可能となる。3 次のキュムラント項については NSN の方がバルクの水溶液よりも小さい傾向にあるが、物理的な意味合いを賦与する為には詳細な計算が必要で、今後これらの解析も進める予定である。

次に、臭化物イオンの局所水和構造について考察する (Table 2 参照)。第 1 水和殻までの距離は NSN の方がバルクの水溶液よりも大きくなっており、ルビジウムイオンの局所水和構造とは逆の傾向を示している。特に P20-NSN における距離の増加が著しい。水和数と DWF についてはバルクの水溶液との比較で P20-NSN では小さく、P5-NSN では大きいことがわかる。P5-NSN に対する  $R$  値が 16.1% と大きく、とりわけ水和数の不確定性が大きいのでこちらについては今後更に実験と解析を継続する必要がある。しかしながら、水和殻までの距離情報は、NSN に対する臭化物イオンの第 1 水和殻はバルクよりも相互作用が弱く、P20-NSN の場合にはそれが細孔内において脱水和的であることを明瞭に示している。特に P20-NSN の場合、疎水性ナノ細孔内における

Table 1 EXAFS から求まる NSN に対するルビジウムイオンの局所水和構造  
(左から第 1 水和殻までの距離、水和数、DWF、3 次のキュムラント項、 $R$  値)

| Sample             | $r_{\text{Rb-O}} / \text{nm}$ | $N_{\text{Rb-O}}$ | $\sigma_{\text{Rb-O}}^2 / 10^{-3} \text{ nm}^2$ | $C_{3,\text{Rb-O}} / 10^{-6} \text{ nm}^3$ | $R_{\text{Rb-O}} / \%$ |
|--------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------|
| P5-NSN             | 0.285(±0.001)                 | 3.9(±0.1)         | 14.2(±0.3)                                      | 3.2(±0.2)                                  | 6.4                    |
| P20-NSN            | 0.284(±0.002)                 | 4.9(±0.2)         | 32.2(±0.5)                                      | 2.0(±0.1)                                  | 7.4                    |
| RbBr solution (1M) | 0.291(±0.002)                 | 6.0*              | 25.8(±0.1)                                      | 3.6(±0.5)                                  | 8.3                    |

\* Fixed parameter

Table 2 EXAFS から求まる NSN に対する臭化物イオンの局所水和構造  
(左から第 1 水和殻までの距離、水和数、DWF、3 次のキュムラント項、 $R$  値)

| Sample             | $r_{\text{Br-O}} / \text{nm}$ | $N_{\text{Br-O}}$ | $\sigma_{\text{Br-O}}^2 / 10^{-3} \text{ nm}^2$ | $C_{3,\text{Br-O}} / 10^{-6} \text{ nm}^3$ | $R_{\text{Br-O}} / \%$ |
|--------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------|
| P5-NSN             | 0.318(±0.005)                 | 9.1(±0.7)         | 30.5(±1.6)                                      | NA**                                       | 16.1                   |
| P20-NSN            | 0.327(±0.001)                 | 4.1(±0.1)         | 16.5(±0.4)                                      | 0.8(±0.3)                                  | 5.6                    |
| RbBr solution (1M) | 0.302(±0.003)                 | 6.0*              | 26.8(±1.0)                                      | 2.7(±0.8)                                  | 13.0                   |

\*Fixed parameter

\*\*Not available

水分子クラスター形成が考えられる。スリット型炭素ナノ空間内における水クラスターは非常に安定であることが実験および分子シミュレーションから明らかになっており<sup>35)</sup>、疎水性細孔内において水分子が臭化物イオンに水和するよりもクラスター形成をする方が安定に存在しうる可能性を示した結果である。

以上のような結果を踏まえると Fig. 5 に挙げるような NSN の描像を描くことができる。2 つに共通する点として、ルビジウムイオンの局所水和構造は細孔内において非常に rigid であるということである。また、P5-NSN については平均細孔径と吸着分子・イオンの大きさから非常に歪んだ水和構造が形成されている可能性がある。P5 のマイクロ孔内における細孔場は非常に大きく、細孔へのフィリングの効果が顕著となり、臭化物イオンの第 1 水和殻でさえ脱水和的な効果は小さいと考えられる。一方、P20-NSN については、先にも述べたように臭化物イオンからの脱水和効果が大きく、水分子クラスター形成が顕著であると考えられる。

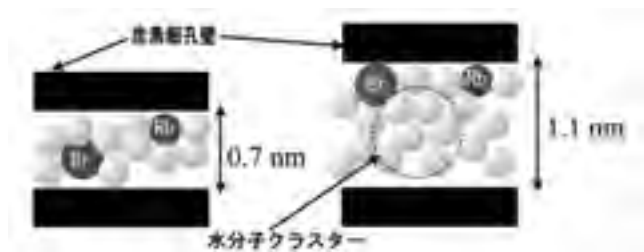


Fig. 5 NSN の構造モデル

#### 4. おわりに

極微小空間内における分子・イオンが形成する異常な構造を *in situ* XRD 測定や EXAFS 測定により明らかとなった。吸着等温線測定や吸着熱測定といった従来の手法のみでは捉えきれない局所的な構造異常は、ナノ制約分子・イオンがバルクの分子集団とは異なる固有な性質を有している可能性を示唆するものである。今後、統計力学的手法を用い、ナノ制約分子の構造から熱力学へのアプローチができれば、分子・イオンのナノ細孔への吸着現象をミクロ的、マクロ的観点から統合的に理解することも可能であろう。

最後に、千葉大学大学院自然科学研究科にて本研究を遂行するにあたり、一貫してご指導下さった金子克美教授に感謝いたします。また、XAFS 測定およびデータ解析に関して多くの助言を頂いた藤川高志教授、加納博文助教授、小西健久博士、服部義之博士に御礼申し上げます。

本文中における研究は、文部科学省科学研究費補助金（基盤 S：15101003）および日本学術振興会特別研究員奨励費の研究援助を基に行った。また実験は高エネルギー加速器研究機構共同利用実験審査委員会（2001P016、2002G242、2003G096）の審査を経て行った。

#### 参考文献

- 1) S.J. Gregg and K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London (1982).
- 2) K. Kaneko, *J. Membrane Sci.*, **96**, 59 (1994).

- 3) F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London (1999).
- 4) K. Kaneko, K. Shimizu, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, **98**, 8705 (1992).
- 5) N. Setoyama, K. Kaneko, and F. Rodriguez-Reinoso, *J. Phys. Chem.*, **100**, 10331 (1996).
- 6) M. Aoshima, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **305**, 1 (1999).
- 7) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10075 (1995).
- 8) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **274**, 152 (1997).
- 9) T. Iiyama, M. Ruike, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 359 (2001).
- 10) T. Ohkubo, C.M. Yang, E. Raymundo-Piñero, A. Linares-Solano, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 71 (2000).
- 11) T. Ohkubo, T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1859 (1999).
- 12) T. Ohkubo, T. Iiyama, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **312**, 191 (1999).
- 13) 大久保貴広、飯山拓、金子克美、表面、**38**、265 (2000)。
- 14) T. Ohkubo and K. Kaneko, *Colloid Surf. A*, **187-188**, 177 (2001).
- 15) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, and K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.*, **309**, 165 (1999).
- 16) S. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1739 (1998).
- 17) S. Onishi, T. Ohmori, T. Ohkubo, H. Noguchi, D. Li, Y. Hanzawa, H. Kanoh, and K. Kaneko, *Appl. Surf. Sci.*, **196**, 81 (2002).
- 18) B.S. Fox, O.P. Balaj, I. Balteanu, M.K. Beyer, and V.E. Bondybey, *Chem. Eur. J.*, **8**, 5534 (2002).
- 19) T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11860 (2002).
- 20) T. Ohkubo, H. Kanoh, Y. Hattori, T. Konishi, and K. Kaneko, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 61 (2003).
- 21) T. Ohkubo, H. Kanoh, and K. Kaneko, *Aust. J. Chem.*, **56**, 1013 (2003).
- 22) T. Ohkubo, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Konishi, T. Fujikawa, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13616 (2003).
- 23) K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, and H. Kuwabara, *Carbon*, **30**, 10751 (1992).
- 24) T. Suzuki, T. Kasuh, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 569 (1992).
- 25) C. Ishii, T. Suzuki, N. Shindo, and K. Kaneko, *J. Porous Matter*, **4**, 181 (1997).
- 26) K. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N.

- Setoyama, and T. Suzuki, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **76-77**, 295 (1998).
- 27) M.E. Merraoui, M. Aoshima, and K. Kaneko, *Langmuir*, **16**, 4300 (2000).
- 28) 日本機会学会編、流体の熱物性集：技術資料、日本機会学会、東京（1983）。
- 29) T. Iiyama, T. Ohkubo, and K. Kaneko, *Membr. Sci. Technol. Ser.*, **6**, 35 (2000).
- 30) J.H. Clint, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **68**, 2239 (1972).
- 31) K. Morishige, K. Kawamura, and A. Kose, *J. Chem. Phys.*, **93**, 5267 (1990).
- 32) M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold, and R. K. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 1495 (1999).
- 33) K. Kaneko, *Carbon*, **38**, 287 (2000).
- 34) E. Bekyarova, Y. Hanzawa, K. Kaneko, J. Silvestre-Albero, A. Sepulveda-Escribano, R. Rodriguez-Reinoso, D. Kasuya, M. Yudasaka, and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 463 (2002).
- 35) T. Ohba, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1560 (2004).
- 36) H. Ohtaki and T. Radnai, *Chem. Rev.*, **93**, 1157 (1993).
- 37) 太田俊明編、“X線吸収分光法”（アイピーシー、2002）。
- 38) T. Fujikawa, T. Miyanaga, and T. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 2897 (1997).
- 39) Y. Sawa, T. Miyanaga, H. Tanida, and I. Watanabe, *Physica B*, **208-209**, 391 (1995).
- 40) A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, and S.D. Conradson, *Phys. Rev. B*, **58**, 7565 (1998).
- 41) H. Bertagnolli, T.S. Frtel, M. Hoffmann, and R. Frahm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, 704 (1991).
- 42) B.F.J. Vogrin, P.S. Knapp, W.L. Flint, A. Anton, B. Highberger, and E.R. Malinowski, *J. Chem. Phys.*, **54**, 178 (1971).
- 43) J.F. Hinton, and E.S. Amis, *Chem. Rev.*, **71**, 629 (1971).
- 44) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751 (1976).
- 45) Y.Q. Jia, *Solid State Chem.*, **95**, 184 (1991).



