

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560933

研究課題名(和文)メソ細孔内の最適な分離場の構築

研究課題名(英文)Optimized method of the separation field in mesoporous materials

研究代表者

三宅 義和 (Miyake, Yoshikazu)

関西大学・環境都市工学部・教授

研究者番号：70111995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：単分散の球状メソポーラスシリカ粒子を用いて水溶液中の金属イオンの吸着速度をバッチ法により測定した。その吸着速度過程は擬二次吸着モデルにより定量的に評価した。その結果、このモデルに含まれる速度定数の値は球状吸着剤中での金属イオンの見かけの拡散係数で相関できることを本研究で初めて示した。また、このモデルは球状のキレート樹脂やZIF-8粒子内での、金属イオンやアルコールの吸着速度過程も相関できた。さらに、このモデルを用いて、キレート樹脂による金属イオンのカラム吸着の破過曲線を定量的に相関出来た。また、二成分系でのカラム実験では出口濃度が入口濃度よりも高くなる「Overshoot現象」を見出した。

研究成果の概要(英文)：Adsorption rates of some metal ions in the aqueous phase were measured by using the spherical mesoporous silica particles in the batch reactor. The adsorption rates can be correlated by the pseudo-second adsorption model, and the apparent diffusion coefficient in the mesoporous silica particles can be evaluated by the rate parameters in this model. This model can be also applied to the adsorption rate for metal ions with the spherical chelating agents and for the alcohol with ZIF-8. Furthermore, the breakthrough curves for the packed column of the adsorption process of metal ions with the spherical chelating agents can be evaluated with the pseudo-second adsorption model. We have been observed the overshoot phenomena for two metal ions by the packed column experiments. The quantitative calculation will be studied by the use of this model proposed in the study.

研究分野：化学工学(分離工学)

キーワード：擬二次吸着モデル メソポーラスシリカ粒子 拡散係数 破過曲線 Overshoot現象

1. 研究開始当初の背景

1992年にMobilの研究者により界面活性剤を分子鑄型としてメソポーラスシリカ粒子の調製方法が提案されて以来、20年間に渡り、この分野でメソ細孔を有する吸着剤の高機能化を目指した研究が盛んに行われていた。

我々は、この分野の研究を行うに当たり実用的なメソ細孔を有する吸着材の開発に焦点を当て、分子鑄型法により球状のメソポーラスシリカ粒子の開発に取り組んでいた。2010年までには、粒子サイズが数mm~数 μm の球状メソポーラスシリカ粒子の調製に成功していた。更に、その分離機能化に関しても分離場である粒子表面、メソ細孔を種々の官能基で修飾し、また鑄型に用いた界面活性剤分子を分離場に用いた新たな機能発現を試みる研究を進めていた。

一方、この分野の吸着分離機能評価は吸着平衡の立場が主であり、速度論的研究としては擬二次吸着モデルで相関される系が数多く報告されていたが、そのモデルの物理的意味は、主にLangmuirの吸着速度モデルの延長上で議論されていて、非常に不十分な状態であった。

2. 研究の目的

高度分離機能を有する吸着材料の細孔特性と分離特性の相関を実験的に求めることにより、この分離機能材料の官能基分布やメソ細孔特性などの基本的な材料設計指針を確立する事、つまり「メソ空間内の分離場を最適化する設計手法の確立」が本研究の最終目標である。

本研究で対象とする吸着材料は、主に球状メソポーラスシリカ粒子であり、その粒子径およびメソ細孔特性(細孔径、細孔構造、比表面積など)、そしてメソ空間内の分離場(表面修飾する官能基および界面活性剤などの鑄型分子の空間密度)をコントロールした球状メソポーラスシリカ粒子を調製する。また最終年度では有機無機多孔体(MOF)の一種であるゼオライト構造を有するZIF-8粒子の調製法を当研究室で開発したので、この粒子の細孔特性と吸着分離機能についても研究を進めた。

