

シンポジウムシリーズ 2

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

抽出剤内包マイクロカプセルによる分離技術

塩 盛 弘一郎*¹・清 山 史 朗*²・武 井 孝 行*³・吉 田 昌 弘*⁴

Koichiro Shiomori · Shiro Kiyoyama · Takayuki Takei · Masahiro Yoshida

はじめに

マイクロカプセルは、液体や粉体などを種々の材料で球形または異形の粒子の形に包み込んだもので、一般に数 μm から数 mm の大きさであり、最近では粒径が nm オーダーのナノカプセルも調製されている。マイクロカプセルに内包される物質は芯物質、カプセル壁をつくる材料は壁物質と呼ばれる。芯物質を内包している状態によって、(a) 単一の芯物質相を壁物質で包括した単核型、(b) 多数の芯物質相を壁物質で包括した多核型、および、(c) 壁物質の網目内に芯物質が存在するマトリックス型の三種類に分類されている¹⁻³⁾。内包物質は、液体や固体が一般的であるが気体を内包したマイクロカプセルもある。また、壁物質は、合成高分子や生分解性高分子、固体脂質またはシリカやアルミナなどの無機材料が用いられている。芯物質を壁材料で包み込むことにより、内包、徐放、保護、放出などの機能を有する新しい材料を創出できる可能性があることから、種々のマイクロカプセルの調製方法や応用に関する研究が行われている⁴⁾。

水に溶解している金属イオンの分離方法として、溶媒抽出法、吸着法、イオン交換法や沈殿分離法などが用いられている⁵⁾。溶媒抽出法は、抽出剤と呼ばれる目的物質と相互作用し錯体を形成する分子を溶解させた有機溶媒を用いて、水に溶解している分子やイオンを抽出剤と錯体を形成させて有機相に溶解して分離する方法である⁶⁾。特に鉱石からの金属精製において、目的金属を酸やアルカリ等により水中に溶出させて分離する湿式精錬において、溶媒抽出法が用いられてきた。また、最近では電子機器類や高性能磁石などに含まれる有用金属を含む廃棄物は都市鉱山と呼ばれ、これらから貴金属やレアメタル等のリサイクルが行われており、溶媒抽出法による選択的分離技術を利用したリサイクルプロセスも多く開発されている⁷⁾。

溶媒抽出法において、抽出剤を含む有機相と目的物質を含む水相を混合・攪拌すると安定なエマルションや第3相が形成して有機相と水相の相分離が困難となる場合がある。また、有機溶媒や抽出剤の水相への溶解による損失が大きい、抽出剤によっては使用可能な有機溶媒が限定される、目的物質または共存物質との反応により抽出剤の不溶性塩が生成される、など種々の問題が起こる場合がある。これらの問題の解決方法の一つとして、液体である抽出剤を多孔質固体材料に含浸・担持⁸⁾、または、マイクロカプセル(MC)に内包させて固体化⁹⁻¹¹⁾することが行われている。抽出剤を固体化することにより、抽出操作や相分離が簡便、

*¹ 宮崎大学工学部環境応用化学科 教授 *² 都城工業高等専門学校物質工学科 教授
鹿児島大学工学部応用化学工学科 *³ 准教授 *⁴ 教授

充填カラムによる連続抽出が可能、複数の異なる抽出剤を用いることにより選択的な連続多段分離(カスケード分離)が可能、さらに有機溶媒の使用量削減などの利点がある。

一方、抽出剤の MC 化において、抽出剤を MC 内部に安定に保持することと、対象物質を適切な速度で抽出することが必要である。抽出を行うためには MC の壁に空隙もしくは細孔が存在していることが必要であるが、内包した抽出剤が細孔から漏洩する可能性もあり、相反する条件を同時に成立させる必要がある。従って MC や微粒子の壁構造の制御が重要となる。また、抽出剤内包 MC や担持多孔質微粒子の粒子径が抽出速度に影響することが知られており、粒子径が小さいほど抽出速度が早くなる。しかしながら小さな粒子は飛散しやすく、人体への影響や粉じん爆発の危険性などが懸念される。さらにカラムに充填して使用する場合に、粒径が小さくなるほど背圧が高くなり高流速での通液が難しくなる。抽出剤を内包した MC や微粒子の粒子径の制御や最適化も重要である。

