

超臨界流体クロマトグラフィーにおける分離促進イオン液体固定相の開発

Development of Separation-Promoting Ionic Liquid Stationary Phases in Supercritical Fluid Chromatography

東北大学大学院工学研究科附属超臨界溶媒工学研究センター 助教 平賀佑也

(A). 研究の目的

我が国が2050年にカーボンニュートラルに基づく脱炭素社会を実現すると表明したように、CO₂排出量増加にともなう気候変動への対応や環境低負荷なエネルギー資源の確保は全世界共通の課題である。炭素固定利用（Carbon Capture and Utilization）はこの課題解決に向け近年期待されている技術である。中でも、エポキシドとCO₂から環状カーボネートを合成するプロセス（Fig.1）は直接CO₂を利用できる一方で、他のカーボネート合成プロセスに比べて比較的温和な条件下で反応が進行することから、注目を集めている。

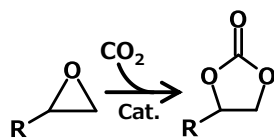


Fig.1 環状カーボネート合成

本研究においてはこの環状カーボネート合成において、まず反応場としてイオン液体（Ionic liquid, IL）を選定した。イオン液体とは、アニオンとカチオンから構成される常温常圧で液体の有機塩であり、高い熱的・化学的安定性の他に、不揮発性という環境調和的性質も有し、また、構成イオン種の設計により触媒活性などの溶媒特性を操作できるという特徴も備えている。このことから、一般に使用されている固体触媒の選定だけでなく、イオン液体設計という自由度が付与される。

イオン液体の有する溶媒としての自由度は、反応場としての大きな可能性を有している一方、その選択の困難さを孕んでいる。そこで本研究では、当該合成反応・分離場として、超臨界流体クロマトグラフィーを選定した。超臨界流体クロマトグラフィーは、ガスクロマトグラフィー（GC）、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）と並ぶ第3のクロマトグラフィーであり、移動相に超臨界流体を使用する分離分析装置である。対象となる溶質を流体中に導入し、カラムを通して分離し、検出器にて評価するのが一般的である。本研究ではこれを、反応・分離場として流用する。すなわち、イオン液体を固定相カラムに充填し、移動相として超臨界CO₂を用いることにより、固定相にてCO₂と反応したエポキシドがカーボネートとして排出され、検出器にて検出されるという流れであ

る。従来型の装置であれば、回分式・流通式の装置いずれにおいても、所定の実験をした後にサンプリングし、分離・分析するという手段をとる。本装置であればこの手間が省けるため、最適なカラム設計すなわちイオン液体選定が迅速に行えるという利点がある。

そこで本研究では、特に分離という観点に焦点を当て、超臨界流体クロマトグラフィーにおいて、エポキシドとしてスチレンオキシドを、目的カーボネートとしてスチレンカーボネートを念頭においた分離性能を評価し、分離促進に最適なイオン液体選定に向けた検討を行った。

(B). 研究の内容、成果

B.1 実験

(1) カラム作製

イオン液体には[P₄₄₄₄][Br] (tetrabutylphosphonium bromide, 東京化成工業製)と、[emim][Tf₂N] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, io-li-tec製)の2種を選定した。イオン液体は80 °C、約10 Paにて24 h真空脱揮処理し、揮発性不純物や水分の除去を行った。真空脱揮処理したイオン液体はShinwasorb-S 60-80 mesh（信和化工製）と共にジクロロメタン（富士フィルム和光製）中に溶解・分散させた。このとき、溶解・分散において本予算にて購入したシェーカーを使用している。その後、ロータリーエバポレータを用い、40 °Cから70 °Cまでゆっくりと昇温ならびに減圧をすることによりジクロロメタンを揮発させ、イオン液体をShinwasorbに重量比で20%程度固定（物理吸着）させた。得られた担体は、長さ40 cmのU字型ステンレス鋼製チューブ（外径6.35 mm、内径4.35 mm）に充填し、これを固定相カラムとして使用した。

(2) 分離試験（分配係数測定）

モデル溶質として、chlorobenzene, bromobenzene, toluene, ethylbenzene, benzaldehyde, benzyl alcohol, styrene（以上Sigma-Aldrich製）、styrene oxide（東京化成工業製）、styrene carbonate（Toronto Research Chemicals製）を選定した。これらの溶質は、hexaneあるいはmethanol（いずれも富士フィルム和光製）に0.2 – 0.6 wt%の濃度で希

