イオン液体のガス吸収特性と分離精製プロセスへの応用

牧野 貴至^{*1}・桜井 誠人^{*2}・金久保光央^{*1}

Solubilities of Gases in Ionic Liquids and its Applications to Separation Processes

Takashi MAKINO^{*1}, Masato SAKURAI^{*2} and Mitsuhiro KANAKUBO^{*1}

^{*1}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 4-2-1 Nigatake, Miyagino-ku, Sendai-shi, Miyagi 983-8551, Japan

^{*2}Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), 7-44-1 Jindaiji Higashi-machi, Chofu-shi, Tokyo 182-8522, Japan

(Received May 25, 2012, Accepted August 6, 2012)

In the present paper, gas solubilities in ionic liquids (ILs) have extensively been reviewed in terms of physical and chemical absorption capabilities. The phase behaviors and volume expansivities were compared between IL-CO₂ and molecular liquid-CO₂ systems. The effects of anion and cation structures on the physical solubilities of CO₂ were described, and the dissolution mechanism was discussed on the basis of the thermodynamic parameters with the related spectroscopic and simulation results. The chemical absorption properties of ILs were also summarized in several types, i.e., the cation- and anion-functionalized ILs, hybrid ILs, and the others. Using the above-mentioned ILs, three different types of gas separation processes, the high-pressure physical absorption, temperature-swing chemical absorption, and vacuum-swing absorption techniques, have been surveyed with their strong advantages over conventional processes.

1. はじめに

イオン液体 (ILs) は揮発性が低く、難燃性で、幅広い温度で液体状態をとり、カチオンやアニオンの分子構造やそれらの組合せで物質の溶解性など種々の性質を制御可能である。それらの従来の溶媒に無い特徴を活かして、電気化学デバイスの電解質、分離精製や化学反応の媒体、新しい分析法への応用、機能性材料への展開など、イオン液体を利用した様々な研究が盛んに進められている。本稿では、イオン液体の持つ特徴的なガス吸収特性について、ガスの分圧を駆動力とした物理吸収と反応を伴う化学吸収とに大別して述べ、さらに、イオン液体を用いたガス分離プロセスについて解説する。なお、本稿で頻出するイオン液体のカチオンとアニオンの名称および略号を **Table 1** にまとめた。

2. イオン液体のガス物理吸収特性

イオン液体が CO₂ の吸収液として注目されるようになった背景には、イオン液体中に CO₂ は多量に溶解するものの、イオン液体は CO₂ 相にほとんど溶出しないという特徴がある。この特徴を活かして、イオン液体と CO₂ からなる二相系を利用した、超臨界抽出、有機反応、材料合成など、ガス分離精製以外のプロセスも研究されている¹⁻³⁾。各プロセスのデザインにあたり、イオン液体+CO₂ 系の平衡物性 (CO₂ の溶解度やイオン液体相の膨張率など) は重要であり、幅広い温度・圧力範囲で測定がなされている。本節では、イオン液体+CO₂ 系で観察される一般的な挙動について述べ、その上で CO₂ 吸収量がイオン液体の種類によりどう影響を受けるか言及する。CO₂ 以外のガス種や混合ガス系の報告は未だ多くないが、それらについても記したい。

Table 1 Nomenclatures and abbreviations of ionic liquids used in this paper.

略 号	イオン種
[emim] ⁺	1-ethyl-3-methylimidazolium
[bmim] ⁺	1-butyl-3-methylimidazolium
[hmim] ⁺	1-hexyl-3-methylimidazolium
[omim] ⁺	1-methyl-3-octylimidazolium
[C ₆ H ₄ F ₉ mim] ⁺	1-methyl-3-nonafluorohexylimidazolium
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim] ⁺	1-methyl-3-tridecafluorooctylimidazolium
[C ₃ H ₆ NH ₂ bim] ⁺	1-(3-aminopropyl)-3-butylimidazolium
[N ₁₁₁₄] ⁺	<i>N</i> -butyl- <i>N</i> , <i>N</i> , <i>N</i> -trimethylammonium
[N ₂₂₂₁] ⁺	<i>N</i> , <i>N</i> , <i>N</i> -triethyl- <i>N</i> -methylammonium
[N ₂₂₂₂] ⁺	<i>N</i> , <i>N</i> , <i>N</i> , <i>N</i> -tetraethylammonium
[N ₂₂₂₄] ⁺	<i>N</i> -butyl- <i>N</i> , <i>N</i> , <i>N</i> -triethylammonium
[N ₄₄₄₄] ⁺	<i>N</i> , <i>N</i> , <i>N</i> , <i>N</i> -tetrabutylammonium
[choline] ⁺	<i>N</i> -hydroxyethyl- <i>N</i> -trimethylammonium
[P ₆₆₆₍₁₄₎] ⁺	triethyltetradecylphosphonium
[Tf ₂ N] ⁻	bis(trifluoromethanesulfonyl) amide
[Tf ₃ C] ⁻	tris (trifluoromethanesulfonyl) methide
[PF ₆] ⁻	hexafluorophosphate
[FAP] ⁻	tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate
[TfO] ⁻	trifluoromethylsulfonate
[BF ₄] ⁻	tetrafluoroborate
[CH ₃ COO] ⁻	acetate
[TFA] ⁻	trifluoroacetate
[N (CN) ₂] ⁻	dicyanamide
[C (CN) ₃] ⁻	tricyanomethide
[B (CN) ₄] ⁻	tetracyanoborate
[NO ₃] ⁻	nitrate
[EtSO ₄] ⁻	ethylsulfate
[Cl] ⁻	chloride
[Br] ⁻	bromide

2.1 イオン液体+CO₂ 系の平衡物性

2.1.1 イオン液体+CO₂ 系の相挙動

313 K におけるイオン液体+CO₂ 系の高圧相挙動の典型例を **Fig. 1** に示す⁴⁾。[emim][Tf₂N] の CO₂ 溶解度 (x_{CO_2} ; 液相の CO₂ のモル分率) は、~6 MPa 以下の圧力領域では

^{*1} 舩産業技術総合研究所 (〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1)

^{*2} 舩宇宙航空研究開発機構 (〒182-8522 東京都調布市深大寺東町 7-44-1)

Fig. 1 High-pressure phase behaviors in ionic liquid+CO₂ and molecular liquid+CO₂ systems at 313 K. ○ [emim][Tf₂N]+CO₂; ■ CH₃OH+CO₂; ◆ CH₃COCH₃+CO₂. L_{IL} shows the single liquid phase of (IL+CO₂), whereas VL_{IL} represents the binary phases of vapor CO₂ and liquid (IL+CO₂).

