

# イオン液体の凝縮性ガス吸収特性とその応用

## Solubility of condensable gases in ionic liquids and their applications

国立研究開発法人産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門  
Research Institute for Chemical Process Technology, AIST

研究員 **河野 雄樹**  
Yuki Kohno (Researcher)

主任研究員 **牧野 貴至**  
Takashi Makino (Senior Researcher)

研究グループ長 **金久保 光央**  
Mitsuhiro Kanakubo (Group Leader)



### キーワード

イオン液体、蒸気吸収、省エネルギー技術

## 01 | はじめに

常温近傍に融点を持つ液体の塩であるイオン液体は、極めて低い蒸気圧や熱的・化学的安定性、導電性、様々な化合物の溶解性など、一般的な有機溶媒に無い特徴を持つ溶媒として、科学的及び工学的に注目されている。また、イオン液体は「デザイン溶媒」とも呼ばれ、イオン液体を構成するカチオン・アニオンの組合せや分子修飾により、目的や用途に合わせて機能をファインチューニングすることも可能である。そのため、反応・分離溶媒、電解質、潤滑剤、分散剤、帯電防止剤など、イオン液体の特徴を生かした利用技術の研究が盛んに進められている。

我々の研究グループでは、イオン液体を用いた省エネルギーかつ低環境負荷なガス吸収分離および関連技術の開発に取り組んでいる<sup>1)-3)</sup>。イオン液体は蒸気圧を殆ど持たないため、従来吸収液でしばしば問題となる揮発損失や可燃性を低減できる。さらに、イオン液体の分子構造を最適化することで、特定ガスに対する吸収性能を向上できる。これまでに、CO<sub>2</sub>をはじめ、幅広いガス種を対象としてイオン液体のガス吸収特性が調べられている<sup>3)</sup>。本稿では、水蒸気や溶剤蒸気等の凝縮性ガスに注目し、イオン液体の蒸気吸収特性を分子構造と関連付けて述べ、その応用技術について概説する。

別され、Brønsted酸と塩基の混合によりプロトン移行で生成するプロトン性イオン液体と、プロトン移行を伴わない非プロトン性イオン液体がある。図1に示した通り、カチオン種としてはアルキル鎖長の異なるイミダゾリウム、ピリジニウム、アンモニウム系カチオンや、これらをヒドロキシル基で修飾したカチオンが用いられている。一方、アニオン種としてはカルボン酸、リン酸、スルホン酸等のオキシ酸や、[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>や[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[TfO]<sup>-</sup>などのフッ素を含むアニオンが調べられている。

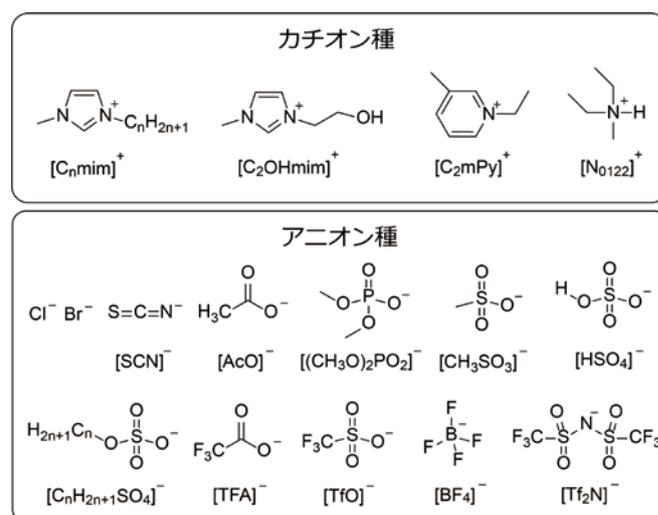


図1 イオン液体の構成カチオン・アニオンの分子構造と略号

## 02 | イオン液体の凝縮性ガス吸収特性

### 02-1 水蒸気

水蒸気吸収特性が評価されているイオン液体は2種類に大

図2にイオン液体-水二成分系の気液平衡関係をまとめた<sup>4)-13)</sup>。この図は液相の水のモル分率(x<sub>1</sub>)と気相の蒸気圧の関係をプロットしたものであり、所定の蒸気圧におけるイオン液体の水蒸気吸収量を示している。なお、イオン液体の蒸気圧は無視で

