

解 説

イオン液体＋ガス系の相平衡挙動とその応用

牧野 貴至, 河野 雄樹, 金久保 光央

産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門

(受取日: 2017年5月2日, 受理日: 2017年5月26日)

Phase Equilibria of Ionic Liquid + Gas Systems and Their Utilizations

Takashi Makino, Yuki Kohno, and Mitsuhiro Kanakubo

Research Institute for Chemical Process Technology,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

(Received May 2, 2017; Accepted May 26, 2017)

The aim of this review is to provide some information on the gas absorption characters of ionic liquids and the chemical processes utilizing ionic liquid + gas systems. Ionic liquids are salts with the melting points being at or below ambient temperatures. They are unique solvents, of which the characteristics are non-volatile, non-flammable, electrically conductive, miscible with various chemicals, and so on. One of the promising utilizations of ionic liquids is gas absorption media. In order to use the ionic liquids for the chemical processes involved with gas absorption, the understanding of the gas absorption property and mechanism is of primary importance. This review presents some fundamental data on the following systems: (1) CO₂ physical absorption; (2) CO₂ chemical absorption; (3) NH₃ absorption; (4) water absorption. First, the two-phase equilibria are shown for some typical ionic liquid + gas systems in each section. Then, the gas absorption mechanisms are discussed on the basis of the thermodynamic and spectroscopic analyses. Finally, the separation, reaction-separation, and/or heat-pump processes using ionic liquid are briefly explained.

Keywords: Ionic Liquid, Gas, Phase Equilibrium, Separation, Heat pump



牧野 貴至
Takashi Makino
E-mail: makino.t@aist.go.jp



河野 雄樹
Yuki Kohno
E-mail: yuki-kouno@aist.go.jp



金久保 光央
Mitsuhiro Kanakubo
E-mail: m-kanakubo@aist.go.jp

1. はじめに

化学産業において有機溶媒は不可欠な媒体であり、化成
品合成、材料製造、分離精製など多岐に利用されている。一
方で、従来の溶媒には環境負荷や安全性の観点で問題視さ
れるものが多く、グリーン溶媒を用いた、もしくは溶媒を
用いない化学プロセスの開発が積極的に進められている。
盛んに研究されているグリーン溶媒として、水、超臨界流
体、グリコール類、フルオラス溶媒などと並んで、イオン
液体が挙げられる。イオン液体そのものは1910年代に既に
発見されていたが、当初は水分などに対して不安定であっ
たため、研究対象としてユニークではあったものの、化学
産業において注目されていなかった。しかし、1990年代に

大気中でも安定なイオン液体が開発されてから、イオン液
体は産業的にも魅力ある対象となり、その科学と技術は急
速な発展を遂げてきた。

イオン液体は室温近傍以下に融点を持つ液体の塩であり、
一般に、非対称性の有機カチオンと有機もしくは無機のア
ニオンとから構成される。代表的なカチオンおよびアニオ
ンの分子構造を Fig.1 に示したが、これら以外にも多様な
イオンで構成されたイオン液体が報告されている。イオン
液体の物理化学特性はカチオンとアニオンの組み合わせお
よび各イオンの分子修飾で精密に制御できるため、「デザ
イナブルソルベント」と呼ばれている。また、イオン液体
は擬不揮発性、難燃性、優れた熱・化学的安定性、高い導電
率、多様な化学物質に対する溶解性など、従来の有機溶媒

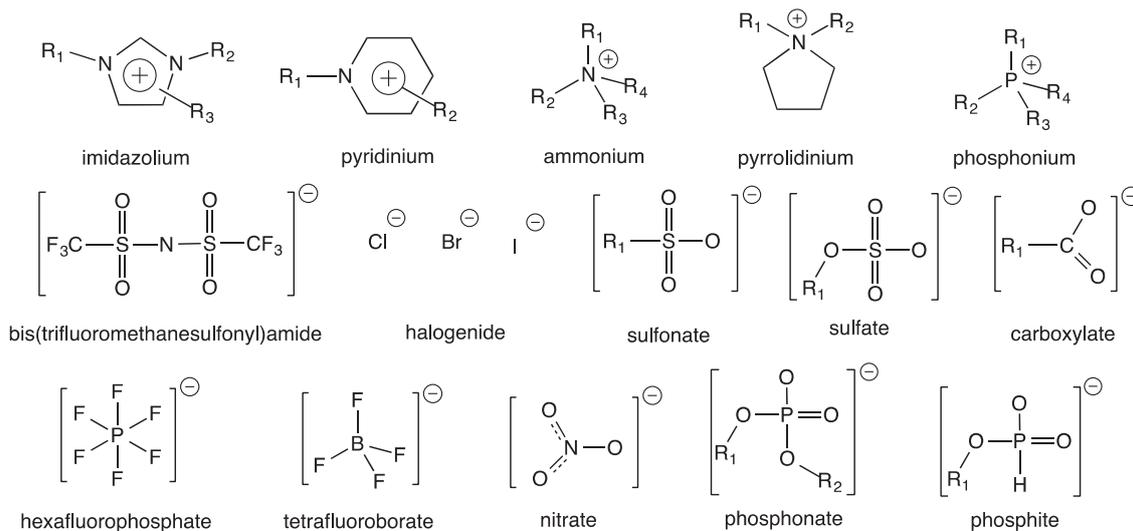


Fig.1 Chemical structures of typical cations and anions in ionic liquids.

Table 1 Abbreviations of cations and anions.