Fig. 2 Volume expansivities of liquid phases accompanied by CO₂ dissolution at 313 K. ● [bmim][Tf₂N]; ○ [bmim][PF₆]; ◆ [bmim][BF₄]; ◇ [bmim][N(CN)₂]; ■ [bmim][NO₃]; ▲ CH₃OH; △ CH₃COCH₃; ▼ CH₃CN; ▽ CH₃COOC₂H₅; □ (CH₃)₂NCHO.

は直線的に増加し、～5 MPaで0.55になる。一方、10 MPa以上では急激に立ち上がり、圧力に対するモル分率の変化が非常に小さくなる。このCO₂の溶解は可逆的な物理吸収であり、CO₂とイオン液体の間に化学結合は形成されない。よって、後述の化学吸収液とは異なり、減圧操作のみでCO₂を容易に放散し、イオン液体は元の状態に戻る。

メタノール+CO₂系とアセトン+CO₂系の高圧相挙動をFig. 2にあわせて示す⁵⁾。メタノールは、Rectisolなどの呼称で、物理吸収液として商用化されている分子性溶媒である。どちらの溶媒でも、イオン液体と同様に、CO₂の溶解度は加圧に伴い増加する。しかし、～8 MPaを超えた圧力

領域では組成に関わらず均一相が形成される（すなわち、メタノールやアセトンはCO₂に溶解する）。一方、[emim][Tf₂N]+CO₂系では、[emim][Tf₂N] リッチな組成条件で均一相を形成するものの、CO₂ リッチな条件では均一相を形成しない。つまり、CO₂相のイオン液体の組成は極めて小さい。このような相挙動は、[emim][Tf₂N]に限らず、他の多くのイオン液体+CO₂系においても観察されている。なお、極性の高いトリフルオロメタンとイオン液体の系では、均一相が形成されることが報告されている⁶⁾。

2.1.2 イオン液体+CO₂系の体積挙動

一般に、分子性溶媒にCO₂を溶解させると、溶媒相が大きく膨張する。この液相の体積増加により、溶媒は大きく貧溶媒化される。一方、イオン液体のCO₂溶解による体積変化は、分子性溶媒とは異なる特徴を示す。Fig. 2は、イオン液体と分子性溶媒の液相体積の膨張率(ΔV)をCO₂のモル分率(x_{CO2})に対してプロットしたものである^{5,7-9)}。なお、ΔVは $\Delta V = 100 \times (V_L - V_2) / V_2$ で定義され、V₂は純溶媒の体積、V_LはCO₂溶解後の液相の体積を示す。例えば、メタノールやアセトンでは、x_{CO2}=0.5で体積がそれぞれ～120%、～70%も膨張する。一方、[bmim][Tf₂N]では、x_{CO2}=0.5でも～13%程度しか膨張しない。イオン液体に依る個性はあるものの、分子性溶媒と比較して、CO₂の溶解に伴うイオン液体の体積膨張率は極めて小さいことが分かる。

これまでに、イオン液体+CO₂系の計算機シミュレーションによる研究が多くなされている。分子動力学(MD)シミュレーションに基づく、上述のような体積挙動は、溶解したCO₂がイオン液体中の空隙を占有することにより解釈される¹⁰⁾。また、x_{CO2}が小さい条件では、CO₂の溶解によりアニオン-カチオン間の距離は大きく変化せず、溶液構造が保持されることが報告されている^{11,12)}。

2.2 種々のイオン液体のCO₂溶解度

前節では、イオン液体+CO₂系の一般的な挙動について述べた。しかし、イオン液体のCO₂溶解度は、その種類や化学構造に強く依存する。そのため、CO₂の吸収特性に優れたイオン液体の探索を目的として、多様なイオン液体のCO₂溶解度が測定されている。また、イオン液体のガス溶解現象を理解するべく、正則溶液論、状態方程式、グループ寄与法を始めとして種々のモデルや理論が提案されている^{13,14)}。以下、アニオンとカチオンの化学構造に着目し、それらがCO₂溶解度に及ぼす効果についてそれぞれ述べる。さらに、CO₂溶解に関する熱力学パラメータ、および、各種分光実験や計算機シミュレーションの結果に基づき、CO₂の溶解メカニズムについて考察する。

2.2.1 アニオンの効果

CO₂の溶解度は、アニオンの種類に強く依存することが指摘されている。Fig. 3に、313 Kにおける種々のイオン液体のCO₂溶解度の圧力依存性をモル分率表記で示す。カチオンを[bmim]⁺に固定し、アニオンを変化させている^{9,15)}。どのイオン液体でも、低圧領域ではヘンリー則に従い、CO₂溶解度は圧力に比例して増加する。Fig. 3に示したイオン液体では、[Tf₃C]⁻が最も高いCO₂溶解度を示し、[Tf₂N]⁻、[PF₆]⁻、[TFA]⁻、[TfO]⁻、[BF₄]⁻、

Fig. 3 Solubilities of CO₂ in [bmim]⁺ based ionic liquids at 313 K scaled in mole fraction. ○ [bmim][Tf₃C]; ● [bmim][Tf₂N]; ■ [bmim][PF₆]; □ [bmim][TFA]; ◆ [bmim][TfO]; ◇ [bmim][BF₄]; ▲ [bmim][N(CN)₂]; △ [bmim][NO₃].

[N(CN)₂]⁻ の順に低下し, [NO₃]⁻ では最も低い値を示す. この序列から明らかなように, フッ素系アニオンを持つイオン液体は CO₂ の溶解度が大きい. 2.2.3 に後述するように, CO₂ とフッ素系アニオンとの間に, 弱いLewis酸-塩基相互作用が働くため^{16,17}, CO₂ の溶解度が増加していると考えられる.

4. イオン液体を用いたガス分離プロセス で述べる通り, モル分率基準のガス溶解度は吸収液の分子サイズ(モル体積)の効果を考慮しておらず, しばしば分子量の大きなイオン液体を過大評価してしまう. 測定の容易さから, 溶解度データはモル分率表記による報告がほとんどであるが, ここでは, エンジニアリングデータとしても重要な, 吸収液の単位体積あたりのガス吸収量(体積濃度)に注目する. Fig. 3 に示したイオン液体の CO₂ の溶解度を, 体積濃度に換算して Fig. 4 にプロットし直す^{9,15}. Fig. 3 と比較して, イオン液体間の溶解度の差は小さくなるものの, 依然フッ素系アニオンを持つイオン液体の CO₂ 吸収量が高い傾向は変わらない. しかし, [bmim][Tf₃C], [bmim][Tf₂N], [bmim][PF₆] 中の CO₂ の体積濃度は同程度になり, [bmim][N(CN)₂] も [bmim][BF₄] と同等の CO₂ 吸収量を示す. 最近, [N(CN)₂]⁻ のようにシアノ基を有するアニオンからなる一連のイオン液体の CO₂ 吸収量が報告された^{18,19}. [(CH₃)₂NCH=NCH=N(CH₃)₂][C(CN)₃] の CO₂ 溶解度はモル分率基準では [(CH₃)₂NCH=NCH=N(CH₃)₂][Tf₂N] の ~67% 程度と低い, 体積濃度で比較すると同等になる. さらに, [emim][B(CN)₄] は CO₂ の体積濃度が [emim][Tf₂N] と比べて ~30% も優れることが見出されている. [B(CN)₄]⁻ は電荷がアニオン全体に分散するため, カチオンとの電荷-電荷相互作用が比較的弱く, CO₂ が溶解する空隙を作りやすいことが MD シミュレーションにより指摘されている²⁰.