大久保 貴 広

日本学術振興会特別研究員（千葉大学理学部 PD）  
東京理科大学大学院理工学研究科客員研究員  
博士（理学）  
平成15年3月 千葉大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了  
平成15年4月より現職

## 関連シンポジウム等のお知らせ

### 分離技術会 年会2004 一技術・研究発表募集のご案内ー

主 催：分離技術会

協 賛：化学工学会・高分子学会・石油学会・日本吸着学会・日本膜学会・日本溶媒抽出学会・日本海水学会・日本熱物性学会（予定）

日 時：平成16年6月4日（金）、5日（土）

会 場：早稲田大学理工学部大久保キャンパス55号館（N、S棟） <http://www.sci.waseda.ac.jp/campus-map/>

発表内容：分離技術や分離プロセスに関する技術あるいはデータ

未発表の技術や研究（データを含む）

既発表のもので、新たなデータを加えたり、まとめ直したもの

製品や製造技術の改良や開発

新技術や新製品あるいは新研究に関する萌芽的なもの

発表方法：口頭発表・ポスター発表・デモ発表とし、申し込み時に希望を提出（決定はプログラム委員会にご一任下さい）

セッション一覧（一部予定）：

S-1 気液平衡・蒸留、S-2 ガス吸収、S-3 吸着、S-4 抽出（超臨界流体抽出を含む）、S-5 晶析、S-6 流体固体分離、S-7 膜分離・膜全般、S-8 ソフトウェア、S-9 特別セッション（医薬品製造における分離技術）

※「液液平衡」や「固液平衡」は該当するセッションにお申し込み下さい。

発表申し込み：下記ホームページより申込書をダウンロードし、分離技術会事務局まで郵送、FAX または電子メールでお申し込みください。申し込み締め切り：2004年3月31日（厳守）

参加費：維持・特別会員および正会員：6,000円/人 学生：2,000円/人 会員外（除く学生）：11,000円/人



※学生は、学生登録会員を含む。※協賛学会の会員も本会会員と同額とします。

懇親会費（参加費とは別途）：4,000円/人（全参加者対象）

要旨集原稿：所定のフォーマットに従い、A4版2枚以内の完成原稿を提出 締め切り：2004年4月30日（厳守）

申し込み・問い合わせ先：分離技術会 事務局 〒107-0051 東京都港区元赤坂1-5-11

TEL：03-3404-6468 FAX：03-3405-9769 e-mail：jimu@sspej.gr.jp <http://www.sspej.gr.jp>

---

## 第15回キャタリシススクール

主 催：触媒学会関東地区事業委員会

共 催：(株)島津製作所、日製産業(株)、日本電子(株)、日本ベル(株)、ユアサアオイニクス(株)、(株)リガク、日本分光(株) (予定)

協 賛：有機合成化学協会、日本化学会、化学工学会、高分子学会、色材協会、石油学会、電気化学会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、自動車技術会、日本機械学会、日本吸着学会、日本表面科学会、日本膜学会、粉体工学会、ゼオライト学会（予定）

期 日：2004年6月21日(月)～25日(金)

教 室：スクーリングは東京工業大学（大岡山キャンパス）

参加費：80,000円（主催/協賛学会員）、100,000円（一般）

定 員：50名

申込締切：5月12日(水)

時間割：6月21日(月)

触媒反応とは何か（東工大・岩本先生）、吸着と反応速度（筑波大・富重先生）、触媒反応工学（埼玉大・三浦先生）、計算化学（北陸先端科技大・近江先生）

6月22日(火)

触媒調製①（千葉大・佐藤先生）、触媒調製②（早稲田大・松方先生）、キャラクターゼーション①：酸塩基触媒（信州大・馬場先生）、キャラクターゼーション②：担持金属触媒（産総研・白井先生）

6月23日(水)

キャラクターゼーション実習（各分析機器メーカーにおける実習）

6月24日(木)

触媒研究1日体験（大学の研究室における実習）

6月25日(金)

工業触媒（千代田化工・岡田先生）、触媒劣化（エヌ・イーケムキャット・室井先生）、燃料電池（出光興産・松本先生）、自動車触媒（産総研・小渕先生）

問合せ・申込先：〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学大学院理工学研究科 国際開発工学専攻 日野出 洋文

TEL：03-5734-3320 FAX：03-5734-3245 e-mail：hinode@ide.titech.ac.jp

---

## Pacific Rim Conference in New Science

Broome, Western Australia, 7-12 September 2004

CABLE BEACH CLUB RESORT

Resister at <http://physchem.ch.ic.au.uk/broome>

*The principal aims are :*

- To bring together the leading academic and industrial researchers in the experimental and computational nanosciences.*
- Discuss the role of computational science in nanoscience innovation.*
- To consider specific applications of nanotechnology.*

Sessions on experimental and computational nanosciences including micro/nanofluidics, nanofabrication, nano-bio interfaces, aqueous nano-systems, energy and mineral applications.

Invited Speakers from Australia, China, France, Japan, UK, USA.

Proceedings to be published in *Molecular Simulation*.

## 国際吸着学会のお知らせ

### FOA8: 8th International Conference on Fundamentals of Adsorption

May 23-28, 2004 Sedona, Arizona, USA  
<http://www.csuohio.edu/foa8>

Final registration deadline: May 1, 2004

FOA-8/Int'l. Adsorption Society

6175 Shamrock Court, Suite D, Dublin, OH 43016-1200, USA Fax: +1-614-798-9091 E-Mail: FOA-8@adsorption.com

第8回国際吸着会議は本年5月、米国アリゾナ州セドナで開催されます。参加登録の最終締切りは5月1日となっています。登録方法などの詳細はウェブサイト (<http://www.csuohio.edu/foa8>) をご参照ください。以下に、予定されているプログラムを掲載いたします。

### FOA8 SCIENTIFIC PROGRAM

#### SUNDAY: May 23, 2004

##### **Keynote-1**

19:10 Nanospace Molecular Science and Adsorption; Katsumi Kaneko (SPEAKER), Tomonori Ohba, Takahiro Ohkubo, Hideki Tanaka, Yohko Nobuhara, Akiko Yuzawa, Masako Yudasaka, Sumio Iijima and Hirofumi Kanoh.

#### MONDAY: May 24, 2004

##### **Plenary-1: Thermodynamics**

8:20 Prediction of Equilibrium Adsorption of Gases in Nanoporous Materials (#265); Alan L. Myers  
8:40 Probing the Origins of Linear Free Energy Relationships with Molecular Theory and Simulation (#298); David M. Ford  
9:00 Prediction of Adsorption Equilibria from Physical Properties of the Pure Components (#349); Wolfgang Peukert (SPEAKER) and Holger Jung  
9:20 Exploiting Ordering Effects in Small Pore Zeolites for the Liquid Phase Separation of Linear and Branched Hydrocarbons (#362); Kurt De Meyer, Joeri F.M. Denayer and Gino V. Baron (SPEAKER)  
9:40 Determination of Azeotropic Behavior in Adsorbed Mixtures (#379); Flor R. Siperstein

##### **Plenary-2: Molecular Simulations**

10:20 The Role of the Adsorbent Surface in Adsorbate Transport (#218); David Nicholson (SPEAKER) and Suresh K. Bhatia  
10:40 Molecular Modeling of the Ion Exchange Process in Crystalline Silicotitanate Materials for Cs, Sr and Actinide Removal (#153); James P. Larentzos and Edward J. Maginn (SPEAKER)  
11:00 Effect of Water on Binary Mixture Adsorption Equilibria in Zeolites. A Molecular Simulation Study (#147); Christele Beauvais, Anne Boutin and Alain H. Fuchs (SPEAKER)  
11:20 Where do Gases Adsorb in Carbon Nanotube Bundles? (#293); Wei Shi and J. Karl Johnson (SPEAKER)  
11:40 Multi-Scale Simulations of Adsorption in Sol-Gel Materials (#206); Lev D. Gelb (SPEAKER), Brian C. Barnes and Niny Z. Rao

##### **Keynote-2**

13:20 Recent Progress in Molecular Modeling of Adsorption and Hysteresis in Mesoporous Materials; Peter Monson

##### **Plenary-3: Kinetics**

14:00 Diffusion of n-Alkanes in 5A Zeolite Measured by Spin Echo, Pulsed Field Gradient NMR and Zero Length Column Techniques (#471); Jorg Karger

(SPEAKER), C. Krause, Stefano Brandani and A. Methivier

14:20 Chromatographic Study on Gas Adsorption onto Metallo-Organic Complex Adsorbents (#329); Takayuki Fukuda, Takao Fujii, Akiyoshi Sakoda (SPEAKER) and Kenji Seki

14:40 New Developments in Flow-Through Apparatus for Measurement of Mass Transfer Rates by Frequency Response Method (#385); Yu Wang and M. Douglas LeVan (SPEAKER)

#### **Plenary-4: Adsorption Experiments**

15:20 Incremental Gravimetry: a Method for Determining Binary Gas-Adsorption Equilibria (#155); Daniel Tondeur (SPEAKER), Karine Bonnot and Ling Ai Luo

15:40 Infinite Dilution GC for Measurement of Binary Adsorption Equilibrium (#473); Sasidhar Gumma (SPEAKER) and Orhan Talu

16:00 New Consistency Check for the Determination of Ternary Adsorption Isotherms (#365); Geoffrey Mason, Bryan Buffham and Mark Heslop (SPEAKER)

16:20 Gas Adsorption Data Uncertainty and Propagation Analyses (#308); Phillip Pendleton (SPEAKER) and Alexander Badalyan

#### **Plenary-5: Adsorption Processes**

17:00 Influence of Heat Transfer on Rapid PSA or VSA (#104); Shivaji Sircar

17:20 Compact Pressure Swing Adsorption Processes - Impact and Potential of New-Type Adsorbent-Polymer Monoliths (#201); Andreas B. Gorbach (SPEAKER), Matthias Stegmaier, Gerhart Eigenberger, Jochen Hammer and H.-G. Fritz

17:40 Integrated Recovery and Recycling of Homogeneous Catalysts by Reverse Flow Adsorption: Selection of Suitable Adsorbents (#244); Jeroen Dunnemijik (SPEAKER), Hans Bosch and Andre B. de Haan

18:00 Electrically Regenerable Monolithic Adsorption System for the Recovery and Recycle of Solvent Vapours (#296); Steve Tennison (SPEAKER), Andy J. Blackburn, Tony P. Rawlinson and Roger N. Place

#### **Poster Session-1**

20:00 See the posters list

*TUESDAY : May 25, 2004*

#### **Session-1: Molecular Simulations/Equilibrium**

8:20 Distribution of Sodium Cations in Faujasite-Type Zeolite: a Canonical Parallel Tempering Simulation Study (#149); Christele Beauvais, Francois-Xavier Coudert, Anne Boutin (SPEAKER) and Alain H. Fuchs

8:40 A Monte Carlo Study of Capillary Condensation in Mesoporous Media: from a Single Regular Pore to a Disordered Porous Matrix (#176); Roland J.-M. Pellenq (SPEAKER), Benoit Coasne and Keith E. Gubbins

9:00 Sublimation Phenomena in Slit Nanopores - Lennard-Jones Phase Diagram - (#182); Hideki Kanda (SPEAKER), Minoru Miyahara and Ko Higashitani

9:20 Freezing/Melting of Binary Mixtures Confined in Nanopores (#228); Benoit Coasne (SPEAKER),

Joanna Czwartos, Francisco R. Hung, Keith E. Gubbins and Malgorzata Sliwinska-Bartkowiak

9:40 Impact of Potential Models on Vapor-Liquid Equilibrium and Adsorption of Linear Molecules on Carbon Black (#232); Duong D. Do (SPEAKER) and Ha D. Do

#### **Session-2: Thermodynamics and Modeling**

8:20 Phenomenon of Adsorption Compression: An Unstudied Aspect of Adsorption Behavior and Capillarity (#101); Gregory L. Aranovich (SPEAKER) and Marc D. Donohue

8:40 New Classification of Adsorption Isotherms (#102); Gregory L. Aranovich and Marc D. Donohue (SPEAKER)

9:00 Equilibrium and Transport Characteristics of Simple Adsorbates in Complex Porous Systems (#137); Yuriy K. Tovbin

9:20 Are Adsorption Enthalpies Equal at 77K and at 303 K? A Study of Nitrogen and Argon on Faujasite Type Zeolites (#331); Philip Llewellyn (SPEAKER), Thomas Poyet, Stephanie Moret, Nathalie Dufau, Renaud Denoyel and Jean Rouquerol

9:40 Simultaneous Determination of Multi-Component Isotherm Parameters from Single Sample (#449); Kohei Satoh (SPEAKER), H. Ted Chang, Hideo Hattori, Kiyohiko Tajima, Yohei Torii, Eiji Furuya and Yohei Torii

#### **Session-3: Pressure Swing Adsorption**

8:20 Studies on a New Compact Type 4-Bed PSA Equipment of Producing Oxygen (#115); Li Zhou (SPEAKER), Jie Li and Yaping Zhou

8:40 Plant Performance of CO Separation from Syngas with CuCl/Zeoilte Adsorbent in a VPSA Process (#129); Youchang Xie (SPEAKER), Jiaping Zhang, Wei Tang, Yunfeng Geng and Xianzhong Tong

9:00 A Novel Approach to the Optimization of a PSA Process in Cyclic Steady-State (#178); Djalal Salhi, Daniel Tondeur (SPEAKER) and Abderrazak M. Latifi