きるほど小さいため、気相成分は全て水蒸気であるとみなせる。また、代表的な無機塩である臭化リチウム(LiBr)-水二成分系の気液平衡関係も比較のため示した<sup>14)</sup>。

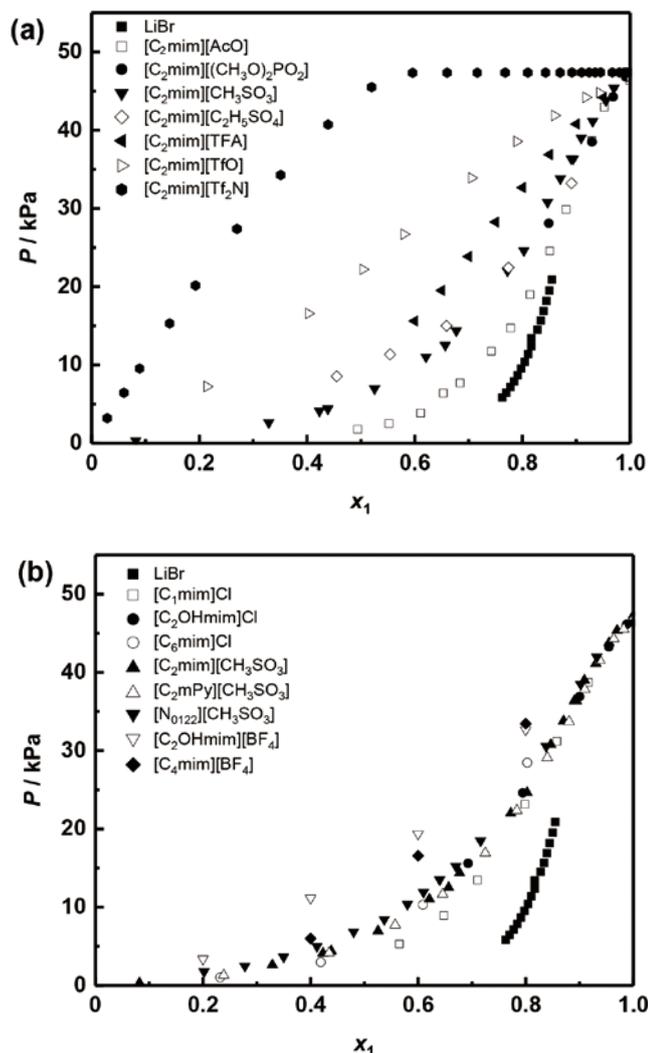


図2 イオン液体-水二成分系の液相の水のモル分率( $x_1$ )と水蒸気圧の関係( $T=80^\circ\text{C}$ ; a: アニオン構造の影響、b: カチオン構造の影響)

一定の蒸気圧において各吸収液の水蒸気吸収量を比較すると、無機塩であるLiBrが最も大きい(図2)。LiBrに次いで水蒸気吸収量の大きい[C<sub>2</sub>mim][AcO]は、 $x_1$ が0.7くらいまで10 kPa以下の水蒸気圧を示し、それ以降は水蒸気圧が急激に上昇する。一方、[C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]のように水と相分離するイオン液体は、 $x_1$ の上昇に伴い直線的に水蒸気圧が上昇し、飽和水蒸気圧に到達する。イオン液体の水蒸気吸収量はアニオン構造に強く依存し、[C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>をカチオンとするイオン液体では、[AcO]<sup>-</sup> > [(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> > [CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> > [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > [TFA]<sup>-</sup> > [TfO]<sup>-</sup> > [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>の順で水蒸気吸収能が低下する。オキソ酸アニオンが高い水蒸気吸収能を示し、フッ素を導入したアニオンの吸収能は低い。水蒸気吸収能が特に優れる[C<sub>2</sub>mim][AcO]と水分子との相互作用について、分子動力学シミュレーションによる研究がなされており、[AcO]の酸素と水分子が強い水素結合を形成することが報告されている<sup>15)</sup>。このことは、水蒸気吸収におけるアニオンの水素結合能の重要性を示しており、

