

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：35311

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560785

研究課題名（和文） イオン液体中の無限希釈溶質の物性測定と分子シミュレーション法の開発

研究課題名（英文） Measurement of the thermodynamic properties of solutes at infinite dilution in ionic liquids and development of the molecular simulation method.

研究代表者

宮野 善盛 (MIYANO YOSHIMORI)

倉敷芸術科学大学・生命科学部・教授

研究者番号：80109743

研究成果の概要（和文）：

新たに提案した希釈法の基づく無限希釈活量係数の測定方法は、高粘度液体中の高圧力域においても使用可能である。イオン液体中の無極性あるいは弱極性溶質のヘンリー一定数は、溶質の二重結合の数が増加すると減少した。この現象は、イオン液体特有のものであり、分離に利用できる。

研究成果の概要（英文）：

The proposed new diluter method is applicable to measure infinite dilution activity coefficients of solutes in very viscous solvents at very high pressures. Generally the Henry's law constants of the nonpolar or very weak polar gases in ionic liquids have followed the order of decreasing with increases in the double bond of the gas. This phenomenon may be peculiar to an ionic liquid, and may be used for separation purposes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：平衡・輸送物性

## 1. 研究開始当初の背景

省エネルギープロセスの開発において、新規の反応溶媒（Yamagami & Yasuda, WO 2006/062211 A1、Uno et al., 化学工学会第 39 回秋季大会、2007, Miyano et al., J. Chem. Eng. Data, 2007, in press）や分離溶媒等（Murotomi et al., 化学工学会第 39 回秋季大会、2007, Heintz and Verevkin, J. Chem. Eng. Data, 2006, 51, 434-437）の研究・開発が急務であるが、

対象となっている新規溶媒は、イオン液体や高温度における電解質溶液であることが多く、これら溶媒は一般に高粘度の液体である。このような状況下、Heintzら(J. Chem. Eng. Data, 2001, 46, 1526-1529, J. Chem. Eng. Data, 2006, 51, 213-218, ibid., 51, 434-437, ibid., 51, 518-525, ibid., 51, 648-655, ibid., 51, 2138-2144)は、イオン液体中での各種溶質の無限希釈における

活量係数を Gas-Liquid Chromatographic 法に基づく装置を使って精力的に測定している。しかしながら、この方法は、イオン液体のような高粘性溶媒中の無限希釈における溶質の活量係数を迅速に測定できるという長所はあるが、実験値の信頼性が非常に乏しいことを、本研究代表者は彼らと同じ実験方法を使った追試実験で確認した。さらに彼らの用いた測定法は、原理的に、揮発性が大きく常温で気体となるような物質には適用できない。省エネルギープロセスの開発には高精度の物性データが必要であり、イオン液体中での各種溶質の熱力学的性質を常温から高温まで幅広い温度範囲で高精度に測定できる方法が強く望まれている。本研究代表者はこれまで Gas Stripping 法に基づく低温度・低圧力から高温・高圧力まで適用できる測定法を開発し、アルコール溶媒中の各種揮発性溶質のヘンリー定数の測定を行ってきた。しかしながら、イオン液体のような高粘性溶媒については、この方法では測定不可能であった。

ところで、このような新規溶媒はその複雑な溶液構造を巧みに利用しようとするものであり、ミクロな情報を正確に知り得るためには分子シミュレーションによる検討が必要になる。溶媒中の溶質の熱力学的性質(活量係数やヘンリー定数)を分子シミュレーションより求める方法としては、Widom の test particle 法と Kirkwood の積分法があり、これらの方法を用いたガス溶解度の分子シミュレーションも行われている (Shah & Maginn, J. Phys. Chem., 2005, 109, 10395-10405) が、残念ながら溶解する溶質分子の大きさが大きくなるとシミュレートできなくなってしまう。

