- 2) Kutluoglu, E., J.R. Grace, K.W. Murchie and P.H. Cavanagh: *Can. J. Chem. Eng.*, **61**, 308-316 (1983)
- 3) Mathur, K.B. and N. Epstein: "Spouted Beds", pp. 263-264, Academic Press, New York (1974)
- 4) Sutanto, W., N. Epstein and J.R. Grace: *Powder Technol.*, **44**, 205-212 (1985)
- 5) Uemaki, O., R. Yamada and M. Kugo: *Can. J. Chem. Eng.*, **61**, 303-307 (1983)
- 6) Zhao, J., C.J. Lim and J.R. Grace: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2865-2875 (1987)

Regime Map of Binary Particle Mixture in a Spout-Fluid Bed

Toshifumi Ishikura

Dept. of Chem. Eng., Fukuoka Univ., Fukuoka 814-01

Key Words: Spout Fluid Bed, Binary Particle Mixture, Spout Fluidization, Regime Map

Experiments were carried out in a half-column of a spout-fluid bed, incorporating the central flow in addition to the auxiliary side flow. A binary particle mixture containing coarse and fine glass beads was investigated.

Six different flow patterns-- such as spouting with aeration (SA) and spout-fluidization (SF)-- were identified and mapped as regimes depending on the relative values of the central and the auxiliary air flow rates. Also, compared with the regime map for coarse particles only, it was recognized that a binary-particle mixture made the amount of gas flow to form SA or SF region small, but the operation range for SA or SF became narrow and the size segregation in the direction of radius appeared.

無機多孔質薄膜に担持したアクリルアミドゲルによる 水/エタノールの分離特性[†]

— 水の透過流束に及ぼすゲルの繰返し担持の効果 —

迫原修治・立石 康・浅枝正司

広島大学工学部 第3類化学工学講座^{††}

無機多孔質薄膜の細孔内に代表的な親水性ゲルであるアクリルアミドゲルを重合・担持した複合膜は、水/有機溶剤混合液の分離に対して高い分離性能を持つことを報告してきた^{1,2,3)}。この複合膜では、膜上流側の溶剤濃度の増加に伴ってゲルのネットワークが収縮し、収縮したネットワークによって溶剤分子の透過が阻止されることで水の透過に対して高い選択性が期待できる。

これまでに、水/エタノール混合液の分離では水の透

過の促進およびエタノールの透過の阻止に対してそれぞれ最適なゲル組成、すなわちゲルを作製する際のモノマーおよび架橋剤濃度があること³⁾、分離性能の向上にはゲルの繰返し担持が有効なこと^{1,3)}を見出している。エタノールの透過阻止に最適なゲル組成があることは、ゲル組成がネットワークの有効細孔径のみならずネットワークの不均一構造、すなわち疎密化⁴⁾に大きく影響することによって説明された³⁾。しかし、水の透過の促進に最適なゲル組成があることについては十分に説明されていない。本研究では、ゲルを繰返し担持すると水の透過が促進されること、この現象は担持するゲルの水に対する

[†] 1993年3月29日受理；化学工学会第25回秋季大会（東京，1992年10月）にて発表

^{††} 〒724 広島市鏡山1-4-1

Table 1 Composition of acrylamide gel

	Acrylamide [mol/m ³ -gel]	Methylenebisacrylamide [mol/m ³ -gel]
Gel A	1000	40
Gel B	1000	80
Promoter: TEMED 10mol/m ³ -gel		
Initiator: Ammonium Persulfate 50mol/m ³		

膨潤度と密接に関係することを見出したので報告する。

1. 実験

膜の作製法および分離実験方法の詳細は前報³⁾に示す。ゲル担持には、前報³⁾に示した平均孔径1 μ mの α -アルミナ多孔質管(外径10mm, 厚さ1mm, 長さ120mm)の外表面近傍に作製したシリカ-アルミナ多孔質薄膜を用いた。この無機薄膜の細孔内でアクリルアミド(モノマー), およびメチレンビスアクリルアミド(架橋剤)を温度70°Cで共重合することによってゲルの担持を行った。重合に際しては、少量の過硫酸アンモニウムおよびテトラメチルエチレンジアミン(TEMED)をそれぞれ重合開始剤および重合促進剤として用いた。ゲルの担持は分離性能がほぼ変わらなくなるまで繰返した。分離実験は水/エタノール混合液についてパーバレーション法で行った。また、分離温度は温度50°Cで行った。実験装置および方法の詳細は既報¹⁾に示す。

