

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18260

研究課題名(和文) イオン液体の機能設計とアンモニア分離回収技術への応用

研究課題名(英文) NH₃ absorption in ionic liquids and application to NH₃ absorption separation technology

研究代表者

牧野 貴至 (Makino, Takashi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：70455153

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体を用いたアンモニア分離精製技術の開発のため、アンモニア吸収量に優れたイオン液体の分子設計基盤を構築することを目的として研究を実施した。アンモニアの物理吸収では、アニオンの水素結合受容性とイオン液体中の空隙体積が重要な因子であり、これらが強い、もしくは大きいほど吸収量が増加した。アンモニアの化学吸収ではブレンステッド酸性が強いほど、アンモニアの吸収量が増加した。ただし、化学吸収の場合、分子状アンモニアとアンモニウムイオンの相互作用も、吸収量に影響する重要な因子であった。また、化学吸収量はアニオンのブレンステッド酸性に強く影響されることも見出した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop the ammonia absorption separation technology using ionic liquids, we investigated the ammonia absorption property and mechanism of ionic liquids. In the case of physical absorption of ammonia, the hydrogen bond basicity of and the vacant volume in ionic liquids are important factors. The ionic liquid with the strong basicity and the large volume tends to absorb the larger amount of ammonia. In the case of chemical absorption of ammonia, the ionic liquid with the strong acidic functional group absorbs the larger amount of ammonia. In addition, the intermolecular interaction via hydrogen bonds between molecular ammonia and ammonium is also important to increase the solubility of ammonia. Furthermore, we found that the chemical absorption strongly depends on the acidity of anion species.

研究分野：化学工学

キーワード：イオン液体 アンモニア 吸収 分離精製

1. 研究開始当初の背景

NH₃は化学産業において最も多く生産される物質であり、年間生産量は1.7億トンを超える。その用途は肥料原料に限らず、近年は水素キャリアや燃料電池等のエネルギー源としても期待され、今後ますます生産量が増えると予想されている。ハーバー・ボッシュ法に代表されるNH₃製造技術は、高温・高圧を必要とするエネルギー多消費プロセスである。このうち、NH₃分離回収工程では全体の3割のエネルギーが消費される。これは、NH₃を液化して回収するために、500℃・20MPaの混合ガスを-30℃・0.3MPaまで冷却・減圧し、さらに、残留ガスを再利用するために、元の状態まで昇温・加圧することに起因する。したがって、このスイング幅を小さくすることで、NH₃製造プロセスの消費エネルギーの大幅な低減が期待できる。新しいNH₃分離回収技術として、多孔質体や金属錯体等の固体材料を用いた技術が提案されているが、吸収量や速度等に難があり、未だ有望な吸着剤は見出されていない。一方、従来型吸収液は高温環境で揮発して安定に取り扱えないため、これを用いたNH₃分離回収技術の報告例はなかった。ここで、私はイオン液体(カチオンとアニオンのみで構成される室温近傍に融点を持つ液体の塩)の利用を着想した。イオン液体は、広い温度範囲で液体として安定に存在し、その蒸気圧は無視できる程低く難燃性であり、熱・化学的安定性にも優れている等、新規NH₃吸収媒体として利用可能な唯一の液体である。本研究では、NH₃分離回収技術への応用を目指して、NH₃吸収量と回収量に優れたイオン液体を開発するための基盤技術の形成に取り組む。

2. 研究の目的

NH₃は典型的なブレンステッド塩基である。すなわち、ブレンステッド酸性のイオン液体が、NH₃を多量に吸収できると予想される。そこで、本研究では、イオン液体の分子構造を系統的に変化させ、そのNH₃吸収特性を評価する。その結果を、イオン液体のブレンステッド酸性と関連付けて整理し、NH₃吸収特性に優れたイオン液体の設計基盤を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

