

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-510895

(P2012-510895A)

(43) 公表日 平成24年5月17日 (2012.5.17)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
<b>B O 1 D 53/14</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 D 53/14	1 O 2		4 D O O 2
<b>B O 1 D 53/62</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 D 53/14	1 O 3		4 D O 2 O
<b>C O 1 B 31/20</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 D 53/34	1 3 5 Z		4 G 1 4 6
		C O 1 B 31/20	Z A B B		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2011-539742 (P2011-539742)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成21年12月4日 (2009.12.4)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成23年7月8日 (2011.7.8)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/066804		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02010/065873		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成22年6月10日 (2010.6.10)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	61/119,783		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成20年12月4日 (2008.12.4)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100127926
			弁理士 結田 純次
		(74) 代理人	100140132
			弁理士 竹林 則幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素除去およびこれに有用なイオン液体化合物

## (57) 【要約】

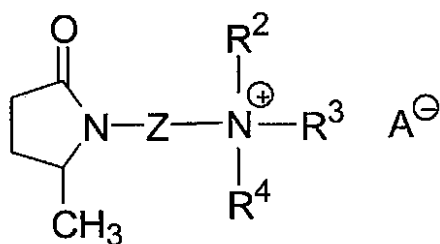
本発明は、N - 置換ピロリジノンに基づき、かつ種々の長さのリンカーによってピロリドン環から離れている側鎖アンモニウムカチオンが組み込まれているイオン液体として有用な化合物に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

気体混合物を、以下の式 I :

## 【化 1】



式 I

10

〔式中〕

(a) Z は  $-(CH_2)_n-$  であって、ここで n は 2 ~ 12 の整数であるか、または Z は  $-[(CH_2)_b-O]_c-(CH_2)_d-$  であって、ここで b および d の各々は独立して 1 ~ 4 の整数であり、そして c は 1 ~ 8 の整数であり；

(b)  $R^2$  および  $R^3$  の各々は、独立して、H または  $C_1 \sim C_6$  直鎖もしくは分岐アルキル基であり；

(c)  $R^4$  は、H、 $C_1 \sim C_6$  直鎖もしくは分岐アルキル基、または  $-(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-Y-R^6$  であって、ここで X および Y の各々は、独立して O または  $NR^6$  であり、p および r の各々は、独立して 1 ~ 4 の整数であり、q は 0 ~ 8 の整数であり、そして  $R^6$  は H または  $C_1 \sim C_6$  直鎖もしくは分岐アルキル基であり；そして

(d)  $A^-$  は、レプリネート、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3-O-CF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2CF_2OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$  および  $F^-$  からなる群から選択されるアニオンである〕

の構造によって表される 1 つまたはそれ以上の化合物と接触させる工程を含む、その気体混合物からの  $CO_2$  の除去方法。

## 【請求項 2】

Z が  $-(CH_2)_n-$  である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

n が 2 ~ 6 の整数である、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

n が 2 である、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 5】

$R^4$  が、H、 $C_1 \sim C_6$  直鎖または分岐一価アルキルである、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

独立してとられる  $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  が、H、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$  または  $-CH_2CH_2CH_3$  である、請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

$A^-$  がレプリネートである、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

$A^-$  が、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3-O-CF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2CF_2OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$  および  $F^-$  からなる群から選択されるアニオンである、請求項 1 に記載の方法。

50

$^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、および $F^-$ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

Z が  $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_d-$  である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

c が 1 であり、そして b および d が 2 である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

c が 2 であり、そして b および d が 2 である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

$R^4$  が  $-(CH_2)_p-X-(CH_2)_r-Y-R^6$  である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 13】

X および Y が O である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

X および Y が  $NR^6$  である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

r および p が 2 ~ 4 である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

r および p が 2 である、請求項 12 に記載の方法。

20

【請求項 17】

q が 0 ~ 4 である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 18】

$R^4$  が、 $-(CH_2)_2-O-(C_2H_5)$ 、 $-(CH_2)_2-O-(CH_3)$  または  $-(CH_2)_2-OH$  である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 19】

気体混合物からの  $CO_2$  の除去が除去装置中で発生し；ここで、除去装置においては、 $CO_2$  が式 (I) の化合物に溶解されて、(i)  $CO_2$  含量が枯渇した精製画分、および (ii)  $CO_2$  含量が富化した溶剤画分が形成され；そしてここで溶剤画分が除去装置から分離される、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 20】

$CO_2$  が溶剤画分から分離されて精留溶剤画分が形成され、精留溶剤画分が除去装置に戻される、請求項 19 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、本参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される、2008年12月4日出願の米国仮特許出願第61/119,783号明細書による米国特許法第119条(e)に基づく優先権を主張すると共に、その利益を主張する。

40

【0002】

本発明は、イオン液体として有用である N - 置換ピロリドニウム化合物、および、N - 置換ピロリドニウム化合物が適用され得る二酸化炭素の除去方法に関する。

【背景技術】

【0003】

多くの異なる気体混合物から  $CO_2$  を低減させるか、または、捕捉する方法に対する関心が高まっている。 $CO_2$  は、天然ガスおよび流出ガスなどの多くのガス流中に存在する望まれない成分であり、地球温暖化を防止するために燃焼廃ガスからの  $CO_2$  排出の削減に対してかなりの世界的な関心も存在する。 $CO_2$  は、液体または固体によるガスの物理的吸収または化学的吸収などの多くの手段により除去または捕捉されることが可能である。

50

。

## 【 0 0 0 4 】

現在では、工業団地におけるプロセス流から二酸化炭素を捕捉する一般的な方法は、通常は小規模ではあるが、アルカノールアミンの水溶液の使用を含む。このプロセスは1930年代前半から商業的に用いられてきており（例えば、非特許文献1を参照のこと）、弱塩基（アルカノールアミン）と弱酸（ $\text{CO}_2$ ）との水溶性塩をもたらす反応に基づいている。この反応は可逆性であり、平衡は温度依存である。

## 【 0 0 0 5 】

$\text{CO}_2$ （例えば発電所煙道ガス由来）の吸収剤としてのアルカノールアミンの使用は、富 $\text{CO}_2$ 溶剤の再生に必要とされるエネルギー量、 $\text{CO}_2$ 捕捉プラントのサイズおよび環境へのアルカノールアミンの損失に関していくらか不利である。従来のアルカノールアミンのうち、 $\text{CO}_2$ の低い分圧ではモノエタノールアミン（MEA）が、反応速度が速く、かつ、第2級および第3級アミンと比して原料費が安価であるため、魅力的な溶剤であると考えられている。しかしながら、再生における大きいエネルギー消費量のため、および、腐食、溶剤の損失および溶剤の分解などの運用上の問題のため、MEAを用いる吸収プロセスのコストは高い。しかも、MEAは、形成される安定な炭酸塩のために、1モルのMEA当たり0.5molの $\text{CO}_2$ でしか、または、33mol%でしか充填可能ではない。

10

## 【 0 0 0 6 】

物理的吸収システムは、低いエネルギーコストなどの化学的吸収を超える利点を有するが、溶剤の損失および低い $\text{CO}_2$ 容量などの欠点をも有する。それ故、低コスト、大容量の $\text{CO}_2$ 捕捉方法を提供することが可能であるシステムおよび材料に対する必要性が未だある。

20

## 【 先行技術文献 】

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 7 】

【 非特許文献 1 】 Kohl および Nielsen, Gas Purification, 第5版, Gulf Publishing, Houston TX, 1997年

## 【 発明の概要 】

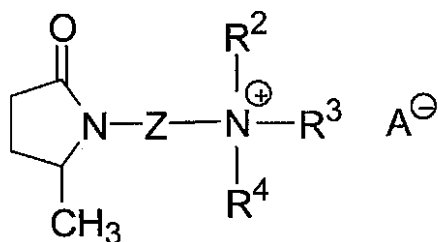
## 【 課題を解決するための手段 】

30

## 【 0 0 0 8 】

本発明は、以下の式 I :

## 【 化 1 】



式 I

40

## 〔 式中 〕

(a) Z は  $-(\text{CH}_2)_n-$  であって、式中、n は 2 ~ 12 の整数であるか、または、Z は  $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-$  であって、式中、b および d の各々は独立して 1 ~ 4 の整数であり、ならびに、c は 1 ~ 8 の整数であり；

(b)  $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  の各々は、独立して、H または  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  直鎖もしくは分岐アルキル基であり；

(c)  $\text{R}^4$  は、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  直鎖もしくは分岐アルキル基、または  $-(\text{CH}_2)_p-\text{X}-$  であって、式中、X および Y の各々は、独立して O または

50

たは  $\text{NR}^6$  であり、 $p$  および  $r$  の各々は、独立して 1 ~ 4 の整数であり、 $q$  は 0 ~ 8 の整数であり、ならびに、 $\text{R}^6$  は H または  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  直鎖もしくは分岐アルキル基であり；ならびに、

(d)  $\text{A}^-$  は、レプリネート、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3-\text{O}-\text{CFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、および  $\text{F}^-$  からなる群から選択されるアニオンである]

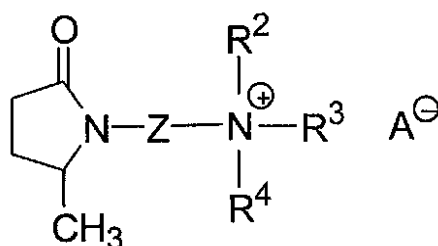
10

の構造によって表される化合物を提供する。

【0009】

本発明はまた、気体混合物を、以下の式 I：

【化 2】



20

式 I

〔式中

(a) Z は  $-(\text{CH}_2)_n-$  であって、式中、 $n$  は 2 ~ 12 の整数であるか、または、Z は  $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-(\text{CH}_2)_d-$  であって、式中、 $b$  および  $d$  の各々は独立して 1 ~ 4 の整数であり、ならびに、 $c$  は 1 ~ 8 の整数であり；