また、MC 化や含浸担持された抽出溶液は、高分子材料の表面や比較的大きな細孔表面に付着、形成されている細孔に充填、または高分子鎖の間隙に浸透して存在していると考えられ、分子運動が束縛された環境に存在していると考えられる。このような状態は、溶媒抽出での抽出剤の溶解状態や抽出溶液の存在状態と大きく異なっている。この違いが分離特性や抽出分離速度にどのように影響しているかを検討している研究¹²⁾は少なく、今後、これらの影響とメカニズムが明らかにすることにより、粒子設計や固定化条件の最適化が可能になると考えられる。





抽出剤内包マイクロカプセルの調製と分離特性

筆者らがこれまで調製した抽出剤内包 MC および抽出剤含浸微粒子の構造と調製方法、抽出剤とその固定化方法、分離対象物質をまとめたものを表 1 に示す。基本的な調製方法としては、抽出剤とモノマーを溶解した有機相を用いて O/W エマルジョン、W/O/W エマルジョンまたは S/O/W エマルジョンを調製し、溶液の温度を上げてラジカル反応を開始させる *in situ* 重合を用いている^{13~24, 26, 27)}。抽出剤がオキシム系の LIX84-I の場合は、ラジカル反応が LIX84-I に阻害されるため、別の抽出剤で MC を調製し、抽出剤を有機溶媒で除去した後に LIX84-I を有機溶媒に溶解して含浸させ、有機溶媒を留去して担持させた^{20~22)}。

多核型でゲルを壁材とした場合は、抽出剤を PVA とアルギン酸 Na の混合水溶液に分散させて O/W エマルジョンを調製し、塩化カルシウム水溶液に滴下しアルギン酸をゲル化後、グルタルアルデヒド水溶液に移して PVA を架橋して調製した^{22, 25)}。PVA を混合し架橋することにより、強酸でも溶解しない耐久性の高い抽出剤内包 MC が調製できた。

調製した抽出剤内包 MC および抽出剤含浸微粒子の例として、抽出剤に LIX84-I を用いた連結球状孔型抽出剤担持微粒子、細孔充填型抽出剤担持微粒子および多核型抽出剤内包 MC の表面と断面を図 1 に示す。連結球状孔型微粒子では表面および断面に多数の球状細孔が相互に連結した状態で存在していることがわかる^{20~24)}。調製時の W/O/W エマルジョンの内水相液滴が球状細孔の鋳型となっている。細孔充填型微粒子は市販の多孔質高分子微粒子 (XAD-4) を用いて調製しており、大きな細孔は観察できないが、微細な細孔が多数存在し、この細孔内に抽出剤が充填されていると考えられる²²⁾。多核型 MC では表面に開口した細孔は少ないが、断面には多数の球状細孔が形成していた。球状孔は調製時に抽出剤を分散させた O/W エマルジョンの粒子径とほぼ同じであることから、これらの球状孔に抽出剤液滴が存在していたと考えられる²²⁾。

表1 調製した抽出剤内包マイクロカプセル・微粒子

カプセル構造 ■ : ポリマー; ■ : 抽出剤	分散状態 調製方法	粒径	壁材料	抽出剤	固定化法	分離対象	参考文献
 単核型	O/Wエマルジョン <i>in situ</i> 重合	av. 160-200 μm	St-DVB	TOA	MC	Pd,Pt, Au	13,14)
	O/ゲル ゲル包括 <i>in situ</i> 重合	av. 1.8-2.3 mm	St-DVB	TOA	MC	酢酸	15)
 マトリックス- 細孔充填型	O/Wエマルジョン <i>in situ</i> 重合	av. 160-200 μm	St-DVB	TOA	MC	Pd,Pt, Au	16,17)
		150-300 μm	pDVB	TOA	MC	Pd	18)
				PC-88A	MC	Zn	11,19)
PC-88A				SI	Co, Ni	#	
LIX84-I	SI	Ni	20)				
LIX84-I	SI	Cu	21)				
市販(XAD4)	250-850 μm	St-DVB	LIX84-I	SI	Cu	22)	
 連結球状型	W/O/Wエマルジョン <i>in situ</i> 重合	210-420 μm	pDVB	TOA	MC	Pd	23)
		150-300 μm	pDVB	PC-88A	MC	Zn	11,24)
				PC-88A	SI	Zn	#
av. ≈ 200 μm	pDVB	LIX84-I	SI	Ni	20)		
					Cu	21,22)	
					Au, Pd	#	
 多核型	O/Wエマルジョン ゲル化+架橋	av. 3mm	ArgNa+PVA	PC-88A LIX84-I		Co, Ni Cu	25) 22)
	S/O/Wエマルジョン <i>in situ</i> 重合	av. ≈ 200 μm	TRIM	DNA	MC	HOC Hg, Pd	26) 27)
	W/O/Wエマルジョン <i>in situ</i> 重合	150-300 μm	pDVB	PAA	MC	H ₂ O vapor Na	28) #

