

正浸透膜プロセスを指向した温度相転移性アルキルイミダゾリウム過塩素酸塩の特性評価

日大生産工(院) ○二井関 武瑠 日大生産工 高橋 智輝 日大生産工 保科 貴亮

1. 緒言

近年, 低エネルギーな水処理技術として, 正浸透膜 (Forward Osmosis: FO) 法が注目されている. FO 法では, 半透膜を介した溶液間の浸透圧差を駆動力とする自発的な水透過現象を利用することから, 従来法である逆浸透 (Reverse Osmosis: RO) 法と比較し処理対象液 (Feed Solution: FS) の濃縮や海水淡水化を省エネルギーかつ低コストで行うことができる」と期待されている^{1,2)}. FO 法の実用化には, 最適な 駆動溶液 (Draw Solution: DS) の開発と低エネルギーで DS を再生するプロセスの構築が必須であるため, DS は (1) 高浸透圧を発現する, (2) 再生・回収が容易, (3) 低漏洩性, (4) 低粘性の性質が求められる. 特に, DS 再生時のエネルギー消費を削減する手段として, 低品位排熱を利用することが提案されている³⁾. すなわち, 熱応答により水と溶質成分に液-液相分離する温度相転移型 DS を開発する必要がある.

温度相転移には下限臨界溶液温度 (Lower critical solution temperature: LCST) 型と上限臨界溶液温度 (Upper critical solution temperature: UCST) 型があり, 最近では LCST 型イオン液体 (Ionic liquids: ILs) を DS に用いた研究が報告されている^{3,4)}. 有機塩であるイオン液体は, イオン解離による浸透圧の向上が期待できるほか, 分子構造や機能性の制御が容易なため, 目的用途に適した溶液物性を付与できると考えられる.

このように, 温度相転移型 DS の報告は, LCST 型 DS が圧倒的に多いが, 水処理プロセスに応用する場合, 正浸透モジュールに送液される DS は低温・高濃度であり, 高粘性に起因してモジュール内の圧力損失が深刻となることが予想される. 一方, UCST 型 DS であれば, 高温で低粘性の状態を送液できるため, 送液動力の低減が期待できるほか, 溶質の拡散性に起因する水流束の向上も期待できる. 以上より, DS としての UCST 型 ILs に大きな期待が寄せられるが, その研究例はほとんどない.

我々の研究グループでは, 低品位排熱の温度域や膜モジュールの耐熱性を考慮し, 最高相転移温度 (T_{max}) を 25~50 °C に有する UCST 型温度相転移を示すイオン液体型 DS の開発を行っている⁵⁾.

これまでに, 合成による分子構造の制御が容易なイミダゾリウム系カチオンに着目し, アニオンをテトラフルオロホウ酸イオン ($[BF_4]$) としたイオン液体を合成した結果, UCST 型相転移を示す 11 種のイオン液体の創出に成功している.

本報告では, 既報のイオン液体よりも水処理性能を向上させることを目的とし, $[BF_4]$ よりもイオン半径が大きい過塩素酸イオン ($[ClO_4]$) を対アニオンとする ILs に着目した合成を行い, 相転移特性, 浸透圧特性, 並びにモデル食塩水を FS に用いた透水性評価を行った.

2. 実験方法

2.1 イオン液体の合成

本研究では, $[ClO_4]$ を対アニオンとする 6 種のイミダゾリウム系イオン液体, $[Im(1.0.4)][ClO_4]$, $[Im(1.0.5)][ClO_4]$, $[Im(2.0.3)][ClO_4]$, $[Im(2.0.4)][ClO_4]$, $[Im(1.1.3)][ClO_4]$, $[Im(1.1.4)][ClO_4]$, および $[BF_4]$ を対アニオンとする 2 種のイミダゾリウム系イオン液体, $[Im(1.0.5)][BF_4]$, $[Im(2.0.4)][BF_4]$ を合成した. なお, イミダゾール骨格の R_1 , R_2 , R_3 に位置するアルキル鎖の炭素数をそれぞれ x , y , z とし, カチオンの略号を $[Im(x.y.z)]$, 対アニオンを $[A]$ とした (Fig. 1).

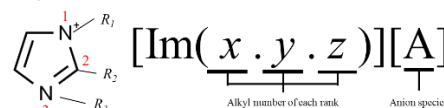


Fig. 1 Abbreviation of alkylimidazolium type ILs.