(b)  $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  の各々は、独立して、H または  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  直鎖もしくは分岐アルキル基であり；

(c)  $\text{R}^4$  は、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  直鎖もしくは分岐アルキル基、または  $-(\text{CH}_2)_p-\text{X}-(\text{CH}_2)_r-\text{Y}-\text{R}^6$  であって、式中、X および Y の各々は、独立して O または  $\text{NR}^6$  であり、 $p$  および  $r$  の各々は、独立して 1 ~ 4 の整数であり、 $q$  は 0 ~ 8 の整数であり、ならびに、 $\text{R}^6$  は H または  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  直鎖もしくは分岐アルキル基であり；ならびに、

30

(d)  $\text{A}^-$  は、レプリネート、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3-\text{O}-\text{CFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、および  $\text{F}^-$  からなる群から選択されるアニオンである]

40

の構造によって表される 1 種以上の化合物と接触させることによる気体混合物から  $\text{CO}_2$  を除去する方法を提供する。

【0010】

イオン液体 (IL) は、蒸気圧が計測不能なほどに低く、大気中へ溶剤が放出される可能性が実質的に排除されるため潜在的に環境に優しい溶剤とみなされているという事実を含む多様な理由のために、 $\text{CO}_2$  補足システムに対する使用に好適である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、部分的に N-置換ピロリドンから誘導される化合物に関する。これらの化合

50

物は、アニオンと、側鎖アンモニウムカチオンが種々の長さのリンカーによってピロリドン環から離れているカチオンとを含む。このリンカーは、本明細書に規定の式Ⅰの記載においてはⅡと称されている。これらの化合物はイオン液体として有用であると共に、例えば、溶剤として、種々のタイプの反応（アルキル化反応など）用の触媒として、および、種々の気体（ $\text{CO}_2$  など）の吸収剤として用いられることが可能である。これらの化合物はまた、カチオン性部分、および、関連するアニオンのいくつかは、安価な再生可能なバイオマス原料の加水分解から入手され得るレブリン酸またはレブリン酸誘導体から容易に調製され得るという利点を有する。

#### 【0012】

本明細書における組成物の記載においては、本明細書において多様に採用されているとおり一定の用語法について以下の定義構造が提供されている。

10

#### 【0013】

「アルキル」基は、一般式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  を有する一価の基（すなわち、1の原子価を有する）である。

#### 【0014】

「バイオマス」は、任意のセルロース系またはリグノセルロース材料を指し、セルロースを含有する材料を含み、任意により、ヘミセルロース、リグニン、デンプン、オリゴ糖および/または単糖をさらに含む。バイオマスはまた、タンパク質および/または脂質などの追加の成分を含んでいてもよい。本明細書における使用に好適なバイオマスは、単一の資源に由来してもよく、または、2種以上の資源に由来する混合物であってもよい。このような資源としては、特に限定されないが、バイオエネルギー作物、農業残渣、都市固体廃棄物、産業固体廃棄物、製紙業由来のスラッジ、庭ごみ、木材および森林廃棄物が挙げられる。バイオマスの例としては、特に限定されないが、トウモロコシ子実、トウモロコシ穂軸、トウモロコシの皮などの穀物残渣、トウモロコシ茎葉、草、コムギ、コムギワラ、干草、稲藁、スイッチグラス、古紙、サトウキビバガス、モロコシ、大豆、製粉由来の残渣、木、枝、根、葉、ウッドチップ、おがくず、低木および灌木、野菜、果実、花および動物たい肥が挙げられる。

20

#### 【0015】

「触媒」は、反応速度には作用するが反応平衡には作用せず、化学的に変化することなく反応から現れる物質である。

30

#### 【0016】

「転化率」は、反応において生成物に転化される特定の反応体の重量割合を指す。

#### 【0017】

「ヒドロカルビル」基は、炭素および水素のみを含有する1価の基である。

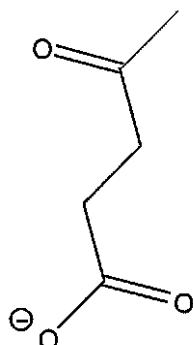
#### 【0018】

「イオン液体」は、約100以下で流体である有機塩である。

#### 【0019】

「レブリンネート」イオンは、以下の式：

#### 【化3】



40

の構造により表されるアニオンである。

50

## 【 0 0 2 0 】

「金属触媒」は、少なくとも 1 種の金属、少なくとも 1 種の R a n e y（登録商標）金属、その化合物またはこれらの組み合わせを含む触媒である。担持金属触媒は、触媒物質が金属である担持触媒である。

## 【 0 0 2 1 】

「金属促進剤」は、触媒に添加されて、反応におけるその物理的または化学的機能をもつ金属化合物である。金属促進剤はまた、添加されて、望ましくない副反応を抑制すること、および / または、反応速度に作用することが可能である。

## 【 0 0 2 2 】

「促進剤」は、触媒に添加されて、反応におけるその物理的または化学的機能をもつ周期律表の元素である。促進剤はまた、添加されて、望ましくない副反応を抑制すること、および / または、反応速度に作用することが可能である。

10

## 【 0 0 2 3 】

「ピロリジノン」は、本明細書中では用語「ピロリドン」と同義的に用いられ；「ピロリジン - 2 - オン」は、用語「2 - ピロリドン」と同義的に用いられる。

## 【 0 0 2 4 】

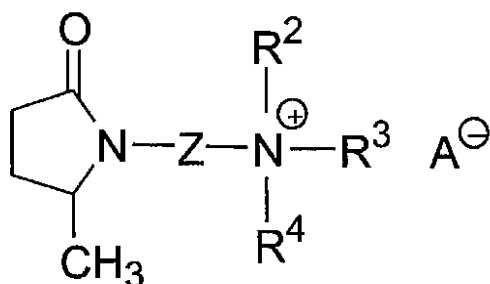
「選択性」は、反応の生成物の総重量（未反応反応体の重量を含む）における特定の反応生成物の重量割合を指す。

## 【 0 0 2 5 】

本発明は、以下の式 1：

20

## 【 化 4 】



30

式 1

の構造によって表される化合物を提供し、式中、(a) Z は - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - であって、式中、n は 2 ~ 12 の整数であるか、または、Z は - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub> - O ]<sub>c</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub> - であって、式中、b および d の各々は独立して 1 ~ 4 の整数であり、ならびに、c は 1 ~ 8 の整数であり；(b) R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> の各々は、独立して、H または C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> 直鎖もしくは分岐アルキル基であり；(c) R<sup>4</sup> は、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> 直鎖もしくは分岐アルキル基であるか、または、- [ (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> - X ]<sub>q</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub> - Y - R<sup>6</sup> であり、式中、X および Y の各々は、独立して O または NR<sup>6</sup> であり、p および r の各々は、独立して 1 ~ 4 の整数であり、q は 0 ~ 8 の整数であり、ならびに、R<sup>6</sup> は、H または C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> 直鎖もしくは分岐アルキル基であり；ならびに、(d) A<sup>-</sup> は、レプリネート、[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、[HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>HFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>-O-CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[HCClFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、および F<sup>-</sup> からなる群から選択されるアニオンである。

40

## 【 0 0 2 6 】

種々の実施形態において、Z 中の n は 2 ~ 6 の整数であり得、頻繁に 2 である。他の実施形態において、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> の各々は、独立して、H、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ま

50

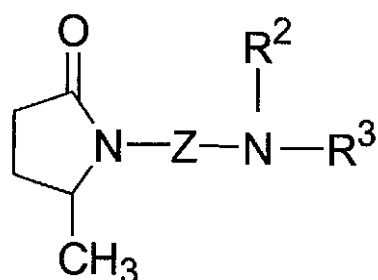
たは  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  であり得、頻繁に、 $\text{R}^2$  は  $-\text{CH}_3$  であり、 $\text{R}^3$  は  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  である。他の実施形態において、 $c$  は、1、2、3、4、5、6、7 または 8 であり得；ならびに、 $b$  および  $d$  の各々は、独立して、1、2、3 または 4 であり得る。他の実施形態において、 $p$  および  $r$  の各々は、独立して、1、2、3 または 4 であり、より典型的には 2 である。他の実施形態において、 $q$  は 0、1、2、3、4、5、6、7 または 8 であり、より典型的には 0 である。他の実施形態において、 $X$  および  $Y$  は共に  $\text{O}$  であるか、または、 $X$  および  $Y$  は共に  $\text{NR}^6$  であるか、または、 $X$  および  $Y$  の一方は  $\text{O}$  であり、 $X$  および  $Y$  の他方は  $\text{NR}^6$  であり；より典型的には  $Y$  は  $\text{O}$  である。他の実施形態において、 $\text{R}^6$  は  $\text{H}$  であり、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は  $-\text{CH}_3$  であり、 $\text{R}^4$  は、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_3)$  または  $(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$  であり；ならびに、 $\text{A}^-$  は、レプリネート、 $[\text{CF}_3\text{HFCF}_2\text{SO}_3]^-$  または  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  である。

10

## 【0027】

本明細書の化合物は、以下の式 2（式中  $Z$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は上記に定義されているとおりである）の構造によって表されるピロリジン - 2 - オンから合成され得る。

