

グリーンケミストリーを指向した溶媒の熱力学物性の測定

Determination of Thermophysical Properties Containing the Solvents for Green Chemistry

○松田 弘幸¹, Jürgen Gmehling², Theo W. de Loos³
 Hiroyuki Matsuda¹, Jürgen Gmehling², Theo W. de Loos³

Abstract: Thermophysical properties containing the solvents for green chemistry such as ionic liquids (ILs) and liquid crystal (LC) were determined. Our group has studied the application of sulfate-based anion ILs [EMIM]⁺[RSO₄]⁻ (R = H, CH₃, C₂H₅) as an entrainer for the separation of binary azeotropic mixtures using the extractive distillation. Phase equilibrium data needed for the design and development of the extractive distillation process were measured. Phase behavior for the binary system carbon dioxide (CO₂) + LC was also investigated for CO₂ capture using the LC as a potential solvent. Phase equilibrium data for the system CO₂ + nematic LC: 4-cyano-4'-*n*-pentyloxybiphenyl (5OCB) was measured at temperatures 293 – 368 K and pressures up to 10 MPa with a synthetic method using the Cailletet setup.

1. 緒言

筆者は平成 22 年度日本大学長期海外派遣研究員として、ドイツ・オルデンブルク大学(2010 年 8 月～2011 年 3 月, Supervisor: Prof. Jürgen Gmehling)ならびにオランダ・デルフト工科大学(2011 年 4 月～7 月, Supervisor: Prof. Theo W. de Loos)に滞在し、「グリーンケミストリーを指向した溶媒の熱力学物性の測定」の研究を行う好機を得た。今回はグリーンケミストリーの観点から注目されているイオン液体の物性の測定(ドイツ), ならびに二酸化炭素(CO₂)貯留プロセスの設計・開発に必要な相平衡の測定(オランダ)についての研究に従事した。本講演はこれらの測定結果について概説するものである。

2. イオン液体の物性(ドイツ)

イオン液体は、不揮発性・不燃性・高イオン伝導性といった特異な特徴を有し、これらの特徴を生かした多岐に渡る用途が検討されている。これまで広く検討されたイオン液体の対象は[PF₆]⁻, [BF₄]⁻, [Cl]⁻などのハロゲン原子を含むアニオンが多い。しかし、これらを各種プロセスなどに適用した際に、装置の腐食やハロゲン化水素の放出が懸念される^[1]。これに対して、今回検討する Alkylsulfate アニオン [RSO₄]⁻ を有するイオン液体はハロゲンフリーであり、かつ比較的安価な原料で合成可能^[2]であることから、その工業的利用が期待

される。本研究ではイオン液体[EMIM]⁺[RSO₄]⁻ (R = H, CH₃, C₂H₅)の抽出蒸留のエントレーナとしての適用を目的とし、そのプロセス設計に必要な物性値である無限希釈活量係数(γ_i^∞)・気液平衡(VLE)・過剰エンタルピー(H^E)を測定した。また、[EMIM]⁺[RSO₄]⁻による溶剤効果の検討を 3 成分系 VLE の測定により行った。

2.1. 無限希釈活量係数 抽出蒸留のエントレーナ選定には γ_i^∞ が必要不可欠な物性値である。本研究では 3 種のイオン液体[EMIM]⁺[RSO₄]⁻ (R = H, CH₃, C₂H₅)におけるアセトンおよび *n*-アルカン(C₅ – C₁₀)の γ_i^∞ の測定を Dittus 法^[3]により行った。測定結果の一例として[EMIM]⁺[EtSO₄]⁻における *n*-アルカンの γ_i^∞ の実測値を図 1 に示す。図より γ_i^∞ の値は温度上昇とともに減少し、また *n*-アルカンの鎖長の増加に伴い上昇する挙動を示した。さらに、アニオン中のアルキル基の鎖長の増加により γ_i^∞ の温度依存性 ($\partial \ln \gamma_i^\infty / \partial (1/T)$) は低下した。この温度依存性に基づき無限希釈における H^E ($H_i^{E,\infty}$) を計算した。計算結果から 3 種のイオン液体と *n*-アルカンの相互作用