ブレンステッド酸性置換基を有するイオン液体を合成し、それらのNH₃吸収量を測定すると共に、NH₃吸収メカニズムを分析した。bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([Tf₂N]⁻)をアニオンとし、カチオンにブレンステッド酸性置換基(スルホン酸基、カルボン酸基、ヒドロキシル基)を含むイオン液体を合成した。カチオン骨格は4級アンモニウムもしくはジアルキルイミダゾリウムとした。また、アニオンがNH₃吸収特性に及ぼす影響を調べるため、hydrogensulfate ([HSO₄]⁻)をアニオンとするイオン液体も合成した。イオン液体の

NH₃吸収量の温度・圧力依存性は、NH₃吸収前後のイオン液体の質量変化により測定した。また、NH₃の吸収機構を解析するために、NH₃吸収前後のイオン液体をNMRとラマン

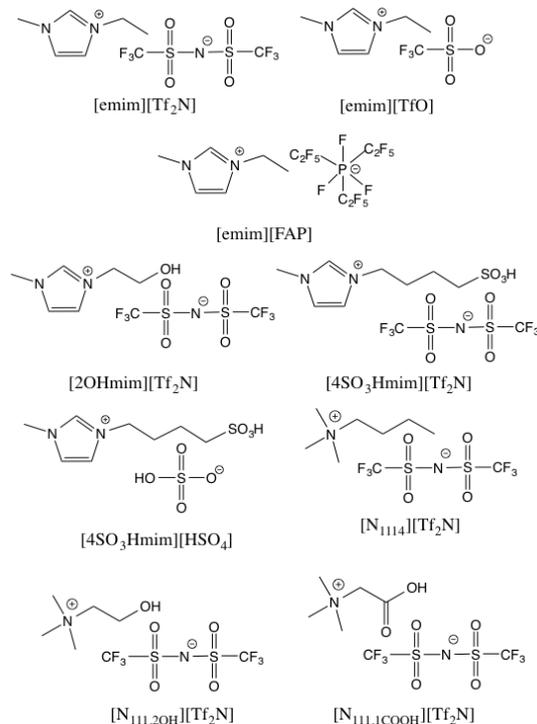


図1 本研究で合成したイオン液体の略称と分子構造。

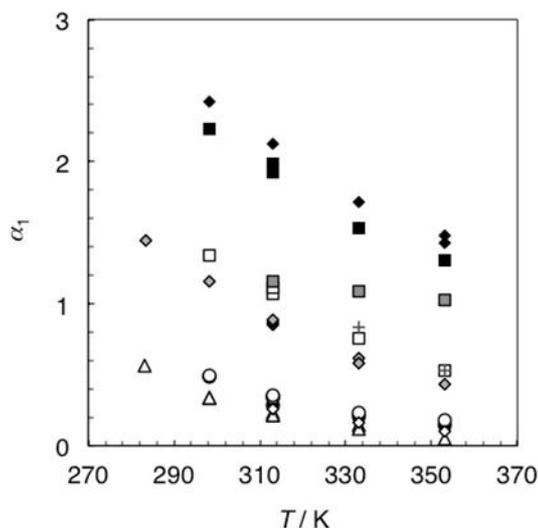


図2 イオン液体のNH₃吸収量の温度依存性 (NH₃分圧: 0.101 MPa). , [emim]-[Tf₂N]; , [emim][FAP]; , [emim][TfO]; , [2OHmim][Tf₂N]; , [4SO₃Hmim]-[Tf₂N]; , [4SO₃Hmim][Tf₂N] (NH₃分圧: 0.0101 MPa); +, [4SO₃Hmim][HSO₄] NH₃分圧: 0.0101 MPa); , [N₁₁₄][Tf₂N]; , [N_{111,2OH}][Tf₂N]; , [N_{111,1COOH}][Tf₂N].

