

博士論文

機能性高分子ゲル粒子の創製  
および分離・反応プロセスへの応用

Fabrication of functional polymer gel beads,  
and their applications in separation and reaction processes

東京農工大学 大学院工学府 応用化学専攻

加藤 岳人

目 次

1 章	序論	
	1.1. 分離材や触媒担体としてのゲル	1
	1.2. ハイドロゲル粒子の作製方法	5
	1.3. 本論文の目的と構成	7
	引用文献	8
2 章	感温性ゲル粒子を用いた Au(III)イオンの温度スイング吸着プロセスの構築	
	2.1. 緒言	14
	2.2. 実験方法	15
	2.2.1. NIPA ゲル粒子の作製	
	2.2.2. ゲル粒子径の測定	
	2.2.3. 回分吸・脱着実験	
	2.2.4. 連続吸・脱着実験	
	2.3. 結果および考察	18
	2.3.1. ガス流速が液滴径に及ぼす影響	
	2.3.2. ゲル粒子の膨潤特性	
	2.3.3. 吸着量の温度依存性	
	2.3.4. 吸着平衡	
	2.3.5. 吸着速度	
	2.3.6. 温度スイング吸着	
	2.3.7. 連続吸・脱着プロセス	
	2.4. 結言	28
	引用文献	28
3 章	Au ナノ粒子複合ゲル粒子の <i>p</i> -nitrophenol の還元反応特性の評価	
	3.1. 緒言	30
	3.2. 実験方法	31
	3.2.1. ゲル粒子の作製	
	3.2.2. 還元法による Au 複合ゲルの作製	
	3.2.3. Au 複合ゲルの構造の観察	
	3.3.4. <i>p</i> -NP の還元反応	
	3.3. 結果および考察	33
	3.3.1. 複合ゲルの Au 担持量と構造	
	3.3.2. 種々の Au 複合ゲル粒子の <i>p</i> -NP 還元反応特性	

3.3.3. Au 複合 PEGDA ゲル粒子の構造が <i>p</i> -NP 還元反応特性に及ぼす影響	
3.4. 結言	42
引用文献	43
4 章 抽出剤内包エマルションゲル粒子を用いた Pd(II)イオンの吸着プロセスの構築	
4.1. 緒言	46
4.2. 実験方法	47
4.2.1. エマルションゲル粒子の作製	
4.2.2. 回分吸着実験	
4.2.3. 連続・吸脱着実験	
4.3. 結果および考察	49
4.3.1. エマルションおよびエマルションゲルの形態	
4.3.2. ガス流速がエマルション液滴径に及ぼす影響	
4.3.3. 吸着平衡	
4.3.4. 吸着速度	
4.3.5. 繰り返し吸・脱着特性	
4.3.6. 連続吸・脱着プロセス	
4.4. 結言	58
引用文献	58
5 章 lipase 固定化高分子ゲル粒子を用いたエステル化反応プロセスの構築	
5.1. 緒言	60
5.2. 実験方法	61
5.2.1. ゲル粒子の作製	
5.2.2. 回分酵素反応実験	
5.2.3. 連続酵素反応実験	
5.3. 結果および考察	
5.3.1. ゲルの粒子径	
5.3.2. 種々の大きさのゲル粒子の酵素反応特性	
5.3.3. 酵素反応初速度の解析	
5.3.4. 連続酵素反応プロセス	
5.4. 結言	69
引用文献	70
6 章 総括	71
本論文に関する公表	73
謝辞	74

## 1章 序論

### 1.1. 分離材や触媒担体としてのゲル

ゲルとは、溶媒を吸収した三次元網目構造の高分子の膨潤体である。ゲルは固体、液体、気体という一般的な物質の状態と異なる特殊な形態で存在し、一般には固体と液体の中間の物質形態であるが、その化学組成や種々の要因によって粘性のある液体から硬い固体にまで変化しうる。ゲルの構成要素は、高分子、架橋点、および溶媒である。架橋点による分類として、物理ゲルと化学ゲルがある。物理ゲルは、水素結合やイオン結合などが架橋構造を形成するものであり、熱などの外部刺激によりゾルーゲル転移(高温で溶液化)し、身近な例にゼリーや家庭用の油処理剤がある。化学ゲルは、化学反応による共有結合で架橋されるものであり、構造を壊さない限り溶けず化学的に安定である。身近な例にコンタクトレンズやおむつの高吸水性ポリマーがある。単にゲルと言えば一般的には水で膨潤したものを指すことが多いが、溶媒で分類すると水で膨潤したハイドロゲルと油で膨潤したオルガノゲルがある。ゲルは固体と液体の中間的な性質を持つことから、ゲル内外への分子(溶媒や溶質)の移動(拡散)が容易かつ制御もでき、薬物徐放材料および分離や反応を行う媒体としての利用に適している。

吸着材および触媒用の市販のゲル材料について記述する。代表的な金属イオン吸着材としてイオン交換樹脂やキレート樹脂がある。イオン交換樹脂は、基本構造である poly(styrene-divinylbenzene)の中にイオン交換基をもつ有機イオン交換体のことであり、イオン交換基の対イオン ( $H^+$ 、 $OH^-$ イオンなど)と水溶液中のイオンを交換・分離する。キレート樹脂は、イオン交換樹脂におけるイオン交換基の代わりに標的となる金属イオンと配位結合など相互作用する官能基を導入したもので、標的イオンの選択的な分離を可能とする。イオン交換樹脂およびキレート樹脂は、三菱ケミカル株式会社からダイヤイオン、オルガノ株式会社からアンバーライトの商品名で販売されており、純水の製造や重金属イオンの吸着除去などに広く使用されている。また、イオン交換樹脂は触媒として利用でき、カチオン交換樹脂を固体酸としてエステル化反応やアルコールの脱水素反応<sup>1)</sup>に、アニオン交換樹脂を固体アルカリとしてエステル交換反応<sup>2)</sup>に利用している研究例がある。触媒用イオン交換樹脂は、オルガノ株式会社からアンバーリストという商品名で販売されている。触媒用のゲル材料は他にもあり、Novozymes 社が acryl 樹脂上に酵素 lipase を固定化した Novozym 435 を、富士フィルム和光純薬株式会社が架橋型 polystyrene に Pt および Au を担持させた高分子カルセランド型 Pt/Au 触媒を販売している。

分離材や触媒用のゲル材料の研究開発事例を記述する。ゲルの物質の保持能を利用した材料がある。magnetite を calcium alginate ゲルの高分子網目内に分散して固定化した吸着材がある<sup>3)</sup>。このゲルは、銅や鉛といったカチオンの吸着能を有する calcium alginate ゲルとヒ素のようなアニオンの吸着能を有する magnetite を複合化することで、一般には難し

い1つの吸着材でのカチオンおよびアニオンの同時吸着を可能とした。この他に、高分子網目内に金属ナノ粒子や酵素を固定化したゲル触媒が開発されている。例えば、Pt および Pd ナノ粒子を chitosan ゲル内に分散して内包した触媒が開発され、cyclooctene の水素化に応用されている<sup>4)</sup>。

ゲル内で分子レベルの大きさの物質の保持能を利用した分離材がある。分子インプリント法を用いて高分子網目に分子認識能を持たせたゲルがある<sup>5,6)</sup>。分子インプリント法とは、モノマーと標的分子を複合化して高分子合成を行うことで、標的分子の鑄型を有する高分子を作製する手法のことである<sup>5)</sup>。タンパク質を鑄型としたゲルは、鑄型に合うタンパク質を選択的に吸着することができ<sup>6-8)</sup>、分離精製やバイオセンサとして利用できる。アニオンやカチオンを持つ機能性モノマーの組み合わせで生体高分子との相互作用を持たせたゲルが開発されている。Huang らは、タンパク質 chicken egg white lysozyme (LSZ) および bovine serum albumin (BSA) と静電相互作用する官能基を分子インプリント法で導入した *N*-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamide-*co*-methacrylic acid]ゲルを開発している<sup>8)</sup>。他にも melittin<sup>9)</sup>、avidin<sup>10)</sup>、histone<sup>11)</sup>、fibrinogen<sup>11)</sup>、および lysozyme<sup>12)</sup>を吸着するゲルが開発されており、これらのゲルは抗体の代替品としての利用が期待されている。当研究室では、感温性 *N*-isopropylacrylamide (NIPA) ゲル (その特性は後述する) に Cu(II)イオンと錯体を形成する *N*-(4-Vinyl)benzyl ethylenediamine (VBEDA) を導入した NIPA-*co*-VBEDA ゲルを開発し、標的金属イオン (ここでは Cu(II)イオン) を選択的に 30°Cで吸着し、10°Cで脱着する温度スイング吸着を実現している<sup>13,14)</sup>。

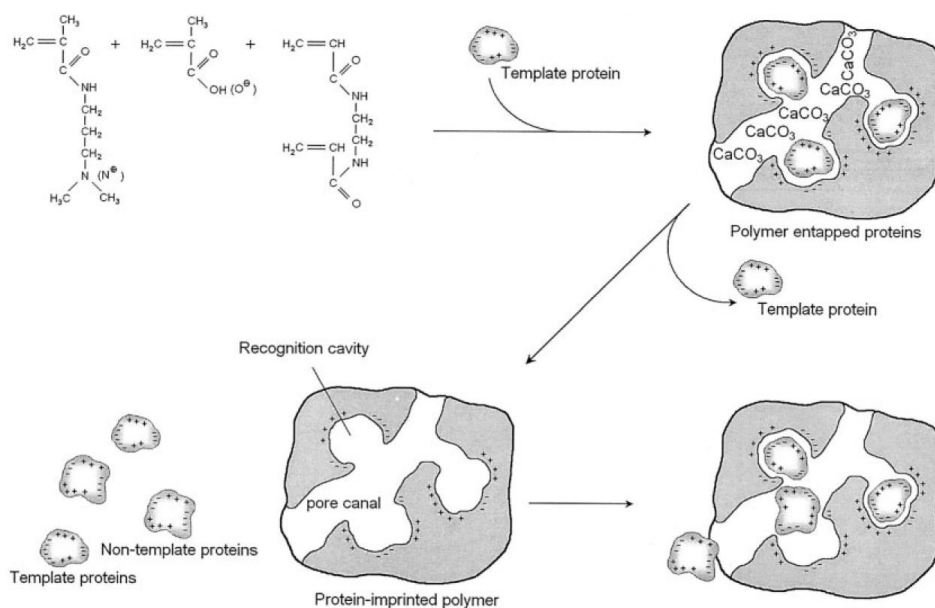


図 1-1 タンパク質を鑄型とした分子インプリントゲルの概念図 (文献<sup>8)</sup>から転載)

高分子網目と分離対象分子の大きさの差が生む遮り効果を分子分画に用いた分離材がある。無機多孔質薄膜に acrylamide ゲルを担持した膜は、水/ethanol の分離を可能とした<sup>15)</sup>。acrylamide ゲルは、ethanol 存在下で収縮し、それにより ethanol の透過を阻害し、相対的に水の透過に対して高い選択性を持つ。

ゲル中の溶媒の機能を利用した分離材がある。CO<sub>2</sub> との親和性が高いキャリアをゲルに含浸させた CO<sub>2</sub> 分離膜<sup>16-20)</sup>があり促進輸送膜とも呼ばれる。促進輸送膜とは、目的の透過物質と反応するキャリア (CO<sub>2</sub> に対してはアミン、炭酸塩、イオン液体など) を担持体に含浸させた膜のことである。促進輸送膜では、従来の膜で起こる物質の拡散輸送 (図 1-2、Physical transport) に加えて、標的物質/キャリアの複合体 (錯体など) の拡散輸送 (図 1-2、Facilitated transport) も起こる。従来、キャリアの担持体として polytetrafluoroethylene (PTFE) や polyvinylidenedifluoride (PVDF) などの多孔質材料が多目的に使用されていたが、キャリアの漏出、およびキャリアと溶媒の揮発に伴う膜の乾燥といった欠点があった。それに対して、ゲルは、吸水性、保水性、および物質の拡散透過性がそれぞれ高い利点がある。

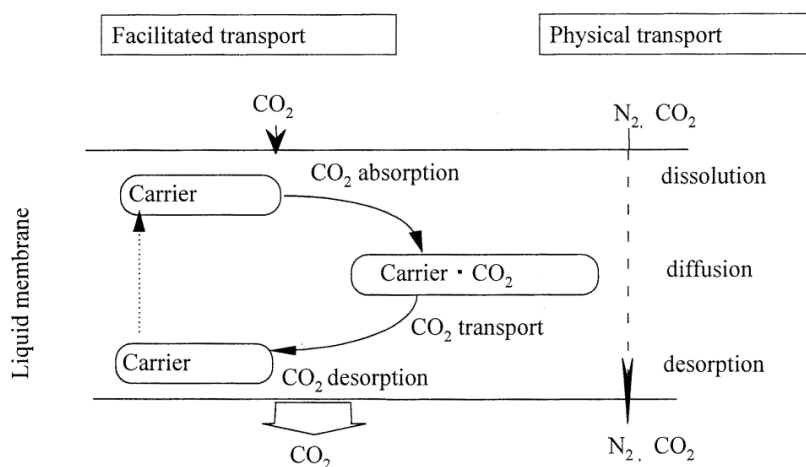


図 1-2 促進輸送膜による CO<sub>2</sub> 分離機構の概念図 (文献<sup>20)</sup>より転載)

近年、温度、pH、電場、光、化学物質などの外部環境のわずかな変化に応答して、物理化学的特性 (膨潤特性、力学特性、拡散透過性など) が劇的に変化する刺激応答性ゲルが注目を浴びている。その特性を活かした機能性ゲルの開発およびそのナノテクノロジーやバイオメディカル分野などへの応用展開に関する研究が活発に行われている<sup>21,22)</sup>。刺激応答性ゲルが示す物理化学的特性の変化は、ある刺激により引き起こされる分子レベルでの微視的な変化 (例えば、高分子鎖のコイル-グロビュール転移によるコンホメーション変化) により誘発される<sup>23)</sup>。刺激応答性ゲルの中でも特に、poly(*N*-isopropylacrylamide)

(poly(NIPA)) の感温特性を利用した機能性材料、例えば分離材や薬物徐放担体などの開発が活発に行われている<sup>24,25)</sup>。図 1-3 に、poly(NIPA)の感温特性を示す。poly(NIPA)は、水中において約 33°Cの下部臨界溶液温度 (LCST) を持ち、このいわゆる転移温度を境にして可逆的に低温では親水性、高温では疎水性となる<sup>26)</sup>。この親・疎水転移は、NIPA 分子中のアミド基と水分子との水素結合が、低温では形成され、高温ではアミド基および水分子の熱運動が活発になるため非形成となることに起因するものである。poly(NIPA)を架橋剤により三次元的に架橋すると感温性ゲルとなる。このゲルは水中において転移温度を境に、低温では親水性となり膨潤し、高温では疎水性となり収縮するといった特徴がある。NIPA ゲルは、その親疎水転移の機能により、疎水性物質の安息香酸を転移温度以上の温度で吸着し、転移温度以下の温度で脱着するという温度スイング吸着が可能だった<sup>27)</sup>。当研究室では、NIPA ゲルによる Au(III)イオンの転移温度を境にした吸脱着現象を見出している<sup>28)</sup>。DDS (drug delivery system) 用として、NIPA ゲルは、その体積相転移の機能により、albumin<sup>29)</sup>や ovalbumin<sup>30)</sup>の転移温度を境にした放出速度の制御が可能だった。Hoshino らは、排ガス中の CO<sub>2</sub>の分離プロセスの省エネルギー化を目的に、NIPA ゲルの相転移に起因する pK<sub>a</sub> の変化を利用して、NIPA-co-N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamide (DMAPM) ]ゲル<sup>31,32)</sup>の懸濁水溶液 (約 2 μm のゲル微粒子を含む水) を用いて 30°Cで CO<sub>2</sub>を吸着させ、次いで 75°Cで CO<sub>2</sub>を脱着させている<sup>31)</sup>。

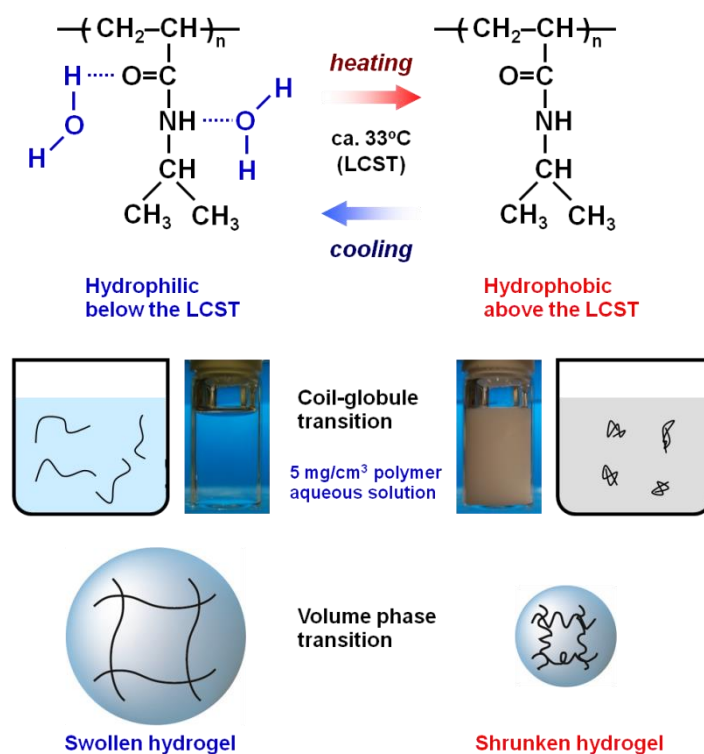


図 1-3 poly(NIPA)の感温特性

## 1.2. ハイドロゲル粒子の作製方法

まず、高分子粒子の一般的な作製方法について述べる。高分子粒子は、使用する分野により最適な大きさが存在する。例えば、医薬品では経肺投与で  $3\ \mu\text{m}$  程度<sup>33,34)</sup>、皮下投与で  $10\text{-}250\ \mu\text{m}$ <sup>35,36)</sup>が必要とされ、癌（悪性腫瘍）を標的とした DDS では数  $10\text{-}200\ \text{nm}$  が必要とされる<sup>37)</sup>。サニタリー分野における芳香剤用吸収樹脂では  $800\text{-}3500\ \mu\text{m}$ <sup>38,39)</sup>が、分離材ではカラムクロマトグラフィーで  $2\text{-}30\ \mu\text{m}$ <sup>40)</sup>、イオン交換樹脂で  $0.3\text{-}1.2\ \text{mm}$ <sup>41)</sup>のものが必要とされる。このような種々の大きさの高分子粒子は、一般に溶液の非混和性を利用した不均一系重合、特に乳化重合および懸濁重合で合成される<sup>42,43)</sup>。乳化重合では、水、油、および乳化剤からなるエマルションの連続相に開始剤を加えることで分散相（一般的に油相）のモノマーを重合させて高分子粒子が作製される。懸濁重合では、基本的には乳化重合と同じだが乳化剤を使用せずに攪拌下で、開始剤を含む分散相のモノマーを重合させて高分子粒子が作製される。乳化重合で作製される高分子粒子の大きさは、乳化剤によって分散相の微細化が起きるため、懸濁重合のそれよりも小さい。沈殿重合では、モノマーに対して良溶媒であるがポリマーに対しては貧溶媒である溶媒を用いて重合を行い、重合開始時の均一の溶液状態から重合の進行に伴ってポリマーが微粒子として析出・沈殿して作製される。シード重合では、核となる高分子微粒子の周囲のモノマーを重合させることで粒径と分布が制御できる。図 1-4 に、代表的な高分子粒子の作製方法とその粒子径を示す。

	0.1 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	1000 $\mu\text{m}$
乳化重合	←-----→		
懸濁重合		←-----→	
沈殿重合	←-----→		
シード懸濁重合	←-----→		
膜/マイクロチャネル乳化		←-----→	
マイクロ流路		←-----→	

図 1-4 代表的な高分子粒子の作製方法とその粒子径（文献<sup>42,43)</sup>を参考にした）

上述の高分子粒子の作製方法は油状物を元とした樹脂（polystyrene など）を主な対象としているが、ハイドロゲル粒子の作製にも適用できる。ハイドロゲル粒子の作製方法に関する研究例を述べる。Kayaman らは、paraffin の連続相中に、NIPA、架橋剤、重合促進剤、および開始剤を含むモノマー水溶液を分散させた懸濁重合で、 $0.1\text{-}3\ \text{mm}$  の幅広い分布を持った多分散のゲル粒子を作製した<sup>44)</sup>。Iizawa らは、NIPA モノマー水溶液を silicone oil に滴下し、沈降中にゲル化させる沈降重合法で  $2\ \text{mm}$  程度のゲル粒子を作製している<sup>45)</sup>（図 1-5(a)）。当研究室では、NIPA モノマー水溶液を種々の径のノズルから流動下の silicone oil に滴下し、液滴の旋回中にゲル化させる旋回攪拌重合法で  $2.9\text{-}3.7\ \text{mm}$  の範囲で粒子径が制御された単分散のゲル粒子を作製している<sup>46)</sup>（図 1-5(b)）。Ikkai らは、NIPA モノマー



水溶液を種々のスリット幅のマイクロチャネルプレート（MC）の内部から連続相の isooctane に押し出し、その懸濁液に UV を照射するマイクロチャネル乳化法で数  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$  程度の範囲で粒子径が制御された単分散のゲル粒子を作製している<sup>47)</sup> (図 1-5(c))。Tajima らは、*N,N*-diethylacrylamide (DEAA) と光硬化性 pre-polymer (ENT1000 および ENT3400) の混合物からなるモノマー水溶液と連続相の hexadecane を種々の流量で静止型混合機に同時に送入し、分散させたものに種々の強度の UV を照射することで 0.1~0.7 mm 程度の範囲で粒子径を制御できるが多分散のゲル粒子を作製している<sup>48)</sup> (図 1-5(d))。Kanazawa ら<sup>49)</sup>、Ito ら<sup>50)</sup>、Hoshino ら<sup>51)</sup>は、水が NIPA モノマーには良溶媒であり、NIPA ポリマーには LCST 以上の温度で貧溶媒であることを利用した熱誘起相分離による、sub- $\mu\text{m}$  オーダーの NIPA ゲル粒子の作製を行っている。

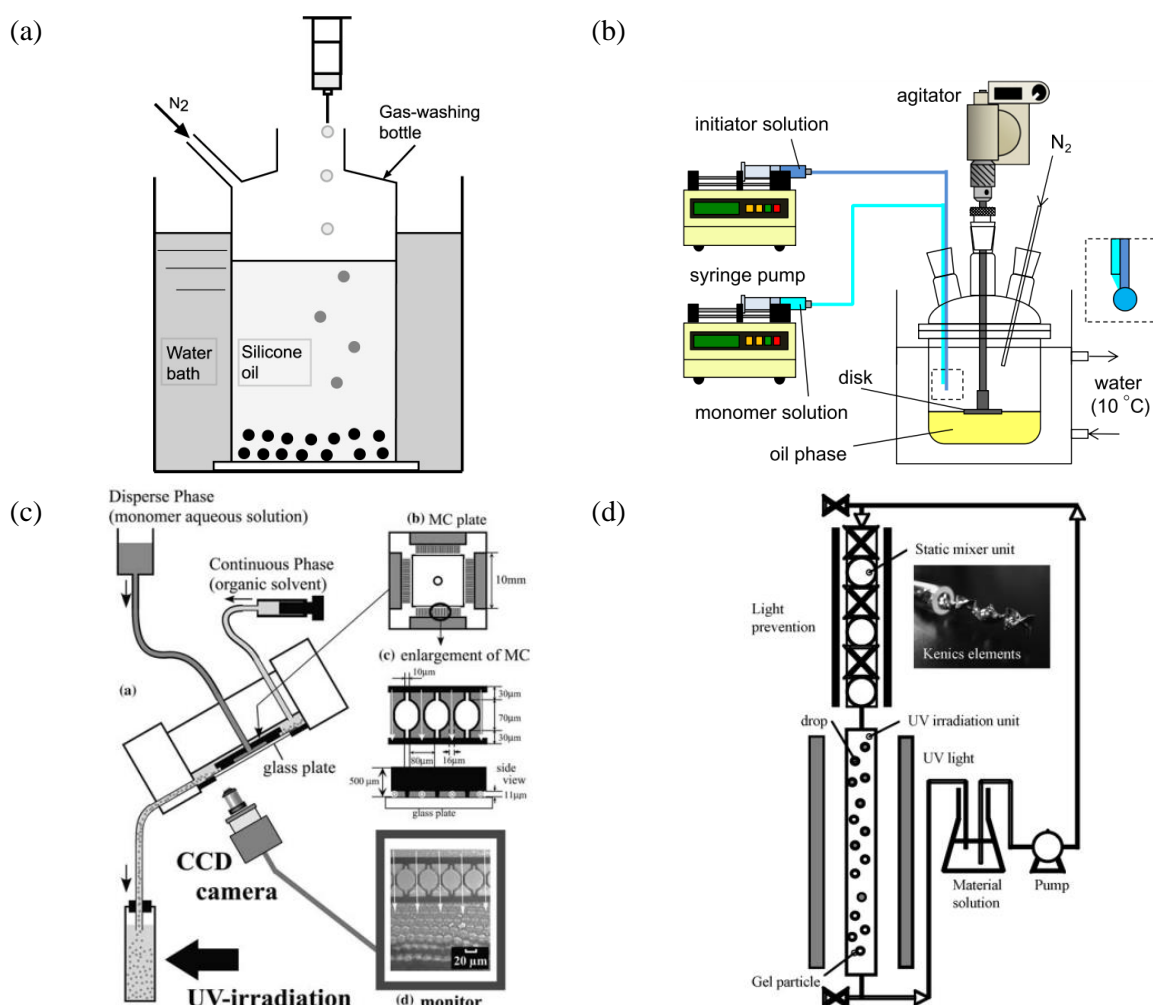


図 1-5 種々のハイドロゲル粒子の作製方法

- (a)沈降重合法による NIPA ゲル粒子の作製 (文献<sup>45)</sup>より転載)
- (b)旋回攪拌重合法による NIPA ゲル粒子の作製 (文献<sup>46)</sup>より転載)
- (c)マイクロチャネル乳化法による NIPA ゲル粒子の作製 (文献<sup>47)</sup>より転載)
- (d)静止型攪拌混合機を用いた DEAA ゲル粒子の作製 (文献<sup>48)</sup>より転載)

### 1.3. 本論文の目的と構成

本研究の目的は、高分子ゲル粒子の作製技術の開発、機能性高分子ゲル粒子の創製、その分離・反応特性を平衡論および速度論の観点から評価、および連続分離・反応プロセスの実証と設計である（図 1-6）。ここで言う機能とは、高度な選択吸着特性、温度変化による吸脱着の制御、活性部位の有効な保持などであり、低環境負荷型の分離・反応プロセスの構築に資するものである。機能性ゲルを用いた分離・反応プロセスに関する既往の研究では、「新規な機能性ゲルの開発」<sup>52-61</sup>、「ゲル粒子の作製技術（成形加工技術）」<sup>45-49,62-64</sup>、および「既製の材料を用いたプロセスの設計」<sup>65-70</sup>の要素研究は独立して行われており、これらの要素研究を包括して一連の研究として行っている例は少ない。各分野を横断した研究を行うことで、機能性ゲルの創製からプロセス設計の構築に至るまでに必要な要素を抽出することができ、またそれを各要素研究にフィードバックして深化させることでイノベーションを創出できる。例えば、触媒用のゲル粒子には、物質の拡散律速や固定層操作における圧力損失をそれぞれ抑えられる最適な大きさが所望される。一般に、粒子径は、反応速度の観点では粒子表面積の増大および物質の拡散距離の減少のため小さいものが望まれるが、圧力損失の観点では圧力損失が粒子径の逆数（乱流域：Burke-Plummer の式）もしくは粒子径の二乗の逆数（層流域：Kozeny-Carman の式、遷移域：Ergun の式）に比例するため大きいものが望まれ、トレードオフの関係がある。単分散で粒子径を制御できるゲル粒子の作製技術は、これらのプロセスの最適な設計を可能とし、さらには反応速度および拡散速度の解析を容易にしうる。また、それが複合ゲルの場合では、機能性物質の含有量とそれの反応への寄与を明らかにし、使用状況に最適な機能性ゲル粒子を提案しうる。

本研究では、研究の初期段階に、sub-mm から mm オーダーで大きさを制御できる球状ハイドロゲル粒子の新規な合成方法として、沈降重合法と二流体微粒化法を組み合わせた方法を提案・確立した。この技術を基盤とし、発展させた方法でゲル内部に機能性物質を含む複合ゲル粒子を作製した。これらのゲル粒子の分離・反応特性を調査し、固定層を用いた連続プロセスを検討した。

本論文は 6 つの章から成り、各章の概要を以下に述べる。

1 章では、高分子ゲルの特長を生かした分離・反応プロセスに供する機能性ゲルおよび種々の高分子ゲル粒子の作製方法について既往の研究を総評した。

2 章では、感温性ゲル粒子を開発し、温度スイング操作による Au(III)イオンの吸・脱着プロセスを構築した。

3 章では、Au ナノ粒子複合ゲル粒子を開発し、*p*-nitrophenol の還元反応特性を評価した。

4 章では、硫黄系抽出剤内包エマルションゲル粒子を開発し、Pd(II)イオンの分離プロセスを構築した。

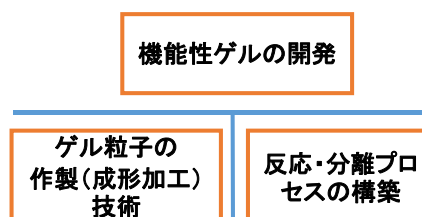
5章では、酵素 (lipase) 固定化ゲル粒子を開発し、oleic acid と ethanol のエステル化反応プロセスを構築した。

6章では、本研究で確立・解明した機能性ゲル粒子の作製技術およびそれを用いた分離・反応プロセスの設計指針を総括し、今後の展望をまとめた。

### 本論文の目的

・単分散で粒子径が制御可能な  
高分子ゲル粒子の作製技術の開発  
・機能性ゲル粒子の創製と  
分離・反応プロセスの実証と設計

### ■ 既往の研究: 分野ごとの独立した研究



### ■ 本研究: 機能性材料の創製からプロセス設計までを総括した研究

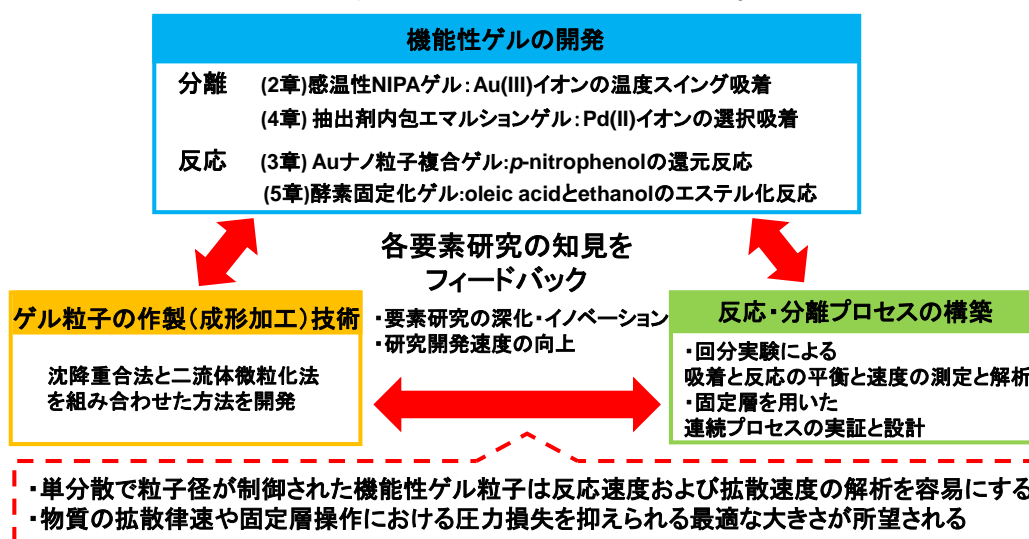


図 1-6 本論文の目的と構成

### 引用文献

- 1) M. A. Harmer, Q. Sun, Solid acid catalysis using ion-exchange resins, *Appl. Catal. A*, 221, 45 (2001)
- 2) N. Shibasaki, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura, T. Yonemono, Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresour. Technol.*, 98, 416 (2007)
- 3) S. F. Lim, J. Paul Chen, Synthesis of an innovative calcium-alginate magnetic sorbent for removal of multiple contaminants, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 5772 (2007)
- 4) M. Adlim, M. A. Bakar, K. Y. Liew, J. Ismail, Synthesis of chitosan-stabilized platinum and palladium nanoparticles and their hydrogenation activity, *J. Mol. Catal. A*, 212, 141 (2004)