## 【化 5】



20

式 2

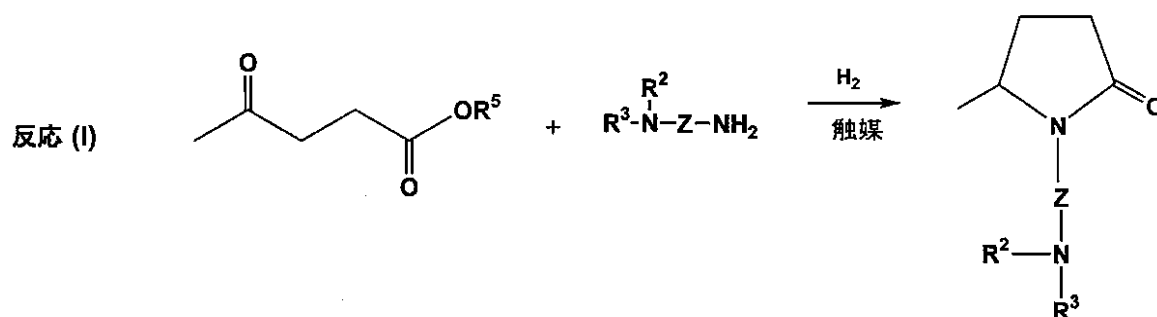
## 【0028】

N - ヒドロカルビルピロリジン - 2 - オンの合成

ピロリジン - 2 -オンは、反応 (I)：

30

## 【化 6】



40

のとおり、レプリン酸、または、そのエステルを、式  $\text{R}^2\text{R}^3\text{N}-\text{Z}-\text{NH}_2$  のジアミンと、水素ガスおよび触媒の存在下に接触させることにより合成され得、ここで、 $Z$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は上記に定義されているとおりであり、 $\text{R}^5$  は  $\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  または  $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$  直鎖もしくは分岐アルキル基である。他の実施形態において、ピロリジン - 2 - オンは、アンモニウムレプリネートなどのレプリン酸の塩を、式  $\text{R}^2\text{R}^3\text{N}-\text{Z}-\text{NH}_2$  のジアミンと、水素ガスおよび触媒の存在下に接触させることにより合成され得る。種々の実施形態においては、本明細書における使用に好適なジアミンにおいて、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  の各々は、独立して、 $\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  または  $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$  直鎖もしくは分岐アルキル基であり得る。式  $\text{R}^2\text{R}^3\text{N}-\text{Z}-\text{NH}_2$ （式中、例えば、 $Z$  は  $[-$

50



( $\text{CH}_2$ )<sub>b</sub> - O ]<sub>c</sub> - ( $\text{CH}_2$ )<sub>d</sub> であり、 $c$  は 2 である) を有するジアミンは、Tallmanら、Chem. Res. Toxicol., 2007 年、20 (第 227 ~ 234 ページおよび追補) に従って調製され得る。

#### 【0029】

反応 (I) において形成されるピロリジン - 2 - オンは、各々が本参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される米国特許第 6, 818, 593 号明細書または米国特許第 6, 900, 337 号明細書において教示されているか、または、これらから適用される方法および条件に従って合成されることが可能である。反応 (I) に従うピロリジン - 2 - オンの合成に関して、反応開始時のジアミン対レプリン酸またはその塩もしくはエステルのもル比は、約 0.01 / 1 ~ 約 100 / 1、または、約 0.3 / 1 ~ 約 5 / 1 であり得る。この還元性アミノ化反応に対する温度範囲は、約 25 ~ 約 300、または、約 75 ~ 約 200 であり得る。この圧力は、約 0.3 MPa ~ 約 20.0 MPa または約 1.3 MPa ~ 約 7.6 MPa の範囲であり得る。この反応は、水などの非反応性溶剤媒体、または、アルコール、エーテルあるいはピロリドン中に実施され得る。あるいは、過剰量のジアミンを反応媒体とすることも可能である。

10

#### 【0030】

反応 (I) における使用に好適な触媒の主成分は、パラジウム、ルテニウム、レニウム、ロジウム、イリジウム、白金、ニッケル、コバルト、銅、鉄、オスミウム；これらの化合物；ならびに、これらの組み合わせからなる群からの金属から選択され得る。化学的促進剤は触媒の活性を増大させ得る。促進剤は、触媒構成成分の化学処理における任意のステップの最中に触媒中に組み込まれ得る。このプロセスのための好適な促進剤としては、錫、亜鉛、銅、金、銀およびこれらの組み合わせから選択される金属が挙げられる。好ましい金属促進剤は錫である。用いられることが可能である他の促進剤は、周期律表の第 1 族および第 2 族から選択される元素である。

20

#### 【0031】

触媒は、担持されていても担持されていなくてもよい。担持触媒は、活性触媒物質が、吹付け、液浸または物理的混合、その後の乾燥、焼成、および、必要であれば、還元または酸化などの方法を通じた活性化などの多数の方法によって担持材料上に堆積されたものである。担持体として頻繁に用いられる材料は、大きい総表面積 (外部および内部) を有し、触媒の単位重量当たりで高い濃度の活性部位をもたすことが可能である多孔性固形分である。触媒担持体は、触媒物質の機能を増強させ得る。

30

#### 【0032】

本明細書において有用な触媒担持体は、特に限定されないが、シリカ、アルミナおよびチタニアなどの酸化物；硫酸バリウム；炭酸カルシウム；ならびに、炭素を含む任意の固体不活性物質であることが可能である。この触媒担持体は、粉末、顆粒、ペレット等の形態であることが可能である。好ましい担持材料は、炭素、アルミナ、シリカ、シリカ - アルミナ、シリカ - チタニア、チタニア、チタニア - アルミナ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、これらの化合物およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。担持金属触媒はまた、1 種以上の化合物から形成された担持材料を有していることが可能である。より好ましい担持体は、炭素、チタニアおよびアルミナである。さらに好ましい担持体は、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超える表面積を有する炭素である。さらに好ましい担持体は、 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超える表面積を有する炭素である。好ましくは、炭素は、触媒担持体の 5 重量%未満である灰分を有し、ここで、灰分は、炭素の灰化後に残留する無機残渣 (炭素の原重量の割合として表記される) である。

40

#### 【0033】

担持触媒中の金属触媒の好ましい含有量は、金属触媒重量と担持体重量との和を基準として、担持触媒の約 0.1 重量% ~ 約 20 重量% である。より好ましい金属触媒含有量範囲は、担持触媒の約 1 重量% ~ 約 10 重量% である。金属触媒および担持体の組み合わせは、本明細書において言及されている金属のいずれか 1 種と、本明細書において言及されている担持体のいずれかとを含み得る。金属触媒および担持体の好ましい組み合わせとし

50

ては、炭素上のパラジウム、炭酸カルシウム上のパラジウム、硫酸バリウム上のパラジウム、アルミナ上のパラジウム、チタニア上のパラジウム、炭素上の白金、アルミナ上の白金、シリカ上の白金、シリカ上のイリジウム、炭素上のイリジウム、アルミナ上のイリジウム、炭素上のロジウム、シリカ上のロジウム、アルミナ上のロジウム、炭素上のニッケル、アルミナ上のニッケル、シリカ上のニッケル、炭素上のレニウム、シリカ上のレニウム、アルミナ上のレニウム、炭素上のルテニウム、アルミナ上のルテニウムおよびシリカ上のルテニウムが挙げられる。金属触媒および担持体のさらに好ましい組み合わせとしては、炭素上のパラジウム、アルミナ上のパラジウム、チタニア上のパラジウム、炭素上の白金、アルミナ上の白金、炭素上のロジウム、アルミナ上のロジウム、炭素上のルテニウムおよびアルミナ上のルテニウムが挙げられる。

10

#### 【0034】

触媒担持材料に担持されていない触媒が未担持触媒である。未担持触媒は、白金黒またはRaney（登録商標）（W. R. Grace & Co., Columbia MD）触媒であり得る。Raney（登録商標）触媒は、活性金属および溶出可能な金属（通常はアルミニウム）を含有する合金の選択的な溶出による調製の結果として、大きな表面積を有する。Raney（登録商標）触媒は、より大きな特定の領域によって高い活性度を有すると共に、低い温度での水素化反応を可能とする。Raney（登録商標）触媒の活性金属としては、ニッケル、銅、コバルト、鉄、ロジウム、ルテニウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、パラジウム；これらの化合物；およびこれらの組み合わせが挙げられる。促進剤金属もまた、ベースとなるRaney（登録商標）金属に添加されて、Raney（登録商標）触媒の選択性および/または活性に作用し得る。Raney（登録商標）触媒用の促進剤金属は、元素周期律表の第IIIA族から第VIIIA族、第IB族および第IIB族の遷移金属から選択され得る。促進剤金属の例としては、典型的には金属全体の重量の約2重量%で、クロム、モリブデン、白金、ロジウム、ルテニウム、オスミウムおよびパラジウムが挙げられる。

20

#### 【0035】

本明細書における使用のためのレブリン酸は、バイオマスから入手され得る。バイオマスのレブリン酸への転化のために、バイオマスは、一連の1つ以上の反応器中で、好ましくは加圧下に高温で水および酸触媒と接触され得る。この基本的なプロセスは、例えば、各々が本参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される、米国特許第5,608,105号明細書、米国特許第5,859,263号明細書、米国特許第6,054,611号明細書および米国特許第7,153,996号明細書に記載されている。一般に、バイオマス中のセルロースが、1つ以上の反応器中でレブリン酸およびギ酸エステルに転化される。バイオマスから生成されるレブリン酸はまた、例えば米国特許第7,153,996号明細書に記載されているとおり、レブリン酸のオレフィンとの反応を介してレブリン酸エステルに転化され得る。

