

令和 4 年 8 月 22 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05130

研究課題名（和文）プロトン性イオン液体を利用した二酸化炭素/炭化水素分離回収プロセスの構築

研究課題名（英文）Construction of carbon dioxide / hydrocarbon separation and recovery process using protic ionic liquids

研究代表者

児玉 大輔 (KODAMA, Daisuke)

日本大学・工学部・准教授

研究者番号：50307807

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：プロトン性イオン液体を新たに合成し、二酸化炭素と炭化水素との選択性について検討した結果、メタンについては商用運転中の物理吸収液よりも高い選択性を示したが、二酸化炭素とエタンやエチレンとの選択性は改善の余地が残った。得られた一連の精密な測定データに基づき、二酸化炭素分離回収プロセスの経済性を評価した結果、一般的なアミン水溶液を使用した従来プロセスと比較し、10%ほど熱負荷を低減できることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2050年までのカーボンニュートラル実現には新たな技術の開発が必要であり、国内外で精力的に研究が進められている。現在、イオン液体を利用した二酸化炭素の分離回収プロセスは稼働していないが、本研究で開発されたプロトン性イオン液体は、高い二酸化炭素とメタンとの選択性を示す一方で、従来プロセスよりも低い運転コストになる可能性があり、有望なガス吸収溶媒であることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：A new protic ionic liquids were synthesized and investigated for selectivity between carbon dioxide and hydrocarbons. The protic ionic liquids showed higher selectivity for methane than physical absorbents in commercial operation, but there remained some improvement on selectivity between carbon dioxide and ethane or ethylene. Based on a series of precise measurement data obtained, the economics of the carbon dioxide separation and capture process were evaluated, and the results showed that the heat load could be reduced by about 10% compared to the conventional process using a common amine aqueous solution.

研究分野：化工物性

キーワード：イオン液体 二酸化炭素 炭化水素 選択性 溶解度

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

現在、地球温暖化対策技術の一つとして、アルカノールアミン類などの化学吸収液を用いて二酸化炭素(CO₂)を回収し、地中に隔離貯留する CCS (Carbon-dioxide Capture and Storage) 技術の開発が進められている。また、天然ガス採掘の井戸元では、ガス吸収液(Selexol)によってメタン(CH₄)などの炭化水素と二酸化炭素を分離回収している。しかし、化学吸収液の再生にかかるコストが 50% を占め、エネルギー消費が極めて著しく、低エネルギー再生型ガス吸収液の開発が望まれている。一方、Selexol は、不要な二酸化炭素と同時に天然ガス液(NGL: Natural Gas Liquid)の 60% 近くを吸収してしまうため、NGL 中のエタンやプロパン、イソブタンなど C₂ ~ C₄ 留分の多くを分離回収できていない。

申請者は、吸収液再生に熱エネルギーを一切必要としないイオン液体(IL: Ionic Liquid)を利用する CO₂ 物理吸収プロセスの構築を目指し、ガス溶解度をはじめとする化工物性データを蓄積してきただけでなく、スケールアップに向けた課題を抽出してきた。一方、CO₂/CH₄ 吸収選択性について、Ramdin ら¹⁾は温度上昇やイオン液体の分子量増加とともに減少することを報告している。Wang ら²⁾は、分子量の小さい非プロトン性イオン性液体の CO₂/CH₄ 吸収選択性が高くなると結論づけている。最近、申請者は、アミド型構造を持つプロトン性イオン液体[DMFH][TFSA]の CO₂/CH₄ 吸収選択性を明らかにし、現在、論文投稿中である。しかし、イオン液体のガス吸収選択性に関する研究に着手したばかりであり、今後さらに様々な現象を解明していく必要がある。

2. 研究の目的

申請者は、CO₂/CH₄ 吸収選択性に富む新規イオン液体の開発を目指して研究をスタートさせ、産総研などと共同研究を行ってきた。一般的にイオン液体へのガスの溶解には、エンタルピーの寄与とエントロピーの寄与があることが知られており、イオン液体のカチオンにプロトン性を付与することによって二酸化炭素吸収量は落とさず(エンタルピー的な寄与で補償)、エントロピー的な寄与により炭化水素ガスの吸収量を減少させてガス分離能を向上させることを考えた。今まで、アミド型構造を持つプロトン性イオン液体の CO₂/CH₄ 吸収選択性を検討した結果、既存ガス吸収液の Selexol に勝ることを明らかにしたが、NGL 中のエタンをはじめとする C₂ ~ C₄ 留分についての検討は未着手である。また、カチオンとアニオンの組合せが無数にあるイオン液体のガス分離能の全傾向について明らかにできた訳ではない。プロトン性イオン液体によるガス分離回収プロセスを構築するためには、ガス吸収に関する基礎的なデータの蓄積が重要であり、スケールアップに向けた課題を抽出していく必要がある。

