

## 論文の内容の要旨

氏名：渡邊 正輝

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：ガス分離プロセス設計に向けたプロトン性イオン液体のガス吸収選択性

天然ガス採掘の井戸元では、原料ガスに含まれる二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）など不要なガスの吸収分離操作が行われている。様々なガス吸収分離法の中で、吸収液を利用する手法は、化学吸収法と物理吸収法に大別される。化学吸収法は、アミンとの化学反応によってCO<sub>2</sub>を吸収させる方法であり、常圧付近で、アミン2分子に対して1分子のCO<sub>2</sub>が吸収され、CO<sub>2</sub>吸収後のアミン水溶液を100°C以上で蒸留し再生する。一方、物理吸収法は、高圧下（～13 MPa）で、メタノールやSelexolにCO<sub>2</sub>を吸収させる方法であり、化学吸収法に比べて高圧下でのCO<sub>2</sub>吸収量は高く、吸収液の再生は、減圧操作のみで簡単に行える。CO<sub>2</sub>組成が高い原料ガスには、高圧下においてCO<sub>2</sub>を吸収させてメタン（CH<sub>4</sub>）を回収する物理吸収法が、最適なガス吸収分離法として広く適用されている。しかし、CH<sub>4</sub>に比べ何倍のCO<sub>2</sub>を吸収するかを示すCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>選択性は、既存物理吸収液のメタノールで7.2、Selexolで5.5と低いため、多くの炭化水素ガスが棄却されている。そこで近年、高いCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>選択性を有し、高圧下で駆動可能なCO<sub>2</sub>吸収液として、イオン液体が注目されている。イオン液体は、蒸気圧が極めて低く、燃えにくい特長を有し、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>選択性は10～20程度と既存の物理吸収液より高い。すでに、イオン液体のCO<sub>2</sub>及びCH<sub>4</sub>溶解度は、多くの研究者により、イオン液体のカチオン-アニオン間でプロトン授受がない「非プロトン性イオン液体」について調べられている。一方、イオン液体のカチオン-アニオン間でプロトン授受を伴う「プロトン性イオン液体」は、水素結合を形成するため、CO<sub>2</sub>溶解度をほとんど変化させずに、CH<sub>4</sub>溶解度の抑制を期待でき、さらに高いCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>選択性を見込めるため、注目が高まっている。また、プロトン性イオン液体は、容易に合成できるだけでなく、従来、イオン液体になり得なかったアミドなどのカチオンもイオン液体化できるため、分子設計の選択肢が大幅に広がる利点を有する。

本博士論文では、非プロトン性及びプロトン性イオン液体のカチオンとアニオンの構造の相違が、密度や粘度、CO<sub>2</sub>及びCH<sub>4</sub>溶解度、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>選択性などの化学工学物性に及ぼす効果を明らかにした。

本論文は、「ガス分離プロセス設計に向けたプロトン性イオン液体のガス吸収選択性」と題し、5章で構成されている。

第1章は序章であり、本研究の背景として、現行のCO<sub>2</sub>分離技術やイオン液体の他、これまでに報告されているイオン液体のCO<sub>2</sub>やCH<sub>4</sub>などのガス溶解度、ガス吸収選択性など化学工学物性について概説し、本論文の目的や意義について述べている。

第2章では、本研究で使用した実験装置と測定方法について述べている。常圧下における密度及び粘度の測定には、振動管式密度計及び回転式粘度計を使用した。高圧下における密度測定には、密度が高いイオン液体に対応するため、ヘリウムとトルエン、超純水に加え、高密度の四塩化炭素で校正された高圧振動管式密度計を使用した。また本研究において、1 g程度の極僅かな試料量でCO<sub>2</sub>及びCH<sub>4</sub>溶解度測定を可能にする実験装置（磁気浮遊天秤）と解析法を新たに開発した。信頼性の高いデータを得るために、ガス吸収に伴うイオン液体の体積膨張を考慮し、体積変化に対応した浮力補正を施した。その結果、ガス吸収に伴うイオン液体の体積膨張を正確に再現した上で、他の測定原理に基づく既往文献データと良好に一致するデータが得られることを実証した。さらにCO<sub>2</sub>溶解度測定には、物質収支に基づきガス溶解度を決定できる体積可変型溶解度測定装置も使用した。本測定装置は、ガス吸収時の密度を同時測定可能であり、得られる密度と溶解度の測定データに基づき、イオン液体の単位体積あたりのCO<sub>2</sub>吸収量についても議論した。

