ノ ー ト

活性炭に対する界面活性剤の吸着に関する 研究 (第 7 報)^{注 1)}

分子占有面積と細孔分布の関係

安部郁夫*・林 勝巳*・北川睦夫**・平島恒亮*

* 大阪市立工業研究所 (大阪市城東区森之宮 1-6-50)

** 活性炭技術研究会 (大阪市城東区森之宮 1-6-50)

Adsorption of Surfactants on Activated Carbons. VII.

Relation between Area Occupied per Molecule and Pore Size Distribution

Ikuo ABE*, Katsumi HAYASHI*, Mutsuo KITAGAWA**,
and Tsuneaki HIRASHIMA*

* Osaka Municipal Technical Research Institute (1-6-50,
Morinomiya, Joto-ku, Osaka)

** Society for Activated Carbon Research (1-6-50, Mori=
nomiya, Joto-ku, Osaka)

The amounts of nonylphenyl poly(oxyethylene)ethers adsorbed at saturation on activated carbons were measured and the area occupied per molecule was calculated by the use of the value of surface area for the pores larger than $8\text{ \AA}$ in a diameter. For all activated carbons studied, a good linear relation was obtained between the area per molecule and the number of ethylene oxide attached to nonylphenol. This relation is applicable to the estimation of surface area.

1 緒 言

筆者ら^{1)~6)}は、疎水性の多孔性吸着剤である活性炭に対する界面活性剤の吸着性に関して一連の研究を行っている。本報では、細孔分布の大きく異なる 4 種の活性炭に対し、ポリオキシエチレン鎖長の異なる 4 種の非イオン界面活性剤の飽和吸着量を測定し、界面活性剤 1 分子当たりの占有面積を求め、活性炭の細孔分布との関係を考察した。

2 実 験

活性炭には細孔分布が大きく異なる [A]~[D] の 4 種の市販炭を用いた。それぞれの原料、製造法、BET 表面積、細孔容積及び平均細孔直径を **Table-1** に示す。

非イオン界面活性剤としてノニルフェニル=ポリオキシエチレン=エーテル (NP) を選び、平均エチレンオキシド (EO) 付加モル数が 13.7, 30.5, 49.9, 83.8 の 4 種類を、いずれも花王アトラス社製のものを使用した。

Table-1 Properties of activated carbons studied.

Activated carbon	Raw material	Method of activation	Specific surface area S (m^2/g)	Pore volume V (ml/g)	Mean pore diameter D ($\text{\AA}$)
[A]	Wood	Zinc chloride	1420	1.44	40.6
[B]	Coal	Steam	1440	1.13	31.4
[C]	Coal	Steam	1010	0.579	22.9
[D]	Coconut shell	Steam	978	0.477	19.5

注 1) 前報: *Chem. Lett.*, 1979, 1517

平衡吸着実験は共栓付き三角フラスコ中で 25℃ で 48 h 以上振とうした後、濾過し、濾液中の NP 濃度を島津社製全有機炭素計 TOC-10 A 型で定量した。

3 結果及び考察

活性炭 [A]～[D] に対する 25℃ における 4 種の NP (NP-1～4) の吸着等温線を測定し、Fig.-1 に NP-2 の場合を示す。広い濃度範囲にわたって一定の吸着量を

Fig.-1 Adsorption isotherms of NP-2 from aqueous solution onto activated carbons [A]～[D].

示しており、低濃度においてすでに飽和に達していると考えられる。他の NP でも同様の吸着等温線が得られた。Table-2 にそれぞれの飽和吸着量、 X_m (mg/g) の値を示す。また飽和吸着において NP 1 分子が活性炭表面に占める見かけの占有面積、 A (Å²/molecule) を次式により計算した。

$$A = \frac{S \cdot M_w}{X_m \cdot N_a} \times 10^{23} \quad (1)$$

ここで、 M_w は NP の平均分子量、 S は活性炭の比表面積 (m²/g)、 N_a はアボガドロ数である。

非イオン界面活性剤のカーボンブラックに対する吸着において、分子占有面積 (A) とエチレンオキシド付加モル数 (N) の間に次式のような関係が成立することが知られている^{7)~8)}。

$$A = aN^b \quad (2)$$

ここで、 a 、 b は定数である。式 (2) を Table-2 の結果に適用し、最小二乗法により a 、 b を求め Table-3 に示す。Fig.-2 に log N と log A のプロットを示す。いずれの活性炭でも良好な直線関係が得られた。参考として、水と空気の界面への吸着の例を示す⁹⁾。直線

Table-3 Constants in equation (2).

Adsorbent	a	b
Carbon [A]	18.7	0.943
Carbon [B]	20.6	0.929
Carbon [C]	26.5	0.900
Carbon [D]	35.1	0.913
Air	19.1	0.483

Fig.-2 Relation between the apparent area occupied per molecule (A) and the number of ethylene oxides (N) attached to nonylphenol.