MC : マイクロカプセル化, SI : 含浸担持法, St-DVB : スチレン-ジビニルベンゼン共重合体, pDVB : ポリジビニルベンゼン, ArgNa : アルギン酸ナトリウム, PVA : ポリビニルアルコール, TRIM : Trimethylolpropanediol, HOC : Hazardous organic compounds, TOA : tri-*n*-octylamine, PC-88A : 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, LIX84-I : 1-(2-hydroxyl-5-nonylphenyl)ethanone oxime, PAA : poly acrylic acid, # : 未発表

市販の多孔質粒子を使用した場合を除き、いずれの調製においても抽出剤の内包効率¹³は80%以上と、使用した抽出剤の大部分をMC・微粒子に内包・担持が可能であった。

調製した抽出剤内包MC・微粒子を用いて目的の金属イオンを抽出できた。金属イオンの濃度を変化させて金属イオンの平衡抽出量を求め、最大抽出量を算出した。内包されている抽出剤と抽出された金属イオンの定量的な関係を明らかにし、抽出平衡を解析した¹³⁻²⁵⁾。ほとんどの場合において溶媒抽出系で報告されている抽出平衡関係で説明することができ、内包されたほぼ全ての抽出剤が抽出反応に利用されていることわかった^{13, 14, 16-24)}。

一方、PC-88A内包ゲルMCによるCo(II)イオンの抽出の場合²⁵⁾には、実験した全てのCo(II)濃度範囲にわたって溶媒抽出系と同じ抽出反応で実験結果を説明することができなかった。そこで、Co(II)が低濃度のときにPC-88A二量体の3分子が抽出錯体を形成し、

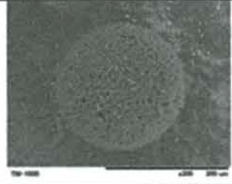
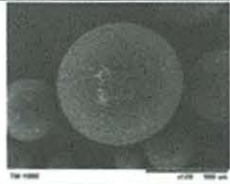

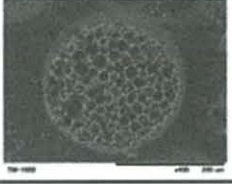
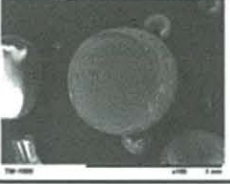
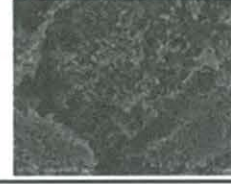
観察	構造	連結球状孔型	細孔充填型	多核型
表面				
断面				
粒子径		200 μm	1 mm	≤ 3.5 mm