abbreviation	cation	abbreviation	anion
[C ₂ mim] ⁺	1-ethyl-3-methylimidazolium	[Tf ₃ C] ⁻	tris(trifluoromethanesulfonyl)methide
[C ₄ mim] ⁺	1-butyl-3-methylimidazolium	[Tf ₂ N] ⁻	bis(trifluoromethanesulfonyl)amide
[C ₆ mim] ⁺	1-hexyl-3-methylimidazolium	[PF ₆] ⁻	hexafluorophosphate
[C ₆ mmim] ⁺	1-hexyl-2,3-dimethylimidazolium	[CF ₃ CO ₂] ⁻	trifluoroacetate
[C ₈ mim] ⁺	1-methyl-3-octylimidazolium	[TfO] ⁻	trifluoromethanesulfonate
[C ₆ H ₄ F ₉ mim] ⁺	1-methyl-3-nonafluorohexylimidazolium	[BF ₄] ⁻	tetrafluoroborate
[N ₁₁₁₄] ⁺	<i>N</i> -butyl- <i>N,N,N</i> -trimethylammonium	[NO ₃] ⁻	nitrate
[N ₁₁₂₅] ⁺	<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -pentylammonium	[C ₁ (OC ₂) ₂ SO ₄] ⁻	2-(2-methoxyethoxy)ethylsulfate
[N ₁₁₂₇] ⁺	<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -heptylammonium	[N(CN) ₂] ⁻	dicyanamide
[Pyr ₁₃] ⁺	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -propylpyridinium	[B(CN) ₄] ⁻	tetracyanoborate
[N _{112,20201}] ⁺	<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -2-(methoxyethoxy)ethylammonium	[Ala] ⁻	alanate
[N _{112,2COO1}] ⁺	<i>N</i> -acetoxyethyl- <i>N,N</i> -dimethyl- <i>N</i> -ethylammonium	[<i>L</i> -Ala] ⁻	<i>L</i> -alanate
[C ₃ NH ₂ bim] ⁺	1-(3-aminopropyl)-2-butylimidazolium	[β-Ala] ⁻	β-alanate
[N _{222n}] ⁺	<i>N</i> -alkyl- <i>N,N,N</i> -triethylammonium	[Pro] ⁻	propionate
[P _{666,14}] ⁺	trihexyltetradecylphosphonium	[Met] ⁻	methionate
[P ₄₄₄₄] ⁺	tetrabutylphosphonium	[Leu] ⁻	leucinate
[P _{444,12}] ⁺	dodecyltributylphosphonium	[isoLeu] ⁻	isoleucinate
[HexEDAH] ⁺	<i>N</i> -2-aminoethyl- <i>N</i> -hexylammonium	[Sar] ⁻	sarcosinate
[EtHexDETAH] ⁺	<i>N</i> -[(2-aminoethyl)amino]ethyl- <i>N</i> -hexylammonium	[AcO] ⁻	acetate
[N ₁₂₂₇] ⁺	<i>N,N</i> -diethyl- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -heptylammonium	[C ₃ CO ₂] ⁻	propionate
[N _{122,6OH}] ⁺	<i>N,N</i> -diethyl- <i>N</i> -(6-hydroxy)ethyl- <i>N</i> -methylammonium	Cl ⁻	chloride
[N _{111,1COOH}] ⁺	<i>N</i> -carboxymethyl- <i>N,N,N</i> -trimethylammonium	Br ⁻	bromide
[C ₄ SO ₃ Hmim] ⁺	1-methyl-3-(4-sulfobutyl)imidazolium	[C ₁ SO ₃] ⁻	methylsulfonate
[N _{111,2OH}] ⁺	<i>N</i> -(2-hydroxyethyl)- <i>N,N,N</i> -trimethylammonium	[Tos] ⁻	tosylate
[C ₂ OHmim] ⁺	1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium	[SCN] ⁻	thiocyanate
		[C ₂ SO ₄] ⁻	ethylsulfate

にない特徴を持つ。そのため、溶媒、電解質、触媒、潤滑剤など、イオン液体を用いた技術が数多く提案されている。本稿では主にイオン液体に対するガスの溶解特性および、それを活かした応用技術について解説する。イオン液体の諸物性や応用事例は成書等をご参照いただきたい。^{1,2)} なお、Table 1 に本稿で使用するイオン液体の略号をまとめた。

2. CO₂系 (物理吸収)

1999年に Brennecke らは [C₄mim][PF₆]にCO₂が多量に溶解する一方で、[C₄mim][PF₆]はCO₂相に全く溶出しないことを報告した。³⁾ これ以降、イオン液体+ガス系の相平衡に関する研究結果が、酸性ガス (CO₂, SO₂, H₂S) や水蒸気などを中心に、多数報告されてきた。特に酸性ガス分離技術については、従来吸収液の課題 (吸収液の揮発損失や吸収液再生時に要する多大なエネルギー量) を解決できる溶媒として、イオン液体が強い脚光を浴びている。本節および次節では、酸性ガスのうちでも最も文献数が多いイオン液体+CO₂系に注目し、イオン液体のガス吸収特性および吸収メカニズムについて述べる。

Fig.2 に[C₄mim]⁺をカチオンとするイオン液体のCO₂吸収量 (モル分率基準) を示す。^{4,6)} いずれのイオン液体も物理吸収液として典型的な圧力依存性を示し、低圧では分圧に比例してCO₂を吸収し、高圧ではやがて飽和する。これら物理吸収性のイオン液体は圧力操作で可逆にCO₂を吸放出でき、減圧によりCO₂を容易に放散し、イオン液体を再生可能である (後述の化学吸収性イオン液体では、CO₂放散のために加熱もしくは真空操作が必要である)。CO₂吸収量は、[Tf₃C], [B(CN)₄], [Tf₂N]が高く、[PF₆], [CF₃CO₂], [TfO], [BF₄], [N(CN)₂], [NO₃], [C₁(OC₂)₂SO₄]の順に低下する。フッ素系アニオンが非フッ素系アニオンよりも高いCO₂吸収量を示す。また、[B(CN)₄]はCO₂吸収に優れたアニオンの中でもモル体積が小さく、単位体積あたりのCO₂吸収量が[Tf₃C]や[Tf₂N]よりも大きくなる。[C₂mim][B(CN)₄]のCO₂吸収量は既報の物理吸収性イオン

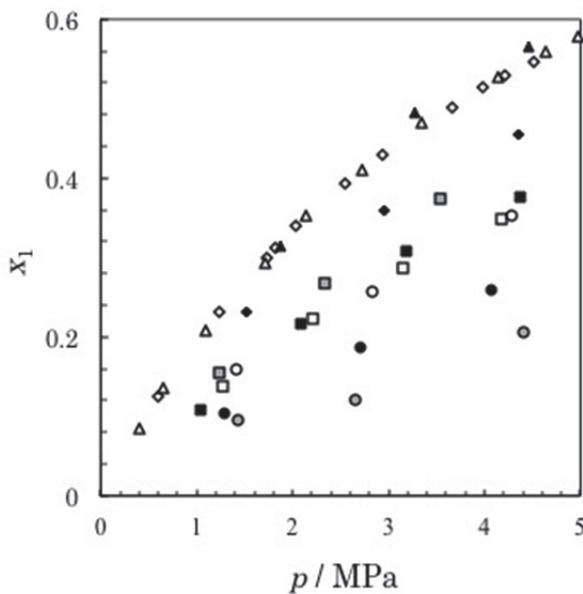


Fig.2 CO₂ solubilities (mole fraction scale) in the [C₄mim]⁺ ionic liquids at 313.2 K. ◆, [C₄mim][PF₆]; ◇, [C₄mim][Tf₂N]; ■, [C₄mim][CF₃CO₂]; ▲, [C₄mim][Tf₃C]; □, [C₄mim][BF₄]; ○, [C₄mim][N(CN)₂]; ●, [C₄mim][TfO]; ●, [C₄mim][NO₃]; ●, [C₄mim][C₁(OC₂)₂SO₄]; △, [C₂mim][B(CN)₄].