アニオンが水素結合アクセプターとして働いていると考えられる<sup>15),16)</sup>。

イオン液体のカチオン構造に注目すると、図2bに示すように、水蒸気吸収量の変化はアニオンほど顕著ではない。[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>をアニオンとするイオン液体で比較すると、[C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>と[C<sub>2</sub>mPy]<sup>+</sup>では水蒸気吸収量が殆ど変わらず、プロトン性の[N<sub>0122</sub>]<sup>+</sup>はこれらのカチオンよりもわずかに低い。また、アルキル側鎖の伸長は水蒸気量を低下させるが、ヒドロキシル基の導入はあまり影響を及ぼさない。水素結合性のヒドロキシル基を導入したにも関わらず、水蒸気吸収量が増加しない点については、混合エンタルピーに基づいて議論されている。Brenneckeらは、[C<sub>2</sub>mim][TFA]水溶液と[C<sub>2</sub>OHmim][TFA]水溶液の混合熱を測定し、[C<sub>2</sub>mim][TFA]の過剰エンタルピーが[C<sub>2</sub>OHmim][TFA]よりも小さく(発熱量が大き)、[C<sub>2</sub>mim][TFA]と水との相互作用がより強いことを報告している<sup>17)</sup>。この原因について、ヒドロキシル基の導入によりカチオン-アニオン間相互作用が強くなり、イオン液体-水分子間の相互作用が弱くなったためと推測されている。以上から、比較的イオンサイズが小さく、非プロトン性のカチオンが水蒸気吸収能に優れると考えられる。

図3に $x_1=0.7$ における[C<sub>2</sub>mim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[C<sub>1</sub>mim][(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、およびLiBrの水蒸気圧の温度依存性を示す<sup>13),14),18)</sup>。無機塩であるLiBrは昇温に伴う水蒸気圧の上昇が小さく、吸収した水蒸気の放出に高温が必要になる。一方、[C<sub>1</sub>mim][(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>や[C<sub>2</sub>mim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>は温度依存性が大きく、LiBrと比較して温和な条件で水蒸気を放出できる。この差は、 $x_1$ が小さい時ほど顕著となる。これらの結果は、イオン液体の構成イオン種を適切に選択することで、LiBrよりも低温条件で吸収液を再生できることを意味しており、低温廃熱を用いた吸収プロセスの構築が期待される。

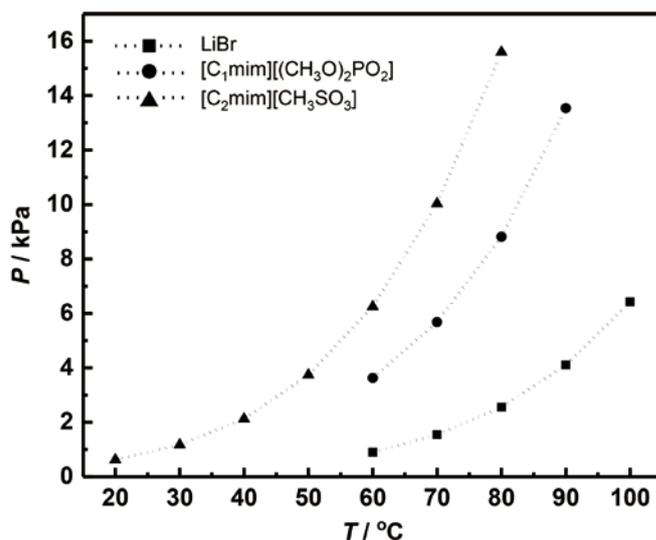


図3 イオン液体-水二成分系、LiBr-水二成分系の水蒸気圧の温度依存性( $x_1=0.7$ )