Alkylimidazole と 1-bromoalkane を等モル混合し, 室温で 24 時間反応させることにより, 前駆体 $[Im(x.y.z)][Br]$ を合成した. メタノールで希釈した前駆体に対し, 活性炭を用いて不純物を取り除いたのち, Sodium perchlorate (または Sodium tetrafluoroborate) を等モル混合し, メタセシス反応を行った. メタノールの留去により析出した NaBr をろ過した後, ジクロロメタンと純水を用いて残存する NaBr を洗浄した., ジクロロメタンを留去後, 真空乾燥, を経ることにより, $[Im(x.y.z)][ClO_4]$ (または $[Im(x.y.z)][BF_4]$) を得た. 合成物は, 1H NMR (ASCEnd 500, Bruker) にて構造解析を行った.

2.2 イオン液体/水二成分系における相図作成

所定濃度に調製した IL 水溶液をホットクー

プレート (SCINICS 製 CP-085) で攪拌しながら加熱または冷却することにより、温度相転移を目視により観察した。相転移が観測された温度、の3回平均値を相転移温度とした。

2.3 イオン液体水溶液の浸透圧測定

所定濃度に調製した IL 水溶液について、水分活性測定装置 (AquaLab Series 4TDL, METER) を用いて、50 °Cにおける水活量 (a_w) を測定し、(1) 式を用いて浸透圧 [mol kg^{-1}] を算出した。

$$\text{浸透圧} = (1 - a_w) / (18.01 \times 10^{-3}) \quad (1)$$

2.4 正浸透法による透水試験

2.2 で作成された相図に基づき、25 °Cにおける濃厚相濃度に調製した IL 水溶液を DS として用いた。FS には純水または塩水 (0.15 M, 0.60 M -NaCl aq.)、半透膜には日東電工株製の低圧逆浸透膜 (ES-20) を用いた。

半透膜を設置した透水セルの両側に DS と FS を 50 °C, 200 mL min^{-1} , 0.05 MPa の条件で送液した際、時間経過に伴う FS の重量変化を天秤で計測することにより、水流束 J_w ($\text{dm}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$) を算出した。また、透水試験後の FS の電気伝導度より、DS 漏洩量を測定し、DS の逆拡散流束 J_s ($\text{mmol m}^{-2} \text{h}$) を算出した。

3. 結果と考察

3.1 イオン液体の合成

合成した $[\text{Im}(2.0.3)][\text{ClO}_4]$, $[\text{Im}(1.1.3)][\text{ClO}_4]$, $[\text{Im}(1.0.4)][\text{ClO}_4]$, $[\text{Im}(2.0.4)][\text{ClO}_4]$, $[\text{Im}(1.1.4)][\text{ClO}_4]$, $[\text{Im}(1.0.5)][\text{ClO}_4]$ は、いずれも淡黄色の粘調な不揮発性物質として得られた。 $^1\text{H NMR}$ 測定による帰属を行った結果、いずれの合成物も目的の構造であることが確認された。

3.2 イオン液体水溶液の温度相転移特性

各イオン液体/水二成分系の相図を Fig. 2 に示す。 $[\text{BF}_4]$ を対アニオンとする $[\text{Im}(1.0.5)][\text{BF}_4]$ と $[\text{Im}(2.0.4)][\text{BF}_4]$ の2種については、既報⁵⁾の値を引用した。合成した全ての ILs は UCST 型相転移挙動を示し、相転移温度は、分子構造(総炭素数や置換基位置)に依存している傾向が見られた。

全体傾向として、総炭素数の増加に伴い相転移温度の上昇傾向が見られるものの、イミダゾール骨格の2位にメチル基が付加している ILs ($[\text{Im}(x.1.z)][\text{ClO}_4]$) は、分子量が同じ他の ILs と比較して、相転移温度が 10 °C 前後低くなっていることがわかる。

アニオン種の比較では、 $[\text{Im}(1.0.5)][\text{BF}_4]$ の 50 wt % における相転移温度は 37.2 °C であったが、 $[\text{Im}(1.0.5)][\text{ClO}_4]$ では 78.1 °C と非常に高い結果と

なった。 $[\text{BF}_4]$ や $[\text{ClO}_4]$ は無機イオンと比較して親水性が低いことが知られており、特に $[\text{ClO}_4]$ は疎水的イオン会合を生じる疎水性水構造促進イオンに分類されている⁶⁾。このことから、 $[\text{BF}_4]$ に比べ $[\text{ClO}_4]$ の方が疎水的な挙動を示し、2相領域が拡大(相転移温度が上昇)したものと考えられる。