9:20 Cascade Dual Reflux Pressure Swing Adsorption for Multicomponent Fractionation (#181); James A. McIntyre, Armin D. Ebner, Steven P. Reynolds and James A. Ritter (SPEAKER)

9:40 Adsorption Dynamics of Oxygen on Zeolite 13X and CMS Fixed Beds (#192); Jeong-Geun Jee, Sang-Jin Lee and Chang-Ha Lee (SPEAKER)

#### **Session-4: Molecular Simulations/General**

10:20 Direct Molecular Simulation of Gas Separation by Equilibrium-Based Adsorption Processes (#353); Jose P.B. Mota

10:40 Gas Permeation through Single Crystal Membranes (#198); Goktug Ahunbay (SPEAKER), Richard Elliott and Orhan Talu

11:00 Molecular Modeling of Nonwetting Fluids Confined in Porous Materials: a New Approach to Mercury Porosimetry (#409); Fabien Porcheron and Peter Monson (SPEAKER)

11:20 Adsorption Studies of Various Gas in the Zeolite Dealuminated Y: Molecular Simulations and Experiments (#452); Guillaume Maurin (SPEAKER), Rob Bell, Bogdan Kuchta, Thomas Poyet, Philip Llewellyn and Renaud Denoyel

11:40 Monte Carlo Simulations and Adsorption Studies of Cu-BTC Metal-Organic Framework (#378); Peter



I. Ravikovitch (SPEAKER), Aleksey Vishnyakov, Martin Bulow, Qing M. Wang and Alexander V. Neimark

#### Session-5 : Adsorption Equilibria-1

- 10:20 Adsorption on Kureha Activated Carbon: Isotherms and Kinetics (#154); Weidong Zhu (SPEAKER), Freek Kapteijn, Johan C. Groen and Jacob A. Moulijn
- 10:40 The Confinement Factor : a Thermodynamic Parameter to Characterize Microporous Adsorbents (#174); Joeri F.M. Denayer (SPEAKER) and Gino V. Baron
- 11:00 Unusual Structure and Adsorption Properties of Hypercrosslinked Polystyrene (#131); Maria P. Tsyurupa and Vadim A. Davankov (SPEAKER)
- 11:20 Structural Study of Confined Solids in Zeolites Characterized by a Uni-Directional Pore Topology (ALPO4-11, ALPO4-5, ZSM-12) (#274); Jean Paul Coulomb (SPEAKER), Nicole Floquet, Nathalie Dufau, C. Martin and G. Andre
- 11:40 Adsorbent Optimization for Propane/Propylene Separation. Case Study : Zeolite 4A (#279); Carlos A. Grande (SPEAKER), Elena Basaldella and Alirio E. Rodrigues

#### Session-6 : New Equipment and Processes

- 10:20 Design of Monolithic Adsorbents (#253); Barry D. Crittenden (SPEAKER), Andrew Patton, Christophe Jouin, Semali Perera, Steve Tennison and Juan Angel Botas Echevarria
- 10:40 Hybrid Membrane/PSA Processes for Gas Separation (#257); Isabel A.A.C. Esteves (SPEAKER) and Jose P.B. Mota
- 11:00 Experimental Evaluation of a Multi-Tubular Adsorber Operating with Activated Carbon-Methanol (#294); Antonio Pralon Ferreira Leite (SPEAKER), Francisco Antonio Belo, Marcelo Bezerra Grilo and Francis Meunier
- 11:20 Self-chilling of Liquids by Physical Sorption Processes (#460); Martin Bulow
- 11:40 Thermo-Resistant Activated Carbon Cloth for Organic Solvents Oxidation, Affected by Electric Current (#168); Vyacheslav Samonin, Alexandr Lyssenko (SPEAKER), Olga Astachkina and Anatoly Tarasenko

#### Plenary-6 : Characterization

- 15:20 Adsorption State of Supercritical Methane Confined in Carbon Micropores (#326); Tomonori Ohba (SPEAKER), Takumi Omori, Hirofumi Kanoh and Katsumi Kaneko
- 15:40 Nucleation in Nanophases: The Key to Understanding Adsorption Hysteresis (#272); Alexander V. Neimark (SPEAKER), Peter I. Ravikovitch and Aleksey Vishnyakov
- 16:00 Designing Ordered Mesoporous Materials for Improvement and Development of Adsorption Characterization Methods (#222); Mietek Jaroniec
- 16:20 <sup>129</sup>Xe NMR Study of Adsorbed Xenon: a Technique for Studying Microporous (Zeolites) and Mesoporous Solids. Generalization to all Solids. (#416); Jacques Fraissard

#### Plenary-7 : Industrial Perspectives

- 17:00 (to be announced)

#### Poster Session-2

- 20:00 See the posters list

*WEDNESDAY : May 26, 2004*

#### Session-7 : Molecular Simulation/Materials

- 8:20 Modelling of Organically Functionalized Mesoporous Silicas for the Design of Adsorbents (#166); Christian Schumacher (SPEAKER) and Nigel A. Seaton
- 8:40 Adsorption of Irregular Molecules in Imprinted Porous Media (#239); Simcha Srebnik
- 9:00 Modeling of Confined Quasi-(1D) Structures: Methane and Selenium in Single Wall Carbon Nanotube (5A-8A). (#241); Jean Paul Coulomb (SPEAKER) and Nicole Floquet
- 9:20 Pore Adsorption Interactions in Simulated Mesoporous Materials: Evaluation of Delayed Condensation (#278); Salomon Cordero, Giorgio Zgrablich, Isaac Kornhauser and Fernando Rojas (SPEAKER)
- 9:40 The Effect of Pore Connectivity on Water Adsorption Isotherms in Non-Activated Graphitic Nanopores (#414); Alberto Striolo (SPEAKER), Keith E. Gubbins, Ariel A. Chialvo and Peter T. Cummings

#### Session-8 : New/Novel Materials-1

- 8:20 Carbon Dioxide Sorption on Lithium Zirconate: Mechanism, Model and Sorbent Improvement (#150); Jerry Lin (SPEAKER), Jun-Ichi Ida and R. Xiong
- 8:40 Mesoporous Adsorbent Made of Zeolite Nanocrystals (#152); Jer Hou Shue, Ja Min Liu, S. Rosilda, Anthony S.T. Chiang (SPEAKER) and Chung Son Tan
- 9:00 Characterization of Carbon Cryogel Microspheres Synthesized by Sol-Gel Polycondensation and Freeze-Drying (#158); Takuji Yamamoto (SPEAKER), Akira Endo, Takao Ohmori and Masaru Nakaiwa
- 9:20 Tuning Kinetic Selectivity in ETS-4: Effect of Ion Exchange and Regeneration Temperature (#161); R.P. Marathe, B. Majumdar, K. Mantri, M.P. Srinivasan and S. Farooq (SPEAKER)
- 9:40 Production of Mesoporous Organic Gels from Various Phenols and Formaldehyde (#188); Shin R. Mukai (SPEAKER), Chikaya Tamitsuji and Hajime Tamon

#### Session-9 : Kinetics and Transport-1

- 8:20 Knudsen Diffusion and Viscous Flow Dusty-Gas Coefficients for Pelletised Zeolites from Kinetic Uptake Experiments (#297); Richard S. Todd, Paul A. Webley (SPEAKER), Roger D. Whitley, Robert L. Chiang and Matthew J. LaBuda
- 8:40 A Simplified Model for Acoustic Measurement of Diffusion in Microporous Solids (#354); Massimiliano Nori and Stefano Brandani (SPEAKER)
- 9:00 Gas Transport Characterization of Novel Nanoporous Materials (#134); Vinh Thang Hoang, Qinglin Huang, Mladen Eic (SPEAKER), Do Trong On and Serge Kaliaguine
- 9:20 Layered Pressure Swing Adsorption for Methane Recovery from CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Streams (#281); Simone Cavenati, Carlos A. Grande (SPEAKER) and Alirio E. Rodrigues
- 9:40 Adsorption Dynamics of Water Vapor in Activated Carbon Bed (#427); Jae-Wook Lee (SPEAKER), Do

### Session-10 : Characterization

- 10:20 Heterogeneity of Adsorption Energy of Water, Methanol and Diethyl Ether on Activated Carbons : Effect of Porosity and Surface Chemistry (#120); Vladimir Gun'ko and Teresa J. Bandosz (SPEAKER)
- 10:40 Energetic Topography Effects in Adsorption on Heterogeneous Surfaces (#157); Giorgio Zgrablich (SPEAKER) and M. Nazzarro
- 11:00 Combined Porosimetry and Chemical Analysis of Activated Carbon Pore Structure (#311); Bassam J. al-Masri and Christian M. Lastoskie (SPEAKER)
- 11:20 Characterization of Worm-Like Micro- Mesoporous Silicas by Small Angle Neutron Scattering and High-Resolution Adsorption Porosimetry (#333); Bernd M. Smarsly (SPEAKER), Matthias Thommes and Peter I. Ravikovitch
- 11:40 Investigation of Structural and Adsorptive Characteristics of Various Carbons (#360); Sergey Mikhailovsky (SPEAKER), Vladimir Gun'ko, V.A. Turov, Roman Leboda and William Betz

### Session-11 : New/Novel Materials-2

- 10:20 Preparation of Carbon Molecular Sieves by Pyrolytic Carbon Deposition (#268); Carlota Gomez de Salazar, Antonio Sepulveda-Escribano and Francisco Rodriguez-Reinoso (SPEAKER)
- 10:40 Production and Characterization of Carbonaceous Adsorbents from Biomass Wastes by Aqueous Phase Carbonization (#330); Kazuhiro Mochizuki (SPEAKER), Nobuaki Sato and Akiyoshi Sakoda
- 11:00 Synthesis and Characterization of Ordered Porous Carbons Using Zeolites as a Template (#309); Fabing Su (SPEAKER), George X.S. Zhao, Wanping Guo, Lu Lv and Phai Ann Chia
- 11:20 Donation of Mesoporosity to Microporous Activated Carbon Fiber (#322); Junichi Miyamoto (SPEAKER), Hirofumi Kanoh and Katsumi Kaneko
- 11:40 Reversible Adsorption/Disorption of Target Molecules with Novel Temperature-sensitive Heteropolymer Gels (#422); Yoshio Nakano (SPEAKER), Maki Saito and Yoshitsugu Hirokawa

### Session-12 : Kinetics and Transport-2

- 10:20 Transport of Gases in CMS Micropores: From Particle Uptake to PSA Simulation (#162); S. Farooq (SPEAKER), Liping Ding, Huang Qinglin and R. Gupta
- 10:40 Fundamentals of the Theoretical Description of Adsorption-Desorption Kinetics Based on the Statistical Rate Theory (#169); Wladyslaw Rudzinski (SPEAKER) and Tomasz Panczyk
- 11:00 Adsorbate Transport in Nanopores (#216); Suresh K. Bhatia (SPEAKER), Owen Jepps and David Nicholson
- 11:20 Adsorption and Diffusion of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in LiLSX Studied by Neutron Scattering Techniques (#262); Herve Jobic (SPEAKER), Helmut Schober and Pluton Pullumbi
- 11:40 Internal Transport Resistances and their Influence on Diffusion in Zeolites as Traced by Microscopic Measuring Techniques (#266); Sergey Vasekov and Jorg Karger (SPEAKER)

### Plenary-8 : New Frontiers and Applications

- 8:20 Desulfurization of Transportation Fuels by Adsorption (#205); Arturo J. Hernandez-Maldonado, Frances H. Yang and Ralph T. Yang (SPEAKER)
- 8:40 Adsorptive Separation of Light Olefins and Paraffins (#267); Arjen van Miltenburg (SPEAKER), Weidong Zhu, Freek Kapteijn and Jacob A. Moulijn
- 9:00 Adsorption Characteristics of N-compounds in Light Gas Oil (#208); Youn-Sang Bae, Hyun-Jung Lee, Wha Sik Min and Chang-Ha Lee (SPEAKER)
- 9:20 Synthesis of Silica-Alumina Microhoneycombs using the Unidirectional Freeze Gelation Method (#187); Shin R. Mukai (SPEAKER), Hirotomo Nishihara, Yuusuke Fujii and Hajime Tamon
- 9:40 On the Reversibility of Hydrogen Storage in Novel Chemical Hydrides (#179); Jun Wang, Armin D. Ebner (SPEAKER), Christopher T. Williams, James A. Ritter and Ragaiy Zidan

