

ハンセン溶解度パラメーター計算に基づくイオン液体含有シロセスキオキサン膜の有機溶剤浸透気化分離能の向上

名古屋工業大学 大学院工学研究科 生命・応用化学系プログラム

廣田 雄一郎

1. はじめに

有機液体混合物は石油化学をはじめ、様々な化学産業で発生し、その分離精製は必要不可欠な操作である。持続可能な社会の実現に向けて、省エネルギー・高効率な有機液体混合物の分離技術の開発は重要であり、中でも膜分離技術には高い期待が寄せられている。

イオン液体は、難揮発性、耐熱性、特異な物質溶解能をもち、またこれらの物性をカチオンとアニオンの組み合わせで調整可能なデザイン性をもつ。イオン液体膜は親和性差に基づいた有機液体混合物の分離が可能だが、CO₂分離を始めとするガス分離に比べ、その報告例は少ない¹⁾。これは有機液体混合物中で安定なイオン液体膜が少ないことによる。我々はこれまでに、 -Si-O- のシロキサン鎖の側鎖部分にイオン液体の分子構造を有し、 $\text{RSiO}_{1.5}$ (R の部分がイオン液体の分子構造) の組成式で表される「イオン液体含有シロキサン膜」を開発し、浸透気化操作による有機液体混合物の分離へ応用した²⁾。既往研究において、(1)イオン液体含有シロキサン膜が親和性差に基づく有機液体混合物の分離が可能なこと、(2)膜の有機化合物の透過性とハンセン溶解度パラメーターから算出した膜と有機化合物の親和性に相関性があることを見いだした。

本研究では既往研究の成果をもとに、ハンセン溶解度パラメーター計算に基づく分離系に応じた最適なイオン液体含有シロキサン膜の提案について、ハンセン溶解度パラメーター計算の有用性と課題を検証した。具体的には、①アニオンの異なる2種類のイオン液体含有シロキサンのハンセン溶解度パラメーターの算出と有機化合物との親和性の比較、②イオン液体含有シロキサン膜の作製、③浸透気化操作による2つの膜の単一成分系での有機化合物の透過性評価、④トルエン/*n*-ヘキサン混合系での透過分離性能評価に取り組んだ。

2. 実験内容

2.1. イオン液体含有シロキサン膜の作製

既往研究²⁾に従い、1-メチル-3-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1*H*-イミダゾール-3-イウムクロリド (SipmimCl) を合成した。既報^{2,3)}をもとに、合成した SipmimCl を $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (HTf₂N) 水溶液あるいは CF_3COOH (HTFA) 水溶液と混合し、SipmimCl の加水分解・重縮合と、 Cl^- から $(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}^-$ あるいは CF_3COO^- へのアニオン交換を同時に進行させ、**図1**の構造をもつイオン液体含有シロキサン、*poly*SipmimTf₂N と *poly*SipmimTFA を合成した。

合成した2つのイオン液体含有シロキサンをメタノールへ分散させ、製膜溶液を調製した。ナノポーラスアルミナ支持体 (外径 2 mm、内径 1.5 mm、長さ 50 mm) ヘディップコーティング法により塗布した後、加熱することでイオン液体含有シロキサン膜、SipmimTf₂N 膜と SipmimTFA 膜を得た。

