

論文審査の結果の要旨

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

審査委員：（主査） 教授 加藤 隆二

（副査） 教授 奥山 克彦 准教授 児玉 大輔

東北大学大学院教授 Richard Lee Smith Jr.

天然ガス採掘の井戸元では、メタン（ CH_4 ）などを含む炭化水素ガス中の二酸化炭素（ CO_2 ）を物理吸収液によって分離しているが、既存物理吸収液の CO_2/CH_4 選択性が低いため、高い CO_2/CH_4 選択性を有するイオン液体が注目されている。イオン液体の CO_2 及び CH_4 溶解度は多くの研究者によって調べられているが、そのほとんどは、カチオン-アニオン間でプロトン授受を伴わない非プロトン性イオン液体に関する報告である。一方、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、水素結合による CH_4 溶解度の抑制を期待できるだけでなく、ほとんど CO_2 溶解度は変化しないことから、高い CO_2/CH_4 選択性を期待できる。以上の背景から、本論文では、以下に具体的に記すように、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が、密度や粘度、 CO_2 及び CH_4 溶解度などの物理的性質に及ぼす効果を解明することにより、 CO_2/CH_4 選択性に優れるガス吸収液の新たな指針を示している。

本論文は5章から構成されている。

第1章は、序章であり、本研究の背景や工学的意義が述べられ、二酸化炭素分離技術やイオン液体について概説し、本研究の目的が明確に説明されている。

第2章では、本研究で使用した実験装置（密度計、粘度計、磁気浮遊天秤、体積可変型溶解度測定装置）について、詳細に述べられている。特に、本研究によって開発された磁気浮遊天秤について、ヒーターや断熱材の追加によって温調精度の向上を図り、Sanchez-Lacombe 状態式で体積膨張率を計算するなどの解析方法の見直しによって、溶解度データの不確かさが大きく低減し、イオン液体のガス溶解度を少量の試料で精密に決定できるようになったことについて述べている。

第3章では、非プロトン性イオン液体のガス選択性に及ぼす影響について述べている。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_2 溶解度に大きな差は見られなかった一方、 CH_4 溶解度はピリジニウムカチオンが最も低くなったことから、ピリジニウム系イオン液体が最も高い CO_2/CH_4 選択性を示すことを明らかにした。一方、アニオン種の変化については、フッ素を含む [TFSA]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[PF₆]⁻、[BF₄]⁻、シアノ基を有する [dca]⁻、フッ素やシアノ基を含まない [CH₃SO₄]⁻ と変化させた結果、非プロトン性イオン液体の CO_2/CH_4 選択性は、[dca]⁻ ≈ [CH₃SO₄]⁻ < [TFSA]⁻ < [CF₃SO₃]⁻ ≈ [CH₃SO₃]⁻ < [PF₆]⁻ < [BF₄]⁻ の序列になった。そこで、[emim]⁺ (1-ethyl-3-methylimidazolium) をカチオンとするイオン液体のアニオンを、[TFSA]⁻（フッ素数：6）や [CF₃SO₃]⁻（フッ素数：3）よりフッ素が多い [BETA]⁻（フッ素数：10）、[NFBS]⁻（フッ素数：9）と変化させた [emim][BETA]、[emim][NFBS] の CO_2 及び CH_4 溶解度を測定し、 CO_2 及び CH_4 のヘンリー定数 H_{CO_2} 、 H_{CH_4} から CO_2/CH_4 選択性 ($=H_{\text{CH}_4}/H_{\text{CO}_2}$) を決定した。[emim][BETA] と [emim][NFBS] の CO_2 溶解度は、[emim][TFSA] より高い値を示したが、 CO_2/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 CO_2 吸収能を向上させることができた一方、 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選択性に及ぼす影響について述べている。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、 CO_2 吸収能に優れる [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 ([DMFH][TFSA], [DMAH][TFSA], [DMPH][TFSA]) を合成し、常圧密度、高圧密度、常圧粘度、CO₂ 及び CH₄ 溶解度を測定した結果、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 CH₄ 溶解度に大きな差が見られなかった一方、[DMFH][TFSA] はモル体積が最も小さいにも関わらず、他の 2 つのアミジウム系イオン液体より密度や粘度が低く、CO₂ 溶解度は高くなった。CO₂ 及び CH₄ 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 CO₂/CH₄ 選択性は、既存物理吸収液より高く、特に [DMFH][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化工物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 [bimH][TFSA], [bimH][BF₄] とプロトン性アンモニウム系イオン液体 [N_{411H}][TFSA] を合成し、常圧密度、高圧密度、常圧粘度、CO₂ 及び CH₄ 溶解度を測定した結果、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が非プロトン性イオン液体より低い CO₂ 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が非プロトン性イオン液体より高い CO₂ 溶解度を示すことを明らかにした。CH₄ 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の CO₂ 溶解度が僅かに減少してしまっただけにより、非プロトン性イオン液体より低い CO₂/CH₄ 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の CO₂ 溶解度は、非プロトン性イオン液体を僅かに上回ったが、CH₄ 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より低い CO₂/CH₄ 選択性を示した。プロトン性イオン液体の CO₂/CH₄ 選択性は、[bimH][BF₄] < [N_{411H}][TFSA] < [bimH][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 CO₂ 溶解度を維持し、既存物理吸収液より高い CO₂/CH₄ 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を明らかにした。

第 5 章では、本研究で得られた結果を総括して述べている。

以上に述べたように、本論文は、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などの化工物性や CO₂ 及び CH₄ 溶解度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 CO₂/CH₄ 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 CO₂/CH₄ 選択性を有するガス吸収液の開発に寄与するものであり、独創性の高い研究成果がまとめられたものであると判断できる。

このような研究成果が得られたことは、論文提出者の豊富な学識と優れた研究能力を裏付けるものである。よって本論文は、博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成 31 年 2 月 21 日