3. 研究の方法

本研究課題は、3 カ年の研究計画により実施する。平成 31 (令和元) 年度は、プロトン性イオン液体の二酸化炭素及び炭化水素吸収分離特性を測定するとともに、カウンターパートとなる非プロトン性イオン液体についても評価する。平成 32 (令和 2) 年度以降は、二酸化炭素/炭化水素共存下におけるプロトン性イオン液体の吸収選択性、密度や粘度の測定を継続するだけでなく、ガス吸収時における熱物性測定や PC-SAFT 式による解析、プロセスシミュレーションにも取り組み、実用化に向けた課題を抽出する。

(1) イオン液体の合成および溶解度・選択性

カチオンには安価で容易に入手可能なイミダゾリウムやアンモニウムを、アニオンにはモル体積が大きく、かさ高い構造を有し、二酸化炭素吸収能に富む[TFSA]を主に選択し、ガス分離選択性を指向したプロトン性イオン液体を新たに合成する。合成したプロトン性イオン液体のガス溶解性やガス分離選択性については、二酸化炭素だけでなく、エタンやプロパン、イソブタンなど C₂ ~ C₄ 炭化水素ガスについて、高圧磁気浮遊天秤・体積可変型溶解度測定装置を利用し、様々な温度・圧力条件下において幅広く検討を進める。

(2) イオン液体-ガス系の密度・粘度

プロトン性イオン液体の密度・粘度の測定には、約 10 mL と従来の測定装置と比較して極僅かな液体試料によりガス共存下における密度や粘度だけでなく、Synthetic 法に基づき沸点圧力を決定可能な密度・粘度・ガス溶解度同時測定装置を利用する。二酸化炭素や炭化水素ガス共存下におけるプロトン性イオン液体の粘性率変化や圧力依存性を系統的に観察し、平衡物性と輸送物性との関連性を解明する。さらに、実用化を想定した様々な温度圧力条件下のガス吸収特性データを蓄積し、プロトン性イオン液体の二酸化炭素と炭化水素の分離選択条件を検討するとともに合成計画に反映させる。

(3) イオン液体-ガス系の熱物性

ガス吸収塔設計に必要な不可欠なプロトン性イオン液体の二酸化炭素や炭化水素共存下にお

る過剰エンタルピーをカルベ式熱量計で測定し、発熱メカニズムを解明する。得られる測定データに基づき、エンタルピーやエントロピーと溶解度データとの関連性を摂動理論に基づく PC-SAFT 式で解析し、ガス吸収分離装置の設計に反映させる。

(4) イオン液体-ガス系のプロセスシミュレーション

プロセスシミュレータ Aspen Plus を利用し、プロトン性イオン液体の二酸化炭素/炭化水素分離回収プロセスにおけるエネルギー効率などプロセス全体の評価を進める。例えば、天然ガス井戸元における NGL 中の $C_2 \sim C_4$ 留分の分離回収や石炭ガス化複合発電 (IGCC: Integrated coal Gasification Combined Cycle) における燃焼前ガス中の炭化水素分離について試算する。

4. 研究成果

(1) イオン液体の合成および溶解度・選択性

例えば、アミド結合を有するプロトン性イオン液体 [DMFH][TFSA]: *N,N*-dimethylformamidium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [DMAH][TFSA]: *N,N*-dimethylacetamidium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [DMPH][TFSA]: *N,N*-dimethylpropionamidium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide を合成し、313.15 K において体積可変型の静置循環装置を用いて CO_2 溶解度を 8.3 MPa まで測定し、同温において CH_4 溶解度を 8.0 MPa まで磁気浮遊天秤を用いて測定した。プロトン性アミジウムイオン液体への CO_2 および CH_4 の溶解度 (図 1) は、一般的な物理吸収液で観察されるような典型的な圧力依存性を示した。[DMFH][TFSA] は、[DMAH][TFSA] や [DMPH][TFSA] よりも高い CO_2 溶解度を示した一方、低い CH_4 溶解度を示した。得られた溶解度データに基づき、 CO_2/CH_4 選択性をヘンリー定数比から算出した結果、プロトン性アミジウムイオン液体は、Selexol (6.4) や Rectisol (6.1) といった既に商用運転中の物理吸収液よりも高い CO_2/CH_4 選択性 (7.5~9.3) を示した。