### Keynote-3

- 10:20 Gas Adsorption Calorimetry : Need, Experimental Possibilities, Applications, Guidelines; Jean Rouquerol (SPEAKER), Francoise Rouquerol and Philip Llewellyn

### Plenary-9 : Biological Applications

- 11:00 Single and Multicomponent Protein Adsorption and Diffusion in Charged Polyacrylamide-Based Matrices (#145); Shawn M. Russell and Giorgio Carta (SPEAKER)
- 11:20 Anisotropic Adsorption-Diffusion of Small Solutes in Protein Crystals (#466); Aleksander Cvetkovic, Adrie J.J. Straathof, Rajamani Krishna and Luuk A. M. van der Wielen (SPEAKER)
- 11:40 Design of Supercritical Fluid Chromatographic Processes (#340); Arvind Rajendran (SPEAKER), Marco Mazzotti and Massimo Morbidelli

### Session-13 : Equilibrium Experiments-1

- 13:20 Measurement Methods for Single- and Multi-Component Gas Adsorption Equilibria (#112); Juergen Keller (SPEAKER), Nadia Iossifova, Marc Seelbach, Ekkehard Schein, Wolfgang Zimmermann, Frieder Dreisbach, Marc Seelbach and Reiner Staudt
- 13:40 A Microcalorimetric Study of the Adsorption of Simple Gases at 302 K and up to 50 Bars on Ion-Exchanged Faujasite Type Zeolites (#337); Thomas Poyet, Philip Llewellyn (SPEAKER) and Francoise Rouquerol
- 14:00 Liquid Phase Adsorption Equilibria Of C<sub>8</sub> Aromatics in ALPO<sub>4</sub>-11 Using Headspace Chromatography (#394); Neuma M.S. Buarque, Nara A. Policarpo, A. Eurico B. Torres, Diana C.S. Azevedo, Celio L. Cavalcante Jr. (SPEAKER) and Antonio S. Araujo
- 14:20 Problems of volumetric-gravimetric measurements (#472); Orhan Talu (SPEAKER) and Sasidhar Gumma

### Session-14 : Kinetics and Transport-3

- 13:20 Multi-Component Theories of Diffusion in Zeolites : Needs and Opportunities (#451); Dhananjai B. Shah
- 13:40 Adsorption, Coadsorption and Diffusion of 2-Methylpentane and 2,2-Dimethylbutane in ZSM-5

- Zeolites. (#242); Jean Pierre Bellat (SPEAKER), Edith Lemaire, Jean Marc Simon, Fabienne Toribio and A.C. Dubreuil
- 14:00 Gas Phase Adsorption on MSC by the Volumetric Technique and Simulation (#317); Kazuyuki Chihara (SPEAKER) and Natsuki Fujimoto
- 14:20 Multicomponent Adsorption Dynamics in Layered Beds (#299); Alexander Mathews

#### Session-15 : Adsorption Equilibria-2

- 13:20 C14O and C12O Separation on Na-LSX using Pressure Swing Adsorption at Low Temperatures (#387); Jun Izumi (SPEAKER), Akinori Yasutake, Shigeki Kobayashi, Akira Shikichi, Atsushi Kinugasa, Osamu Kohanawa, Minoru Okumura, Tomio Kanda, Yoshiaki Izumoji, Moriyuki Saigasa, Daiichirou Oguri, Takashi Inoue and Shinya Oumori
- 13:40 The Physics of Gas Adsorption in Disordered Mesoporous Solids: a Theoretical Study. (#199); Francois Detcheverry, Edouard Kierlik, Martin Luc Rosinberg (SPEAKER) and Gilles Tarjus
- 14:00 A Pore-Geometry and Network-Connectivity Analysis of Adsorption on SBA-2 (#247); Manuel J. Perez-Mendoza (SPEAKER) and Nigel A. Seaton
- 14:20 Quantum Effects in Hydrogen Isotopes Adsorption on Single Wall Carbon Nanohorn (#344); Hideki Tanaka (SPEAKER), Katsuyuki Murata, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, Hirofumi Kanoh and Katsumi Kaneko

#### Session-16 : Equilibrium Experiments-2

- 15:00 Possibilities and Limits for the Determination of Partial Loads by Gas Mixture Adsorption (#172); Reiner Staudt
- 15:20 Measurement of the Density of a Loaded Adsorbent with a New Kind of Reference Experiment (#236); Frieder Dreisbach (SPEAKER), Reza Seif, Hans W. Losch and Reiner Staudt
- 15:40 Chromatographic Retention Times using Mixture Pulses of Different Compositions (#430); Mark Heslop, David Richardson (SPEAKER), Paul Russell, Geoffrey Mason and Bryan Buffham
- 16:00 The Sensor Gas Calorimeter (SGC): An Instrument for Combined Volumetric and Calorimetric Measurements of Gas Adsorption Equilibria (#117); Wolfgang Zimmermann, Ekkehard Schein and Juergen Keller (SPEAKER)

#### Session-17 : Hydrogen Adsorption

- 15:00 Hydrogen Sorption in Nanoporous Carbons (#194); Tim Mays (SPEAKER), Geoff Moggridge and Patricia Barata-Rodrigues
- 15:20 Hydrogen Adsorption Capability of Lithium Chloride-Supported Mesoporous Silica (#233); Naotaka Chino (SPEAKER), Katsuki Inoue, Masaru Ogura, Jun Izumi and Tatsuya Okubo
- 15:40 Improvement of Hydrogen Storage Capacity for Active Carbon (#237); Bronislaw T. Buczczek (SPEAKER), Leszek Czepirski and Janusz Zietkiewicz
- 16:00 Growth Mode of Hydrogen in Mesoporous MCM-41 Adsorption and Neutron Scattering Coupled Studies (#455); Nicole Floquet (SPEAKER), Jean Paul Coulomb, Philip Llewellyn, G. Andre and R. Kahn

#### Session-18 : Adsorption from Liquids

- 15:00 Adsorbed Phase Ozonation of Water-Dissolved

- Organic Pollutants Using High-Silica Zeolites (#328); Hirotaka Fujita (SPEAKER), Takao Shirai-shi, Takao Fujii, Akiyoshi Sakoda and Jun Izumi
- 15:20 Binary Ion Exchange Isotherms in NaY Zeolite (#406); Maria Angelica S.D. Barros, Pedro Augusto Arroyo (SPEAKER), Eduardo F. Sousa-Aguiar and Celia Regina G. Tavares
- 15:40 Polymer Adsorption and Interaction Polymer Chromatography (#118); Yefim Brun
- 16:00 Adsorption Research Requirements from an Industrial Point of View (#123); Jurgen Ciprian (SPEAKER) and Stephan Maurer

#### Session-19 : Temperature Swing Adsorption

- 16:40 Temperature-Swing Oxygen Enrichment Using Perovskite-Related Oxides (#413); Hajime Kusaba (SPEAKER), Yasutake Teraoka, Go Sakai, Kengo Shimano, Norio Miura and Noboru Yamazoe
- 17:00 Modified Two-Bed TSA Cycle Using an Adsorber with an Internal HX (#327); Marc Clausse (SPEAKER), Jocelyn Bonjour and Francis Meunier
- 17:20 Development of Energy Balances for Bidisperse Particles in Non-Isothermal Fixed-Bed Adsorption Processes (#386); Krista S. Walton (SPEAKER) and M. Douglas LeVan

#### Session-20 : Simulated Moving Bed/Bio Applications

- 16:40 Simulated Moving Bed Technologies for Producing High Purity Biochemicals and Pharmaceuticals (#459); Nien-Hwa Linda Wang (SPEAKER), Sungyong Mun, Chim Chin and Yi Xie
- 17:00 Surfactant Aided Size Exclusion Chromatography for Viral Clearance in Gradient SMB Systems (#468); Danielle A. Horneman (SPEAKER), Marcel Ottens, Jos T.F. Keurentjes and Luuk A.M. van der Wielen
- 17:20 Simulated Moving Bed Technology in the Reactive Process of the Glucose Isomerization (#383); Eduardo A. Borges da Silva, Antonio Augusto Ulson de Souza, Alirio E. Rodrigues and Selene Guelli U. de Souza (SPEAKER)

#### Session-21 : Adsorbed Phases

- 16:40 Accurate Pore Size of Conventional Mesoporous Solids (#110); Kunimitsu Morishige (SPEAKER) and Hiroaki Uematsu
- 17:00 Study of the Sorption and Phase Behavior of Simple Gases and Water in Disordered and Ordered Micro/Mesoporous Carbons (#417); Matthias Thommes (SPEAKER), Jacek Jagiello, Holger Huwe and Michael Froeba
- 17:20 Capillary Phenomena in the Framework of the Two-Dimensional Density Functional Theory (#231); Eugene A. Ustinov (SPEAKER) and Duong D. Do
- 17:40 Confined Water in Mesoporous MCM-41 and Nanoporous ALPO<sub>4</sub>-5: Structure and Dynamics (#240); Nicole Floquet (SPEAKER), Jean Paul Coulomb, Nathalie Dufau, G. Andre and R. Kahn
- 18:00 Unique Adsorption Properties of Ordered Materials with Plugged Mesopores: Experiments and Theoretical Modeling (#377); Peter I. Ravikovitch (SPEAKER), Alexander V. Neimark, Ulrike Ziese and Krijn P. de Jong



*FRIDAY : May 28, 2004*

#### **Session-22 : Environmental Applications-1**

- 8:20 VOC Adsorption in Circulating Gas Fluidized Bed (#402); Wenli Song (SPEAKER), Daniel Tondeur, Ling Ai Luo and Jinghai LI
- 8:40 Porous Elastomeric Particles for the Recovery of VOC'S from Air (#421); Christophe Castel (SPEAKER), Karim Benhabib and Eric Favre
- 9:00 Adsorption and Electrothermal Desorption of VOCs on an Activated Carbon Monolith (#425); Feng Dong Yu, Ling Ai Luo and Georges Grevillot (SPEAKER)
- 9:20 Sorption Studies of VOCs in PDMS<sub>vi</sub> - Oligo Polymer (#313); Hanfei Zhen (SPEAKER), Steven Jang and Wah-Koon Teo
- 9:40 Dual Reflux PSA Process Applied to VOC Recovery as Liquid Condensate (#418); Reiko Wakasugi (SPEAKER), Motonobu Goto, Tsutomu Hirose and Akio Kodama

#### **Session-23 : Adsorption in Biological Systems**

- 8:20 Adsorption of Proteins on Hydrophobic Adsorption Surfaces : Correlation of Unfolding with Wettability of Surface and Conformation-Equilibrium (#125); Christine Machold and Alois Jungbauer (SPEAKER)
- 8:40 Selective Removal of Endotoxin Using Pore-Size Controlled and Aminated Cellulose Particles (#304); Masayo Sakata (SPEAKER), Minoru Nakayama, Masashi Kunitake and Chuichi Hirayama
- 9:00 Application of Mesoporous Materials for the Separation of Biochemicals (#342); Jae-Wook Lee, Wang Geun Shim, Dae Lim Cho and Hee Moon (SPEAKER)
- 9:20 Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulations of the Adsorption of Water and Isopropanol in Pharmaceutical Solids (#390); J. Ilja Siepmann (SPEAKER), Collin D. Wick, Xin S. Zhao, Yuan-Hon Kiang and Sami Karaborni
- 9:40 Adsorption Process for the Simultaneous Purification of 6-Aminopenicillanic Acid and Phenylacetic Acid (#470); Luis F. Bautista, Mercedes Martinez and Jose Aracil (SPEAKER)