Fig. 4 Solubilities of CO₂ in [bmim]⁺ based ionic liquids at 313 K scaled in volume concentration (molarity). ○ [bmim][Tf₃C]; ● [bmim][Tf₂N]; ■ [bmim][PF₆]; □ [bmim][TFA]; ◆ [bmim][TfO]; ◇ [bmim][BF₄]; ▲ [bmim][N(CN)₂]; △ [bmim][NO₃].

Fig. 5 Solubilities of CO₂ in [Tf₂N]⁻ based ionic liquids at 313 K scaled in mole fraction. ◆ [C₆H₄F₉mim][Tf₂N]; ● [bmim][Tf₂N]; ○ [hmim][Tf₂N]; ■ [N₁₁₁₄][Tf₂N]; □ [choline][Tf₂N].

2.2.2 カチオンの効果

これまでに報告されているイオン液体では, カチオンが CO₂ 溶解度に及ぼす効果はアニオンほど強くない. また, イミダゾリウム系イオン液体の CO₂ 溶解度の報告がほとんどである. Fig. 5 に, アニオンを [Tf₂N]⁻ に固定して, カチオンを変えた時の CO₂ の溶解度(モル分率表記, 333 K)を示す^{9,15}. イミダゾリウムのアルキル鎖をブチル基([bmim]⁺)からヘキシル基([hmim]⁺)へ伸長すると, CO₂ の溶解度も増加するが, その変化量はわずかである. また, カチオン骨格をイミダゾリウム([bmim]⁺)からアンモニウム([N₁₁₁₄]⁺や[choline]⁺)に変えても, CO₂ のモル分率はほとんど変化しない. 一方, [C₆H₄F₉mim]⁺ の

ようにアルキル鎖をフッ素化すると、溶解度に大きな増加が認められる。フッ素系アニオンと同様に、フッ素系カチオンも CO₂ 溶解度の増加に有効である。ここでは図示しないが、これらを体積濃度で整理すると、カチオンがフッ素化されたものを除き、Fig. 5 中のイオン液体の CO₂ 吸収量はほぼ同等になる^{9,15)}。なお、ホスホニウムやグアニジウムをカチオンとしたイオン液体の CO₂ 溶解度も報告されている²¹⁾。それらは、一般にカチオンの側鎖が長く、ここで記したイミダゾリウム系イオン液体などと単純に比較することは難しい。

2.2.3 熱力学パラメータと溶解メカニズム

イオン液体の CO₂ の溶解メカニズムを熱力学的に解析するため、しばしば熱力学パラメータが用いられる。CO₂ の溶解に伴うギブズエネルギー変化 ($\Delta_{\text{sol}}G^\circ$) は次式で表される。

$$\Delta_{\text{sol}}G^\circ = \Delta_{\text{sol}}H^\circ - T \cdot \Delta_{\text{sol}}S^\circ \quad (1)$$

右辺の第一項は CO₂ の溶解に伴うエンタルピー変化であり、イオン液体-CO₂ 間の相互作用の強さを示す。第二項はエントロピー変化であり、CO₂ 溶解に伴うイオン液体の溶媒と構造の乱雑さの指標である。イオン液体-CO₂ 間の相互作用が強いほど $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ は負になり、溶媒和構造が乱雑になるほど $\Delta_{\text{sol}}S^\circ$ は大きくなる。その結果、 $\Delta_{\text{sol}}G^\circ$ は小さくなり、CO₂ の溶解量は増加する。

幾つかのイオン液体について、CO₂ 溶解に関する熱力学パラメータを **Table 2** にまとめた²²⁻²⁶⁾。フッ素系アニオンの [Tf₂N]⁻ と非フッ素系アニオンの [EtSO₄]⁻ を比較すると、 $\Delta_{\text{sol}}S^\circ$ の差は小さいものの、 $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ が大きく変化することが

分かる。すなわち、アニオンにフッ素を導入することで、イオン液体-CO₂ 間の相互作用が強くなる。これは、1.2.1 で述べた CO₂ とアニオンとの間のルイス酸-塩基相互作用の存在を支持している。CO₂ がアニオンに優先的に溶媒和されることは、X線回折実験や計算機シミュレーションなどによっても示されている^{12,27-30)}。一方、[bmim][Tf₂N]、[bmim][PF₆]、[bmim][BF₄]⁻ のフッ素系アニオンを比較すると、 $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ と $\Delta_{\text{sol}}S^\circ$ のいずれもこの順序で小さくなる。[BF₄]⁻ はルイス塩基性が高く CO₂ 親和性が最も強いが、エントロピー的な不利益が大きく CO₂ 溶解度が小さくなっている。これは、アニオンと CO₂ の親和性のみで CO₂ 溶解度を議論するのに限界があることを示している。また、カチオン側鎖の伸張 ([bmim][Tf₂N] と [omim][Tf₂N]) やフッ素化 ([omim][Tf₂N] と [C₈H₄F₁₃mim][Tf₂N]) では、いずれの場合も $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ と $\Delta_{\text{sol}}S^\circ$ が共に大きくなる。フッ素導入により CO₂ 溶解度は増加するものの、アニオンとカチオンではその効果が異なることが示唆される。すなわち、アニオンで有効な分子修飾が、カチオンでも同様に有効とは限らず、イオン液体の分子設計は必ずしも単純ではないことが分かる。

2.3 CO₂ 以外のガス種の溶解度

例えば、脱炭酸などの実際のプロセスでは、CO₂ 以外の共存ガスの溶解度が、分離効率 (CO₂ の選択性) を決定づける重要な因子となる。また、水素化や酸化などの有機反応プロセスを設計する上でも、H₂ や O₂ などの原料ガスの溶解度は欠かせない情報である。そのため、CO₂ 以外のガス種についても、溶解度データの蓄積が進められている。近年では、イオン液体+純ガスの二成分系だけでなく、イオン液体+混合ガスの多成分系についても溶解度が調べられており、より実態に近い情報が得られるようになりつつある。