## 2. 研究の目的

近年、地球環境問題が取り上げられているが、これらは究極的には省エネルギー問題であり、化学工学分野においても省エネルギープロセスの開発は急務で、新規の反応溶媒や分離溶媒等の研究・開発が進められている。近年発明されたイオン液体は、常温でイオンに解離しておりイオン独特の特性を持つと考えられ、新規溶媒として期待されているが、その熱力学的性質は測定され始めたばかりで、ほとんど分かっていないのが現状である。本研究では、溶質と溶媒(イオン液体)間の相互作用を直接的に反映する物性である無限希釈溶質のイオン液体中での熱力学的性質を実験および分子シミュレーションより求め、基礎物性研究の発展に寄与することを目的とする。本研究代表者は、高粘性溶媒への適用を目的として、これまで Gas Stripping 法の改良を各種試みたがいずれも

失敗であった。その原因は、高粘性溶媒中への揮発性溶質の溶解平衡には、異常に長時間を要することであった。したがって、流通式である Gas Stripping 法では測定不可能であり、高粘性溶媒では、長時間の接触時間を充分確保できる静置型測定法の開発が必要である。本研究代表者はすでにこれら諸問題を克服した静置型希釈式装置の開発・製作を終了したところであり、今後は、これまで測定不可能で全く報告例のないイオン液体中での揮発性溶質の無限希釈活量係数やヘンリー定数を測定し、高精度の実験値を蓄積する。

## 3. 研究の方法

### (1) イオン液体中の各種溶質のヘンリー定数の測定

高粘性溶媒の中でもイオン液体は、新規の分離溶媒、反応溶媒、電気化学材料として期待されている新材料である。初年度は、この装置の健全性を高粘性アルコール溶媒を使って再度検証し、その後、イオン液体のアニオンおよびカチオンの種類による物性の違いを明らかにすることを目的とし、以下のイオン液体中の各種揮発性溶質のヘンリー定数を測定する。これらの実験値は皆無であるし、他に実験方法も見当たらない。

○ 1-allyl-3-ethylimidazolium bromide 中での propane, propene, butane, isobutane, 1-butene, isobutene, trans-2-butene および 1,3-butadiene のヘンリー定数の測定

○ 1-allyl-3-ethylimidazolium tetrafluoroborate 中での propane, propene, butane, isobutane, 1-butene, isobutene, trans-2-butene および 1,3-butadiene のヘンリー定数の測定

○ 1-allyl-3-ethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide 中での propane, propene, butane, isobutane, 1-butene, isobutene, trans-2-butene および 1,3-butadiene のヘンリー定数の測定

○ 1-allyl-3-butylimidazolium bromide 中での propane, propene, butane, isobutane, 1-butene, isobutene, trans-2-butene および 1,3-butadiene のヘンリー定数の測定

○ 1-allyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate 中での propane, propene, butane, isobutane, 1-butene, isobutene, trans-2-butene および 1,3-butadiene のヘンリー定数測定

○ 1-allyl-3-butylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide 中での

の propane, propene, butane, isobutane, 1-butene, isobutene, trans-2-butene および 1,3-butadiene のヘンリー定数の測定

○ 1,3-diallylimidazolium bromide 中での propane, propene, butane, isobutane, 1-butene, isobutene, trans-2-butene および 1,3-butadiene のヘンリー定数の測定

○ 1,3-diallylimidazolium tetrafluoroborate 中での propane, propene, butane, isobutane, 1-butene, isobutene, trans-2-butene および 1,3-butadiene のヘンリー定数の測定

○ 1,3-diallylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide 中での propane, propene, butane, isobutane, 1-butene, isobutene, trans-2-butene および 1,3-butadiene のヘンリー定数の測定