分光光度計を用いて分析した。さらに、化学シフトとラマンピークを同定するため、イオン液体の分子振動状態を量子化学計算により得た。

4. 研究成果

本研究で合成したイオン液体の略称と分子構造を図1に示す。また、図2は、これら

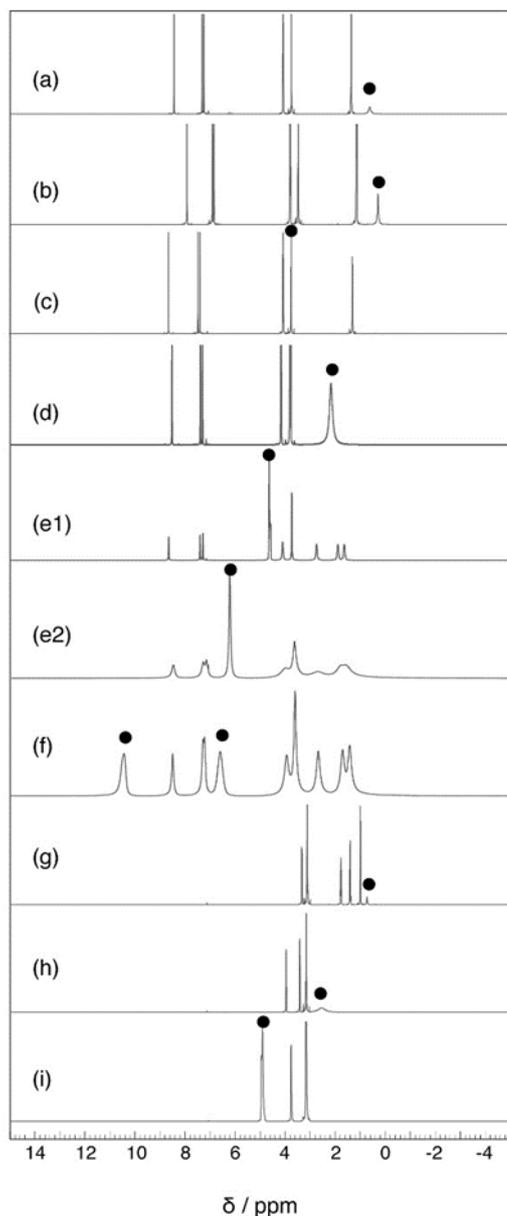


図3. NH₃で飽和したイオン液体の¹H NMR スペクトル(NH₃分圧, 0.101 MPa; 温度, 313.2 K). (a), [emim][Tf₂N]; (b), [emim][FAP]; (c), [emim][TfO]; (d), [2OHmim][Tf₂N]; (e1), [4SO₃Hmim][Tf₂N]; (e2), [4SO₃Hmim][Tf₂N] (NH₃分圧, 0.0101 MPa); (f), [4SO₃Hmim][HSO₄] (NH₃分圧, 0.0101 MPa; 温度, 333.2 K); (g), [N₁₁₁₄][Tf₂N]; (h), [N_{111,20H}][Tf₂N]; (i), [N_{111,1COOH}][Tf₂N]. は NH₃吸収後に検出されたNMRピークを示す。

イオン液体のNH₃吸収量(イオン液体1 molあたりに吸収されたNH₃の物質質量)の温度依存性である。NH₃分圧0.101 MPaの条件下において、NH₃吸収量は、[emim][Tf₂N] < [N₁₁₁₄][Tf₂N] < [emim][TfO] ≤ [emim][FAP] < [N_{111,20H}][Tf₂N] < [2OHmim][Tf₂N] < [4SO₃Hmim][Tf₂N] < [N_{111,1COOH}][Tf₂N]の順に増加した。スルホン酸基およびカルボン酸基で修飾されたイオン液体のNH₃吸収量が最も多く、ヒドロキシル基修飾イオン液体が続く、非修飾のイオン液体([emim][Tf₂N], [N₁₁₁₄][Tf₂N], [emim][TfO], [emim][FAP])は吸収量が最も少なかった。一般に、プレnstेटド酸として知られるスルホン酸およびカルボン酸の置換基は、ヒドロキシル基よりもNH₃吸収量の増加に有効であった。また、非修飾イオン液体間で吸収量を比較すると、[emim][Tf₂N] < [emim][TfO] < [emim][FAP]の順に増加した。スルホン酸で置換された[4SO₃Hmim][Tf₂N]と[4SO₃Hmim][HSO₄]のNH₃吸収量をNH₃分圧0.0101 MPaの条件下でも測定した。NH₃分圧が1/10になったにも関わらず、スルホン酸基で修飾されたイオン液体のNH₃吸収量は、非修飾イオン液体よりも多かった。[HSO₄]は、[Tf₂N]と比べて、NH₃吸収量を低下させたが、温度依存性が大きくなることを見出した。この原因は明らかにできていないが、前者は后者よりもプレnstेटド酸としてやや弱く、特に高温条件下で、