- 5) G. Wulf, Molecular Imprinting in Cross-Linked Materials with the Aid of Molecular Templates— A Way towards Artificial Antibodies, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 1812 (1995)
- 6) M. E. Byrne, V. Salian, Molecular imprinting within hydrogels II: Progress and analysis of the field, *Int. J. Pharm.*, 364, 188 (2008)
- 7) H. Q. Shi, W.B. Tsai, M. D. Garrison, S. Ferrari, B. D. Ratner, Template-imprinted nanostructured surfaces for protein recognition, *Nature*, 398, 593 (1999)
- 8) J. T. Huang, J. Zhang, J. Q. Zhang, S. H. Zheng, Template imprinting amphoteric polymer for the recognition of proteins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 95, 358 (2005)
- 9) Y. Hoshino, T. Urakami, T. Kodama, H. Koide, N. Oku, Y. Okahata, K.J. Shea, Design of Synthetic Polymer Nanoparticles that Capture and Neutralize a Toxic Peptide, *Small*, 5, 1562 (2009)
- 10) K. Yoshimatsu, T. Yamazaki, Y. Hoshino, P. E. Rose, L. F. Epstein, L. P. Miranda, P. Tagari, J. M. Beierle, Y. Yonamine, K. J. Shea, Epitope Discovery for a Synthetic Polymer Nanoparticle: A New Strategy for Developing a Peptide Tag, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 1194 (2014)
- 11) Y. Yonamine, Y. Hoshino, K. J. Shea, ELISA-Mimic Screen for Synthetic Polymer Nanoparticles with High Affinity to Target Proteins, *Biomacromolecules*, 13, 2952 (2012)
- 12) K. Yoshimatsu, B. K. Lesel, Y. Yonamine, J. M. Beierle, Y. Hoshino, K. J. Shea, Temperature -Responsive “Catch and Release” of Proteins by using Multifunctional Polymer-Based Nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 2405 (2012)
- 13) H. Tokuyama, M. Fujioka, S. Sakohara, Development and Performance of a Novel Molecular Imprinted Thermosensitive Gel with a Cross-linked Chelating Group for the Temperature Swing Adsorption of a Target Metal, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 38, 633 (2005)
- 14) H. Tokuyama, R. Kanazawa, S. Sakohara, Equilibrium and kinetics for temperature swing adsorption of a target metal on molecular imprinted thermosensitive gel adsorbents, *Sep. Purif. Technol.*, 44, 152 (2005)
- 15) S. Sakohara, Y. Takeishi, M. Asaeda, Separation properties of water/ethanol mixtures by acrylamide gel polymerized in pores of a thin ceramic membrane, *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, 19, 1192 (1993)
- 16) Y. Gu, T. P. Lodge, Synthesis and Gas Separation Performance of Triblock Copolymer Ion Gels with a Polymerized Ionic Liquid Mid-Block, *Macromolecules*, 44, 1732 (2011)
- 17) B. A. Voss, J. E. Bara, D. L. Gin, R. D. Noble, Physically Gelled Ionic Liquids: Solid Membrane Materials with Liquidlike CO<sub>2</sub> Gas Transport, *Chem. Mater.*, 21, 3027 (2009)

- 18) T. K. Carlisle, J. E. Bara, A. L. Lafrate, D. L. Gin and R. D. Noble, Main-chain imidazolium polymer membranes for CO<sub>2</sub> separations: An initial study of a new ionic liquid-inspired platform, *J. Membr. Sci.*, 359, 37 (2010)
- 19) T. K. Carlisle, E. F. Wiesenauer, G. D. Nicodemus, D. L. Gin, R. D. Noble, Ideal CO<sub>2</sub>/Light Gas Separation Performance of Poly(vinylimidazolium) Membranes and Poly(vinylimidazolium)-Ionic Liquid Composite Films, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 1023 (2013)
- 20) 松宮紀文, 松藤茂雄, 中林誠, 岡部和弘, 真野弘, 寺本正明, 含水ゲルを利用した促進輸送膜によるモデル排煙中のCO<sub>2</sub>の分離, *膜*, 29, 66 (2004)
- 21) E. S. Gill, S. M. Hudson, Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates, *Prog. Polym. Sci.*, 29, 1173 (2004)
- 22) D. Schmaljohann, Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 58, 1655 (2006)
- 23) S. Fujishige, K. Kubota, I. Ando, Phase transition of aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(N-isopropylmethacrylamide), *J. Phys. Chem.*, 93, 3311 (1989)
- 24) H. G. Schild, Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application, *Prog. Polym. Sci.*, 17, 163 (1992)
- 25) Z. M. O. Rzaev, E. Piskin, Functional copolymers of N-isopropylacrylamide for bioengineering applications, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 534 (2007)
- 26) Y. Hirokawa, T. Tanaka, Volume phase transition in a nonionic gel, *J. Chem. Phys.*, 81, 6379 (1984)
- 27) Y. Seida, Y. Nakano, adsorption and Desorption Properties of Thermosensitive Polymer Hydrogel under Temperature Swing, *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, 25, 1024 (1999)
- 28) H. Tokuyama; A. Kanehara., Temperature swing adsorption of gold(III) ions on poly(N-isopropylacrylamide) gel, *React. Funct. Polym.*, 67, 136 (2007)
- 29) X. Z. Zhang, D. Q. Wu, C. C. Chu, Synthesis, characterization and controlled drug release of thermosensitive IPN-PNIPAAm hydrogels, *Biomaterials*, 25, 3793 (2004)
- 30) X. Z. Zhang, P. J. Lewis, C. C. Chu, Fabrication and characterization of a smart drug delivery system: microsphere in hydrogel, *Biomaterials*, 26, 3299 (2005)
- 31) Y. Hoshino, K. Imamura, M. Yue, G. Inoue, Y. Miura, Reversible Absorption of CO<sub>2</sub> Triggered by Phase Transition of Amine-Containing Micro- and Nanogel Particles, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 18177 (2012)

- 32) M. Yue, Y. Hoshino, Y. Ohshiro, K. Imamura, Y. Miura, Temperature-Responsive Microgel Films as Reversible Carbon Dioxide Absorbents in Wet Environment, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 2654 (2014)
- 33) F. Mohamed, C. F. Van Der Walle, Engineering Biodegradable Polyester Particles With Specific Drug Targeting and Drug Release Properties, *J. Pharm. Sci.*, 97, 71 (2008)
- 34) A. Rawat, Q. H. Majumder, F. Ahsan, Inhalable large porous microspheres of low molecular weight heparin: In vitro and in vivo evaluation, *J. Control. Rel.*, 128, 224 (2008)
- 35) J. M. Anderson, M. S. Shive, Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 28, 5 (1997)
- 36) C. Thomas, V. Gupta, F. Ahsan, Particle Size Influences the Immune Response Produced by Hepatitis B Vaccine Formulated in Inhalable Particles, *Pharm. Res.*, 27, 905 (2010)
- 37) D. Peer, J. M. Karp, S. Hong, O. C. Farokhzad, R. Margalit, R. Langer, Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy, *Nature Nanotech.*, 2, 751 (2007)
- 38) 笹田浩司, 芳香剤の製造方法, 特開 2010-264098
- 39) 松本吉正, 消臭及び/又は芳香剤用吸収性樹脂, 特開 2010-53271
- 40) TSKgel®/TOYOPEARL®総合カタログ 2016-2018
- 41) 化学工学会編, 化学工学便覧改訂七版, p.535 (2011)
- 42) M. T. Gokmen, F. E. Du Prez, Porous polymer particles - A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications, *Prog Polym.*, 37, 365 (2012)
- 43) 笠井澄, 均一径ポリマー粒子の合成, *高分子*, 44, 290 (1995)
- 44) N. Kayaman, D. Kazan, A. Erarslan, O. Okay, B. M. Baysal, Structure and protein separation efficiency of poly(N-isopropylacrylamide) gels: Effect of synthesis conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 805 (1997)
- 45) T. Iizawa, H. Taketa, M. Murata, T. Ishido, T. Gotoh, S. Sakohara, Synthesis of porous poly(N-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, 104, 842 (2007)
- 46) H. Tokuyama, N. Yazaki, Preparation of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel beads by circulation polymerization, *React. Funct. Polym.*, 70, 967 (2010)
- 47) F. Ikkai, S. Iwamoto, E. Adachi, M. Nakajima, New method of producing mono-sized polymer gel particles using microchannel emulsification and UV irradiation, *Colloid polym. Sci.*, 283, 1149 (2005)
- 48) H. Tajima, Y. Yoshida, S. Abiko, K. Yamagiwa, Size adjustment of spherical temperature-sensitive hydrogel beads by liquid-liquid dispersion using a Kenics static mixer, *Chem. Eng. J.*, 156, 479 (2010)

- 49) R. Kanazawa, S. Sakohara, S. Ito, Synthesis of Thermosensitive Microgel Particles by Using Polymerizable Surfactant, *KAGAKU KOUGAKU RONBUNSHU*, 29, 400 (2003)
- 50) S. Ito, K. Ogawa, H. Suzuki, B. Wang, R. Yoshida, E. Kokufuta, Preparation of Thermosensitive Submicrometer Gel Particles with Anionic and Cationic Charges, *Langmuir*, 15, 4289 (1999)
- 51) Y. Hoshino, Y. Arata, Y. Yonamine, S. H. Lee, A. Yamasaki, R. Tshara, K. Yano, K. J. Shea, Y. Miura, Preparation of nanogel-immobilized porous gel beads for affinity separation of proteins: fusion of nano and micro gel materials, *Polym. J.*, 47, 220 (2015)
- 52) L. Klouda, A. G. Mikos, Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 68, 34 (2008)
- 53) J. F. Mano, Stimuli-Responsive Polymeric Systems for Biomedical Applications, *Adv. Funct. Mater.*, 10, 515 (2008)
- 54) J. Li, C. Y. Liu, Y. Liu, Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *J. Mater. Chem.*, 22, 8426 (2012)
- 55) N. Li, R. Bai, Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms, *Sep. Purif. Technol.*, 42, 237 (2005)
- 56) C. Liu, R. Bai, Q. S. Ly, Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: Behaviors and mechanisms, *Water Res.*, 42, 1511 (2008)
- 57) O. Ozay, S. Ekici, Y. Baran, N. Aktas, N. Sahiner, Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels, *Water Res.*, 43, 4403 (2009)
- 58) W. S. W. Ngah, S. Fatinathan, Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Environ. Manag.*, 91, 958 (2010)
- 59) F. R. Llansola, J. F. Miravet, B. Escuder, A supramolecular hydrogel as a reusable heterogeneous catalyst for the direct aldol reaction, *Chem. Commun.*, 0, 7303, (2009)
- 60) C. H. Zhu, Z. B. Hai, C. H. Cui, H. H. Li, J. F. Chen, S. H. Yu, In Situ Controlled Synthesis of Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide)/Au Nanocomposite Hydrogels by Gamma Radiation for Catalytic Application, *Small*, 8, 930 (2012)
- 61) T. Jiao, H. Guo, Q. Zhang, Q. Peng, Y. Tang, X. Yan, B. Li, Reduced Graphene Oxide-Based Silver Nanoparticle-Containing Composite Hydrogel as Highly Efficient Dye Catalysts for Wastewater Treatment, *Sci. Rep.*, 5, 11873 (2015)
- 62) V. T. Tran, J. P. Benoit, M. C. V. Julienne, Why and how to prepare biodegradable, monodispersed, polymeric microparticles in the field of pharmacy?, *Int. J. Pharm.*, 407, 1 (2011)

- 63) H. M. Shewan, J. R. Stokes, Review of techniques to manufacture micro-hydrogel particles for the food industry and their applications, *J. Food Eng.*, 119, 781 (2013)
- 64) T. Farjami, A. Madadlou, Fabrication methods of biopolymeric microgels and microgel-based hydrogels, *Food Hydrocolloids*, 62, 262 (2017)
- 65) N. Ognjanovic, D. Bezbradica, Z. K. Jugovic, Enzymatic conversion of sunflower oil to biodiesel in a solvent-free system: Process optimization and the immobilized system stability, *Bioresour. Technol.*, 100, 5146 (2009)
- 66) K. F. Haigh, G. T. Vladisavljevic, J. C. Reynolds, Z. Nagy, B. Saha, Kinetics of the pre-treatment of used cooking oil using Novozyme 435 for biodiesel production, *Chem. Eng. Res. Des.*, 92, 713 (2014)
- 67) A. S. Bhangale, K. L. Beers, R. A. Gross, Enzyme-Catalyzed Polymerization of End-Functionalized Polymers in a Microreactor, *Macromolecules*, 45, 7000 (2012)
- 68) J. H. Badia, C. Fite, R. Bringue, M. Iborra, F. Cunill, Systematic kinetic modeling of the propyl tert-butyl ether synthesis reaction, *Chem. Eng. J.*, 356, 219 (2019)
- 69) N. S. Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura, T. Yonemoto, Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresour. Technol.*, 98, 416 (2007)
- 70) S. H. Ali, A. Taramah, S. Q. Merchant, T. A. Sahhaf, Synthesis of esters: Development of the rate expression for the Dowex 50 Wx8-400 catalyzed esterification of propionic acid with 1-propanol, *Chem. Eng. Sci.*, 62, 3197 (2007)



## 2章 感温性ゲル粒子を用いた Au(III)イオンの温度スイング吸着プロセスの構築

### 2.1. 緒言

溶液中の金属イオンの分離や濃縮は、工業化学、環境化学、分析化学などの分野で重要な操作である。特に近年は、資源・環境面への配慮から、土壌や地下水などに含まれる環境汚染重金属の除去や産業廃棄物等からの有価金属の回収・再利用の必要性が高まっている。既往の金属イオンの分離方法としてイオン交換樹脂やキレート樹脂を用いた吸着分離があるが<sup>1,2)</sup>、吸着操作後の金属イオンの脱着および吸着材の再生操作には、酸や薬剤から成る溶離液が必要となり<sup>2)</sup>、環境負荷が大きい。これに対し、当研究室では、薬剤を使用せず、工場などの排熱が利用できる程度の温度変化を与えるだけで溶液中の金属イオンを吸・脱着できる低環境負荷の分離システムとして、温度スイング吸着を提案・実現している。例えば、poly(*N*-isopropylacrylamide) (NIPA) ゲルの約 33°C を境にした親・疎水転移現象を利用して、NIPA ゲルが Au(III)イオンを転移温度以上で選択的に吸着し、転移温度以下で脱着することを見出している<sup>3)</sup>。Au(III)イオンの吸着量は、22°C 以下で 0.01 mmol/g-dry gel で、約 30°C 以上で 0.05 mmol/g-dry gel となり、転移温度を境にして吸着量が増加した。この吸着量の温度依存変化は可逆的であり、繰り返し温度変化を与えることで、吸・脱着が可能である。吸着操作において、重要な吸着特性である吸着平衡は、Langmuir 型吸着等温式で表される。吸着操作を固定層を用いて行う場合、粒子径がサブミリメートルオーダーで単分散な球状高分子ゲル粒子が所望される。球状高分子ゲル粒子を作製する手法として、プレゲル水溶液をノズルから滴下して油性媒体中でゲル化させる沈降重合法がある。沈降重合法に関する当研究室の既往の研究<sup>4)</sup>では、この方法で極めて単分散な球状高分子ゲル粒子を作製できるが、その粒子径は液滴がノズルから離れるときの力の釣り合い（界面張力と重力）によって決まるため、2 mm 以下のものを作製することは困難だった。本研究では、液滴に下向きの力を与えて微粒化する手法として二流体微粒化法に着目した。二流体微粒化法とは、プレゲル水溶液をノズルから滴下している周囲にガスを流して滴下を促す方法である<sup>5)</sup>。

本研究の目的は、沈降重合法と二流体微粒化法を組み合わせた手法による 1 mm 程度で単分散な球状 NIPA ゲル粒子の作製、およびゲルを詰めた固定層を用いた Au(III)イオンの温度スイング吸着プロセスの構築である。種々のガス流速でゲル粒子を作製し、操作条件が粒子径へ及ぼす影響を調べた。水および Au(III)イオンを含む HCl 水溶液を溶媒として、ゲル粒子径の温度依存性を調べた。NIPA ゲル粒子への Au(III)イオンの吸着特性（吸着量の温度依存性、吸着平衡、吸着速度、温度スイング吸着）、および NIPA ゲル粒子を用いた Au(III)イオン吸着の固定層への適用可能性を検討した。

## 2.2. 実験方法

### 2.2.1. NIPA ゲル粒子の作製

ゲル粒子の合成手順の一例を以下に記す。図 2-1 に、NIPA ゲル粒子の合成装置の概略図を示す。沈降媒体の silicone oil (信越化学工業製 KF-96-20cs) を反応器 (ガラス管、内径 41 mm、反応器高さ 85 cm、液深さ約 75-79 cm) に仕込み、テフロンチューブを用いて反応器の底から 2 時間  $N_2$  パージした。反応器にはペットボトル製ジャケットを付け、反応器の下部約 20 cm は 20°C の恒温槽に浸した。反応器の底部から高さ約 75 cm のところへ恒温器の循環ポンプの吐出口から水を供給し、沈降媒体を 20°C に温度制御した。NIPA、*N,N'*-methylenebisacrylamide (MBAA)、および *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED) を含むモノマー水溶液 10 cm<sup>3</sup> を試験管に調製した。ammonium peroxodisulfate (APS) を含む開始剤水溶液 5 cm<sup>3</sup> を試験管に調製した。プレゲル溶液の組成は、NIPA:MBAA:TEMED:APS = 1000:50:50:20 mol/m<sup>3</sup> とした。モノマー水溶液と開始剤水溶液を室温で 1 時間  $N_2$  パージした。モノマー水溶液 10 cm<sup>3</sup> を容量 10 cm<sup>3</sup> のポリプロピレン製シリンジにとり、開始剤水溶液 5 cm<sup>3</sup> を容量 5 cm<sup>3</sup> のガラス製シリンジにとった。モノマー水溶液および開始剤水溶液をそれぞれ 0.2 cm<sup>3</sup>/min および 0.05 cm<sup>3</sup>/min で送液した (総送液流量 0.25 cm<sup>3</sup>/min)。ノズル側面から流入したモノマー水溶液とノズル上部から流入した開始剤水溶液をノズル内で合一させ、沈降媒体へ滴下し沈降重合を行った。使用したノズルはステンレス鋼製であり、外管外径 2.1 mm、外管内径 1.65 mm、内管外径 1.0 mm、内管内径 0.65 mm であった。外管先端と内管先端の距離を 0.5 mm とした。ノズル先端を反応器開口部から約 4 cm 下、かつ silicone oil 液面より 2-6 cm 上に設置した。 $N_2$  ガスを外管から流し、プレゲル溶液を内管から流した。ガス流量は、流量計 (KOFLOC 製 MODEL RK 1250) を用いて測定し、流量計に付属されたガス流量調整バルブで調節した。滴下終了と同時に、反応器上部の開口部を食品用ラップフィルムで閉じ、反応器を  $N_2$  雰囲気にした。滴下終了から 3 時間後に反応器底部に堆積しているゲルをふるい (目開き 150  $\mu$ m) で回収した。合成したゲルをシャーレに入れ定規と共にデジタルカメラで撮影した画像のピクセル数からゲルの粒子径 (定方向接線径) を求めた。ゲル粒子内の未反応物を取り除くために水で洗浄した。具体的には、ゲル粒子をマヨネーズ瓶内の多量の水に浸し、1 日毎の水の交換を 3 回以上行った。洗浄したゲル粒子をテフロンシート上に重ならないように並べ、室温で乾燥させた。次いで 50°C の乾燥機で 24 時間乾燥させた。この乾燥ゲル粒子を吸着実験に用いた。プレゲル溶液の液滴径を種々のガス流量 (0-2.0 dm<sup>3</sup>/min) で推算した。1 分間に滴下した液滴の個数を測定し、その 3 回の平均値と流量から液滴径を算出した。

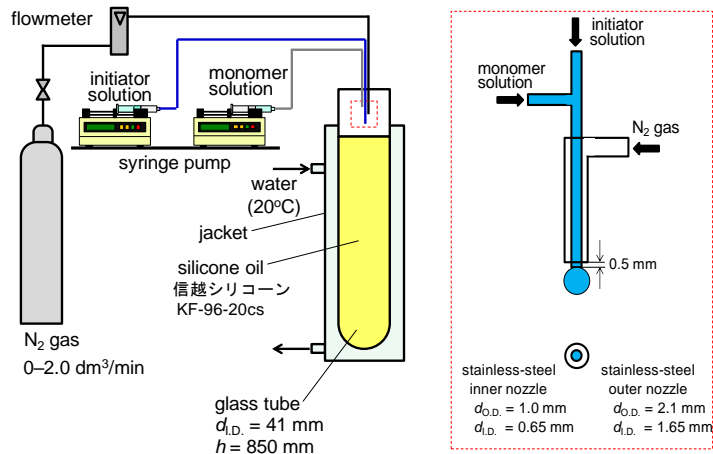


図 2-1 沈降重合法と二流体微粒化法を組み合わせた NIPA ゲル粒子の合成装置の概略図

### 2.2.2. ゲル粒子径の測定

ゲル粒子と溶媒をガラス製バイアルに仕込み、所定温度の恒温槽に 1 日置いた後にゲル粒子径（膨潤径）を測定した。温度は、10°Cから 50°Cまで段階的に昇温した。溶媒には、水、および  $1.01 \text{ mol/m}^3$  (= 200 ppm) および  $5.08 \text{ mol/m}^3$  (= 1000 ppm) の  $\text{AuCl}_4$  を含む  $1 \text{ kmol/m}^3$  HCl 水溶液を用いた。ここで、 $1.01 \text{ mol/m}^3$  の  $\text{HAuCl}_4$  を含む HCl 水溶液を用いた際の仕込みの固液比は、後述する Au(III)イオンの吸着量の温度依存性の評価試験と同様の条件とした。 $5.08 \text{ mol/m}^3$  の  $\text{HAuCl}_4$  を含む HCl 水溶液を用いた際の仕込みの固液比は、吸着によって溶液の Au(III)イオン濃度があまり変化しないように設定した（ゲル粒子 20 個、Au(III)水溶液  $2 \text{ cm}^3$ ）。粒子径（定方向接線径）は、外径が 3 mm のテフロンチューブと並べて撮影した写真画像のピクセル数から算出して求めた。

### 2.2.3. 回分吸・脱着実験

ゲル粒子への Au(III)イオンの吸着量の温度依存性を調べる実験手順を以下に記述する。ポリスチレン製バイアルに乾燥ゲル 0.015 g（合成直後の粒子径が 1.18 mm のゲル粒子約 130 個）と  $1.02 \text{ mol/m}^3$  (= 200 ppm) の  $\text{HAuCl}_4$  を含む  $1 \text{ kmol/m}^3$  HCl 水溶液を  $10 \text{ cm}^3$  仕込み、ゲル粒子を膨潤させるため冷蔵庫（7°C）に 1 時間静置した。次いで、マグネティックスターラーで攪拌しながら、所定温度になるように恒温槽で温度制御した。恒温槽に入れた時刻を 0 として、所定時間に溶液  $0.3 \text{ cm}^3$  を採取した。溶液の Au(III)イオン濃度  $C$  [ $\text{mol/m}^3$ ]を誘導結合プラズマ発光分光分析（SII ナノテクノロジーズ製 SPS7800）を用いて測定し、乾燥ゲル質量基準の吸着量  $q$  [ $\text{mol/g-dry gel}$ ]を物質収支式  $q = V(C_0 - C)/W$  から算出した。ここで、 $W$  [g]は乾燥ゲルの質量、 $C_0$  [ $\text{mol/m}^3$ ]は Au(III)イオンの初期濃度、 $V$  [ $\text{m}^3$ ]は溶液の体積である。なお、分析用の試料採取を複数回行うため溶液体積が減少した。そのような場合の吸着量は物質収支式を補正して求めた。これと同様の操作を  $2.03 \text{ mol/m}^3$  (= 400 ppm) の  $\text{HAuCl}_4$  を含む  $1 \text{ kmol/m}^3$  HCl 水溶液でも行った。

上記と同様の実験操作で、ゲル粒子への Au(III)イオンの吸着平衡測定、吸着速度測定、および温度スイング吸着実験を行った（溶媒は  $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ HCl}$ ）。

吸着平衡の実験条件は、乾燥ゲル  $0.008\text{-}0.02 \text{ g}$ 、Au(III)イオン濃度  $0.51\text{-}5.08 \text{ mol/m}^3$ 、溶液体積  $5 \text{ cm}^3$ 、温度  $20^\circ\text{C}$  または  $34^\circ\text{C}$ 、2 日とした。

吸着速度測定では、乾燥ゲル  $0.015 \text{ g}$  を HCl 水溶液  $10 \text{ cm}^3$  に仕込み、冷蔵庫 ( $7^\circ\text{C}$ ) に 1 時間置いて膨潤させた。次いで、 $2 \text{ mol/m}^3$  の  $\text{HAuCl}_3$  を含む HCl 水溶液を  $10 \text{ cm}^3$  加えた。温度を  $34^\circ\text{C}$  とした。

温度スイング吸着実験の条件は、乾燥ゲル  $0.06 \text{ g}$ 、Au(III)イオン濃度  $1 \text{ mol/m}^3$ 、溶液体積  $40 \text{ cm}^3$  とした。バイアルを冷蔵庫 ( $7^\circ\text{C}$ ) に 1 時間置いた後に、 $34^\circ\text{C}$  に 2 日、次いで  $20^\circ\text{C}$  に 1 日置いた。温度を繰り返し  $34^\circ\text{C}$  と  $20^\circ\text{C}$  に変えた。

脱着実験前の吸着実験の条件は、乾燥ゲル  $0.050 \text{ g}$ 、Au(III)イオン濃度  $2.47 \text{ mol/m}^3$ 、溶液体積  $10 \text{ cm}^3$  とした。この条件は、吸着平衡時の Au(III)イオン濃度が  $1.01 \text{ mol/m}^3$  となることを狙いとした。バイアルを冷蔵庫 ( $7^\circ\text{C}$ ) に 1 時間置いた後に、 $34^\circ\text{C}$  に 2 日置いた。次いで、ふるい（食品用の茶漉し）を用いてゲル粒子を取りだし、ゲル粒子に付着した溶液をキムワイプでふるい越しに吸い取った。ゲル粒子を脱着液に入れ、 $10^\circ\text{C}$  で攪拌した。脱着液は  $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ HCl}$  水溶液（ $10 \text{ cm}^3$  または  $14 \text{ cm}^3$ ）とした。

#### 2.2.4. 連続吸・脱着実験

図 2-2 に、固定層吸着実験装置の概略図を示す。ガラス製カラムの大きさは、内径  $7.8 \text{ mm}$ 、高さ  $100 \text{ mm}$  であった。合成直後の個数中位径  $d_{50} = 1.07 \text{ mm}$  の膨潤ゲル粒子（室温の水中で膨潤させたもの  $4277$  個）をカラムに充填した。充填したゲル粒子の乾燥状態の質量は  $0.4462 \text{ g}$  であった（脱着実験終了後に多量の  $0.01 \text{ kmol/m}^3 \text{ HCl}$  水溶液、次いで水で洗浄してから乾燥させた）。カラムをタイゴンチューブで巻き、そこに恒温槽の水を循環させることでカラム内の温度を  $34^\circ\text{C}$  に制御した。収縮したゲル粒子をテフロン棒でカラムの底部へと押し込み、層高さ  $38 \text{ mm}$  とした。 $1.02 \text{ mol/m}^3 \text{ HAuCl}_4$  を含む  $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ HCl}$  水溶液を、マイクロチューブポンプを用いて液流量  $0.086 \text{ cm}^3/\text{min}$ （空塔速度  $3.0 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ ）でガラス管上部へ供給した。ガラス管の下部から溶液が出た時を時刻 0 として 90 分ごとに溶液を分取して Au(III)イオン濃度を測定した。

吸着実験終了後に脱着実験を行った。脱着液には  $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ HCl}$  水溶液を用いた。カラム内を脱着液で満たしてから  $10^\circ\text{C}$  で 2 時間置いた。その後、マイクロチューブポンプを用いて脱着液を  $0.24 \text{ cm}^3/\text{min}$ （空塔速度  $8.3 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ ）でガラス管上部へ供給した。ガラス管の下部から溶液が出た時を時刻 0 として 30 分ごとに溶液を分取して Au(III)イオン濃度を測定した。

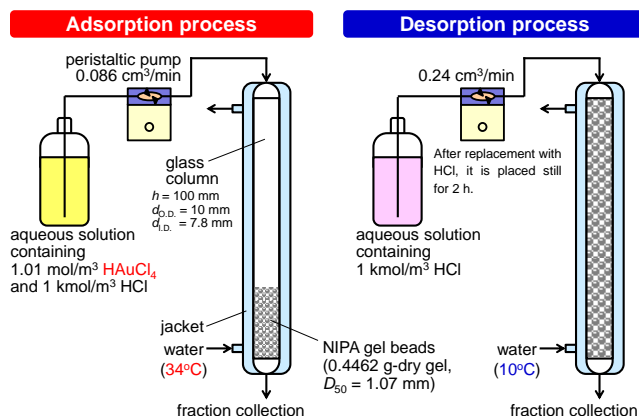


図 2-2 固定層吸着実験装置の概略図

## 2.3. 結果および考察

### 2.3.1 ガス流速が液滴径に及ぼす影響

図 2-3 に、種々のガス流量で作製した NIPA ゲル粒子の粒子径分布を示す。粒子径分布は個数基準頻度で表し、階級間隔は 0.1 mm である。個数中位径  $d_{50}$  は、個数基準の頻度 50%における粒子径であり、メジアン径とも呼ばれる。変動係数 CV (coefficient of variation) は、標準偏差を算術平均値で割ったものであり、分布のばらつきを表す指標である (変動係数が小さい方が分布のばらつきが小さく、一般に 10%以下で単分散とみなす)。従来の沈降重合法であるガス流量  $0 \text{ dm}^3/\text{min}$  の場合、 $d_{50}$  が 2.72 mm、CV が 2.4%の単分散なゲル粒子が作製できた。この時のプレゲル溶液の液滴径は 2.69 mm であり、ゲル粒子径とほぼ一致した。一方、ガスを流す操作で、小さいゲル粒子を作製できた。例えば、ガス流量  $1.0 \text{ dm}^3/\text{min}$  の場合では  $d_{50}$  は 1.80 mm だった。本研究で提案する二流体微粒化法でゲル粒子を小さくすることに成功したといえる。ガス流量  $1.0 \text{ dm}^3/\text{min}$  の場合のプレゲル溶液の液滴径は 1.86 mm だった。ガスを流すことで微粒化する方法でも、ゲルの粒子径と滴下直後の液滴径は一致することが明らかとなった。