2. 実験結果および考察

Fig. 1は、ゲルの繰返し担持によるエタノールの透過流速の変化の一例を、Table 1に示す2種類の組成のゲルAおよびBの場合について示したものである。これらのゲルのモノマー濃度は同一であるが、ゲルBの架橋剤濃度はゲルAの2倍である。図中のkeyは担持回数を表す。ゲルA,B共に、繰返し担持することによってエタノールの透過流速は単調に減少するが、5回担持後の透過流速は架橋剤濃度の低いゲルAの方が大きい。

Fig. 2に、ゲルAおよびBを繰返し担持した場合の水の透過流速の変化を示す。純水に対する透過流速はゲルの繰返し担持によってほぼ単調に減少しているが、架橋剤濃度の高いゲルBの方が減少の度合いが大きい。しかし、水/エタノール混合液に対しては、水の透過流速はゲル担持を繰返しても必ずしも減少しない。ゲルAでは、担持2回目までは単調に減少しているが、3回目以降は逆に増加し、エタノール濃度が約20mol%以上では1回担持した場合よりも大きくなっている。ゲルBでも担持4回目以降から若干ではあるが増加している。このことから、水/エタノール混合液に対しては、ゲルを繰返し担持すると水の透過が促進されるといえる。

Fig. 3は、このことをより明確にみるために、Fig. 2

Fig. 1 Change of flux of ethanol by repeating the polymerization of gel

Fig. 2 Change of flux of water by repeating of the polymerization of gel (keys same as Fig. 1)

Fig. 3 Change of dimensionless flux of water by repeating the polymerization of gel (keys same as Fig. 1)

の結果を純水の透過流速で規格化したものである。図中の破線はゲルの繰返し担持によって水の無次元透過流速が増加している場合を示す。無次元透過流速でみると、ゲルA,B共に、担持3回目以降のものの方が水が透過しやすくなっている。また、架橋剤濃度の低いゲルAの方がより透過しやすくなっている。

Fig. 4 は、ゲル繰返し担持による透過側のエタノール濃度の変化を示したものであり、図中の破線は Fig. 3 に示してある水の無次元透過流束が増加した場合を表す。これからわかるように、透過液中のエタノール濃度が十分低くなると水が透過しやすくなる、

これらの現象は他の組成のゲルを担持した場合でもほぼ同様に現れ、ゲルを繰返し担持することによって分離係数は著しく増加した。ゲル A および B を 5 回担持した場合の分離係数、 $x/(1-x) \cdot (1-y)/y$ は、供給側エタノール濃度 80 mol% でそれぞれ約 600 および 1200 である。ここで、 x および y はそれぞれ供給側および透過側のエタノールのモル分率である。他の組成のゲルについての分離係数は前報³⁾に示す。

ゲル膜による水/エタノールの分離では、エタノール濃度の増加に伴ってゲルネットワークが収縮し、収縮したネットワークによってエタノールの透過が阻止されると考えられる^{1,2,3)}。しかし、Fig. 1 にみられるように、1 回のゲル担持ではエタノールの透過を十分阻止できないため、ゲル層内部にまで浸透したエタノールによってゲル層全体が収縮すると考えられる。このような収縮は水の透過に対しても抵抗となる。一方、ゲルの担持を繰返すと先に形成されているネットワークと絡み合っ新たなネットワークが形成されるが、先に形成されているネットワークが抵抗となるためにモノマーおよび架橋剤はゲル層内部に十分浸透する前に重合し、ゲル層表面近傍にネットワークの密な層が形成されると考えられる。このような密なネットワークの形成は、水/エタノールの分離においてエタノールの透過をより一層阻止するようになる。エタノールの透過が十分に阻止されほとんど水のみが透過するようになると、担持回数が少なくエタノールの漏れが大きい場合に比べてゲル層内部のネットワークは膨潤し、ゲル層内部では水に対する透過抵抗は逆に小さくなり、結果として水が透過しやすくなると考えられる。

このように考えると、どの程度水が透過しやすくなるかは担持するゲルの水に対する膨潤度と密接に関係することになる。ゲル A および B の室温での水に対する膨潤度、 $(d/d_0)^3$ はそれぞれ 22.8 および 16.3 であり、架橋剤濃度の低いゲル A の方が膨潤度が大きい。これは既報^{1,2)}と同様に円柱状ゲルを用いて測定したものであり、 d_0 および d はそれぞれ乾燥ゲルの径および平衡膨潤時の径である。ゲル A および B の繰返し担持による水の透過しやすさを比較すると、Fig. 3 にみられるように膨潤度の大きいゲル A の方がゲル B よりも水の無次元透過流束の増加が大きくなっている。また、架橋剤濃度が低いゲル A では、繰返し担持による純水の透過流束の減少が小さい

Fig. 4 Change of ethanol concentration in the downstream by repeating the polymerization of gel (keys same as Fig. 1)