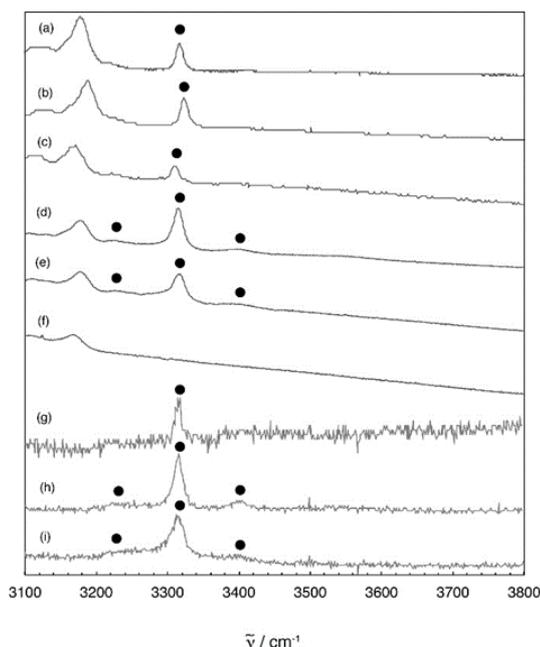
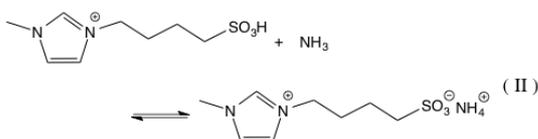
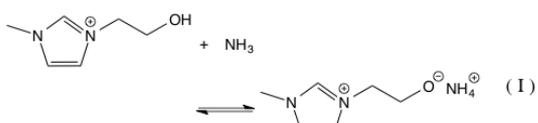


図4. NH₃で飽和したイオン液体のラマン スペクトル(NH₃分圧: 0.101 MPa, 温度 313.2 K). (a), [emim][Tf₂N]; (b), [emim][FAP]; (c), [emim][TfO]; (d), [2OHmim][Tf₂N]; (e), [4SO₃Hmim][Tf₂N]; (f), [4SO₃Hmim][HSO₄] (NH₃分圧: 0.0101 MPa and 333.2 K); (g), [N₁₁₁₄][Tf₂N]; (h), [N_{111,20H}][Tf₂N]; (i), [N_{111,1COOH}][Tf₂N]. は NH₃吸収後、新たに検出されたピーク。

NH₃ とカチオン上のスルホン酸基との化学反応(後述)を妨げていると推測している。NH₃ で飽和したイオン液体を加熱で再生する場合、温度依存性が大きくなることは望ましい。