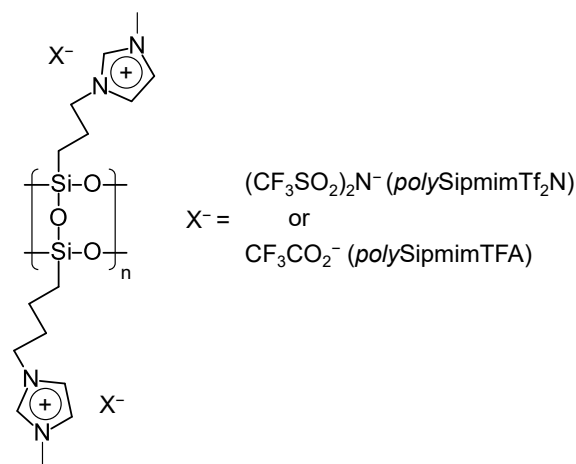


図 1 作製したイオン液体含有シロキサン構造

2. 2. 浸透気化操作による透過分離試験

図 2 に示した装置により浸透気化操作による単一成分系の透過試験と、二成分系の透過分離試験を行った。単一成分系の透過試験では、メタノール、1-プロパノール、トルエン、*n*-ヘキサンを原料溶液に用いた。二成分系の透過分離試験では、トルエンと *n*-ヘキサンの混合液を原料溶液に用いた。2.1.項で作製したイオン液体含有シロキサン膜の一方の開口端を熱収縮チューブで封止し、もう一方の開口端を同じく熱収縮チューブでステンレス管に接続した。透過側を真空ポンプにより減圧した膜を原料溶液中に浸漬させ、透過物質を液体窒素トラップにより捕集した。捕集前後のトラップ管の重量変化から透過物質の量を算出し、その組成はガスクロマトグラフを用いて分析した。今回、膜の透過性の指標には透過率（permeance [$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$])を用いた。一般に、透過率は透過流束 [$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$]を、膜を介した供給側と透過側の対象成分の分圧差で除した指標である。浸透気化操作では原料液を蒸気として回収することから、供給側の分圧に Antoine 式と Wilson 式を用いて算出した透過温度における平衡圧力の値を用いて透過率を算出した。また、膜の選択性の指標には透過率比（permeance ratio [-]）を用いた。

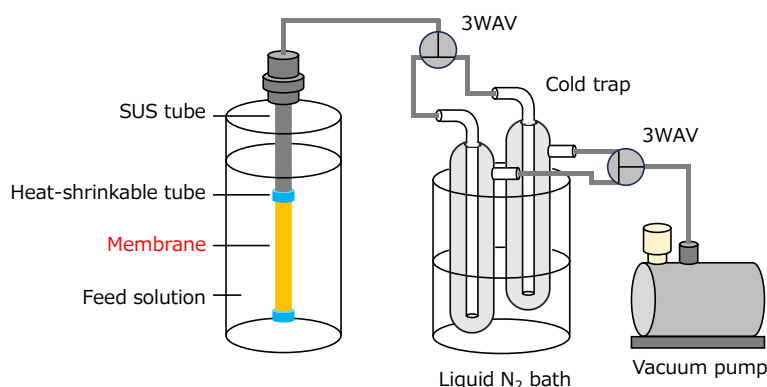


図 2 浸透気化装置

2. 3. ハンセン溶解度パラメーターの算出

既報⁴⁾のイオン液体のハンセン溶解度パラメーターの値を用い、図 1 に示したイオン液体含有シロキサンの構造について、Hoftyzer-van Krevelen グループ寄与法によりハンセン溶解度パ

ラメーター (δ_d : 極性項、 δ_p : 双極子間力項、 δ_h : 水素結合力項) を算出した。膜 (M) と有機化合物 (O) との親和性は下記の式(1)の R_a 値 [MPa^{0.5}]により算出した。

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{dM} - \delta_{dO})^2 + (\delta_{pM} - \delta_{pO})^2 + (\delta_{hM} - \delta_{hO})^2} \quad (1)$$

3. 結果と考察

3. 1. イオン液体含有シロキサンのハンセン溶解度パラメーター算出

表 1 に算出したイオン液体含有シロキサンのハンセン溶解度パラメーターと透過分離試験に用いた有機化合物のハンセン溶解度パラメーター値を示す。

表 1 イオン液体含有シロキサンと有機化合物のハンセン溶解度パラメーター値

	ハンセン溶解度パラメーター値 [MPa ^{0.5}]		
	δ_d	δ_p	δ_h
<i>polySipmimTf₂N</i>	15.9	6.8	12.5
<i>polySipmimTFA</i>	17.8	9.8	15.2
メタノール	15.1	12.3	22.3
1-プロパノール	16.0	6.8	17.4
トルエン	18.0	1.4	2.0
<i>n</i> -ヘキサン	14.9	0	0