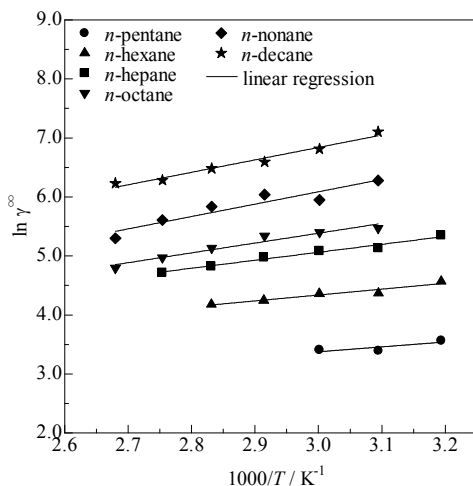


Figure 1. Experimental γ_i^∞ for *n*-alkanes (C₅ – C₁₀) in [EMIM]⁺[EtSO₄]⁻.

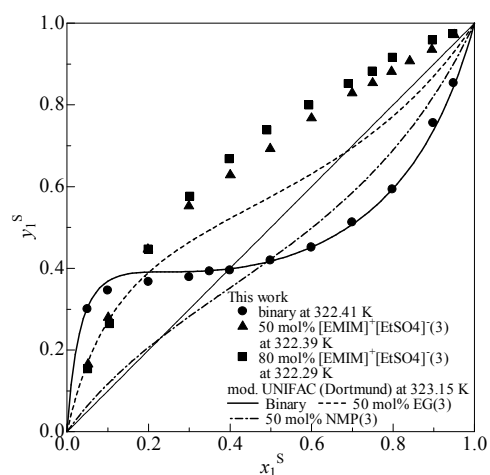


Figure 2. Experimental VLE at 323 K for the system 1-propanol(1) + water(2) + [EMIM]⁺[EtSO₄]⁻(3).

1 : 日大理工・教員・応化, 2 : オルデンブルク大学, 3 : デルフト工科大学

用はアニオン中のアルキル基の鎖長の増加に伴い増大することを確認した。

2.2. 溶剤効果

共沸点を有する3種の2成分系1-プロパノール+水, 酢酸メチル+メタノール, アセトン+メタノールを対象に, アセトン+メタノールでは3種のイオン液体を, その他の系では[EMIM]⁺[EtSO₄]⁻をそれぞれエントレナーとして用い, その溶剤効果を3成分系VLEの測定を通して検討した. 3成分系VLEの測定はAgilent Technologies社製ヘッドスペースサンプラ G1888 に同社製ガスクロマトグラフ 6890Nを組み合わせて行った^[4]. 結果の一例として, 1-プロパノール(1)+水(2)+[EMIM]⁺[EtSO₄]⁻(3)系の323 KにおけるVLE測定結果([EMIM]⁺[EtSO₄]⁻フリーの $x_1 - y_1$ 線図)を図2に示す. 図より[EMIM]⁺[EtSO₄]⁻の添加(50, 80 mol%)により共沸点が消滅することから, [EMIM]⁺[EtSO₄]⁻が本系のエントレナーとして適用可能であることを確認した.

3. CO₂貯留プロセスのための相平衡 (オランダ)

化石燃料の燃焼発生源からのCO₂排出の抑制を目的として, CO₂貯留技術が世界各国で注目を集めている. 現在実用化されているプロセスはアルカノールアミンなどのアミン類をCO₂吸収液とした化学吸収法に基づくものである. しかし, 本プロセスは吸収した溶液を加熱してCO₂を分離する再生工程において多くのエネルギーを消費することから, その高コストが問題である. 前述のイオン液体もその高い温度安定性

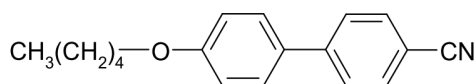


Figure 3. Structure of 5OCB.