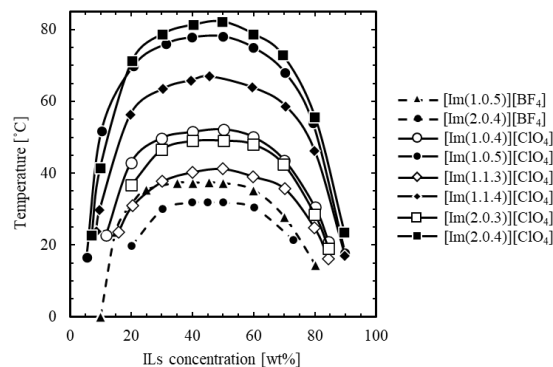


Fig. 2 Phase diagram of alkylimidazolium type ILs / water binary system.

3.3 イオン液体水溶液の浸透圧特性

50 wt % における相転移温度が 25 ~ 50 °C を示した各 IL 水溶液の浸透圧を Fig. 3 に示す。浸透圧は、IL 濃度の増加に伴いシグモイド曲線上に増加するとともに中濃度域において有意な差異が観測され、 $[\text{Im}(1.0.5)][\text{BF}_4] < [\text{Im}(2.0.3)][\text{ClO}_4] < [\text{Im}(2.0.4)][\text{BF}_4] < [\text{Im}(1.1.3)][\text{ClO}_4]$ の順であった。Takahashi らは、相転移温度が低い IL ほど高い浸透圧を発現すると報告⁵⁾しており、本研究でも同様の傾向が見られた。

一方、 $[\text{Im}(1.1.3)][\text{ClO}_4]$ の相転移温度は $[\text{Im}(1.0.5)][\text{BF}_4]$ よりもわずかに高い程度にもかかわらず、浸透圧は高い値を示した。これより、 $[\text{Im}(1.1.3)][\text{ClO}_4]$ は既報の $[\text{Im}(1.0.5)][\text{BF}_4]$ よりも優れた IL 型 DS であることが明らかとなった。

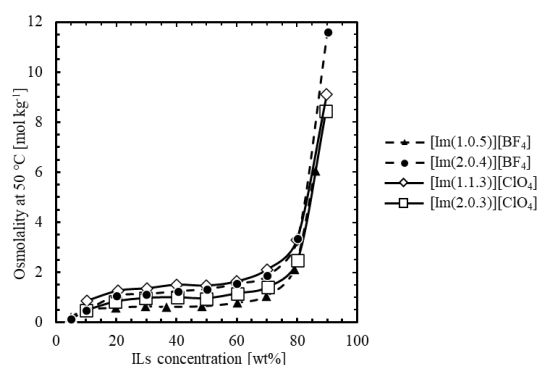


Fig. 3 Osmolality of IL aqueous solutions.

3.4 イオン液体水溶液の駆動容液性能

純水を FS とした際の IL 水溶液の透水試験結果と、比較として 0.60 M-NaCl aq. を DS に用いた結果を Table 1 に示す。

水流束 J_w ($\text{dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) の値は $[\text{Im}(2.0.3)][\text{ClO}_4] < [\text{Im}(1.0.5)][\text{BF}_4] < [\text{Im}(1.1.3)][\text{ClO}_4]$ となり、浸透圧の大小が影響したものと考えられる。しかしながら、浸透圧の序列に反して $[\text{Im}(1.0.5)][\text{BF}_4]$ が高い J_w を示したことについては、水溶液濃度が最も低いことから、溶液粘度が影響したものと考えられる。

一方、DS の逆拡散流束 J_s ($\text{mmol m}^{-2} \text{ h}$) については、 $[\text{Im}(1.0.5)][\text{BF}_4] < [\text{Im}(2.0.3)][\text{ClO}_4] < [\text{Im}(1.1.3)][\text{ClO}_4]$ となり、イオン半径の影響が表れたものと考えられる。

ここで、FO 法における DS 性能としては、高い J_w と低い J_s が同時に要求されるため、しばしば J_w/J_s が評価に用いられ、この値が大きいほど優れた DS とされる。本報告においては、 $[\text{Im}(1.1.3)][\text{ClO}_4]$ が最も優れた DS であった。

Table 1 FO performance of alkyimidazolium type ILs as draw solution.