2.3.1 純ガスの溶解度

[bmim][BF₄]、[bmim][PF₆]、[bmim][Tf₂N] における、数種のガスのヘンリー定数 (k_H) を **Table 3** にまとめた^{25,26,31-34)}。ここで、 $p = k_H \cdot x$ であり (p は圧力、 x は液相中のガスのモル分率)、 k_H が小さいほどガスのモル分率は大きく、当該ガスがイオン液体中により多く溶解する。Table 3 から、ほとんどのガス種の k_H は CO₂ より大きく、H₂、N₂、CH₄ の k_H は、それぞれ CO₂ の ~30 倍、~20 倍、~10 倍であることが分かる (括弧内の数値を参照)。すなわち、イオン液体は優れた CO₂ 吸収選択性を示す。3 種のイオン液体を比較すると、 k_H の序列に変化は無いものの、CO₂ の k_H が小さくなるにしたがい、選択性が低下する傾向が認められる。

Table 2 Thermodynamic parameters of CO₂ dissolution in several ionic liquids at 313 K.

	k_H/MPa	$\Delta_{\text{sol}}G^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$T \cdot \Delta_{\text{sol}}S^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$
[emim][Tf ₂ N]	4.54	9.92	-14.5	-24.4
[emim][EtSO ₄]	11.1	12.3	-11.4	-23.7
[bmim][Tf ₂ N]	4.32	9.80	-13.5	-23.3
[bmim][PF ₆]	6.81	11.0	-14.4	-23.3
[bmim][BF ₄]	7.42	11.2	-14.8	-26.0
[omim][Tf ₂ N]	3.88	9.40	-12.8	-22.2
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][Tf ₂ N]	3.30	9.09	-12.6	-21.7

Table 3 Henry constants of a variety of gases in typical ionic liquids at 323 K.

	$k_H/\text{MPa} (k_{H,X}/k_{H,\text{CO}_2})$							
	CO ₂	C ₂ H ₆	CH ₄	O ₂	CO	N ₂	H ₂	NH ₃
[bmim][BF ₄]	8.88 (1)	39.9 (4.5)	132 (15)	173 (20)	177 (20)	224 (26)	280 (32)	0.13 (0.015)
[bmim][PF ₆]	8.05 (1)	34.7 (4.3)	91.4 (11)	132 (16)	129 (16)	166 (21)	196 (24)	0.19 (0.024)
[bmim][Tf ₂ N]	4.87 (1)	14.1 (2.9)	34.0 ^a (7.0)	111 (23)	95.0 (20)	72.0 ^a (15)	90.0 ^a (19)	0.11 ^b (0.023)

^a [hmim][Tf₂N], 328 K. ^b [emim][Tf₂N].

一方、 CO_2 より k_{H} が小さい NH_3 では、イオン液体の序列が CO_2 とは異なり、 NH_3 の溶解度は $[\text{PF}_6]^-$ の方が $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ よりも大きくなっている。前者のアニオンは後者よりも分子サイズが小さく、電荷密度が大きくなるため、双極子モーメントを持つ NH_3 の溶解度が増加したと考えられている (CO_2 は双極子モーメントを持たない)。また、 $[\text{Cl}]^-$ の選択やヒドロキシル基 ($-\text{OH}$) の導入なども、 NH_3 の物理吸収量の向上に有効なことが報告されている³⁵⁾。これらは、一般に、 CO_2 溶解度の増加に有効な分子修飾とは異なる。Table 3 に掲載はしていないが、 SO_2 においても、 CO_2 の場合と異なり、 $[\text{NO}_3]^-$ や $[\text{Br}]^-$ などのアニオンが $[\text{PF}_6]^-$ よりも高い溶解度を示している³⁶⁾。また、気体の水 (水蒸気) の溶解度はイオンの親水性に強く影響され、疎水性の $[\text{PF}_6]^-$ よりも $[\text{BF}_4]^-$ の方が有効である³⁷⁾。

2.3.2 混合ガスの溶解度

上述のイオン液体+純ガスの二成分系の k_{H} は、混合ガスを対象とした場合にも近似的に有用な情報を与える。しかし、混合ガスの液体への溶解では、共存ガスの種類や組成により溶解度が変化することが一般に知られており^{38,39)}、イオン液体でも同様の現象が観察されている⁴⁰⁻⁴⁴⁾。例えば、Table 3 に示したように、 H_2 は k_{H} が大きい (溶解しにくい) ガスであるが、 CO_2 が多量に共存すると 2~4 倍も溶解すると報告されている^{40,41)}。[hmim][Tf_2N] に溶解した H_2 では、 CO_2 共存下で活量係数が ~40% 低下し、 CO_2 が共溶媒として機能していると考えられる。 $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 系や $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ 系でも同様の共溶媒効果が確認されている⁴²⁾。一方、 CO_2 より k_{H} が小さいガス種 (例えば、 SO_2 や H_2S) との混合系では、イオン液体の CO_2 溶解度が低下する場合がある^{43,44)}。例えば、 H_2S は CO_2 に比べて多量に溶解し、イオン液体 (特にアニオン) とより強く相互作用するため、 CO_2 の溶解を阻害すると考えられている⁴⁵⁾。

3. イオン液体のガス化学吸収特性

近年、ガスを化学吸収する官能基を導入したイオン液体の開発が盛んに進められている。本節では、 CO_2 と化学反応する部位を持つイオン液体を採り上げ、カチオンとアニオンとに分類し、それぞれについて述べる。また、カチオンとアニオンの組合せで塩基性などの物理化学的性質を制御し、 CO_2 の化学吸収機能を発揮させる新しいイオン液体について簡潔に記す。

3.1 カチオンに反応部位をもつイオン液体

この分野の先駆的な研究として、イミダゾリウムカチオンの側鎖末端に $-\text{NH}_2$ 基を付与したイオン液体が挙げられる⁴⁶⁾。イオン液体が “designer solvents” や “task-specific” と呼ばれる所以でもある。Davis ら⁴⁶⁾ の報告では、次式の通り、 $-\text{NH}_2$ 基を有したカチオン ($[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{bim}]^+$) が CO_2 と反応して H^+ を放出し、別のカチオンがプロトン化され、全体として CO_2 とほぼ 2 : 1 で反応することが明らかにされている。

上記の $-\text{NH}_2$ 基を持つイオン液体は比較的初期の研究ステージで提案されたものの、アミノ基の 2 級化や 3 級化など系統的な報告は未だなされていない。