#### **Session-24 : Equilibrium Data**

- 8:20 Nanomolecular Valve Effect In Adsorption Of Supercritical Gases On Microporous Cu-Complex Solids (#324); Hiroshi Noguchi (SPEAKER), Hirafumi Kanoh and Katsumi Kaneko
- 8:40 Comparison of AgNO<sub>3</sub>/Clay And AgNO<sub>3</sub>/Sg-Al Sorbent for Ethylene Separation (#336); Soon-Haeng Cho (SPEAKER), Jong-Ho Park, Sang-Sup Han, Jong-Nam Kim and Jung-IL Yang
- 9:00 Adsorption from Binary Gas Mixtures of N<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves up to 30 Bars (#338); Stephanie Moret (SPEAKER), Philip Llewellyn, Renaud Denoyel, Francoise Rouquerol, Jean Rouquerol and Pascal Del Gallo
- 9:20 CO<sub>2</sub> And N<sub>2</sub> Adsorption on the Acid Treated (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) Natural Zeolites (#439); Asli Ertan (SPEAKER), Metin Becer, Fehime Ozkan, Devrim Balkose and Semra Ulku
- 9:40 Gas Adsorption Control on Microporous Solids due to Local Magnetic Fields (#400); Akihito Yoshidome, Taku Iiyama and Sumio Ozeki (SPEAKER)

#### **Session-25 : Environmental Applications-2**

- 10:20 Polydisperse Adsorption Characteristics of Aqueous Organic Matrices in Water and Wastewater Sources (#401); Fusheng Li (SPEAKER) and Akira Yuasa
- 10:40 Interactions of Natural Aminated Polymers with Different Species of Arsenic at Low Concentrations: Application in Water Treatments (#359); Claire Gerente (SPEAKER), Yves Andres and Pierre Le Cloirec
- 11:00 Adsorption Behavior of Dioxin Model Compounds on Activated Carbon in Supercritical Carbon Dioxide (#307); Motonobu Goto (SPEAKER), Mitsuru Sasaki, Shiho Kawahara, Tsutomu Hirose and Satoshi Kawajiri
- 11:20 Adsorption Characterization of Ordered Mesoporous Silicas with Mercury-Specific Immobilized Ligands (#301); Oksana Olkhoviyk (SPEAKER) and Mietek Jaroniec
- 11:40 Adsorption and Decomposition of Toxic Vapours by Modified Mesoporous Silicates (#193); Jessica L. Ward (SPEAKER), Majid Naderi, Matthew J. Chinn and Robert R. Brown

#### **Session-26 : Simulated Moving Bed**

- 10:20 SMB Operation for the Three-Fraction Separation (#275); Galatea Paredes (SPEAKER), Joachim Stadler and Marco Mazzotti
- 10:40 Varicol, Powerfeed and Modicon Operations of SMB Unit with Small Number of Columns (#335); Ziyang Zhang (SPEAKER), Marco Mazzotti and Massimo Morbidelli
- 11:00 Thermally Assisted SMB Systems (#348); Jeung-Kun Kim, Nadia Abunasser, Phillip C. Wankat (SPEAKER), Yoon-Mo Koo and Andrew Stawarz
- 11:20 Design of the Simulated Moving Bed Reactor for Diethylacetal Production (#366); Viviana M.T.M. Silva (SPEAKER) and Alirio E. Rodrigues
- 11:40 Modelling and Simulation of Parex Process (#367); Mirjana Minceva (SPEAKER) and Alirio E. Rodrigues

#### **Session-27 : Adsorbed Phases**

- 10:20 Structural Study of CHCl<sub>3</sub> Molecular Assemblies in the Micropore Using with X-ray Techniques (#355); Taku Iiyama (SPEAKER), Yoshie Kobayashi, Atsushi Matsumoto, Yoshitaka Nakahigashi and Sumio Ozeki
- 10:40 Effect of Confinement on Chemical Reaction Kinetics (#356); Erik E. Santiso (SPEAKER) and Keith E. Gubbins
- 11:00 Structure of Monolayer Water on the Hydroxylated Chromium Oxide Surface (#396); Shigeharu Kittaka (SPEAKER), Hiroyuki Sugiyama, Shuichi Takahara and Kichisuke Nishimoto
- 11:20 Gate Adsorption Mechanism of CO<sub>2</sub> on Organic-Inorganic Hybrid Latent Porous Crystals (#440); Hiroshi Noguchi, Shunsuke Ohnishi, Atsushi Kondo, Kouji Nakabayashi, Hirofumi Kanoh (SPEAKER) and Katsumi Kaneko
- 11:40 Influence of Organics on Structure of Water Adsorbed on Activated Carbons (#121); Vladimir Gun'ko (SPEAKER), V.A. Turov, Roman Leboda, Jadwiga Skubiszewska-Zieba and M D. Tsapko

#### **POSTERS-1 (MONDAY)**

- 1 Cellulose Based Adsorbent Materials for the Dehydra-



- tion of Ethanol Using Thermal Swing Adsorption (#103); Tracy Benson and Clifford E. George (SPEAKER)
- 2 N-Butane Adsorption Capacity of Hybrid Sorbent Material Including Activated Carbon (BAX 1100) and Phase Change Material (PCM) for Adsorption Heat Storage (#106); Wolfgang Zimmermann and Juergen Keller (SPEAKER)
- 3 Physical Justification of the Dubinin-Radushkevich (DR) Equation and its Refinement (#109); Andrei V. Tvardovski (SPEAKER), Vyacheslav A. Mironov and Anatolii A. Fomkin
- 4 Thermogravimetric and Sorption Measuring Instruments (#113); Juergen Keller (SPEAKER), Erich Robens and C. du Fresne von Hohenesche
- 5 Structural and Energetic Characteristics of Silicas Modified by Organosilicon Compounds (#122); Vladimir Gun'ko, Vladimir I. Zarko, Daniel J. Sheeran, Steve M. Augustine and Jonathan P. Blitz (SPEAKER)
- 6 Synthesis and Characterization of Zirconium Based Inorganic Ion Exchangers (#127); Anatoly I. Bortun (SPEAKER), Clive J. Butler and James J. Pardini
- 7 Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solution onto Cement Kiln Dust (#130); Yehia H. Magdy (SPEAKER), Ebrahim E. Ebrahim and Abdel -Rahman M
- 8 Predictions of H<sub>2</sub>S Breakthrough Capacity of Activated Carbons at Low Concentrations of Hydrogen Sulfide (#133); Andrey Bagreev (SPEAKER) and Teresa J. Bandosz
- 9 Optimisation of Isotherm Analysis for Basic Dye Adsorption by Kudzu (#136); Stephen J. Allen (SPEAKER), Quan Gan, Ronan Matthews and Pauline Johnson
- 10 Kinetic Coefficients of Simple Adsorbates in Narrow Pores (#140); Yuriy K. Tovbin (SPEAKER), Alexander B. Rabinovich, Vladimir N. Komarov and Mikhail A. Mazo
- 11 Adsorption of Iodine and Organic Iodine Compound by Uric Acid and Concomitant Disintegration of the Crystal in Water (#142); Saburo Shimabayashi (SPEAKER), Ikuko Okamoto, Tomomi Kojima and Tomoaki Hino
- 12 Modelling of Monomolecular Adsorption Kinetics Employing the Method of Probabilistic Cellular Automaton (#144); Vera V. Varfolomejeva (SPEAKER), Sergey B. Konyguine and Ashot G. Sanoyan
- 13 Adsorption of Selenium In Zeolites: a Tight-Binding Grand Canonical Monte-Carlo Study (#148); Roland J.-M. Pellenq (SPEAKER) and Christophe Bichara
- 14 Determination of Critical Bed Length and Performances from Non-Optimal Cyclic PSA Experiments without Breakthrough. (#156); Karine Bonnot, Daniel Tondeur (SPEAKER) and Ling Ai Luo
- 15 Reuse of Methyl Bromide Fumigant Using a Recirculating Fixed Bed Zeolite Adsorber (#160); Satoru Morishita (SPEAKER), H. Ted Chang, Kazuki Yamana, Jin-Eon Sohn, Yuichi Murayama and Eiji Furuya
- 16 Fundamental Mechanism of Combined Sorption of Highly and Weakly Soluble VOC into Aqueous Slurries of Activated Carbon (#167); Angelique Dubray (SPEAKER) and Jacques O.M. Vanderschuren
- 17 Adsorption of Sub- and Supercritical Fluids on Activated Carbon (#171); Reiner Staudt (SPEAKER), Alexander Herbst and Peter Harting
- 18 Effect of Oriented Immobilization of Protein Ligands Assessed by Shallow Bed Experiments, and Real Time Biosensors (#175); Alfred Zochling, Rainer Hahn, Anne Tscheliesnig, Manfred Schuster, Erich Wasserbauer and Alois Jungbauer (SPEAKER)
- 19 Two and Three Dimensional Models for the Design of Metal Hydride Hydrogen Storage Systems (#180); Sarang A. Gadre, Armin D. Ebner and James A. Ritter (SPEAKER)
- 20 Adsorption Characteristics of Nitrogen and Oxygen on Ion-Exchanged Zeolites (#184); Bok-Reon Kim (SPEAKER), Byeong-Ho Kim, Yang-Gon Seo and Jou-Hyeon Ahn
- 21 The Study of Adsorption of Activated Carbon by the Pretreatment of MO-CVD and in Combination with the Ozone Oxidation for Odor Control (#186); Jiann-Hwa You and Hung-Ming Wu (SPEAKER)
- 22 The Dynamic Adsorption Properties of Phenolic Resin Carbons (#191); Martin Smith (SPEAKER)
- 23 Adsorption of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and Ar in Potassium Chabazite (#196); Paul A. Webley and Paul A. Webley (SPEAKER)
- 24 Non-Isothermal Carbon Dioxide, Nitrogen and Helium Adsorption with NaY: Effect of the Carrier Gas on Breakthrough and Thermal Transients (#200); Peter J.E. Harlick and F. Handan Tezel (SPEAKER)
- 25 A Complete Experimental Procedure for the Determination of the Gas Separation Capacity of Adsorbents (#202); Riad Khoder Agha, Guy De Weireld and Marc Frere (SPEAKER)
- 26 A New Method for the Determination of Low Coverage Adsorption Heats for Zeolite-VOC Systems (#203); Xavier Canet (SPEAKER), Joelle Nokerman, Guy De Weireld and Marc Frere
- 27 Effects of Activation on the Structure and Adsorption Properties of a Nanoporous Carbon Using Molecular Simulation (#207); Surendra K. Jain (SPEAKER), J. Pickunic, Roland J.-M. Pellenq and Keith E. Gubbins
- 28 Immuno-Selective Extraction Followed by High Performance Liquid Chromatographic Determination for Monitoring of Pesticides in Different Matrices (#210); Seyed Jamaledin Shahtaheri (SPEAKER) and Derek Stevenson
- 29 Influence of Presence of Inert Impregnant (NaCl) on Adsorptive Characteristics of Activated Carbon (#214); Stefan Zietek (SPEAKER), Andrzej Swiatkowski, R. Szmigielski and D. Palijczuk
- 30 (to be announced)
- 31 Theoretical Derivation and Implications of the Binary Adsorption Isotherm (#221); James B. Condon (SPEAKER)
- 32 Adsorption and Desorption Characteristics of Maltooligosaccharides for the Surface Treated Activated Carbons (#224); Jung Wook Yoo (SPEAKER), Tae Young Kim, Sung Yong Cho and Seung Jai Kim
- 33 Removal of Heavy Metal-Cyanide Complexes by Biosorption (#226); Sun Kyu Park, Tae Young Kim (SPEAKER), Sung Yong Cho and Seung Jai Kim
- 34 ESR-Active Site in Lithium Chloride-Supported Mesoporous Silica (#235); Naotaka Chino, Katsuki Inoue (SPEAKER), Masaru Ogura, Jun Izumi and Tatsuya Okubo
- 35 Kinetics of Adsorption of N-Butane on Silicalite by Transient Non-Equilibrium Molecular Dynamics. (#243); Jean Marc Simon (SPEAKER), Armelle Decrette and Jean Pierre Bellat