## 02-2 溶剤蒸気

イオン液体の各種溶剤蒸気の吸収量についても、複数の研究グループにより評価がなされている。図4に比較的報告が多いメタノール(a)及びエタノール(b)について、各種イオン液体の蒸気吸収量を示す<sup>19)-22)</sup>。メタノール蒸気の吸収量は、

[C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>をカチオンとするイオン液体では、ハライドアニオン(Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>)が最も高く、[AcO]<sup>-</sup> > [C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > [HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>の順で低下する。エタノール蒸気もメタノールとほぼ同じ傾向を示すが、[AcO]<sup>-</sup>の吸収量は[C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>よりも低下した。水蒸気吸収と同様にオキソ酸系イオン液体が優れたアルコール吸収能を示すものの、アルコール吸収量の序列はアニオンの水素結合能のみでは説明できない。アルコールのアルキル鎖長が長くなるにつれて、ヒドロキシル基との水素結合だけでなく、アルキル鎖との分子間相互作用も重要になることが示唆される。

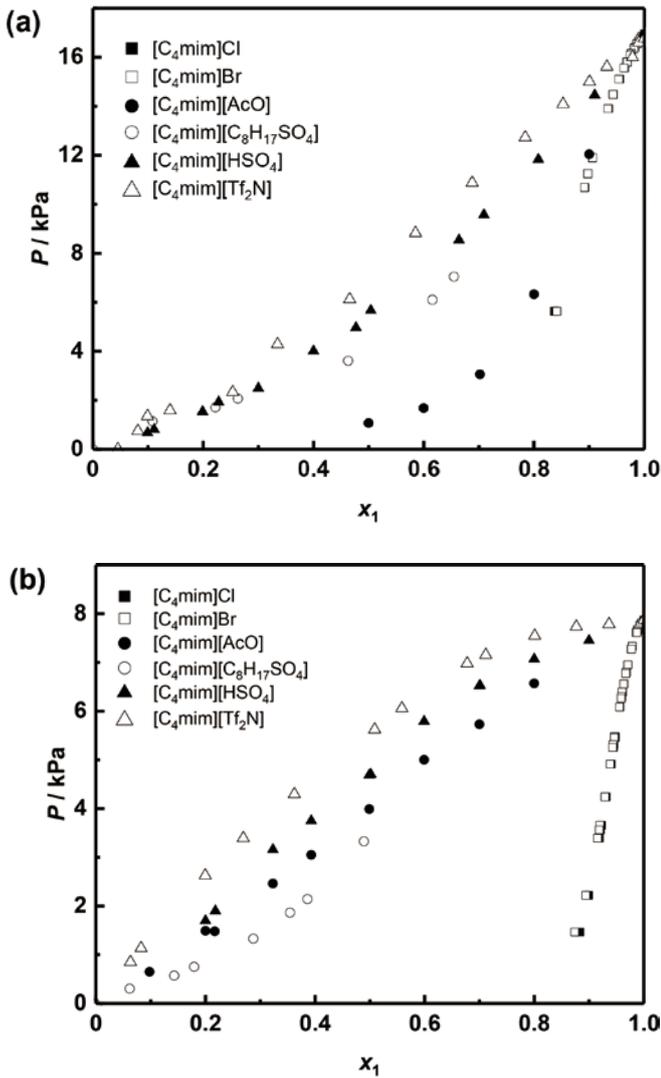


図4 イオン液体-アルコール二成分系の蒸気吸収量 (a: メタノール、b: エタノール、T=25 °C)

アルコール以外の溶剤の蒸気吸収特性についても、いくつかのイオン液体について報告されている。図5に[C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]における各種溶剤蒸気の無限希釈活量係数( $\gamma^\infty$ )を示す<sup>23)</sup>。溶剤の種類で整理すると、ケトンの $\gamma^\infty$ が最も小さく、[C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]と高い親和性を持つことがわかる。次いで、芳香族炭化水素が低い $\gamma^\infty$ を示し、アルコール、エーテル、環式飽和炭化水素、鎖式不飽和炭化水素、鎖式飽和炭化水素の順に $\gamma^\infty$ が増加([C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]との親和性が低下)する。この序列はイオン

