

論文の内容の要旨

論文題目 Removal of Alkylphenol Polyethoxylates Using Hexagonal Mesoporous Silicate

(ヘキサゴナルメソポーラスシリカを用いたアルキルフェノール
ポリエトキシレートの除去)

氏名 パンヤパラクン パティパーン

非イオン界面活性剤の一種であるアルキルフェノールエトキシレート（以下 APnEOs）は工業用と家庭用の界面活性剤として、洗剤用、分散剤、乳化剤等広範囲に使用され、世界における年間生産量は約 50 万トンに達している。様々な調査から、APnEOs やその代謝産物であるアルキルフェノール（以下 AP）が環境中から検出されているという多くの報告がある。生物に対する APnEOs の毒性はエトキシレート鎖（以下 EO 鎖）が短いほど高く、また、内分泌攪乱作用についても EO 鎖が短い時にだけにみられ、 $n = 0$ となった AP が最も強いとされている。これらの分解生成物は、欧米での様々な調査により、下水の生物処理水やその放流水を含む河川水などから高い濃度で検出されている。さらに、これらの化学物質の持つ内分泌攪乱作用によると見られる生殖障害が大きな問題となっている。APnEOs による環境影響を最小限に食い止めるためには、APnEOs を効率よく吸着と回収し、循環再使用することが注目されている。

従来は、汚染物の吸着除去に関して、吸着剤として代表的な活性炭を利用するものが大半を占めていたが、活性炭の細孔は微細であるので、分子径の大きな化合物は活性炭細孔に入れないため、吸着能力が低くなると考えられる。また、水溶液吸着においては共存有機物の吸着によって目的物質の吸着が阻害されることが多い。吸着操作は基本的に非定常操作であることから、効率の高い回収のためには吸着質のすみやかな脱着と活性炭の再生が不可欠であるが、これらが困難なことも多い。活性炭は高温賦活法によって再生すると、減量が非常に大きい。

本研究ではメソスケールの均一孔（直径 2-50 nm）をもつヘキサゴナルメソポーラスシリケート（以下 HMS とする）を合成し、その特性を調べた。HMS は同じシリカ系の素材から成るゼオライトよりも大きな細孔を有するため、ゼオライトの細孔には入れない分子径の大きな化合物の絡む触媒反応や吸着及びイオン交換作用、または、ナノ機能材料の宿主物質としての利用が期待されている。

本研究では、実際に HMS を合成し、それを吸着剤として利用することを試みた。HMS は表面修飾が容易であるので、異なった 3 つの有機官能基をシラノール基を有する HMS の表

面に接合させた。さらに、遷移金属として、酸化力を高める可能性があるチタン(Ti)とともに HMS を製造する方法も用いた。これらの HMS を用いて APnEOs を吸着対象物質として吸着能力や吸着機構及び吸着選択性を測定した。また、上記の各種吸着剤を用いて、APnEOs の吸着機構や吸着選択性などに対する表面に接合された有機官能基とチタンの影響を検討した。さらに、APnEOs の吸着能力に対して、吸着対象物質の分子構造と各種吸着剤の関係を比較検討した。APnEOs を吸着したメソポーラスシリケートの再生と対象物質の回収方法の実験では溶媒抽出と熱再生法を比較し、異なる再生方法による、吸着能力と吸着剤の特徴に対する影響を検討した。本研究の内容は次の五つに大別される。

第 1 章では合成 HMS と加工した HMS の物理的・科学的特性を測定し、粉末活性炭と比較した。まず粉末 X 線回折パターン(以下 XRD)と窒素吸着等温線によって、それぞれの作成した HMS のヘキサゴナル構造とメソスケール均一細孔を確認し、修飾方法による結晶構造に対する影響が少ないことがわかった。さらに、有機官能基の接合方法により、表面と細孔の物理的・化学的特性に対する影響があることを明らかにした。チタンを導入した HMS(以下 Ti-HMS)は結晶構造が安定しており、表面積が大きく、細孔径が大きいことがわかった。フーリエ変換赤外線分光器(以下 FTIR)で吸着材の表面を解析した結果、吸着材表面にシラノール基(Si-OH)や修飾された有機官能基の存在を確認した。酸塩基滴定法によりゼロ電荷点(以下 pH_{PZC})を算出した結果、接合した官能基の種類によって、 pH_{PZC} に対する影響があることを明らかにした。

第 2 章では APnEOs の吸着機構に関する HMS 及びチタンや有機官能基を修飾した HMS と粉末活性炭との比較分析を行い、さらに、pH や温度及び水道水中に含まれたイオンの影響を調べた。生成した HMS と粉末活性炭における非イオン界面活性剤(TritonX-100)の L 型の吸着等温線を示し、Langmuir 式を用いて飽和吸着量や吸着係数及び単分子層飽和吸着量を求めた。HMS のメソスケール細孔は細孔内の吸着サイトに吸着質が拡散する効果が高いことを確認すると共に、高い BET 比表面積により、従来の S 型の非結晶シリケートの吸着等温線と異なり、低濃度範囲の吸着能力が増加することを明らかにした。親水性表面は疎水性表面(活性炭を含む)より TritonX-100 吸着能力が高い。これは臨界ミセル濃度(以下 cmc)以上で、親水性表面は外部表面への多分子層吸着やミセルの形成効果が疎水性表面より高いためであることを示した。HMS の吸着能力に対して、温度と共存イオンによる影響ほとんどないが、pH の影響が大きかった。