- 36 Adsorption Equilibrium of Light Mercaptans on Faujasites (#246); Guy Weber (SPEAKER), Jean Pierre Bellat, Christian Paulin, Sophie Limborg-Noetinger and Michel Thomas
- 37 Adsorptivity Control and Microcalorimetric Characterization of Silanized Porous Silica (#249); Akihiko Matsumoto (SPEAKER), Takahiro Kogawa and Kazuo Tsutsumi
- 38 Synthesis and Adsorption Characteristics of Nanoporous Graphite-Derived Carbon-Silica Composites (#251); Zheng-Ming Wang (SPEAKER), K. Hoshino, K. Shishibori, M. Yamagishi, Hirofumi Kanoh and Kenta Ooi
- 39 Model of Exchange Adsorption from Multi-components Systems (#255); Nina Eltekova and Yuri Eltekov (SPEAKER)
- 40 Adsorbent Selection by Functional Group Interaction Screening for Peptide Recovery (#259); Renze Wijntje (SPEAKER), Hans Bosch, Andre B. de Haan and Paul J.T. Bussmann
- 41 Micropore Adsorption Dynamics in Synthetic Carbons (#261); Gudrun Reichenauer (SPEAKER)
- 42 Selective Adsorption of Carbohydrates by Reversible Chemical Complexation (#264); Johan A. Vente (SPEAKER), Hans Bosch, Andre B. de Haan and Paul J.T. Bussmann
- 43 Electrothermal Desorption in an Annular - Radial Flow - ACFC Adsorber - Mathematical Modeling (#270); Menka Petkovska (SPEAKER), Danijela Antov and Patrick Sullivan
- 44 Coupling Chromatography and Crystallization for Efficient Separations of Isomers - Application Oriented Aspects (#273); Knut Gedicke (SPEAKER), Wolfgang Beckmann, Andreas Brandt, Uwe Budde and Dragomir Sapoundjiev
- 45 Reception of Ion Exchange Composite Material on the Basis of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene (#277); Andrey Kuznetsov (SPEAKER) and Tamara Anan'eva
- 46 Enantioseparation by Chiral Membrane-Supported Enrichment and Subsequent Crystallization (#282); Axel Seebach (SPEAKER), Heike Lorenz and Andreas Seidel-Morgenstern
- 47 Mercury Ion Recovery Using Natural and Crosslinked Chitosan Membranes (#284); Rodrigo S. Vieira and Marisa M. Beppu (SPEAKER)
- 48 Thermodynamic Characteristics of Adsorption and Biological Activity of Dimethylhydrazine Transformation Products (#286); Pavel M. Kabanov (SPEAKER)
- 49 Reference Isotherms of Nitrogen and Argon on a Series of Y Zeolites (FAU) (#289); James P. Olivier (SPEAKER)
- 50 Comparison of Adsorption Properties of Polymer-Templated Mesoporous Silicas with Incorporated Niobium (#291); Izabela Nowak (SPEAKER), Mietek Jaroniec and Maria Ziolek
- 51 Adsorption Monitoring of Hydrothermal and Thermal Stability of Polymer-Templated Mesoporous Materials (#295); Ewa Celer (SPEAKER), Michal Kruk and Mietek Jaroniec
- 52 Chiral Separation of Bupivacaine by Simulated Moving Bed (#302); Soon Koo Han, Joong Ki Lee, Tae-Jin Park and Kyung Ho Row (SPEAKER)
- 53 Synthesis and Electrochemical Characterization of Nanoporous Metallic Platinum (#310); Hirofumi Kanoh (SPEAKER), Tsutomu Itoh, Toshinari Onoe and Katsumi Kaneko
- 54 Studies on Selective Adsorbents for Oxo-anions. NO<sub>3</sub> - Adsorptive Properties of Ni-Fe Layered Double Hydroxide in Seawater (#314); Satoko Tezuka (SPEAKER), Ramesh Chitrakar, Akinari Sonoda, Kenta Ooi and Tahei Tomida
- 55 Computational Studies for Adsorption of Chlorinated Hydrocarbon into Y-Type Zeolite by the Molecular Dynamics Method (#316); Kazuyuki Chihara, Tsuyoshi Sasaki, Ikue Umeyama (SPEAKER), Michi Watanabe, Takuya Terakado, Yosuke Kaneko, Hisashi Mizuochi, Taro Ninomiya and Shingo Miyamoto
- 56 Evaluation of Surface Characteristics of Synthetic Hydroxyapatites by Microcalorimetric Measurement (#320); Toshiaki Hatsushika (SPEAKER) and Naoya Miyajima
- 57 Rapid and Easy Synthesis of Ordered Mesoporous Silica by Vacuum-assisted Solvent Evaporation Method (#325); Akira Endo (SPEAKER), Takuji Yamamoto, Yuki Inagi, Satoko Fujisaki, Harumi Aoyagi, Takao Ohmori and Masaru Nakaiwa
- 58 Salicylic Acid Adsorption onto Sephadex SP206 in view of its Purification by Thermal Parametric Pumping (#334); Marta Otero, Miriam Zabkova and Alirio E. Rodrigues (SPEAKER)
- 59 Study of Binary Adsorption at Supercritical Conditions (#341); Arvind Rajendran (SPEAKER), Stefan Ottiger, Marco Mazzotti and Massimo Morbidelli
- 60 Automatic Control of Simulated Moving Beds-Nonlinear Isotherm (#346); Gultekin Erdem (SPEAKER), Stefanie Abel, Manfred Morari, Marco Mazzotti and Massimo Morbidelli
- 61 Dynamics of Carbon Dioxide Breakthrough in a Carbon Monolith (#352); Hyungwoong Ahn and Stefano Brandani (SPEAKER)
- 62 On the Role of Local Correlations on Invasion Percolation Fractal Dimension (#358); Raul H. Lopez (SPEAKER), Ana M. Vidales and Giorgio Zgrablich
- 63 Monte Carlo Investigation of the Water Adsorption Behavior in MFI-Type Zeolites for Different Si/Al Ratios with Regard to Heat Transformation Applications. (#363); Stefan K. Henninger (SPEAKER), Ferdinand P. Schmidt, Tomas Nunez and Hans-Martin Henning
- 64 Adsorption of Inflammatory Cytokines by Activated Carbons (#368); Kvita Bardakhivska, Mairead C. Murphy, Veronika V. Sarnatskaya, Ekaterina A. Snezhkova, David Muller, Valeriy N. Maslenny, Sergey Mikhalevsky (SPEAKER) and Vlady Nikolaev
- 65 Adsorption Competitive Isotherms of Chiral Molecules from Frontal Analysis (#370); Ivanildo J. Silva Jr. (SPEAKER), Vinicius de Veredas, Marco Antonio G. dos Santos and Cesar Costapinto Santana
- 66 Adsorbent Optimization for Heat Storage: Estimation of Achievable Energy Densities from Analytical Thermodynamic Model (#372); Ferdinand P. Schmidt (SPEAKER), Stefan K. Henninger, Tomas Nunez, Hans-Martin Henning and Eduardo D. Glandt
- 67 Hysteresis and Spinodal in Nanopores by Adsorption Cellular Automata (#374); Illam Park (SPEAKER)
- 68 Thermodynamic Equilibrium Calculations of Systems with Two or More Adsorbed Phases (#376); Vladimir F. Cabral (SPEAKER), Marcelo Castier and Frederico W. Tavares
- 69 Simulation of Cyanogen Chloride Adsorption in Beds of ASZM-TEDA Using Concentration Layer Approximation with Comparison to Experimental Data (#381);

- Donald R. Cahela (SPEAKER) and Bruce J. Tatar-chuk
- 70 Modeling Adsorption Competition Between TCE and Natural Organic Matter Using a Competitive Adsorption Framework (#384); Andrew Wigton and James E. Kilduff (SPEAKER)
- 71 Temperature-Swing Adsorption Compressor (TSAC) for Closed-Loop Air Revitalization System (#389); Yuan Wang, Celio L. Cavalcante Jr., M. Douglas LeVan (SPEAKER), Lila M. Mulloth and Dave L. Affleck
- 72 Sulfur Reduction in Fuels Using Adsorption in Zn-Y And Ni-Y Zeolites: Equilibrium Measurements (#392); Mona Lisa M. Oliveira, F. Murilo T. de Luna, Neuma M.S. Buarque, Hugo L.B. Buarque, Hosiberto B. de Sant'anna, Celio L. Cavalcante Jr., Diana C.S. Azevedo (SPEAKER) and Celmy B.M. Barbosa
- 73 Porosity and Magnetism of Nanomagnetite-Dispersed Single Wall Carbon Nanohorn Assemblies (#395); Shigenori Utsumi (SPEAKER), Hirofumi Kanoh, Masako Yudasaka, Sumio Iijima and Katsumi Kaneko
- 74 Neutron Scattering Study on Dynamics of Water Molecules Confined in MCM-41 (#398); Shuichi Takahara (SPEAKER), Shigeharu Kittaka, Toshinori Mori, Yasushige Kuroda, Toshio Yamaguchi and Marie-Claire Bellissent-Funel
- 75 Adsorption Refrigeration Device Using a Solar Collector Coupled with a Reflector/Shadow System (#404); Jose Espinola Junior and Jose Mauricio Gurgel (SPEAKER)
- 76 Adsorption and Photocatalytic Decomposition of Volatile Organic Compounds on Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>-Silica Beads (#410); Tahei Tomida (SPEAKER), Naoyuki Okada, Masahiro Katoh and Sigekazu Katoh
- 77 Ft-Ir Study of Anion Adsorption onto Novel Synthesized Chelating Fiber and its Modeling under Various Ph (#412); Young Gun Ko (SPEAKER), Ung Su Choi and Dong Hun Shin
- 78 Solvent Recovery By PSA, an Experimental and a Simulation Study (#419); Kazuyuki Chihara, Hajime Minaki (SPEAKER), Tadahiro Aikou and Takashi Kaneko
- 79 Cost-Effective Solution for Multi-Component Adsorption Models Using a Laptop Computer (#424); Katsumi Yokoyama (SPEAKER), Ted H. Chang, Hideki Furuya, Hiroki Wada and Eiji Furuya
- 80 Synthesis under Microwave Radiation and Characterization of MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve (#428); Hongxia Xi (SPEAKER), Huan Wang, Lifei Wei, Shuntao Zheng and Zhong LI
- 81 Simultaneous Determination of Intrinsic Adsorption and Diffusion of N-Butane in Activated Carbons Using Tap Reactor (#432); Vanessa Fierro (SPEAKER), Thierry Decamp, Yves Schuurman and Claude Mirodatos
- 82 An Energy Flow Analysis of a Solar Desiccant Cooling Equipped with a Honeycomb Adsorber (#434); Masashi Ohkura (SPEAKER), Motonobu Goto, Tsutomu Hirose, Akio Kodama and Hiroshi Okano
- 83 Liquid-Phase Adsorption of Hydrocarbons on X and Y Zeolites (#436); Inge Daems (SPEAKER), Ph Lefflaive, A. Methivier, Joeri F.M. Denayer and Gino V. Baron
- 84 Chemical Behaviour of Natural Zeolite Tuff in Aqueous Medium, Natural and Acidic (#438); Fehime Ozkan (SPEAKER), Hakan Avsar and Asli Ertan
- 85 Performance of a Multipass Honeycomb Adsorber Regenerated by Adirect Hot Water Heating (#442); Naoki Watanabe (SPEAKER), Akio Kodama, Tsutomu Hirose, Motonobu Goto and Hiroshi Okano
- 86 Effect of Chemical Modification on Porous Structure and Adsorption Properties of Fly Ashes (#444); Zenon Sarbak (SPEAKER) and Malgorzata Kramer-Wachowiak
- 87 Desorption Kinetics of Phenol under Ultrasonic Field (#446); Zhong LI (SPEAKER), Xiangbin LI, Hongxia Xi, Kefeng Xu, Xing Gu and Shujin Wang
- 88 Adsorptive Properties of Biobased Adsorbents (#448); Leszek Czepirski (SPEAKER), Ewa Komorowska - Czepirska and Joanna Szymonska
- 89 Extended Short Cycle Time Analysis of Pressure Swing Adsorption with Nonlinear Adsorption Isotherm (#454); Takuya Nakamura (SPEAKER), Motonobu Goto, Tsutomu Hirose and Akio Kodama
- 90 Mercury Removal from Wastewaters by Hydroxyapatite (#457); Patricia Reis, Neuman Solange de Resende, Tito Livio Moitinho Alves (SPEAKER) and Vera Maria Martins Salim
- 91 Influence of Ad-Ad Interactions on the Adsorption of Binary Mixtures on Bivariate Heterogeneous Substrates (#461); Fernando M. Bulnes, Jose L. Riccardo (SPEAKER) and Antonio J. Ramirez-Pastor
- 92 Influence of Adsorbent-Adsorbate Interaction on the Adsorption Mechanism. Monte Carlo Simulations. (#463); Bogdan Kuchta (SPEAKER) and Lucyna Firlej
- 93 Using Zeolite in Determination of Morphine in Plasma of Addicts by High Performance Liquid Chromatography (#465); Mahmoud Ghazi-Khansari (SPEAKER), Rezvan Zendehelel and Morteza Piralihamandi
- 94 Combined Enterosorbents for Removal of Radionuclides and Heavy Metals and for Normalization of the Basic Biochemical Parameters of Human Organism (#469); Volodymyr V. Strelko (SPEAKER), Nikolai Kartel, Sergei Chernov, Irina Speranskaya, Ruslana Kharchuk and Yuriy Polyachenko
- POSTERS-2 (TUESDAY)**
- 1 Diffusion of Particles Adsorbed on Reconstructive Surface (#105); Natalya A. Tarasenko, Lubomir Jastrabik and Alexander A. Tarasenko (SPEAKER)
- 2 Description of Multicomponent Adsorption and Absorption Phenomena from a Single Viewpoint (#108); Andrei V. Tvardovski (SPEAKER), Daniel Tondeur and Eric Favre
- 3 Experimental and Analytic Investigations of the Kinetics of Adsorption Processes of Pure Gases (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) and Water Vapor (H<sub>2</sub>O) (#111); Marc Seelbach, Nadia Iossifova, Runxi He and Juergen Keller (SPEAKER)
- 4 Prediction of Multi-Component Adsorption Equilibrium for a Mixture of Supercritical Gases (#114); Li Zhou (SPEAKER), Qin Wu, Jiaquan Wu and Yaping Zhou
- 5 A Novel Method for Preparing MCM-41 Functionalized with Various Polyamines Designated for Oxyanion Absorbent (#126); Hideaki Yoshitake (SPEAKER), Emi Koiso, Takashi Tatsumi, Haruyuki Horie and Hiroyuki Yoshimura
- 6 (to be announced)
- 7 Integrating Gas Sorption with Mercury Porosimetry (#132); Sean P. Rigby (SPEAKER)
- 8 Role of Solution Chemistry on Cu<sup>2+</sup> And Ni<sup>2+</sup>