3.2 アニオンに反応部位をもつイオン液体

アニオンに反応部位をもつイオン液体として、カルボン酸塩やアミノ酸塩の CO_2 吸収特性が調べられている。

Yokozeki ら⁴⁷⁻⁵⁰⁾ はカルボン酸を含むイミダゾリウム系イオン液体の CO_2 吸収特性 (圧力-温度-組成 (pTx) 図) を調べ、一定温度における圧力-組成 (px) 曲線から、イオン液体を 3 種に分類した⁴¹⁾。例として、298 K における [emim][TFA] (Case A), [hmim][FAP] (Case B), [emim][CH_3COO] (Case C) の CO_2 溶解度の圧力依存性を Fig. 6 に示す。Case A では CO_2 濃度が希薄な条件 (すなわち、 $p \rightarrow 0$) で成立する Raoult の法則がほぼあてはまり (あるいはやや正側にずれる)、Case B と C では大きく負側にずれる。特に Case C の [emim][CH_3COO] ではずれが大きく、 $x_{\text{CO}_2} \approx 0.3$ まで圧力の立ち上がりは観察されず、 CO_2 は化学吸収されていると考えられる。一方、高压側では傾向が逆転して、[emim][CH_3COO] の CO_2 溶解度は最も低くなる。さらに、Yokozeki らは 3 次状態方程式を用いて実験結果を相関し、 CO_2 溶解に伴う過剰ギブスエネルギー (ΔG^{ex})、過剰エンタルピー (ΔH^{ex})、過剰エントロピー (ΔS^{ex}) を求め、その組成依存性を議論した。 ΔG^{ex} は Case

Fig. 6 Solubilities of CO_2 in [emim][TFA] (●, Case A), [hmim][FAP] (▲, Case B), and [emim][CH_3COO] (■, Case C) at 298 K scaled in mole fraction.

⁴¹⁾ Case A と B の違いは物理吸収能力の違いを反映したものと考えられ、明確な分類では無いので注意されたい。

A では正 ($\Delta H^{\text{ex}} < -T\Delta S^{\text{ex}}$) であるのに対し, Case B ではわずかに負, Case C では大きく負の値を示す. [emim][CH₃COO] の ΔG^{ex} は $x_{\text{CO}_2} \approx 0.33$ に極小を持ち, CO₂ と [emim][CH₃COO] とは 1:2 で錯形成することが示唆されている. Case C に属するイオン液体として, acetate の他に propionate, isobutyrate, trimethylacetate, acetylpropionate などアニオンとした塩が挙げられるが, 酸性度が大きいアニオン (例えば, [TFA]⁻ など) から構成されるカルボン酸塩は Case A に属する. 上述のイミダゾリウム系酢酸塩の CO₂ との反応については, [CH₃COO]⁻ の 2 つの O 原子と CO₂ の C 原子とが強く相互作用するという報告^{51,52)}に加えて, イミダゾリウムカチオンの 2-位の水素が引き抜かれて CO₂ が付加し, 同時に酢酸が生成するというメカニズムも提案されており^{53,54)}, 今後, イミダゾリウムカチオンのアルキル基の効果を含めて明らかにされることが期待される¹²⁾.

アミノ酸をアニオンとしたイオン液体が Ohno ら⁵⁵⁾により開発され, CO₂ 吸収特性が広く調べられている⁵⁶⁻⁶²⁾. Zhang ら⁵⁸⁾は 4 級アンモニウム ([N₁₁₁₄], [N₂₂₂₂], [N₄₄₄₄], [N₂₂₂₁], [N₂₂₂₄]) をカチオンとした 15 種のアミノ酸塩 (L-, β -alanate, glycinate, valinate) を合成し, CO₂ 吸収量と見掛けの吸収速度を報告している. CO₂ 吸収量はアミノ酸の種類に依らず, IL:CO₂ $\approx$ 2:1 で反応し, 3.1 で紹介した [C₃H₆NH₂bim][BF₄] と類似の反応機構であることが示唆されている. 一方, CO₂ の吸収速度は粘性率 (25°C で 29~60 mPa s) が低い非対称な [N₂₂₂₄]⁺ で大きく, ジエタノールアミンやメチルジエタノールアミンと比べても優れている. さらに, Brennecke ら^{60,61)}は trihexyltetradecylphosphonium ([P₆₆₆₍₁₄₎]⁺) をカチオンとし, 上記のアミノ酸に加えて proline, methionine, leucine, isoleucine, sarcosine をアニオンとしたイオン液体の CO₂ 吸収量を調べた. alanate を除いたホスホニウム塩は IL:CO₂ $\approx$ 2:1 を超える吸収量を示し, ほぼ 1:1 の量論で CO₂ を吸収することが見出されている. これらのアミノ酸塩では, CO₂ がアミノ基と化学反応した時にカルバミン酸として存在し (H⁺ を放出しない), 他のアミノ酸を不活性化しないため, 吸収量が 1:1 に近づくと考えられている. また, アニオンをアミノ酸とし, カチオンにアミノ基を導入して, アニオンとカチオンの双方に CO₂ の反応部位を設け, CO₂ 吸収量を $\sim$ 1:1 に向上する試みもなされている^{56,62)}.

3.3 その他の例

Dai ら⁶³⁾は, 超強塩基を用いてプロトン供与性が非常に弱いフルオロアルコールやイミダゾールからプロトンを引き抜き, プレンステッド酸・塩基型のイオン液体を作り, それらの CO₂ 吸収量を調べた. 彼らが用いた超強塩基 (カチオン原料) とプロトン供与体 (アニオン原料) を Fig. 7 に示す. pK_a ($= -\log K_a$, K_a は酸解離定数) が小さい phenolate をアニオンとした場合は, CO₂ 吸収量はモル比で $\sim$ 0.5 とやや低いが, それ以外のイオン液体はほぼ 1:1 で CO₂ を吸収する. ジオールである HOCH₂C₃F₆CH₂OH から誘導されるイオン液体は, CO₂ の反応部位を 2 つ持ち, IL:CO₂ $\approx$ 1:2 の

¹²⁾ ここでは, 便宜上, アニオンに反応部位をもつイオン液体の節で, カルボン酸塩について紹介した.

Fig. 7 Brønsted acid-base ionic liquids composed of superbases and weak proton donors employed in the reference.⁶³⁾ pK_a values in DMSO (values given in parentheses are in H₂O).