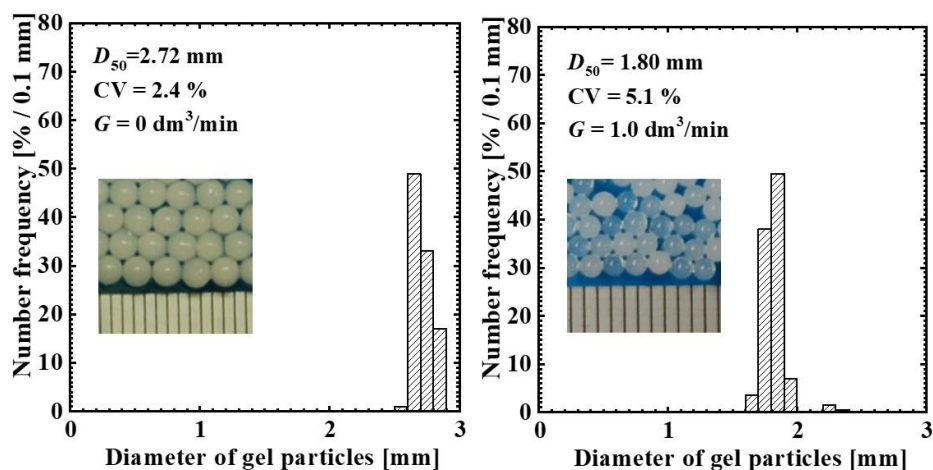


図 2-3 種々のガス流量で作製した NIPA ゲル粒子の粒子径分布

図 2-4 に、種々のガス流速で作製したプレゲル水溶液の液滴径  $d_1$  およびその推算値、および NIPA ゲル粒子の粒子径  $d_{50}$  を示す。ガス流速  $u$  [m/s] は、ガス流量  $G$  [m<sup>3</sup>/min] をガス通過面積 ( $\pi(0.825 \times 10^{-3})^2 - \pi(0.500 \times 10^{-3})^2 = 1.35 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ ) で割ることで算出した。ガス流速 24.6 m/s (ガス流量 2.0 dm<sup>3</sup>/min) の場合、滴下数はビデオカメラのスロー再生を用いても計測できなかった。液滴径は、ガス流速の増大に伴い小さくなった。ノズル先端に形成される液滴の形状は、ガス流量の増大に伴い、雫形からノズル径と等しい直径を持つ円柱形に変化した。

ガス流速  $u$  と液滴径  $d_1$  の関係について議論する。液滴径は、液滴にかかる重力、気相流体による抗力、および表面張力の釣り合いによって決まる。

$$\rho_l Vg + F_D = \pi d_e \gamma \quad (1)$$

ここで、 $\rho_l$  はプレゲル水溶液の密度 (実測値 998 kg/m<sup>3</sup> (20°C))、 $V$  [m<sup>3</sup>] は液滴の体積、 $g$  [m/s<sup>2</sup>] は重力加速度、 $F_D$  [N] は液滴にかかる流体抗力、 $d_e$  [m] は有効ノズル径、 $\gamma$  [N/m] は表面張力である。 $d_e \gamma$  は、ガス流量 0 dm<sup>3</sup>/min (すなわち  $F_D = 0$ ) での液滴径 2.68 mm (体積  $1.01 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) およびプレゲル水溶液の密度を式(1)に代入することで  $d_e \gamma = 3.15 \times 10^{-5} \text{ N}$  と求めた。なお、自動表面張力計 (協和界面科学製 DY-300) を用いて測定したプレゲル水溶液の  $\gamma$  は 41.0 mN/m だったことから  $d_e$  は 0.775 mm であった。

次に、流体抗力  $F_D$  [N] を求める。抗力  $F_D$  は、一般に抵抗係数  $C_D$  [-] を用いて次式で表せる<sup>6)</sup>。

$$F_D = C_D \pi \rho_g d_l^2 u_g^2 / 8 \quad (2)$$

ここで、 $u_g$  [m/s] は流体と粒子の相対速度、 $\rho_g$  [kg/m<sup>3</sup>] は気相流体の密度 (N<sub>2</sub> ガスの密度 1.165 kg/m<sup>3</sup> (20°C)) である。抵抗係数  $C_D$  [-] は粒子レイノルズ数  $Re_p (= d_l \rho_g u_g / \mu)$  の関数として

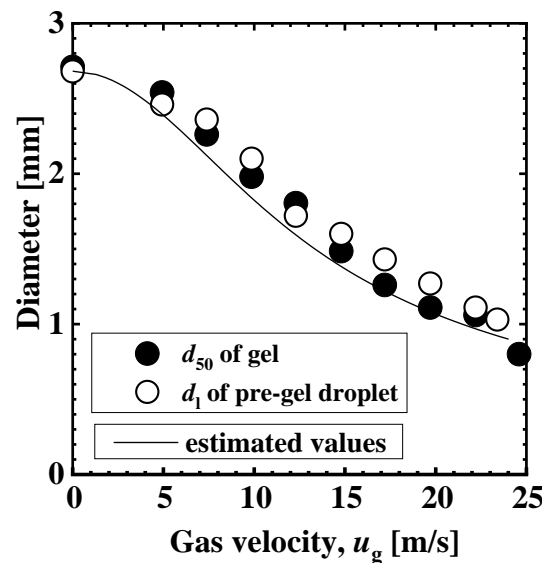


図 2-4 種々のガス流速で作製したプレゲル水溶液の液滴径  $d_1$  およびその推算値、および NIPA ゲル粒子の粒子径  $d_{50}$

表せる。 $\mu$  [Pa·s]は流体の粘度であり、20°Cでの  $N_2$  粘度 0.0176 mPa·s を用いた。 $C_D$  は  $0.1 < Re_p < 1000$  では  $C_D [-] = 24/Re_p(1+0.14Re_p^{0.7})$  であり、 $1000 < Re_p < 350000$  では  $C_D [-] = 0.445$  である。本実験系では、 $u = 4.9$  m/s (ガス流量 0.4 dm<sup>3</sup>/min) の時には  $C_D = 0.48$  ( $Re_p = 801$ ) となるが、いずれの  $u_g$  においても  $C_D = 0.445$  として液滴径  $d_l$  の推算を行った。式(1)および(2)で求められたガス流速と液滴径の関係は、図 2-4 に実線で示した。

### 2.3.2. ゲル粒子の膨潤特性

図 2-5 に、NIPA ゲル粒子の所定温度での直径 (溶媒は水、1.01 mol/m<sup>3</sup> HAuCl<sub>4</sub> を含む 1 kmol/m<sup>3</sup> HCl 水溶液、および 5.08 mol/m<sup>3</sup> HAuCl<sub>4</sub> を含む 1 kmol/m<sup>3</sup> HCl 水溶液) を示す。ゲルの粒子径は、溶媒の種類によらず温度上昇に伴い減少した。水中での粒子径は約 30°C 前後で著しく変化し、外観は半透明から白濁へと変化した。これは poly(NIPA)が疎水性相互作用により相分離を起こしているからである。1 kmol/m<sup>3</sup> HCl 水溶液中でもほぼ同様の収縮傾向を示し、1 kmol/m<sup>3</sup> HCl 水溶液が NIPA ゲル粒子の膨潤・収縮に与える影響はないといえる。1.02 mol/m<sup>3</sup> HAuCl<sub>4</sub> を含む 1 kmol/m<sup>3</sup> HCl 水溶液中での粒子径は 25°C 付近で急激に減少し、5.08 mol/m<sup>3</sup> HAuCl<sub>4</sub> を含む 1 kmol/m<sup>3</sup> HCl 水溶液中では 14°C 付近で急激に減少した。HAuCl<sub>4</sub> を含む HCl 水溶液中の NIPA ゲル粒子の転移温度は、水中でのものと比べて低温側にシフトし、HAuCl<sub>4</sub> 濃度の増大に伴い低下した。NIPA ゲル粒子への Au(III) イオンの吸着が転移温度に影響を及ぼすといえる。

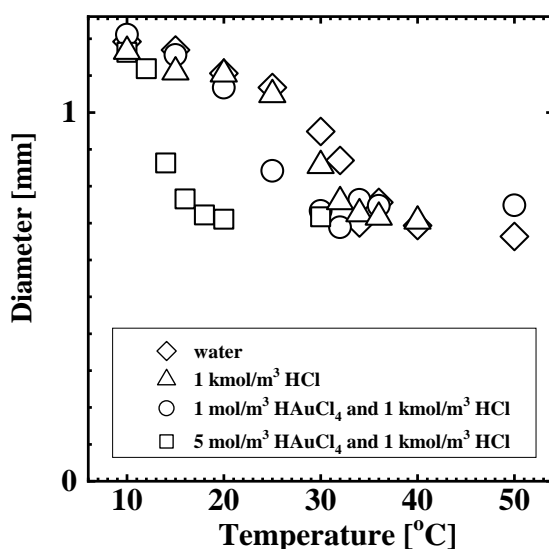


図 2-5 NIPA ゲル粒子 ( $d_{50} = 1.06$  mm) の所定温度での直径 (溶媒は水、1.02 mol/m<sup>3</sup> HAuCl<sub>4</sub> を含む 1 kmol/m<sup>3</sup> HCl 水溶液、および 5.08 mol/m<sup>3</sup> HAuCl<sub>4</sub> を含む 1 kmol/m<sup>3</sup> HCl 水溶液)

### 2.3.3. 吸着量の温度依存性

図 2-6 に、所定温度における NIPA ゲル粒子への Au(III)イオンの吸着量を示す。初期の Au(III)イオン濃度が  $1.02 \text{ mol/m}^3$  の条件の吸着量は、 $22.5^\circ\text{C}$ 以下で小さく、 $25^\circ\text{C}$ 以上で大きいことが明らかとなった。 $25^\circ\text{C}$ 以上で 2 日置いた後のゲル粒子は黄色となったことから吸着現象を目視で確認できた。吸着量は約  $25^\circ\text{C}$ を境に大きく変化するが、これと膨潤径の温度依存性（図 2-5）を比較すると、吸着量と膨潤径が急激に変化する温度が一致している。このことから、温度変化に応じた吸着量の急激な変化は、poly(NIPA)の親・疎水転移の影響を受けたためであると考えられる。初期の Au(III)イオン濃度が  $2.03 \text{ mol/m}^3$  の条件の吸着量は、 $16^\circ\text{C}$ 以下で小さく、 $20^\circ\text{C}$ 以上で大きかった。吸着量が急激に変化する温度は、Au(III)イオン濃度の増大に伴い低下した。これは、ゲルの転移温度が下がったためだと考えられる（図 2-5 参照）。

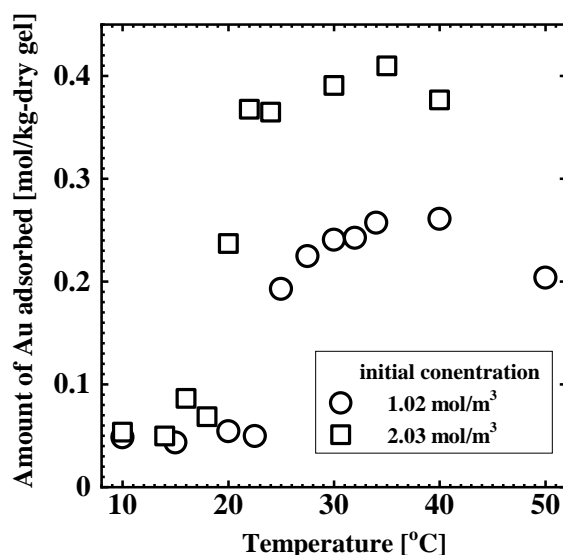


図 2-6 所定温度における NIPA ゲル粒子 ( $d_{50} = 1.06 \text{ mm}$ ) への Au(III)イオンの吸着量（初期の Au(III)イオン濃度  $1.02$ 、 $2.03 \text{ mol/m}^3$ 、溶媒は  $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ HCl}$  水溶液）

### 2.3.4. 吸着平衡

NIPA ゲル粒子の Au(III)イオンの吸着性能の評価として、吸着平衡を測定した。図 2-7 に、所定温度における吸着平衡を示す。 $34^\circ\text{C}$ の吸着量は、Au(III)イオン濃度の増大に伴い増大した。吸着平衡は上に凸型の曲線で表せうることから以下の Langmuir 型吸着等温式による整理を試みた。

$$q_e = q_s K C_e / (1 + K C_e) \quad (3)$$

ここで、 $q_e$  [mol/kg-dry gel]は乾燥ゲル質量基準の Au(III)イオンの吸着量、 $C_e$  [mol/m³]は Au(III)イオンの濃度、 $q_s$  [mol/kg-dry gel]は飽和吸着量、 $K$  [m³/mol]は吸着平衡定数である。



Langmuir 型吸着等温式を次のように変形する。

$$C_e/q_e = (1/q_s)C_e + 1/(q_s K) \quad (4)$$

$C_e/q_e$  対  $C_e$  のプロットにおいてデータ群を直線で相関し、その傾きと切片から  $q_s = 0.802$  mol/kg-dry gel、 $K = 0.597$  m<sup>3</sup>/mol と求められた。図 2-7 に示す実線は、Langmuir 型吸着等温式の解析から得られた回帰直線を示している。測定値と計算値は良好に一致した。当研究室の既往の研究の塊状 NIPA ゲルの平衡は、50°Cにおいて  $q_s = 0.637$  mol/kg-dry gel、 $K = 1.15$  m<sup>3</sup>/mol であった (NIPA:MBAA:TEMED:APS = 1000:30:5:0.5 mol/m<sup>3</sup>)<sup>3)</sup>。 $q_s$  はゲル粒子の方が大きく、 $K$  は塊状ゲルの方が大きい。この差異は、架橋剤濃度の違いによるものと考えられるが詳細は不明である。

20°Cの吸着量は、Au(III)イオン濃度の増大に伴い大きくなるが、Au(III)イオン濃度 1.7 mol/m<sup>3</sup> 以上では急激に増大した。この急激な吸着量の増大は、ゲルの転移温度が 20°C以下となったことが原因と考えられる。すなわち、Au(III)イオン濃度が 1.7 mol/m<sup>3</sup> 以上では、NIPA ゲル粒子が収縮して吸着量が著しく増大したと考えられる。これは、Au(III)イオン濃度の増大に伴って、急激な吸着量の変化をもたらす温度の低下が示されていることから示唆される (図 2-6 参照)。Au(III)イオン濃度 1.7 mol/m<sup>3</sup> 以下において、Henry 型吸着等温式による整理を試みた。

$$q_e = HC_e \quad (5)$$

ここで、 $H$  [m<sup>3</sup>/kg-dry gel] はヘンリー一定数である。20°Cの平衡吸着量に対してフィッティングし、 $H = 0.0325$  m<sup>3</sup>/kg-dry gel を得た。

10°Cの吸着量は、Au(III)イオン濃度の増大に伴い直線的に増大し、20°Cのそれより小さかった。20°Cでの吸着平衡で見られた吸着量の急激な増大は無かった。Henry 型吸着等温式をフィッティングしたところ  $H = 0.0142$  m<sup>3</sup>/kg-dry gel を得た。

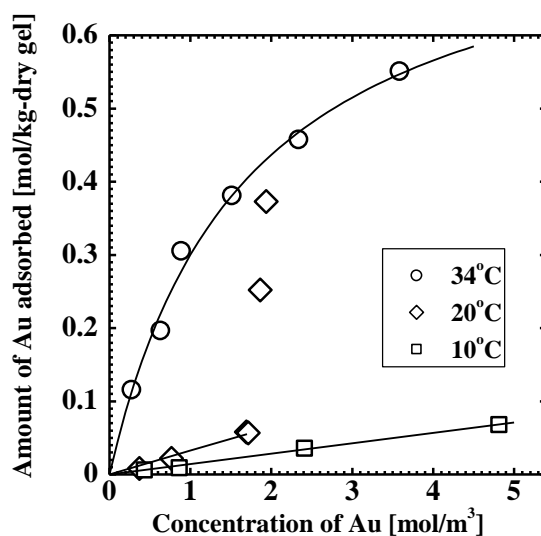


図 2-7 所定温度における NIPA ゲル粒子 ( $d_{50} = 1.18$  mm (34°C)、 $d_{50} = 1.07$  mm (20°C)、 $d_{50} = 1.00$  mm (10°C)) への Au(III)イオンの吸着平衡

### 2.3.5. 吸着速度

図2-8に、種々の粒子径のNIPAゲル粒子へのAu(III)イオンの吸着量の経時変化を示す。用いたゲル粒子の34°Cでの粒子径は、合成直後の大きさ1.06 mmの粒子は0.713 mm、1.96 mmのものは1.17 mmであった。小さい粒子の方が速く平衡に達した。

ゲル粒子へのAu(III)イオンの吸着速度の解析を試みた。ゲル粒子内の拡散を有効拡散係数 $D_e$ を用いた拡散方程式で表すことにした。剛耐球内の物質移動に対して接触時間 $t$ における球内の平均濃度（ここでは吸着量として取り扱う）は、Crankによる拡散方程式の解として次式で表せる<sup>7)</sup>。

$$\frac{M_t}{M_{\text{inf}}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{4D_e n^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \quad (6)$$

ここで、 $M_t$ は時間 $t$ までの累積吸着量、 $M_{\text{inf}}$ は無限時間後（平衡時）の累積吸着量、 $d$ は粒子径である。 $M_{\text{inf}}$ は、72時間の吸着量とした。図2-8に、フィッティングの結果を実線で示す。実測値と計算値は良好に一致した。NIPAゲル粒子へのAu(III)イオンの吸着速度はCrankの拡散方程式で表せることが明らかとなった。 $D_e$ は1.06 mmのゲル粒子では $1.23 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、1.96 mmのゲル粒子では $1.49 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。これらの $D_e$ の値は同程度だが、ゲル粒子の組成は同じなので妥当な結果といえる。

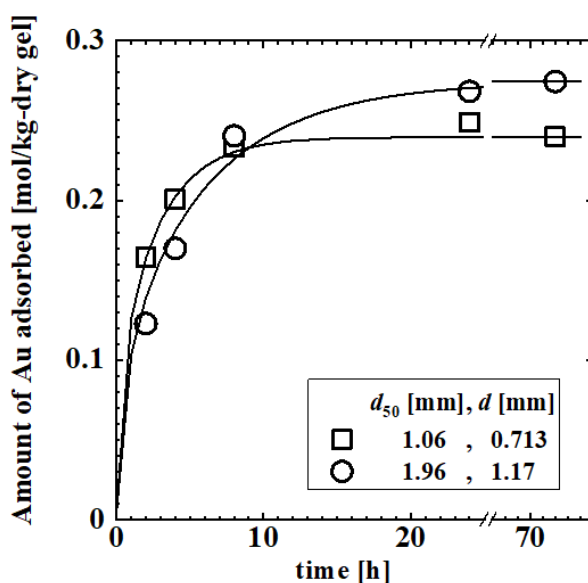


図2-8 種々の粒子径のNIPAゲル粒子 ( $d_{50} = 1.06 \text{ mm}$  (34°Cの溶液中  $d = 0.713 \text{ mm}$ )、 $d_{50} = 1.96 \text{ mm}$  (34°Cの溶液中  $d = 1.17 \text{ mm}$ )) へのAu(III)イオンの吸着量の経時変化 (溶媒は  $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ HCl}$  水溶液)

### 2.3.6. 温度スイング吸着

図 2-9 に、34°Cと 20°Cの温度スイング吸着実験における NIPA ゲル粒子への Au(III)イオンの吸着量を示す。20°Cと 34°Cの温度設定は、吸着量の変化が十分に起こり、温度差が極力小さくなるようにした (図 2-6)。吸着量は、20°Cで小さく、34°Cで大きい。温度スイングを繰り返し 5 回行ったところ、NIPA ゲル粒子は吸着能を損なわず、可逆的な Au(III)イオンの吸・脱着が可能であった。2.3.4.項に記した 20°Cの Henry 型吸着等温式および 34°Cの Langmuir 型吸着等温式、および物質収支式から吸着量を推算した。吸着量の推算値と実験値は良好に一致した。

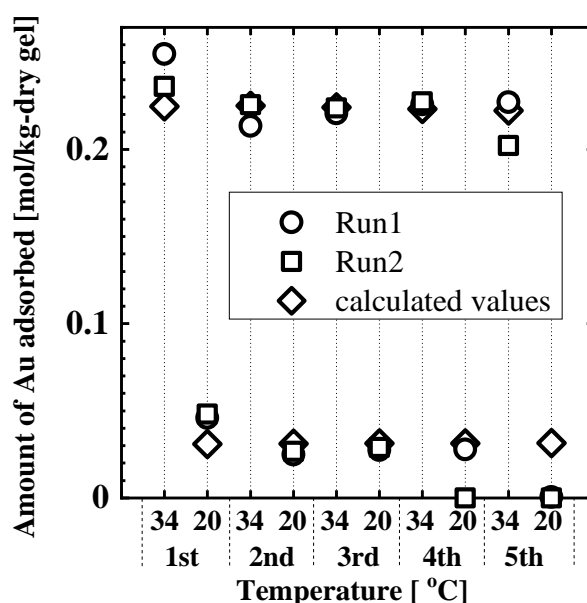


図 2-9 34°Cと 20°Cの温度スイング吸着実験における NIPA ゲル粒子 ( $d_{50} = 1.18 \text{ mm}$ ) への Au(III)イオンの吸着量 (溶媒は  $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ HCl}$  水溶液)

### 2.3.7. 連続吸・脱着プロセス

図 2-10 に、NIPA ゲル粒子の固定層を用いた Au(III)イオンの連続吸・脱着実験における流出液の Au(III)イオン濃度と体積の関係を示す。吸着における流出液の Au(III)イオン濃度は、流出液体積の増大に伴って増大した。流出液体積  $266 \text{ cm}^3$  の時の Au(III)イオン濃度は、供給液の 86%だった。図 2-11 に、膨潤ゲル粒子を充填した時および吸着実験終了時の固定層の外観を示す。吸着後のゲル粒子は黄色となった。脱着における流出液の Au(III)イオン濃度は、約  $325 \text{ cm}^3$  (脱着液体積は約  $60 \text{ cm}^3$ ) までは供給液の濃度以上となった。すなわち、Au(III)イオン溶液の濃縮が達成された。流出液の濃度は、それ以降徐々に減少した。

濃度曲線を長方形近似した図積分より、吸着量 ( $260 \text{ cm}^3$ ) は  $0.125 \text{ mmol}$ 、脱着量 ( $136 \text{ cm}^3$ ) は  $0.146 \text{ mmol}$  であった。仕込みのゲル粒子  $0.4215 \text{ g-dry gel}$  に対して、吸着等温式か

ら推算した吸着量は 0.124 mmol である。吸着量と脱着量の差異についての詳細は不明である。

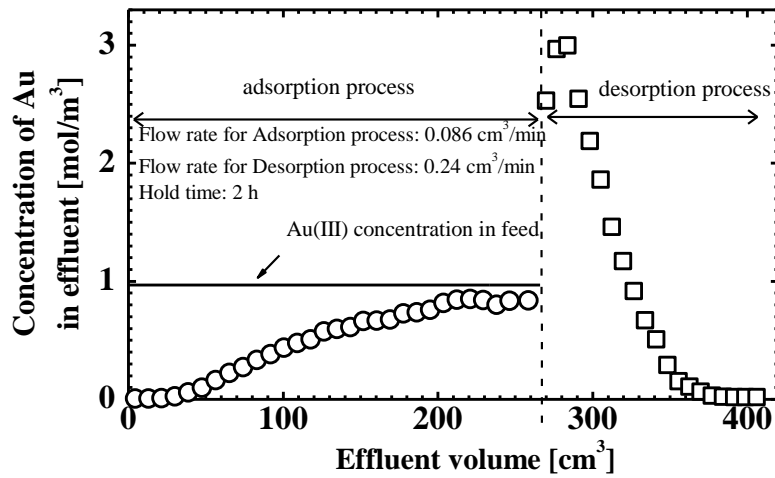


図 2-10 NIPA ゲル粒子 ( $d_{50} = 1.07 \text{ mm}$  ( $34^\circ\text{C}$ の溶液中  $d = 0.725 \text{ mm}$ )) の固定層を用いた Au(III)イオンの連続吸・脱着実験における流出液の Au(III)イオン濃度と体積の関係 (吸着操作: 温度  $34^\circ\text{C}$ 、時間 51.5 時間 (流出液  $0\text{-}266 \text{ cm}^3$ )、 $0.969 \text{ mol/m}^3$  の  $\text{HAuCl}_4$  を含む  $1 \text{ kmol/m}^3$  HCl 水溶液、液流量  $0.086 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、脱着前保持時間 8 時間、脱着操作: 温度  $10^\circ\text{C}$ 、時間 10 時間 (流出液  $266\text{-}410 \text{ cm}^3$ )、 $1 \text{ kmol/m}^3$  HCl 水溶液、液流量  $0.24 \text{ cm}^3/\text{min}$ )



図 2-11 膨潤ゲル粒子を充填した時 (左) および吸着実験終了時 (右) の固定層の外観

固定層にある粒子への吸着速度  $dq/dt$  は、線形推進力近似した流体境膜および粒子内の物質移動速度で表される。

$$\rho_b(dq/dt) = k_f a_v (C - C_i) = k_s a_v (q_i - q) \quad (7)$$

ここで、 $\rho_b$  [kg/m<sup>3</sup>]は吸着材充填密度（吸着材の密度を 1000 kg/m<sup>3</sup> と仮定し、34°Cの膨潤ゲル粒子の直径 0.725 mm と粒子 4277 個から求められる吸着材質量をカラム体積で割った、470 kg/m<sup>3</sup>）、 $q$  [mol/kg]は粒子内の平均の吸着量、 $q_i$  [mol/kg]は固液界面の吸着量、 $k_f$  [m/s]は流体境膜物質移動係数、 $k_s$  [kg/(m<sup>2</sup>·s)]は粒子内物質移動係数、 $C$  [mol/cm<sup>3</sup>]は層空隙での金属イオン濃度、 $C_i$  [mol/m<sup>3</sup>]は固液界面での金属イオン濃度、 $a_v$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>-bed]は層単位体積当たりの粒子外表面積（3.89×10<sup>3</sup> m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>-bed）である。Langmuir 型吸着等温式は、次式のように書きかえることが出来る。

$$y = x/\{r + (1-r)x\}, \quad r = 1/(1+KC_0) \quad (8)$$

ここで、 $r$  [-]は Langmuir 型等温式の分離係数（0.633）、 $x$  [-]は層空隙での濃度  $C$  と供給液の濃度  $C_0$  (0.969 mol/m<sup>3</sup>) の比 ( $x = C/C_0$ )、 $y$  [-]は吸着量  $q$  と  $C_0$  の平衡吸着量  $q_0$  (0.294 mol/kg) の比 ( $y = q/q_0$ ) である。Miura と Hashimoto は、式(7)および(8)の一般解、すなわち固定層吸着の破過曲線の解析モデルを導いた<sup>8)</sup>。

$$\begin{aligned} \theta_T - X_T &= \frac{1}{1+\zeta} \left[ \frac{1}{1-r} \ln x_i - \frac{r}{1-r} \ln(1-x_i) - \ln\{r+(1-r)x_i\} - \frac{r}{1-r} \ln r + 1 \right] \\ &\quad + \frac{\zeta}{1+\zeta} \cdot \frac{1}{\eta} \left\{ \frac{r}{1-r} \ln x_i - \ln(1-x_i) - 1 \right\} \\ \zeta &= k_f a_v / (k_s a_v \beta) \\ \theta_T &= \frac{k_s a_v}{\rho_b (1+1/\zeta)} \left( t - \frac{\varepsilon}{u} z \right) \quad X_T = \frac{k_s a_v \beta}{1+1/\zeta} \cdot \frac{z}{u} \\ x &= \frac{(\zeta K + \eta) x_i + \zeta (1-K) x_i^2}{(\zeta + \eta) \{K + (1-K) x_i\}} \quad (9) \end{aligned}$$

ここで、 $x_i = C_i/C_0$ 、 $\beta = q_0/C_0$ 、 $u$  [m/s]は空塔速度（3.01×10<sup>-2</sup> cm/s）、 $\varepsilon$  [-]は空隙率（0.530）である。 $z$  [m]を層高さ（3.8 cm）とすれば、 $x$  は出口部分における値を示す。 $\eta$  は、直線平衡からのずれを表すパラメータであり、Langmuir 型では  $\eta = 1 - 0.192(1-r)^3$  である<sup>8)</sup>。

$\theta_T - X_T$  は、次式のように示せる。

$$\theta_T - X_T = \frac{k_s a_v}{\rho_b (1+1/\zeta)} \left\{ t - (\varepsilon + \rho_b \beta) \frac{z}{u} \right\} \quad (10)$$

ここで、直ちに吸着が完了すると考えた時の仮想的破過時間  $t_0 = (\varepsilon + \rho_b \beta) z / u$  とおく。右辺の  $\varepsilon$  の影響は小さく、無視できるとして式変形すると、 $t_0 = m q_0 / (C_0 Q)$  となる ( $Q$  [m<sup>3</sup>/s]は体積流量)。本研究では、値を代入して  $t_0 = 94191$  s を得た。

$k_s a_v$  は、次の Gluekauf の式<sup>9)</sup>を用いて算出した。

$$k_s a_v = 60 D \rho_b / d^2 \quad (11)$$

ここで、 $D$  [m<sup>2</sup>/s]は粒子内拡散係数、 $d$  [m]は粒子径（0.0728 cm）である。本研究では、 $D$  に拡散方程式より求めた  $D_e$  を用いた。 $k_s$  は 1.70×10<sup>-6</sup> g/(cm<sup>2</sup>·s)、 $k_s a_v$  は 6.60×10<sup>-5</sup> g/(cm<sup>3</sup>·s)

だった。

$k_{ia_v}$ は、次の Wilson の式<sup>10)</sup> (低  $Re$  域) を用いて算出した。

$$[k_f(u/\varepsilon)]Sc^{2/3} = 1.09Re_p^{-2/3} \quad (12)$$

ここで、 $Sc$  はシュミット数 ( $Sc = \mu/(\rho_l D_m)$ )、 $Re_p$  は粒子レイノルズ数 ( $Re_p = du\rho_l/\mu$ )、 $D_m$  [m<sup>2</sup>/s] は分子拡散係数、 $\rho_l$  は溶液の密度である。拡散係数  $D_m$  は、次の Stokes-Einstein の式を用いて算出した。

$$D_m = kT/(6\pi\mu r_a) \quad (13)$$

ここで、 $k$  はボルツマン定数 ( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K)、 $T$  [K] は温度である。 $r_a$  [m] はファンデルワールス半径と仮定した。Au および Cl のそれぞれのファンデルワールス半径 (Au:  $1.66 \times 10^{-10}$  m、Cl:  $1.75 \times 10^{-10}$  m)<sup>11)</sup> から分子全体の体積を求め、分子が球体で表せるという仮定のもとに  $AuCl_4$  のファンデルワールス半径  $r_a = 2.96 \times 10^{-10}$  m を求めた。 $D_m$  は、 $1.03 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s だった。 $k_f$  は  $8.08 \times 10^{-4}$  cm/s、 $k_{ia_v}$  は  $0.0314$  s<sup>-1</sup> だった。