被分離物質として、主に水溶液中のAg(I)、Cd(II)およびPb(II)などの金属イオンを用いて吸着平衡および吸着速度を測定する。

これらの結果に基づきメソ細孔内での官能基の空間密度と分離特性の相関関係を解明することにより、球状メソポーラス粒子の最適分離場の設計指針を確立する。

3. 研究の方法

(1)バッチ法による吸着平衡および吸着速度実験;主にチオール基でメソ細孔表面を修飾した球状メソポーラスシリカ粒子を用いて、水溶液中のAg(I)、Cd(II)およびPb(II)などの吸着平衡実験およびイオン電極を用

いて、水溶液中のこれらの金属イオン濃度の時間変化をin-situで測定して吸着速度過程の実験データの収集を行う。これらの実験では、吸着材の重量、被分離物質濃度、温度などを変化させる。またメソ細孔内の官能基量は既存のTG測定装置、FTIR装置を用いて定性的、定量的に評価する。メソ細孔の細孔径、形状や比表面積などの細孔特性は既存の電子顕微鏡(FE-SEM,TEM)や窒素吸着測定装置を用いて評価する。

(2)擬二次吸着モデルの定量的考察;種々の吸着系において、吸着速度過程を定量化するモデルとして、擬二次吸着モデルが適用できることが指摘されているが、そのモデルに含まれる速度定数の物理的な意味は明らかにされておらず、主にLangmuirの吸着速度モデルの延長上で議論されていた。チオール基で表面修飾した球状メソポーラスシリカ粒子を用いた水溶液中のAg(I)イオン濃度変化を測定して、吸着速度をこのモデルにより定量的に検討した。さらに、このモデルがCd(II)、やPb(II)などの2価の金属イオンについても成立するかどうか検討する。また、市販されている球状のキレート樹脂によるバッチ系でこれらの金属イオンの吸着速度を測定し、このモデルの妥当性を検討した。

本研究で提案するモデルは球状粒子内の金属イオンの拡散・吸着モデルであり球座標系での拡散方程式を数値的に評価して、この場合の吸着速度過程が擬二次モデルで表されるかを検討した。その結果、球状粒子中の拡散・吸着過程の見かけの拡散係数の値を評価する。

また、最終年度は本研究室で研究を進めていたZIF-8を用いて水溶液中のアルコール吸着速度が擬二次吸着モデルで適用できるかどうか検討した。

(3)カラム充填法による水溶液中の金属イオンの破過挙動実験;初めに、市販のキレート樹脂をカラムに充填し、水溶液中に溶解したCd(II)、Pb(II)などを、ポンプで供給しカラム出口溶液を既存のフラクションコレクターにより採取して、イオン濃度の経時変化を測定して、破過曲線を求める。破過曲線に及ぼす金属イオン濃度や吸着剤の量そして溶液送液流量などの影響を求める。その後、球状メソポーラスシリカ粒子やZIF-8粒子を用いたカラムによる破過挙動実験を行う。水溶液中の金属イオンの破過挙動の実験結果を、破過曲線を評価する基礎方程式中の吸着速度の項に擬二次吸着モデルを用いて、化学工学的手法によりモデル化して、定量的に考察する。

以上のバッチ法およびカラム法による研究成果を踏まえて、球状メソポーラスシリカ粒子のメソ空間内を最適な分離場を構築する設計指針を確立することを目指して研究を進める。