量論で CO₂ を吸収する. 上述の超強塩基を用いたイオン液体では, phenolate の CO₂ 吸収量はやや低いが, phenolate に置換基を導入することで, CO₂ 吸収量を向上できる. [P₆₆₆₍₁₄₎]⁺ をカチオンとして用い, phenolate に種々の置換基を導入したイオン液体の CO₂ 吸収量は pK_a と非常に良い相関を示す⁶⁴⁾. 電子供与性の高いメチル基やメトキシ基を導入した phenolate からなるイオン液体は, モル比 0.91~0.92 で CO₂ を吸収可能である. さらに, phenolate 誘導体のみならず, アニオンの塩基性を制御することで, CO₂ をほぼ等量吸収可能なイオン液体を作り出せることが, 一連の含窒素複素環化合物をアニオンとしたイオン液体で例示されている⁶⁵⁾.

4. イオン液体を用いたガス分離プロセス

前節までに記述した通り, イオン液体は優れた CO₂ 吸収特性を示す. 従来の分子性の吸収液で課題とされていた, 吸収液の揮発による損失や, 曝露・火災などのリスクが低減できるため, イオン液体は環境負荷の少ない吸収液として期待されている. 本節では, それらの性質を利用した CO₂ 分離回収技術について, 高圧条件でガスを吸収させ減圧して回収する物理吸収法, 室温近傍でガスを化学的に吸収させ高温で回収する化学吸収法, 真空条件でガスを回収して吸収液を再生する真空スイング法を中心に概説する.

4.1 高圧物理吸収法

著者ら⁶⁶⁾は, 高圧で高濃度の CO₂ を含む混合ガスを対象として, イオン液体を用いた CO₂ 物理吸収プロセスの開発を進めてきた. 物理吸収法は高圧操作を伴うが比較的簡便で主に以下の 3 工程からなる. (1)原料となる CO₂ を含んだ混合ガスを圧縮して, イオン液体 (リッチ吸収液) に作用させ選択的に CO₂ を吸収させる. (2)CO₂ を吸収したイオン液体 (リッチ吸収液) をガス相と分離し, 所定の圧力に減圧して CO₂ を回収する. (3)CO₂ を取り除いたイオン液体を吸収塔に戻して再利用する. 高圧の発生源では, (1)の圧縮操作が省

略できるため、消費エネルギーを大幅に節約できる。

上記の物理吸収プロセスを模して、[bmim][Tf₂N] を吸収液として CO₂ 分離回収試験を実験室スケールで行った。298 K, 2 MPa の条件で 25% CO₂-N₂ の混合ガスを脱炭酸処理した結果を Fig. 8 に示す。図中、縦軸は処理ガス中の N₂ 濃度を、横軸は原料ガスに対する吸収液の体積混合比（吸収液/ガス）を示す。また、実際のプロセスで使用されている Selexol™ 吸収液と類似の化学構造をもつポリエチレングリコール（分子量=400、以下 PEG400 と表記）を用いた結果を併せて図示した。どちらの吸収液においても、吸収液の混合比を大きくすると処理ガス中の N₂ 濃度は増加し、CO₂ が容易に取り除かれることが分かる。特に [bmim][Tf₂N] を用いた場合には、混合比が小さい領域でも N₂ 濃度の増加が顕著であり、混合比を大きくすると N₂ 濃度は 96~97% に到達する。ここでは図示しないが、H₂ や CH₄ が微量（~1%）共存した 3 成分混合ガスでは、それらガスの濃度低下を招くことなく選択的に CO₂ を分離回収できることが分かっている。一方、H₂S が共存した場合には、CO₂ より優先的に吸収され、前段で H₂S を分取した後、連続的に CO₂ を分離できることが示されている。

上述の通り、[bmim][Tf₂N] では PEG400 と比べて約 20% 近くも効率良く CO₂ を分離できることが明らかになった¹³。この結果は、イオン液体の単位体積当りの CO₂ 吸収量が PEG400 より優れていることを反映しているが、モル分率表記の CO₂ 溶解度では両者に顕著な差が無く、イオン液体が高密度流体であることに由来している。PEG の分子量を小さくしてモル体積を抑えることでも類似の効果が得られるが、吸収液の揮発性が高くなるという不利益が生じる。また、PEG など従来の分子性の吸収液は水と相互溶解するため、水蒸気成分の多いガスでは脱水工程が必要になる。一方、イオン液体では疎水性の強いものを選択すれば、その影響を回避することができる。さらに、イオン液体は極めて蒸気圧が低く、多くは化学的安定性に優れるため、吸収液の損失を防ぐことができ、従来の運転温度（~0℃）に囚われる

Fig. 8 N₂ concentrations in the gas mixtures treated by physical absorption technique using [bmim][Tf₂N] and PEG400 as a function of flow ratio (liquid/gas) from 25% CO₂-N₂ at 298 K and 2 MPa.

¹³ Fig. 8 の結果は混合ガスと吸収液の接触時間を制御して得られた平衡値であり、吸収性能の違いを反映したものと考えられる。

ことなく、スチームや高温ガスなどを対象とした新しいプロセスを開拓できる可能性がある¹⁴。物理吸収法では CO₂ 回収時の熱エネルギーが節減でき、石炭ガス化複合発電の燃焼前改質ガスなど高圧発生源からの CO₂ 分離回収技術への適用が期待されている。

4.2 化学吸収法

イオン液体を用いた化学吸収法として、従来のアミン吸収剤の媒体として用いる方法⁶⁷とイオン液体自身の化学反応機能を利用した方法⁶⁸とが提案されている。

前者のイオン液体を媒体とした方法の特徴として、イオン液体の熱容量が水溶液系の半分程度で、溶媒の蒸発潜熱が掛らないため、CO₂ を加熱回収する時の熱エネルギーを大幅に低減できることが挙げられる。さらに、アミン吸収剤の濃度を~50 mol% と高くでき、CO₂ 吸収量を向上できる。ただし、すべてのイオン液体がアミン吸収剤を可溶化できる訳では無く、しばしば相分離が起こる。[bmim][Tf₂N] はモノエタノールアミン (MEA) と 1 : 1 のモル比で混ざるが、ジエタノールアミン (DEA) とは高濃度で混合しない。また、CO₂ と反応した MEA のカルバミン酸塩は [bmim][Tf₂N] 中に溶け切れず析出物を与える。カチオンの側鎖に水酸基を導入した 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide ([C₂H₄OHmim][Tf₂N]) を用いると、DEA を可溶化でき、CO₂ との反応で生成するカルバミン酸塩の析出も回避できる。今後、イオン液体とアミン吸収剤の組合せなど最適化や高効率化、および低コスト化が進むことが望まれる。