液体中で最大で、⁶⁾ 商用の物理吸収液 (SelexolTM) と比べても優れている。

Fig.3 にアニオンを[Tf₂N]⁻とするイオン液体のCO₂吸収量 (モル分率基準) をまとめた。^{4,5,7,8)} 正電荷が分散した骨格をもつカチオンや側鎖の伸長によりCO₂吸収量が少し増加するが、アニオンの影響ほど顕著ではない。アニオンの場合と同様に、側鎖をフッ素修飾したカチオン ([C₆H₄F₉mim]⁺) は、非修飾のカチオンと比べてCO₂吸収量が大幅に増加している。しかし、アルキル側鎖のフッ素修飾は、イオン液体の粘度を10倍以上に増加するため、ガス吸収放散速度の大幅な低下が懸念される。⁹⁾ 一方、筆者らは、CO₂親和性を有する官能基に注目し、アルキル側鎖をエーテル基で修飾することで、単位体積あたりのCO₂吸収量の増加と粘度の低減を同時に達成できることを明らかにした。^{7,8,10,11)} その他の置換基 (シアノ基, フェニル基, ヒドロキシル基, エステル基など) を側鎖に導入した場合、非修飾のイオン液体と比較してCO₂吸収量が低下することが分かっている。^{5,8,12-14)}

一般に、物理吸収液に対するCO₂の溶解度は、吸収液とCO₂の親和性 (相互作用) と、CO₂溶解に伴う溶液構造の変化が重要であると指摘されている。¹⁵⁻¹⁷⁾ イオン液体のCO₂吸収メカニズムを解明するため、相平衡データから熱力学パラメータが求められ、親和性 (エンタルピー) および溶液構造の変化 (エントロピー) と吸収液の分子構造の関係について整理がなされている。イオン液体のCO₂吸収に伴う自由エネルギー、エンタルピーおよびエントロピーをヘンリー定数とともに Table 2 にまとめた。^{6,8,18-21)} なお、[C₆mim][Tf₂N]のエンタルピーは高圧熱量計によっても測定されており、相平衡データから求めた数値とほぼ一致することが述べられている。²²⁾ [C₂mim]⁺系イオン液体について比較すると、フッ素やシアノ基で修飾されたアニオンは、エンタルピーが小さく (絶対値として大きく)、CO₂と強く相互作用 (ルイス酸-塩基相互作用) していることが示唆される。同様の修飾効果はカチオンでも認められ、例えば、エーテル基やエステル基を有する [N_{112,20201}]⁺ や [N_{112,2001}]⁺ は、それぞれの非修飾カチオン ([N₁₁₂₇]⁺, [N₁₁₂₅]⁺)

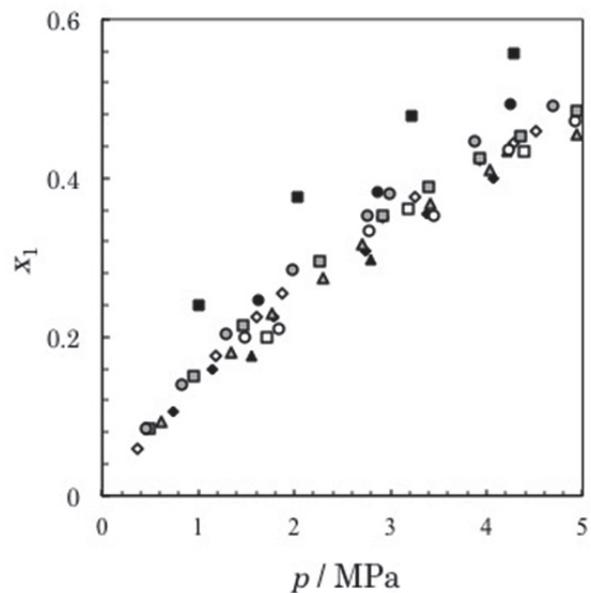


Fig.3 CO₂ solubilities (mole fraction scale) in the [Tf₂N]⁻ ionic liquids at 333.2 K. ■, [C₆H₄F₉mim][Tf₂N]; ◆, [C₂mim][Tf₂N]; ◇, [C₄mim][Tf₂N]; □, [C₆mim][Tf₂N]; ○, [C₆mim][Tf₂N]; ●, [C₈mim][Tf₂N]; ▲, [N₁₁₁₄][Tf₂N]; ■, [N₁₁₂₅][Tf₂N]; ●, [N₁₁₂₇][Tf₂N]; ▲, [Pyr₁₃][Tf₂N].

Table 2 Henry constants of CO₂ and thermodynamic properties of CO₂ absorption in ionic liquids at 313.15 K.

ionic liquid	k_H/MPa	$\Delta_{\text{sol}}G/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sol}}H/\text{kJ mol}^{-1}$	$T\cdot\Delta_{\text{sol}}S/\text{kJ mol}^{-1}$
[C ₂ mim][Tf ₂ N]	4.54	9.92	-13.7	-23.6
[C ₂ mim][EtSO ₄]	11.1	12.3	-11.4	-23.7
[C ₂ mim][B(CN) ₄]	4.33	9.81	-13.9	-23.7
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	4.32	9.80	-13.5	-23.3
[C ₄ mim][BF ₄]	7.42	11.2	-14.8	-26.0
[C ₄ mim][PF ₆]	6.81	11.0	-14.4	-25.4
[C ₆ mim][Tf ₂ N]	3.90	9.08	-13.2	-22.3
[N ₁₁₂₇][Tf ₂ N]	3.82	9.48	-13.6	-23.1
[N _{112.2O2O1}][Tf ₂ N]	3.83	9.49	-12.7	-22.3
[N ₁₁₂₅][Tf ₂ N]	4.03	9.62	-12.8	-22.4
[N _{112.2COO1}][Tf ₂ N]	4.41	9.86	-13.7	-23.6

と比較して、より小さなエンタルピーを示す。一方、[C₄mim]⁺系イオン液体に注目すると、親和性は[C₄mim][BF₄], [C₄mim][PF₆], [C₄mim][Tf₂N]の順に低下するが、溶液構造の変化(エントロピー)の序列は逆であり、結果として[C₄mim][Tf₂N]が最も多くCO₂を吸収できる。CO₂の物理吸収では、エンタルピー効果と共にエントロピー効果も強く影響することがわかる。このエントロピーの優位性は、アニオンの負電荷が分散してカチオンとの静電相互作用が弱くなったことに由来すると考えられる。分子動力学法のシミュレーションにより、イオン間の相互作用が弱いと、CO₂が溶解する空間を形成し易くなることが指摘されている。²³⁾

