

低環境負荷溶媒としてのイオン液体を含む系の相互溶解度の測定と相関

Determination and correlation of mutual solubilities for mixtures containing ionic liquids as an environmentally benign solvent

○井上悦宏¹, 松田弘幸², 栗原清文², 栃木勝己³*Yoshihiro Inoue¹, Hiroyuki Matsuda², Kiyofumi Kurihara², Katsumi Tochigi³

Abstract: The object of this study is to measure the liquid-liquid equilibria (LLE) data of binary mixtures containing ionic liquid. We investigated 1-hexyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([HMIM][TFSI]) as the ionic liquid. The LLE data for binary mixture [HMIM][TFSI] + 1-octanol were determined by a cloud point method with a laser-scattering technique. Absolute average deviation between the experimental and calculated LLE mole fraction was 2.22mol%.

1. 緒言

イオン液体は、難燃性・低毒性・不揮発性・高極性などの性質を持ち、様々な分野での利用が期待されている^[1]。特に、イオン液体は排出抑制やグリーンケミストリーの観点から、揮発性有機化合物(VOC)と比較して低環境負荷の代替溶媒であることから、本研究では液液抽出の溶剤としてのイオン液体の利用の着目した。しかし、イオン液体は新規物質であるため、装置などの検討に必要なイオン液体を含む混合物の相互溶解度データは不十分であり、そのデータを選定することは難しいのが現状である。本研究では、これまでにイオン液体 + アルコール系として 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミド([BMIM][TFSI]) + 1-ブタノール系および 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミド

([HMIM][TFSI]) + 1-ヘキサノール系の相互溶解度の測定を行ってきた^[2]。

本研究では、イオン液体を含む 2 成分系の相互溶解度データの蓄積を目的とする。今回は、イオン液体として Fig.1 に示す [HMIM][TFSI] を選択し、[HMIM][TFSI] + 1-オクタノール系の相互溶解度の測定を本研究室にて開発したレーザ光散乱を利用した白濁法により行った。また、得られた実測値に対して活量係数式である NRTL 式を用いて相関を行った。

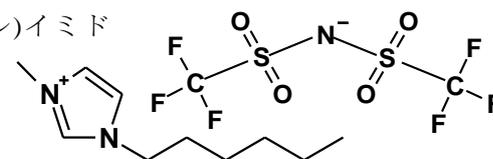
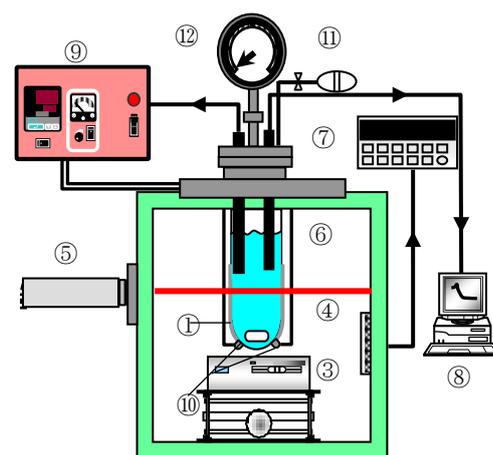


Fig. 1 Structure of [HMIM][TFSI]

2. 実験

2.1 測定装置

本研究で用いた測定装置^[3]を Fig.2 に示す。本装置は①平衡セル、④光センサ、⑤光源、⑥温度計、⑨サーモレギュレータ、および⑦、⑧データ収録システムなどにより構成されている。平衡セルは最高負荷約 1.0 MPa の耐圧ガラス製に加熱用フィルムヒータを付帯させたものである。サーモレギュレータはチノー株式会社製デジタルプログラム調節器 KP1100 を用い、試料温度をデジタル制御した。光源には NEC 電子デバイス社製 He-Ne レーザ GLG5090 (波長 632.8 nm) を用い、光センサにはシリコン太陽電池を利用し、散乱光のみを有効に捉えられるようにレーザ光の直進軌道と異なる位置に取り付けられている。また、イオン液体は吸水性が高く大気中の水分の影響を受けやすいため、測定前にエバポレーターでイオン液体中の水分を除去し、測定は⑪携帯用 N₂ ボンベを用いてセル内の圧力を窒素により 0.5 MPa まで加圧して行った。



① equilibrium vessel ⑦ digital multimeter
 ② stirrer chip ⑧ personal computer
 ③ magnetic stirrer ⑨ thermo regulator
 ④ light sensor ⑩ film heater
 ⑤ He-Ne laser ⑪ N₂ gas cylinde