30

#### 【0036】

反応(I)における使用に好適なジアミンは、例えば、Huntsman（Houston TX）もしくはBASF（Mount Olive NJ）などの供給業者から商業的に入手され得るか、または、EllerおよびHenkes, Diamines and Polyamines [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry（2002年）のチャプター8, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.], もしくは, Experimental Methods in Organic Chemistry, 第3版のチャプター22 [Moore, DalrympleおよびRodig（編）、（1982年）Saunders College Publishing, NY] に考察されているものなどの方法により合成されてもよい。

40

#### 【0037】

ピロリジン-2-オンの形成は、バッチ、逐次バッチ（すなわち、一連のバッチ反応器）で、または、Fogler, Elementary Chemical Reacti

50

on Engineering, 第2版[(1992年), Prentice-Hall, Inc., N.J., USA]において考察されているものなどの器具における連続モードで実施され得る。反応(I)に従って合成されるピロリジン-2-オンは、例えば蒸留によって回収されるか、または、固体酸触媒粒子が存在する場合には、これをろ過により除去して回収され得る。

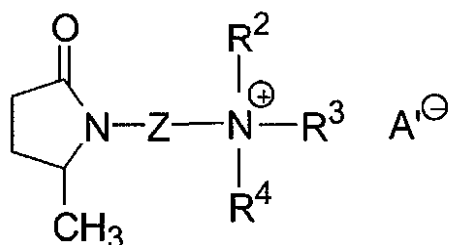
【0038】

N-ヒドロカルビルピロリジン-2-オンの転化

本明細書の化合物は、ピロリジン-2-オンの非環窒素の4級化によって、以下の式3:

【化7】

10



式3

(式中、Z、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ の各々は上記に定義されているとおりであり、 $A'^-$ は、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ および $I^-$ からなる群から選択される) 20  
の構造により表される第4級アンモニウム化合物を得ることにより合成され得る。

【0039】

上記に記載の第4級アンモニウム化合物を形成するために、ピロリジン-2-オンが、式 $R^4-A$ (式中、 $R^4$ は、 $C_1 \sim C_6$ 直鎖もしくは分岐アルキル基からなる群から選択され、 $A'^-$ は、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ および $I^-$ からなる群から選択される)を有するアルキル化ハロゲン化物と接触される。式 $R^4-A'$ の化合物は、商業的に入手が可能であるか、または、米国特許第2,913,496号明細書、米国特許第4,820,672号明細書または米国特許第6,136,586号明細書; Cardosoら、J. Polymer Sci., Part B: Polymer Physics (1997年), 35 (3), 第479~488ページ; または、Lermittaら、J. of the Chem. Soc. (1947年), 第530~3ページに検討されているものなどの方法によって調製されることが可能である。 30

【0040】

この四級化反応は、アセトニトリル、アセトンまたはジクロロメタンなどの不活性溶剤中に実施され得る。四級化は、任意により不活性雰囲気下での、反応体の還流によって達成され得る。反応体が引湿性である場合には、四級化反応、および/または、以下に記載のアニオン交換反応を水および空気が遮断された条件下で実施することが好ましい。アルキル化ハロゲン化物は、反応の開始時に、わずかな過剰量(例えば、約5重量%過剰量)で存在する。この反応は、約10~約100の範囲内; または、約30~約90の範囲内; または、約60~約90の範囲内の温度で実施され得る。反応のための時間は、一般に、約1分間~約72時間、または、約30分間~約24時間である。このような目的のための使用に好適な四級化反応を実施する方法は、Organic Chemistry [MorrisonおよびBoyd(編)第3版(1973年); Alllyn and Bacon, Inc., Boston; チャプター23.5, 第752~753ページ]などの資料にさらに検討されている。 40

【0041】

アニオン交換

このように形成された第4級アンモニウム化合物は、次いで、 $M^+A^-$ (式中、Mは、H、Li、K、Na、Ag、Mg、Ca、Ce、Ba、RbおよびSrからなる群から選 50

択され、ならびに、 $A^-$ は、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $F^-$ およびレプリネートからなる群から選択されるアニオンである)と接触させられて、所望のアニオンの選択に応じて本明細書に記載の化合物が形成される。交換反応に先立って、過剰量のアルキル化剤が例えば蒸発によって除去されてもよい。加えて、第4級アンモニウム化合物は、アニオン交換の前に、溶剤で洗浄され、乾燥されてもよい。

10

#### 【0042】

アニオン交換反応は、任意により不活性雰囲気下で第4級アンモニウム化合物を $M^+A^-$ と混合することにより実施され得る。アニオン交換反応は、約 $-20^\circ C$ ～約 $100^\circ C$ の範囲内の温度で、約1秒間～約72時間の時間で実施され得る。この反応において有用な溶剤は、反応体および生成物に対して不活性であるべきであり、例えば、メタノール、エタノール、アセトンおよび/またはアセトニトリルが挙げられる。溶剤またはこれらの混合物の選択は、所望のアニオンを含有する化合物の反応混合物の残りからの分離を促進させることとなる。アニオン交換反応を高め得る追加の技術としては、国際公開第03/048078号パンフレットにおいて検討されているとおり、超音波処理が挙げられる。

20

#### 【0043】

アニオン交換反応における使用に好適なフルオロアルキルスルホネートアニオンは、一般に、Kosharら[J. Am. Chem. Soc. (1953年)75:4595～4596ページ]、米国特許出願第06/276,670号明細書および米国特許出願第06/276,671号明細書において検討されている方法に従って、過フッ素化末端オレフィンまたは過フッ素化ビニルエーテルから合成され得る。一実施形態においては、亜硫酸塩および重亜硫酸塩が、重亜硫酸塩およびホウ酸ナトリウムの代わりに緩衝剤として用いられ、他の実施形態においては、この反応は、ラジカル開始剤の不在下で実施される。アニオン交換反応の生成物は、減圧下での反応溶剤の蒸発、沈殿した塩を除去するための傾瀉および/またはろ過などの技術により回収され得る。

30

#### 【0044】

1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、および1,1,2-トリフルオロ-2-(ペンタフルオロエトキシ)エタンスルホネートは、

- ・ 亜硫酸塩と重亜硫酸塩との混合物が緩衝剤として用いられ、粗1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートおよび1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート生成物が、水性反応混合物から凍結乾燥または噴霧乾燥によって単離され、

40

- ・ 粗1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートおよび1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート塩の抽出にアセトンが用いられ；ならびに、

- ・ 1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネートおよび1,1,2-トリフルオロ-2-(ペンタフルオロエトキシ)エタンスルホネートが冷却により反応混合物から結晶化される、Kosharの変形に従って合成され得る。

#### 【0045】

本明細書に記載の化合物はイオン液体として有用であり、通常、約 $100^\circ C$ の温度以下では流体である。イオン液体の物理的および化学的特性は、カチオンの選択により影響される。例えば、カチオンの1本以上のアルキル鎖の鎖長を延長することで、イオン液体の融点、親水性/親油性、密度、粘度および溶媒和度などの特性が影響されることとなる。イオン液体の物理的および化学的特性に対するカチオンおよびアニオンの選択の影響は、WasserscheidおよびKeim[Angew. Chem. Int. Ed.,

50

39、第3772～3789ページ(2000年)、ならびに、Sheldon[Chem. Commun., 第2399～2407ページ(2001年)]などの資料においてさらに検討されている。本明細書に記載の化合物は、単相系または多相系において溶剤として、種々の種類の反応(アルキル化反応など)用の触媒として利用され得、および、以下にさらに記載されているとおり、これらは、種々の気体(CO<sub>2</sub>など)用の吸収剤として特に有用である。

#### 【0046】

本明細書に示されている式の各々は、(1)他の多様なラジカル、置換基または数値的係数のすべてを一定に保持しつつ、多様なラジカル、置換基または数値的係数の1つに対する規定の範囲内から選択を行うことにより、および、(2)その上での、他の多様なラジカル、置換基または数値的係数の各々に対する規定の範囲内から、他のものを一定にしつつ、同等の選択を実施することにより、その式において構築可能である個別の独立した化合物の各々およびすべてを記載している。範囲によって記載された群の構成要素の1つのみの多様なラジカル、置換基または数値的係数のいずれかに対する規定の範囲内でなされた選択に追加して、ラジカル、置換基または数値的係数の群全体の構成要素のすべて未満であってその2つ以上を選択することにより複数の化合物が記載されていてもよい。多様なラジカル、置換基または数値的係数のいずれかに対する規定の範囲内でなされた選択が(i)範囲によって記載されている群全体の構成要素の1つのみ、または(ii)群全体の構成要素のすべて未満であって2つ以上を含有するサブグループである場合、選択された構成要素は、選択されてサブグループを形成しない群全体の構成要素を除外することによって選択される。化合物または複数の化合物は、このような場合、除外されてサブグループを形成する構成要素が群全体に不在である場合に、その可変項に対する規定の範囲の群全体を参照する多様なラジカル、置換基または数値的係数の1つ以上の定義によって特徴付けられ得る。

#### 【0047】

本発明の種々の実施形態において、イオン液体は、本明細書に記載されているか開示されている個別のカチオンのいずれかを選択すること、および、これと対を成す本明細書に記載されているか開示されている個別のアニオンのいずれかを選択することにより形成され得、それ故、形成されたイオン液体は、二酸化炭素の吸収などの本明細書に開示されている目的のいずれかに用いられ得る。従って、さらに他の実施形態において、イオン液体のサブグループは、本明細書に記載および開示されているカチオンの総群から、その総群の個別の構成要素のすべての種々の異なる組み合わせで任意のサイズのカチオンのサブグループを選択すること、および、これと、本明細書に記載および開示されているアニオンの総群から、その総群の個別の構成要素のすべての種々の異なる組み合わせで任意のサイズのアニオンのサブグループを対とすることにより形成され得る。既述のとおり選択を行うことによるイオン液体、または、イオン液体のサブグループの形成において、イオン液体またはサブグループは、選択のためにその総群から除外されるカチオンおよび/またはアニオンの群の構成要素の不在下に形成されることとなり、および、所望される場合には、この選択は、それ故、使用のために含まれる群の構成要素よりも使用から除外される総群の構成要素の観点からなされ得る。