筆者らは、物理吸収プロセスを模擬して、[C₄mim][Tf₂N]を用いたCO₂分離試験を行った(298 K, 2 MPa, CO₂濃度 = 25%, N₂-balance)。²⁴⁾比較対象として、SelexolTMと類似の分子構造を持つPEG400(ポリエチレングリコール, 分子量400)および水を用いた。いずれの吸収液でも、流量比が大きくなると処理ガス中のCO₂濃度は低下したが、その濃度は水、PEG400, [C₄mim][Tf₂N]の順に低くなった。処理ガスに対して吸収液の流量比を大きくすると、[C₄mim][Tf₂N]の場合は約3%までCO₂濃度が低下しており、PEG400よりも約20%も効率的にCO₂を除去できることを実証した。H₂Sが1%共存する混合ガスでは、H₂Sの溶解度が大きいために、²⁵⁾CO₂の吸収が阻害され、処理ガス中のCO₂濃度はやや高くなるものの、H₂Sを選択的に除去可能である。

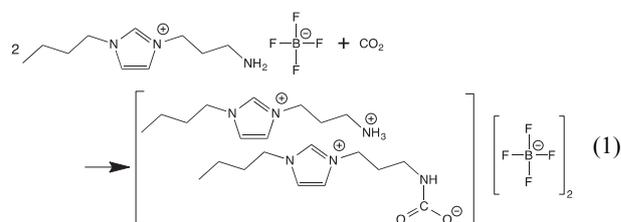
CO₂分離回収以外の応用技術として、イオン液体と超臨界CO₂を用いた反応分離プロセスがある。²⁶⁾この場合、超臨界CO₂が抽剤であり、イオン液体を損失することなく、イオン液体中の化合物を選択的に分離可能である。CO₂の圧力を常圧に戻すことで、イオン液体への残存なく、そのほとんどを回収・再利用できる。また、イオン液体中に均一触媒を固定化して化学反応を行い、生成物を超臨界CO₂で抽出する、フロー型の連続反応システムが提案されており、酸化、水素化、ヒドロホルミル化など、様々なガス種を用いた化学反応について検討が行われている。^{27,28)}

3. CO₂系(化学吸収)

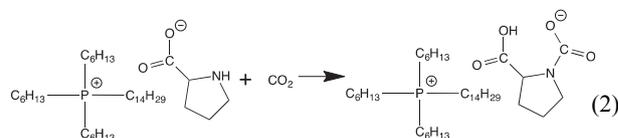
2節で述べた物理吸収性イオン液体は高圧高濃度のCO₂を含む発生源からのCO₂分離回収に有効であるが、低圧低濃度CO₂の発生源に対しては化学吸収性イオン液体が有利である。化学吸収性のイオン液体は、アミンに代表される塩基性吸収剤を溶解させたイオン液体²⁹⁾と分子構造中にCO₂と化学反応性の置換基を有するイオン液体に大別される。本稿では後者について解説する。

2002年にDavisら³⁰⁾により、イミダゾリウムカチオンのアルキル側鎖末端にアミノ基を導入したイオン液体

([C₃NH₂bim][BF₄])が報告された。カチオンの側鎖に導入したアミノ基は、Scheme 1で示すように、CO₂と化学反応してカルバミン酸([C₃(NH-CO₂H)bim][BF₄])を生成した後、プロトンを放出して双性イオンとなる。放出されたプロトンは他のカチオンのアミノ基に付加して2価のジカチオンを生成するため、2分子の[C₃NH₂bim][BF₄]が1分子のCO₂と反応する。



これ以降、CO₂化学吸収機能を有するイオン液体の研究が進められてきた。アミノ基を持つ他のイオン液体として、アミノ酸系イオン液体が広く調べられている。4級アンモニウムをカチオンとするアラニン酸塩([N_{222n}][Ala], n = 1, 2, 4)は、Scheme 1の反応機構と同様に、イオン液体とCO₂がおおよそ2:1で反応する。³¹⁾一方、Brenneckeら³²⁾は、[P_{666,14}]⁺をカチオンとしたプロリン酸塩([Pro])やメチオニン酸塩([Met])を合成し、それらのイオン液体がCO₂とほぼ1:1で反応することを報告した。アミノ酸アニオンとCO₂が反応して生成するカルバミン酸からプロトンが脱離した2価のジアニオンが不安定であり、プロトンがアニオン内のカルボキシル基に移行するので、他のアミノ基を不活性化しないためと考えられている(Scheme 2)。[P_{666,14}][Pro]および[P_{666,14}][Met]のCO₂吸収熱は、-80 kJ (mol-CO₂)⁻¹, -64 kJ (mol-CO₂)⁻¹であり、30 wt%モノエタノールアミン水溶液と同等もしくはやや小さい。他のアミノ酸系ホスホニウム塩([Leu], [isoLeu], [Sar])でも、[L-Ala]や[β-Ala]を除いて、同様のCO₂吸収反応が進行することが見出されている。³³⁾アミノ酸系イオン液体は優れたCO₂吸収量を示すものの、その反応性が高いため、高温でもCO₂吸収量が大きく、温度依存性が小さい点が課題である。^{33,34)}加熱によりCO₂を放散して吸収液を再生する場合、CO₂吸収量の温度依存性が乏しいと、再生に高温が必要となり、実用的なプロセスでは不利となる。



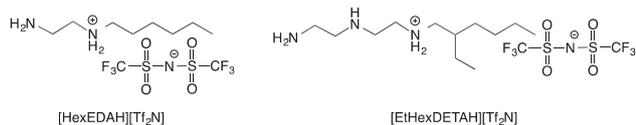


Fig.4 Chemical structures of polyaminium ionic liquids.

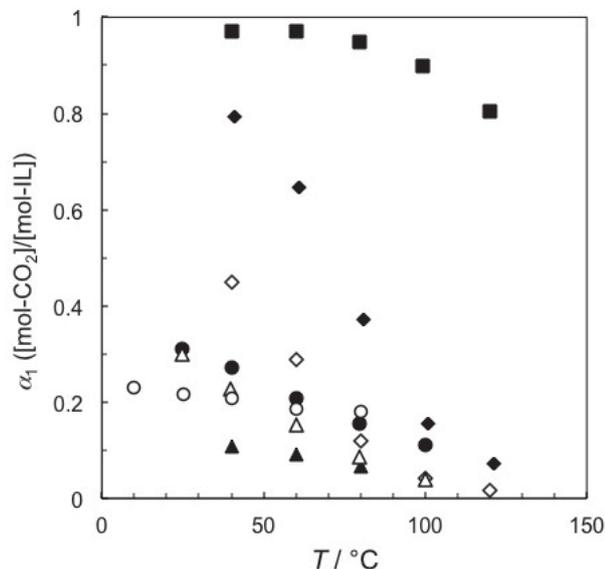
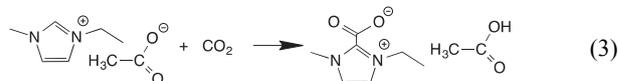


Fig.5 CO₂ solubilities per mole of ionic liquid chemical absorbents at the partial CO₂ pressure of 0.10 MPa. ■, [P₄₄₄₄][Pro]; ◆, [EtHexDETA][Tf₂N]; ◇, [HexEDA][Tf₂N]; ●, [C₂mim][AcO]; △, [N_{122,60H}][AcO]; ○, [P_{444,12}][AcO]; ▲, [N₁₂₂₇][AcO].