ために Fig. 2 にみられるようにゲル B に比べて水の透過流束そのものが著しく増加したと考えられる。

しかし、膨潤度が大きいゲル A は、ゲル層内部での大きな膨潤力が表面近傍の密なネットワークをも押し広げようとするためにエタノールの透過を十分に阻止することが逆に困難になり、Fig. 1 にみられるようにエタノールの透過流束はゲル B ほど低下していない。水に対する膨潤度がさらに大きく、エタノールの透過が十分に抑えられなくなると、ゲル層内部のネットワークが十分膨潤できず、水の透過の促進はかえって期待できないと予想される。膨潤度がゲル A よりも大きい、架橋剤濃度が 30 mol/m³ のゲルの場合には、繰返し担持してもエタノールの透過流束が十分に減少せず、ゲル A ほど水の透過流束が増加しなかった。

これらのことから、水の透過の促進に対して最適な架橋剤濃度があるといえる。モノマー濃度 2000 mol/m³ のゲルを担持した場合にも同様な傾向がみられ、架橋剤濃度 40 mol/m³ の場合には分離係数 3000 を越える非常に高い選択性が得られた。しかし、モノマー濃度 1000 mol/m³ のゲルに比べて水に対する膨潤度が小さいため、繰返し担持しても水の透過流束の増加はみられなかった。したがって、前報³⁾で示したように、水の透過の促進に対しても最適なゲル組成があるといえる。

Literature cited

- 1) Sakohara, S., F. Muramoto, T. Sakata and M. Asaeda: *J. Chem. Eng. Japan*, **23**, 40-45 (1990)
- 2) Sakohara, S., F. Muramoto, S. Sakai, M. Yoshida and M. Asaeda: "Polymer Gels", p.161, Plenum Press, New York (1991)
- 3) Sakohara, S., Y. Maekawa, Y. Tateishi and M. Asaeda: *J. Chem. Eng. Japan*, **25**, 598-603 (1992)
- 4) Tanaka, T.: *Scientific American*, **244**, 110-123 (1981)

Separation Properties of Water/Ethanol Mixtures by Acrylamide Gel Polymerized in Pores of a Thin Ceramic Membrane

— Effects of repeating polymerization of gel on water flux —

Shuji Sakohara, Yasushi Tateishi and Masashi Asaeda

Dept. of Chem. Eng., Hiroshima Univ., Higashi-Hiroshima 724

Key Words : Membrane Separation, Acrylamide Gel, Ceramic Membrane, Pervaporation, Swelling, Water, Ethanol

Separation properties of water/ethanol mixtures by acrylamide gel polymerized repeatedly in the pores of silica-alumina thin membrane were examined. By repeating the polymerization of gel, the flux of ethanol decreases monotonously, while the permeation of water is promoted as the flux of ethanol becomes sufficiently small. As a result, extremely high separation performance can be obtained. The increment of water flux is closely related to the swelling degree of the gel in water, and an optimum gel composition for the promotion of water permeation exists.

界面活性剤被覆リパーゼを用いたグリセリドのエステル合成反応[†]

後藤宗治・後藤雅宏・中塩文行

九州大学工学部 応用物質化学科^{††}

畑中千秋・原口俊秀

北九州工業高等専門学校 化学工学科^{†††}

緒言

酵素は触媒能、反応特異性が高く、酵素を利用することによって有用物質を高選択的に合成することが可能となる。特に酵素機能を損なわずに有機溶媒中で反応を行うことができれば、平衡が加水分解側から合成側にシフトするため、エステル、ペプチドの合成、ステロイドの修飾、油脂の改質などへの利用が考えられる。しかしながら、一般に酵素は水溶性であり、過剰の水の存在下で安定である。したがって水難溶性物質を基質として用いる有機溶媒中における酵素反応の場合、何らかの工夫が

必要となる。なかでも界面活性剤で酵素を被覆する界面活性剤被覆法が有効であることが報告されている^{2,6,7)}。

前報において⁴⁾我々は、界面活性剤被覆リパーゼを用いた有機溶媒中でのトリグリセリドの加水分解反応を検討し、選択的な加水分解が可能となること、さらに加水分解速度および転化率が粉末酵素の場合に比べ非常に増大することを報告した。

そこで本研究では、界面活性剤被覆リパーゼを用いたグリセリンとオレイン酸からの選択的なトリグリセリドの合成反応について検討した。

1. 実験

1.1 試薬

Candida cylindracea 起源のリパーゼはSigma社より購入し、*Pseudomonas* sp. (リパーゼP), *Mucor*

[†] 1993年2月1日受理；化学工学会第58年会（鹿児島，1993年3月）にて一部発表

^{††} 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

^{†††} 〒803 北九州市小倉南区志井5-20-1