積して使用した。装置図を Fig. 2に示す。なお本装置において、Flow meter (湿式流量計) ならびにその点における圧力補正を行うための圧力計は、本予算にて購入したものを使用している。

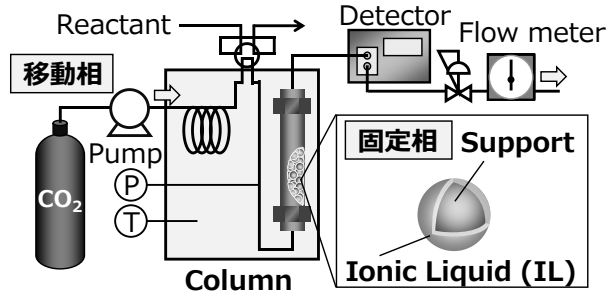


Fig. 2 実験装置図

実験は、温度313–353 K、圧力6–21 MPaの範囲にて行った。温度、圧力ならびに流量が安定した定常状態を確認した後、対象溶質を六方弁のインジェクションバルブより導入し、検出器において溶質の保持時間 t_r を測定した。なおこのとき、装置の空間時間 t_0 を測定するために、カラムとの相互作用がほぼないと仮定できる溶質として、Ar ガス (大陽日酸製) にて10 vol%に希釈した1,3-butadiene (GL Sciences 製) を使用した。なお、サンプルループの容量は5 μ L である。得られた保持時間は以下の式により無限希釈状態における重量基準の分配係数^{1,2)}に変換して評価した。

$$K_{w_3}^{\infty} = \left(\frac{w_3^{\text{CO}_2}}{w_3^{\text{IL}}} \right)^{\infty} = \frac{m_1}{(\rho_{\text{outlet}}^{\text{CO}_2} F_{\text{outlet}}^{\text{CO}_2} - \rho_{\text{column}}^{\text{CO}_2} V_{\text{column}}^{\text{CO}_2})(1 - W_2^{\text{IL}})} \quad (1)$$

式中、 m_1 はイオン液体重量、 ρ は密度、 F は体積流量、 V は体積、 W は質量分率であり、上付のCO₂とILはそれぞれCO₂相とIL相を、下付の1, 2, 3はそれぞれイオン液体, CO₂, 溶質を示す。本式により定義される分配係数においては、「無限希釈」状態を仮定している。これは、溶質1分子を仮定できる状態を指しており、溶質-溶質間の相互作用を無視できる条件である。また、定義に従えば、この分配係数値が高いほどCO₂と、低いほどILと親和性が高いことを示す。

B. 2 モデル

本研究においては、状態方程式を無限希釈分配係数相関モデルとして適用する。数ある状態方程式の中でも、今回は ε^* -modified Sanchez-Lacombe状態方程式(ε^* -mod SL EoS)³⁻⁵⁾を適用した。

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{\tilde{\rho}}\right) r \right] = 0 \quad (2)$$

$$\tilde{T} = T/T^*, \quad \tilde{P} = P/P^*, \quad \tilde{\rho} = \rho/\rho^* \quad (3)$$

$$r = MP^*/RT^*\rho^*, \quad T^* = \varepsilon^*/R, \quad P^* = \varepsilon^*/v^* \quad (4)$$

ここに、 T^* , P^* , ρ^* はそれぞれ温度、圧力、密度に関する純成分系の特性パラメータである。その

他パラメータの詳細は原報^{3,4)}を参照されたい。本研究において純成分系特性パラメータは、イオン液体は高压密度に、CO₂は蒸気圧・飽和液密度・高压密度に、溶質は蒸気圧と飽和液密度に相関することで決定した。 ε^* -mod SL EoS においては、さらなる相関精度の向上を目指し、Machidaら⁵⁾によって以下の修正が加えられている。

$$\varepsilon^* = \varepsilon \frac{\alpha}{1 + \alpha T} \quad (5)$$

すなわち、相互作用エネルギーパラメータ ε^* について温度依存を付与した修正である。多成分系の計算に際し混合則は以下の式を用いた。

$$P_{\text{mix}}^* = \sum_{i=1}^n \phi_i P_i^* - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \phi_i \phi_j \Delta P_{ij}^* \quad (6)$$

$$\Delta P_{ij}^* = P_i^* + P_j^* - 2(1 - k_{ij}) \sqrt{P_i^* P_j^*} \quad (7)$$

ここに、 i および j は成分、 ϕ_i は体積分率である。他のパラメータの計算は純成分系に従う。また、 k_{ij} は相互作用パラメータであり、2成分間に働く異種分子間相互作用を補正するパラメータである。本研究においては、IL-CO₂, CO₂-Solute 間についてはそれぞれ相平衡データの実験値を文献より探し、これに相関することであらかじめ決定した。一方、Solute-IL 間については文献値が乏しいため、無限希釈分配係数への相関により決定した。