液体の種類によって異なり、[C<sub>2</sub>mim][SCN]では、アルコール、芳香族炭化水素、環式飽和炭化水素、鎖式飽和炭化水素の順で $\gamma^\infty$ が増加する。[C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]と比べると、[C<sub>2</sub>mim][SCN]はアルコールとの親和性が強く、炭化水素との親和性が弱くなる傾向にある<sup>24)</sup>。両者のイオン液体に共通の特徴として、溶剤のアルキル鎖の炭素数が多くなるほど $\gamma^\infty$ が大きくなる。ヘキサンとシクロヘキサンのように、同一炭素数の場合は、環構造を持つ溶剤の $\gamma^\infty$ の方が小さくなる。また、芳香族炭化水素は飽和炭化水素と比べてイオン液体との親和性が高く、これは $\pi$ 電子系由来の相互作用に起因すると考えられている<sup>25)</sup>。

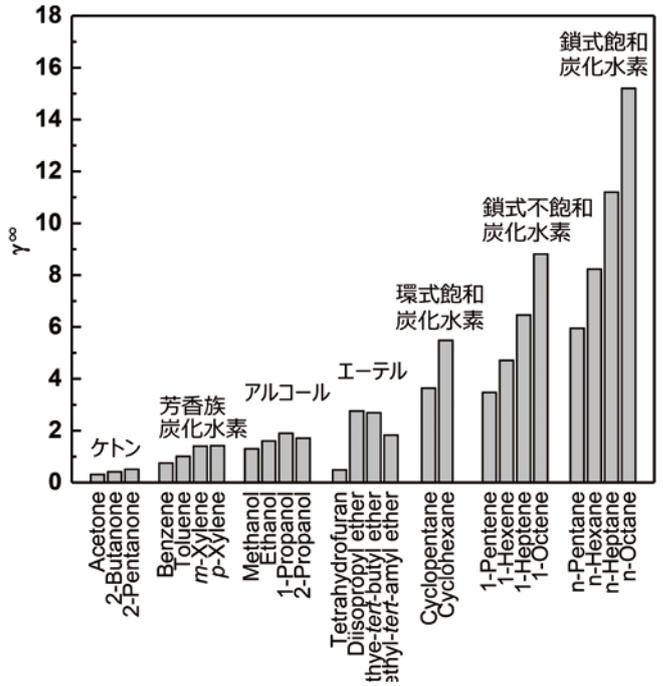


図5 [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]における溶剤蒸気の無限希釈活量係数 ( $\gamma^\infty$ , T=30 °C)

## 03 | イオン液体-凝縮性ガス系を利用した応用技術

### 03-1 吸収式ヒートポンプ

水蒸気を可逆的に吸放出する材料は、ヒートポンプや除湿・脱水技術などで利用できる。図6に水蒸気吸収液の代表的な応用例である吸収式ヒートポンプシステムの模式図を示す。吸収式ヒートポンプは、水の気化熱を利用して冷熱を得るシステムであり、冷媒である水を水蒸気へ気化させる蒸発器(I)、水蒸気を吸収液に吸収させる吸収器(II)、水蒸気を吸収した吸収液(リッチ吸収液)を加熱して水蒸気を放出させ、濃縮した吸収液(リーン吸収液)を得る再生器(III)、再生器で発生した水蒸気を冷却して水に戻す凝縮器(IV)から構成される。既存の吸収式ヒートポンプでは主にLiBr 水溶液が用いられており、一般に再生器における吸収液の濃縮に100 °C以上の高温が必要となる<sup>26)</sup>。一方、イオン液体を吸収液とすることで、図3に示したように、LiBrよりも温和な条件で水蒸気を放出できる。さらに、イオン液体を用いることで、冷却・濃縮による吸収液の凝固の回避や金属腐食の低減など、従来吸収液の課題を解決できることが期待されている<sup>27)</sup>。