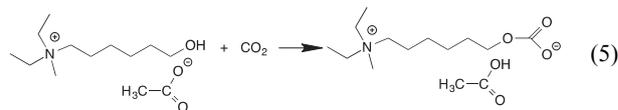
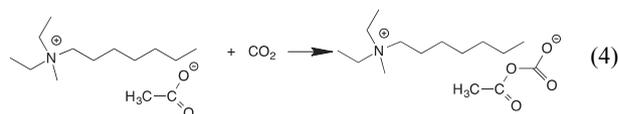
筆者らは、中温域でも CO₂ を放散可能な化学吸収性イオン液体の開発を目的として、Fig.4 に示すようなポリアミニウム系イオン液体の合成を試みた。³⁵⁾ ポリアミニウム系イオン液体の CO₂ 吸収反応は Scheme 1 と同様であり、CO₂ 吸収に伴いジカチオンが生成するため、活性を有するアミノ基 2 つに対して 1 つの CO₂ が吸収される (ポリアミニウムの 1 つのアミノ基は 4 級化するため CO₂ と化学反応しない)。Fig.5 にポリアミニウム系イオン液体の CO₂ 吸収量の温度依存性を示す。ここで、CO₂ 回収量とは、低温条件下と高温条件下における CO₂ 吸収量の差であり、プロットの傾きが大きいほど、より多量の CO₂ を回収できることを意味する。ポリアミニウム系イオン液体の多くは CO₂ 吸収量の温度依存性が大きく、~ 80 °C 程度の中温域でも室温で吸収した CO₂ の半分以上を放散して回収可能である。この回収量は、典型的なアミノ酸塩 ([P₄₄₄₄][Pro]) や商用吸収液 (30 wt%モノエタノールアミン水溶液) と比較して、それぞれ 4 倍および 2 倍近くの値に相当する (室温 ~ 120 °C の温度サイクルを想定)。ポリアミニウム系イオン液体が優れた温度依存性を示すメカニズムは未だ明らかではないが、ポリアミンの一部のアミノ基がプロトン化されることで、他のアミノ基の塩基性が適切に弱められたためと推測している。

アミノ基がフリーな化学吸収性イオン液体も提案されており、代表的なものとしてカルボキシレートアニオンとするイオン液体が挙げられる。カルボン酸の酸性度が小さいほど (カルボキシレートの塩基性が強いほど) CO₂ 吸収量が増加する傾向を示し、1,3-ジアルキルイミダゾリウムの [AcO] 塩や [C₃CO₂] 塩は CO₂ を化学的に吸収するが、[CF₃CO₂] 塩は化学吸収機能を持たない。³⁶⁾ 筆者らは、[C₂mim]⁺ をカチオンとする一連のカルボキシレート塩の CO₂ 吸収熱を実測し、[C₂mim][AcO] の吸収熱 (-40.5 kJ

(mol-CO₂)⁻¹) が 30 wt%モノエタノールアミン水溶液の半分程度であること、CO₂ 吸収量が高いほど吸収熱が高くなることを明らかにした。³⁷⁾ また、Scheme 3 のように、[C₂mim][AcO] ではイミダゾリウム環の 2-位に CO₂ が付加した双性イオンと酢酸が生成する反応機構が提案されている。³⁸⁾



筆者らは、カルベン型の反応部位を持たないアンモニウムやホスホニウムからなるアセテート系イオン液体に注目し、それらの CO₂ 吸収特性を調べた。³⁹⁾ Fig.5 に示すように、カチオンを [N₁₂₂₇]⁺ や [P_{444,12}]⁺ にすると、[C₂mim][AcO] と比べて、CO₂ 吸収量が低下し、温度依存性も小さくなる。一方、4 級アンモニウムにヒドロキシル基を導入した [N_{122,60H}]⁺ では、非修飾の [N₁₂₂₇]⁺ と比べて、CO₂ 吸収量と温度依存性が共に増大した。[N_{122,60H}][AcO] は室温近傍で吸収した CO₂ の 8 割以上を 100 °C 以下で放散し、CO₂ 回収量は [C₂mim][AcO] を上回る。これら CO₂ 吸収特性の違いは、イオン液体と CO₂ の反応機構が異なることに由来する。Scheme 4 に示すように、[N₁₂₂₇][AcO] では [AcO]⁻ と CO₂ が直接反応する。また、[P_{444,12}][AcO] の CO₂ 吸収は不可逆で、CO₂ は α -位の炭素と反応してホスフィンイリドを生成する。一方、[N_{122,60H}][AcO] では、CO₂ がカチオンの OH 基に付加し、双性イオンと酢酸を生成する (Scheme 5)。イミダゾリウムやヒドロキシル基などを持つカルボキシレート系イオン液体では、プロトン移行により分子性のカルボン酸を生じるため、CO₂ 吸収に伴う顕著な粘度増加が防げ、場合によっては粘度低下が起こることを見出している。⁴⁰⁾ 本稿では詳細を割愛したが、アルコキシドやアゾレートアニオンとするイオン液体も、アミノ基がフリーで、CO₂ を化学吸収することが報告されている。⁴¹⁻⁴⁴⁾



化学吸収液として [C₄mim][AcO] を用いた場合、燃焼排ガスからの CO₂ 分離回収に必要なエネルギーとコストが試算されている。⁴⁵⁾ 従来の化学吸収プロセスで用いられる放散塔をフラッシュドラムに置換できるため、設備コストおよび装置サイズを 1 割程度低減できる。さらに、30 wt%モノエタノールアミン水溶液を用いた場合と比較して、消費エネルギーを約 16 %削減できると報告されている。筆者らは、真空スイングと低温廃熱を利用した極低濃度 CO₂ の分離回収技術を提案している。⁴⁶⁾ 4000 ppm の CO₂ を含む混合ガス (N₂-balance, 全圧は 0.10 MPa) を [C₄mim][AcO] に吸収させると、処理ガス中の CO₂ 濃度を 200 ppm 以下に低減できた。その後、80 °C で減圧してイオン液体を再生した。このサイクルを 10 回ほど繰り返しても CO₂ 吸収性能に劣化は認められず、処理ガス中の CO₂ 濃度は常に 200 ppm 程度を維持できた。揮発性を持つ従来の化学吸収液には適用できない真空スイングを用いた再生法も、イオン液体には適用可能である。