#### 【0048】

##### CO<sub>2</sub> 吸収

本明細書の他の実施形態においては、CO<sub>2</sub>を含有する気体混合物からCO<sub>2</sub>を除去する方法が提供されている。本明細書に記載の化合物は、それ故、CO<sub>2</sub>吸収、吸着、または他のタイプの回収などの分離法に有用である。これは、CO<sub>2</sub>を含有する気体混合物を、上記に定義されているとおり、式Iの構造によって表されている1種以上の化合物と接触させることにより達成されることが可能である。CO<sub>2</sub>を含有する気体混合物は、CO<sub>2</sub>が構成成分の一部である任意の混合物であることが可能であり、または、100%CO<sub>2</sub>であることが可能である。CO<sub>2</sub>を含有する気体混合物の例としては、特に限定されないが、煙道ガス、燃焼廃ガス、天然ガス流、再呼吸装置からの流れ、ならびに、化学合

成、分解または発酵操作の生成物が挙げられる。

【0049】

イオン液体を $\text{CO}_2$ を含有する気体混合物と接触させる工程は、イオン液体の原料ガスとの混和を促進させる任意の手段により達成され得ると共に、目標成分をかなり除去させるのに十分な時間実施される。それ故、表面接触を最大化する系が所望される。このプロセスが実施される条件は気体流の化合物、 $\text{CO}_2$ の分圧、および、用いられる器具に応じて異なるが、好適な実施形態では、周囲温度から約200の範囲の温度、および、1～5気圧の範囲の圧力である。

【0050】

例示的には、イオン液体を気体混合物に接触させる工程は、向流液体吸収器またはサイクロンスクラバーなどの従来の液体吸収器を用いることにより、支持された液体メンブロンを通した浸透により、または、固定床の使用により実施されることが可能である。

10

【0051】

本明細書における一実施形態においては、液体溶剤を用いて吸収器中の気体流から化合物を除去することが可能であるが、ここで、気体および液体は向流的に接触させられ、気体が溶剤に溶解される。吸収器は、典型的には、棚段または充填物を備えることで大きな液体-気体接触面積を提供する。バルブおよびシーブトレイが用いられ得、バブルキャップおよびトンネル棚段もまた用いられ得、ここで、棚段は、典型的には、液体の下方への流れの静水力学的な滞留を形成するために溢れ堰および下降管を有する。ラシヒリング(Rashig ring)、ポールリングあるいはパールサドル、または、金属、合成材料あるいはセラミックの織布または不織布の構造化充填物などの無作為な充填物もまた用いられることが可能である。

20

【0052】

精製されたガスは塔頂部から取り出される。吸収した化合物を多く含む溶剤は吸収器の底から取り出され、吸収したガス化合物から切り離される再生システムに導通され、低含有物溶剤として吸収器に戻される。再生は、1つ以上のステージでの減圧および温和な再沸騰を含むことが可能であるフラッシュ再生により；不活性ガストリップングにより；または、溶剤が自身の蒸気によってストリップされ、次いで、塔頂留出ガスから凝縮され、そして還流として再利用される高温再沸騰により達成され得る。

【0053】

吸収器においては、バッチプロセスが行われ、ここで、容器を流過する流量は接触の滞留時間に相関し、所望の精製許容誤差での溶出液流が達成されるよう好適に選択される。所望される混和を促進するために、このような気体/液体吸収ユニットはまた、二系統流れモードで操作されてもよい。このような二系統の流れは、並流または向流であることが可能である。このような実施形態においては、気体混合物およびイオン液体は精製ユニットを同時に流過する。二酸化炭素を吸収する方法は、各々が本参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される、米国特許第6,579,343号明細書；米国特許出願第05/129,598号明細書；ならびに、米国特許出願第08/236,390号明細書にさらに検討されている。

30

【0054】

支持液体メンブロンがガスの回収に用いられる場合、このメンブロンは、セラミック、金属または高分子支持体などの固体微孔性支持体の孔の中に含有されているイオン液体などの溶剤を含んでいてもよい。セラミック、金属および一定の熱安定性ポリマーなどの支持体から構成される支持液体メンブロンは、周囲温度よりも高い温度での操作で用いられることが有利であり得る。このようなより高い温度での操作は、より急速な分離の実施、必要とされる接触時間の短縮に好ましい場合がある。加えて、これらのより高い温度での操作はまた、高温排気ガス、または、高温での操作から排出される他のガスの精製が必要とされる構成などのプロセス構成の結果生じる場合がある。高温ガスを精製するための好適な支持液体メンブロンは、このような気体を支持液体メンブロンとの接触の前に予冷却する必要性を排除する。支持液体メンブロンは、一方の表面から他方の表面に導かれる相

40

50

互に結合された孔部の連続的な網目を備える薄膜または中空繊維として構成され得る。支持液体メンブランはメンブランの片側で供給気体混合物に接触し、イオン液体への透過または拡散を介した、および液体メンブランを通した、気体成分の脱離を許容することにより、混合物からの気体成分の分離を達成し得る。

【0055】

イオン液体はまた、固定床を備える従来の気体/液体吸収ユニット - ベースのシステムにおいても用いられることが可能である。このようなシステムは、バッチモードまたは連続フローモードで実施されることが可能である。典型的なバッチモード構成においては、イオン液体は、気体混合物の導入に続いて容器に導入される。規定の滞留時間の後、得られた気体が除去され、イオン液体中に溶解された不純物または不純物の群が残留する。バッチ精製気体は、上記に記載のとおり加熱または減圧処理により生成されることが可能である。イオン液体と気体混合物との接触を最大化するために、イオン液体を、ガラスビーズ等などの固体支持体上にコートして、気体混合物に接触可能なイオン液体の表面積を増加させることが可能である。

10

【0056】

一実施形態において、本発明は、気体混合物からのCO<sub>2</sub>の除去が除去装置中で行われる方法を提供し；ここで、除去装置においては、CO<sub>2</sub>は式(I)の化合物に溶解されて、(i)CO<sub>2</sub>含有量が低減された精製された画分(気体混合物の元の供給物中のその含有量と比して)、および、(ii)CO<sub>2</sub>含有量が富化された溶剤画分(気体混合物の元の供給物中のその含有量と比して)が形成され；ならびに、溶剤画分が除去装置から分離される。本明細書に記載の方法のさらなる代替的な実施形態においては、CO<sub>2</sub>は溶剤画分から分離されて精留溶剤画分が形成されることが可能であり、この精留溶剤画分が除去装置に戻されることが可能である。

20

【0057】

CO<sub>2</sub>の吸収に用いられることが可能である器具およびプロセスは、Ullmann's Encyclopedia of Industrial ChemistryのAbsorption[2002年,(Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGa) Johann SchlauerおよびManfred Kriebel, 2000年6月15日(DOI:10.1002/14356007.b03\_08)]；ならびに、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical TechnologyのAbsorption[2003年,(John Wiley & Sons, Inc), Manuel LasoおよびUrs von Stockar(DOI:10.1002/0471238961.0102191519201503.a01.pub2)]にさらに記載されている。

30

【0058】

他の関連するN-置換ピロリドニウム化合物、および、二酸化炭素を吸収するためのこれを用いた方法が、各々が本参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される、出願番号、代理人記録番号および名称によって以下に列挙されている同時出願中の、本発明の譲受人に譲渡された出願に開示されている。具体的には：

米国特許出願第SN12/328,057号明細書[CL4180(N-Substituted Pyrrolidonium Ionic Liquids)]、現在では、米国特許出願公開第2010/0xxxxxx号明細書；

40

米国特許出願第SN12/328,078号明細書[CL4181(Functionalized N-Substituted Pyrrolidonium Ionic Liquids)]、現在では、米国特許出願公開第2010/0xxxxxx号明細書；ならびに、

米国仮特許出願第61/119,781号明細書[CL4349(N-Substituted Pyrrolidonium Ionic Liquids with Expanded Linker)]、現在では、米国特許出願公開第2010/0xxxxxx号明細書。

50

## 【実施例】

## 【0059】

本発明により提供される化合物、ならびに、有利な特質およびその効果を、以下に記載の一連の実施例に見ることが可能である。これらの実施例が基づいている本発明の実施形態は単なる代表例であり、本発明を例示するためのこれらの実施形態の選定が、これらの実施例において記載されていない材料、成分および反応体、ならびに／あるいは、条件、手順および体制が本発明の実施に好適ではないこと、または、これらの実施例において記載されていない主題が添付の特許請求の範囲の範囲およびその均等物から除外されることを示すものではない。

## 【0060】

実施例においては、以下の略語が用いられている：核磁気共鳴はNMRと略記されており；熱重量分析はTGAと略記されており、ガスクロマトグラフィはGCと略記されており；ガスクロマトグラフィ-質量分光測定はGC-MSと略記されており；薄層クロマトグラフィはTLCと略記されている。摂氏はCと略記されており、メガパスカルはMPaと略記されており、グラムは「g」と略記されており、ミリリットルは「mL」と略記されており、時間は「hr」と略記されている。