の傾き b の値はいずれの活性炭でも空気より大きく、1 に近い値になった。この結果は N - A プロットでも直線を与えることを示している。 a の値は平均細孔径の小さな活性炭ほど大きな値を示した。これは、NP 分子が BET 表面積を測定するときの窒素分子よりも大きいいため、窒素分子は吸着するが NP 分子は吸着しない、いわゆる分子ふるい効果のためと考えられる。Fig.-3 に各活性炭の Cranston-Inkley 法¹⁰⁾ により求めた細孔分布曲線を示す。活性炭 [A] には微細孔がほとんど存在しないため、分子ふるい効果はほとんど無いと考えられる。したがって、活性炭 [A] について得られた各 NP の A の値を真の分子占有面積とすると、他の活性炭でも分子ふるい効果が起こるような径の小さな細孔を除いた細孔の表面積を用いて再計算して求めた A の値は活

Table-2 Adsorption of nonylphenyl poly(oxyethylene) ethers from aqueous solution onto activated carbons.

Nonionic surfactant		Carbon [A]		Carbon [B]		Carbon [C]		Carbon [D]	
EO number N	Molecular weight M_w	X_m (mg/g)	A (Å ² /molecule)	X_m (mg/g)	A (Å ² /molecule)	X_m (mg/g)	A (Å ² /molecule)	X_m (mg/g)	A (Å ² /molecule)
NP-1 13.7	824	866	225	830	238	481	288	339	396
NP-2 30.5	1560	830	445	797	470	480	547	343	741
NP-3 49.9	2420	749	765	730	796	455	895	314	1256
NP-4 83.8	3910	758	1221	745	1260	450	1463	312	2043

Fig.-3 Pore size distribution of activated carbons [A]~[D].

性炭 [A] の A 値に一致しなければならない。そこで、[A] 炭の A 値に等しくなるためには [B], [C], [D] 炭の表面積がいくらでなければならないかを計算すると、それぞれ約 1380, 830, 580 m^2/g となった。これらの値を Fig.-3 の累積表面積を表す曲線上にプロットすると、いずれの活性炭でも約 8 Å 以上の細孔の累積表面積に一致した。Table-4 に 8 Å 以上の細孔の表面積 (S_s とする) を用いて計算した A 値 (A_s とする) を示す。Fig.-4 にこれらの A_s と N の関係を示す。すべて一本の直線上に重なり、その直線式は次式のようになった。

$$A_s = 14.0N + 32.7 \quad (3)$$

以上の結果より、分子ふるい効果を考慮すれば、活性炭の種類にかかわらず、同様の吸着様式をとっているも

Table-4 Area occupied per molecule, A_s ($\text{\AA}^2/\text{molecule}$), calculated by use of values of the surface area for pores larger than 8 Å in diameter.

Surfactant	Carbon [A]	Carbon [B]	Carbon [C]	Carbon [D]
NP-1	225	228	233	234
NP-2	445	449	443	438
NP-3	765	760	724	743
NP-4	1221	1203	1184	1207

Fig.-4 Relation between the area occupied per molecule (A_s) and the number of ethylene oxide (N).

のと推定される。また、式 (1), (3) より次式が導き出される。

$$S_s = \frac{X_m \cdot N_a (14.0N + 32.7)}{M_w \cdot 10^{23}} \quad (4)$$

式 (4) を用いることによって、種々の活性炭の 8 Å 以上の細孔の表面積は、 N 数が既知の NP の飽和吸着量を測定すれば計算できることがわかった。

(昭和 58 年 3 月 9 日受理)

文 献

- 1) 安部郁夫, 林 勝巳, 北川睦夫, 油化学, **25**, 145 (1976)
- 2) 安部郁夫, 林 勝巳, 北川睦夫, 油化学, **25**, 151 (1976)
- 3) 安部郁夫, 林 勝巳, 北川睦夫, 油化学, **26**, 355 (1977)
- 4) 安部郁夫, 林 勝巳, 北川睦夫, 日化, **1977**, 1905
- 5) 安部郁夫, 林 勝巳, 北川睦夫, 浦畑俊博, 日化, **1978**, 1188
- 6) I. Abe, K. Hayashi, M. Kitagawa, T. Urahata, *Chem. Lett.*, **1979**, 1517
- 7) R. Abe, H. Kuno, *Kolloid Z.Z. Polym.*, **181**, 70 (1962)
- 8) H. Kuno, R. Abe, S. Tahara, *Kolloid Z.Z. Polym.*, **198**, 77 (1964)
- 9) L. Hsiao, H.N. Dunning, P.B. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, **60**, 657 (1956)
- 10) R.W. Cranston, F.A. Inkley, *Adv. Catal.*, **9**, 143 (1957)