以上の計算には、ゲル粒子の密度を  $1000$  kg/m<sup>3</sup> を仮定し、水の密度を  $994.3$  kg/m<sup>3</sup> (34°C)、水の粘度  $732.8$   $\mu$ Pa  $\cdot$  s (34°C) を適宜使用した。

図 2-12 に、NIPA ゲル粒子の固定層を用いた Au(III)イオンの破過曲線の実測値と推算値を示す。実測値と推算値は概ね一致していることから、Miura と Hashimoto のモデル式は、本実験系に適用可能である。流出液濃度が  $C_0$  の 5% ( $C_{0.05}$ ) および 10% ( $C_{0.10}$ ) に達する流出液体積は、実測値でそれぞれ約  $40$  cm<sup>3</sup> および  $50$  cm<sup>3</sup>、推算値でそれぞれ  $29$  cm<sup>3</sup> および  $56$  cm<sup>3</sup> であった。それらの誤差は、 $C_{0.05}$  および  $C_{0.10}$  に対して、それぞれ 38% および 12% であり、破過に要する流出液体積はおおよそ一致した。

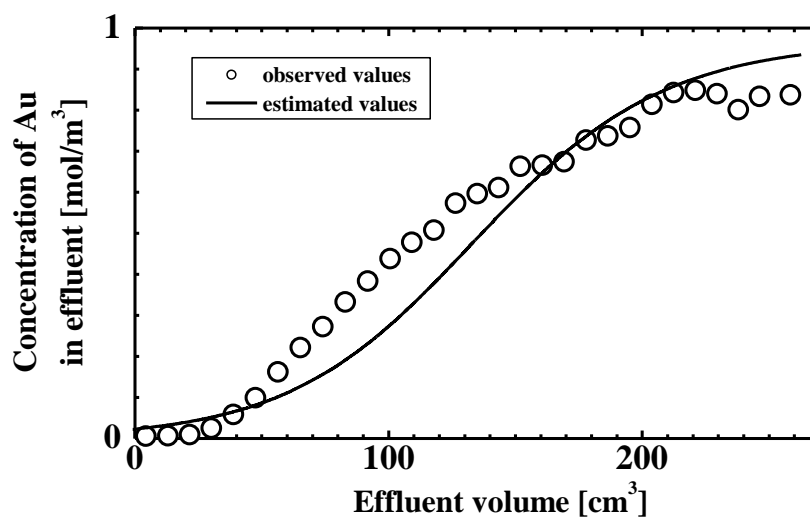


図 2-12 NIPA ゲル粒子の固定層を用いた Au(III)イオンの破過曲線の実測値 (図 2-10 と同一のもの) と推算値

## 2.4. 結言

沈降重合法と二流体滴下法を組み合わせた手法による球状 NIPA ゲル粒子の作製について検討した。NIPA ゲル粒子の Au(III)イオンの吸着特性を調査し、ゲル粒子を詰めた固定層を用いた Au(III)イオンの温度スイング吸着プロセスの構築に取り組んだ。以下に得られた知見をまとめる。

- 1) 沈降重合法に二流体微粒化法を導入することで、プレゲル溶液の液滴径およびゲル粒子径を小さくすることが出来た。ゲル粒子径は、ガス流量の増大に伴い小さくなる。例えば、ガス流量  $1.8 \text{ dm}^3/\text{min}$  では  $d_{50}$  が  $1.06 \text{ mm}$  の単分散なゲル粒子が得られた。ガス流量  $2.0 \text{ dm}^3/\text{min}$  では、 $d_{50}$  が  $0.80 \text{ mm}$  のゲル粒子を作製することが出来たが、多分散となった。液滴径は、液滴にかかる界面張力、重力および流体抗力の釣り合いの式で推算できる。
- 2) 水溶液中の NIPA ゲル粒子は、温度変化を与えることで膨潤・収縮する。ゲル粒子の体積相転移温度は、Au(III)イオン濃度の増大に伴い低下した。
- 3) NIPA ゲル粒子への Au(III)イオンの吸着量の急激な変化が起きる温度は、ゲル粒子の体積相転移温度と関係があった。
- 4) 吸着平衡は、 $34^\circ\text{C}$ では Langmuir 型吸着等温式、 $10^\circ\text{C}$ および  $20^\circ\text{C}$ （ただし低 Au(III)イオン濃度）では Henry 型吸着等温式で表せる。
- 5) 吸着速度は拡散方程式で表せる。粒子径  $0.713 \text{ mm}$  ( $34^\circ\text{C}$ ) では  $D_e$  が  $1.23 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  で、粒子径  $1.17 \text{ mm}$  では  $D_e$  が  $1.49 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  となり、ほぼ等しかった。
- 6) ゲル粒子を充填した固定層を用いて連続吸着実験を行え、温度変化によって処理溶液濃度以上の脱着液の回収（濃縮）が出来る温度スイング吸着プロセスを実証した。破過曲線は、回分実験から求めたパラメータおよび物性値を用いて Miura と Hashimoto による固定層吸着における破過曲線の解析モデルで表せる。

## 引用文献

- 1) S. Rengaraj, C. K. Joo, Y. Kim, J. Yi, Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H, *J. Harzord. Mater.*, 102, 257 (2003)
- 2) M. E. Malla, M. B. Alvarez, D. A. Batistoni, Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amberlite IRC-718 iminodiacetate chelating ion exchanger, *Talanta*, 57, 277 (2002)
- 3) H. Tokuyama, A. Kanehara., Temperature swing adsorption of gold(III) ions on poly(N-isopropylacrylamide) gel, *React. Funct. Polym.*, 67, 136 (2007)
- 4) H. Tokuyama, N. Yazaki, Preparation of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel beads by circulation polymerization, *React. Funct. Polym.*, 70, 967 (2010)

- 5) H. Tokuyama, T. Yoshida, Emulsion gel beads prepared by sedimentation polymerization using two-fluid atomization and their Pd(II) ion adsorption, *React. Funct. Polym.*, 73, 550 (2013)
- 6) R. H. Perry, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed.; McGraw-Hill: New York, (1997)
- 7) J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, 91 (1975)
- 8) K. Miura, K. Hashimoto, ANALYTICAL SOLUTIONS FOR THE BREAKTHROUGH CURVES OF FIXED-BED ADSORBERS UNDER CONSTANT PATTERN AND LINEAR DRIVING FORCE APPROXIMATIONS, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 10, 490 (1977)
- 9) E. Glueckauf, Theory of chromatography. Part 10.-Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1540 (1955)
- 10) E. J. Wilson, C. J. Geankoplis, Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds, *IEC Fundam.*, 5, 9 (1966)
- 11) 日本化学会編, 化学便覧改訂五版, p. II-888 (2004)



### 3章 Au ナノ粒子複合ゲル粒子の *p*-nitrophenol の還元反応特性の評価

#### 3.1. 緒言

金属ナノ粒子は、その高い比表面積（表面原子の占める割合が大きい）に起因して、バルク体とは異なった有価な物理的・化学的特性（例えば、触媒活性、光学特性、熔融・焼成温度の低下）を示す量子サイズ効果を発現し、様々な分野で研究や利用が進展している<sup>1-3)</sup>。その中で特に、Au ナノ粒子は、種々の反応の触媒として研究が進められている。例えば、アルコールの酸化<sup>4)</sup>、propene のエポキシ化<sup>5)</sup>、CO の酸化<sup>6)</sup>、cyclohexane の酸化<sup>7)</sup>、carbamate の合成<sup>8)</sup>、および過酸化水素の分解<sup>9)</sup>がある。その他に、Au ナノ粒子による NaBH<sub>4</sub> 存在下での *p*-nitrophenol (*p*-NP) の *p*-aminophenol (*p*-AP) への還元反応（式(1)）は、簡便な実験操作で反応速度や触媒活性を評価できる<sup>10-15)</sup>。



また、この還元反応は、Fe、Ag、Pd、Cu などのナノ粒子の触媒活性評価にも適用されている<sup>16-18)</sup>。図 3-1 に、Au ナノ粒子を用いた *p*-NP の *p*-AP への還元反応機構<sup>19)</sup>を示す。Au ナノ粒子表面に NaBH<sub>4</sub> 由来の水素が吸着し、この水素による *p*-NP のニトロ基の還元を Au ナノ粒子が触媒する。

金属ナノ粒子の触媒活性を利用した反応プロセスでは、回収と再利用などハンドリングの点で金属ナノ粒子を不溶性の担体に固定化する必要がある。触媒担体は、ゼオライトなどの無機材料が主流であるが、高分子ゲルも担体となりうる。高分子ゲルは種々の機能性モノマーをその構造中に組み込むことができ、ゲルの機能性による金属ナノ粒子の触媒作用の増強および特異的な機能を持った触媒の創製が期待できる。金属ナノ粒子を高分子ゲル内に分散して固定化した金属ナノ粒子複合高分子ゲルの作製法の 1 つに、還元法がある。これは、既製の高分子ゲルに金属の前駆体を吸収または吸着させ、次いで還元処理するこ

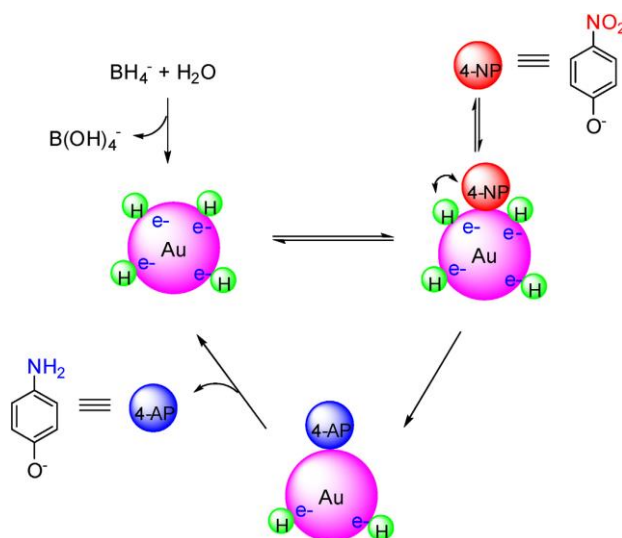


図 3-1 NaBH<sub>4</sub> から水素供与された Au ナノ粒子による *p*-NP の *p*-AP への還元反応機構（文献<sup>19)</sup>より転載）

とでゲル内に金属ナノ粒子を作製する手法である。この手法の利点として、様々な高分子が適用できること(金属の吸収・吸着・還元操作を勘案すると親水性の高分子が望ましい)、高分子網目の大きさに関連してナノ粒子の大きさを制御できること、高分子網目がナノ粒子の凝集を防ぎ、その空間分布を均一にできることなどがあげられる。

Au(III)イオンを吸着する種々のゲルが知られている<sup>20-24</sup>。例えば、2章で示した感温性 *N*-isopropylacrylamide (NIPA) ゲル<sup>20,21</sup>、当研究室で実績のある *N,N*-dimethylacrylamide (DMAA) ゲル<sup>22,23</sup>、*N,N*-diethylacrylamide (DEAA) ゲル<sup>21,23</sup>のようなacrylamide系ゲル、およびpoly(ethylene glycol) monoacrylateゲル<sup>24</sup>)のようなpoly(ethylene glycol)系のゲルがある。ゲルに吸着したAu(III)イオンを還元することで、Auナノ粒子をゲル内に分散して固定したAuナノ粒子複合ゲルが作製できる。Idaらは、700 nm程度の大きさのAuナノ粒子複合DEAAゲル粒子を開発し、吸着量と架橋密度がAuナノ粒子の大きさに与える影響を研究している<sup>23</sup>。Pongらは、直径8.5 mmのディスク状のAuナノ粒子複合NIPAゲルを開発し、架橋剤とゲルの膨潤特性の関係性を研究している<sup>20</sup>。Marceloらは、Auナノ粒子複合NIPA-*co*-catecholゲル(ゲルの大きさは不明)を開発し、*p*-NPの還元反応を行っている<sup>25</sup>。Auナノ粒子複合ゲルに関する既往の研究では、Auナノ粒子を新規な担体に複合化したゲルの触媒活性を評価していることがほとんどであり、担体の大きさやAu担持量が触媒活性に及ぼす影響を調査した研究は見当たらない。

本研究の目的は、新規な種々のAuナノ粒子複合高分子ゲル粒子を開発すること、およびそれを触媒として応用するときのゲルの仕様(高分子の種類、Au担持量、粒子径、および高分子網目構造)が反応速度に及ぼす影響を明らかにすることである。モデル高分子ゲルは、NIPAゲル、DMAAゲル、poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate (PEGMEA) ゲル、およびpoly(ethyleneglycol diacrylate) (PEGDA) ゲルとした。DMAAゲル、PEGMEAゲル、PEGDAゲルのAuナノ粒子複合ゲルは新規な材料である。また、Au複合NIPAゲルは開発されているが<sup>26-28</sup>、それを触媒として応用した例は少ない。2章で開発した沈降重合法と二流体微粒化法を組み合わせる手法を用いてゲル粒子を作製し、これにAu(III)イオンを吸着・還元処理することでAu複合ゲル粒子を作製した。モデル反応の*p*-NPの還元反応を行い、反応速度解析し、ゲルの触媒性能を反応速度定数で比較・評価した。種々のAu担持量、粒子径、および高分子網目構造(均質および多孔質構造、架橋密度、および高分子体積分率)のPEGDAゲル粒子を作製し、反応速度および拡散速度をWeisz-Prater modulusで評価した。

## 3.2. 実験方法

### 3.2.1. ゲル粒子の作製

ゲルの合成は、2.2.1.項の NIPA ゲル粒子の合成と同様の方法で行った。モノマーには NIPA、DMAA、PEGMEA（平均分子量 480）、および PEGDA（平均分子量 700）を用い、それぞれのゲルを合成した。いずれのゲルでも架橋剤の *N, N'*-methylenebisacrylamide (MBAA)、重合促進剤の *N, N, N', N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED) および開始剤の ammonium peroxodisulfate (APS) を用いた。プレゲル水溶液の組成は、NIPA:MBAA = 1000:50 mol/m<sup>3</sup>、DMAA:MBAA = 1500:50 mol/m<sup>3</sup>、PEGMEA:MBAA = 500:200 mol/m<sup>3</sup>、および PEGDA = 300、500 mol/m<sup>3</sup> とした。いずれのゲルでも TEMED:APS = 50:20 mol/m<sup>3</sup> とした。N<sub>2</sub> 流量を 0 および 1.8 dm<sup>3</sup>/min とし、後者では粒子径 1 mm 程度のゲル粒子の作製を狙った。重合温度は NIPA ゲルでは 20°C、それ以外では 30°C とし、3 時間反応させた。作製したゲルの粒子径（定方向接線径） $d_{50}$  を求めた。作製したゲル粒子は水で洗浄した。ゲル粒子をテフロンシート上に重ならないように並べ、室温で乾燥させ、次いで 50°C の乾燥機で 24 時間乾燥させた。

多孔質ゲルの合成は、後述する 4.2.1.項の抽出剤内容エマルションゲル粒子の合成とほぼ同様の方法で行った。連続相は PEGDA、TEMED、および APS を含む水溶液、分散相は 0.1 g/cm<sup>3</sup>-oil の polyoxyethylene oleylether (n = 4) を含む oleyl alcohol とした。プレゲル水溶液の組成は PEGDA:TEMED:APS = 500:50:20 mol/m<sup>3</sup>、油相の体積分率  $\phi_{oil}$  は 0.2 および 0.4 とした。N<sub>2</sub> ガスは流さなかった。重合温度 30°C で 3 時間反応させた。作製したゲル粒子を ethanol に浸して分散相の oleyl alcohol を除去し、次いで多量の水で洗浄した。上記と同様にゲル粒子を乾燥させた。

### 3.2.2. 還元法による Au 複合ゲルの作製

まず、ゲル粒子に Au(III)イオンを吸着させた。ポリスチレン製バイアルに乾燥ゲル粒子 0.02-0.03 g (1 mm 程度のゲルだと約 250 個) と 0.13-1 mol/m<sup>3</sup> の H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> を含む 1 kmol/m<sup>3</sup> HCl 水溶液を 5 cm<sup>3</sup> 仕込み、NIPA ゲルでは 40°C、その他のゲルでは室温で振とう機を用いて攪拌した。仕込んだ時刻を 0 とし、所定時間に溶液 0.5 cm<sup>3</sup> を採取した。溶液の Au(III)イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析 (SII ナノテクノロジー製 SPS7800) を用いて測定し、吸着量は 2.2.3 項で示した手法で求めた。

次に、ゲル中の Au(III)イオンを還元した。吸着実験後のゲルをキムワイプで軽く拭いてから 0.1 kmol/m<sup>3</sup> NaBH<sub>4</sub> 水溶液 10 cm<sup>3</sup> に仕込み、室温で振とう機を用いて 1 日攪拌した。Au 吸着後の黄色のゲル粒子を NaBH<sub>4</sub> 水溶液に入れると、すぐに赤紫色に変色した。作製した Au 複合ゲルは、Au の還元を用いた NaBH<sub>4</sub> 水溶液の中で保管した。

### 3.2.3. Au 複合ゲルの構造の観察

複合ゲルの外観および断面をデジタルカメラ撮影で観察した。還元反応実験に用いたゲ

ルの粒子径は、写真画像のピクセル数から算出した。

走査型電子顕微鏡 (SEM ; 日立ハイテクノロジーズ社製 TM-3030) および透過型顕微鏡 (TEM ; 日本電子株式会社製 JEM-1400、最大加速電圧 120 kV) でも観察した。SEM 観察では、試料ゲルの前処理を以下のように行った。溶媒を水に置換した種々の球状ゲルを液体窒素に 10 min 浸して凍結させた。凍結ゲルをナス型フラスコに入れて氷浴に置き真空ポンプ (佐藤真空社製 P165D、排気速度  $0.165 \text{ m}^3/\text{min}$  (50Hz)、到達真空度  $6.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ) を直結して 5 h 真空乾燥した。得られた乾燥ゲルを裂き、その破断面および外表面を SEM に設置して観察した。試料は、Au で蒸着せずに観察した。TEM 観察では、試料ゲルの前処理を以下のように行った。水で膨潤した複合ゲル 1 個を 2 枚のスライドガラスの間にはさみ、スライドガラスを円を描くように動かしてゲルを粉砕した。次いで、粉砕したゲルの上に  $\phi 3 \text{ mm}$  のグリッドを置き、ゲルを付着させた。ゲルを乾燥させるため、ゲルが付着した面が上で室温の大気に触れるようにグリッドをろ紙上に 1 日置いた。この試料を TEM に設置して観察した。

#### 3.2.4. *p*-NP の還元反応

恒温セルホールダ付き紫外可視分光光度計 (日立ハイテクノロジーズ U-2910) のセル中で回分反応を行った。還元反応を *p*-NP の影響のみで考慮できるようにするため、実験前に複合ゲルを  $0.1 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaBH}_4$  水溶液に 1 h 浸した。石英セル (東新理工社製、光路長 10 mm、光路幅 10 mm、高さ 45 mm) にマグネチックスターラーと  $0.14 \text{ mol/m}^3 \text{ p-NP}$  水溶液を  $1.6 \text{ cm}^3$  を仕込んだ。セルを所定温度に設定し、10 min 以上経過したのちにゲル粒子を仕込み、スターラーを用いて攪拌した。ゲルの仕込み量は、種々のゲル粒子を用いた実験では  $0.012 \text{ g}$  (6-8 個)、PEGDA ゲル粒子を用いた実験では均質ゲルで  $0.018 \text{ g}$  (3 mm 程度のゲルでは 1 個、1 mm 程度のゲルでは 26 個) および多孔質ゲルで  $0.012 \text{ g}$  (1 個) とした。セルは、グリースとパラフィルムを用いて蓋をした。ゲルを仕込んで 10 min 後に、調製直後の  $0.35 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaBH}_4$  水溶液を  $0.64 \text{ cm}^3$  仕込み、還元反応を開始した。最終的な *p*-NP 濃度は  $0.1 \text{ mol/m}^3$ 、および  $\text{NaBH}_4$  濃度は  $0.1$  および  $0.2 \text{ kmol/m}^3$  とした。*p*-NP に対する仕込んだ Au の物質量の割合は、20-307 mol% であった。400 nm の吸光度を所定時間ごとに測定し、*p*-NP の濃度を求めた。繰り返し反応実験では、反応後のゲル粒子をキムワイプで軽く拭き、新たな反応溶液に仕込んだ。

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1. 複合ゲルの Au 担持量と構造

表 3-1 に、種々のゲル粒子への Au(III)イオンの乾燥ゲル質量あたりの吸着量  $q$  [mol/kg-dry gel]、および  $\text{NaBH}_4$  水溶液で還元した後の Au 複合ゲルの質量あたりの吸着量  $q'$  [mol/kg-wet gel]を示す。Au の初期濃度  $C_0 = 0.25 \text{ mol/m}^3$  の実験の  $q$  は、PEGDA ゲルが

最も大きく、次いで NIPA ゲル、PEGMEA ゲル、DMAA ゲルの順だった。PEGDA ゲルでは、粒子径が  $q$  に及ぼす影響はなかった。表 3-1 の結果に基づいて、初期濃度  $C_0$  の条件を変えた吸着実験を行い、 $q'$  を概ねそろえた種々のゲル粒子を用意し、触媒性能を比較しやすくして  $p$ -NP の還元反応実験に供することにした。

Au(III)イオンを吸着したゲルを  $\text{NaBH}_4$  水溶液で還元して Au 複合ゲル粒子を作製した。その構造を PEGDA ゲルを例として記述する（他の 3 種のゲルにおいても、同様のことが言える）。図 3-2 に、種々の Au 担持量の PEGDA ゲル粒子（粒子径約 3.2 mm および約 1 mm）の写真画像（外観および断面）、SEM 画像（外表面および断面）、および TEM 画像を示す。ゲルは赤紫色だった。Au ナノ粒子を含む懸濁液は、一般に粒子径が十数 nm の時に赤色であり、粒子径の増大に伴い紫色に近づく。写真画像ではゲル粒子の外表面に対して内部の色は薄く、Au 担持量が小さいとその色の差は顕著だった。TEM 画像から 4–16 nm 程度の Au ナノ粒子が分散した 1 次粒子の状態（凝集なし）で観察された。SEM 画像では、観察できる大きさの Au ナノ粒子の凝集物は確認されなかった。これらの画像より、Au ナノ粒子はゲル内で生成されており、その分布はゲルの外表面付近では密で、中心部では疎だった。このような Au ナノ粒子の分布が生じた理由の詳細は不明だが、外表面付近から Au ナノ粒子が生成するのに伴い、ゲル内部に吸着していた Au(III)イオンが外表面に向かって移動したと考えられる。

表 3-1 Au 初期濃度  $C_0$  の  $1 \text{ kmol/m}^3$  HCl 水溶液から種々のゲル粒子（合成直後の個数中位径  $d_{50}$ ）への Au(III)イオンの乾燥ゲル質量あたりの吸着量  $q$ 、および  $\text{NaBH}_4$  水溶液で還元した後の Au 複合ゲル（室温での個数中位径  $d$ ）の質量あたりの吸着量  $q'$

gel	$d_{50}$ [mm]	$C_0$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$q$ [mol/kg-dry gel]	$d$ [mm]	$q'$ [mol/kg-wet gel]
NIPA gel	1.5	0.25	0.025	1.4	$0.48 \times 10^{-2}$
DMAA gel	1.3	1.0	0.036	1.4	$0.65 \times 10^{-2}$
DMAA gel	1.3	0.25	0.010	1.4	$0.17 \times 10^{-2}$
PEGMEA gel	1.4	0.25	0.016	1.5	$0.36 \times 10^{-2}$
PEGDA gel (500 mol/m <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	1.3	0.13	0.017	1.6	$0.40 \times 10^{-2}$
PEGDA gel (500 mol/m <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	1.3	0.25	0.035	1.6	$0.84 \times 10^{-2}$
PEGDA gel (500 mol/m <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	2.7	1.0	0.16	3.3	$5.5 \times 10^{-2}$
PEGDA gel (500 mol/m <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	2.7	0.5	0.050	3.1	$1.6 \times 10^{-2}$
PEGDA gel (500 mol/m <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	2.7	0.25	0.034	3.2	$1.1 \times 10^{-2}$

<sup>a</sup> プレゲル溶液中の PEGDA 濃度を示す

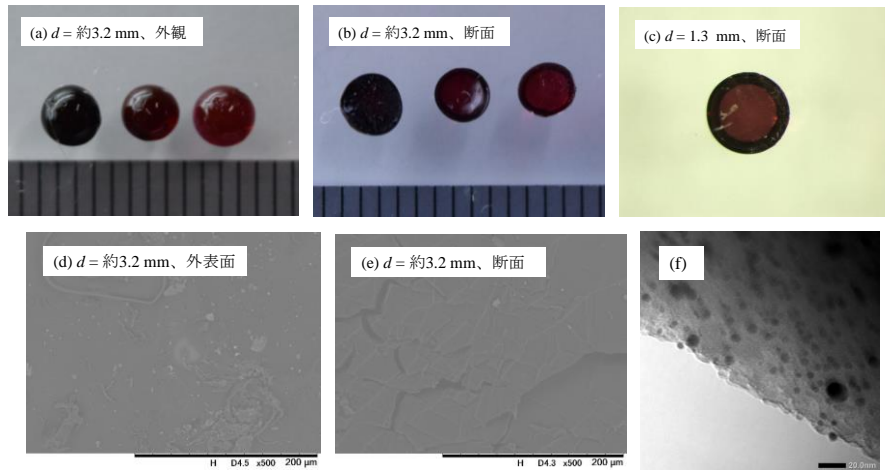


図 3-2 種々の Au 担持量の PEGDA ゲル粒子 (粒子径  $d$ ) のデジタルカメラ画像 ((a)と(b) : Au の吸着量  $q$  は左から 0.16、0.05、0.03 mol/kg-dry gel、(c) :  $q = 0.03$  mol/kg-dry gel)、SEM 画像 ((d)と(e) :  $q = 0.16$  mol/kg-dry gel)、および TEM 画像 ((f) :  $q = 0.16$  mol/kg-dry gel)

### 3.3.2. 種々の Au 複合ゲル粒子の $p$ -NP 還元反応特性

Au 複合ゲル粒子がなくても還元反応が起こるか確認した。0.1 mol/m<sup>3</sup>  $p$ -NP、0.1 kmol/m<sup>3</sup> NaBH<sub>4</sub>、30°C、および 50 min の反応で、 $p$ -NP 濃度は 8%程度減少し、 $p$ -NP の還元が進んだ。この反応量は、Au 複合ゲルによる反応速度解析にあたって無視できない程度の大きさだが、本研究が反応条件一定で反応速度を比較することおよび解析の簡便化を鑑みて考慮しないこととした。

NaBH<sub>4</sub> 濃度の影響を調査した。0.1 および 0.2 kmol/m<sup>3</sup> NaBH<sub>4</sub> の 2 つの条件で、Au 複合 PEGDA ゲル粒子を用いた  $p$ -NP 還元反応 ( $n_{\text{Au}}/n_{p\text{-NP}} = 2.2$ 、30°C) の速度は等しかった。0.1 kmol/m<sup>3</sup> NaBH<sub>4</sub> は、本反応系で NaBH<sub>4</sub> が過剰の条件であり、以降の反応条件とした。

種々の高分子ゲル (NIPA ゲル、DMAA ゲル、PEGMEA ゲル、および PEGDA ゲル) を用いた Au 複合ゲル粒子の  $p$ -NP 還元反応特性を調べた。ゲル粒子径および反応系の Au 物質量を概ねそろえた。還元反応の結果の一例として、図 3-4 に Au 複合 PEGDA ゲル粒子を用いた時の  $p$ -NP 濃度  $C$  [mol/m<sup>3</sup>] (初濃度  $C_0$  との比) および  $\ln(C/C_0)$  の経時変化を示す。本反応系で NaBH<sub>4</sub> が過剰量の場合、見かけの反応速度  $r_{\text{app}}$  [mol/(m<sup>3</sup>·s)] は次の 1 次反応速度式で表せる<sup>12,23-25)</sup>。

$$r_{\text{app}} = dC/dt = -k_{\text{app}}C \quad (1)$$

ここで、 $t$  [s] は時間、 $k_{\text{app}}$  [s<sup>-1</sup>] は見かけの速度定数である。これを  $t = 0 \sim t$  および  $C = C_0 \sim C$  で積分して次式を得る。

$$\ln(C/C_0) = -k_{\text{app}}t = -n_{\text{Au}} k_{\text{app,Au}}t \quad (2)$$

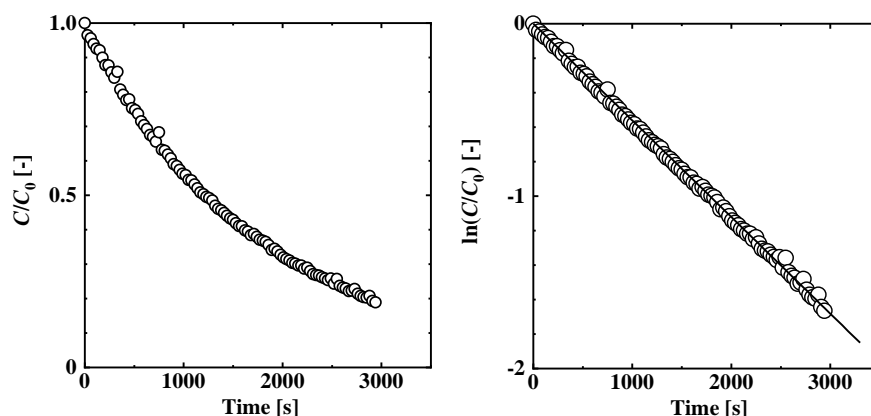


図 3-4 Au 複合 PEGDA ゲル粒子を用いた *p*-NP の還元反応における *p*-NP 濃度 *C* (初濃度 *C*<sub>0</sub> との比) および  $\ln(C/C_0)$  の経時変化 ( $d = 1.6$  mm、 $n_{Au}/n_{p-NP} = 0.24$ 、 $30^\circ\text{C}$ )

ここで、異なる Au 担持量のゲルの性能を比較できるように、 $k_{app}$  を反応系の Au 物質質量  $n_{Au}$  [mol] で除して規格化した反応速度定数  $k_{app,Au}$  [ $\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ] を定義した。 $\ln(C/C_0)$  と  $t$  の直線を最小二乗法で求め、その傾きから  $k_{app}$  および  $k_{app,Au}$  を求めた。

表 3-2 に、所定温度での種々の Au 複合ゲル粒子を用いた *p*-NP の還元反応における  $k_{app}$  および  $k_{app,Au}$  を示す。種々のゲルの  $k_{app}$  および  $k_{app,Au}$  を比較すると、 $303.2$  K では 4 種のゲルで概ね同程度だが、PEG 系モノマーのゲルの方がわずかに大きかった。 $k_{app}$  および  $k_{app,Au}$  は、反応温度の増大に伴い DMAA ゲル、PEGMEA ゲル、および PEGDA ゲルでは増大したが、NIPA ゲルでは減少した。NIPA ゲルは体積相転移を示す感温性を持っており、反応温度の増大によって高分子網目が収縮することで、Au ナノ粒子の分散性が悪化した、および *p*-NP の拡散が抑制されたと考えられる。