- Adsorption at Solid/Liquid Interface (#135); Tushar Sen (SPEAKER)
- 9 Vapour - Liquid Coexisting Curves of Simple Adsorbate in Complex Porous Systems (#139); Yuriy K. Tovbin (SPEAKER), Denis V. Yeremich and Lubov K. Zhidkova
  - 10 Phenol Sorption with Biomass (#141); Esther M. Sulman (SPEAKER), Natalie N. Komarova and Mikhail G. Sulman
  - 11 Molecular Dynamics Studies of Two Particles in a Rectangular Box (#143); Soong-Hyuck Suh (SPEAKER), Jae-Wook Lee, Hee Moon and J.M.D. MacElroy
  - 12 Perovskite Type Ceramic Sorbents for Production of Oxygen Enriched Carbon Dioxide Stream at High Temperatures (#146); Qing Yang (SPEAKER) and Jerry Lin
  - 13 Preparation and Characterization of Nanoporous Ceria Containing Heteroatoms, With and Without a Matrix (#151); Charis R. Theocharis (SPEAKER), Maria Christophidou and Georgia Kyriacou
  - 14 Molecular Simulation of Aromatic Isomers Separation Performance on Fau Zeolites for Simulated Moving Bed Process (#159); Zhengfei Ma (SPEAKER), Daishi Guo, Xiaoqin Liu and Huqing Yao
  - 15 Non-Ionic Surfactant Adsorption on Cellulose: Equilibrium and Kinetics (#165); Luuk K. Koopal (SPEAKER), Bert Torn, Arie de Keizer and J. Lyklema
  - 16 (to be announced)
  - 17 Prediction of Alkane-Alkene Selectivity in Silicalite Zeolite by Molecular Simulation (#173); Pierre Pascual (SPEAKER), Anne Boutin, Bernard Tavitian, Philippe Ungerer and Alain H. Fuchs
  - 18 2D Automatum Simulation of Bubble Growth by Solute Diffusion in Correlated Porous Media (#177); Carlos Felipe, Raul H. Lopez, Ana M. Vidales and Armando Dominguez (SPEAKER)
  - 19 A Study on Adsorption Equilibria for Oxygen and Nitrogen into Carbon Nanotubes (#183); Byeong-Ho Kim (SPEAKER), Bok-Reon Kim and Yang-Gon Seo
  - 20 Adsorption Equilibria of Gases and Vapours on Zeolites and Catalysts (#185); Reiner Staudt (SPEAKER), Alexander Herbst, Mohammed ElAnkhar and Juergen Keller
  - 21 (to be announced)
  - 22 Structural Characterization of Porous Carbonaceous Materials Using High Pressure Adsorption Measurements (#195); Youssef Belmabkhout (SPEAKER), Marc Frere and Guy De Weireld
  - 23 Determination of the Henry Constant for Zeolite-VOC Systems Using Massic and Calorimetric Adsorption Data (#197); Joelle Nokerman, Xavier Canet and Marc Frere (SPEAKER)
  - 24 Separation of Troger's Base Enantiomers through a Combination of Simulated Moving Bed Chromatography and Crystallization (#204); Mohammad Amanullah (SPEAKER), Stefanie Abel and Marco Mazzotti
  - 25 Toluene/Xylene Separation by Using Simulated Moving Bed Process (#209); Youn-Sang Bae (SPEAKER), Sung-Ha Im, Kang-Man Lee and Chang-Ha Lee
  - 26 Adsorption of Binary Ethane/Carbon Dioxide Mixtures in MCM-41: Experiment and Molecular Simulation (#211); Yufeng He (SPEAKER) and Nigel A. Seaton
  - 27 Dependence of the Adsorbed Amount of Insulin on the Amount of the Displaced Methanol from Stationary Phase in Reversed-Phase Liquid Chromatography (#215); Xindu Geng (SPEAKER)
  - 28 Development of New Effective Biogas Adsorption Storage Technology (#220); Shuji Himeno (SPEAKER), Toshiya Komatsu and Shoichi Fujita
  - 29 Prediction of Axial and Radial Dispersion Coefficient in Packed Thread in Bobbins (#223); Dilenio P. Souza, Selene Guelli U. de Souza and Antonio Augusto Ulson de Souza (SPEAKER)
  - 30 Concentration and Recovery of SO<sub>2</sub> from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption (#225); Wen-jian Huang, Chao-yuh Chen and Cheng-tung Chou (SPEAKER)
  - 31 Adsorption and Separation Characteristics of Herbicides onto Activated Carbons (#227); Tae Young Kim, Seung Jai Kim, Ki Wan Lee, Rok Ju Chang and Sung Yong Cho (SPEAKER)
  - 32 Preparation of Active Carbons for Adsorption Cooling System (#238); Bronislaw T. Buczek (SPEAKER), Elizia Klimowska and Elzbieta Vogt
  - 33 Infrared Spectroscopic Studies of Ethylene Adsorbed on Silicalite: Experiments and Molecular Dynamics Simulations (#245); Veronique Bernardet, Armelle Decrette, Jean Marc Simon, Odile Bertrand, Guy Weber (SPEAKER) and Jean Pierre Bellat
  - 34 Improvement of Pressure Swing Adsorption for Medical Oxygen Supply Using Stop-Go Process Simulation (#248); Teruhiko Ouchi (SPEAKER), Takahiro Ohara and Kazuyuki Chihara
  - 35 Molecular Simulation for Adsorption of Chlorinated Hydrocarbons into High-Silica Zeolites (#250); Kazuyuki Chihara (SPEAKER), Michi Watanabe, Tsuyoshi Sasaki, Ikue Umeyama and Shingo Miyamoto
  - 36 Determination of Multi-Component Diffusivities of Branched Paraffins in Silicalite by Concentration Pulse Chromatography (#254); Catherine Laroche (SPEAKER) and Patrick Peslerbe
  - 37 Water Sorption from Hydrocarbon Solution by A-Type Zeolites (#256); Nina Eltekova and Yuri Eltekov (SPEAKER)
  - 38 Automatic Filtering and Reodorization of Adsorbed Natural Gas Storage Systems (#260); Isabel A.A.C. Esteves (SPEAKER), M.S.S. Lopes, P.M.C. Nunes and Jose P.B. Mota
  - 39 Simulation of Preparative Solvent Gradient Chromatography of Polypeptides (#263); Lars Aumann (SPEAKER), Marco Mazzotti, Massimo Morbidelli, Klaus Buescher and Berthold Schenkel
  - 40 Competitive Adsorption Properties of Multiple Heavy Metal Ions onto Microporous Titanosilicates ETS-10 (#269); Lu Lv, George X.S. Zhao (SPEAKER), Fabing Su and Phai Ann Chia
  - 41 Application of Nonlinear Frequency Response to Adsorption Systems with Complex Kinetic Mechanisms (#271); Menka Petkovska (SPEAKER)
  - 42 Effect of Confinement on Freezing in Cylindrical Pores (#276); Francisco R. Hung (SPEAKER), Benoit Coasne, Keith E. Gubbins, Flor R. Siperstein and Malgorzata Sliwiska-Bartkowiak
  - 43 Propane/Propylene Separation by SBA-15 And pi-Complexated Ag-SBA-15 (#280); Carlos A. Grande (SPEAKER), Norberto Firpo, Elena Basaldella and Alirio E. Rodrigues
  - 44 Adsorption of Organics on MSC5A in Supercritical CO<sub>2</sub>, Molecular Simulation (#283); Kazuyuki Chihara, Naoki Omi, Ryouta Suzuki (SPEAKER) and Yusuke Inoue
  - 45 Experimental Study and Modeling of Adsorption of