Fig. 2 Schematic diagram of apparatus for measuring mutual solubility curve

2.2 測定方法

試料合計が約 40 ml で目的の組成となるように各試料をシリンジで秤量採取し、平衡セルに仕込む。次に平衡セルを装置に設置し、レーザ光を照射する。気泡を生じない程度に攪拌を行いながら、平衡セル内の溶液が一液相になるまで温度を上昇させる。その後セル内の温度を約 $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ の割合で降温し、測定を開始する。ここで溶液が一液相（透明）のときはレーザ光が直進し散乱光は生じないが、二液相（白濁）になると散乱光が生じて光センサが感応し、その状態に応じた電圧変化がデジタルマルチメータを通じて測定される。このときの散乱光の強度と溶液温度との関係をコンピュータで追跡し、白濁点付近のデータを統計的に解析し、白濁点を決定した。この温度を挟む温度範囲で、昇温、降温を繰り返すことにより、 0.1 K 以内で白濁点の再現性を確認した。

2.3 試薬

本研究で使用したイオン液体である [HMIM][TFSI] は Ionic Liquids Technologies 製で純度 99.0 % 以上のものを使用した。また、1-オクタノールは、和光純薬工業(株)製の市販特級試薬を用いた。1-オクタノールはモレキュラーシーブス 3A を加えて不純物を取り除いたものを用いた。なお、1-オクタノールの純度は島津製作所(株)製ガスクロマトグラフ GC-1700 を用いて測定したところ 99.6 % 以上であることを確認した。

試料の含水量は、三菱化学(株)製微量水分測定装置 CA-200 型を用いて測定した。その結果、[HMIM][TFSI] と 1-オクタノールの水分量はそれぞれ 124 ppm, 286 ppm であった。

3. 測定結果

[HMIM][TFSI](1) + 1-オクタノール(2)系の測定結果を Fig.3 に示す。図中の●は本研究の実測値、△は文献値^[4]、◎は本実測値に基づき内挿法より決定した上部臨界溶解温度(UCST)を示す。実測値を文献値^[4]と比較したところ UCST 付近では実測値と文献値^[4]は良好に一致したが、イオン液体リッチ側では差異がみられた。

4. 相関結果

本研究では [HMIM][TFSI] + 1-オクタノール系の実測値に対して、式(1)に示す NRTL 式により相関を行った。相関にあたり、温度依存性パラメータ g_{ij} は式(2)に示す UCST(T_c)を基準とした $T_c - T$ の 2 次式で表現した。

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left\{ \tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right\} \quad (1)$$

$$g_{ij} - g_{ji} = A_{ij} + B_{ij}(T_c - T) + C_{ij}(T_c - T)^2 \quad (2)$$

また、NRTL 式中の α_{12} の値は 0.20 とした。NRTL 式による相関結果を Fig.3 の実線で示す。液液平衡組成の実測値と相関値との絶対算術平均偏差は 2.22 mol% であった。

参考文献

- [1] 大野弘幸, イオン液体の開発と展望, シーエムシー出版 (2008)
- [2] H. Matsuda et al., *J Solution Chem.*, **in press**(2014)
- [3] H. Matsuda et al., *Fluid Phase Equilib.*, **260**, 81-86(2007)
- [4] U. Domańska et al., *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 1126-1132(2008)

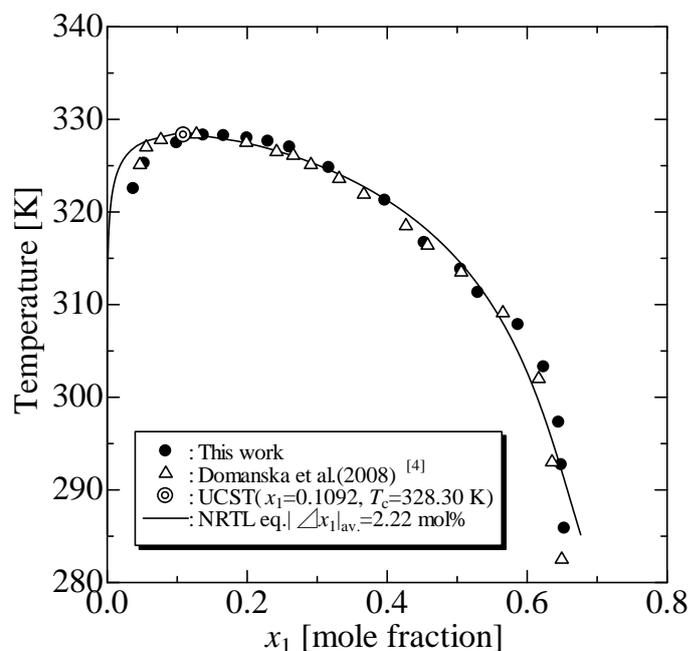


Fig.3 Liquid-liquid equilibria for [HMIM][TFSI](1) + 1-octanol(2) system