第3章では、非プロトン性イオン液体のアニオンが、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>選択性に及ぼす影響について述べている。既往の研究により、カチオンの主骨格や側鎖長、置換基など分子構造の違いがCO<sub>2</sub>及びCH<sub>4</sub>溶解度に及ぼす効果について、傾向が明らかになっている。CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>選択性が高いだけでなく、CO<sub>2</sub>吸収量も高くなれば処理量の減少につながってしまうため、CO<sub>2</sub>吸収能が高い[TFSA]<sup>-</sup>（フッ素数：6）をアニオンとする非プロトン性イオン液体について整理した。カチオンの主骨格を、イミダゾリウム、ピリジニウム、ペペリジニウムと変化させても、CO<sub>2</sub>溶解度に大きな差は見られなかった一方、CH<sub>4</sub>溶解度は、ピリジニウムカチオンが最も低くなった。結果として、ピリジニウム系イオン液体が最も高いCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>選択性を示した。

次に、アニオン種の変化が、CO<sub>2</sub>及びCH<sub>4</sub>溶解度に及ぼす効果について検証した。最も報告データの多かつ

たイミダゾリウムをカチオンとするイオン液体のアニオンを、フッ素を含む $[\text{TFSA}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、シアノ基を有する $[\text{dca}]^-$ 、フッ素やシアノ基を含まない $[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$ と変化させた。その結果、非プロトン性イオン液体の $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性は、 $[\text{dca}]^- \approx [\text{CH}_3\text{SO}_4]^- < [\text{TFSA}]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- \approx [\text{CH}_3\text{SO}_3]^- < [\text{PF}_6]^- < [\text{BF}_4]^-$ の序列になった。そこで、 $[\text{emim}]^+$  (1-ethyl-3-methylimidazolium) をカチオンとするイオン液体のアニオンを、 $\text{CO}_2$ 吸収能が高い $[\text{TFSA}]^-$  (フッ素数: 6) や $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$  (フッ素数: 3) よりフッ素が多い $[\text{BETA}]^-$  (フッ素数: 10)、 $[\text{NFBS}]^-$  (フッ素数: 9) と変化させた $[\text{emim}][\text{BETA}]$ 、 $[\text{emim}][\text{NFBS}]$ を合成し、常圧密度を273.15~363.15 K、高压密度を313.15 K、0.1~10 MPa、常圧粘度を273.15~363.15 K、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{CH}_4$ 溶解度を313.15 K、0.1~6 MPaで測定した。得られた $\text{CO}_2$ 及び $\text{CH}_4$ 溶解度データに基づき、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{CH}_4$ のヘンリー定数 $H_{\text{CO}_2}$ 、 $H_{\text{CH}_4}$ を算出し、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性( $=H_{\text{CH}_4}/H_{\text{CO}_2}$ )を決定した。 $[\text{emim}][\text{BETA}]$ と $[\text{emim}][\text{NFBS}]$ の $\text{CO}_2$ 溶解度は、 $[\text{emim}][\text{TFSA}]$ より高い値を示したが、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性は低くなった。アニオンのフッ素数を増やすことで $\text{CO}_2$ 吸収能を向上させることができた一方、 $\text{CH}_4$ 溶解度も増加してしまう課題があることを明らかにした。

第4章では、プロトン性イオン液体のガス吸収選択性について述べている。プロトン性イオン液体は、非プロトン性イオン液体のカチオン側鎖をプロトンに置き換えることにより、水素結合を形成するため、高い $\text{CO}_2$ 溶解度を維持したまま $\text{CH}_4$ 溶解度を減少させる効果が期待できる。そこで、プロトン性イオン液体におけるカチオンやアニオンの変化が、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性に及ぼす効果を検討した。まず、非プロトン性イオン液体では、イオン液体化できない3種類のアミジウムカチオンと、 $\text{CO}_2$ 吸収能に優れる $[\text{TFSA}]^-$ アニオンからなるプロトン性アミジウム系イオン液体 ( $[\text{DMFH}][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{DMAH}][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{DMPH}][\text{TFSA}]$ ) を合成した。合成したイオン液体の常圧密度を273.15~363.15 K、高压密度を298.15~353.15 K、0.1~50 MPa、常圧粘度を273.15~363.15 K、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{CH}_4$ 溶解度を313.15 K、0.1~6 MPaで測定した。カチオンのアシル鎖長が異なる3種類のアミジウム系イオン液体の $\text{CH}_4$ 溶解度に大きな差が見られなかった一方、 $[\text{DMFH}][\text{TFSA}]$ はモル体積が最も小さいにも関わらず、 $\text{CO}_2$ 溶解度は高くなった。 $\text{CO}_2$ 及び $\text{CH}_4$ 溶解度データから算出した3種類のアミジウム系イオン液体の $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性は、既存物理吸収液より高く、特に $[\text{DMFH}][\text{TFSA}]$ は、最も高い値を示したことから、天然ガス精製プロセスで棄却される炭化水素ガス量を削減できる可能性が示唆された。