なお、これらの実験で必要となるイオン液体の基礎物性（密度と蒸気圧）についても、必要に応じて測定を行う。まず上記3種のイオン液体の密度について、既存の Anton Paar 社製の密度計により温度 290 K~420 K で測定し密度の相関式を作成する。イオン液体の蒸気圧は一般に非常に小さいと考えられるが、高温域において、既存の蒸気圧測定装置で蒸気圧測定を行う。その結果、無視できないほどの蒸気圧であれば他の温度についても蒸気圧測定を行い、相関式を作成する。予想される困難への対応：高粘性溶媒を取り扱う場合の困難さは、混合や拡散が非常に遅く平衡到達時間が異常に長時間を要することである。本装置は、長時間の気液接触時間を確保できるため充分対応できる。また、混合についても、不十分であれば、追加改良が可能である。

(2) 分配関数展開法によるヘンリー定数の分子シミュレーション

提案する分配関数展開法による分子シミュレーション法の有用性を検討する。対象とする系は、広い温度範囲で実験値が報告されている methanol+各種溶質系である。さらにこれと並行して、長時間の計算時間が必要ではあるが化学ポテンシャルを計算することなく確実に溶解度を予測できる分子シミュレーション法（直接法）についても検討する。

#### 4. 研究成果

得られた結果の一例として、1,3-Diallylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (A2Im:TFS2I) 中における8種の溶質の Henry 定数および無限希釈活量係数の測定結果を図1と2に示す。

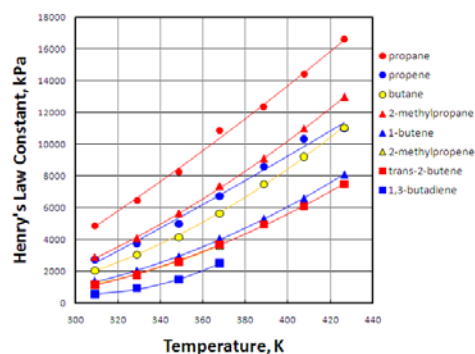


図1 A2Im:TFS2I 中の Henry 定数

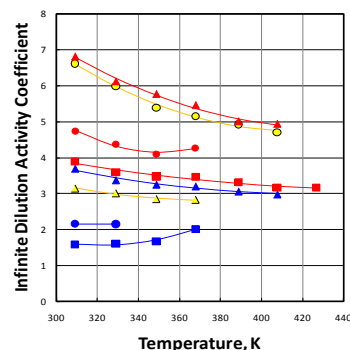


図2 A2Im:TFS2I 中の無限希釈活量係数

この図からわかるように、温度が上昇するにつれて Henry 定数も大きくなる。無限希釈活量係数は、一般に温度が高くなるほど活量係数は小さくなり溶媒の臨界温度近傍では 1 に漸近する傾向がある。臨界温度が低く常温で気体の物質（例えば、窒素、メタン、CO2 等）では、低温域では、温度が高くなるにつれ活量係数が大きくなり、ある温度で極大値を取った後、溶媒の臨界温度に近づくにつれ 1 に漸近すると予想される。図を見るとほとんどの溶質について、温度が高くなるにつれ活量係数が小さくなる一般的な傾向を示しているが、一部の物質（1,3-butadiene）は、温度上昇につれ活量係数が大きくなっている。これは、前述の臨界温度の低い溶質について見られる一般的な傾向とは異なる事に起因していると思われる。その一つとして、二重結合が二つあることにより、低温域ではその影響（強い引力）で通常よりもかなり大きな溶解度を示すようになり、その結果、低温域での活量係数が小さくなる。他方、温度が高くなると分子間引力の影響は相対的に小さくなるため、二重結合による引力の影響も小さくなり、溶解度も通常の値に近づき、活量係数も通常の値に近づく。従って、二重結合による引力が非常に大きく、低温域での活量係数が通常の値より大幅に小さくなり、その結果、逆転現象が現れたと思われる。