さらに、電子構造インフォマティクスを適用し、機械学習と組み合わせて 402,114 個のイオン液体候補を検索し、既知の物質よりも優れた CO_2 溶解性を持つ 3 種類のイオン液体を選定した。選定されたホスホニウム系イオン液体 [P₆₆₆₁₄][TFSA]: Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, [P₆₆₆₁₄][PFOS]: Trihexyl(tetradecyl)phosphonium perfluorooctane sulfonate, [P₆₆₆₁₄][PF₆]: Trihexyl(tetradecyl)phosphonium hexafluorophosphate の CO_2 および炭化水素 (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4) 溶解度を 313.15, 333.15 K において測定した。 CO_2 および炭化水素 (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4) 溶解度は圧力上昇に伴い上昇し、[P₆₆₆₁₄][PF₆] < [P₆₆₆₁₄][TFSA] < [P₆₆₆₁₄][PFOS] の序列になった。アニオンのフッ素数が多く、かさ高い構造を持つイオン液体ほど CO_2 吸収能に富むことが分かった。得られた溶解度データに基づき、ホスホニウム系イオン液体の CO_2 と炭化水素との選択性をヘンリー定数比から算出した結果、例えば、313.15 K における [P₆₆₆₁₄][PF₆] の CO_2/CH_4 選択性は 4.6 を示したが、前述の商用運転中の物理吸収液より低く、改善の余地が残る。

(2) イオン液体-ガス系の密度・粘度

プロトン性アミジウムイオン液体 [DMFH][TFSA]: *N,N*-dimethylformamidium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [DMAH][TFSA]: *N,N*-dimethylacetamidium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [DMPH][TFSA]: *N,N*-dimethylpropionamidium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide の常圧下における密度・粘度、高圧下における純イオン液体の密度を幅広い温度範囲で測定し、様々な式で相関しただけでなく、 CO_2 共存下における飽和密度 (図 2) も測定した。例えば、 CO_2 共存下における飽和液密度は、圧力の増加に伴い緩やかに減少した一方、飽和気相密度は、Span-Wagenr 式によって算出された CO_2 密度と良好に一致し、気相にイオン液体が揮発していないことを明らかにした。これら一連の密度データは、プロトン性アミジウムイオン液体をガス吸収・分離プロセスに適用した際の吸収塔設計に役立つだけでなく、回収されたガスへの汚染がない証にもなるなど、とても価値のあるエンジニアリングデータである。

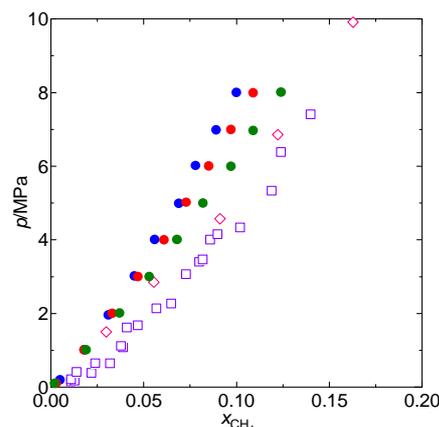


図 1 プロトン性アミジウムイオン液体の CH_4 溶解度 (313.15 K)
 ●: [DMFH][TFSA], ●: [DMAH][TFSA],
 ●: [DMPH][TFSA],
 □: Selexol³⁾, ◇: [Bmim][TFSA]⁴⁾

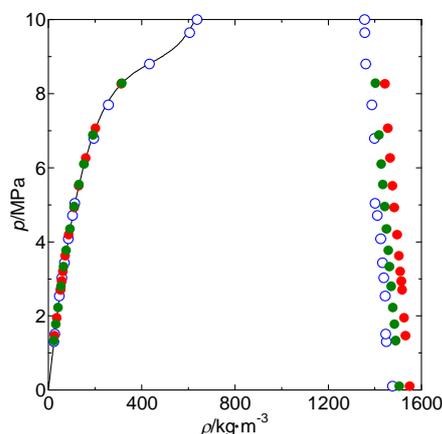


図 2 CO_2 共存下におけるプロトン性アミジウムイオン液体の飽和密度 (313.15 K)
 ○: [DMFH][TFSA], ●: [DMAH][TFSA],
 ●: [DMPH][TFSA],
 —: CO_2 density (Span-Wagner 式⁵⁾)