3. 2. イオン液体含有シロキサン膜の単独系透過性とハンセン溶解度パラメーターの関係

図 3 に単一成分系での透過試験 (透過温度 20°C) での各有機化合物の透過率と、式(1)により算出した各々の膜と有機化合物との R_a 値の関係を示す。ハンセン溶解度パラメーターでは、 R_a 値が小さくなるに伴い、膜と対象の有機化合物の親和性が高くなることを意味する。作製した 2 つの膜ともに、メタノールを除いて、 R_a 値が小さくなるにつれて高い透過率が得られ、1-プロパノール、トルエン、*n*-ヘキサンの透過には、膜と有機化合物との親和性の差が寄与していることが確認できた。一方、メタノールの透過率は既往研究²⁾同様に相関性から少し外れた。浸透気化操作における物質移動を鑑みると、透過率の値には、膜との親和性の他、膜内の拡散性も影響している。メタノールの透過率が相関性から外れた要因は、その分子サイズが小さく、透過への拡散性の寄与が大きい可能性がある。

次に、2 つの膜の化合物毎の透過率の大小関係と R_a 値との関係に着目する。 R_a 値からトルエンと *n*-ヘキサンへの親和性は *polySipmimTf₂N* 膜 > *polySipmimTFA* 膜の関係になる。トルエン透過率の関係は *polySipmimTf₂N* 膜 > *polySipmimTFA* 膜となり、ハンセン溶解度パラメーターから予想される親和性の関係と同じになった。一方、*n*-ヘキサン透過率は *polySipmimTFA* 膜が高い値を示し、トルエン透過率の場合と逆の関係になった。

ハンセン溶解度パラメーターは膜と化合物との親和性を示す指標だが、先述したように浸透気化操作での透過率は、膜への親和性だけでなく、膜内の拡散性の違いも含む値である。今回作製した 2 種類の膜は内包するアニオン構造が異なり、そのアニオンサイズも異なる。そのため側鎖のイオン液体構造部位の大きさが異なり、膜内の拡散性が異なることが考えられる。単一成分系の透過試験結果から、ハンセン溶解度パラメーターによる膜性能の予測は、メタノー

ルのような例外があるものの、同一膜に対する異なる有機化合物の透過率の大小関係の予測に用いることは可能だが、内包するイオン液体の分子構造が異なる膜の透過率の大小関係の予測に用いることは難しいと考えられる。

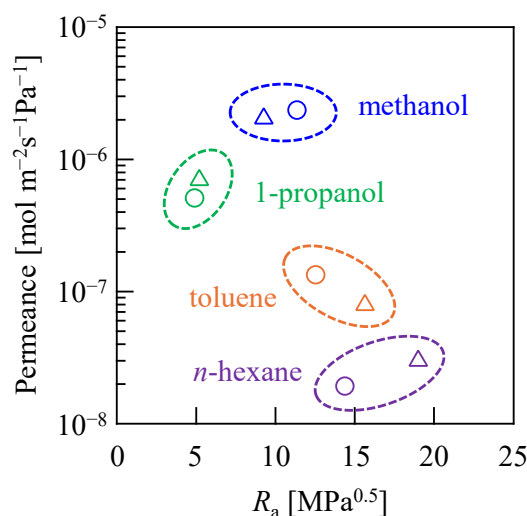


図 3 単一成分系の透過率と R_a 値の関係
(丸印：SipmimTf₂N 膜，三角印：SipmimTFA 膜)