*p*-NP の還元反応の見かけの活性化エネルギー  $E_{a,app}$  [J/mol] を次の Arrhenius の式から求めた。

$$k_{app} = A \exp[-E_{a,app}/(RT)] \quad (3)$$

ここで、 $A$  [-] は頻度因子、 $R$  [J/(K·mol)] は気体定数 (= 8.31) である。また、拡散律速下での真の活性化エネルギー  $E_a$  は見かけの活性化エネルギーの 2 倍で表せる<sup>29)</sup>。

$$E_a \approx 2E_{a,app} \quad (4)$$

図 3-5 に、種々の Au 複合ゲル粒子を用いた *p*-NP 還元反応の Arrhenius プロットを示す。 $\ln k_{app}$  と  $1/T$  のプロットは良好な線形であり、直線の傾きから  $E_{a,app}$  を求めた。 $E_a$  は、DMAA ゲル、PEGMEA ゲル、PEGDA ゲルでそれぞれ 37.8、26.6、27.7 kJ/mol だった。NIPA ゲルでは直線が引けないため、 $E_{a,app}$  を求めなかった。文献の  $E_a$  と比較する。poly(methyl methacrylate) 表面に Au ナノ粒子を担持した複合体の  $E_a$  は 38 kJ/mol<sup>15)</sup> だった。アルギン酸カルシウム (2 mm 程度の粒子を乾燥させたもの) に Au ナノ粒子を担持した複合体の  $E_a$  は 20.5 kJ/mol<sup>30)</sup> と報告されているが、この文献では拡散律速にも関わらず式(4)を導入して

いないため、本来の  $E_a$  は 41 kJ/mol であると考えられる。本研究の  $E_a$  は、文献のそれと同程度だった。NIPA ゲルの感温性を除けば、高分子の種類が Au ナノ粒子の触媒活性に及ぼす影響はないといえる。

種々の Au 複合ゲル粒子の繰り返し反応性能を調査した (表 3-3)。どのゲルも繰り返し 4 回の反応における  $k_{app}$  は一定レベルであり、触媒性能を維持した。

表 3-2 所定温度  $T$  での種々の Au 複合ゲル粒子 ( $0.1 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaBH}_4$  水溶液中でのゲルの粒子径  $d$ 、質量  $m$ 、その質量基準の吸着量  $q''$ 、および反応系の Au 物質質量  $n_{Au}$ ) を用いた  $p$ -NP の還元反応における  $k_{app}$  および  $k_{app,Au}$

gel	$d$ [mm]	$m$ [g]	$T$ [K]	$q''$ [mol/kg-wet gel]	$n_{Au}$ [mol]	$k_{app}$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{app,Au}$ [s <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
NIPA gel	1.5	0.0121	293.2	0.0038	$5.8 \times 10^{-8}$	$0.27 \times 10^{-3}$	$0.46 \times 10^4$
NIPA gel	1.2	0.0122	303.2	0.0069	$5.9 \times 10^{-8}$	$0.37 \times 10^{-3}$	$0.63 \times 10^4$
NIPA gel	0.97	0.0116	313.2	0.014	$5.6 \times 10^{-8}$	$0.18 \times 10^{-3}$	$0.32 \times 10^4$
NIPA gel	0.98	0.0115	323.2	0.014	$5.5 \times 10^{-8}$	$0.16 \times 10^{-3}$	$0.49 \times 10^4$
NIPA gel	0.94	0.0110	333.2	0.015	$5.3 \times 10^{-8}$	$0.11 \times 10^{-3}$	$0.35 \times 10^4$
DMAA gel	1.4	0.0118	293.2	0.0065	$7.7 \times 10^{-8}$	$0.64 \times 10^{-3}$	$0.83 \times 10^4$
DMAA gel	1.4	0.0116	303.2	0.0065	$7.5 \times 10^{-8}$	$0.65 \times 10^{-3}$	$0.87 \times 10^4$
DMAA gel	1.4	0.0114	313.2	0.0065	$7.4 \times 10^{-8}$	$0.98 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^4$
DMAA gel	1.4	0.0117	323.2	0.0065	$7.6 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^4$
DMAA gel	1.4	0.0118	333.2	0.0065	$7.7 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^4$
PEGMEA gel	1.5	0.0119	293.2	0.0036	$4.5 \times 10^{-8}$	$0.67 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^4$
PEGMEA gel	1.5	0.0125	303.2	0.0036	$4.5 \times 10^{-8}$	$0.68 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^4$
PEGMEA gel	1.5	0.0126	313.2	0.0036	$4.5 \times 10^{-8}$	$0.79 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^4$
PEGMEA gel	1.5	0.0125	323.2	0.0036	$4.5 \times 10^{-8}$	$0.91 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^4$
PEGMEA gel	1.5	0.0124	333.2	0.0036	$4.5 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^4$
PEGDA gel ( $500 \text{ mol/m}^3$ )	1.6	0.0126	293.2	0.0040	$4.8 \times 10^{-8}$	$0.48 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^4$
PEGDA gel ( $500 \text{ mol/m}^3$ )	1.6	0.0132	303.2	0.0040	$5.3 \times 10^{-8}$	$0.57 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^4$
PEGDA gel ( $500 \text{ mol/m}^3$ )	1.6	0.0125	313.2	0.0040	$5.0 \times 10^{-8}$	$0.71 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^4$
PEGDA gel ( $500 \text{ mol/m}^3$ )	1.6	0.0127	323.2	0.0040	$5.1 \times 10^{-8}$	$0.83 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^4$
PEGDA gel ( $500 \text{ mol/m}^3$ )	1.6	0.0125	333.2	0.0038	$4.8 \times 10^{-8}$	$0.92 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^4$



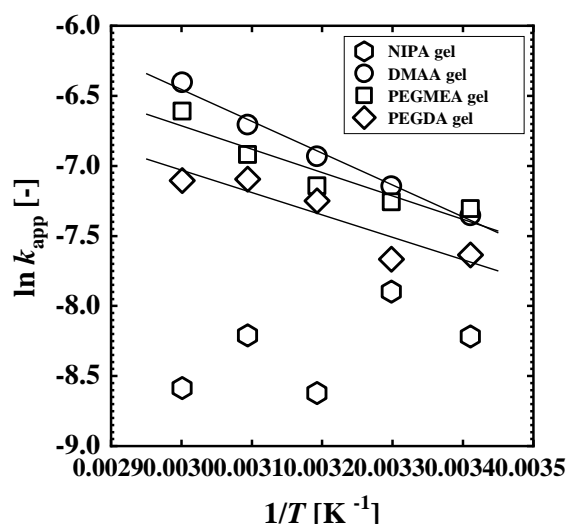


図 3-5 種々の Au 複合ゲル粒子を用いた *p*-NP 還元反応の Arrhenius プロット

表 3-3 種々の Au 複合ゲル粒子を用いた 303 K の繰り返し 4 回の *p*-NP 還元反応の  $k_{app}$  [s<sup>-1</sup>]

Cycle [-]	DMAA gel	PEGMEA gel	PEGDA gel
1	$7.3 \times 10^{-4}$	$6.6 \times 10^{-4}$	$5.8 \times 10^{-4}$
2	$7.9 \times 10^{-4}$	$7.3 \times 10^{-4}$	$5.6 \times 10^{-4}$
3	$7.4 \times 10^{-4}$	$7.0 \times 10^{-4}$	$6.2 \times 10^{-4}$
4	$6.8 \times 10^{-4}$	$6.4 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-4}$

### 3.3.3. Au 複合 PEGDA ゲル粒子の構造が *p*-NP 還元反応特性に及ぼす影響

4 種のゲルの中で PEGDA ゲルを反応速度と拡散速度を議論する研究対象とした。PEGDA ゲルは、単一の架橋性モノマーから合成されるため、高分子網目の大きさの影響を議論しやすい。さらに Au 担持量、粒子径、および高分子網目構造（均質および多孔質構造、架橋密度、および高分子体積分率）の異なる Au 複合 PEGDA ゲル粒子を用いて反応速度を評価した。多孔質構造は、4 章にて詳述するエマルションゲル化法によって作製される独立孔（その体積分率 $\phi$ ）を有す構造とした。

見かけの反応速度と拡散速度の比を表す Weisz-Prater modulus、 $\Phi$  [-]を評価指標とした。球形触媒粒子内での 1 次反応に対する  $\Phi$  は次式で表せる<sup>29)</sup>。

$$\Phi = -r_{app,m} d^2 \rho_p / (36 D_e C) \quad (5)$$

ここで、 $d$  [m]は触媒（ゲル）の粒子径、 $\rho_p$  [kg/m<sup>3</sup>]は触媒（ゲル）の密度、 $D_e$  [m<sup>2</sup>/s]は触媒粒子（ゲル）中の反応物の有効拡散係数、および  $C$  [mol/m<sup>3</sup>]は外部溶液中の反応物の濃度である。 $r_{app,m}$  [mol/(kg·s)]は触媒質量基準の見かけの反応速度であり、触媒質量基準の見かけの反応速度定数  $k_{app,m}$  [m<sup>3</sup>kg<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>]を用いて、次式で表せる。

$$r_{app,m} = -k_{app,m} C \quad (6)$$

$r_{app,m}$  は、式(1)の見かけの反応速度  $r_{app}$  [mol/(m<sup>3</sup>·s)]、反応溶液の体積  $V$  (2.26×10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>)、およびゲル粒子の仕込み量  $m$  [kg]を用いると、 $r_{app,m} = r_{app}V/m$  で表せる。これと式(1)および(6)より次式が得られる。

$$\Phi = k_{app,m}d^2\rho_p/(36D_e) = k_{app}Vd^2\rho_p/(36D_em) \quad (7)$$

ここで、 $\rho_p$  を 1000 kg/m<sup>3</sup>、 $D_e$  を 1.2×10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s (膜透過法による実測値、詳細は割愛)として  $\Phi$  を計算した。 $\Phi > 0.1$  は粒子内拡散律速を、 $\Phi < 0.1$  は反応律速を示すと言われている。また、次の2つの式<sup>29)</sup>で表せる、見かけの反応速度と真の反応速度の比の触媒有効係数  $\eta$  [-]に、 $\Phi$  を代入することで真の反応速度定数  $k$  [m<sup>3</sup>kg<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>]も求めた。

$$\eta = k_{app,m}/k \quad (8)$$

$$\eta = (\eta/\Phi)^{1/2} \{1/\tanh[3(\Phi/\eta)^{1/2}] - 1/[3(\Phi/\eta)^{1/2}]\} \quad (9)$$

ここで、真の反応速度は、触媒内と外表面における反応物の濃度および温度が等しい時の反応速度である。 $\eta$  は、0-1 の範囲の値であり、0 に近いほど拡散律速であり、1 に近いほど反応律速であることを示す。

表 3-4 に、種々の PEGDA ゲル粒子を用いた *p*-NP 還元反応における反応速度のパラメータを示す。 $S$  はゲル粒子の外表面積である。 $k$  はゲルごとの Au 担持量が違うことから性能比較しにくいので、仕込み Au 物質質量当たりの真の反応速度定数  $k_{Au}$  (=  $k/n_{Au}$ ) を導入した。本反応系は、すべて  $\Phi \gg 0.1$  であり、粒子内拡散律速だった。反応は、ゲルの外表面近傍で起きていると考えられる。

ゲル粒子の Au 担持量  $n_{Au}$  の影響を述べる (No. 4~6)。No. 4 の結果を基準に No. 6 の結果と比較すると、 $n_{Au}/n_{p-NP}$  は約 5 倍増にも関わらず、 $k_{app}$  は約 2 倍増、 $k$  は約 3 倍増に留まり、さらに  $\Phi$  と  $k_{Au}$  は増大した。 $n_{Au}/n_{p-NP}$  を増大させることで、ゲル触媒としての活性は増大するが、拡散律速がより支配的になり、反応に関与しない Au ナノ粒子の割合が増大する。

ゲルの粒子径の影響を述べる (No. 1~9)。 $n_{Au}/n_{p-NP}$  が概ね等しいとき (No. 3、5、および 9)、 $k_{app}$  は粒子径が小さいゲル粒子の方が大きかった。一方、 $k_{app}/S$  は、異なる粒子径においても概ね等しかった。 $k_{app}/S$  は、ゲルの仕込み量が等しくて粒子径を変更した実験に対して、拡散律速では粒子径に依らず一定であり、反応律速では粒子径の減少に伴って減少すると考えられる。このことから、やはり反応はゲルの外表面近傍で起きているといえる。ただし、 $\Phi$  は粒子径の減少に伴い減少した。粒子径を小さくすることで、拡散律速が緩和されることが示された。一方、粒子径の変化に伴う  $k$  の変化は  $k_{app}$  のそれと比較すると一定レベルだった。粒子径が変化しても反応メカニズムおよび複合ゲルの構造は一樣といえる。ここで、種々の大きさのゲル粒子内部の反応物の濃度分布を推算する。一次反応を伴う球状触媒内における反応物の拡散と反応の物質収支式を解くと、球状触媒内の反応物の濃度分布は次式で表せる<sup>29)</sup>。

$$C_i/C = (R/r)\sinh(hr/R)/\sinh(h) \quad h=R(k/D)^{1/2} \quad (10)$$

ここで、 $C_i$  [mol/m<sup>3</sup>]は触媒粒子内の反応物濃度、 $R$  [m]は触媒粒子半径、 $r$  [m]は触媒粒子内の任意の半径、 $D$ は触媒粒子を均一とみなした時の拡散速度であり、本研究では $D = D_e$ として計算した。図 3-6 に、種々の粒子径  $d$  のゲル粒子内部の反応物の濃度分布を示す。粒子径が 1 mm 以上である No.5 および 9 では、ゲル粒子の中心部の反応物の濃度は 0 レベルだった。一方、粒子径 0.51 mm のゲル粒子では、中心部で  $C_i/C = 0.38$  であり、反応が生じる。次に、No. 3 のパラメータを使用して、反応律速となる粒子径を求める。式(9)に  $\Phi = 0.1$  を代入すると  $\eta = 0.94$  となり、これを式(8)に代入すると  $k_{app,m}$  は  $1.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となる。式(7)に  $\Phi$  および  $k_{app,m}$  を代入すると、粒子径  $d$  は 16  $\mu\text{m}$  となり、粒子径がこれよりも小さいと反応律速となる。

ゲルの多孔質構造の影響を述べる (No. 9~11)。 $k$  および  $k_{Au}$  は多孔質の度合い ( $\phi$ ) の増大に伴って増大し、 $\phi=0.4$  の時の  $k$  および  $k_{Au}$  は本研究の実験系の中で一番大きかった。

表 3-4 種々の PEGDA のゲル粒子 (合成時の PEGDA 濃度、多孔質ゲルについては合成直後の孔の体積分率  $\phi$ 、0.1 kmol/m<sup>3</sup> NaBH<sub>4</sub> 水溶液中 (303.2 K) での粒子径  $d$ 、およびゲル粒子の外表面積  $S (= \pi d^2)$ ) を用いた  $p$ -NP 還元反応 (仕込みの Au および  $p$ -NP の物質質量比  $n_{Au}/n_{p-NP}$ 、および反応温度 303.2 K) における反応速度のパラメータ  $k_{app}$ 、 $k_{app}/S$ 、 $\Phi$ 、 $k$ 、および  $k_{Au}$

No.	PEGDA [mol/m <sup>3</sup> ]	$d$ [mm]	$n_{Au}/n_{p-NP}$ [-]	$k_{app}$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{app}/S$ [s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]	$\Phi$ [-]	$\eta$ [-]	$k_{app,m}$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$k$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$k_{Au}$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
1	500	0.55	2.3	$14.5 \times 10^{-4}$	5.6	14	0.068	$20.2 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$5.7 \times 10^3$
2	500	0.50	1.3	$12.4 \times 10^{-4}$	4.6	10	0.097	$16.7 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$6.1 \times 10^3$
3	500	0.51	0.60	$12.5 \times 10^{-4}$	5.4	10	0.096	$16.5 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$12.6 \times 10^3$
4	500	1.1	2.2	$11.1 \times 10^{-4}$	11.9	42	0.023	$15.3 \times 10^{-5}$	$6.5 \times 10^{-3}$	$13.3 \times 10^3$
5	500	1.1	0.74	$8.2 \times 10^{-4}$	8.1	26	0.038	$8.9 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-3}$	$14.3 \times 10^3$
6	500	1.0	0.46	$6.2 \times 10^{-4}$	7.1	21	0.046	$8.5 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-3}$	$18.1 \times 10^3$
7	500	3.3	3.1	$3.6 \times 10^{-4}$	10.8	105	0.0095	$4.2 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-3}$	$6.5 \times 10^3$
8	500	3.1	0.95	$2.3 \times 10^{-4}$	7.5	69	0.014	$3.0 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-3}$	$9.9 \times 10^3$
9	500	3.2	0.64	$2.6 \times 10^{-4}$	7.9	77	0.013	$3.2 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$17.3 \times 10^3$
10	500 ( $\phi=0.2$ )	2.9	0.86	$3.0 \times 10^{-4}$	11.7	105	0.0095	$5.5 \times 10^{-5}$	$5.8 \times 10^{-3}$	$29.9 \times 10^3$
11	500 ( $\phi=0.4$ )	2.9	0.70	$3.7 \times 10^{-4}$	13.9	125	0.0080	$6.3 \times 10^{-5}$	$7.9 \times 10^{-3}$	$50.0 \times 10^3$
12	300	3.1	1.2	$3.6 \times 10^{-4}$	12.4	107	0.0093	$4.9 \times 10^{-5}$	$5.2 \times 10^{-3}$	$20.1 \times 10^3$
13	300	3.1	0.58	$3.0 \times 10^{-4}$	10.2	84	0.012	$3.8 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-3}$	$24.4 \times 10^3$
14	300	3.1	0.28	$2.3 \times 10^{-4}$	7.6	71	0.014	$3.1 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-3}$	$35.4 \times 10^3$

一方、 $\phi$ の増大に伴い、拡散抵抗が低下して $\Phi$ が減少すると予想したが、逆の結果となった。これは、式(5)から考えると多孔質ゲルでは $D_e$ が小さいことを意味するが、詳細は不明である。図3-7に、Au ナノ粒子複合多孔質 PEGDA ゲル粒子の外表面および断面の SEM 画像を示す。図3-2に示した均質ゲルの SEM 画像と見比べると、多孔質ゲルの外表面付近の孔に Au ナノ粒子の凝集が観察された。均質ゲルと多孔質ゲルとでは Au ナノ粒子の分布に違いがあり、それが反応速度に影響した可能性があるが、詳細は不明である。

ゲル中の高分子の体積分率および架橋密度（モノマー濃度）の影響を述べる（No. 7~9、12~14）。モノマー濃度  $300 \text{ mol/m}^3$  の  $k_{\text{Au}}$  および  $\Phi$  は、 $500 \text{ mol/m}^3$  のそれよりも大きかった。ゲル中の高分子の体積分率が小さくなると、Au ナノ粒子の反応場が高分子網目に阻害されにくくなり、ゲル中心部の Au ナノ粒子も有効利用されるようになる。

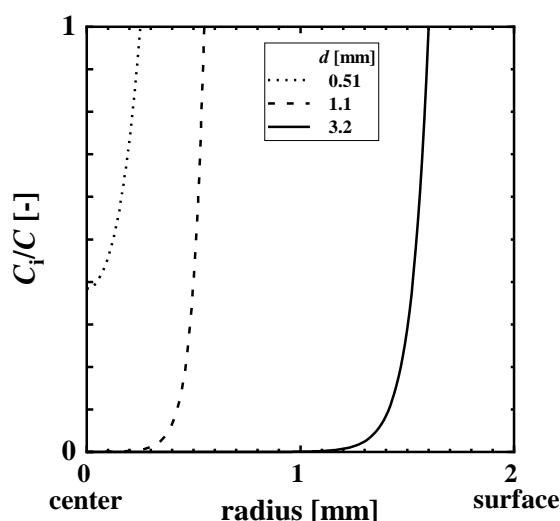


図3-6 種々の粒子径  $d$  のゲル粒子 (No. 3 :  $d = 0.51 \text{ mm}$ 、 $n_{\text{Au}}/n_{p\text{-NP}} = 0.60$ 、 $\eta = 0.096$ 、No. 5 :  $d = 1.1 \text{ mm}$ 、 $n_{\text{Au}}/n_{p\text{-NP}} = 0.74$ 、 $\eta = 0.038$ 、および No. 9 :  $d = 3.2 \text{ mm}$ 、 $n_{\text{Au}}/n_{p\text{-NP}} = 0.64$ 、 $\eta = 0.013$ ) 内部の反応物の濃度分布

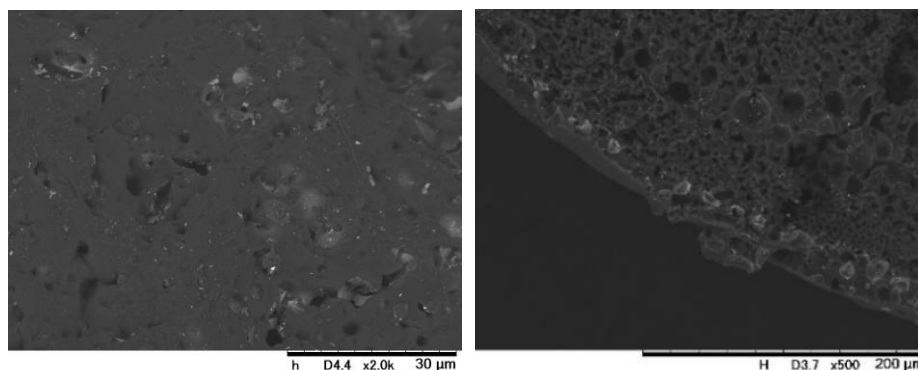


図3-7 Au ナノ粒子複合多孔質 PEGDA ゲル粒子 ( $\phi = 0.4$ 、Au 担持量  $3.2 \times 10^{-4} \text{ mmol}$ ) の外表面 (左) および断面 (右) の SEM 画像

本研究と既往の Au 複合材料の *p*-NP 還元反応における触媒性能を  $k_{app}$  で比較する。表 3-5 に、種々の Au 複合材料の  $k_{app}$  の文献値を示す。温度および仕込みの Au および *p*-NP の物質量比  $n_{Au}/n_{p-NP}$  の反応条件がそれぞれ違うため、一概に比較できるものではないが、本研究の  $k_{app}$  は、既往の研究のそれと比較してわずかに小さかった。これは、本研究と既往の研究とでは触媒材料の大きさが著しく異なっていることに起因している。

表 3-5 種々の Au 複合材料を用いた *p*-NP の還元反応（反応温度  $T$ 、仕込みの Au および *p*-NP の物質量比  $n_{Au}/n_{p-NP}$ ）の速度定数  $k_{app}$  の文献値

Catalyst (size)	$T$	$n_{Au}/n_{p-NP}$ [-]	$k_{app}$ [ $s^{-1}$ ]	Ref.
poly(methyl methacrylate) sphere (2.6 $\mu$ m)	303.2 K	0.07	$7.2-7.9 \times 10^{-3}$	[15]
NIPA-co-catechol gel (unspecified)	303.2 K	unspecified	$1.1 \times 10^{-3}$	[25]
hollow capsule of poly(amidoamine) (300 nm)	unspecified	1.0	$2.0 \times 10^{-3}$	[31]
poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) grafted polystyrene sphere (25 nm)	r.t.	7.3	$3.2 \times 10^{-3}$	[32]

### 3.4. 結言

沈降重合法と二流体微粒化法を組み合わせた手法により、NIPA ゲル粒子、DMAA ゲル粒子、PEGMEA ゲル粒子、および PEGDA ゲル粒子を作製した。そして、これらのゲルの Au(III)イオンの吸着能を利用して、還元法により新規な Au ナノ粒子複合ゲル粒子を創製した。*p*-NP の還元反応を例として、ゲルの仕様（高分子の種類、Au 担持量、粒子径、および高分子網目構造）が反応速度に及ぼす影響を明らかにした。以下に、得られた知見を示す。

- 1) Au ナノ粒子複合ゲルが上手く作製できていることが顕微鏡観察より明らかとなった。Au ナノ粒子の分布は、ゲルの外表面付近では密で、中心部では疎だった。
- 2) 見かけの反応速度定数  $k_{app}$  は、4 種のゲルで概ね同程度であり、高分子の種類が Au ナノ粒子の触媒活性に及ぼす影響はなかった。ただし、感温性 NIPA ゲルは、他のゲルとは異なる反応速度の温度依存性を示した。Arrhenius プロットから活性化エネルギー  $E_a$  を求め、それは文献と同程度の値だった。
- 3) Au 担持量、粒子径、および高分子網目構造（均質および多孔質構造）の異なる Au 複合 PEGDA ゲル粒子を用いて反応速度と拡散速度を Weisz-Prater modulus で評価した。mm オーダーの Au 複合 PEGDA ゲル粒子を用いた触媒反応は、ゲル粒子の表面近傍で起きており、粒子内拡散律速であった。拡散律速を緩和するには、粒子径およびゲル中の高分子の体積分率を小さくすることが有効である。

## 引用文献

- 1) A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications, *Chemphyschem*, 1, 18 (2000)
- 2) P. K. Jain, X. Huang, I. H. E. Sayed, M. A. E. Sayed, Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems, *Plasmonics*, 2, 107 (2007)
- 3) S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S. K. Ghosh, T. Pal, Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process, *J. Phys. Chem. C*, 111, 4596 (2007)
- 4) C. Burato, P. Centomo, G. Pace, M. Favaro, L. Prati, B. Corain, Generation of size-controlled palladium(0) and gold(0) nanoclusters inside the nanoporous domains of gel-type functional resins: Part II: Prospects for oxidation catalysis in the liquid phase, *J. Mol. Catal. A*, 238, 26 (2005)
- 5) A.K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, Catalysis by Gold Nanoparticles: Epoxidation of Propene, *Top. Catal.*, 29, 95 (2004)
- 6) R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, C. Louis, Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea, *J. Catal.*, 222, 357 (2004)
- 7) E. K. Nurgaziyeva, G. S. Tatykhanova, G. A. Mun, V. V. Khutoryanskiy, S. E. Kudaibergenov, Oxidation of Cyclohexane Mediated with Gel-Immobilized Gold Nanoparticles, *Int. J. Bio. Chem.*, 8, 61 (2015)
- 8) F. Shi, Y. Deng, Polymer-Immobilized Gold Catalysts for the Efficient and Clean Syntheses of Carbamates and Symmetric Ureas by Oxidative Carbonylation of Aniline and Its Derivatives, *J. Catal.*, 211, 548 (2002)
- 9) W. He, Y. T. Zhou, W. G. Wamer, X. Hu, X. Wu, Z. Zheng, M. D. Boudreau, J. J. Yin, Intrinsic catalytic activity of Au nanoparticles with respect to hydrogen peroxide decomposition and superoxide scavenging, *Biomaterials*, 34, 765 (2013)
- 10) X. Sun, L. Sun, Y. Zheng, Q. Lin, H. Su, F. Li, C. Qi, One-pot fabrication of core-shell fly ash@polypyrrole/Au composite microspheres and their performance for the reduction of nitrophenol, *Synth. Met.*, 220, 635 (2016)
- 11) H. Xiao, Y. Xia, C. Cai, Conducting polymer hydrogel reactor for synthesizing Au nanoparticles and its use in the reduction of p-nitrophenol, *J. Nanopart. Res.*, 15, 1521 (2013)
- 12) S. Wang, J. Zhang, P. Yuan, Q. Sun, Y. Jia, W. Yan, Z. Chen, Q. Xun, Au nanoparticle decorated N-containing polymer spheres: additive-free synthesis and remarkable catalytic behavior for reduction of 4-nitrophenol, *J. Mater. Sci.*, 50, 1323 (2015)

- 13) Y. Liu, L. Xu, X. Liu, M. Cao, Hybrids of Gold Nanoparticles with Core-Shell Hyperbranched Polymers: Synthesis, Characterization, and Their High Catalytic Activity for Reduction of 4-Nitrophenol, *Catalysts*, 6, 3 (2016)
- 14) J. Lee, J. C. Park, H. Song, A Nanoreactor Framework of a Au@SiO<sub>2</sub> Yolk/Shell Structure for Catalytic Reduction of p - Nitrophenol, *Adv. Mater.*, 20, 1523 (2008)
- 15) K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta, Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA, *J. Mol. Catal. A*, 298, 7 (2009)
- 16) H. Lu, X. Qiao, W. Wang, F. Tan, Z. Xiao, J. Chen, Chitosan stabilised nanozero-valent iron for the catalytic reduction of p-nitrophenol, *Micro. Nano. Lett.*, 9, 446 (2014)
- 17) M. S. Islam, W. S. Choi, H. J. Lee, Nonstoichiometric Polyelectrolyte Complexes: Smart Nanoreactors for Alloy and Multimetallic Catalyst, *Int. J. Mater. Mech. Manuf.*, 2, 1 (2014)
- 18) M. Nemanashi, R. Meijboom, Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, *J. Colloid. Interface Sci.*, 389, 260 (2013)
- 19) P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang, D. Astruc, Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles, *Coord. Chem. Rev.*, 287, 114 (2015)
- 20) F. Y. Pong, M. Lee, J. R. Bell, N. T. Flynn, Thermoresponsive Behavior of Poly(N-Isopropylacrylamide) Hydrogels Containing Gold Nanostructures, *Langmuir*, 22, 3851 (2006)
- 21) H. Tokuyama, A. Kanehara., Temperature swing adsorption of gold(III) ions on poly(N-isopropylacrylamide) gel, *React. Funct. Polym.*, 67, 136 (2007)
- 22) H. Tokuyama, E. Kitamura, Y. Seida, Detection of Au(III) ions using a poly(N,N-dimethylacrylamide)-coated QCM sensor, *TALANTA*, 146, 507 (2016)
- 23) S. Ida, H. Harada, K. Sakai, K. Atsumi, Y. Tani, S. Tanimoto, Y. Hirokawa, Shape and Size Regulation of Gold Nanoparticles by Poly(N,N-diethylacrylamide) Microgels, *Chem. Lett.*, 46, 760 (2017)
- 24) T. Kinoshita, Y. Ishigaki, K. Nakano, K. Yamaguchi, S. Nii, F. Kawaizumi, Application of acrylate gel having poly(ethylene glycol) side chains to recovery of gold from hydrochloric acid solutions, *Sep. Pur. Technol.*, 49, 253 (2006)
- 25) G. Marcelo, M. L. Gonzalez, F. Mendicuti, M. P. Tarazona, M. Valiente, Poly(N-isopropylacrylamide)/Gold Hybrid Hydrogels Prepared by Catechol Redox Chemistry. Characterization and Smart Tunable Catalytic Activity, *Macromolecules*, 47, 6028 (2014)
- 26) C. H. Zhu, Z. B. Hai, C. H. Cui, H. H. Li, J. F. Chen, S. H. Yu, In Situ Controlled Synthesis of

- Thermosensitive Poly(N - isopropylacrylamide)/Au Nanocomposite Hydrogels by Gamma Radiation for Catalytic Application, *Small*, 8, 930 (2012)
- 27) F. Y. Pong, M. Lee, J. R. Bell, N.T. Flynn, Thermoresponsive Behavior of Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels Containing Gold Nanostructures, *Langmuir*, 22, 3851 (2006)
  - 28) K. Esumi, S. Sarashina, T. Yoshimura, Preparation of PAMAM Dendrimer-Gold Nanocomposites in Poly (N-isopropylacrylamide) Gel, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 75, 470 (2002)
  - 29) H. S. Fogler, Elements of chemical reaction engineering 4th ed., Pearson Education, pp. 822-839 (2006)
  - 30) S. Saha, A. Pal, S. Kundu, S. Basu, T. Pal, Photochemical Green Synthesis of Calcium-Alginate-Stabilized Ag and Au Nanoparticles and Their Catalytic Application to 4-Nitrophenol Reduction, *Langmuir*, 26, 2885 (2010)
  - 31) H.Wu, Z. Liu, X.Wang, B. Zhao, J. Zhang, C. Li, Preparation of hollow capsule-stabilized gold nanoparticles through the encapsulation of the dendrimer, *J. Colloid Interface Sci.*, 302,142 (2006)
  - 32) M. Zhang, L. Liu, C.Wu, G. Fu, H. Zhao, B. He, Synthesis, characterization and application of well-defined environmentally responsive polymer brushes on the surface of colloid particles, *Polym.*, 48,1989 (2007)