10

## 【0061】

## 材料

以下の材料を実施例において用いた。市販されている試薬および溶剤アセトニトリル(CAS登録番号75-05-8、99.8%純度)、1-クロロプロパン(CAS登録番号540-54-5、98%純度)、ジクロロメタン(CAS登録番号75-09-2、99.5%純度)、ジエチルエーテル(CAS登録番号60-29-7、99%純度)、エチルレプリネート(CAS登録番号539-88-8、99%純度)、酢酸エチル(CAS登録番号141-78-6、99.8%純度)、レプリン酸(CAS登録番号123-76-2、98%純度)、酸化銀(I)(CAS登録番号20667-12-3、99%純度)、および、N,N-ジメチルエチレンジアミン(CAS登録番号108-00-9、98.0%純度、Fluka product)は、Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin, USA)から入手し、さらに精製することなくそのまま用いた。ESCAT(登録商標)142(活性炭素に担持された5重量%パラジウム)触媒はEngelhard(現在ではBASFCatalysts, Iselin, NJ)から入手した。

20

30

## 【0062】

実施例1は、例示的なイオン液体のその後の調製において用いた、1-(2-(ジメチルアミノ)エチル)-5-メチルピロリジン-2-オン(MeDMA P)中間体を調製する方法を示している。

## 【0063】

## 実施例1

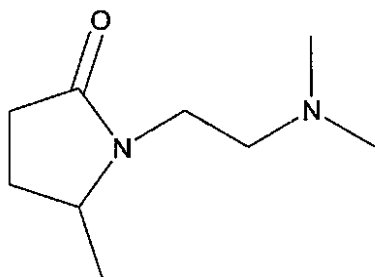
1-(2-(ジメチルアミノ)エチル)-5-メチルピロリジン-2-オン(MeDMA P)の合成

170.25 g mol<sup>-1</sup>の分子量および式4：

40



## 【化 8】



式 4

10

に示す構造を有する 1 - ( 2 - ( ジメチルアミノ ) エチル ) - 5 - メチルピロリジン - 2 - オン ( MeDMAPO )、 $C_9H_{18}N_2O$ を、エチルレプリネートの N , N - ジメチルエチレンジアミンの順環式還元性アミノ化を介して以下のとおり ( 米国特許第 7 , 1 5 7 , 5 8 8 号明細書において記載されているとおり ) 調製した。

## 【 0 0 6 4 】

ガス飛沫同伴タービンインペラおよび電気加熱マントルを備える 6 0 0 m L H a s t e l l o y ( 登録商標 ) C - 2 7 6 オートクレーブ反応器 ( P a r r M o d e l 2 3 0 2 H C ) に、1 5 0 . 0 g ( 1 . 0 4 m o l ) エチルレプリネート、1 9 2 . 6 g ( 2 . 1 8 m o l ) N , N - ジメチルエチレンジアミン、および、7 . 5 g E S C A T ( 登録商標 ) 1 4 2 5 % P d / C 触媒を添加した。反応器を先ず窒素で、次いで水素でパージし、次いで、5 0 p s i g ( 0 . 4 M P a ) 水素で加圧し、反応混合物を 1 5 0 に加熱しながら 6 0 0 r p m で攪拌した。この反応温度に達したら、反応器を 1 0 0 0 p s i g ( 7 . 0 M P a ) に水素でさらに加圧し、反応の最中は必要に応じて追加の水素を加えることによりこの圧力を維持した。これらの条件で 6 時間の後、反応器を冷却およびベントして、液体反応混合物を生成物の単離のために回収した。粗混合物をアスピレータ減圧を介してガラスフリットを通してろ過して触媒を除去し、続いて、副産物のエタノールおよび未反応の N , N - ジメチルエチレンジアミンを減圧中で除去した。残留した内容物を高真空 ( 約 0 . 0 5 m m H g ) 下に 2 0 - c m の V i g r e a u x カラムで分留して、8 5 で、7 7 % の単離収率で 1 3 6 . 5 g の無色透明の生成物を得た。生成物の純度は、G C / M S ( M S D を備えた H P - 6 8 9 0 ) で測定したところ > 9 9 % であった。

20

30

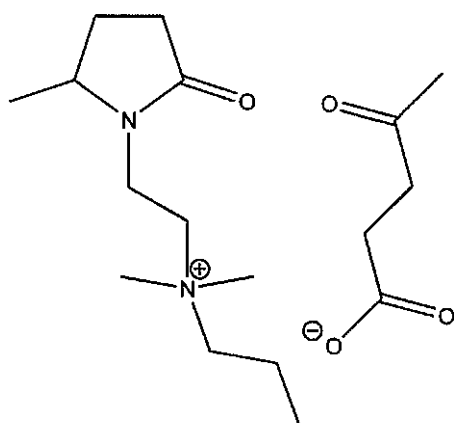
## 【 0 0 6 5 】

## 実施例 2

1 - ( N , N , N - ジメチルプロピルアミノエチル ) - 5 - メチルピロリジン - 2 - オンレプリネート ( [ M e D M P A P ] [ L e v ] ) の合成

3 2 8 . 4 5 m o l <sup>-1</sup> の分子量および式 5 に示す構造を有する 1 - ( N , N , N - ジメチルプロピルアミノエチル ) - 5 - メチルピロリドン - 2 - オンレプリネート ( [ M e D M P A P ] [ L e v ] )、 $C_{17}H_{32}N_2O_4$ を以下のとおり調製した。

## 【化 9】



式 5

10

## 【0066】

170.25 g mol<sup>-1</sup>の分子量およびGC/MSで>99%の純度を有する1-(2-(ジメチルアミノ)エチル)-5-メチルピロリジン-2-オン(MeDMA P)、C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Oを実施例1において調製したまま用いた。窒素パージした還流凝縮器を備えた二首100 mL丸底フラスコに、18.30 g (0.108 mol) MeDMA P、16.66 g (0.212 mol) 1-クロロプロパンおよび反応溶剤として28.39 gのアセトニトリルを添加した。コンデンサは、およそ16 で維持した水とプロピレングリコールとの50重量%混合物で満たした再循環浴によって冷却した。反応混合物を還流下で85 に加熱し、恒温油浴で窒素パージした。この反応温度を66 hrの間維持し、この時点でMeDMPの転化率は、<sup>1</sup>H NMR分光法で約78%であった。次いで、反応混合物を熱的に反応停止させ、ターボ分子ポンプを用いて高真空(およそ10<sup>-6</sup>トル)下で乾燥させて、材料を約70~80 に一晚加熱した。この反応の中間生成物である、248.79 g mol<sup>-1</sup>の分子量を有する1-(N,N,N-ジメチルプロピルアミノエチル)-5-メチルピロリドン-2-オンクロリド([MeDMPAP][Cl])、C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>OClを、次いで、多段ジエチルエーテル抽出(30~50 mLの増加量でおよそ300 mL)で抽出して出発材料を除去して、<sup>1</sup>H NMR分光法で約97% [MeDMPAP][Cl]の最終純度を達成した。この塩化物塩をジクロロメタン中に溶解させ、活性炭素と共に一晚攪拌し、中性および酸性アルミナが充填されたカラムに注ぎ入れ、次いで、メタノールで洗浄した。この塩化物塩中間体は<sup>1</sup>H NMR分光法でおよそ99%であった。

20

30

## 【0067】

500 mLエルレンマイヤーフラスコ中で、5.031 g (0.0202 mol)のこの[MeDMPAP][Cl]中間体をおよそ150 mLの精製水中に溶解させた。この溶液に、2.372 g (0.102 mol) 酸化銀(I)および2.596 g (0.0224 mol) レブリン酸のおよそ200 mLの精製水中のスラリーが添加された。室温で一晩攪拌した後、反応混合物をCelite(登録商標)を含有するフリット漏斗を通してろ過して、塩化銀生成物および残存酸化銀(I)を除去した。ロータリーエバポレータを用いて減圧中で濾液から水を除去し、次いで、生成物をメタノール中に2回溶解させ、Celite(登録商標)を含有するフリット漏斗を通してろ過して、残存する塩化銀および酸化銀(I)を除去し、次いで、ロータリーエバポレータを用いて減圧中で蒸発させてメタノール溶剤を除去した。次いで、生成物をターボ分子ポンプを用いて高真空(およそ10<sup>-5</sup>トル)下で乾燥させて、材料を約70 に2日間加熱した。得られた[MeDMPAP][Lev]生成物純度は<sup>1</sup>H NMR分光法で98.8%であった。

40

## 【0068】

実施例 3

50

$\text{CO}_2$  の [ M e D M P A P ] [ L e v ] 中への溶解度

以下の溶解度の研究においては、以下の命名法および略語が用いられている。

$i$  =  $i$  番目の種の一般的な R K E O S パラメータ ( $\text{m}^6 \cdot \text{M P a} \cdot \text{m o l}^{-2}$ )

$b_i$  =  $i$  番目の種の一般的な R K E O S パラメータ ( $\text{m}^3 \cdot \text{m o l}^{-1}$ )

$C$  = 濃度 ( $\text{m o l} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$C_b$  = 浮力 (N)

$C_f$  = 補正因数 (k g)

【数 1】

$C_{pi}^0$

10

=  $i$  番目の種の理想気体熱容量 ( $\text{J} \cdot \text{m o l}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$C_0$  = 初期濃度 ( $\text{m o l} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$C_s$  = 飽和濃度 ( $\text{m o l} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\langle C \rangle$  = 空間平均濃度 ( $\text{m o l} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\text{C O P}$  = 性能係数

$D$  = 拡散定数 ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$g$  = 重力加速度 ( $9.80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ )

$f$  = 質量流量比

$f(T)$  = 二元系相互作用パラメータの温度に依存する項、 $1 + \dots_{ij} / T$

$H_i$  = 点  $i$  でのエンタルピー ( $\text{J} \cdot \text{k g}^{-1}$ )

20

$k_{ij}, k_{ji}, l_{ij}, l_{ji}$  = 二元系相互作用パラメータ

$L$  = 長さ (m)

$m_a$  = 吸収された質量 (k g)

$m_i$  = 天秤のサンプル側の  $i$  番目の種の質量 (k g)

$m_j$  = 天秤の分銅側の  $j$  番目の種の質量 (k g)

$m_{ij}$  = 二元系相互作用パラメータ

$m_s$  = 溶液の質量流量 ( $\text{k g} \cdot \text{s e c}^{-1}$ )

$m_r$  = 冷媒の質量流量 ( $\text{k g} \cdot \text{s e c}^{-1}$ )

$m_{IL}$  = イオン液体サンプルの質量 (k g)

$MW_i$  =  $i$  番目の種の分子量 ( $\text{k g} \cdot \text{m o l}^{-1}$ )

30

$N$  =  $n$  番目の数構成成分

$P$  = 圧力 (M P a)

$P_{ci}$  =  $i$  番目の種の臨界圧 (M P a)

$P_0$  = 初期圧力 (M P a)

$Q_i$  = 熱 (k W)

$R$  = 気体定数 ( $8.31434 \text{ m}^3 \cdot \text{P a} \cdot \text{m o l}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$t$  = 時間 (s)

$T_{ci}$  =  $i$  番目の種の臨界温度 (K)

$T_i$  =  $i$  番目の種の温度 (K)

$T_j$  =  $j$  番目の種の温度 (K)

40

$T_s$  = サンプルの温度 (K)

$V_i$  =  $i$  番目の種の体積 ( $\text{m}^3$ )

$V_{IL}$  = イオン液体の体積 ( $\text{m}^3$ )

$V_m$  = 液体サンプル体積 ( $\text{m}^3$ )

## 【数 2】

$\tilde{V}_g$  = 気体のモル体積 ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\tilde{V}_i$  = i 番目の種のモル体積 ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\tilde{V}_H$  = イオン性液体のモル体積 ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\tilde{V}_m$  = 混合物のモル体積 ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\tilde{V}_0$  = 初期モル体積 ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

10

$\Delta \tilde{V}$  = モル体積の変化 ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$W_i$  = 仕事 (k W)

$x_i$  = i 番目の種のモル分率

$z$  = 深さ (m)

= E O S 温度依存関係パラメータ

$k$  = 温度依存関係パラメータの係数

$n$  = 固有値 ( $\text{m}^{-1}$ )

$\rho_g$  = 気体の密度 ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

20

$\rho_i$  = 天秤のサンプル側の i 番目の構成成分の密度 ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\rho_j$  = 天秤の分銅側の j 番目の構成成分の密度 ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\rho_{air}$  = 空気の密度 ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\rho_s$  = サンプルの密度 ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

= 熱比、出力 / 入力

$\alpha_{ij}$  = 温度依存関係項  $f(T)$  に対する二元系相互作用パラメータ (K)

## 【0069】

単位

P a パスカル

M P a メガパスカル

m o l モル

m メートル

c m センチメートル

k W キロワット

K ケルビン

N ニュートン

J ジュール

k J キロジュール

k g キログラム

m g ミリグラム

$\mu$  g マイクログラム

T 温度

P 圧力

m b a r ミリバール

m i n 分

摂氏温度

s e c 秒

## 【0070】

気体溶解度および拡散係数計測を、重量微量天秤 (H i d e n I s o c h e m a L t d , I G A 003 , W a r r i n g t o n , U K ) を用いて行った。I G A 設計は、

50

重量変化、圧力および温度の正確なコンピュータ - 制御および計測を組み込んで、気体吸着 - 脱着等温線および等圧線の完全に自動で、かつ、再現可能な測定を可能とする。微量天秤は、ステンレス鋼圧力容器内のサンプルおよび分銅構成要素を備える電気天秤から構成される。この天秤は、 $0 \sim 100 \text{ mg}$  の計量範囲を  $0.1 \mu\text{g}$  の分解能で有する。 $20.0 \text{ bar}$  までおよび  $100$  までの操作が可能である強化型圧力ステンレス鋼 (SS 316 LN) 反応器が設置される。

#### 【0071】

およそ  $60 \text{ mg}$  のイオン液体サンプルをサンプル容器内に入れ、反応器を密閉した。サンプルを乾燥させ、先ず、サンプルをダイヤフラム・ポンプ (Pfeiffer, model MVP055-3, Asslar, Germany) でコース (course) 真空引きし、次いで、ターボポンプ (Pfeiffer, model TSH-071) で反応器を  $10^{-8} \text{ bar}$  に完全に排気することにより脱気した。深真空下にある間に、遠隔制御された定温浴に接続された外部ウォータージャケット (Huber Ministat, model cc-S3, Offenbourg, Germany) でこのサンプルを  $75$  に  $10 \text{ hr}$  加熱した。30 体積パーセントのエチレングリコールと70 体積パーセントの水との混合物を再循環流体として用いた。サンプル質量は、残存水および気体は除去されるに伴って徐々に低減した。一旦質量が少なくとも60分にわたって安定したら、サンプル乾燥質量を記録した。テストした [MeDMPAP] [Lev] イオン液体サンプルに対する重量損失割合は約  $2.3\%$  であった。

#### 【0072】

IGA003は、動的小および静的モードの両方で作動することが可能である。動的モード動作はサンプルを通過する連続的な気体流 (最大  $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) をもたらし、排気バルブが設定点圧力を制御する。静的モード動作は、サンプルから離れて気体を天秤の上部から導入し、通気バルブおよび排気バルブの両方が設定点圧力を制御する。すべての吸収計測を静的モードで実施した。サンプル温度は、 $\pm 0.1$  の精度を持ってタイプK熱電対で計測した。この熱電対は、サンプル容器に隣接する反応器中に配置した。ウォータージャケットは、 $\pm 0.1$  の典型的な制御精度の範囲内で、設定点温度に自動的に維持した。 $25$  での1本の等温線を計測した。この温度が達成され、そして安定したら、通気バルブおよび排気バルブは自動的に開閉して圧力が第1の設定点に調整された。

#### 【0073】

$10^{-9} \sim 10^{-1} \text{ bar}$  の圧力をキャパシタンスマノメータ (Pfeiffer, model PKR251) を用いて計測し、および、 $10^{-1} \sim 20.0 \text{ bar}$  の圧力をピエゾ抵抗性ひずみゲージ (Druck, model PDCR4010, New Fairfield, CT) を用いて計測した。制御により反応器圧力設定点を  $\pm 4 \sim 8 \text{ mbar}$  の範囲内に維持した。圧力上昇速度を、 $200 \text{ mbar min}^{-1}$  に設定した。ステンレス鋼反応器の圧力上限は  $20.0 \text{ bar}$  であり、 $20 \text{ bar}$  以下の数々の等圧線 (すなわち、 $0.1$ 、 $0.5$ 、 $1$ 、 $4$ 、 $7$ 、 $10$ 、 $13$ 、 $15$  および  $20 \text{ bar}$ ) を計測した。気液平衡のための十分な時間を確保するために、イオン液体サンプルを、最長でも  $8 \text{ hr}$  の中断で最短でも  $3 \text{ hr}$  にわたって設定点で維持した。

#### 【0074】

IGA法は、圧力変化に続く緩和挙動を利用して、時間に依存した吸収および漸近的消費を同時に評価する。実時間プロセッサを用いて終点を判定した。実時間分析のための終点として用いた緩和割合は99パーセントであった。実時間分析に対する最低重量変化は  $1 \mu\text{g}$  に設定し、取得データからのモデルの許容可能な平均偏差は  $7 \mu\text{g}$  に設定し、および、重量取得のための目標間隔は  $1 \mu\text{g}$  の典型的な値に設定した。評価中の温度変化は  $0.1 \text{ min}^{-1}$  未満に維持した。

#### 【0075】

IGA003の安全機構は、反応器に対する圧力開放バルブおよび過熱制御を含む。工場に設置されている開放バルブを、DuPontのガイドラインに沿った開放バルブ (Circle-Seal、設定点圧力  $24.5 \text{ bar}$ ; DuPont, Wilmington

n, Delaware)と変更した。微量天秤システムをさらに過圧から保護するために、追加の開放バルブを注文品のガスマニホールドおよびCO<sub>2</sub>ガスシリンダに設置し；これらの開放バルブは、圧力が25 barを超えた場合に開放されるよう設定した。IGA003に標準で付属する反応器過熱インターロック制御装置は、温度が100を超えた場合に水浴を停止するよう設定した。IGA003は窒素でパージした注文品のステンレス鋼キャビネット中に設けて、他の用途においてこの装置で計測されるある種の気体による火災の可能性を最低限にした。

#### 【0076】

熱重量計測値は、Pinkerton, E. P. による (High-pressure gravimetric measurement of hydrogen capacity in vapor-grown carbon nanofibers and related materials; 第11回 Canadian Hydrogen Conference, Victoria, BC (2001年)の予行集, 第633~642ページ)に記載されているとおり、高圧に作用される多数の重力釣り合い力について補正した。これらは以下を含む。

- (1) 温度変化に伴う浮力の変化。
- (2) 気体の流れによって形成される空力的流体抵抗。
- (3) 圧力変化に伴う天秤感度の変化。
- (4) 体積膨張係数によるサンプルにおける体積変化。