一方、前節に記した通り、CO₂ の化学吸収機能を有した種々のイオン液体の開発が進められている。Shiflett ら⁶⁸ は、化学吸収機能をもつ [bmim][CH₃COO] と MEA 水溶液を吸収液として採り上げ、燃焼排ガスからの CO₂ 分離回収プロセスのエネルギーコストを ASPEN plus により試算した。Fig. 9 に示した通り、イオン液体を用いたプロセスでは、従来のアミン水溶液で用いられる放散塔をフラッシュドラムに簡略化でき、設備投資額を~11%、装置サイズを 12% 近く削減可能なが示されている。また、イオン液体と MEA 水溶液のどちらを用いても、純度 95% 以上の CO₂ を回収率 90% 以上で得られるが、イオン液体を用いたプロセスでは、消費エネルギーを~16% 節減できることが明らかになった。CO₂ の吸収量に優れ、易脱性の化学吸収能を持つイオン液体を使用することで、さらに消費エネルギーの低減が可能になるものと期待される。

4.3 真空スイング法

イオン液体は揮発性が極めて低いため、ゼオライトなどの固体多孔質体による圧力スイング吸着 (PSA) 法と類似の操作で、ガスの分離や吸収液の再生が可能である。我々⁶⁹ は、[bmim][CH₃COO] を吸収液として使い、低濃度の CO₂ の除去を試みた。25℃、常圧で CO₂ ガス (N₂ バランス ~4000 ppm) を 2 時間作用させ、その後、80℃、真空下 (<1500 Pa) で吸収液を同じく 2 時間再生した時の、吸収

¹⁴ 一部のイオン液体は高温や水共存下で分解するため注意が必要である。

Fig. 9 Flow diagram of CO₂ separation process by chemical absorption technique using ionic liquids.

Fig. 10 Results of CO₂ removal experiments using ionic liquids by multi-cycle vacuum swing absorption technique. Upper figure shows a change in CO₂ concentration at the outlet of absorption vessel, whereas bottom one represents pressure variation. A ~4000 ppm CO₂-N₂ gas mixture was passed through the absorption vessel with ~105 g [bmim][CH₃COO] at 10 ml min⁻¹ at 0.1 MPa and 25°C for 2 h expressed by “on,” and then the liquid absorbent was degassed under vacuum at <1500 Pa and 80°C for 2 h.

器出口における CO₂ 濃度（上図）と真空度の変化（下図）を Fig. 10 に示す。吸収器出口の CO₂ 濃度は常に ~100 ppm 以下で、非常に低濃度の原料ガスにもかかわらず、CO₂ の除去が十分に達成されている。また、CO₂ 吸脱着サイクルを複数回繰返しても、ほとんど性能劣化が観察されていない¹⁵。これらの結果は、従来の分子性の吸収液が不適であった PSA 法で、イオン液体からなるガス吸収液を使用可能なことを意味している。

上述した低濃度 CO₂ の除去試験は、宇宙ステーションなどの閉鎖空間の環境維持を想定して行われた。それらの環境では、人体から排出される CO₂ を地上レベル（~数百 ppm）まで低減する必要がある。現在、国際宇宙ステーション

¹⁵ これまで、~10回程度のサイクル試験では、CO₂ を ~200 ppm 以下に除去可能なことが分かっている。

（ISS）では、ゼオライトを吸着剤としたシステムにより CO₂ の除去が行われている。ゼオライトを用いる場合、加熱冷却の繰返しによる粉末化で、ゼオライトがフィルターやバルブなどに目詰まりすることが課題となっている。また、水蒸気成分の脱着にも高温のエネルギーを要する。イオン液体を吸収液とすることで、それらの課題を克服し、一層の小型・軽量化、高性能化、低エネルギー化を達成し、ISS を始めとして月面や小惑星有人探査などの環境維持システムへの応用が期待される。

5. おわりに

本稿では、イオン液体のガス吸収特性およびその特徴を利用したガス分離プロセスについて概説した。イオン液体は蒸気圧が極めて低く、難燃性で、優れた熱・化学的安定性を有し、大気中への放散や吸収液の損失が少ないクリーンなガス吸収分離プロセスを構築可能である。また、従来の吸収液では不可能であった、減圧や真空条件、および、高温のスチームなどを対象とでき、新たなガス吸収分離方法の開発が期待される。一方、紙面の都合上、本稿では割愛したが、イオン液体+ガス系は、有機・触媒反応や材料合成の反応場、ガスセンサー、空調冷凍機システムなどへの応用が進められており、今後、基礎と応用を両軸として研究や技術開発がさらに展開するものと期待される。

〔文 献〕

- 1) L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman and J. F. Brennecke: *Nature*, **399** (1999) 28.
- 2) D. J. Cole-Hamilton: *Science*, **299** (2007) 1702.
- 3) F. Jutz, J.-M. Andanson and A. Baiker: *Chem. Rev.*, **111** (2011) 322.
- 4) E.-K. Shin, B.-C. Lee and J. S. Lim: *J. Supercrit. Fluids*, **45** (2008) 282.
- 5) C. Chiehming, J. C. Kou-Lung and D. Chang-Yih: *J. Supercrit. Fluids*, **12** (1998) 223.
- 6) A. Shariati and C. J. Peters: *J. Supercrit. Fluids*, **25** (2005) 109.
- 7) S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer and J. F. Brennecke: *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 20355.