## 4章 抽出剤内包エマルションゲル粒子を用いた Pd(II)イオンの吸着プロセスの構築

### 4.1. 緒言

溶液中の金属イオンの代表的な分離法に溶媒抽出法がある。この方法は、処理水溶液から抽出剤（油溶性錯化剤）を含む有機溶媒相への特定の金属イオンの錯体形成反応に基づく正抽出と、それに続く有機溶媒相から溶離液への金属イオンの逆抽出から成る。錯体形成反応は油水界面で生じるため、通常は抽出速度の高速化の観点から攪拌乳化したエマルション状態で抽出操作が行われる。特定の金属イオンを選択的に抽出できる多種多様の抽出剤が開発され上市されている<sup>1)</sup>。溶媒抽出法は、高濃度の金属イオン水溶液を大量に処理できるが、多量の有機溶媒と溶離液の使用、有機溶媒による水相媒体の汚染、および水相媒体への抽出剤の溶解損失の問題がある<sup>2)</sup>。

当研究室では、ハイドロゲルの内部に油滴を分散して固定したエマルションゲルを開発している(図 4-1)<sup>3,4)</sup>。そして、ゲル内部の油滴を抽出剤とした抽出剤内包エマルションゲルを開発し、In(III)イオンおよび Pd(II)イオンの分離材として応用している<sup>5,6)</sup>。具体的には、ガリウム、インジウム、ネオジウム、亜鉛などと相互作用する抽出剤 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (EHPNA、大八化学工業社製商品名 PC88A) およびパラジウムと相互作用する di-*n*-hexylsulfide (DHS、大八化学工業社製商品名 SFI-6R) の微小油滴 (μm オーダー) を親水性高分子ハイドロゲルの poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate (PEGMEA) ゲルに内包したものである。エマルションゲルへの金属イオンの吸着は、金属イオンがハイドロゲル相を拡散し、抽出剤の油滴に到達して相互作用することにより生じる。抽出剤の油滴は水と油の相分離現象によりゲル内に保持され、ハイドロゲル相が障壁となることでその漏出が抑制される。実際に、EHPNA を内包した PEGMEA ゲルは、吸着性能を落とさず繰り返し 15 回の吸・脱着を行うことができた<sup>5)</sup>。この種のゲルでは油相の体積分率を 50 vol.%以上にすることもできることから、抽出剤の高含有量は吸着量の増大を達成しうる<sup>6)</sup>。分離プロセスで最も重要な点は、分離の速度である。一般的な吸着分離操作では、分離材を小さくすることで高速分離が達成されるが、その反面、

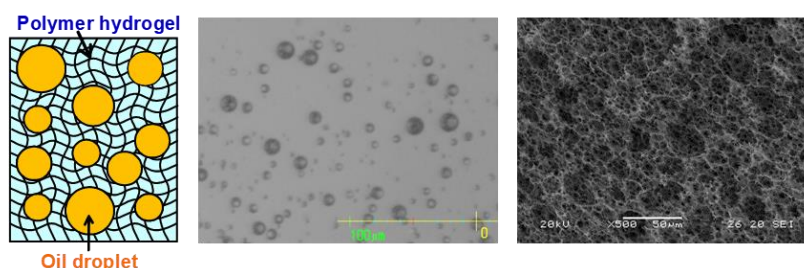


図 4-1 エマルションゲルの概念図と oleyl alcohol を内包した poly(*N*-isopropylacrylamide) ゲル (油相の体積分率 0.5) のプレゲルエマルションの実体顕微鏡写真 (左) および油滴を洗浄除去した多孔質ゲルの走査型電子顕微鏡写真 (右) (写真は文献<sup>3)</sup>より転載、2つの写真のスケールは同じ)

ハンドリングが困難になる。ハイドロゲル相に分散した抽出剤の大きさは数  $\mu\text{m}$ ~数十  $\mu\text{m}$  で、かつハイドロゲル相の含水率が 90%以上であることから、既報の疎水性高分子を用いた同程度の大きさの分離材と比べ、高速分離が期待でき、ハンドリング性との両立も期待できる。

本研究の目的は、1 mm 程度で単分散な抽出剤内包エマルシオンゲル粒子の作製、および作製したゲルを詰めた固定層を用いた Pd(II)イオンの吸着プロセスの構築である。吸着対象は既往の研究<sup>7)</sup>と同じく、Pd(II)イオンとした。ゲル粒子の作製方法は、2章で開発した沈降重合法と二流体微粒化法を組み合わせた手法を基盤とし、エマルシオンの調製用にホモジナイザーを導入した。実験系は、DHS を内包した PEGMEA ゲル粒子への Pd(II)イオンの吸着とした。抽出剤内包エマルシオンゲル粒子への Pd(II)イオンの吸着特性（吸着平衡、吸着速度、繰り返し吸・脱着）、および抽出剤内包エマルシオンゲル粒子を用いた Pd(II)イオン吸着の固定層への適用可能性を検討した。

## 4.2. 実験方法

### 4.2.1. エマルシオンゲル粒子の作製

DHS 内包エマルシオンゲル粒子の合成は、2.2.1.項の NIPA ゲル粒子の合成とほぼ同様の操作で、図 4-2 の装置を用いて行った。沈降媒体の silicone oil (信越化学工業製 KF-96-20cs) を 30°C に温度制御し、2 時間  $\text{N}_2$  パージした。PEGMEA、*N,N'*-methylenebisacrylamide (MBAA)、および *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED) を含むモノマー水溶液 12.8  $\text{cm}^3$  をガラス製バイアルに調製した。0.1  $\text{g}/\text{cm}^3$ -oil の polyoxyethylene oleylether ( $n = 4$ ) を含む DHS 溶液 5  $\text{cm}^3$  を試験管に調製した。ammonium peroxodisulfate (APS) を含む開始剤水溶液 5  $\text{cm}^3$  をメスフラスコに調製した。溶液をそれぞれ室温で 1 時間  $\text{N}_2$  パージした。容量 5  $\text{cm}^3$  のガラス製シリンジを用いて、抽出剤溶液 4  $\text{cm}^3$  をモノマー水溶液に加え、ホモジナイザー (IKA 製 ULTRA-TURRAX T18 digital、15000 rpm) を用いて O/W エマルシオンを作製した。開始剤水溶液 5  $\text{cm}^3$  を容量 5  $\text{cm}^3$  のガラス製シリンジにとった。O/W エマルシオンをマイクロチューブポンプを用いて 0.2  $\text{cm}^3/\text{min}$  で送液し、開始剤水溶液を 0.05  $\text{cm}^3/\text{min}$  で送液した。送液中においても O/W エマルシオンを  $\text{N}_2$  雰囲気下で攪拌し続けた。ノズル側面から流入した O/W エマルシオンとノズル上部から流入した開始剤水溶液をノズル内で合一させ、沈降媒体へ滴下し沈降重合を行った。 $\text{N}_2$  ガスを外管から流し、プレゲルエマルシオンを内管から流した。ガス流量は、1.6  $\text{dm}^3/\text{min}$  とした。滴下終了から 3 時間後に反応器底部に堆積しているゲルを回収した。プレゲル水溶液 (ハイドロゲル相) の組成は、主に PEGMEA:MBAA:TEMED:APS = 405:162:40:25  $\text{mol}/\text{m}^3$  とした (MBAA = 81  $\text{mol}/\text{m}^3$  としたゲルも合成した)。油相の体積分率  $\phi_{\text{oil}}$  は 0.190 であった。合成したゲルの粒子径 (定方向接線径) を求めた。ゲル粒子内の未反応物を取り除くために水で洗浄した。

具体的には、ゲル粒子をマヨネーズ瓶内の多量の水に浸し、1日毎に水を3回以上の交換した。

プレゲルエマルションの液滴径を種々のガス流量（0-1.6 dm<sup>3</sup>/min）で測定した。1分間に滴下した液滴の個数を測定し、その3回の平均値と液流量から液滴径を算出した。

エマルションの油滴の粒子径分布および平均粒子径を動的光散乱法により測定した。モノマー水溶液に DHS 溶液を加えて、ホモジナイザー（15,000 rpm、10 分間、室温）で乳化したエマルション 0.5 cm<sup>3</sup> をすぐに水で 12 倍希釈した。この試料溶液を濃厚系粒径アナライザー（大塚電子製 FPAR-1000NT）にセットし、30°Cで測定した。

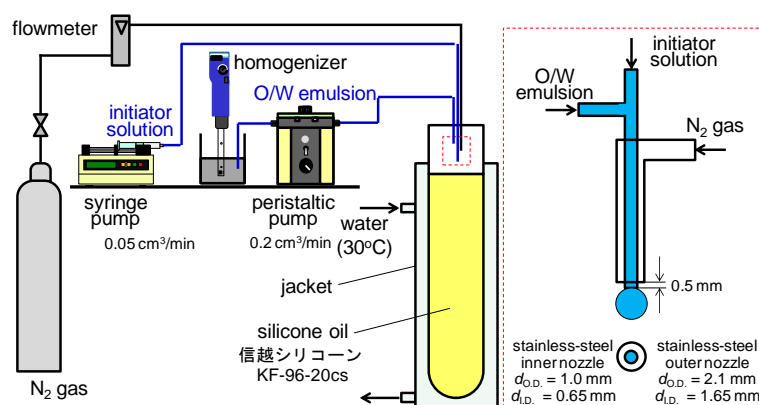


図 4-2 沈降重合法と二流体微粒化法を組み合わせたエマルションゲル粒子の合成装置の概略図

#### 4.2.2. 回分吸着実験

ゲル粒子への Pd(II)イオンの吸着平衡を調べる実験手順を述べる。ゲル粒子は、0.1 kmol/m<sup>3</sup> HCl 水溶液に1時間以上浸し、その表面の水分をキムワイプで拭き取ったものを用いた。ポリスチレン製バイアルにゲル粒子 0.036 g（約 22 個、吸着実験終了後の粒子径 1.32 mm）と 0.75-2.0 mol/m<sup>3</sup> の PdCl<sub>2</sub> を含む 0.1 kmol/m<sup>3</sup> HCl 水溶液を 20 cm<sup>3</sup> 仕込み、攪拌振とう機を用いて攪拌した。仕込んだ時刻を 0 として、所定時間に溶液 0.5 cm<sup>3</sup> を採取した。溶液の Pd(II)イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析（SII ナノテクノロジー製 SPS7800）を用いて測定し、吸着量は 2.2.3 項で示した計算手法で求めた。全ての吸着実験は室温で行った。

吸着速度の測定では、ゲル粒子 0.032 g と 1 mol/m<sup>3</sup> PdCl<sub>2</sub> を含む 0.1 kmol/m<sup>3</sup> HCl 水溶液を 40 cm<sup>3</sup> 仕込んだ。

吸・脱着の繰り返し実験での吸着実験条件は、ゲル粒子 0.075 g および Pd(II)イオン濃度 1 mol/m<sup>3</sup>、溶液体積 20 cm<sup>3</sup> とした。仕込み後 32 時間以降に、網（ナイロン製）を用いてゲル粒子を取りだし、ゲル粒子に付着した溶液をキムワイプで網越しに吸い取った。脱着

実験では、脱着液に  $0.01 \text{ kmol/m}^3$  thiourea を含む  $0.1 \text{ kmol/m}^3$  HCl 水溶液を用いた。ゲル粒子を脱着液に入れ、攪拌振とう機を用いて室温で 24 時間攪拌した。その後、ゲル粒子を  $0.1 \text{ kmol/m}^3$  HCl 水溶液に浸し、1 日毎の  $0.1 \text{ kmol/m}^3$  HCl 水溶液の交換を 2 日間以上行い洗淨した。この吸着・脱着・洗淨の操作を繰り返し行った。

#### 4.2.3. 連続吸・脱着実験

ゲル粒子 (1148 個、1.6673 g、吸着実験終了後の粒子径 1.32 mm) を内径 7.8 mm のガラス管に充填し、層高さ 50 mm の固定層を作製した。  $1 \text{ mol/m}^3$  PdCl<sub>2</sub> を含む  $0.1 \text{ kmol/m}^3$  HCl 水溶液を、マイクロチューブポンプを用いて所定流量 (0.15、0.16、および  $0.23 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) で固定層上部へ供給した。固定層の下部から溶液が出た時を時刻 0 とし、所定時間に溶液を分取して Pd(II)イオン濃度を測定した。吸着実験終了後に続けて脱着実験を行った。脱着液には  $0.01 \text{ mol/m}^3$  thiourea を含む  $0.1 \text{ kmol/m}^3$  HCl 水溶液を用いた。マイクロチューブポンプを用いて脱着液を所定流量で固定層上部へ供給し、所定時間に固定層下部から溶液を分取して Pd(II)イオン濃度を測定した。実験は室温で行った。

### 4.3. 結果および考察

#### 4.3.1. エマルションおよびエマルションゲルの形態

図 4-3 に、動的光散乱法を用いて測定した O/W エマルションの油滴の粒子径分布を示す。O/W エマルションの組成 PEGMEA:MBAA =  $625:250 \text{ mol/m}^3$  および  $\phi_{oil} = 0.24$  は、ゲル粒子の作製工程における開始剤と合流する前のエマルションの組成である。油滴は粒子径 351 nm を頂点とした単峰性の分布を持ち、油滴の平均粒子径 (キュムラント法) は 358.3 nm だった。

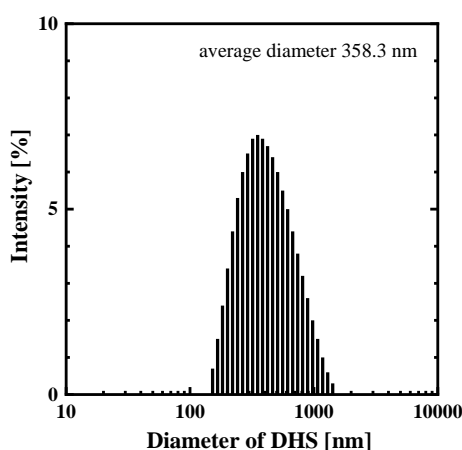


図 4-3 動的光散乱法を用いて測定した O/W エマルション (PEGMEA:MBAA =  $625:250 \text{ mol/m}^3$ 、 $\phi_{oil} = 0.24$ 、 $30^\circ\text{C}$ ) の油滴の粒子径分布

図 4-4 に、代表的なエマルションゲル粒子の粒子径分布を示す。ガス流量  $1.6 \text{ dm}^3/\text{min}$  の条件で、個数中位径  $d_{50}$  が  $1.22 \text{ mm}$ 、CV が 8.5%の単分散なゲル粒子が作製できた。ノズルから滴下したプレゲルエマルションの液滴径は、 $1.12 \text{ mm}$  だった（後述）。プレゲルエマルションの一部は沈降媒体での沈降中に合一し、その液滴径より大きいゲル粒子が作製された。

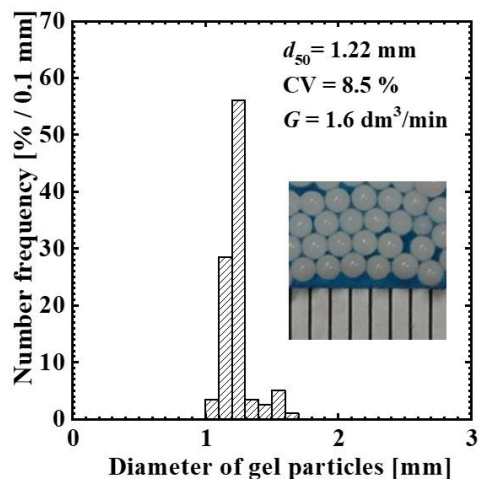


図 4-4 ガス流量  $1.6 \text{ dm}^3/\text{min}$  で作製した DHS 内包エマルションゲル粒子 (PEGMEA:MBAA = 405:162 mol/m<sup>3</sup>) の油滴の粒子径分布および外観

#### 4.3.2. ガス流速がエマルション液滴径に及ぼす影響

図 4-5 に、種々のガス流速で作製したプレゲルエマルションの液滴径  $d_l$  およびその推算値、およびエマルションゲル粒子の粒子径  $d_{50}$  を示す。ガス流速  $u_g$  は、ガス流量を通過面積で除して求めた。ガス流速  $24.6 \text{ m/s}$  (ガス流量  $2.0 \text{ dm}^3/\text{min}$ ) の場合、単位時間当たりに滴下された液滴数はビデオカメラのスロー再生を用いても計測できなかった。液滴径は、ガス流速の増大に伴い小さくなった。ノズル先端に形成される液滴の形状は、ガス流量の増大に伴い、雫形からノズル径と等しい直径を持つ円柱形に徐々に変化し、それは流速  $19.7 \text{ m/s}$  から顕著に観察された。

エマルションの液滴径の推算を 2.3.1. 項の計算手法を用いて行った。本実験系では、 $u_g = 4.9 \text{ m/s}$  (ガス流量  $0.4 \text{ dm}^3/\text{min}$ ) の時には  $C_D = 0.50$  ( $Re_p = 738$ ,  $\rho_g = 1.165 \text{ kg/m}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ ),  $\mu = 0.0176 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) となるが、いずれの  $u_g$  においても  $C_D = 0.445$  として液滴径  $d_l$  の推算を行った。 $d_e \gamma$  は、 $2.73 \times 10^{-5} \text{ N}$  であった。プレゲルエマルションの密度  $\rho_l$  は、 $25^\circ\text{C}$  で実測値  $986.1 \text{ kg/m}^3$  だった。ガス流速と液滴径の関係は図 4-5 に実線で示した。なお、自動表面張力計 (協和界面科学製 DY-300) を用いて測定したプレゲル水溶液の  $\gamma$  は  $29.16 \text{ mN/m}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) だったことから  $d_e$  は  $0.935 \text{ mm}$  であった。

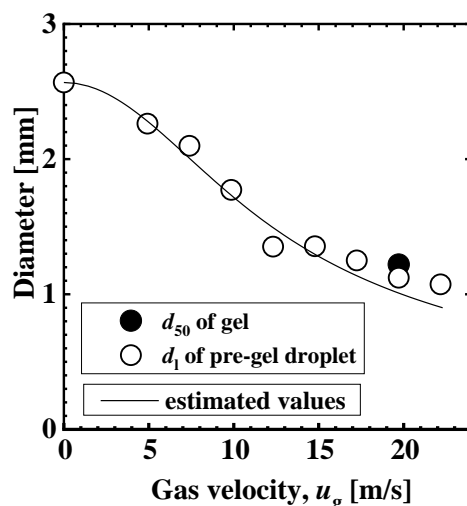


図 4-5 種々のガス流速で作製したプレゲルエマルションの液滴径  $d_1$  およびその推算値、および DHS 内包エマルションゲル粒子の粒子径  $d_{50}$

### 4.3.3. 吸着平衡

図 4-6 に、エマルションゲル粒子への Pd(II)イオンの吸着平衡を示す。吸着量は、液相の濃度によらず約 0.2 mol/kg-wet gel の一定値であった。溶媒抽出法における Pd(II)イオンと DHS の錯体形成反応式として次式が報告されている<sup>7)</sup>。



ここで、L は DHS を表わしている。Pd(II)イオン ( $\text{PdCl}_4^{2-}$ ) と DHS は、1:2 で錯体を形成する。図 4-7 に、溶液中の塩化物イオン濃度  $[\text{Cl}^-]$  と Pd(II)の化学種  $[\text{Pd}^{2+}]$ 、 $[\text{PdCl}^+]$ 、 $[\text{PdCl}_2]$ 、 $[\text{PdCl}_3^-]$  および  $[\text{PdCl}_4^{2-}]$  ( $[\text{Pd}]_{\text{T}}$  は総 Pd(II)濃度) のモル分率の関係を示す<sup>8)</sup>。Cl<sup>-</sup>濃度が 0.1 kmol/m<sup>3</sup> の場合、 $\text{PdCl}_4^{2-}$  のモル分率は 0.693、 $\text{PdCl}_3^-$  のモル分率は 0.296、 $\text{PdCl}_2$  のモル分率は 0.0115、 $\text{PdCl}^+$  のモル分率は  $5.89 \times 10^{-5}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$  のモル分率は  $2.00 \times 10^{-8}$  である。吸着量が 0.2 mol/kg の時、吸着された Pd(II)イオンの物質量とゲル内の DHS の物質量 (ゲルの合成条件から算出) の比は 1:2.43 だった。ゲル粒子を用いた吸・脱着実験、および洗浄で用いた水溶液からわずかに DHS の臭いがすることがあった。エマルションゲル粒子の合成時、保管時、および使用時にゲル粒子からわずかに DHS が漏出していると考えられる。

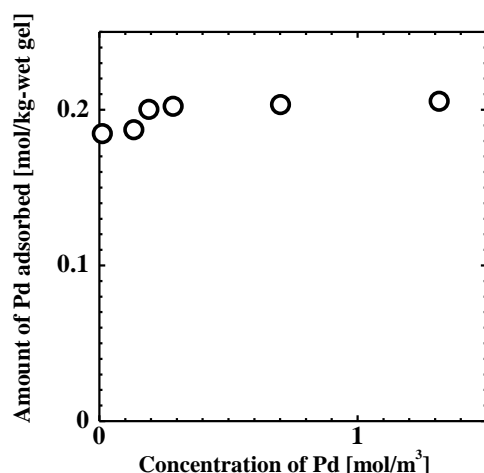


図 4-6 エマルションゲル粒子（吸着実験終了後の粒子径 1.32 mm）への Pd(II)イオンの吸着平衡（溶媒は 0.1 kmol/m³ HCl 水溶液）

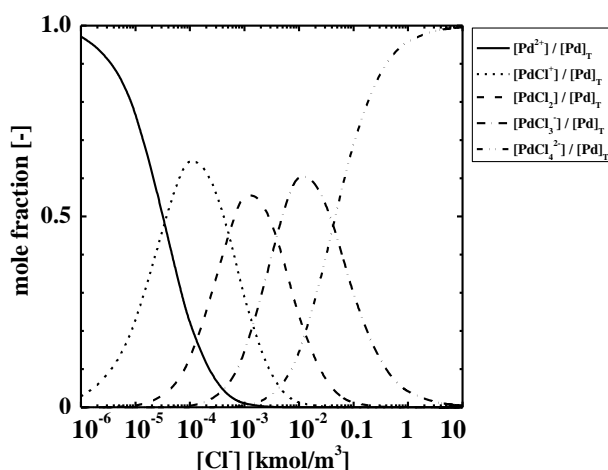


図 4-7 溶液中の塩化物イオン濃度[Cl]と Pd(II)の化学種[Pd²⁺]、[PdCl⁺]、[PdCl₂]、[PdCl₃] および[PdCl₄²⁻] ([Pd]ₜは総 Pd(II)濃度) のモル分率の関係

#### 4.3.4. 吸着速度

図 4-8 に種々の架橋剤濃度および粒子径のエマルションゲル粒子への Pd(II)イオンの吸着量の経時変化を、表 4-1 にゲル粒子の合成直後および吸着実験直後の粒子径 ( $d_{50}$  および  $d$ )、および吸着された Pd(II)イオンとゲル内の DHS の物質量の比を示す。

2.2.2.項の式(6)を用いたフィッティングにより、ゲル粒子内の Pd(II)イオンの有効拡散係数  $D_e$  を求めた。 $D_e$  は、MBAA 濃度 162 mol/m³ で  $2.08 \times 10^{-12}$  m²/s、81 mol/m³ ( $d_{50} = 1.09$  mm) で  $5.06 \times 10^{-12}$  m²/s、81 mol/m³ ( $d_{50} = 1.74$  mm) で  $6.95 \times 10^{-12}$  m²/s だった。MBAA 濃度の増大により膨潤比は低下し、ゲル中のポリマー濃度は増大する。そのため、MBAA 濃度が高くなることで、 $D_e$  が小さくなったと考えられる。

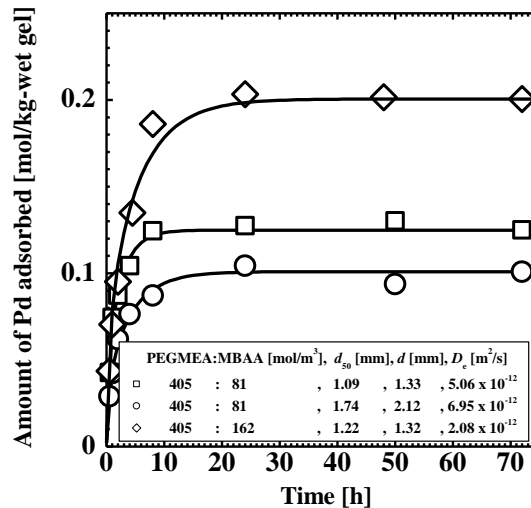


図 4-8 種々の架橋剤濃度および粒子径 ( $d$ : 吸着実験直後、 $d_{50}$ : 合成直後) のエマルジョンゲル粒子への Pd(II)イオンの吸着量の経時変化 (溶媒は  $0.1 \text{ kmol/m}^3$  HCl 水溶液)

表 4-1 ゲル粒子の合成直後および吸着実験直後の粒子径 ( $d_{50}$ および  $d$ )、および吸着された Pd(II)イオンとゲル内の DHS の物質量の比

MBAA [mol/m <sup>3</sup> ]	$d_{50}$ [mm]	$d$ [mm]	Pd(II):DHS [mol]
81	1.09	1.33	1:2.45
81	1.74	2.12	1:3.68
162	1.22	1.32	1:2.43

#### 4.3.5. 繰り返し吸・脱着特性

図 4-9 に、繰り返し吸・脱着実験におけるエマルジョンゲル粒子への Pd(II)イオンの吸着量、脱着率および吸着後のゲル粒子の質量を示す。繰り返し吸・脱着実験において、脱着率が 100%以上となっている場合があるが (詳細は不明)、ゲル粒子に吸着した Pd(II)イオンはほとんど全て脱着した。繰り返し 1 回目の吸着量の約  $0.18 \text{ mol/kg}$  は、図 4-6 に示した平衡吸着量  $0.20 \text{ mol/kg}$  より小さかった。ゲル粒子を保存している間に抽出剤が漏出した可能性がある (ゲル粒子を作製してから 1 ヶ月後に吸着平衡実験、3 ヶ月後に吸着速度実験、6 ヶ月後に繰り返し吸・脱着実験を行った)。吸着量は繰り返し 2 回目に減少したが、それ以降の減少はなく、吸着性能を落とさず繰り返し吸・脱着できた。繰り返し 2 回目までにゲル粒子内に緩く内包された抽出剤が漏出し、2 回目以降では抽出剤の漏出はないと考えられる。脱着後の洗浄液から抽出剤の匂いがしていたことから、繰り返し 2 回目までは抽出剤が漏出していたことが示唆された。



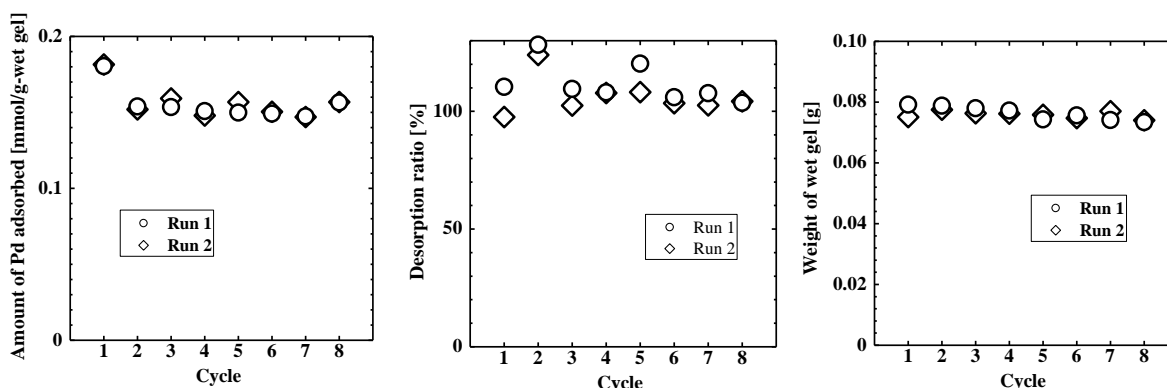


図 4-9 繰り返し吸・脱着実験におけるエマルションゲル粒子 ( $d_{50} = 1.22 \text{ mm}$ 、 $d = 1.32 \text{ mm}$ ) への Pd(II)イオンの吸着量、脱着率および吸着後のゲル粒子の質量 (溶媒は  $0.1 \text{ kmol}^3 \text{ HCl}$  水溶液)

#### 4.3.6. 連続吸・脱着プロセス

図 4-10 に、エマルションゲル粒子の固定層を用いた種々の供給液流量での Pd(II)イオンの連続吸着実験における流出液の Pd(II)イオン濃度と体積の関係を示す。実験は、流量  $0.23$  (run 1)、 $0.23$  (run 2)、 $0.15$ 、 $0.16 \text{ cm}^3/\text{min}$  の順で行った。全ての実験で同じゲル粒子を再生して用いた。ゲル粒子の再生 (Pd(II)イオンの脱着) は、固定層に流量 (それぞれ  $0.22$ 、 $0.23$ 、 $0.15$ 、 $0.18 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) で  $0.01 \text{ kmol}/\text{m}^3$  thiourea を含む  $0.1 \text{ kmol}/\text{m}^3 \text{ HCl}$  水溶液を流して行った。

図 4-11 に、流量  $0.15 \text{ cm}^3/\text{min}$  および  $0.16 \text{ cm}^3/\text{min}$  の連続吸着実験時の固定層の外観を示す。固定層壁面および上部に油滴の付着が観察され、抽出剤がゲル粒子から漏出していた。各連続吸着実験で漏出した抽出剤が固定層に蓄積しており、破過曲線の形状に影響を及ぼしている可能性がある。

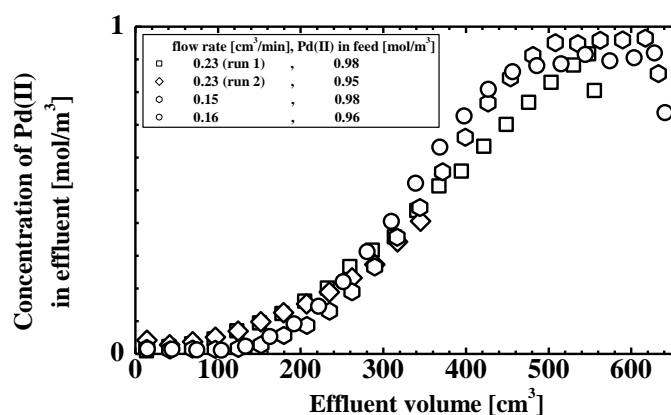


図 4-10 エマルションゲル粒子 ( $d_{50} = 1.22 \text{ mm}$ 、 $d = 1.32 \text{ mm}$ ) の固定層を用いた種々の供給液流量での Pd(II)イオンの連続吸着実験における流出液の Pd(II)イオン濃度と体積の関係

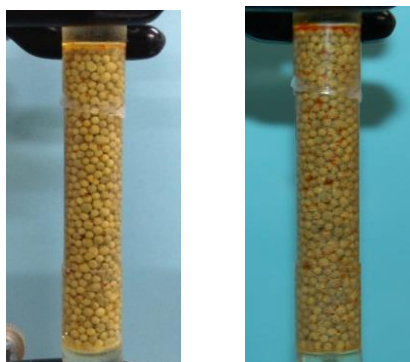


図 4-11 流量  $0.15 \text{ cm}^3/\text{min}$  (左) および  $0.16 \text{ cm}^3/\text{min}$  (右) での連続吸着実験後の固定層の外観