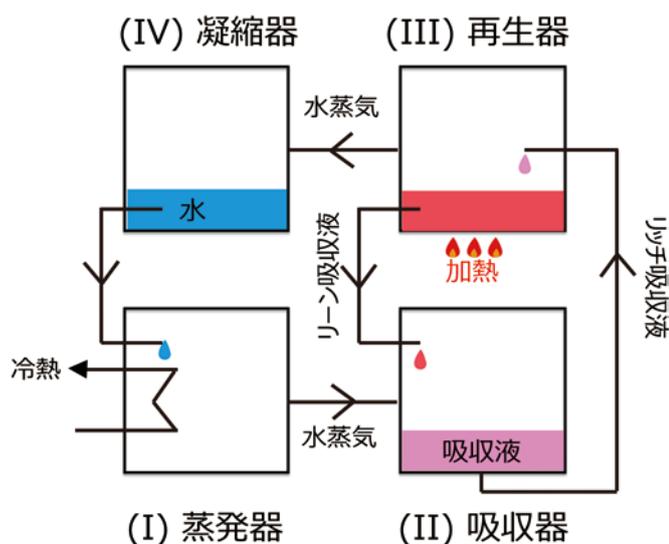


図6 吸収式ヒートポンプシステムの模式図

### 03-2 抽出蒸留

イオン液体と溶剤の親和性の違いを利用した応用例として、抽出蒸留が挙げられる。抽出蒸留とは、沸点の近い混合物や共沸混合物に第三成分である抽出剤を添加し、混合系の気液平衡をずらすことで単一化合物を得る蒸留である。従来技術では、抽出剤として有機溶剤や無機塩、高分子等が提案されているが、抽出剤自身が揮発性をもち、溶解性が乏しい、再利用の効率が悪い等の課題が挙げられている。イオン液体は揮発せず、無機塩等と比較して各種溶剤への溶解度が高く、回収が容易であるため、新しい抽出剤として期待されている。また、前述の通り、イオン液体と有機溶剤との親和性は、分子構造の最適化により制御可能である。例えば、 $[C_2mim][AcO]$ は水蒸気吸収能が高く、エタノール蒸気吸収能が低いため、水-エタノール系の抽出剤として利用が提案されている。また、 $[C_6mim][Tf_2N]$ は芳香族炭化水素の蒸気吸収能が高く、鎖式炭化水素の吸収能は低いため、ベンゼン-ヘキサン系の抽出蒸留における抽出剤として検討されている<sup>28)</sup>。

## 04 | おわりに

イオン液体の凝縮性ガス吸収特性について分子構造の観点から解説し、そのガス吸収能を活かした応用技術を紹介した。イオン液体は $CO_2$ などの非凝縮性ガスばかりではなく、凝縮性ガスの吸収液としても有望である。本稿では、イオン液体の凝縮性ガスの溶解度を中心に紹介したが、熱物性、ガス吸収・放出速度、吸収メカニズムなど、イオン液体の高性能化や応用技術の展開に必要な知見は未だ十分とは言い難い。筆者らはイオン液体-水二成分系の諸物性や気液平衡関係の測定を進めるとともに<sup>29)</sup>、イオン液体利用プロセスに必要なエンジニアリングデータの収集に取り組んでいる。これらの知見に基づき、イオン液体の高性能化やプロセスの最適化を図り、各種応用技術の開発を進めたい。

