

# ハロゲン化オニウム塩とエチレングリコールからなる 深共融溶媒の CO<sub>2</sub> 溶解度

谷口彩夏 (日大工・生命・院生), 渡邊正輝 (日大工・生命・院生),  
○児玉大輔 (日大工・生命), 牧野貴至 (産総研), 金久保光央 (産総研)

## 【緒言】

地球温暖化による気候変動を防止するため、大規模固定発生源から CO<sub>2</sub> 排出を抑制するとともに、低エネルギーで再生可能なガス吸収液の開発が望まれている。近年、難揮発性や難燃性などの特徴を有するだけでなく、容易に調製可能な水素結合受容体と水素結合供与体から構成される深共融溶媒(DES: Deep Eutectic Solvent)<sup>1)</sup>が注目されている。先に、塩化コリン(ChCl)とエチレングリコール(EG)をモル比 1:2 で調製した深共融溶媒(ChCl2EG)の CO<sub>2</sub> 溶解度について報告した<sup>2)</sup>。

本研究では、塩化コリンのアルキル鎖を伸長した Fig. 1 に示すハロゲン化オニウム塩の TBAB (Tetrabutylammonium Bromide), TBPB (Tetrabutylphosphonium Bromide), TBAC (Tetrabutylammonium Chloride) と EG をモル比 1:3 で調製した深共融溶媒 (TBAB3EG, TBPB3EG, TBAC3EG) に着目した。深共融溶媒のハロゲン化オニウム塩の中心元素やハロゲンの相違が CO<sub>2</sub> 吸収に作用する影響を明らかにするため、313.15 K における CO<sub>2</sub> 溶解度を 1~8.5 MPa で測定した。さらに、常圧下における密度・粘度を 273.15~363.15 K で測定した。

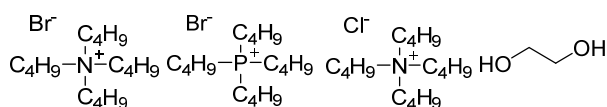


Fig. 1 Chemical structures of constituent molecules in the present deep eutectic solvents.

## 【実験】

深共融溶媒は、あらかじめ減圧乾燥したハロゲン化オニウム塩とエチレングリコールをグローブボックス内で所定のモル比に調製して得た。

常圧下における密度および粘度は、Anton Paar 社製 DMA5000M 振動管式密度計および SVM3000 回転式粘度計を用いて測定した。CO<sub>2</sub> 溶解度測定には、体積可変型溶解度測定装置<sup>3)</sup>を用いた。

液体成分を不揮発性とする、物質収支より、CO<sub>2</sub> 溶解度  $X_1$  (重量分率) は、(1)式で決定できる<sup>4)</sup>。

$$X_1 = 1 - \frac{W_2}{\rho_L V_L}, \quad V_L = \frac{(W_1 + W_2) - \rho_V V_T}{\rho_L - \rho_V} \quad (1)$$

(1)式中の  $W_1$  は CO<sub>2</sub> の仕込み重量、 $W_2$  は液の仕込み重量、 $\rho_V$  は気相密度、 $\rho_L$  は液相密度、 $V_L$  は液相体積、 $V_T$  は全体積である。

## 【結果】

Fig. 2 に、313.15 K における深共融溶媒の CO<sub>2</sub> 溶解度を示す。なお、CO<sub>2</sub> 溶解度はモル分率  $x_1$  に換算した。CO<sub>2</sub> 溶解度  $x_1$  は圧力上昇に伴い単調に増加し、物理吸収の挙動を示した。例えば 4 MPa では、ハロゲン化オニウム塩とエチレングリコールからなる深共融溶媒の CO<sub>2</sub> 溶解度は、EG や ChCl2EG に比べ約 2 倍に増加した。TBAB、TBPB、TBAC は

ChCl と比較して、CO<sub>2</sub> 吸収量の増加に有効である。3つのハロゲン化オニウム塩とエチレングリコールからなる深共融溶媒のオニウム塩の中心元素やハロゲンの相違による CO<sub>2</sub> 吸収量の差は僅かであるが、序列は TBAB3EG < TBPB3EG < TBAC3EG となった。

測定した CO<sub>2</sub> 溶解度  $X_1$  と液相密度  $\rho_L$  から、深共融溶媒中の CO<sub>2</sub> の体積濃度  $c_1$  を(2)式により算出した。なお、(2)式中の  $M_1$  は CO<sub>2</sub> のモル質量である。

Fig. 3 に、313.15 K における深共融溶媒中の CO<sub>2</sub> の体積濃度の結果を示す。ハロゲン化オニウム塩とエチレングリコールからなる深共融溶媒の体積濃度は、EG や ChCl2EG に比べ高くなった。カチオン構造の修飾は、単位体積あたりの CO<sub>2</sub> 吸収量にも効果があることが分かった。

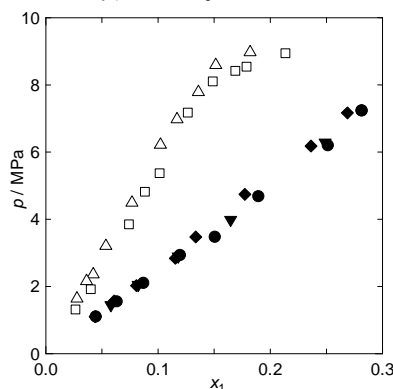


Fig. 2 Solubility of CO<sub>2</sub> (1) in DESs at 313.15 K.

◆: TBAB3EG, ▼: TBPB3EG, ●: TBAC3EG,  
□: ChCl2EG<sup>2)</sup>, △: Ethylene Glycol<sup>2)</sup>

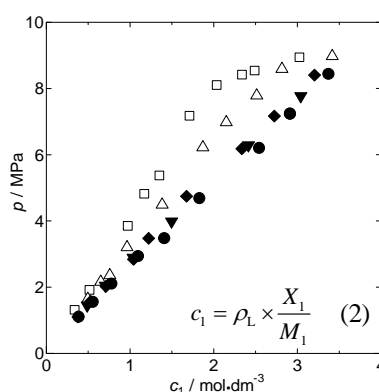


Fig. 3 Volumetric concentration of CO<sub>2</sub> ( $c_1$ ) in DESs at 313.15 K.

◆: TBAB3EG, ▼: TBPB3EG, ●: TBAC3EG,  
□: ChCl2EG<sup>2)</sup>, △: Ethylene Glycol<sup>2)</sup>

## 【参考文献】

- 1) Q. Zhang *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 7108-7146.
- 2) 谷口彩夏ら, 化学工学会第 49 回秋季大会, 名古屋 (2017) CB204.
- 3) D. Kodama *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, 302 (2011) 103-108.
- 4) M. Kato *et al.*, *Sekiyu Gakkaishi*, 35 (1992) 318-323.