B. 3 結果と考察

まず、当初スチレンオキシド (エポキシド) からのスチレンカーボネート合成を考慮しており、既往の報告によりハロゲンイオンをアニオンに有するイオン液体が望ましいとされていた。したがって本研究でも Br イオンを有する[P₄₄₄₄][Br]を選定したが、目的とする反応が一切進まなかった。反応が進まなかった理由として、温度が不足していたことと、今回使用したイオン液体[P₄₄₄₄][Br]が、ハロゲンイオンを有していたとしても長いアルキル鎖が存在していたためにその疎水性が反応を阻害したことが原因と推定している。後述するとおり、現在この2点に着目して検討を進めている。あくまで本研究では反応ではなく分離性能の評価が主眼であることも鑑みて、今回は分配係数の測定に専念したことに留意されたい。スチレンオキシドとスチレンカーボネートの分配係数については、良好なデータが得られなかったため、以降の結果には含まれていない。数度確認したが、おそらくカラムに担持したイオン液体量が多く、結果として保持時間が著しく遅くなったため検出されなかったと考えている。これについても今後の検討課題とした。[emim][Tf₂N]を選定した理由としては、実際に用いるイオン液体を適用した際に、保持時間が遅くなるような溶質に対し、保持時間

が速くなるイオン液体種を適量加えることで分離を促進するという手法を検討するためである。 $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ はそうした「添加イオン液体」の候補である。

分配係数の実験結果を Fig.3～Fig.5に示す。

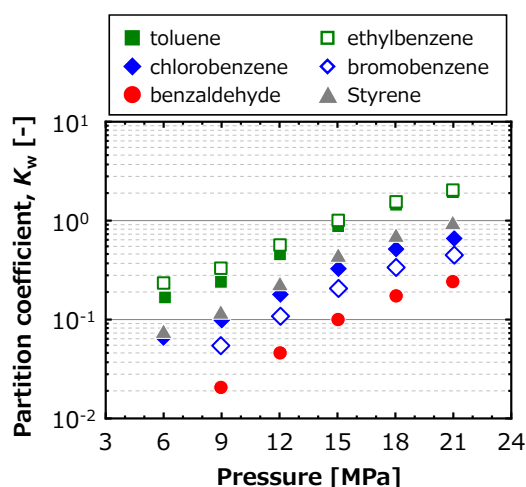


Fig.3 分配係数 ($[\text{P}_{4444}][\text{Br}]$, 353 K)

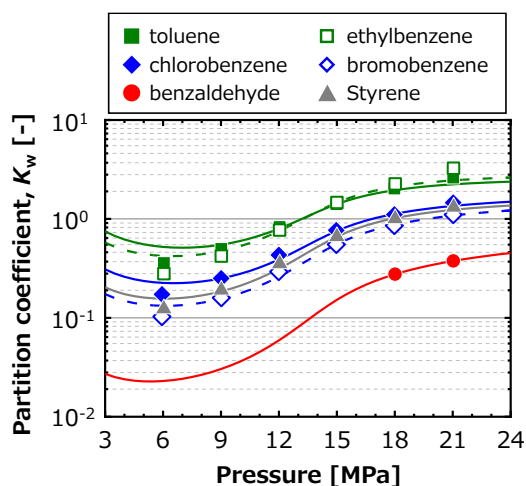


Fig.4 分配係数 ($[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, 353 K)