### 参考文献

- 1) イオン液体研究会 監修, イオン液体の化学 新世代液体への挑戦, 西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊正義, 編. (丸善出版, 東京, 2012).
- 2) 渡邊正義 監修, イオン液体研究最前線の社会実装, (シーエムシー出版, 東京, 2016).
- 3) 牧野貴至, 河野雄樹, 金久保光央, 熱測定, **44**(3), 85-92 (2017).
- 4) K.-S. Kim, S.-Y. Park, S. Choi, H. Lee, *J Chem Eng Data* **49**(6), 1550-1553 (2004).
- 5) R. Kato, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria* **231**(1), 38-43 (2005).
- 6) J.-F. Wang, C.-X. Li, Z.-H. Wang, Z.-J. Li, Y.-B. Jiang, *Fluid Phase Equilib* **255**(2), 186-192 (2007).
- 7) G. Zuo, Z. Zhao, S. Yan, X. Zhang, *Chem. Eng. J.* **156**(3), 613-617 (2010).
- 8) L. D. Simoni, L. E. Ficke, C. A. Lambert, M. A. Stadtherr, J. F. Brennecke, *Ind Eng Chem Res* **49**(8), 3893-3901 (2010).
- 9) J. Wang, D. Zheng, L. Fan, L. Dong, *J Chem Eng Data* **55**(6), 2128-2132 (2010).
- 10) K. Guo, Y. Bi, L. Sun, H. Su, L. Hungpu, *J Chem Eng Data* **57**(8), 2243-2251 (2012).
- 11) C. Römmich, N. C. Merkel, A. Valbonesi, K. Schaber, S. Sauer, T. J. S. Schubert, *J Chem Eng Data* **57**(8), 2258-2264 (2012).
- 12) N. Nie, D. Zheng, L. Dong, Y. Li, *J Chem Eng Data* **57**(12), 3598-3603 (2012).
- 13) N. Merkel, C. Weber, M. Faust, K. Schaber, *Fluid Phase Equilibria* **394**, 29-37 (2015).
- 14) L. A. McNeely, *ASHRAE Trans* **85**(2), 413-434 (1979).
- 15) W. Shi, K. Damodaran, H. B. Nulwala, D. R. Luebke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**(45), 15897-15908 (2012).
- 16) L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**(23), 5192-5200 (2001).
- 17) L. E. Ficke, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **114**(32), 10496-10501 (2010).
- 18) L. Dong, D. Zheng, N. Nie, Y. Li, *Appl. Energy* **98**, 326-332 (2012).
- 19) S. P. Verevkin, J. Safarov, E. Bich, E. Hassel, A. Heintz, *Fluid Phase Equilibria* **236**(1-2), 222-228 (2005).
- 20) J. Safarov, S. P. Verevkin, E. Bich, A. Heintz, *J Chem Eng Data* **51**(2), 518-525 (2006).
- 21) A.-L. Revelli, F. Mutelet, J.-N. Jaubert, *J. Chem. Thermodyn.* **42**(2), 177-181 (2010).
- 22) J. J. Sardroodi, J. Azamat, M. Atabay, *J. Chem. Thermodyn.* **43**(12), 1886-1892 (2011).
- 23) R. Kato, J. Gmehling, *J. Chem. Thermodyn.* **37**(6), 603-619 (2005).
- 24) U. Domańska, A. Marciniak, *J. Chem. Thermodyn.* **40**(5), 860-866 (2008).
- 25) J. F. B. Pereira, L. A. Flores, H. Wang, R. D. Rogers, *Chem. Eur. J.* **20**(47), 15482-15492 (2014).
- 26) G. A. Florides, S. A. Kalogirou, S. A. Tassou, L. C. Wrobel, *Energy Convers. Manage.* **44**(15), 2483-2508 (2003).
- 27) D. Zheng, L. Dong, W. Huang, X. Wu, N. Nie, *Renew. Sust. Energy Rev.* **37**, 47-68 (2014).
- 28) A. B. Pereira, J. M. M. Araújo, J. M. S. S. Esperança, I. M. Marrucho, L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Thermodyn.* **46** 2-28 (2012).
- 29) 山拓司, 李賀, 児玉大輔, Qazi Umair Yaqub, 黒坂万里子, 前田哲彦, 牧野貴至, 増田善雄, 金久保光央, 水口洋平, 渡邊努, 第6回イオン液体討論会要旨集 (京都, 2015-10-26/27, イオン液体研究会) P027.