- 8) L. A. Blanchard, Z. Gu and J. F. Brennecke: *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 2437.
- 9) A. Kordikowski, A. P. Schenk, R. M. Van Nielen and C. J. Peters: *J. Supercrit. Fluids*, **8** (1995) 205.
- 10) X. Huang, C. J. Margulis, Y. Li and B. J. Berne: *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 17842.
- 11) C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke and E. J. Maginn: *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 5300.
- 12) W. Shi and E. J. Maginn: *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 2045.
- 13) J. E. Bara, T. K. Carlisle, C. J. Gabriel, D. Camper, A. Finotello, D. L. Gin and R. D. Noble: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48** (2009) 2739.
- 14) L. F. Vega, O. Vilaseca, F. Llovel and J. S. Andreu: *Fluid Phase Equilib.*, **294** (2010) 15.
- 15) M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon and J. F. Brennecke: *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 9001.
- 16) S. G. Kazarian, B. J. Briscoe and T. Welton: *Chem. Commun.*, (2000) 2047.
- 17) T. Seki, J.-D. Grunwaldt and A. Baiker: *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 114.
- 18) S. M. Mahurin, J. S. Lee, G. A. Baker, H. Luo and S. Dai: *J. Membr. Sci.*, **353** (2010) 177.
- 19) S. M. Mahurin, J. S. Yeary, S. N. Baker, D.-e. Jiang, S. Dai and G. A. Baker: *J. Membr. Sci.*, **401** (2012) 61.
- 20) R. Babarao, S. Dai and D.-e. Jiang: *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011) 9789.
- 21) A. Maiti: *Chem. Sus. Chem.*, **2** (2010) 628.
- 22) J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer and M. F. Costa Gomes: *J. Solution Chem.*, **36** (2007) 967.
- 23) D. Almantariotis, T. Gefflaut, A. A. H. Padua, J.-Y. Coxam and M. F. Costa Gomes: *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 3608.
- 24) A. H. Jalili, A. Mehdizadeh, M. Shokouhi, A. N. Ahmadi, M. Hosseini-Jenab and F. Fateminassab: *J. Chem. Thermodyn.*, **42** (2010) 1298.
- 25) J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer and M. F. C. Gomes: *Fluid Phase Equilib.*, **240** (2006) 87.
- 26) J. Jacquemin, M. F. C. Gomes, P. Husson and V. Majer: *J. Chem. Thermodyn.*, **490** (2006) 38.
- 27) M. Kanakubo, T. Umecky, Y. Hiejima, T. Aizawa, H. Nanjo and Y. Kameda: *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 13847.
- 28) B. R. Prasad and S. Senapati: *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 4739.
- 29) T. Makino: *J. Phys. Conf. Ser.*, **215** (2010) 012068.
- 30) M. Kanakubo, T. Aizawa, H. Nanjo, Y. Kameda, Y. Amo and T. Usuki: *Fluid Phase Equilib.*, **297** (2010) 183.
- 31) J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn and J. F. Brennecke: *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 6366.
- 32) A. Finotello, J. E. Bara, D. Camper and R. D. Noble: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47** (2008) 3453.
- 33) C. A. Ohlin, P. J. Dyson and G. Laurenczy: *Chem. Commun.*, (2004) 1070.
- 34) A. Yokozeki and M. B. Shiflett: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46** (2007) 1605.
- 35) J. Palomar, M. Gonzalez-Miquel, J. Bedia, F. Rodriguez and J. J. Rodriguez: *Sep. Purif. Technol.*, **82** (2011) 43.
- 36) A. F. Ghobadi, V. Taghikhani and J. R. Elliott: *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011) 13599.
- 37) J. Anthony, E. Maginn and J. F. Brennecke: *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 2437.
- 38) Z. K. Lopez-Castillo, S. N. V. K. Aki, M. A. Stadtherr and J. F. Brennecke: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** (2006) 5351.
- 39) Z. K. Lopez-Castillo, S. N. V. K. Aki, M. A. Stadtherr and J. F. Brennecke: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47** (2008) 570.
- 40) M. Solinas, A. Pfaltz, P. G. Cozzi and W. Leitner: *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 16142.
- 41) J. Kumelan, D. Tuma and G. Maurer: *Fluid Phase Equilib.*, **311** (2011) 9.
- 42) D. G. Hert, J. L. Anderson, S. N. V. K. Aki and J. F. Brennecke: *Chem. Commun.*, (2005) 2603.
- 43) A. Yokozeki and M. B. Shiflett: *Energy Fuels*, **23** (2009) 4701.
- 44) M. B. Shiflett and A. Yokozeki: *Energy Fuels*, **24** (2010) 1001.
- 45) A. H. Jalili, M. Safavi, C. Ghotbi, A. Mehdizadeh, M. Hosseini-Jenab and V. Taghikhani: *J. Phys. Chem. B*, **116** (2012) 2758.
- 46) E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai and J. H. Davis: *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 926.
- 47) M. B. Shiflett, D. J. Kasprzak, C. P. Junk and A. Yokozeki: *J. Chem. Thermodyn.*, **40** (2008) 25.
- 48) A. Yokozeki, M. B. Shiflett, C. P. Junk, L. M. Grieco and T. Foo: *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 16654.
- 49) M. B. Shiflett and A. Yokozeki: *J. Chem. Eng. Data*, **54** (2009) 108.
- 50) M. B. Shiflett, A. M. S. Niehaus, B. A. Elliott and A. Yokozeki: *Int. J. Thermophys.*, **33** (2012) 412.
- 51) P. J. Carvalho, V. H. Alvarez, B. Schröder, A. M. Gil, I. M. Marrucho, M. Azmar, L. M. N. B. F. Santos and J. A. P. Coutinho: *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 6803.
- 52) W. Shi, C. R. Myers, D. R. Luebke, J. A. Steckel and D. C. Sorescu: *J. Phys. Chem. B*, **116** (2012) 283.
- 53) G. Gurau, H. Rodríguez, S. P. Kelley, P. Janiczek, R. S. Kalb and R. D. Rogers: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50** (2011) 12024.
- 54) J. Blath, N. Deubler, T. Hirth and T. Schiestel: *Chem. Eng. J.*, **181** (2012) 152.
- 55) K. Fukumoto, M. Yoshizawa and H. Ohno: *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 2398.
- 56) J. Zhang, S. Zhang, K. Dong, Y. Zhang, Y. Shen and X. Lv: *Chem. Eur. J.*, **12** (2006) 4021.
- 57) X. Li, M. Hou, Z. Zhang, B. Han, G. Yang, X. Wang and L. Zou: *Green Chem.*, **10** (2008) 879.
- 58) H. Yu, Y.-T. Wu, Y.-Y. Jiang, Z. Zhou and Z.-B. Zhang: *New J. Chem.*, **33** (2009) 2385.
- 59) Y. Zhang, S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, W. Fan and X. P. Zhang: *Chem. Eur. J.*, **15** (2009) 3003.
- 60) B. E. Gurkan, J. C. de la Fuente, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider and J. F. Brennecke: *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 2116.
- 61) B. F. Goodrich, J. C. de la Fuente, B. E. Gurkan, D. J. Zadigian, E. A. Price, Y. Huang and J. F. Brennecke: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50** (2011) 111.
- 62) J. Ma, Z. Zhou, F. Zhang, C. Fang, Y. Wu, Z. Zhang and A. Li: *Env. Sci. Tech.*, **45** (2011) 10627.
- 63) C. Wang, H. Luo, D. Jiang, H. Li and S. Dai: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 5978.
- 64) C. Wang, H. Luo, H. Li, X. Zhu, B. Yu and S. Dai: *Chem. Eur. J.*, **18** (2012) 2153.
- 65) C. Wang, X. Luo, H. Luo, D. Jiang, H. Li and S. Dai: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50** (2011) 4918.
- 66) M. Kanakubo: *Mirai-Zairyo*, **10** (2010) 40.
- 67) D. Camper, J. E. Bara, D. L. Gin and R. D. Noble: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47** (2008) 8496.
- 68) M. B. Shiflett, D. W. Drew, R. A. Cantini and A. Yokozeki: *Energy Fuels*, **24** (2010) 5781.
- 69) M. Kanakubo, T. Umecky, T. Makino, A. Suzuki and M. Sakurai: *Proc. 9th Int. Conf. on Separation Science and Technology*, Korea (2011).