図 4-12 に、エマルションゲル粒子の固定層を用いた Pd(II)イオンの連続吸・脱着実験における流出液の Pd(II)イオン濃度と体積の関係を示す。吸着における流出液の Pd(II)イオン濃度は、流出液体積の増大に伴って増大した。流出液体積  $638 \text{ cm}^3$  の時の Pd(II)イオン濃度は、供給液の 95.4%だった。脱着における流出液の Pd(III)イオン濃度は、約  $770 \text{ cm}^3$  (脱着液体積は約  $126 \text{ cm}^3$ ) までは供給液の濃度以上となった。すなわち、Pd(II)イオン溶液の濃縮が達成された。濃度曲線を長方形近似した図積分より、吸着量 ( $644 \text{ cm}^3$ ) は  $0.324 \text{ mmol}$ 、脱着量 ( $316 \text{ cm}^3$ ) は  $0.346 \text{ mmol}$  であった。仕込みのゲル粒子  $1.6673 \text{ g}$  に対して平衡吸着量を  $0.204 \text{ mol/kg}$  として推算した吸着量は  $0.340 \text{ mmol}$  であり、吸・脱着量の実測値と概ね一致した。

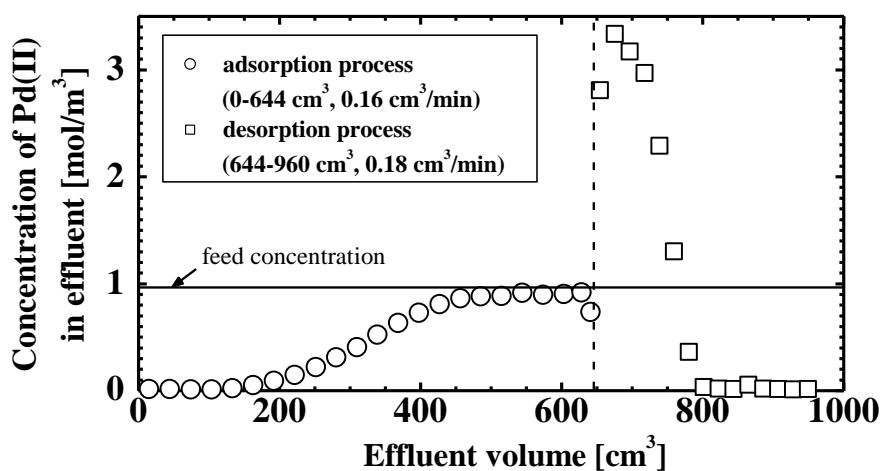


図 4-12 エマルションゲル粒子 ( $d_{50} = 1.22 \text{ mm}$ 、 $d = 1.32 \text{ mm}$ ) の固定層を用いた Pd(II)イオンの連続吸・脱着実験における流出液の Pd(II)イオン濃度と体積の関係

流量  $0.16 \text{ cm}^3/\text{min}$  での連続吸着実験結果について破過曲線の推算を行った。固定層中の微小区間における物質収支は、軸方向拡散を無視すると次式で表せる。

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

ここで、 $u$  [m/s]は空塔速度 ( $5.73 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ )、 $C$  [mol/cm<sup>3</sup>]は層空隙での金属イオン濃度、 $q$  [mol/kg]は吸着質の吸着材中の平均濃度、 $z$  [m]は固定層の高さ、 $t$  [s]は時間、 $\varepsilon$  [-]は空隙率 (0.421)、 $\rho_p$  [kg/m<sup>3</sup>]は吸着材の密度 (1007.3 kg/m<sup>3</sup>) である。固定層にある粒子への吸着速度  $dq/dt$  は、線形推進力近似した流体境膜および粒子内の物質移動速度で表される。

$$\rho_b(dq/dt) = k_f a_v(C - C_i) = k_s a_v(q_i - q) \quad (3)$$

ここで、 $\rho_b$  [kg/m<sup>3</sup>]は吸着材充填密度 (吸着材質量をカラム体積で割った、 $579 \text{ kg/m}^3$ )、 $q_i$  [mol/kg]は固液界面の吸着量、 $k_f$  [m/s]は流体境膜物質移動係数、 $k_s$  [kg/(m<sup>2</sup>·s)]は粒子内物質移動係数、 $C_i$  [mol/m<sup>3</sup>]は固液界面での金属イオン濃度、 $a_v$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>-bed]は層単位体積当たりの粒子外表面積 (空隙率および粒子径より算出した、 $2.63 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3\text{-bed}$ ) である。

式(2)および(3)を無次元で表すと、次式で表せる<sup>9)</sup>。

$$\frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{\partial \bar{y}}{\partial \tau} = 0 \quad (4), \quad \frac{\partial \bar{y}}{\partial \tau} = x - x_i = \frac{y_i - \bar{y}}{\delta} \quad (5)$$

ここで、 $\xi = (1-\varepsilon)k_f a_v z / u_0$  ( $= 10.5$ )、 $\tau = k_f a_v (t - z\varepsilon/u_0)(C_0/(\rho_p q_0))$ 、 $x = C/C_0$ 、 $x_i = C_i/C_0$ 、 $\bar{y} = q/q_0$ 、 $y_i = q_i/q_0$ 、 $\delta = k_f a_v C_0 / (k_s a_v \rho_p q_0)$  ( $= 1.82$ ) である ( $C_0 = 0.964 \text{ mol/m}^3$ )。  $q_0$  は、図 4-6 で表す吸着平衡を直角平衡系として勘案し、 $C_0$  を挟む直近の 2 点間上の  $C_0$  に対応する吸着量である ( $0.204 \text{ mol/kg}$ )。  $z = Z = 5 \text{ cm}$  の時の  $x$  は、カラム出口での濃度となる。吸着平衡を直角平衡と仮定する。すなわち、物質移動の過程は、始めに吸着材表面では  $x_i = 0$  を保ちながら無次元吸着量  $y_i$  が 0 から 1 に向かって大きくなる第 1 ステップ、および吸着量が飽和した状況で液濃度  $x_i$  が 0 から 1 に変化する第 2 ステップから成るものとする。速度式(式(5))は、次式になる。

$$\frac{\partial \bar{y}}{\partial \tau} = x \quad (\text{第 1 ステップ}) \quad (6), \quad \frac{\partial \bar{y}}{\partial \tau} = \frac{1 - \bar{y}}{\delta} \quad (\text{第 2 ステップ}) \quad (7)$$

これらの速度式を式(3)に代入して、破過曲線を得る。 $\tau$  および  $\xi$  の範囲により、その適用解が異なる。所定の  $\tau$  の値に対して式(8)、(9)および(10)が適用される。ここで、 $\tau_d = \xi - \delta + 1 + 1/\delta - \ln((\delta+1)/\delta)$  ( $= 9.78$ ) である。本実験結果では、 $1/\delta$  が 0.458 (流出液体積に換算すると  $14 \text{ cm}^3$ ) と小さいので、式(8)の適用範囲においても代わりに式(9)を用いた。

$$x = \frac{1}{\delta} \exp(\delta - 1 - \xi) \quad \text{for } 0 \leq \tau \leq \frac{1}{\delta} \quad (8)$$

$$x = \frac{1}{\delta} \exp(\tau - \xi + \delta - 1 - \frac{1}{\delta}) \quad \text{for } \frac{1}{\delta} \leq \tau \leq \tau_d \quad (9)$$

$$x = 1 - \frac{\delta}{1+\delta} \exp\left(\frac{-\tau+\xi-\delta+1+\frac{1}{\delta}-\ln\left(\frac{\delta+1}{\delta}\right)}{\delta}\right) \quad \text{for } \tau_d \leq \tau \quad (10)$$

$k_s a_v$  は、次の Gluckauf の式<sup>10)</sup>を用いて算出した。

$$k_s a_v = 60 D \rho_b / d^2 \quad (11)$$

ここで、 $D$  [m<sup>2</sup>/s]は粒子内拡散係数、 $d$  [m]は粒子径 (1.37 mm) である。本研究では、 $D$  に拡散方程式より求めた  $D_e$  を用いた。 $k_s$  は  $1.70 \times 10^{-6}$  g/(cm<sup>2</sup>·s)、 $k_s a_v$  は  $4.62 \times 10^{-5}$  g/(cm<sup>3</sup>·s) だった。

$k_f$  は、次の Wilson の式<sup>11)</sup> (低  $Re$  域) を用いて算出した。

$$[k_f/(u/\varepsilon)] Sc = 1.09 Re_p^{-2/3} \quad (12)$$

ここで、 $Sc$  はシュミット数 ( $Sc = \mu/(\rho_l D_m)$ )、 $Re_p$  は粒子レイノルズ数 ( $Re_p = d u \rho_l / \mu$ )、 $D_m$  [m<sup>2</sup>/s] は分子拡散係数、 $\rho_l$  は溶液の密度である。分子拡散係数は、pH 1 の HCl 水溶液中の Pd(II) イオンの拡散係数  $8.96 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s とした<sup>12)</sup>。 $k_f$  は、 $9.53 \times 10^{-6}$  m/s だった。

図 4-13 に、DHS 内包エマルションゲル粒子の固定層を用いた Pd(II)イオンの破過曲線の実測値 (図 4-12 と同一) と推算値を示す。推算値の算出には、流出体積 0-259 cm<sup>3</sup> に対して式(9)を、259-640 cm<sup>3</sup> に対して式(10)を適用した。実験値は、推算値より破過が早かった。流出液濃度が  $C_0$  の 5% ( $C_{0.05}$ ) に達する時間は、実測値で 962 分、推算値で 1335 分だった。本研究の推算では軸方向拡散を無視している。供給液流量 0.16 cm<sup>3</sup>/min では、軸方向拡散が無視できない程度生じていると考えられる。本実験系は、破過曲線の推算を目的として層高を小さく、すなわち破過時間を早く設定したが、層高を大きくした実プロセスでは破過時間が遅くなり、上記の推算値と実測値とのズレは許容できると考える。

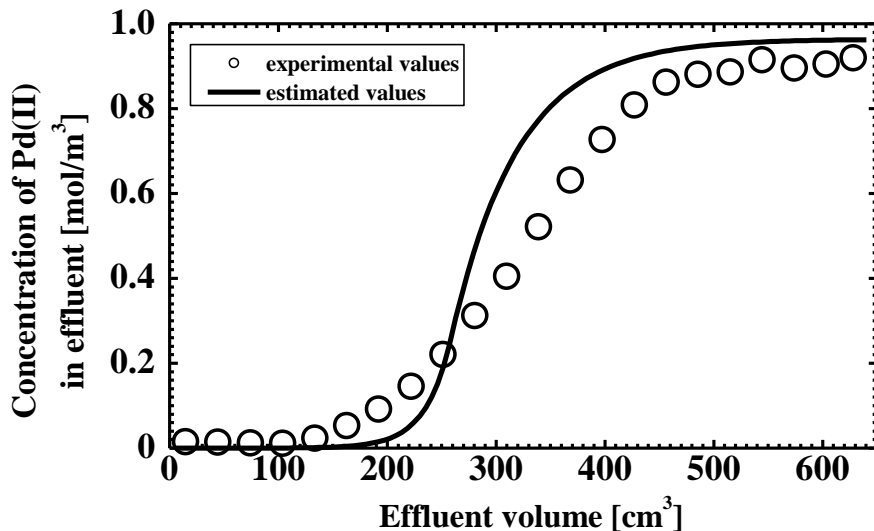


図4-13 DHS 内包エマルションゲル粒子の固定層を用いた Pd(II)イオンの破過曲線の実測値 (図 4-12 と同一) と推算値

#### 4.4. 結言

沈降重合法と二流体滴下法を組み合わせた手法による DHS 内包エマルションゲル粒子の作製について検討した。DHS 内包エマルションゲル粒子の Pd(II)イオンの吸着特性を調査し、ゲル粒子を詰めた固定層を用いた Pd(II)イオンの連続吸着プロセスの構築に取り組んだ。以下に得られた知見をまとめる。

- 1) 動的光散乱法を用いて測定した O/W エマルションの油滴の平均粒子径は 358.3 nm だった。ガス流量 1.6 dm<sup>3</sup>/min の条件で、個数中位径  $d_{50}$  が 1.22 mm、CV が 8.5% の単分散なゲル粒子が作製できた。
- 2) 液滴径（ゲル粒子径に相当）は、液滴にかかる界面張力、重力および流体抗力の釣り合いの式で推算できる。
- 3) 吸着量は、液相の濃度によらず約 0.2 mol/kg-wet gel の一定値であった。吸着された Pd(II)イオンとゲル内の DHS との物質量の比は 1:2.43 だった。Pd(II)と DHS は 1:2 で錯体形成することから、ゲルに内包された DHS のほとんどは Pd(II)の吸着に寄与していた。
- 4) 吸着速度は拡散方程式で表せる。MBAA 濃度 162 mol/m<sup>3</sup> の粒子径 1.32 mm のゲル粒子では  $D_e$  が  $2.08 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s だった。
- 5) ゲルに吸着した Pd(II)イオンは thiourea を含む HCl 水溶液で処理することで完全に脱着できた。ゲル粒子は、その吸着能をほぼ減少させることなく繰り返し利用できる（8 回まで確認した）。
- 6) エマルションゲル粒子を充填した固定層を用いて連続吸着実験を行え、処理溶液の濃度以上に濃縮された脱着液を回収できた。破過曲線は、物質収支式より求められる推算モデルで概ね予測できた。

#### 引用文献

- 1) 化学工学会編, 化学工学便覧 改訂七版, p. 487 (2011)
- 2) K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. V. Gerven, Y. Pontikes, Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review, *J. Clean. Prod.*, 99, 17 (2015)
- 3) H. Tokuyama, A. Kanehara, Novel Synthesis of Macroporous Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels Using Oil-in-Water Emulsions, *Langmuir*, 23, 11246 (2007)
- 4) H. Tokuyama, H. Sumida, A. Kanehara, S. Nii, Effect of surfactants on the porous structure of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by an emulsion templating method, *Colloid Polym. Sci.*, 287, 115 (2009)
- 5) H. Tokuyama, T. Yoshida, L. He, Preparation of Novel Emulsion Gel Adsorbents and Their Adsorption Properties for Heavy-Metal Ions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 10270 (2011)

- 6) H. Tokuyama, T. Yoshida, Emulsion gel beads prepared by sedimentation polymerization using two-fluid atomization and their Pd(II) ion adsorption properties, *React. Funct. Polym.*, 73, 550 (2013)
- 7) D. A. Chowdhury, S. Kamata, Comparative Studies on the Solvent Extraction of Pd(II) Using Alkane-1, $\omega$ -diyl Bis(O,O-diisobutyl phosphorodithioate)s, *Bull. Chem. soc. Jpn.*, 70, 601 (1997)
- 8) M. Ruiz, A. M. Sastre, E. Guibal, Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan, *React. Funct. Polym.*, 45, 155 (2000)
- 9) H. Yoshida, T. Kataoka, D. M. Ruthven, Analytical solution of the breakthrough curve for rectangular isotherm systems, *Chem. Eng. Sci.*, 39, 1489 (1984)
- 10) E. Glueckauf, Theory of chromatography. Part 10.-Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1540 (1955)
- 11) E. J. Wilson, C. J. Geankoplis, Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds, *IEC Fundam.*, 49, 141 (1966)
- 12) Y. U. Kim, H. W. Cho, H. S. Lee, C. K. Lee, J. C. Lee, K. I. Rhee, H. J. Sohn, T. Kang., Electrowinning of palladium using a modified cyclone reactor, *J. Appl. Electrochem.*, 32, 1235 (2002)

## 5章 lipase 固定化高分子ゲル粒子を用いたエステル化反応プロセスの構築

### 5.1. 緒言

酵素は、常温、常圧、中性条件といった温和な条件下で化学反応の加速効果を持つ生体触媒であり、低環境負荷型の反応プロセスを供する。さらに、立体選択性、位置特異性、官能基特異性といった反応特異性を発現することから、合成ステップを簡略化できうる。一方、酵素は、一般に熱、強酸、強アルカリ、有機溶媒などに対して不安定で失活しやすい。そのため、反応液から酵素のみを変性させずに回収し再利用することは技術的に困難である。酵素を不溶性の粒子（担体）に固定化した固定化酵素は、酵素と生成物の容易な分離、酵素の反復利用、連続的な物質生産などの特長を反応プロセスに供する。

近年、バイオディーゼル燃料の生産など有機溶媒中でのエステル化反応に酵素 lipase を用いた反応プロセスが注目されている<sup>1,2)</sup>。しかし、lipase は、油-水界面で作用する酵素であるため触媒活性の発現に水を必要とし<sup>3)</sup>、油性媒体中では凝集、沈殿して失活する<sup>4)</sup>といった欠点が存在する。当研究室では、油性媒体中で lipase が高活性を発現できる固定化担体として、両親媒性の主モノマー *N*-isopropylacrylamide (NIPA) に親水性モノマー poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate (PEGMEA) を共重合した lipase 固定化 NIPA-co-PEGMEA ゲルを開発している<sup>5)</sup>。poly(NIPA)は、水中において約 33°C の下部臨界溶液温度 (LCST) を持ち、このいわゆる転移温度を境にして可逆的に低温では親水性、高温では疎水性となる<sup>6)</sup>。この性質により、ゲルの合成と同時に酵素の分散した固定化を容易に行うことができ、作製したゲルは油性媒体を良好に吸収する。また、PEGMEA を部分的に導入することで NIPA ゲルに酵素への至適な水環境を提供する。lipase 固定化 NIPA-co-PEGMEA ゲルは、oleic acid と ethanol のエステル化反応において、遊離 lipase より高活性だった<sup>5)</sup>。

酵素固定化 NIPA-co-PEGMEA ゲルを固定層型の連続酵素反応プロセスに供する場合、ハンドリングおよび反応プロセスの設計の観点から mm オーダーで単分散な高分子ゲル粒子が所望される。本研究の目的は、酵素固定化 NIPA-co-PEGMEA ゲル粒子の作製、およびそのゲル粒子を用いた酵素反応プロセスの構築である。モデル酵素反応系は、既往の研究<sup>5)</sup>と同じバイオディーゼル燃料の生産を指向した lipase を用いた oleic acid と ethanol のエステル化反応とした ( $C_{18}H_{34}O_2 + C_2H_5OH \longrightarrow C_{18}H_{34}O_2C_2H_5 + H_2O$ )。ゲル粒子の作製法には、2章で開発した沈降重合法および二流体微粒化法を組み合わせた方法を用いた。酵素固定化ゲル粒子を用いて回分酵素反応実験を行い、反応速度を解析した。酵素固定化ゲル粒子の固定層を用いた連続酵素反応実験を行い、転化率を推算した。

## 5.2. 実験方法

### 5.2.1. ゲル粒子の作製

ゲルの合成は、2章のNIPAゲル粒子の作製手順と同様の方法で行った。モノマーのNIPA、コモノマーのPEGMEA、架橋剤の  $N,N'$ -methylenebisacrylamide (MBAA)、重合促進剤の  $N,N,N',N'$ -tetramethylethylenediamine (TEMED)、開始剤の ammonium peroxodisulfate (APS)、および lipase 試薬の天野エンザイム株式会社製 Lipase PS Amano SD (lipase (約10%) と dextrin (約90%) の混合物) を用いた。プレゲル水溶液の組成は、NIPA:PEGMEA:MBAA:TEMED:APS = 950:50:200:50:20 mol/m<sup>3</sup>、lipase 試薬= 64 kg/m<sup>3</sup>とした。N<sub>2</sub>ガス流量は、0、1.0、および1.8 dm<sup>3</sup>/minとした。重合温度10°Cで3時間反応させた。合成したゲルをシャーレに入れ定規と共にデジタルカメラで撮影し、その粒子径を画像解析ソフト (ImageJ) を用いてゲル粒子の画像が真円を成しているという仮定の下でゲル粒子の面積から求めた。作製したゲル粒子を水で洗浄し、水中に保管した。

### 5.2.2. 回分酵素反応実験

酵素固定化ゲル粒子は、lipase 試薬約 6.7 mg 相当を含むゲル粒子 (合成直後の個数中位径 1.0 mm のゲルでは 202 個) を、室温、大気下で1日乾燥させたものを用いた。反応溶液の組成は、oleic acid:ethanol = 3.38:1.00、3.30:1.50、3.21:2.00、3.13:2.50、3.05:3.00、および 2.73:5.00 mol/kg とし、基質の総括の質量を 3 g とした。oleic acid および ethanol をガラス製バイアルに仕込み、30°C に温度制御した。マグネチックスターラー (攪拌子  $\phi$  3.8×10 mm) により約 250 rpm で攪拌しながら酵素反応を行った。反応実験終了後、ゲル粒子の表面をキムワイプで拭いて新たな反応溶液に仕込んで繰り返し反応実験を行った。反応初速度は、2nd cycle の ethanol の転化率が 10% 以下となる範囲 (0-20 min) の値から求めた。反応溶液は所定時間ごとにバイアルに採取し、1-pentanol で希釈したものをガスクロマトグラフ (島津製作所製 GC-2025、水素炎イオン検出器 (FID)) で測定した。カラムは J&W Scientific 社製 DB-1 (長さ 30 m、内径 0.250 mm、膜厚 0.10  $\mu$ m) を用いた。気化室の温度は 250°C とした。最初のカラムオープンの温度は 50°C とし、3 段階の昇温プログラムを適用した (50-150°C : 30°C/min、150-210°C : 20°C/min、210°C で 6.67 分保持、210-250°C : 20°C/min、および 250°C で 1 分保持)。キャリアガスの圧力、全流量、カラム流量、線速度、パージ流量およびスプリット比をそれぞれ 109.6 kPa、99.4 cm<sup>3</sup>/min、1.58 cm<sup>3</sup>/min、36.3 cm/s、3 cm<sup>3</sup>/min および 60 に設定した。ethanol、oleic acid、および ethyl oleate の保持時間は、それぞれ 1.68、10.51、および 10.78 min であり、それらのピーク面積を用いてそれぞれの検量線を求めた。これから反応溶液中の ethanol 濃度  $C_{EtOH}$  [mol/kg]、oleic acid 濃度  $C_{OA}$  [mol/kg]、および ethyl oleate 濃度  $C_{EO}$  [mol/kg] を求め、ethanol の ethyl oleate への転化率  $X$  [%] を  $X = 100(\alpha + \beta - \alpha_0) / (\alpha + \beta)$  より算出した。ここで、 $\alpha = C_{OA} / C_{EtOH}$  ( $\alpha_0$  は仕込みの値)、 $\beta = C_{EO} / C_{EtOH}$  である。



### 5.2.3. 連続酵素反応実験

図 5-1 に、酵素固定化ゲル粒子の固定層を用いた連続酵素反応実験装置の概略図を示す。合成直後の大きさが 0.98 mm の酵素固定化ゲル粒子を室温、大気下で 1 日乾燥させた後、30°C の反応溶液 (3.38 mol/kg oleic acid および 1.00 mol/kg ethanol) に 24 h 浸して膨潤させた。このゲル粒子をガラス製カラム (内径 7.8 mm、充填高さ 100 mm) に充填した。カラムの外部にビニールチューブ製のジャケットを付け、恒温槽の循環ポンプの吐出口から水を供給し、沈降媒体を 30°C に温度制御した。反応溶液をダイヤフラム式送液ポンプ (KNF 社製 SIMDOS 02) により送液した。このとき、固定層内に気泡が入らないように反応溶液をガラス管の下部から供給し、固定層が液で満たされたところでカラムを上下反転した。反応溶液を流量 0.05 cm<sup>3</sup>/min でカラム上部へ供給し、カラム下部から溶液が出た時を時刻 0 とした。フラクションコレクター (ADVANTEC 社製) を用いて 30 min ごとに流出液を試験管に分取し、ガスクロマトグラフで各濃度を求めた。

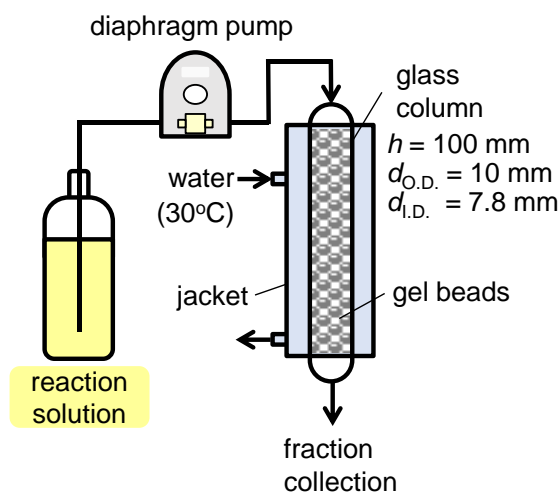


図 5-1 酵素固定化ゲル粒子の固定層を用いた連続酵素反応実験装置の概略図

## 5.3. 結果および考察

### 5.3.1. ゲルの粒子径

図 5-2 に、ガス流量 1.8 dm<sup>3</sup>/min で作製した酵素固定化ゲル粒子の粒子径分布を示す。個数中位径  $d_{50} = 1.00$  mm、変動係数 CV = 11.7% だった。水洗浄したゲル粒子の個数中位径は 1.01 mm であり、洗浄前後でゲルの大きさはほとんど変化しなかった。ガスを流さない条件では、 $d_{50} = 2.40$  mm、CV = 1.89% であり、ガス流量 1 dm<sup>3</sup>/min では  $d_{50} = 1.75$  mm、CV = 2.06% だった。ガスを流さない条件のプレゲル水溶液の液滴径は 2.46 mm だった。沈降重合法を用いて酵素を分散して固定化したハイドロゲルを作製した場合でも、プレゲル水溶液の液滴はその大きさを保ったままゲル化した。

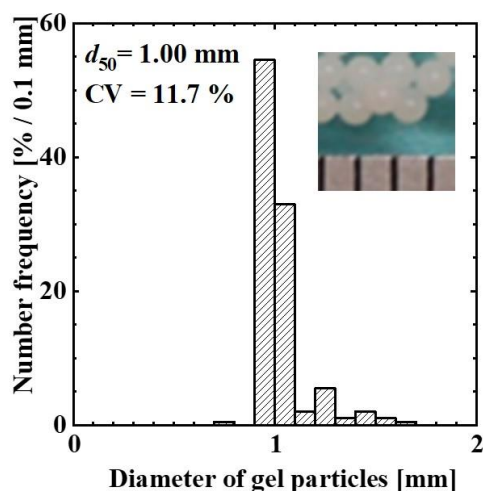


図 5-2 ガス流量 1.8 dm<sup>3</sup>/min で作製した酵素固定化ゲル粒子の粒子径分布

### 5.3.2. 種々の大きさのゲル粒子の酵素反応特性

図 5-3 に、種々の大きさの酵素固定化ゲル粒子を用いた oleic acid と ethanol の 30°C でのエステル化反応実験における ethanol の転化率の経時変化を示す。48 h までの反応速度は、ゲルの粒子径の増大に伴い減少した。96 h の転化率は、粒子径に依らずほぼ同程度の値（約 91%）となり、全てのゲルで反応が平衡に達したと考えられる。酵素反応終了後のゲルの直径は、ゲル粒子の大きさに依らず合成直後の  $d_{50}$  とほとんど同じ大きさだった。48 h までの反応速度がゲル粒子径の増大に伴い減少したのは、粒子径の増大に伴う総表面積の減少および基質の拡散距離の増大により、酵素と基質の接触頻度が減少したためと考えられる。

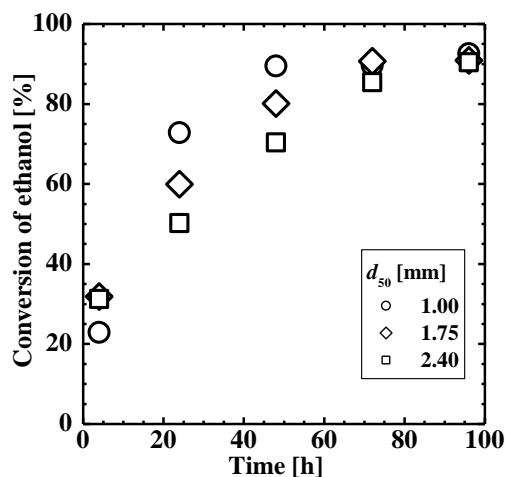


図 5-3 種々の大きさの酵素固定化ゲル粒子（合成直後の個数中位径  $d_{50} = 1.00$ 、1.75、および 2.40 mm）を用いた oleic acid (3.38 mol/kg) と ethanol (1 mol/kg) の 30°C でのエステル化反応実験における ethanol の転化率の経時変化

### 5.3.3. 酵素反応初速度の解析

酵素反応において、全ての基質が酵素に結合し終えてから、初めて生成物が遊離する形式を sequential 機構といい、全ての基質が酵素に結合する前に、一部の生成物が遊離する形式を ping pong 機構という<sup>7)</sup>。基質と生成物の数を uni (1)、bi (2)、ter (3) および quad (4) と表し、例えば 1 基質 2 生成物の場合、uni bi 機構と示す。ping pong bi bi 機構は 2 基質 2 生成物反応である。図 5-4 に、本実験系の ping pong bi bi 機構<sup>8)</sup>を示す。まず、oleic acid (OA) が lipase (L) と結合し、水 (W) が遊離されて oleic acid のアシル基 (カルボン酸などのオキシ酸からヒドロキシ基が取り除かれた形の官能基、oleic acid の場合  $C_9H_{18}=C_8H_{15}CO-$ ) が結合された修飾型 lipase (L') を生じる。次いで ethanol (EtOH) と修飾型 lipase が反応して ethyl oleate (EO) が生成され、酵素は元の lipase に戻る。なお、先に ethanol が lipase と結合した場合、それ以上は反応が進行せずに、ethanol が遊離して元の lipase に戻るのみとなり、ethanol が阻害剤として働く。このように、阻害剤が酵素に結合した後の反応の経路が 1 種類 (阻害剤が酵素から解離する) のみであり、図で表した場合に行き止まりの経路のように見える阻害の形式を dead end 阻害という<sup>9)</sup>。

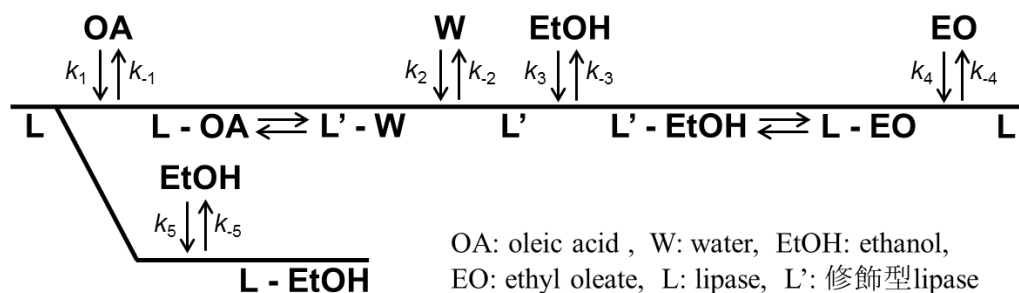


図 5-4 oleic acid と ethanol のエステル化の ping pong bi bi 機構

図 5-4 のような ethanol の阻害を伴う ping pong bi bi 機構の酵素単位質量当たりの反応速度  $V$  [mol/(min·kg)] は、次式で表すことができる<sup>8)</sup>。

$$V = \frac{V_{\max} C_{OA} C_{EtOH}}{K_{m,OA} (1 + C_{EtOH}/K_i) C_{EtOH} + K_{m,EtOH} C_{OA} + C_{OA} C_{EtOH}} \quad (1)$$