第 3 章では APnEOs 以外の 9 種の有機物質に関して、合成した吸着剤の吸着能力や吸着機構及び吸着選択性を活性炭に対して比較検討した。吸着選択性は吸着対象物質構造と吸着剤表面特性の関係が影響し、例えば、接合した官能基による表面電荷に対して、異なっ

た荷電をもつイオン化分子の親和力が強かった。また、HMS, Ti-HMS が 2-4 ジクロロフェノキシ酢酸やメコプロップを吸着できたのは、HMS と Ti-HMS の表面の水酸基と 2-4 ジクロロフェノキシ酢酸やメコプロップのカボキシル基と反応したことに起因すると考えられた。イオン性の染料は親水性表面に水素結合により吸着され、一方、疎水性表面の場合は van der Waals 力で吸着されることを確認した。二つの官能基を同時に HMS に接合した場合、HMS 表面の複雑さが増加し、高濃度でジクロロ酢酸の吸着能力が活性炭より高くなることがわかった。一方低濃度では表面の複雑さの影響がほとんどなく、表面の正電荷の方が吸着量に対して影響が高かった。Triton X-100 とイオン性染料の共存吸着実験を行なったところ、イオン性染料の存在は Triton X-100 の吸着量に影響が非常に少ないと考えられた。陽イオン染料 (Basic Yellow 1) (以下 BS)は親水性に対しては静電引力と水素結合により、疎水性表面に対しては静電引力と van der Waals 力により吸着されたことがわかった。TritonX-100 と BS の共存吸着実験の結果により、親水性表面の場合 Triton X-100 に対する表面の水酸基の競争吸着が増加するに伴い、BS の吸着量を速やかに減少させた。疎水性表面の場合、表面に接合した有機官能基の競争吸着が増加し、BS の吸着量を減少させたものと考えられる。一方、陰イオン染料(Acid Blue 45) (以下 AB)の吸着の場合は親水性表面・疎水性表面にかかわらず静電引力のみに起因するため、Triton X-100 は AB 吸着量に影響を及ぼさないことを明らかにした。

第 4 章では APnEOs の分子構造と吸着剤の構造との関係が吸着能力に及ぼす影響を調べた。APnEOs 分子構造から親水性と親油性のバランス(以下 HLB)、分子の大きさ、分子集合体(ミセル)の特徴などを算出し、これらの値と APnEOs の吸着能力の関係を調べた。その結果、EO 付加モル数を増していくと HLB 値が高くなるため、吸着量が減少することを明らかにした。分子の大きさが細孔内の吸着サイトに拡散することに大きく影響することが確認されたが、外部表面に対する分子集合体の吸着量は分子の EO 鎖長の影響がほとんどないことを示した。

第 5 章では、Triton X-100 を吸着した HMS、Ti-HMS に対する熱再生法と溶媒抽出法を試み、溶媒抽出再生法のみ粉末活性炭と比較実験を行った。その後、再生された吸着剤の吸着能力と新たに調整した吸着剤をそれぞれを比較したところ、熱再生法で再生した HMS を再使用する場合は同じ吸着能力が見られたが、再生した Ti-HMS は TX-100 の吸着能力が明らかに減少した。加熱処理された HMS、Ti-HMS の結晶構造と細孔特徴を XRD と窒素吸着等温線とで新たに分析したところ、加熱した HMS のヘキサゴナル構造状態、メソスケール均一細孔の大きさ、比表面積が少し減少したが、再生した HMS の吸着能力に対する影響はほとんどなかった。しかし、加熱再生した Ti-HMS のヘキサゴナル構造状態、メソスケール均一細孔の大きさ、比表面積が明らかに減っており、結晶は崩壊したため、Ti-HMS の吸着能力が減

少しした。

溶媒抽出再生法では 4 種類の溶媒(メタノール、エタノール、n-プロパノール、アセトン)を用い、様々な溶媒：水比で抽出能力を検討した。HMS と Ti-HMS はアセトン以外の 5:5 比以上で簡単に抽出され、活性炭は HMSs より油出しにくいことを明らかにした。さらに、溶出再生法で再生した吸着剤の吸着能力を検討し、新たに調整した吸着剤と比較したところ、溶媒抽出法で再生した吸着剤は Triton X-100 の吸着能力が明らかに減少した。この原因を調べるために再生した HMS と Ti-HMS の結晶構造と細孔特徴を XRD と窒素吸着等温線で調査したところ、ヘキサゴナル構造が崩れたためであることが明らかになった。これは HMS と Ti-HMS の親水性表面において、アルコールと水の配合によりシリケートの構造が加水分解反応を起こったためであると考えられた。さらに、BET の比表面積と細孔の直径も減少したことが明らかになった。しかし、3 回再生実験を繰り返したところ、再生した吸着剤の吸着能力は一回目の再生時以下には低下しなかった。一方、疎水性に加工した HMSs を同じ抽出再生法で再生したところ、親水性 HMSs と異なり、再生した疎水性 HMSs の吸着能力が減少しないことがわかった。これは疎水性の HMS では、加水分解反応の影響が少なくなると考えられる。

以上に研究結果から、HMS は高い吸着能力、効率的な選択性、再生可能性を有していることがあきらかになり、HMSs により APnEOs を効率よく吸着・回収し、循環使用する可能性が高いと考えられる。