また、先に提案した密度・粘度・CO₂溶解度同時測定装置⁶⁾を利用し、Diglyme: Diethylene glycol dimethyl ether と LiTfSA: Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide からなる溶媒和イオン液体 [Diglyme][LiTfSA]の密度・粘度・CO₂溶解度を 313.15 K において測定した。得られた沸点圧力および飽和液密度データを PC-SAFT 式⁷⁾、飽和液粘度データを修正 Andrade 式⁸⁾で相関した。[Diglyme][LiTfSA]の CO₂溶解度は、6 MPa 以上において Selexol より高い値を示した。一方、[Diglyme][LiTfSA]の飽和液密度は、Diglyme の飽和液密度に対し、最大で約 6.5%増加した。なお、PC-SAFT 式による CO₂ + Diglyme 混合物の沸点圧力および飽和液密度の相関相対平均偏差 (ARD%)は、3.1%, 0.57%以内であり、実験値と良好に一致した。[Diglyme][LiTfSA]の飽和液粘度は、CO₂組成の増加にともない直線的に減少した。修正 Andrade 式による CO₂ + Diglyme 混合物の飽和液粘度データ相関相対平均偏差は最大で 22.0%であり、実験値を良好に相関するには至らなかった。

(3) イオン液体-ガス系の熱物性

例えば、流通式高圧カロリメーターを用い、Diglyme: Diethylene glycol dimethyl ether と LiTfSA: Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide からなる溶媒和イオン液体 [Diglyme][LiTfSA]の CO₂溶解エンタルピーを 313.2 K, 3.0, 5.0, 7.0 MPa において測定した (図3)。CO₂溶解エンタルピーは、CO₂と液体試料のモル流量比増加に伴い上昇後、一定の値を示した。これは、液体試料に CO₂が飽和溶解したためであり、屈曲点の CO₂組成は同圧力下における CO₂溶解度を示している。この CO₂組成は、体積可変型溶解度測定装置で測定された CO₂溶解度^{9,10)}と良好に一致した。また図中の実線は、液体試料の CO₂飽和時における CO₂溶解エンタルピーであり、Diglyme よりも [Diglyme][LiTfSA]が低い値を示した。これら一連の熱物性データは、溶媒和イオン液体をガス吸収・分離プロセスに適用した際のガス吸収塔設計や操作に役立つエンジニアリングデータであり、プロセスシミュレータによる経済性評価にも活用可能である。

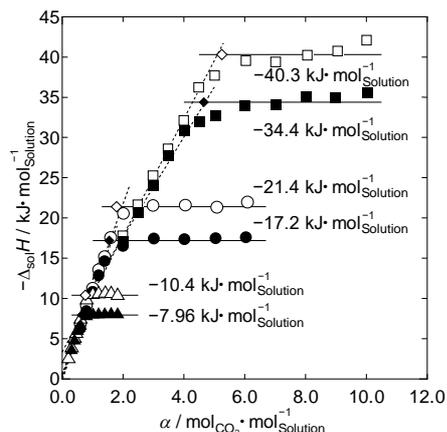


図3 Diglyme と [Diglyme][LiTfSA] への CO₂溶解エンタルピー (313.2 K)

Diglyme;
 : 3.0 MPa, : 5.0 MPa, : 7.0 MPa
 [Diglyme][LiTfSA];
 : 3.0 MPa, : 5.0 MPa, : 7.0 MPa
 : Solubility of CO₂ in diglyme⁹⁾,
 : Solubility of CO₂ in [Diglyme][LiTfSA]¹⁰⁾

(4) イオン液体-ガス系のプロセスシミュレーション

CO₂吸収プロセスの設計のために、ホスホニウム系イオン液体 [P₂₂₂₅][TfSA]: Triethylpentylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide の PC-SAFT 式による熱力学物性モデルを構築した。さらに、プロセスシミュレータ ASPEN Plus を利用し、IGCC の燃焼前排ガスの回収をモデルに経済性評価を実施した (図4)。なお、計算条件は、CO₂吸収塔における CO₂回収率が 95% になるようにイオン液体の供給量を制御した一方、燃料ガス中の H₂S リークが 20 ppm 以下になるようにしたクローズドループプロセスモデルとした。

シミュレーションの結果、[P₂₂₂₅][TfSA]を使用する場合、冷却液は不要で、ガストリッピングのためには比熱負荷 (1.80 MJ/kg-CO₂)が必要であるが、一般的なアミン水溶液を使用した従来プロセスと比較し、10%ほど熱負荷を低減できることが分かった。放散塔の設計が、さらなるエネルギー消費量削減の鍵になる可能性が高い。