図1 LIX84-Iを内包または含侵した連結球状孔型、細孔充填型および多核型のマイクロカプセル・微粒子の表面および断面の形状

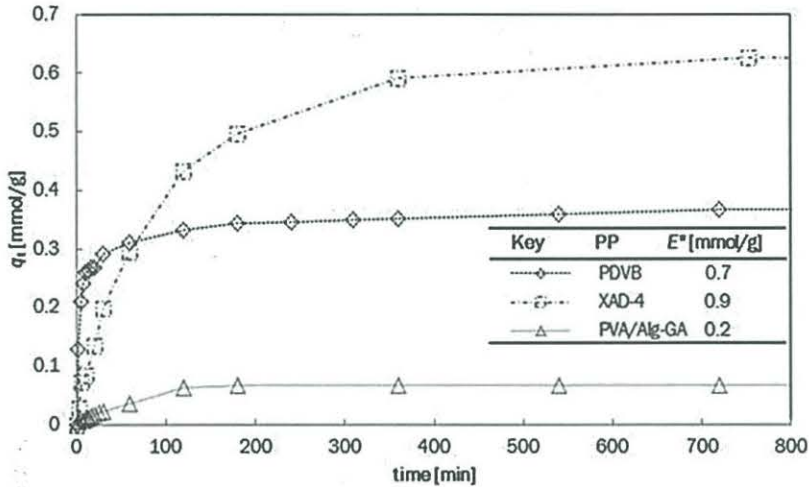


図2 LIX84-Iを内包または含侵した連結球状孔型、細孔充填型および多核型のマイクロカプセル・微粒子によるCu(II)抽出の経時変化

Co(II)の濃度増加に伴い段階的に抽出錯体へCo(II)が取り込まれ、最終的に二分子のPC-88AがCo(II)と錯体を形成する反応モデルを仮定することで全ての濃度範囲の実験結果を説明することができた²⁵⁾。希薄な溶媒抽出の反応条件と異なり、MCに内包されたPC-88Aは高濃度であり、液滴内で二量体や分子集合体を形成し、Co(II)イオンとの反応性が異なるためと考えられる。

抽出剤にLIX84-Iを用いた連結球状孔型抽出剤担持微粒子、細孔充填型抽出剤担持微粒子、多核型抽出剤内包MCを用いてCu(II)の抽出を行った場合の抽出時間とCu(II)抽出量の関係の一例を図2に示す。連結球状孔型微粒子(PDVB)を用いた抽出では、抽出量は約100 minでほぼ一定となりほぼ平衡状態に達した。一方、細孔充填型微粒子(XAD-4)を用いた場合は、Cu(II)抽出量は緩やかに増加し、350 min以降も時間の経過とともに次第に増加し、

抽出平衡に達するまでに長時間を要した。多核型ゲル MC を用いた場合は、粒子径が約 3.5 mm と大きいにもかかわらず、約 120 min で抽出量は一定となり、ほぼ抽出平衡に達した。これらの抽出速度について、含浸微粒子で比較よく用いられている抽出剤と Cu(II) の反応が律速とする擬二次反応速度式と粒子内の抽出錯体の拡散が律速とする拡散速度式を用いて解析した。反応初期で抽出速度が速い領域では擬二次反応速度式によく従い、反応後期で抽出量が緩やかに増加する領域では拡散速度式にも従った²²⁾。抽出剤が水相との界面付近に存在する場合は抽出剤と金属イオンの錯体形成反応が律速となるが、抽出反応が進行して界面付近の抽出剤が消費されると、カプセル壁の細孔内部へ抽出錯体の拡散と細孔内部から表面への未反応抽出剤の拡散が律速となると考えられる。細孔充填型微粒子の XAD-4 を用いた場合は、粒子径が比較的大きく、細孔径は小さいことから、抽出錯体と抽出剤の細孔内での拡散が起りにくく、抽出速度が極めて遅くなったと考えられる。多核型ゲル粒子では、抽出剤の液滴がゲル粒子内に高分散状態で内包されており、液滴表面で抽出反応が起り、液滴内での抽出錯体と抽出剤の拡散移動が容易であるため抽出速度が比較的速いと考えられる。同一の抽出剤を用いて粒子形状が異なる抽出剤内包 MC や抽出剤含浸微粒子の抽出速度解析はほとんど行われておらず、今後より詳細な解析が必要である。

抽出剤を内包・担持した MC や微粒子を用いて抽出と逆抽出を繰り返すと抽出剤が漏洩し抽出量が低下することがしばしば問題となる。漏洩防止のために抽出剤を内包・担持した MC や微粒子をポリビニルアルコール膜などで被覆することが行われている²⁹⁾。抽出剤として PC-88A を内包した多核型ゲル MC²⁵⁾ は、連結球状孔型 MC²⁴⁾ や細孔充填型 MC に比べ、PC-88A の漏洩が起りにくい傾向が見られ、親水性の高分子膜による被覆は抽出剤の漏洩防止に有効と考えられる。また、抽出を回分操作で行うよりもカラムに充填した連続流通操作のほうが PC-88A の漏洩が起りやすく、抽出の操作方法も抽出剤の漏洩に影響することが分かった¹¹⁾。PC-88A の漏洩に及ぼす pH や金属イオンの有無の影響より、PC-88A が解離しているが金属イオンと錯体形成していない条件では水相へ溶解度が高くなり、漏洩が起ることが確認できている。これに対し、水相への溶解度が非常に低い LIX84-I を含浸担持した微粒子では、繰り返し抽出による抽出量の低下はほとんど起らず、漏洩が起らなかつた²⁰⁾。水相への溶解度が低い抽出剤を用いることにより抽出剤の水相への漏洩の少ない抽出 MC・微粒子を調製できる。今後、MC への内包および微粒子への含浸・担持に適した抽出剤の選定や分子設計に関する研究が必要である。