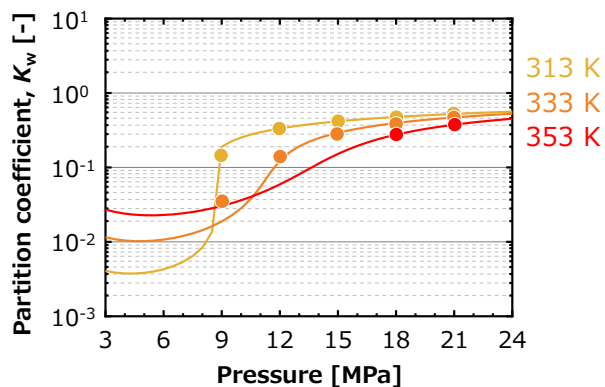


Fig.5 分配係数 (Benzaldehyde, $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$)

Fig.3および Fig.4より、いずれのイオン液体を対象とした測定結果においても、同様の序列で分

配係数が並んでいることがわかる。これは、分配係数が溶質の物性に強く依存する値であることを示している。特に、この序列は溶質の蒸気圧とほぼ一致しており、つまり溶質の揮発性によりこの傾向となることがわかった。

イオン液体間の差異は小さかったものの、総じて $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の分配係数値が高く、これは前述したとおり $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を分離促進用の添加イオン液体として利用できることが示唆されている。 $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ は CO_2 の溶解度も高く、 CO_2 による抽出効率も高かったためと推察する。

一方、モデルの適用結果を Fig.4および Fig.5の図中 (ライン) に示した。図から明らかのように、今回選定した ε^* -mod SL EoS は分配係数値を良好に相関することができた。全体の絶対平均偏差 (AARD) は11.8 %であった。特に Fig.5のように、温度依存性も良好に表現できている。313 K は CO_2 の臨界温度に近く、臨界圧力近傍で急激に分配係数が変化することが予測できていた。実際、計算結果からもその傾向が見て取れる。なお、 $[\text{P}_{4444}][\text{Br}]$ については、計算に必要なパラメータが一部不足していたため、今回は適用を見送った。

B.4 参考文献

- 1) F. I. Stalkup *et al.*, *AIChE J*, **9**, 121 (1963).
- 2) H. Machida *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **43**, 430 (2008).
- 3) I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2352 (1976).
- 4) I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *Macromolecules.*, **11**, 1145 (1978).
- 5) H. Machida *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, **297**, 205 (2010)

(C). 今後の研究の方向、課題

本研究においては、超臨界流体クロマトグラフィーにおいて、エポキシドとしてスチレンオキシドを、目的カーボネートとしてスチレンカーボネートを念頭においた分離性能を評価し、分離促進に最適なイオン液体選定に向けた検討を進めた。当初の計画通りの反応が進行しなかったものの、分離性能の評価という点においては、温度313–353 K、圧力6–21 MPaの範囲において、イオン液体2種 ($[\text{P}_{4444}][\text{Br}]$, $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$) の分配係数値を蓄積することができた。このとき、各モデル溶質の分配係数値の挙動から、一般的な傾向を読み取ることができた。また、モデルとして状態方程式である ε^* -mod SL EoS を適用した結果、良好に分配係数を表現できることがわかった。

以上の結果を受け、現在いくつかの検討を更に進めている (また、進める予定である)。

まず、反応を進行させるべく、温度条件とイオン液体の再選定を進めている。温度上限として、

現有のカラムオーブンでは80 °C までしか上げられなかったが、新規オーブンを導入し、200 °C 程度までの設定が可能となった。また、イオン液体種としても、疎水度を下げた別種のイオン液体を選定し、実際に反応試験を進めている。現状、スチレンカーボネートらしき生成物を確認できており、この同定を行っている。

また、仮に合成できたとして、保持時間が長くなることが懸念されるため、イオン液体担持量については、より少量で済むような設計を進めている。本研究で得られた結果より、[emim][Tf₂N]を添加することにより分配係数値が向上（つまり保持時間が低下）することが予測されるため、この添加も検討を進めているところである。

(D). 成果の発表、論文等

本研究における成果を、ILSEPT (5th International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, 5–8 February 2023, Scottsdale, Arizona, USA)にて発表する予定である（以下に詳細を示す）。

Yuya Hiraga, Masaru Watanabe,
Infinite dilution partition coefficients of benzene derivatives in [emim][Tf₂N] – CO₂ measured by supercritical fluid chromatography
<https://www.elsevier.com/events/conferences/international-conference-on-ionic-liquids-in-separation-and-purification-technology>

本学会には発表者が投稿できる特集号が組まれる予定であるため、当該研究内容を論文化する予定である。