3. 2. トルエン/ n -ヘキサン混合系での透過分離性能の比較

表 2 にトルエン濃度 50 mol% のトルエン/ n -ヘキサン混合系での透過分離試験 (透過温度 20°C) の結果を示す。どちらの膜も n -ヘキサンに対し、トルエンの選択透過性を示した。各イオン液体含有シロキサンとトルエンとの R_a 値と、 n -ヘキサンとの R_a 値の差は *poly*SipmimTFA の方が大きい (表 1)。そのため *poly*SipmimTFA 膜が高いトルエン/ n -ヘキサン選択性を示すと予想されたが、実際の膜のトルエン選択性は *poly*SipmimTf₂N 膜が高かった。これは、図 3 の単一成分系の透過試験結果から予想される結果と一致した。単一成分の透過試験結果と同様に、親和性を表す指標であるハンセン溶解度パラメーターのみから、混合系での透過分離性能を予測することは難しいと考えられる。

表 2 トルエン/ n -ヘキサン混合系透過試験の結果

Membrane	Permeance [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]		Permeance ratio [-]
	toluene	<i>n</i> -hexane	
<i>poly</i> SipmimTf ₂ N	6.7×10 ⁻⁷	6.6×10 ⁻⁸	10
<i>poly</i> SipmimTFA	8.3×10 ⁻⁷	1.3×10 ⁻⁷	6.2

4. まとめ

今回、ハンセン溶解度パラメーター計算をもとに、分離対象系に応じた適切なイオン液体の分子構造をもつイオン液体含有シルセスキオキサン膜を提案することを目標に、ハンセン溶解度パラメーター計算の有用性と課題を検討した。具体的には、アニオンの異なる 2 種類のイオン液体含有シロキサン膜を作製し、ハンセン溶解度パラメーターの算出と、浸透気化操作による単一成分の有機化合物の透過試験、トルエン/ n -ヘキサン混合系の透過分離試験を行った。ハンセン溶解度パラメーターによる膜性能の予測は、一部例外があるものの、同一膜に対する異

なる有機化合物の透過率の大小関係の予測に用いることは可能だが、内包するイオン液体の分子構造が異なる膜の透過率の大小関係の予測に用いることは難しいと考えられる。

今回の検証から、例えば、膜作製において鑄型となる物質を導入し、膜作製後に除去することで、膜の透過経路の大きさを揃え、内包するイオン液体の分子構造のみが異なる、すなわち膜内の拡散性に大きな差が無く、有機化合物との親和性のみが異なるイオン液体含有シルセスキオキサン膜を作製できれば、ハンセン溶解度パラメーター計算に基づく膜の性能予測が可能になるのではないかと期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。また、産業技術総合研究所の池田歩様より多孔質アルミナ支持体を提供頂き、関西大学の荒木貞夫先生にハンセン溶解度パラメーターを算出頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) S. Chen, Y. Dong, J. Sun, P. Gu, J. Wang, S. Zhang, “Ionic liquids membranes for liquid separation: status and challenges”, *Green Chemistry* **25** (2023) 5813.
- 2) Y. Hirota, M. Michiwaki, A. Ikeda, S. Araki, “Pervaporation properties of silylated ionic liquid-derived organosilica membrane”, *Journal of Membrane Science* **694** (2024) 122392.
- 3) T. Ishii, T. Enoki, T. Mizumo, J. Ohshita, Y. Kaneko, “Preparation of imidazolium-type ionic liquids containing silsesquioxane frameworks and their thermal and ion-conductive properties”, *RSC Advances* **5** (2015) 15226–15232.
- 4) Y. Hu, Q. Wang, N. Yalikun, S. Li, J. Li, B. Liu, “Solubility parameters measurements of 1-propyl-3-methyl-imidazolium-based ionic liquids via inverse gas chromatography and hansen solubility parameter in practice”, *Journal of Solution Chemistry* **50** (2021) 1285–1299.