W/O/W エマルションの内水相でアクリル酸 Na を重合することによりポリアクリル酸を内包した MC を調製することができた。この MC は、MC と同重量の空気中の水蒸気を吸着できることから、デシカント式空調機の除湿剤としての利用が期待されている²⁸⁾。一方、ポリアクリル酸は金属イオンを吸着することから PAA 内包 MC は金属吸着剤としての利用も可能である。同様な方法で異なる官能基を有する水溶性ポリマー、タンパク質および DNA^{26,27)} の内包も可能であることから、さらなる応用が可能である。

おわりに

エマルションを出発状態として種々の構造の抽出剤内包 MC および抽出剤含浸微粒子を調製し、金属イオンの抽出特性を明らかにした。W/O/W エマルションから調製した連携球状細孔を有する多孔質 MC は抽出速度も速く、良好な抽出性能を示した。MC 化による内包だけでなく含浸担持法を用いることにより多様な抽出剤に対応可能である。多核型ゲルマイ

クロカプセルは調製も容易であり、種々の抽出剤の内包が可能である。さらに抽出速度も比較的大きいことから、適用できる分離対象も広く幅広い応用が可能と考えられる。

今後、それぞれの使用状況に応じた最適な MC および微粒子の設計・調製するための工学的な知見を集積することにより、MC・微粒子の分離技術分野での利用・応用が広がると期待される。