4. NH₃系・H₂O系

CO₂ 以外のガス種についても溶解度が調べられており、CO₂ に対する選択性が明らかにされている。例えば、[C₄mim][PF₆]⁻に対する H₂, N₂, CH₄, C₂H₆ の溶解度は、それぞれ、CO₂ の 2.4 %, 4.3 %, 7.1 %, 25 % である。²⁰⁾ 一般に、これら双極子モーメントを持たないガス種では、溶解度の大きさはイオン液体に依存するものの、溶解度の序列に大きな変化はない。⁴⁷⁻⁴⁹⁾ 一方、双極子モーメントを持つガス種 (NH₃, 水蒸気, CO₂ 以外の酸性ガス, ハイドロフルオロカーボン等) の溶解度の序列は、この限りではなく、イオン液体の種類に依存し、CO₂ と同様にアニオン依存性などが強く表れることがある。

NH₃ に注目すると、Cl⁻ や [PF₆]⁻ をアニオンとするイオン液体の方が [Tf₂N]⁻ 系イオン液体よりも吸収量が多い。⁵⁰⁾ 2 節で述べたように、[Tf₂N]⁻ は CO₂ の物理吸収では優れた性能を示すアニオンである。また、CO₂ 物理吸収では負の効果をもたらしたヒドロキシル基は、NH₃ 吸収量を大幅に増加できることが明らかにされている。⁵¹⁾ COSMO-RS を用いた推算では、ヒドロキシル基と NH₃ の水素結合が吸収量改善の重要な因子であるとされている。これらの結果は、CO₂ の物理吸収ではエントロピー的な寄与が大きかったのに対して、NH₃ の吸収ではエンタルピー的な寄与が支配的になるためと推測される。筆者らは、NH₃ 吸収量の向上を目的として、プレンステッド酸置換基をカチオンの側鎖に導入した酸性イオン液体に注目した。⁵²⁾ [Tf₂N]⁻ 系イオン液体の NH₃ 吸収量の温度依存性を Fig.6 に示す。[N_{111,1COOH}]⁺ や [C₄SO₃Hmim]⁺ は、非修飾の [N₁₁₁₄]⁺ や [C₂mim]⁺ と比較して、7 倍以上のアンモニアを吸収できる。これら酸性イオン液体の NH₃ 吸収量は、ヒドロキシル基を持つ [C₂OHmim]⁺ や [N_{111,2OH}]⁺ と比べても 2 倍近く大きい。NMR およびラマン分光分析により、カルボキシル基、スルホニル基、ヒドロキシル基は NH₃ と強く相互作用し、プロトン移行した NH₄⁺ を生成することを見出している。一方、非修飾のイオン液体中では分子性の NH₃ のみの物理吸収が確認されている。

イオン液体の水蒸気吸収特性は、複数の研究グループにより報告されている。Table 3 は [C₄mim]⁺ をカチオンとする

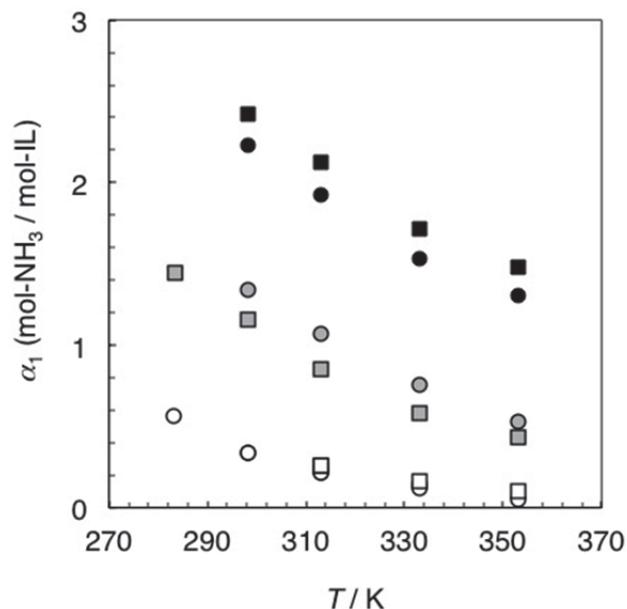


Fig.6 NH₃ solubilities per mole of ionic liquid at the partial NH₃ pressure of 0.10 MPa. ■, [N_{111,1COOH}][Tf₂N]; ●, [C₄SO₃Hmim][Tf₂N]; ●, [C₂OHmim][Tf₂N]; ■, [N_{111,2OH}][AcO]; □, [N₁₁₁₄][Tf₂N]; ○, [C₂mim][Tf₂N].

Table 3 Water activity coefficients at infinite dilution in the [C₄mim]⁺ ionic liquids.

Ionic liquid	γ_w^∞
[C ₄ mim][AcO]	0.013
[C ₄ mim]Cl	0.025
[C ₄ mim]Br	0.045
[C ₄ mim][C ₁ SO ₃]	0.097
[C ₄ mim][CF ₃ CO ₂]	0.133
[C ₄ mim][Tos]	0.167
[C ₄ mim][SCN]	0.302
[C ₄ mim][TfO]	0.929

イオン液体における水の無限希釈活量係数である。⁵³⁾ [AcO] が最も小さく、Cl, Br, [C₁SO₃], [CF₃CO₂], [Tos], [SCN], [TfO] の順に増加し、オキソ酸やハロゲンアニオンからなるイオン液体が水蒸気と高い親和性を持つことがわかる。一方、フッ素や嵩高い炭化水素基を持つアニオンの水蒸気吸収能は低い。Fig.7 にイオン液体の水蒸気吸収量の圧力依存性を示す。⁵⁴⁻⁵⁹⁾ フッ素置換されていないオキソ酸塩に注目すると、1000 Pa 以下の低圧力域で吸収量が急激に増加し、高圧力域で変化が小さくなる。一方、フッ素原子を持つ [N₀₁₂₂][TfO] の水蒸気吸収量は、水蒸気圧に対してほぼ直線的に増加する。同種のアニオンを持つイオン液体を比較すると、水蒸気吸収においてもカチオンの影響は小さく、アニオン依存性が大きいことがわかる。ただし、ヒドロキシル基のような水素結合性の置換基を導入したカチオンは、水蒸気吸収量の増加に有効であることが見出されている。⁶⁰⁾ イオン液体と水の親和性を理解するため、イオン液体水溶液系の過剰エンタルピー (混合熱) が求められている。⁶⁰⁻⁶⁵⁾ 水蒸気を多量に吸収するイオン液体では過剰エンタルピーが小さくなり (発熱側へシフトする)、水と相分離するような水蒸気吸収量に劣るイオン液体は正の過剰エンタルピーを示す。この過剰エンタルピーと水蒸気吸収量には相関性があり、NH₃ 吸収と同様に、エントロピー効果よりもエンタルピー効果が支配的であることが指摘されている。また、赤外分光法⁶⁶⁾ や分子動力学計算⁶⁷⁾ により、上述したイオン液体の水蒸気吸収量の序列は、水とアニオンの間の水素結合の強さで概ね説明できると報告されている。