図3および4はNH₃ 吸収後のイオン液体のNMR スペクトルおよびラマンスペクトルである。NMR スペクトルについて、非修飾のイオン液体では、イオン液体由来の化学シフトはNH₃ 吸収前後で変化しなかった。また、NH₃ 由来の化学シフトが、量子化学計算により得られた分子状NH₃ の化学シフトとほぼ同程度の値を示した。したがって、非修飾イオン液体中において、NH₃ は分子状NH₃ として吸収(物理吸収)されている。また、分子状NH₃ のN-H伸縮振動由来のラマンピークに注目すると、カチオンの非修飾・修飾問わず、アニオンにのみ依存して変化しており、[emim][TfO] < [N₁₁₁₄][Tf₂N], [2OHmim][Tf₂N], [4SO₃Hmim][Tf₂N], [N_{111,1COOH}][Tf₂N] ≈ [emim][Tf₂N], [N_{111,2OH}][Tf₂N] < [emim][FAP]の順に高波数側へシフトした。ラマンシフトが低いほど分子状NH₃ はイオン液体と強く相互作用していることを示し、この序列はアニオンの水素結合受容性の強さと一致した。すなわち、NH₃ 物理吸収の主要な駆動力は、NH₃ を水素結合供与物質とする、NH₃-アニオン間の分子間水素結合(エントロピー効果)であることを示した。ただし、水素結合の強さとNH₃ 吸収量は必ずしも相関しておらず、NH₃ が存在できるイオン液体中の空隙(エンタルピー効果)もまた、NH₃ の物理吸収に寄与すると考えられる。

一方、ブレンステッド酸性置換基を持つイオン液体のNMR スペクトルでは、置換基のプロトン由来のピークが高磁場側に大きくシフトし、NH₃ 由来のプロトンと化学交換していた。一方、置換基以外のNMRピークはNH₃ 吸収前後でほとんど変化しなかった。また、これらブレンステッド酸性イオン液体のラマンスペクトルでは、NH₄⁺のN-H伸縮振動由来に由来するピークが観測された。したがって、これらの修飾イオン液体において、NH₃ は、以下の反応式(I-VI)に示すように、化学的



に吸収されている。各反応式から分かるように、これらの化学反応の量論は、イオン液体1分子に対してNH₃が1分子である。仮に、これら修飾イオン液体のNH₃吸収メカニズムが、上記反応式と物理吸収のみであれば、例えば、[4SO₃Hmim][Tf₂N]のNH₃吸収量は313.2 Kにおいて1.22程度と予想され、実際のNH₃吸収量(2.23)よりも1ほど少なくなる。ラマンスペクトルをさらに解析したところ、分子状NH₃とNH₄⁺の複合体に由来するピークが観察された。したがって、NH₄⁺が強い水素結合供与物質として機能し、水素結合受容物質であるNH₃と分子間水素結合を形成することも、NH₃吸収量を増加するための重要な吸収メカニズムである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

牧野貴至、河野雄樹、金久保光央、「イオン液体+ガス系の相平衡挙動とその応用」、熱測定、44、85-92、2017、査読有り

〔学会発表〕(計 5 件)

牧野貴至、金久保光央、「NH₃ absorption in Brønsted acidic imidazolium-based ionic liquids」、14th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design、ポルトガル、2016

牧野貴至、金久保光央、「NH₃ SOLUBILITIES IN IMIDAZOLIUM AND AMMONIUM BASED IONIC LIQUIDS WITH PROTON DONOR GROUPS」、26th EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids、オーストリア、2016

牧野貴至、金久保光央、「NH₃ absorption in imidazolium and ammonium based ionic liquids with Brønsted acidic groups」、Joint EMLG/JMLG Annual Meeting 2016、ギリシャ、2016

牧野貴至、金久保光央、「ブレンステッド酸系置換基を持つイオン液体のアンモニア吸収特性」、化学工学会第49回秋季大会、名古屋、2017

牧野貴至、「イオン液体のガス吸収特性とガス吸収・分離技術への応用」、熱・電気エネルギー技術財団講演会(招待講演)、東京、2017

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: 塩基性ガス吸収剤及び塩基性ガス分離回収方法

発明者: 牧野貴至、金久保光央、難波哲哉

権利者: (国研)産業技術総合研究所

種類：特許
番号：特願 2016-36369
出願年月日：2016 年 3 月 1 日
国内外の別： 国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕
なし

6．研究組織

(1)研究代表者

牧野 貴至 (MAKINO, Takashi)
(国研)産業技術総合研究所・化学プロセス
研究部門・主任研究員
研究者番号：7 0 4 5 5 1 5 3

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし

(4)研究協力者
なし