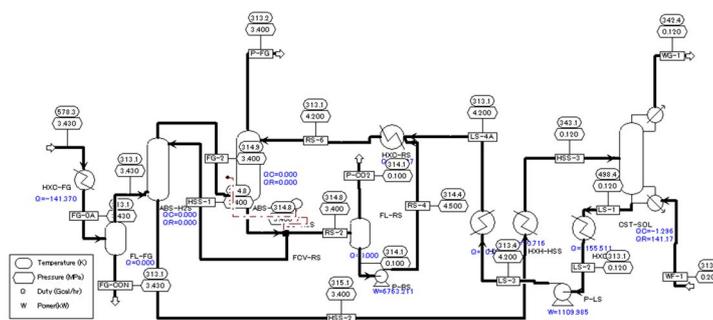


図4 [P₂₂₂₅][TfSA]を利用したプロセスモデリングフロー

【参考文献】

- 1) M. Ramdin *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 15427–15435 (2014)
- 2) L. Wang *et al.*, *Energy Fuels*, 32, 10–23 (2018)
- 3) A.V. Rayer *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, 57, 764–775 (2012)
- 4) S. Raeissi *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, 294, 67–71 (2010)
- 5) R. Span *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25, 1509–1596 (1996)
- 6) A. Nakamura *et al.*, *Preprints of the SCEJ 46th Autumn Meeting*, U305, Fukuoka (2014)
- 7) J. Gross *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 244–260 (2001)
- 8) A.K. Mehrotra *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, 117, 344–355 (1996)
- 9) D. Kodama *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, 302, 103–108 (2011)
- 10) Y. Endo *et al.*, *Preprints of the SCEJ 79th Annual Meeting*, SC2P10, Gifu (2014)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masaki Watanabe, Kota Takahashi, Daisuke Kodama, Takashi Makino, Mitsuhiro Kanakubo, Cornelis J. Peters	4. 巻 67
2. 論文標題 Solubility of CO ₂ and CH ₄ in Protic Amidium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids at 313.15 K	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 1157 ~ 1163
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jced.1c00928	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大場 茂夫, 児玉 大輔
2. 発表標題 イオン液体を利用したCO ₂ 吸収プロセス設計
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 児玉大輔, 荻野涼, 高橋広大, 黒木菜保子, 森寛敏, Chowdhury Firoz, 山田秀尚
2. 発表標題 ホスホニウム系イオン液体のガス溶解度に及ぼすアニオンの影響
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木祐輝, 児玉大輔, 竹田拓馬, 森宏一, 大高剛史
2. 発表標題 磁気浮遊天秤を利用したイオン液体のCO ₂ 吸収特性
3. 学会等名 第11回福島地区CEセミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 児玉大輔, 渡邊正輝, 牧野貴至, 金久保光央
2. 発表標題 プロトン性イオン液体のCO ₂ /CH ₄ ガス吸収選択性
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 児玉大輔, 荻野涼, 高橋広大, 黒木菜保子, 森寛敏, Firoz Chowdhury, 山田秀尚
2. 発表標題 ホスホニウム系イオン液体のガス溶解度に及ぼすアニオンの影響
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木祐輝, 児玉大輔, 濱西恵里
2. 発表標題 ホスホニウム系イオン液体のCO ₂ 吸収特性と熱力学的考察
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 児玉大輔
2. 発表標題 イオン液体を利用した二酸化炭素/炭化水素分離回収技術の開発
3. 学会等名 ダイナミックプロセス応用分科会 令和3年度第1回研究討論会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木祐輝, 児玉大輔, 森寛敏, 黒木菜保子, 山田秀尚
2. 発表標題 CO2分離回収におけるホスホニウムイオン液体のアニオン種の効果
3. 学会等名 第12回福島地区CEセミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木祐輝, 児玉大輔, 森寛敏, 黒木菜保子, 山田秀尚
2. 発表標題 ホスホニウム系イオン液体の二酸化炭素/炭化水素分離選択性
3. 学会等名 分離技術会年会2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木祐輝, 児玉大輔, 森寛敏, 黒木菜保子, 山田秀尚
2. 発表標題 ホスホニウム系イオン液体の二酸化炭素/炭化水素選択性
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuki Suzuki, Daisuke Kodama, Hirotohi Mori, Nahoko Kuroki, Hidetaka Yamada
2. 発表標題 CO2/hydrocarbon selectivity of phosphonium based ionic liquids
3. 学会等名 9th international symposium on "Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS'21)" (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木雄輝, 児玉大輔, 森寛敏, 黒木菜保子, 山田秀尚
2. 発表標題 ホスホニウム系イオン液体のCO2/CH4選択性
3. 学会等名 化学工学会秋田大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

日本大学工学部環境化学工学研究室ホームページ http://ch.ce.nihon-u.ac.jp/kako/ 日本大学工学部環境化学工学研究室facebook https://www.facebook.com/EnvironmentalChemicalEngineeringLab.NihonUniv
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	Colorado School of Mines		