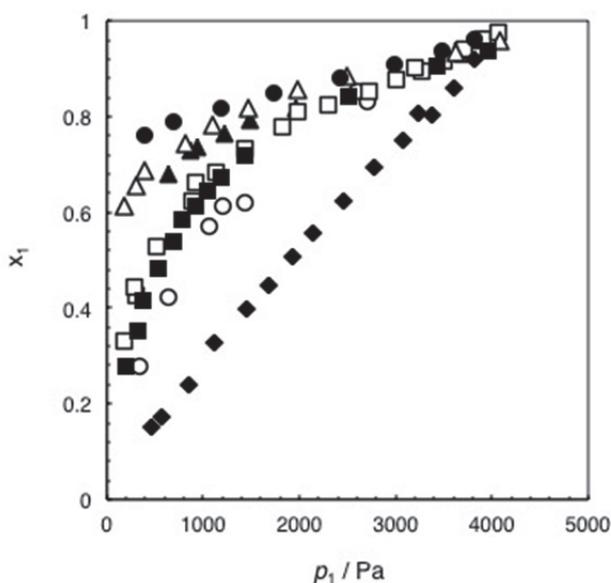


Fig.7 Vapor-liquid equilibria for the water (1) + ionic liquid (2) systems at 293 K. △, [C₂mim][AcO]; ▲, [N₁₁₁₁][AcO]; □, [C₂mim][C₁SO₃]; ■, [N₀₁₂₂][C₁SO₃]; ○, [C₂mim][C₂SO₄]; ◆, [N₀₁₂₂][TfO]; ●, LiBr.

すなわち、オキソ酸やハロゲンのような水素結合受容性の強いアニオンは、水素結合を介して水と強く相互作用するため、高い水蒸気吸収量を示すと考えられる。

イオン液体は、NH₃ や水蒸気を冷媒とする吸収式ヒートポンプの吸収液として注目されている。^{64,68)} 従来技術では、NH₃ と水蒸気の吸収液として、それぞれ水と臭化リチウム水溶液が用いられているが、いずれも低温条件下や低水蒸気圧条件下における凝固が課題である。イオン液体は幅広い温度範囲で液体として存在できるため、この問題を解決可能である。[C₄mim][PF₆]を吸収液とした NH₃ 吸収式ヒートポンプは、NH₃/水系と比較して、成績係数を8%程度向上可能と報告されている。⁶⁸⁾ 上述したような NH₃ 吸収に優れたイオン液体を用いることで、一層の性能向上が期待される。一方、水蒸気を冷媒とした吸収式ヒートポンプでも、イオン液体系の成績係数は臭化リチウム系とほぼ同等の性能を示すことが報告されている。^{64,68)} また、イオン液体を用いることで金属材料の腐食を低減可能なことが指摘されている。水蒸気吸収式ヒートポンプの成績係数をさらに向上するためには、イオン液体の水蒸気吸収量・吸収速度の増加や吸収液の再生エネルギーの低減が必要である。今後、イオン液体のカチオンとアニオンの組合せや分子構造の修飾により、種々の水蒸気吸収式ヒートポンプの温度・圧力条件に適した水蒸気の吸放出サイクルを可能とする吸収液の開発が期待される。

5. おわりに

本稿では、イオン液体のガス吸収特性を、相平衡、熱力学量、分子間相互作用などに基づいて解説し、イオン液体のガス吸収機能を活かした幾つかの応用技術（ガス分離回収、ヒートポンプなど）を紹介した。イオン液体のガスの物理吸収量については報告例が多く、イオン液体の分子構造がガス吸収特性に及ぼす影響について、マクロおよびミクロな観点から体系的な整理が進められている。一方、化学反応が伴うガス吸収の場合、新規イオン液体の開発と純ガス条件における吸収量の測定が主流であり、実プロセスで必要となるガス組成や温度・圧力依存性に関する情報は未だ限られている。また、当該イオン液体群に対する分光学および熱力学的な分析はさらに不足しており、化学吸収性イオン液体の研究を進展させる上でメカニズムの解明が一層重要と考えられる。今後、多様な分析技術を駆使して、これらイオン液体中における吸収熱量や溶液構造、分子間相互作用などについて研究を進め、化学吸収性イオン液体の科学の体系化を図ることで、イオン液体+ガス系を活用した技術のさらなる発展を期待したい。

文 献

- イオン液体研究会監修、「イオン液体の科学—新世代液体への挑戦」、丸善 (2012)。
- 渡邊正義監修、「イオン液体研究最前線と社会実装」、シーエムシー出版 (2016)。
- L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, and J. F. Brennecke, *Nature* **399**, 28-29 (1999)。
- S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **108**, 20355-20365 (2004)。
- M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon, and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **111**, 9001-9009 (2007)。
- T. Makino, M. Kanakubo, Y. Masuda, and H. Mukaiyama, *J. Sol. Chem.* **43**, 1601-1613 (2014)。
- T. Makino, M. Kanakubo, T. Umecky, A. Suzuki, T. Nishida, and J. Takano, *Fluid Phase Equilib.* **360**, 253-259 (2013)。
- T. Makino, M. Kanakubo, and T. Umecky, *J. Chem. Eng. Data* **59**, 1435-1440 (2014)。
- D. Almantariotis, T. Gefflaut, A. A. H. Padua, J.-Y. Coxam, and M. F. Costa Gomes, *J. Phys. Chem. B* **114**, 3608-3617 (2010)。
- T. Makino, M. Kanakubo, T. Umecky, and A. Suzuki, *J. Chem. Eng. Data*, **58**, 370-376 (2013)。
- T. Makino, M. Kanakubo, T. Umecky, A. Suzuki, T. Nishida, and J. Takano, *J. Chem. Eng. Data* **57**, 751-755 (2012)。
- T.K. Carlisle, J.E. Bara, C.J. Gabriel, R.D. Noble, D.L. Gin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 7005-7012 (2008)。
- S. M. Mahurin, T. Dai, J. S. Yeary, H. Luo, and S. Dai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 14061-14069 (2011)。
- Y. Deng, P. Husson, A.-M. Delort, P. Besse-Hoggan, M. Sancelme, and M. F. Costa Gomes, *J. Chem. Eng. Data* **56**, 4194-4202 (2011)。
- S. G. Kazarian, B. J. Briscoe, and T. Welton, *Chem. Commun.* 2047-2048 (2000)。
- T. Seki, J.-D. Grunwaldt, and A. Baiker, *J. Phys. Chem. B* **113**, 114-122 (2009)。
- R. Babarao, S. Dai, and D.-E. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **115**, 9789-9794 (2011)。
- J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer, and M. F. Costa Gomes, *J. Solution Chem.* **36**, 967-979 (2007)。
- A. H. Jalili, A. Mehdizadeh, M. Shokouhi, A. N. Ahmadi, M. Hosseini-Jenab, and F. Fateminassab, *J. Chem. Thermodyn.* **42**, 1298-1303 (2010)。
- J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer, and M. F. Costa Gomes, *Fluid Phase Equilib.* **240**, 87-95 (2006)。
- J. Jacquemin, M. F. Costa Gomes, P. Husson, and V. Majer, *J. Chem. Thermodyn.* **38**, 490-502 (2006)。
- D. Almantariotis, O. Fandinò, J.-Y. Coxam, and M. F. Costa Gomes, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **10** 329-340 (2012)。
- X. Huang, C. J. Margulis, Y. Li, and B. J. Bern, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17842-17851 (2005)。
- 金久保光央, 未来材料 **10**, 40 (2010)。
- A. H. Jalili, M. Safavi, C. Ghotbi, A. Mehdizadeh, M. Hosseini-Jenab, and V. Taghikhani, *J. Phys. Chem. B* **116**, 2758-2774 (2012)。
- M. Roth, *J. Chromatogr. A* **1216**, 1861-1880 (2009)。
- D. J. Cole-Hamilton, *Science* **299**, 1702-1706 (2003)。
- F. Jutz, J.-M. Andanson, and A. Baiker, *Chem. Rev.* **111**, 322-353 (2011)。
- D. Camper, J. E. Bara, D. L. Gin, and R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 8496-8498 (2008)。
- E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, and J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 926-927 (2002)。
- H. Yu, Y.-T. Wu, Y.-Y. Jiang, Z. Zhou, and Z.-B. Zhang, *New J. Chem.* **33**, 2385-2390 (2009)。
- B. E. Gurkan, J. C. de la Fuente, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider, and J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 2116-2117 (2010)。
- B. F. Goodrich, J. C. de la Fuente, B. E. Gurkan, Z. K. Lopez, E. A. Price, Y. Huang, and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **115**, 9140-9150 (2011)。
- T. Makino, M. Kanakubo, E. Kamio, H. Takaba, and H. Matsuyama, *Fluid Phase Equilib.* **420**, 89-96 (2016)。
- M. Kanakubo, T. Makino, S. Nakayama, and M. Iida, 6th International Congress on Ionic Liquids, Korea (2015)。
- A. Yokozeki, M. B. Shiflett, C. P. Junk, L. M. Grieco, and T. Foo, *J. Phys. Chem. B* **112**, 16654-16663 (2008)。
- T. Makino, T. Umecky, and M. Kanakubo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 12949-12961 (2016)。
- G. Gurau, H. Rodríguez, S. P. Kelley, P. Janiczek, R. S. Kalb, and R. D. Rogers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 12024-12026 (2011)。
- T. Makino, T. Umecky, Y. Kameda, M. Kanakubo, 6th International Congress on Ionic Liquids, Korea (2015)。