ここで、 $V_{\max}$  ( $= k_1 k_2 k_3 k_4 / \{k_1 k_3 (k_2 + k_4)\} \times \text{lipase 濃度}$ ) [mol/(min·kg)] は最大反応速度、 $C_{OA}$  [mol/m<sup>3</sup>] は oleic acid 濃度、 $C_{EtOH}$  [mol/m<sup>3</sup>] は ethanol 濃度、 $K_{m,OA}$  ( $= k_3 k_4 (k_2 + k_1) / \{k_1 k_3 (k_2 + k_4)\}$ ) [mol/m<sup>3</sup>] および  $K_{m,EtOH}$  ( $= k_1 k_2 (k_3 + k_4) / \{k_1 k_3 (k_2 + k_4)\}$ ) [mol/m<sup>3</sup>] はそれぞれ oleic acid および ethanol に対するミカエリス定数、および  $K_i$  ( $= k_{-5}/k_5$ ) [mol/m<sup>3</sup>] は ethanol の阻害定数 (L-EtOH の解離定数) を示す。実験から各パラメータ ( $V_{\max}$ 、 $K_{m,OA}$ 、 $K_{m,EtOH}$ 、および  $K_i$ ) の値を求めるためには、反応初速度  $V_0$  を求めて上式の  $V$  に代入し、 $C_{OA}$  および  $C_{EtOH}$  にそれぞれ oleic

acid 初濃度  $C_{OA,0}$  および ethanol 初濃度  $C_{EtOH,0}$  の値を代入すればよい。本研究では、 $V_0$  は、繰り返し酵素反応実験 (2nd cycle) で転化率が 10% 以下の範囲 (0-20 min) のデータを対象に、ethanol の反応量と時間のプロット (図 5-5) の原点を通る近似直線の傾きを酵素量で除したものとした。 $C_{OA,0}$  および  $C_{EtOH,0}$  は、仕込みの濃度 [mol/kg] に反応溶液の密度 (実測値) [kg/m<sup>3</sup>] を乗じて求めた。表 5-1 に、 $C_{OA,0}$ 、 $C_{EtOH,0}$ 、および  $V_0$  を示す。 $V_{max}$ 、 $K_{m,OA}$ 、 $K_{m,EtOH}$ 、および  $K_i$  は、Excel の最適化ツールであるソルバーを用いて最小二乗法により求めた (表 5-2)。具体的には、 $V_{max}$ 、 $K_{m,OA}$ 、 $K_{m,EtOH}$ 、および  $K_i$  を変化させ、 $V_0$  の実測値と式 (1) により算出した値との差の二乗和が最小となるように求めた。

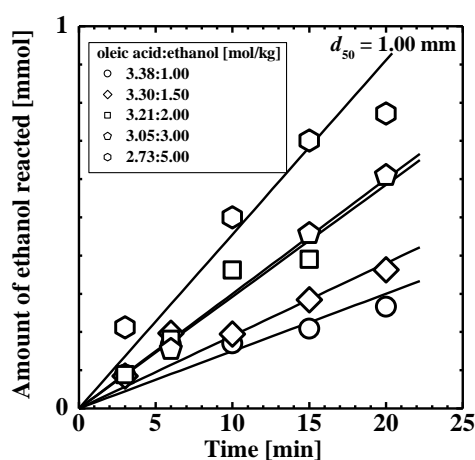


図 5-5 酵素固定化ゲル粒子 (合成直後の個数中位径  $d_{50} = 1.00$ ) を用いた種々の初濃度の oleic acid (2.73-3.38 mol/kg) と ethanol (1-5 mol/kg) の 30°C でのエステル化反応実験 (2nd cycle) における ethanol 反応量の経時変化

表 5-1 酵素固定化ゲル粒子を用いた種々の初濃度の oleic acid と ethanol ( $C_{OA,0}$  および  $C_{EtOH,0}$ ) の 30°C でのエステル化反応実験 (2nd cycle) における酵素反応初速度  $V_0$

$C_{OA,0}$ [kmol/m <sup>3</sup> ]	$C_{EtOH,0}$ [kmol/m <sup>3</sup> ]	$V_0$ [mol/(min·kg)]
2.95	0.88	2.27
2.90	1.32	2.89
2.83	1.77	4.44
2.72	2.67	4.56
2.32	4.25	6.71

以下に、lipase を用いたエステル化反応の速度解析に関する既往の研究結果を示す。Marty らは、市販の固定化酵素 Lipozyme (多孔質イオン交換樹脂粒子に *Mucor miehei* lipase を固定化したもの、Novo Nordisk 製) を用いた 40°C での hexane 中の oleic acid と ethanol のエステル化反応において、 $V_{max} = 23$  mol/(min·kg) (固定化酵素中の lipase の質量当たり)、 $K_{m,OA} = 0.45$  kmol/m<sup>3</sup>、 $K_{m,EtOH} = 0.60$  kmol/m<sup>3</sup>、および  $K_i = 0.060$  kmol/m<sup>3</sup> と報告した<sup>10)</sup>。

Hazarika らは、oleic acid と ethanol のエステル化反応において、フリー酵素で  $V_{\max} = 4 \text{ mol}/(\text{min}\cdot\text{kg})$ 、 $K_{m,OA} = 0.066 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 、 $K_{m,EtOH} = 0.103 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 、および  $K_i = 0.02 \text{ kmol}/\text{m}^3$  と報告した<sup>11)</sup>。 $K_{m,OA}$  および  $K_{m,EtOH}$  は値が小さいほどそれぞれの基質と酵素の親和性が高いことを示し、 $K_i$  は値が大きいほど阻害の影響が小さいことを示す。すなわち、反応プロセスにとって小さい  $K_{m,OA}$  および  $K_{m,EtOH}$  値、および大きい  $K_i$  値が望まれる。本研究の固定化 lipase の性能を既往の研究と比較すると、ethanol との親和性は低い、その阻害の影響が小さい点が長所である。実プロセスにおいて、本研究の酵素固定化ゲル粒子は幅広いエタノール濃度の存在下でも使用しうるものである。

図 5-6 に、酵素固定化ゲル粒子を用いた種々の初濃度の oleic acid (2.73-3.38 mol/kg) と ethanol (1-5 mol/kg) の 30°C でのエステル化反応実験における ethanol 初濃度と反応初速度  $V_0$  の関係を示す。反応初速度の実験値は、上で求めた各パラメータの値を ping pong bi bi 機構の式に代入して求めた計算値に概ね一致した。

表 5-2 酵素固定化ゲル粒子を用いた種々の初濃度の oleic acid と ethanol の 30°C でのエステル化反応実験における ping pong bi bi の式の定数

Lipase / support	$V_{\max}$ [mol/(min·kg)]	$K_{m,OA}$ [kmol/m <sup>3</sup> ]	$K_{m,EtOH}$ [kmol/m <sup>3</sup> ]	$K_i$ [kmol/m <sup>3</sup> ]	Reference
<i>Burkholderia epacia</i> / NIPA-PEGMEA gel	16.5	0.0941	5.69	1.28	This work
<i>Mucor miehei</i> / ion exchange resin	23	0.45	0.60	0.060	Marty <i>et al.</i> <sup>10)</sup>
<i>Porcine pancreatic</i> / free	4	0.066	0.103	0.02	Hazarika <i>et al.</i> <sup>11)</sup>

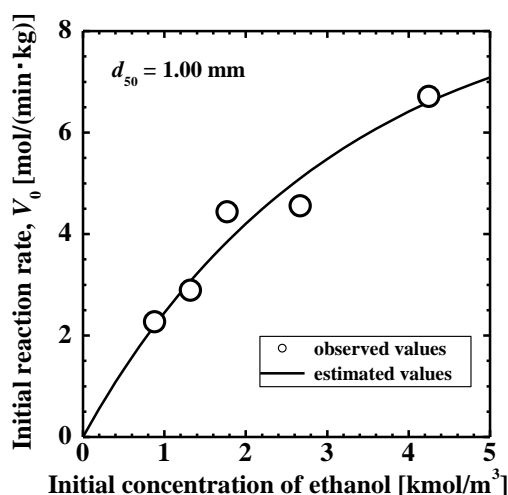


図 5-6 酵素固定化ゲル粒子を用いた種々の初濃度の oleic acid (2.73-3.38 mol/kg) と ethanol (1-5 mol/kg) の 30°C での繰り返しエステル化反応実験の 2nd cycle における ethanol 初濃度と反応初速度  $V_0$  の関係

### 5.3.4. 連続酵素反応プロセス

図 5-7 に、酵素固定化ゲル粒子の固定層を用いた種々の基質流量での oleic acid (3.3 mol/kg) と ethanol (1.5 mol/kg) の 30°C での連続エステル化反応実験における ethanol の転化率の経時変化を示す。転化率は、0 h で最も高かった。これは、ゲル粒子を予め反応溶液に 24 h 浸して膨潤させており、その際に生成した ethyl oleate が流出しているためである。ゲルで転化率が減少して定常状態に達する時間およびその時の転化率の値は、基質流量が 0.05、0.075、および 0.1 cm<sup>3</sup>/min でそれぞれ 8.5 h で 82%、4 h で 57%、および 2 h で 48% であり、基質流量の増大に伴い減少した。ゲルの外観は、連続反応を開始する前は黄色く透明であったが、連続反応終了後では固定層の上部のゲルは黄色く透明で下部のそれは白濁していた。白濁したゲルの割合は、基質流量が 0.1、0.075、および 0.05 cm<sup>3</sup>/min でそれぞれ 50、60、および 70% 程度だった (図 5-8)。酵素固定化 NIPA-co-PEGMEA ゲルは、oleic acid で膨潤すると黄色く透明であり、水で膨潤すると白濁する。固定層内のゲル粒子の白濁はエステル化反応の進行に伴い生成した水が蓄積したためと考えられる。

図 5-9 に、酵素固定化ゲル粒子の固定層を用いた種々の基質流量での oleic acid (3.3 mol/kg) と ethanol (1.5 mol/kg) の 30°C での連続エステル化反応実験における基質流量と ethanol の転化率 (8 h) の関係を示す。連続反応の定常時の転化率を推算した。管型反応器の設計方程式は、次式で表される。

$$\frac{W}{QC_{\text{EtOH},0}} = \int_0^{X_{\text{EtOH}}} \frac{dX_{\text{EtOH}}}{V} \quad (2)$$

ここで、 $W$  [kg] は lipase 試薬の質量、 $Q$  [m<sup>3</sup>/min] は基質の体積流量、 $C_{\text{EtOH},0}$  [mol/m<sup>3</sup>] は供給液中の ethanol の濃度、 $X_{\text{EtOH}}$  [-] は ethanol の転化率、および  $V$  [mol/(min·kg)] は lipase 試薬質量当たりの反応速度を示す。 $V$  は、ping pong bi bi 機構の式(1)で表される。式(1)に反応器内の oleic acid 濃度  $C_{\text{OA}} = C_{\text{OA},0} (1 - X_{\text{EtOH}})$ 、および反応器内の ethanol 濃度  $C_{\text{EtOH}} = C_{\text{EtOH},0} (1 - X_{\text{EtOH}})$  を代入して整理すると次式が得られる。

$V =$

$$\frac{V_{\max} C_{\text{OA},0} C_{\text{EtOH},0} (1 - X_{\text{EtOH}})}{K_{\text{m,OA}} C_{\text{EtOH},0} + (K_{\text{m,OA}}/K_i) C_{\text{EtOH},0}^2 (1 - X_{\text{EtOH}}) + K_{\text{m,EtOH}} C_{\text{OA},0} + C_{\text{OA},0} C_{\text{EtOH},0} (1 - X_{\text{EtOH}})} \quad (3)$$

式(3)を式(2)に代入して、積分すると以下の式が導かれる。

$$\frac{W}{QC_{\text{EtOH},0}} = \frac{1}{V_{\max}} \left\{ - \left( \frac{K_{\text{m,OA}}}{C_{\text{OA},0}} + \frac{K_{\text{m,EtOH}}}{C_{\text{EtOH},0}} \right) \ln(1 - X_{\text{EtOH}}) + \left( \frac{K_{\text{m,OA}} C_{\text{EtOH},0}}{K_i C_{\text{OA},0}} + 1 \right) X_{\text{EtOH}} \right\} \quad (4)$$

式(4)に、表 5-2 に示した各定数 ( $V_{\max}$ 、 $K_{\text{m,OA}}$ 、 $K_{\text{m,EtH}}$ 、および  $K_i$ )、および  $W$ 、 $C_{\text{OA},0}$ 、および  $C_{\text{EtOH},0}$  の諸値を代入し、種々の基質流量  $Q$  における ethanol の転化率  $X_{\text{EtOH}}$  を Excel の最適化ツールであるゴールシーク機能を用いて算出した。その結果を、図 5-9 に実線で示す。

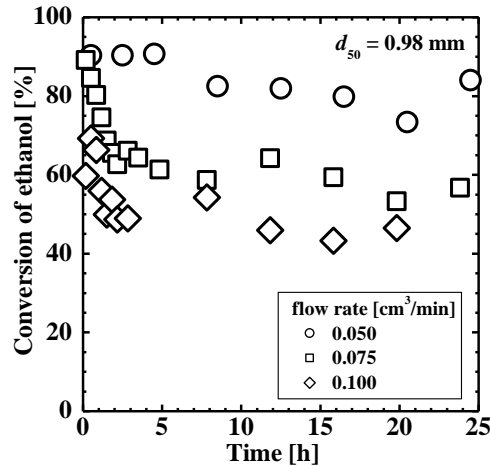


図 5-7 酵素固定化ゲル粒子（合成直後の個数中位径  $d_{50} = 0.98$ 、1.74、および 2.55 mm）の固定層を用いた 30°C での種々の基質流量での oleic acid (3.3 mol/kg) と ethanol (1.5 mol/kg) の連続エステル化反応実験における ethanol の転化率の経時変化

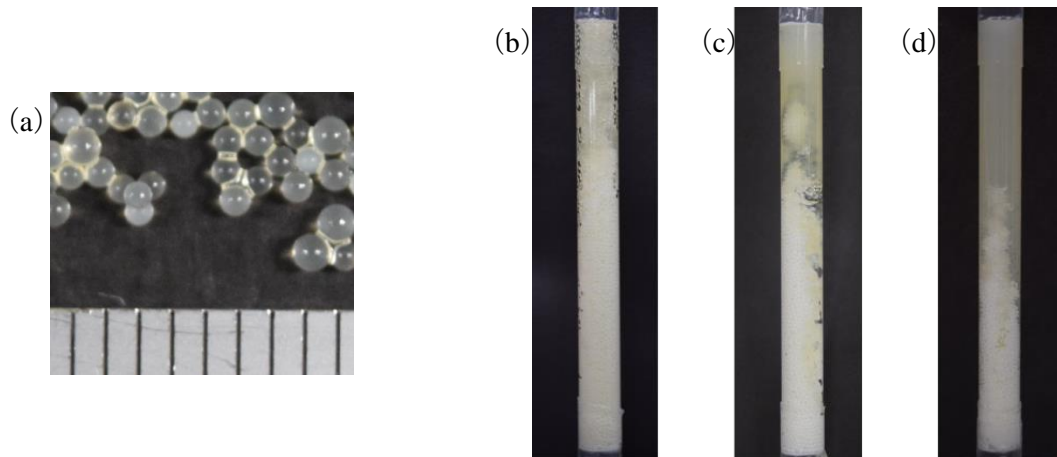


図 5-8 (a) 連続酵素反応開始前の酵素固定化ゲル（合成直後の個数中位径  $d_{50} = 0.98$  mm）および反応終了後の固定層（基質流量 (b) 0.05 cm³/min、(c) 0.075 cm³/min、(d) 0.1 cm³/min）の外観

転化率の推算値は、粒子径に依らず本実験で行ったいずれの基質流量においても 99% となり、実験結果より大きい値となった。この原因の一つとして、ゲル内に水が蓄積したことにより反応速度が減少したことが考えられる。市販の固定化 lipase (Lipozyme) を用いた *n*-hexane 中での oleic acid および ethanol のエステル化反応において、固定化酵素の含水率が 0.1 wt% のとき反応初速度が最大となり、過剰の含水率では反応初速度が減少したと報告されている<sup>12)</sup>。本実験においても、ゲル内に水が蓄積したことにより、反応速度が減少した可能性がある。その他の原因として、固定層内においてチャネリングが生じて、基質の滞留時間が減少したことも考えられる。既往の研究<sup>5)</sup>では、本実験系と同じ反応を長期間の繰り返し回分反応で行ったが、水の蓄積を示すゲルの白濁は観察されなかった。水の蓄積による反応率の低下を避ける手法として、半回分操作が有望と考えられる。

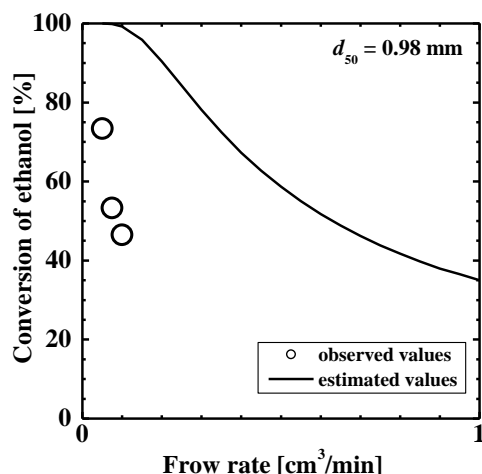


図 5-9 酵素固定化ゲル粒子の固定層を用いた種々の基質流量での oleic acid (3.3 mol/kg) と ethanol (1.5 mol/kg) の 30°C での連続エステル化反応実験における基質流量と ethanol の転化率 (20 h) の関係

#### 5.4. 結言

沈降重合法と二流体微粒化法を組み合わせた手法により単分散な lipase 固定化 NIPA-co-PEGMEA ゲル粒子を作製した。そのゲル粒子を固定層に用いて、oleic acid と ethanol の連続エステル化反応プロセスの構築に取り組んだ。以下に、得られた知見を示す。

- 1) 沈降重合法と二流体微粒化法を組み合わせた手法により、単分散な酵素固定化ゲル粒子を作製できた。ゲルの粒子径は、ガス流量 0、1.0、および 1.8 dm<sup>3</sup>/min でそれぞれ 2.40、1.75、および 1.00 mm だった。
- 2) 酵素固定化ゲル粒子の反応初速度は、粒子径の増大に伴い減少した。平衡時の転化率は、粒子径に依らず約 91% だった。
- 3) 反応初速度は、ethanol の初濃度の増大に伴い増大した。この反応初速度から ping pong bi bi 機構の式を用いて酵素反応速度を解析できた。
- 4) 酵素固定化ゲル粒子の固定層を用いた連続エステル化反応を行い、粒子径 0.98 mm のゲルで基質流量 0.05 cm<sup>3</sup>/min の条件では、8.5 h で転化率 82% の定常状態に達した。反応が定常状態に達するまでの時間およびその時の転化率の値は、基質流量の増大に伴い減少した。
- 5) 種々の基質流量における連続酵素反応の定常時の転化率の実験値は、ping pong bi bi 機構の式の各定数の値を用いて管型反応器の設計方程式から求めた推算値と一致しなかった。この原因として、ゲル内に水が蓄積したことにより反応速度が減少したことが考えられる。



## 引用文献

- 1) P. T. Vasudevan, M. Briggs, Biodiesel production—current state of the art and challenges, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 35, 421 (2008)
- 2) W. Y. Lou, M. H. Zong, Z. Q. Duan, Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts, *Bioresour. Technol.*, 99, 8752 (2008)
- 3) 岩井美枝子, リパーゼ その基礎と応用, 幸書房 (1991)
- 4) M. Iso, B. Chen, M. Eguchi, T. Kudo, S. Shrestha, Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 16, 53 (2001)
- 5) R. Sato, A. Sato, H. Tokuyama, Fabrication of amphiphilic copolymeric gels with enhanced activity of immobilized enzymes in organic media, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 41905 (2015)
- 6) Y. Hirokawa, T. Tanaka, Volume phase transition in a nonionic gel, *J. Chem. Phys.*, 81, 6379 (1984)
- 7) I. H. Segel, Enzyme Kinetics. Behavior and analysis of rapid equilibrium and steady-state enzyme systems., Wiley, New York (1975)
- 8) G. C. Sandoval, A. Marty, J. S. Condoret, Thermodynamic activity - based enzyme kinetics: Efficient tool for nonaqueous enzymology, *AIChE J.*, 47, 718 (2001)
- 9) 橋本隆, 酵素反応速度論—基礎と演習—, 共立出版 (1971)
- 10) A. Marty, W. Chulalaksananukul, R. M. Willemot, J. S. Condoret, Kinetics of lipase - catalyzed esterification in supercritical CO<sub>2</sub>, *Biotechnol. Bioeng.*, 39, 273 (1992)
- 11) S. Hazarika, P. Goswami, N. N. Dutta and A. K. Hazakika, Ethyl oleate synthesis by Porcine pancreatic lipase in organic solvents, *Chem. Eng. J.*, 85, 61 (2002)
- 12) W. Chulalaksananukul, J. S. Condoret, P. Delorme, R. M. Willemot, Kinetic study of esterification by immobilized lipase in n-hexane, *FEBS Lett.*, 276, 181 (1990)

## 6章 総括

本研究では、ゲル粒子の作製技術の開発、機能性高分子ゲル粒子の創製、その分離・反応特性を平衡論および速度論の観点から評価、および連続分離・反応プロセスの実証と設計を行った。分離・反応プロセスに供する 1 mm 程度の大きさの単分散な高分子ゲル粒子の新規な作製方法、具体的には沈降重合法および二流体微粒化法を組み合わせた方法を提案・確立した。本方法は、二重管の内管より送液されたプレゲル水溶液を silicone oil に滴下し、沈降中にラジカル重合でゲル化させる方法である。滴下される液滴の大きさは、二重管の外管から流す窒素ガス流量によって制御できる。

1 章では、高分子ゲルの特長を生かした分離・反応プロセスに供する機能性ゲルおよび種々の高分子ゲル粒子の作製方法の既存の技術を総評した。

2 章では、高分子ゲル粒子の新規な作製方法である沈降重合法と二流体微粒化法を組み合わせた方法を確立し、NIPA ゲル粒子を作製した。ゲル粒子の大きさは、N<sub>2</sub> ガス流量により 0.80~2.72 mm の範囲で制御可能だった。ゲル粒子の大きさは、ノズルから滴下される液滴の大きさに等しく、ノズル先端に形成される液滴にかかる重力、界面張力、および流体抗力の釣り合いの式から推算できる。ゲル粒子は、わずかな温度変化による Au(III) イオンの吸・脱着を可能とし、吸着平衡および吸着速度のモデル化によって固定層吸着における破過曲線の推算が行えた。

3 章では、2 章で開発したゲル粒子の作製方法で、NIPA ゲル、DMAA ゲル、PEGMEA ゲル、PEGDA ゲルを作製し、還元法により Au ナノ粒子複合ゲル粒子を作製した。これらのゲル粒子は、*p*-NP の還元反応を触媒した。種々のゲル粒子を用いた時の反応速度は、反応速度定数および Weisz-Prater modulus で評価・比較した。

4 章では、2 章で開発したゲル粒子の作製方法を基盤とし、ホモジナイザーによる連続乳化プロセスを導入して、DHS 内包エマルションゲル粒子を作製した。エマルションゲル粒子の大きさは、2 章で確立した力の釣り合いの式から推算できる。作製したゲル粒子は、Pd(II)イオンを吸着し、繰り返し利用に耐えうる性能を有した。Pd(II)イオンの連続吸着プロセスでは、吸着平衡および吸着速度のモデル化によって固定層吸着における破過曲線の推算が行えた。

5 章では、2 章で開発したゲル粒子の作製方法を応用して、lipase 固定化 NIPA-co-PEGMEA ゲル粒子を作製した。このゲル粒子は、oleic acid と ethanol のエステル化反応を触媒し、反応速度は ping pong bi bi 機構の式で表せる。このゲルの固定層を用いた連続酵素反応では、定常運転時の流出液の転化率が管型反応器の設計方程式から推算した値と一致しなかった。これは、ゲル内に水が蓄積したことにより反応速度が減少したことが原因と考えられる。水の蓄積による反応率の低下を避ける手法として、半回分操作が有望と考えられる。

最後に、本研究の総評（図 6-1）と今後の展望を述べる。本研究では、機能性ゲル粒子の新規な作製方法として沈降重合法と二流体微粒化法を組み合わせた方法を開発したことが最大の成果である。この方法は、簡便で連続的かつ自動的にゲル粒子を作製できる方法であり、N<sub>2</sub>ガス流量を調節することで単分散な 1 mm 前後の所望の大きさのゲル粒子を作製でき、粒子径の推算も可能である。さらに、この手法を発展させて、油滴や酵素を内包した複合ゲル粒子の作製にも成功した。したがって、本研究で開発した高分子ゲル粒子の作製技術は、様々な機能性ゲルの工業的な製造に容易に導入できる。本手法で作製した 1 mm 程度のゲル粒子の固定層を用いた分離・反応プロセスの設計は、破過曲線モデルや管型反応器の設計方程式といった従来の化学工学の概念が適用できることを示した。その設計に必要な反応速度および拡散速度の解析は、単分散で種々の大きさのゲル粒子を用いることで容易に行える。今後、機能性ゲル粒子を用いた反応・分離プロセスの構築に関しては、固定層以外の流動層、移動層、攪拌層等への適用可能性を検証する必要がある。それらのプロセスの高速化にする単分散な sub-mm 程度の大きさのゲル粒子の作製技術の開発、および種々の操作に耐えうるゲル粒子の強度の向上が必要である。

## 本論文の目的

- ・単分散で粒子径が制御可能な高分子ゲル粒子の作製技術の開発
- ・機能性ゲル粒子の創製と分離・反応プロセスの実証と設計

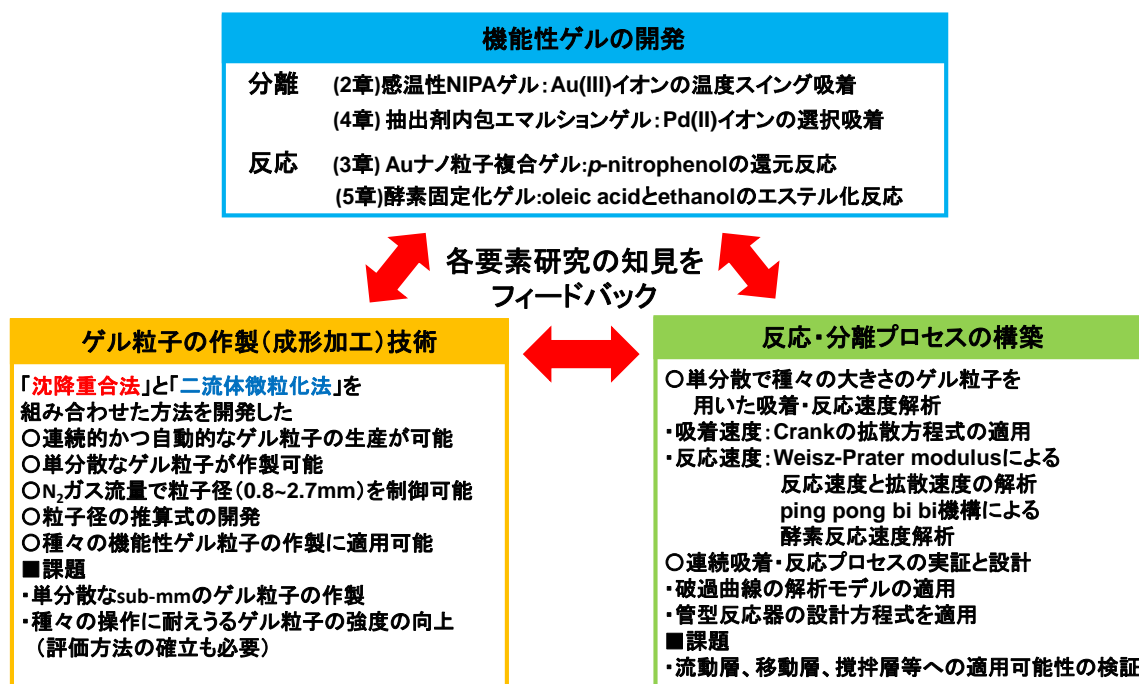


図 6-1 本研究の総評

## 本論文に関する公表

### 学術論文

- [1] H. Tokuyama, G. Kato, Temperature-swing adsorption process of Au(III) ions using poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel beads prepared by sedimentation polymerization combined with two-fluid atomization, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 8215-8220 (2014) (本論文の 2 章に関連)
- [2] G. Kato, T. Ban, H. Tokuyama, Pd(II) ion adsorption onto emulsion gel beads in a fixed bed, *Separation Science and Technology*, 52(15), 2415-2420 (2017) (本論文の 4 章に関連)
- [3] 加藤岳人, 佐藤あゆみ, 徳山英昭, lipase 固定化高分子ゲル粒子を用いた連続エステル化反応, *化学工学論文集*, 44, 185-188 (2018) (本論文の 5 章に関連)

### 国際会議発表

- [1] G. Kato, A. Sato, A. Naito, H. Tokuyama, Fabrication of lipase-entrapped NIPA-co-PEGMEA gel beads and their use for esterification and transesterification, The 12th SPSJ International polymer conference (IPC2018), 5P-T6-106d, Hiroshima (2018, 12)

### 国内会議発表

- [1] 加藤岳人, 徳山英昭, 二流体微粒化法を用いた感温性ゲル粒子の作製と金イオンの温度スイング吸着プロセスの構築, 化学工学会第 78 年会, R105, 大阪大学, 2013 年 3 月
- [2] 加藤岳人, 徳山英昭, 感温性ゲル粒子を用いた金イオンの温度スイング吸着プロセス, 分離技術会年会 2013, S4-P9, 日本大学, 2013 年 5 月 (平成 25 年度分離技術会年会 学生賞受賞)
- [3] 徳山英昭, 加藤岳人, 二流体微粒化法を用いた感温性ゲル粒子の作製と金イオンの吸着特性, 第 62 回高分子学会年次大会, 3Pa107, 京都国際会館, 2013 年 5 月
- [4] 加藤岳人, 吉田拓郎, 徳山英昭, 抽出剤内包エマルションゲルの開発とレアメタルの吸着特性, 第 32 回溶媒抽出討論会, P-27, 名古屋大学, 2013 年 11 月 (第 32 回溶媒抽出討論会ポスター賞受賞)

## 謝辞

本研究は、筆者が東京農工大学大学院工学府応用化学専攻博士課程在学中に、徳山英昭准教授の指導のもと行った研究成果をまとめたものです。本研究を遂行し、学位論文としてまとめるにあたり、終始ご指導ご鞭撻を賜りました徳山英昭准教授には、心より厚くお礼申し上げます。博士前期課程修了後、一般企業に就職した私を博士後期課程へと受け入れて下さり、休日を割いてまで研究のご指導いただきまして、大変感謝致しております。

博士論文の審査の主査を徳山英昭准教授に、副査を寺田昭彦教授、桜井誠准教授、伏見千尋准教授、大橋秀伯准教授に務めていただきました。厚くお礼申し上げます。私の博士論文に関して大変有意義なコメントを数多く頂き、本論文をよりよいものへと昇華できました。

本研究に直接協力していただいた土井勇人氏（3章）、佐藤あゆみ氏（5章）をはじめとして、私にお付き合いいただいた諸先輩、同期、後輩方に、深くお礼申し上げます。

社会人として大学院に通うことを許可して頂き、業務内容にご配慮いただきました竹本油脂株式会社の桜庭慈彦研究開発部長、松本浩成グループリーダーに感謝の意を表します。

最後に、私を私の思うままの道に進ませ、温かく見守り支援してくださった両親に心から感謝します。

2019年1月30日

加藤 岳人