- Amoxicillin on Chitosan Beads in Stirred Tanks (#285); Wellington S. Adriano, Vinicius de Veredas, Cesar Costapinto Santana and Luciana R.B. Gonçalves (SPEAKER)
- 46 Synthesis of Chiral Stationary Phases for Use in Simulated Moving Bed Unit (#288); Caroline V. Gonçalves (SPEAKER), Cesar Costapinto Santana, Marcos J.S. Carpes and Carlos Roque C. Duarte
- 47 The Use of Thermodynamic Characteristics of Adsorption for Identification of Isomeric Organic Compounds via Gas-Adsorption Chromatography. (#290); Alexey K. Buryak (SPEAKER)
- 48 Removal of Adsorbed Organic Impurities from Surface of Spent Catalysts Pd/Activated Carbon (#292); Lidia Dabek, Andrzej Swiatkowski (SPEAKER) and Jerzy Dziaduszek
- 49 Pore Trapping as a Mechanism for Sorption - Desorption Hysteresis (#300); Gokul Thirumalai, Aluisio Pimenta and James E. Kilduff (SPEAKER)
- 50 Evaluation of Polytetrafluoroethylene Surfaces by Nitrogen Physisorption and Effects of Alkali Etching (#305); E. Loren Fuller (SPEAKER)
- 51 Adsorption Properties of Nitrogen, Carbon Dioxide and Nitrogen Dioxide onto Mesoporous Chromium Silicate (#312); Masahiro Katoh (SPEAKER), Tahei Tomida and Manabu Shinkawa
- 52 Adsorption Removal of the Mixed Organic Solvent Stream by Y Type High Silica Zeolite (#315); Kazuyuki Chihara, Kazunori Hijikata (SPEAKER), Ikue Umeyama, Hideaki Yamaguchi, Hiroyuki Suzuki and Yasushi Takeuchi
- 53 Experimental Research on Continuous Adsorption Water Uptaking from Air (#319); Ruzhu Wang (SPEAKER), Y.F. Liu and Z.Z. Xia
- 54 Production and Characterization of Adsorbent Materials from an Industrial Waste (#323); Sebastien Rio, Catherine Faur-Brasquet (SPEAKER), Laurence Le Coq and Pierre Le Cloirec
- 55 Electrical Conductivity Change of Single Wall Carbon Nanohorn Assemblies on CO<sub>2</sub> Adsorption (#332); Kouki Urita (SPEAKER), Hirofumi Kanoh, Masako Yudasaka, Sumio Iijima and Katsumi Kaneko
- 56 High Precision Volumetric Gas Adsorption Apparatus (#339); Kazuyuki Nakai (SPEAKER), Joji Sonoda, Haruo Iegami and Hiromitsu Naono
- 57 Column Dynamics of VOC Adsorption on Mesoporous Materials (#343); Wang Geun Shim, Moon Sang Yang, Seung Phil Choi, Jae-Wook Lee and Hee Moon (SPEAKER)
- 58 Texture Characterisation of Foams Based on Poly (E-Caprolactone) - Clay Nanocomposites by Image Analysis of X- Ray Microtomography and Mercury Porosimetry (#347); Silvia Blacher (SPEAKER), Fabrice Stassin, A. Leonard, R. Pirard, M. Crine, R. Jerome and Jean-Paul Pirard
- 59 On the Chromatographic Measurement of Equilibrium Isotherms Using Large Concentration Steps (#350); Stefano Brandani (SPEAKER)
- 60 Separation of Linear and Branched Alkanes by Pressure Swing Adsorption. (#351); Alexandre F.P. Ferreira (SPEAKER) and A. Bliet
- 61 Concentration-Dependent Diffusion of Basic Dyes on Granular Activated Carbon and Natural Zeolite (#357); Mirjana Minceva (SPEAKER), Verka Meshko, Liljana Markovska and Alirio E. Rodrigues
- 62 Molecular Simulation of Vapor Adsorption in Single-Walled Carbon Nanotube Bundles (#361); Jose P.B. Mota (SPEAKER), Sandeep Agnihotri and Massoud Rostam-Abadi
- 63 An Investigation of the Interaction of Porous Materials and Organic Solvents by Liquid and Vapour Sorption Techniques (#364); Frank E. Thielmann (SPEAKER), Manaswini Acharya and Pirre Ylä-Maihaniemi
- 64 Evaluating Possible Materials for Light Gas Separations Using Computer Simulations (#369); Martha C. Mitchell (SPEAKER), Marco Gallo, James Autry and Tina M. Nenoff
- 65 Treatment of Petroleum Wastewater by Biomass Adsorption: Dynamics of Fixed Bed Column (#371); Elba Gomes dos Santos, Odelsia Alsina (SPEAKER) and Flavio Luiz Honorato da Silva
- 66 Theoretical and Experimental Analysis for the CO<sub>2</sub> Adsorption on Hydrotalcites at Low Temperature (#373); Jose L. Soares, Gustavo L. Casarin, Regina F.P. M. Moreira and Alirio E. Rodrigues (SPEAKER)
- 67 Monte Carlo Simulation of Binary and Ternary Mixtures Adsorbed on Heterogeneous Surfaces (#375); Vladimir F. Cabral, Marcelo Castier and Frederico W. Tavares (SPEAKER)
- 68 Optimization of the Expanded Bed Fluidodynamic Using Response Surface Methodology (#380); Libia Conrado (SPEAKER) and Cesar Costapinto Santana
- 69 Study of the Process of Applied Biosorption to the Treatment of Used Lubricating Oils (#382); Albina da S. Moreira, Marcia M.L. Duarte (SPEAKER), Gorete Macedo and Julio Nandenha
- 70 Diffusion-Controlled Sorption Hysteresis (#388); Peter I. Ravikovitch (SPEAKER) and Alexander V. Neimark
- 71 Simulation of Liquid Adsorption in Fixed Bed Using Surface Excess Isotherms and Adsorbate-Solid Solution Theory (#391); Agnes de Paula Scheer, Luiz Fernando Lima Luz Jr., Oscar Felipe von Meien and Maria Regina Wolf Maciel (SPEAKER)
- 72 Methane Adsorption Storage Using Microporous Carbons Obtained from Coconut Shells (#393); J. Cassia S. Araujo, A. Eurico B. Torres, Diana C.S. Azevedo (SPEAKER), Celio L. Cavalcante Jr. and Emerson F. Jaguaribe
- 73 Propylene Recovery from Propylene/Propane/Nitrogen Mixture by PSA Process (#397); Sang-Sup Han (SPEAKER), Jong-Ho Park, Jong-Nam Kim and Soon-Haeng Cho
- 74 Adsorption of Nonylphenol Ethoxylates in the Presence of Competing Natural Organic Matter (#399); Akira Yuasa (SPEAKER), Fusheng Li, Eon-Jeong Cheong and Yoshihiko Matsui
- 75 Adsorption of N-Alkanes on ZSM-5: Influence of the Si/Al Ratio and the Synthesis Method on Low Coverage Adsorption Properties (#407); Ilbige Cigdem Arik (SPEAKER), Joeri F.M. Denayer and Gino V. Baron
- 76 Simulated Water Adsorption Isotherms in Hydrophilic and Hydrophobic Cylindrical Nanopores (#411); Alberto Striolo (SPEAKER), Pavanandan K. Naicker, Ariel A. Chialvo and Peter T. Cummings
- 77 Improved Purge Step in Pressure Swing Adsorption for CO Purification. (#415); Hideki Miyajima (SPEAKER), Akio Kodama, Motonobu Goto and Tsutomu Hirose
- 78 Selective Adsorption of a Substance Derived from Saccharides onto Synthetic Resin Particles (#420); Hideo Hattori (SPEAKER), Kiyohiko Tajima, Ted H. Chang, Takashi Murayama and Eiji Furuya

- 79 Chromium Ion Exchange in Zeolite NaY (#426); Fernando Cesar Gazola, Celia Regina G. Tavares, Maria Angelica S.D. Barros, Pedro Augusto Arroyo (SPEAKER) and Edson Antonio Silva
- 80 Study of the Multicomponent Gas Adsorption Intomsc 5A by Chromatographic Method (#429); Kazuyuki Chihara, Hisashi Mizuochi, Taro Ninomiya, Takuya Terakado and Yosuke Kaneko (SPEAKER)
- 81 Influence of Inorganic Contaminations and Thermal Treatment Conditions of Biomass on Changes in Capillary Structure of Activated Carbons (#433); Marek Kielczewski (SPEAKER), B. Mazela, R. Zakrzewski, Stefan Zietek and Andrzej Swiatkowski
- 82 Experimental Study on a Process Design for Adsorption Desiccant Cooling Driven with a Low-Temperature Heat (#435); Kousuke Ando (SPEAKER), Motonobu Goto, Tsutomu Hirose, Akio Kodama and Hiroshi Okano
- 83 Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Basic Dyes from Solution on Lignite (#437); Keith Choy, Stephen J. Allen and Gordon McKay (SPEAKER)
- 84 New Composite Sorbents on the Basis of Mixed Hydroxides of Titanium and Manganese (#441); Ok-sana I. Pendeljuk (SPEAKER) and Volodymyr V. Strelko
- 85 Study on the Adsorption Refrigeration Performances of Adsorbents: Calcium Chloride and Strontium Chloride (#443); Kai Wang (SPEAKER), Jing Yi Wu, Li Wei Wang and F.L. Kong
- 86 Estimation of Activated Energy of VOCs Desorption Under Field of Microwave (#445); Hongjuan Wang (SPEAKER), Zhong LI, Hongxia Xi, Jing Xiao and Qinbin Xia
- 87 Comparative Study of Oils Adsorption by Porous Materials (#447); Dmitrii Galunov (SPEAKER), Alexandr Lyssenko and Lyudmila Shvagurtseva
- 88 Water Diffusion in Ion-Exchanged Natural Zeolites (#450); Jesus E. Hernandez-Ruiz (SPEAKER), Carlos De las Pozas- Del Rio, Eduardo Valencia-Morales, Ernesto Villar- Cocina and Jorge Vega-Leyva
- 89 Adsorption and Desorption of Bovine Serum Albumine and Lysozyme on Hydroxyapatite (#456); Silvia Belem Goncalves, Neuman Solange de Resende, Tito Livio Moitinho Alves (SPEAKER) and Vera Maria Martins Salim
- 90 On-Line Monitoring of Adsorption Column Saturation and Regeneration by Measurement of Electrical Resistance (#458); Rudolf Deutschmann (SPEAKER), Alexandru Dragomirescu and Judit E. Puskas
- 91 A Comparative Study of Functionalized Polysiloxane Xerogels and Functionalized Mesoporous Silica (#462); Yuriy L. Zub (SPEAKER), Inna V. Melnyk, Alexei A. Chuiko and Mietek Jaroniec
- 92 Low Temperature Specific Heat of He-Carbon Nanotubes Adsorbates. (#464); Lucyna Firlej (SPEAKER) and Bogdan Kuchta
- 93 Integration of Organic Acid Onversion and Purification in an Ion Exchange Simulated Moving Bed System (#467); Luis K. Cabatingan, Marcel Ottens (SPEAKER) and Luuk A.M. van der Wielen

## 編 集 委 員

|                  |                    |
|------------------|--------------------|
| 委員長 迫田 章義 (東京大学) | 田門 肇 (京都大学)        |
| 委 員 加納 博文 (千葉大学) | 茅原 一之 (明治大学)       |
| 川井 雅人 (日本酸素株式会社) | 中原 敏次 (栗田工業株式会社)   |
| 神島 和彦 (大阪教育大学)   | 湯浅 晶 (岐阜大学) (五十音順) |

## Adsorption News Vol. 18 No. 1 (2004) 通巻 No. 68 2004年3月19日発行

事務局 〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1 九州大学大学院総合理工学研究院物質化学部門内  
Tel: (092) 583-7526 Fax: (092) 573-0342 E-mail: jsad@mm.kyushu-u.ac.jp

編 集 望月 和博 (東京大学)  
Tel: (043) 251-4327 Fax: (043) 251-1231 E-mail: mochi@iis.u-tokyo.ac.jp

ホームページ <http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp/jsad/>

印 刷 〒108-0073 東京都港区三田 5-14-3 昭和情報プロセス株式会社  
Tel: (03) 3452-8451 Fax: (03) 3452-3294

### General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)  
Department of Molecular and Material Science, General School of Engineering Sciences  
Kyushu University, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8580, JAPAN  
Tel: +81-92-583-7526 Fax: +81-92-573-0342 E-mail: jsad@mm.kyushu-u.ac.jp

### Editorial Chairman

Professor Akiyoshi SAKODA  
Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, JAPAN  
Tel: +81-3-5452-6350 Fax: +81-3-5452-6351 E-mail: sakoda@iis.u-tokyo.ac.jp

### Editor Kazuhiro MOCHIDZUKI, University of Tokyo

Tel: +81-43-251-4327 Fax: +81-43-251-1231 E-mail: mochi@iis.u-tokyo.ac.jp

WWW of JSAd: <http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp/jsad/>