4. 研究成果

(1) 擬二次吸着モデルの物理的意味；

化学吸着の動力学を表すモデルとして、擬一次モデルと擬二次モデルがよく使われる。擬二次吸着モデルは、式で表され、初期条件 ($q=0$, at $t=0$) の下で解くと式となる。

$$dq/dt = k_2(q_e - q)^2$$

$$t/q = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$$

この式は種々の系での吸着速度実験結果を相関する基礎式として多用されているが、その速度定数 k_2 の物理的意味は殆ど議論されていない。

吸着剤の形状が球状で、吸着剤中に吸着質が拡散・吸着しながら、吸着剤表面からその内部へと拡散していると仮定する。このとき吸着量 q (mmol/g) は、球座標系での拡散方程式で記述できる。その方程式の解より計算した吸着量と時間の関係が式の形で、相関係数 0.9998 で相関できた。そして速度定数 k_2 の値は、吸着剤中の分離物質の見かけの拡散係数 D_p と次式で表された。

$$D_p = 0.02335 q_e r_p^2 k_2$$

ここで r_p は、球状吸着剤の粒子半径である。

チオール基で表面修飾した直径 $1.4 \mu\text{m}$ の単分散球状メソポーラスシリカ粒子を調製し、水溶液中の銀イオンの吸着速度過程を測定して、このモデルの妥当性について検討した結果、拡散係数の値は、 $(0.25 \sim 6.0) \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ と求められた。この拡散係数の値は、吸着剤表面での吸着量と飽和吸着量の比の値が増加するにつれて指数関数的に減少した。この相関式は、球状メソポーラスシリカ粒子のメソ空間内でのチオール基の最適な分離場を構築する設計指針を与える情報である。

(2) 球状吸着剤による金属イオンの分離特性：(1)と同様にチオール基で修飾した単分散球状メソポーラスシリカ粒子を用いて、Pb(II)とCd(II)の吸着速度を測定して、Ag(I)と同様に擬二次モデルで相関できることを明らかにした。また、市販の球状のキレート樹脂による Pb(II)と Cd(II)の吸着速度も同様に擬二次モデルで相関できた。その結果、得られた拡散係数の値を粒子表面での吸着量と飽和吸着量の比の相関関係を図1に示した。

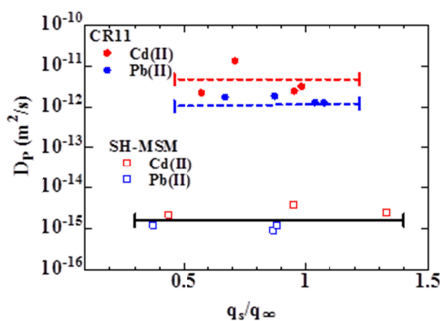


図1 拡散係数の相関図

Ag(I)の場合と異なり、評価された拡散係数

の値は、ほぼ一定値を取った。チオール基で修飾した球状メソポーラスシリカ粒子の系では、Ag(I)の場合よりも拡散係数の値が1桁大きく、Pb(II)とCd(II)の値は、ほぼ同じ値となった。この系ではチオール基との相互作用よりも反応場であるシリカ粒子表面のOH基との相互作用が支配的であると推論した。

一方、キレート樹脂系で得られた拡散係数の値は3桁程大きい値が得られ、Cd(II)の拡散係数はPb(II)の値よりも1桁大きくなった。このことは、キレート樹脂の細孔が球状メソポーラスシリカ粒子よりも大きい事と金属イオンの配位能の違いであると考えた。これらの結果からも吸着剤の最適な分離場を構築するための基本的な情報が得られた。

(3) 擬二次吸着モデルによる破過曲線評価；

キレート樹脂をカラムに充填して、Cd(II)、Cu(II)、Zn(II)の水溶液を供給してカラム出口の金属イオン濃度の経時変化を測定して破過曲線を求めた。この破過曲線を理論的に計算するためにカラム内での物質収支式に基づく基礎方程式を用いた。その基礎方程式に含まれるカラム内の局所場での吸着量の時間変化を表すために、これまでは線形推進力近似式が用いられている。本研究では、バッチ系での吸着速度が擬二次吸着モデルで相関されるので、このモデルを用いて破過曲線を計算した。実測された金属イオンの破過曲線は、線形推進力近似よりも擬二次モデルにより計算した破過曲線で相関することが出来た。この結果より擬二次モデルによる破過曲線の推算が有効であることを示せた。また、Cu(II)とZn(II)の2成分系での破過曲線では、Zn(II)濃度の破過曲線が入口濃度よりも高くなるOvershoot現象が観察された。この現象の定量化は今後の課題である。また球状メソポーラスシリカ粒子をカラムに充填して破過曲線を測定しようとしたが粒子径が小さいためにカラムの圧力損失が大きくなった為に測定できなかった。この系では今後、造粒によって粒子を大きくする事が必要であり、今後の課題である。