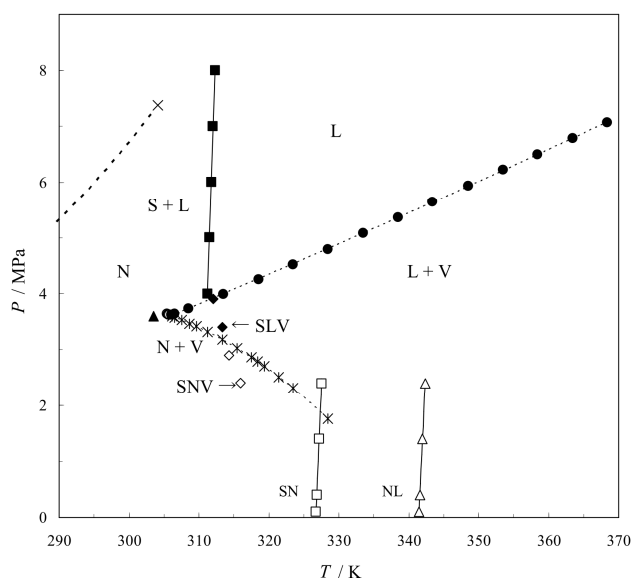


Figure 4. Phase diagram of the binary system CO₂ + 5OCB at $w_{\text{CO}_2} = 0.0751$.

や高いCO₂の溶解性などの特徴によりCO₂吸収液として注目されているが, その高い粘度が実用化に向けての課題である.

一方, 本研究ではCO₂吸収液として液晶に着目した^[5]. 液晶物質におけるCO₂の溶解度は, ネマティック・スメクティック液晶と等方性液体とで異なる^[6]. このCO₂の溶解度の違いを利用して, 液晶が省エネルギーでCO₂貯留が可能な新しい吸収液として利用可能であると考えられる. その際にはCO₂と液晶を含む相平衡データが必要である. 本研究ではネマティック液晶を有する4-cyano-4'-n-pentyloxybiphenyl (5OCB) (図3)に着目し, CO₂+5OCB系の相平衡を測定した.

本系の相平衡データはCailletet装置を用いたSynthetic法により測定した. 測定装置・方法の詳細は既往の文献^[6]にて記載されている. 本研究では $w_{\text{CO}_2} = 0.0303, 0.0502, 0.0751, 0.0999$ の4種の重量分率において温度293–368 K, 圧力10 MPaまでの範囲で相平衡の測定を行った.

結果の一例として, $w_{\text{CO}_2} = 0.0751$ におけるCO₂+5OCB系の相平衡の測定結果を図4に示す. 図中のS, N, L, Vはそれぞれ固相, ネマティック相, 液相, 気相を, 各種記号は相平衡の実測値をそれぞれ示す. 図には純5OCBの相転移(S+N→N, N+L→N)の実測値もあわせて示す. 図に示すように, 気-液(VL)・固-液(SL)・気-ネマティック(VN)の2相平衡に加えて, 固-液-気(SLV)・固-ネマティック-気(SNV)・ネマティック-液-気(NLV)の3相平衡の存在を確認した.

謝辞 今回の派遣にあたり, 快く受け入れを承諾していただいたGmehling教授, de Loos教授をはじめ, オルデンブルク大学およびデルフト工科大学のスタッフ・学生の皆様, また筆者の留守を預かっていただいた物質応用化学科化学工学研究室の先生方・学生・卒業生の皆様に厚く御礼申し上げます.

研究業績

実験: ドイツ

Matsuda et al., *Fluid Phase Equilib.*, **307**, 197-201 (2011).

実験: 物質応化・化工研, 推算: ドイツ

Matsuda et al., *Fluid Phase Equilib.*, **310**, 166-181 (2011).

Matsuda et al., *J. Chem. Thermodyn.*, **44**, 84-96 (2012).

参考文献

- [1] Swatloski et al., *Green Chem.* **5**, 361-363 (2003). [2] Holbrey et al., *Green Chem.* **4**, 407-413 (2002). [3] Krummen et al., *J. Chem. Eng. Data*, **47**, 1411-1417 (2002). [4] Liebert et al., *Fluid Phase Equilib.*, **268**, 14-20 (2008). [5] Straver et al., *Proceedings of 12th PPEPPD* (2010). [6] Chen and Hsiue, *Polymer*, **35**, 2808-2814 (1994). [7] de Loos et al., *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 166-168 (1986).