次に、カチオンの主骨格とアニオン種が密度や粘度、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{CH}_4$ 溶解度、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性に及ぼす効果を調べるため、プロトン性イミダゾリウム系イオン液体 $[\text{bimH}][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{bimH}][\text{BF}_4]$ とプロトン性アンモニウム系イオン液体 $[\text{N}_{4111}][\text{TFSA}]$ を合成した。合成したイオン液体の常圧密度を273.15~363.15 K、高压密度を298.15~353.15 K、0.1~50 MPa、常圧粘度を273.15~363.15 K、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{CH}_4$ 溶解度を313.15 K、0.1~6 MPaで測定した。プロトン性イオン液体 ( $[\text{bimH}][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{N}_{4111}][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{bimH}][\text{BF}_4]$ ) の密度は、類似構造を持つ非プロトン性イオン液体 ( $[\text{bmim}][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{N}_{4111}][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ ) より高い値を示した。一方、粘度は、イミダゾリウム系イオン液体とアンモニウム系イオン液体とで、非プロトン性イオン液体とプロトン性イオン液体の大小関係が異なる結果を示した。イミダゾリウム系イオン液体の場合、プロトン性イオン液体 ( $[\text{bimH}][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{bimH}][\text{BF}_4]$ ) が非プロトン性イオン液体 ( $[\text{bmim}][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ ) より高い粘度を示したが、アンモニウム系イオン液体の場合、プロトン性イオン液体 ( $[\text{N}_{4111}][\text{TFSA}]$ ) が非プロトン性イオン液体 ( $[\text{N}_{4111}][\text{TFSA}]$ ) より低い粘度を示した。 $\text{CO}_2$ 溶解度も、イミダゾリウム系イオン液体とアンモニウム系イオン液体では、非プロトン性イオン液体とプロトン性イオン液体の大小関係が異なった。イミダゾリウム系イオン液体の場合、プロトン性イオン液体 ( $[\text{bimH}][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{bimH}][\text{BF}_4]$ ) が非プロトン性イオン液体 ( $[\text{bmim}][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ ) より低い $\text{CO}_2$ 溶解度を示したが、アンモニウム系イオン液体では、プロトン性イオン液体 ( $[\text{N}_{4111}][\text{TFSA}]$ ) が非プロトン性イオン液体 ( $[\text{N}_{4111}][\text{TFSA}]$ ) より高い $\text{CO}_2$ 溶解度を示した。 $\text{CH}_4$ 溶解度では、イミダゾリウム系イオン液体、アンモニウム系イオン液体ともにプロトン性イオン液体が僅かに高い値を示した。プロトン性イミダゾリウム系イオン液体 ( $[\text{bimH}][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{bimH}][\text{BF}_4]$ ) の $\text{CO}_2$ 溶解度が僅かに減少してしまったことにより、非プロトン性イオン液体 ( $[\text{bmim}][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ ) より低い $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性になったと考えられる。一方、プロトン性アンモニウム系イオン液体 ( $[\text{N}_{4111}][\text{TFSA}]$ ) の $\text{CO}_2$ 溶解度は、非プロトン性イオン液体 ( $[\text{N}_{4111}][\text{TFSA}]$ ) を僅かに上回ったが、 $\text{CH}_4$ 溶解度も高くなってしまったため、非プロトン性イオン液体 ( $[\text{N}_{4111}][\text{TFSA}]$ ) より低い $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性を示した。プロトン性イオン液体の $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性は、 $[\text{bimH}][\text{BF}_4] < [\text{N}_{4111}][\text{TFSA}] < [\text{bimH}][\text{TFSA}]$ の順に増加した。本研究で使用したプロトン性イオン液体は、対応する非プロトン性イオン液体と比較し、同等の $\text{CO}_2$ 溶解度を維持し、既存物理吸収液より高い $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性を示した。さらに、非プロトン性及びプロトン性イオン液体でカチオンとアニオンの効果が異なることが明らかになった。

第5章は本研究の総括であり、非プロトン性イオン液体とプロトン性イオン液体の密度や粘度、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{CH}_4$ 溶解度、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性に及ぼすカチオン・アニオンの効果についてまとめている。

以上、本研究では、非プロトン性イオン液体とプロトン性イオン液体のカチオンとアニオン構造の相違が密度や粘度、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{CH}_4$ 溶解度、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性に及ぼす効果について明らかにすることで、既存物理吸収液より高い $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性を持つイオン液体を見出しただけでなく、さらに高い $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択性を有するガス吸収液の開発に寄与するものである。