(4) ZIF-8粒子の分離特性：水溶液法およびメカノケミカル法で調製したZIF-8粒子を用いてエタノール水溶液からのエタノールの吸着速度過程を検討した。この系でも吸着過程は擬二次モデルで相関できることが明らかとなった。また、カラムに充填してCH₄/CO₂二成分系での破過曲線を測定したところ、CH₄においてOvershoot現象が観察された。これらの挙動は今後更に検討していく。

(5) 本研究のまとめと今後の展開：種々の球状の吸着剤による金属イオンの吸着速度過程が擬二次モデルにより定量的評価できた。また反応場の官能基濃度と拡散係数の相関により、吸着剤の最適な分離場構築に関する

基本的な情報の確立手法を得ることが出来た。今後の展開として、微小粒子の造粒技術を確立して、カラムによる 2 成分系での Overshoot 現象の定量的な解析モデルを構築して行きたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

(1) Y. Miyake, S. Yamamura, M. Yoshizawa, S. Tanaka and Spas D. Kolev ;

”Physical meaning of “pseudo-second order kinetic model for chemisorptions”,

Chemical Engineering Journal, **査読有** 2013, 218, 350-357, DOI; 10.1016/j.cej.2012.11.089

(2) S. Tanaka, K. Kida, T. Nagaoka, T. Ota and Y. Miyake ; “Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework”, Chem. Commun., **査読有**, 2013, 49, 7884-7886,

DOI; 10.1039/c3cc43028f

〔学会発表〕(計 5 件)

(1) S. Tanaka, K. Kida, T. Nagaoka, Y. Miyake ; ” Mechanochemical synthesis of polycrystalline zeolitic imidazolate frameworks ” ; 6th FEZA Conference (Leipzig(ドイツ), 8-11, Sep, 2014)

(2) K. Fujita, S. Tanaka, Y. Miyake ; “ Exposed crystal face controlled synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 ” ; 6th FEZA Conference (Leipzig(ドイツ), 8-11, Sep, 2014)

(3) A. Yasuyoshi, K. Kida, T. Nagaoka, T. Nishiyama, R. Konishi, S. Tanaka, Y. Miyake; ” Adsorption properties of polycrystalline zeolitic imidazolate frameworks ” 6th FEZA Conference (2014 Leipzig(ドイツ), 8-11, Sep, 2014)

(4) Y. Miyake, J. Kawai, S. Yamamura, S. Tanaka, Spas D. Kolev; ” Adsorption Behavior for Pseudo-second Order Kinetic Model ” ; ISChE2013, (7 Dec. 2013, Busan(Korea))

(5) Y. Miyake, S. Yamamura, M. Yoshizawa, S. Tanaka and Spas D. Kolev ; ” Physical meaning of “pseudo-second order kinetic model for chemisorptions” Chemeca 2013 (Brisbane(オーストラリア), 20, Sep, 2013).

〔図書〕(計 1 件)

「分離技術のシーズとライセンス技術の実用化」分離技術会編、「低環境負荷条件下での ZIF-8 合成」、来田康司、田中俊輔、三宅義和 134-141、(2014.10)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三宅 義和 (Yoshikazu, Miyake)
関西大学・環境都市工学部・教授
研究者番号：70111995

(2) 研究協力者

Spas. D. Kolev
School of Chemistry, The University of Melbourne ,

(3) 連携研究者

()