DS	Concentration	Osmolarity at 50°C		J_w $\text{dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	J_s $\text{mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	J_w/J_s $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
	wt%	mol kg^{-1}	bar			
NaCl (0.60 M)	3.47	0.850	21.0	6.79	38.1	178
$[\text{Im}(1.0.5)][\text{BF}_4]$	72.5	1.73	42.7	4.30	37.8	114
$[\text{Im}(2.0.3)][\text{ClO}_4]$	81.9	3.05	75.3	3.70	40.5	91.4
$[\text{Im}(1.1.3)][\text{ClO}_4]$	79.9	3.32	82.0	5.35	43.9	122

次いで、DS として $[\text{Im}(1.1.3)][\text{ClO}_4]$ を用い、FS に塩水を用いた透水試験結果を Fig. 5 に示す。0.15 M-NaCl aq. は生理食塩水、0.60 M-NaCl aq. は海水のモデル水である。

図より、FS の塩濃度の増加に伴い J_w は顕著に低下したものの、海水相当の、0.60 M-NaCl aq. でも正の水流束 $0.54 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ を観測した。これは、FO 法による海水淡水化が実現可能であることを示している。

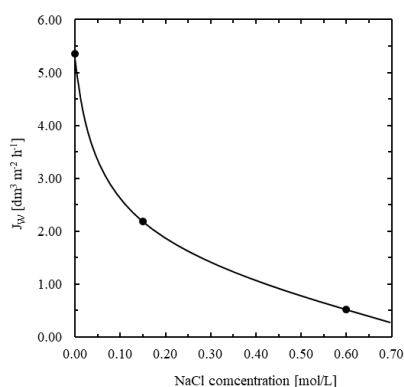


Fig. 4 Effect of NaCl concentration on FO flux using $[\text{Im}(1.1.3)][\text{ClO}_4]$ as DS.

なお、本透水試験では、半透膜の活性層 (Active layer:AL) を DS 側に、支持層を FS 側に向けた運転条件で行っている。正浸透による水透過が生じる際、支持層内部では塩水の濃縮が起こり、AL を

介した実効浸透圧差は減少するため、 J_w が大幅に低下したものと考えられる。

また、本報告との比較として、0.60 M-NaCl aq. を用いて FO 法による DS の透水性能評価を行っている Inada らの報告がある⁷⁾。DS として LCST 型の 4-Butylmorpholine を用いている他、DS 濃度や温度、用いた半透膜等の条件が異なるものの、対塩水の J_w は $0.56 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ という結果であった。このことから、本報告で合成した ILs は、FO 法を指向した DS として遜色ないものであると考えられる。

4. 結言

本研究では、 $[\text{BF}_4]$ または $[\text{ClO}_4]$ をアニオンとする 8 種のイミダゾリウム系 ILs を合成し、相転移特性、浸透圧特性、透水性能の評価を行った。本研究で合成した $[\text{Im}(1.1.3)][\text{ClO}_4]$ は、25~50 °C の温和な温度域において UCST 型温度相転移を示し、かつ FO 法による水透過試験において、モデル海水から水を引けることを明らかにした。これにより、FO 法による水処理に用いる DS として適用の可能性が示された。

参考文献

- 1) S. Bum, M. Hoang, D. Zarzo, F. Olewniak, E. Campos, B. Bolto and O. Barron, “Desalination techniques — A review of the opportunities for desalination in agriculture”, *Desalination*, **364**, (2015) 2–16.
- 2) Z. Liu, H. Bai, J. Lee and D. D. Sun, “A low-energy forward osmosis process to produce drinking water”, *Energy Environ. Sci.*, **4**, (2011) 2582–2585.
- 3) Y. Mok, D. Nakayama, M. Noh, S. Jang, T. Kim and Y. Lee, “Circulatory osmotic desalination driven by a mild temperature gradient based on lower critical solution temperature (LCST) phase transition materials” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, (2013) 19510–19517.
- 4) Y. Cai, W. Shen, J. Wei, T. H. Chong, R. Wang, W. B. Krantz, A.G. Fane and X. Hu, “Energy-efficient desalination by forward osmosis using responsive ionic liquid draw solutes”, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, **1**, (2015) 341–347.
- 5) T. Takahashi, K. Akiya, M. Matsumoto and T. Hoshina, “Osmotic Pressure Behavior of Imidazolium Ionic Liquids with Upper Critical Solution Temperature in Water”, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **75**, (2021) 33–37.
- 6) S. Motomizu, “Ion association and its reaction mechanism”, *BUNSEKI KAGAKU, Jpn.*, **48**, (1999) 151–181.
- 7) A. Inada, T. Takahashi, K. Kumagai and H. Matsuyama, “Morpholine Derivatives as Thermoresponsive Draw Solutes for Forward Osmosis Desalination” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**,

(2019) 12253-12260.