- 40) M. Kanakubo, T. Makino, T. Umecky, *J. Mol. Liq.* **217**, 112-119 (2016).
- 41) C. Wang, H. Luo, D. Jiang, H. Liand, and S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 5978-5981 (2010).
- 42) C. Wang, H. Luo, H. Li, X. Zhu, B. Yu, and S. Dai, *Chem. Eur. J.* **18**, 2153-2160 (2012).
- 43) C. Wang, X. Luo, H. Luo, D. E. Jiang, H. Li, and S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 4918-4922 (2011).
- 44) B. Gurkan, B. F. Goodrich, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, M. Massel, S. Seo, T. P. Senftle, H. Wu, M. F. Glaser, J. K. Shah, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, and W. F. Schneider, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3494-3499 (2010).
- 45) M. B. Shiflett, D. W. Drew, R. A. Cantini, and A. Yokozeki, *Energy Fuels* **24**, 5781-5789 (2010).
- 46) M. Kanakubo, T. Umecky, T. Makino, A. Suzuki, and M. Sakurai, *Fluid Phase Equilib.* **420**, 74-82 (2016).
- 47) J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **109**, 6336-6374 (2005).
- 48) J. Jacquemin, M. F. Costa Gomes, P. Husson, and V. Majer, *J. Chem. Thermodyn.* **38**, 490-502 (2006).
- 49) A. Finotello, J. E. Bara, D. Camper, and R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 3453-3459 (2008).
- 50) A. Yokozeki and M. B. Shiflett, *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 1605-1610 (2007).
- 51) J. Palomar, M. Gonzalez-Miquel, J. Bedia, F. Rodriguez, and J. J. Rodriguez, *Sep. Purif. Technol.* **82**, 43-52 (2011).
- 52) T. Makino and M. Kanakubo, 26th EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Austria (2016).
- 53) H. Passos, I. Khan, F. Mutelet, M. B. Oliveira, P. J. Carvalho, L. M. N. B. F. Santos, C. Held, G. Sadowski, M. G. Freire, and J. A. P. Coutinho, *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 3737-3748 (2014).
- 54) I. A. Sumartschenkowa, S. P. Verevkin, T. V. Vasiltsova, E. Bich, and A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data* **51**, 2138-2144 (2006).
- 55) N. C. Merkel, C. Römich, R. Bernewitz, H. Künemund, M. Gleiß, S. Sauer, T. J. S. Schubert, G. Guthausen, and K. Schaber, *J. Chem. Eng. Data* **59**, 560-570 (2014).
- 56) S. Popp, A. Bösmann, R. Wölfel, and P. Wasserscheid, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **3**, 750-757 (2015).
- 57) N. Merkel, C. Weber, M. Faust, K. Schaber, *Fluid Phase Equilib.* **394**, 29-37 (2015).
- 58) C. Römich, N. C. Merkel, A. Valbonesi, K. Schaber, S. Sauer, and T. J. S. Schubert, *J. Chem. Eng. Data* **57**, 2258-2264 (2012).
- 59) K. R. Patil, A. D. Tripathi, G. Pathak, and S. S. Katti, *J. Chem. Eng. Data* **35**, 166-168 (1990).
- 60) L. E. Ficke and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **114**, 10496-10501 (2010).
- 61) H. Katayanagi, H. Shimosaki, K. Miki, P. Westh, and Y. Koga, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19451-19457 (2004).
- 62) L. E. Ficke, H. Rodriguez, and J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **53**, 2112-2119 (2008).
- 63) L. P. N. Rebelo, V. Najdanovic-Visak, Z. P. Visak, M. Nunes da Ponte, J. Szydlowski, C. A. Cerdeiriña, J. Troncoso, L. Romani, J. M. S. S. Esperança, H. J. R. Guedes, and H. C. de Sousa, *Green Chem.* **6**, 369-381 (2004).
- 64) A. Yokozeki and M. B. Shiflett, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 9496-9503 (2010).
- 65) L. D. Simoni, L. E. Ficke, C. A. Lambert, M. A. Stadtherr, and J. F. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 3893-3901 (2010).
- 66) L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, and T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 5192-5200 (2001).
- 67) W. Shi, K. Damodaran, H. B. Nulwala, and D. R. Luebke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 15897-15908 (2012).
- 68) M. Seiler, A. Kühn, F. Ziegler, and X. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 16519-16546 (2013).