#### 【0077】

これらの重力釣り合い力は、度々、サンプルにおける全体的な重量変化と同程度(0.1~5 mg)であり、正確に考慮しなければ不正確な結果をもたらされる可能性がある。微量の、および時には限定された量のサンプルでの0.01重量%の精度での質量変化を判別するためには、サンプル重量を約5~10 μgの範囲内で知っている必要がある。

#### 【0078】

浮力補正はアルキメデスの原理に従う：物体には、置き換えられた流体の質量に等しい上向きの力が作用する。浮力によるこの上向きの力( $C_b$ )は式1を用いて算出され、ここで、置き換えられた気体の質量は、所与の( $T, P$ )および重力加速度( $g$ )で、浸漬された物体の体積( $V_i$ )と気体の密度( $\rho_g$ )との積に等しい。物体の体積が一定に維持される場合には、物体の質量( $m_i$ )および密度( $\rho_i$ )を知ることにより $V_i$ を算出することが可能である。

#### 【数3】

$$C_b = \text{浮力} = gV_i\rho_g(T,P) = g\frac{m_i}{\rho_i}\rho_g(T,P) \quad (1)$$

#### 【0079】

Hidden Isochema IGAソフトウェアにおいて提供されている気体密度を用いる代わりに、CO<sub>2</sub>の気体密度は、National Institute of Standards and Technology (NIST)によって開発されたコンピュータプログラム(Refprop v.7)(Lemmon, E. W.; McLinden, M. O.; Huber, M. L. NIST reference fluid thermodynamic and transport properties - REFPROP, version 7.0, users' guide. U.S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, Maryland, 2002年)を用いて算出した。

#### 【0080】

I G A 0 0 3 システムを用いた浮力補正には、サンプルを計量するための多数の追加の構成要素が関与する。これらの構成要素の配置が、式 2 に示される質量バランスをもたらす。この式では、すべての構成要素の総和、ならびに、吸収された気体質量 ( $m_a$ ) および  $T$ ,  $P$  に対する天秤感度に考慮した補正因数 ( $C_f$ ) の寄与が考慮されている。これらの構成要素は最初に空気中にて計量したため、周囲温度および圧力での空気の密度 ( $\rho_a$ ) を  $\rho_i$  および  $\rho_j$  から減じた。

【数 4】

$$\sum_{i=1} m_i - \sum_{j=1} m_j - \sum_{i=1} \frac{m_i}{\rho_i} \rho_g(T_i, P) + \sum_{j=1} \frac{m_j}{\rho_j} \rho_g(T_j, P) + m_{IL} + m_a - \frac{m_{IL}}{\rho_s(T_s)} \rho_g(T_s, P) - \frac{m_a}{\rho_a(T_s)} \rho_g(T_s, P) - C_f(T_s, P) = \text{読取值} \quad (2) \quad 10$$

【0081】

式 2 における最大の寄与は、典型的には、サンプル容器、サンプルおよび分銅によるものであり；より大きな密度（式 2 中の分母）により、他の参照されている構成要素による寄与は小さい。イオン液体の物理的密度は、Micromeritics Accucy c 1330 ヘリウムピクノメータを用いて、 $\pm 0.001 \text{ g cm}^{-3}$  の精度で計測した (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA)。初期においては、サンプルの体積 ( $V_{IL}$ ) はその比重密度 ( $\rho_s$ ) および乾燥質量サンプル重量 ( $m_s$ ) から算出したが、浮力の影響をより正確に測定するために、後には、気体吸収による体積膨張

20

【数 5】

$$(\Delta \tilde{V} / \tilde{V}_0)$$

を以下に記載のとおり考慮に入れた。

【0082】

このシステムを、気体の流れによる空力的流体抵抗がいずれも基本的に排除される静的モードで操作した。電気天秤は、ビームアームおよび内部の電子部に対する温度および圧力の変動に対する感度が高い。この影響を最低限とするために、天秤の電子部は、バンドヒータによって  $45 \pm 0.1$  の温度に外部から過熱されている。加えて、個別の構成要素の温度はサンプル ( $T_s$ ) については計測され、他のすべてについては推定される。従って、補正因数 ( $C_f$ ) を、サンプル無しで浮力効果を計測し、最小二乗適合を計算して天秤の風袋を計ることにより  $T$ ,  $P$  の関数として測定した。補正因数はおおよそ  $0.1 \sim 0.3 \text{ mg}$  であり、予期されるとおり、温度の低下および圧力の上昇に伴って大きくなった。

30

【0083】

初期において、イオン液体サンプルの体積は一定であるとみなし、サンプル体積膨張係数による浮力効果を考慮せずにモル分率溶解度を算出した。液体体積変化に伴う適切な浮力補正を行うために、モル体積

40

【数 6】

$$\tilde{V}_m$$

に対する単純なモル分率平均を用いた。

【数 7】

$$\tilde{V}_m(T, P) = \tilde{V}_{IL}(1-x) + \tilde{V}_g x \quad (3)$$

式中

50

【数 8】

$$\tilde{V}_i = MW_i / \rho_i$$

であり、 $x$  は、溶液中の気体のモル分率を表す。

【数 9】

$$V_m(T, P) = \tilde{V}_m(T, P) \left[ \left( \frac{m_{IL}}{MW_{IL}} \right) + \left( \frac{m_g}{MW_g} \right) \right] \quad (4)$$

$$\frac{m_s}{\rho_s(T_s)} \rho_g(T_s, P) + \frac{m_a}{\rho_a(T_s)} \rho_g(T_s, P) = V_m(T, P) \rho_g(T, P) \quad (5)$$

10

【0084】

最初の概算として、式 3 および 4 を用いて、計測した  $T$  ,  $P$  条件での液体サンプル体積  $V_m$  の変化を推定した。式 5 は、サンプル体積膨張係数に関連する浮力変化を考慮するために式 2 に代入することが可能である。

【0085】

328.45 g mol<sup>-1</sup> の分子量を有する 1 - ( N , N , N - ジメチルプロピルアミノエチル ) - 5 - メチルピロリジン - 2 - オンレプリネート ( [ Me D M P A P ] [ L e v ] )、C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を、実施例 2 で調製したまま、<sup>1</sup>H NMR 分光法で 98.8 % の純度で用いた。

20

【0086】

この材料を、溶解度の計測を行う前に上記に記載のとおり微量天秤上でインサイズで脱気した。0 ~ 20 bar の圧力範囲にわたり、25 で等温的に溶解度の研究を行い、ここで、溶解度 (  $x_{meas}$  ) は、上記に記載の重量微量天秤を用いて計測した。計測した結果が表 I に報告されている。

【0087】



## 【表 1】

表 1  
25℃での[MeDMPAP][Lev]中の CO<sub>2</sub> の計測溶解度

圧力 (bar)	X <sub>mcas.</sub> (モル画分)
0.00	0.0000
0.10	0.0174
0.50	0.0484
1.00	0.0780
4.00	0.1482
7.00	0.2185
10.00	0.2703
13.00	0.3186
15.00	0.3494
20.00	0.4010

10

20

## 【 0 0 8 8 】

本明細書において数値の範囲が言及されているか設けられている場合、この範囲は、その端点、ならびに、この範囲内のすべての個別の整数および少数を包含し、また、その中のより狭い範囲であって、これらの端点ならびに内部の整数および少数のすべての種々の可能な組み合わせにより形成されて、同様に規定された範囲内の値のより大きな群のサブグループを形成するより狭い範囲の各々を、これらのより狭い範囲の各々が明確に言及されているかのように包含する。本明細書において、規定された値よりも大きく数値の範囲が規定されている場合、この範囲は、それにもかかわらず、有限であり、本明細書に記載されている本発明の文脈の範囲内で使用可能である値によるその上限において有界である。本明細書において、規定された値よりも小さく数値の範囲が規定されている場合、この範囲は、それにもかかわらず、ゼロ以外の値によるその下限において有界である。

30

## 【 0 0 8 9 】

この明細書において、使用の文脈によって、そうではないと明示的に規定されているか、または、反対に示されていない限りにおいて、本明細書において言及されている量、サイズ、範囲、配合量、パラメータ、ならびに他の数量および特徴は、特に「約」という用語によって修飾されている場合、正確である必要性はなく、また、許容誤差、換算因数、端数処理、計測誤差等を反映して、ならびに、本発明の文脈内で、規定された値に対して柔軟的かつ／または操作可能な等価を有する既定の値からはずれた値の、既定された値への算入を反映して、近似値であってもよく、および／または、規定値よりも（所望に応じて）大きくても、または小さくてもよい。

40

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 トマス・フー

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 3 . ウィルミントン . フォークロード 4 0 2 . アパートメント 2 シー 2

(72)発明者 マーク・アンドリュース・ハーマー

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 5 0 . ランデンバーグ . サウスハンプトンパリッシュロード 5

(72)発明者 キース・ダブル・ハッチェンソン

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 5 2 . リンカーンユニバーシティ . ベルモントコート 3 1 1

(72)発明者 クリストファー・ピー・ジャンク

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 6 . ウィルミントン . ノースハリソンストリート 1 4 0 4

(72)発明者 ベルリン・アール・メレイン

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 6 . ウィルミントン . ノースデュボンストリート 1 3 1 3

(72)発明者 アーロン・ミンター

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 8 . ウィルミントン . サラトガドライブ 1

(72)発明者 マーク・ブランドン・シフレット

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 6 . ウィルミントン . ラバーリングアベニュー 1 3 1 0

F ターム(参考) 4D002 AA09 BA02 DA31 EA08 FA01 HA02

4D020 AA03 BA16 BA19 BB04 BC01

4G146 JA02 JB09 JC08 JC28