引用文献

- 1) 小石真純, 江藤 桂, 日暮久乃: “造る+使うマイクロカプセル”, 工業調査会 (2005)
- 2) 近藤 保: “マイクロカプセル—その機能と応用”, 日本規格協会 (1991)
- 3) 近藤 保, 小石真純: “マイクロカプセル—その製法・性質・応用”, 三共出版 (1984)
- 4) Kondo, T.: “Microcapsules: Their Science and Technology Part III. Industrial, Medical, and Pharmaceutical Applications”, *J. Oleo Sci.*, **50**, 143-152 (2001)
- 5) 相良 紘, 渋谷博光, 海野 洋: “分離”, 49-112, 倍風館 (1995).
- 6) 駒澤 勲: “分離工学(化学工学会編)”, 73-91, 横書店 (1995).
- 7) 田中幹也: “レアメタルのリサイクル”, 化学と教育, **59**, 520-523 (2011).
- 8) 西浜章平: “抽出剤を固定化した環境調和型イオン交換分離材料の開発”, 日本イオン交換学会誌 **24**, 68-74 (2013).
- 9) 吉澤秀和, 幡手泰雄: “溶媒抽出と吸着樹脂との融合技術—抽出マイクロカプセルによる物質分離”, 表面, **33**, 552-562 (1995).
- 10) 塩盛弘一郎, 清山史朗: “抽出機能マイクロカプセル”, 化学工学, **71**, 139-142 (2007).
- 11) 塩盛弘一郎, 清山史朗: “金属イオン抽出機能を持つ抽出剤内包マイクロ/ナノカプセル”, エネルギー・資源, **37**, 306-311 (2016).
- 12) 佐々木孝明, 内山翔一郎, 藤原邦夫, 須郷高信, 梅野太輔, 斎藤恭一: “ドデシルアミノ基を有するグラフト鎖上に担持した酸性抽出試薬リン酸ビス(2-エチルヘキシル) (HDEHP) とデカンに溶解したHDEHPのレアアース抽出での相似性”, 化学工学論文集, **40**, 404-409 (2014).
- 13) K. Shiomori, H. Yoshizawa, K. Fujikubo, Y. Kawano, Y. Hatate, Y. Kitamura: “Extraction Equilibrium of Precious Metals from Aqueous Acidic Solutions with Divinylbenzene Homopolymeric Microcapsules Encapsulated Ternary Amine as Core Material”, *Separation Science and Technology*, **38**, 4057-407 (2003).
- 14) K. Shiomori, H. Yoshizawa, K. Fujikubo, Y. Kawano, Y. Hatate, Y. Kitamura: “Extraction and Separation of Precious Metals by a Column Packed with Divinylbenzene Homopolymeric Microcapsule Containing Tri-n-octylamine Separation Science and Technology”, **39**, (2004), 1645-1662.
- 15) K. Shiomori, K. Saeki, T. Sana, S. Kiyoyama, M. Yoshida, Y. Hatate: “Preparation of Large Size Microcapsules Containing Tri-n-octylamine by In situ Polymerization Combined with a Gel Inclusion Method and Their Extraction Behavior”, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **17**, 215-224 (2010).
- 16) K. Minamihata, S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida, Y. Hatate: “Preparation of Effective and Fast Extraction Media for Palladium (II) Using Microcapsules”, *Ars Separatoria Acta*, **5**, 55-67 (2007).
- 17) S. Kiyoyama, S. Yonemura, M. Yoshida, K. Shiomori, H. Yoshizawa, Y. Kawano, Y. Hatate: “Extraction Rate of Palladium Using Divinylbenzene Microcapsules Containing Tri-n-octylamine as The Extractant, Reactive and Functional Polymers”, **67**, 522-528 (2007).
- 18) 南畑孝介, 清山史朗, 塩盛弘一郎, 吉田昌弘, 幡手泰雄: “マイクロカプセルを用いた迅速な貴金属回収技術の開発”, 化学工学論文集, **35**, 145-151 (2009).
- 19) A. Matsushita, T. Sana, S. Kiyoyama, M. Yoshida, K. Shiomori: “Preparation of Microcapsules Containing PC-88A with Interconnected Spherical Pores and Their Extraction Properties of Zn(II)”, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **18**, 123-135 (2011).
- 20) T. Kitabayashi, T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, K. Shiomori: “Extraction Properties of Nickel (II) with Polymeric Particles with Interconnected Spherical Pores Impregnating with LIX84-I”, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **20**, 137-147 (2013).
- 21) N. I. Inda, M. Fukumar, T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, A. Nakajima, K. Shiomori: “Characteristic and Mechanism of Cu(II) Extraction with Polymeric Particle with Interconnected Spherical Pores Impregnating with LIX84-I”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **50**, 102-110 (2017).
- 22) N. I. Inda, M. Fukumar, T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, A. Nakajima, K. Shiomori: “A Kinetic Study of Copper(II) Extraction using LIX84-I Impregnated Polymeric Particles with Different Structures”, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **25**, 25-36 (2018).
- 23) S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida: “Extraction of Palladium (II) with Through-hole Type Microcapsules Containing Trioctylamine”, *Ars Separatoria Acta*, **7**, 49-60 (2010).
- 24) A. Matsushita, T. Sana, S. Kiyoyama, M. Yoshida, K. Shiomori: “Preparation of Microcapsules Containing PC-88A with Interconnected Spherical Pores and Their Extraction Properties of Zn(II)”, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **18**, 123-135 (2011).
- 25) 小松俊一, 清山史朗, 武井孝行, 吉田昌弘, 塩盛弘一郎: “2-エチルヘキシルホスホン酸-モノ-2-エチルヘキシルを内包したポリビニルアルコール/アルギン酸架橋ゲルマイクロカプセルによる Co(II)抽出平衡”, 環境資源工学, **62**, 56-62 (2015).

- 26) S. Kiyoyama, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto; "Microcapsulation of DNA and the adsorption of toxic substances", *Journal of Microencapsulation*, **25**, 324-329 (2008).
- 27) 塩盛弘一郎, 清山史朗; "マイクロ/ナノカプセルの新規調製と次世代製品開発技術", 351-367, 技術情報協会 (2008).
- 28) 清山史朗, 塩盛弘一郎, 武井孝之, 吉田昌弘; "デシカント空調機への応用を目指した高吸湿性マイクロカプセルの調製とその吸湿特性", 化学工学論文集, **42**, 63-67 (2016).
- 29) Nishihama, S., K. Kohata, Y. Yoshizuka, "Separation of lanthanum and cerium using a coated solvent-impregnated resin", *Separation and Purification Technology*, **118**, 511-518 (2013)