次にイオン液体のカチオンの側鎖の影響を検討する。同一アニオンでカチオンのみ異なるイオン液体間での propane の活量係数を比較すると、ABIIm:BF<sub>4</sub> 中の活量係数は A2Im:BF<sub>4</sub> 中の活量係数の約半分となっている。この現象がイオン液体特有のものか調べるため、一般的なアルコールの活量係数と比較した。例えば 310 K での Allyl alcohol 中の propane の活量係数を 1 とすると、Butyl alcohol 中では 0.55、Ethyl alcohol 中では 1.03 である。一方、イオン液体について、A2Im:BF<sub>4</sub> 中での Propane の活量係数を 1 とすると、ABIIm:BF<sub>4</sub> 中では 0.57 であり、A2Im:Br 中での活量係数を 1 とすると ABIIm:Br 中では 0.50 となっている。すなわち、イオン液体、アルコールともに活量係数は約半分になっている。A2Im:TFS2I については、AEIm:TFS2I に実測値があるので同様の比較を行った。Allyl alcohol 中の活量係数を 1 とすると、Ethyl alcohol 中では 1.03 となっており、A2Im:TFS2I 中の活量係数を 1 とすると AEIm:TFS2I 中での活量係数は 1.16 となり、カチオン中の側鎖である Allyl 基が Ethyl 基に換わることで、活量係数は大きくなり、これは alcohol 中での現象と定性的には一致した。

以上の結果より、イオン液体の側鎖を換えた時の活量係数の挙動は、イオン液体特有のものではなく、通常の液体での挙動と同様であり、カチオン中の Butyl 基, Allyl 基, Ethyl 基の違いが溶質の活量係数に大きく影響していると考えられる。

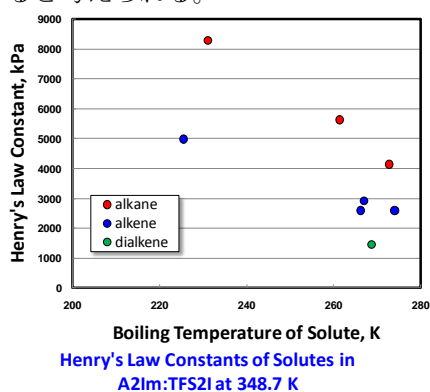


図3 溶質の標準沸点と Henry 定数の関係

図3は溶質の標準沸点と Henry 定数をプロットしたものである。イオン液体に対する溶質の Henry 定数は、溶質の沸点温度が低いほど大きな値をもつという一般的な傾向とは異なり、溶質の種類で大きく変化した。通常の溶媒中の各種溶質の Henry 定数の値を溶質の沸点に対してプロットすると Alkane, Alkene,

Dialkene による違いはほとんど見られない。しかし A2Im:TFS2I 中では、二重結合の数が多くなるほど小さな値(大きな溶解度)を持つことがわかった。このことから、イオン液体中では溶質の二重結合の数によって溶解度が影響を受けることがわかる。またこの事を利用すれば、沸点がほぼ同じ物質からなる混合物でも、イオン液体を利用して分離できるであろう。

## 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)

Y. Miyano, S. Ashimori, T. Otuka, T. Dairaku, T. Kitamoto, Y. Kume, Y. Tateishi, Y. Nishiguchi, R. Miura, and T. Mitani, Henry's Law Constants and Infinite Dilution Activity Coefficients of Propane, Propene, Butane, 2-Methylpropane, 1-Butene, 2-Methylpropene, trans-2-Butene, cis-2-Butene, 1,3-Butadiene, Dimethyl Ether, Chloroethane, and 1,1-Difluoroethane in 2-Methylphenol, 3-Methylphenol, and 4-Methylphenol. J. Chem. Eng. Data, 2010, 55 (11), pp 4956-4960. 査読有

[学会発表] (計 2 件)

1. 宮野 善盛, イオン液体中の各種溶質のヘンリー定数、無限希釈活量係数の測定、化学工学会、2010年9月8日、京都(同志社大学)
2. Y. Miyano, Infinite Dilution Activity Coefficients of Solutes in Ionic Liquids, 2011, Nov., 4, Jeju, Korea [図書] (計 1 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計◇0 件)

名称：

発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宮野 善盛 (MIYANO YOSHIMORI)  
倉敷芸術科学大学・生命科学部・教授  
研究者番号：80109743

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：