

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360374

研究課題名（和文）

イオン液体とCO<sub>2</sub> 貧溶媒によるバイオマスの新規分画法の開発

研究課題名（英文）

Separation process of biomass with ionic liquid and CO<sub>2</sub> as antisolvent

研究代表者

スミス リチャード リー ジュニア (Smith Richard Lee, Jr.)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：60261583

研究成果の概要（和文）：

CO<sub>2</sub>の貧溶媒化によるイオン液体に溶解したバイオマスの分離を試みた。一部のイオン液体では溶解過程でセルロースが分解したが、酢酸イオンを持つイオン液体に溶解したセルロースは 40 °C、50 時間経過後、CO<sub>2</sub>加圧の有無によらず分解は観測されなかった。セルロース-イオン液体溶液は CO<sub>2</sub>圧力 7MPa、25 °C でゲル化を起こしたが、同圧力下の高温ではゲル化は生じなかった。セルロース溶液の粘度は CO<sub>2</sub>の加圧に伴い減少した。イオン液体中のセルロースがゲル化したことから、バイオマス中に含まれるリグニンの分離の可能性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：

Separation of biomass dissolved into ionic liquids using CO<sub>2</sub> as antisolvent was studied. In the dissolution step, cellulose decomposed in some of the ionic liquids. However, ionic liquid, which was composed of acetate anion, showed negligible decomposition after 50 h at 40 °C, regardless of whether it was pressurized or not. Gelation of cellulose-ionic liquid solution occurred at pressures 7 MPa, 25 °C. Above 50 °C, gelation did not occur. Viscosity of the solution decreased with increasing CO<sub>2</sub> pressure. Since gelation of cellulose with ionic liquid and CO<sub>2</sub> occurs, separation of lignin from cellulose in actual biomass may be possible.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2010 年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工操作、移動操作、単位操作

キーワード：イオン液体、低粘度化、バイオマス、二酸化炭素

## 1. 研究開始当初の背景

バイオマスの前処理にイオン液体の利用が検討されている。イオン液体はバイオマス

を可溶である利点を有するが、その溶液は非常に粘稠であり工業的な取扱が困難である。本研究はバイオマスを溶解したイオン液

体に CO<sub>2</sub> を添加し、その粘性低下を図り、問題の解決を試みた。同時に、イオン液体自体のバイオマス構成成分に対する溶解力を制御し、着目成分（セルロース、リグニン等）を CO<sub>2</sub> 貧溶媒効果により多段的に晶析分離し、さらに水の添加によりバイオマスとイオン液体を分離し、イオン液体の回収再生を行うことを目指した。

## 2. 研究の目的

バイオマスを溶解したイオン液体に、CO<sub>2</sub>・水の添加による貧溶媒効果を利用してリグノセルロースやセルロースの分離に必要な知見の獲得し、本プロセスを検討することである。具体的には、イオン液体中でのバイオマスの分解への温度、CO<sub>2</sub> 加圧の影響の検討と、CO<sub>2</sub> 加圧によるセルロース-イオン液体溶液の相挙動ならびに粘度の把握が目的である。

## 3. 研究の方法

(1) プロセスで使用するイオン液体を、バイオマスのイオン液体への溶解 (①) と、溶解後のイオン液体中でのバイオマスの分解 (②) の両観点から選定した。

### ① イオン液体に

1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF<sub>6</sub>])、1-butyl-3-methylimidazolium Acetate ([bmim][Ac])、1-ethyl-3-methylimidazolium Acetate ([emim][Ac]) と

1-butyl-3-methylimidazolium Chloride ([bmim][Cl]) を選択し、バイオマス (53 μm 以下) には稲ワラと微結晶性セルロースを用いた。試料を仕込んだセルを油浴に入れ、バイオマスの溶解の経時変化を光学顕微鏡 (倍率 50 倍) で観察した。

② [bmim][Ac] または [bmim][Cl] にセルロース (DP<sub>n</sub>: 310, 75 μm 以下) を 5wt% 溶解させ、所定時間経過後に水を添加してセルロースを回収した。IR スペクトル測定、CHN 元素分析および極限粘度測定を用いて回収したセルロースを分析した。固有粘度算出には Martin の式を、重合度算出には Marx-Figini の式を用いた。さらに、セルロースの加水分解の促進を狙って水の添加を、物質移動を促進させるため共溶媒としてジメチルスルホキド (DMSO) を添加し、セルロース分解に与える影響を検討した。

(2) CO<sub>2</sub> 加圧下でのイオン液体中の CO<sub>2</sub> 溶解度の把握を目的に、ε\*-modified Sanchez-Lacombe 状態式 (ε\*-modified SL EOS) を用いて溶解度を計算した。フガシテイ係数を状態式から算出し、気相と液相の CO<sub>2</sub> のフガシテイが等しくなる溶解度を求めた。式中のフ

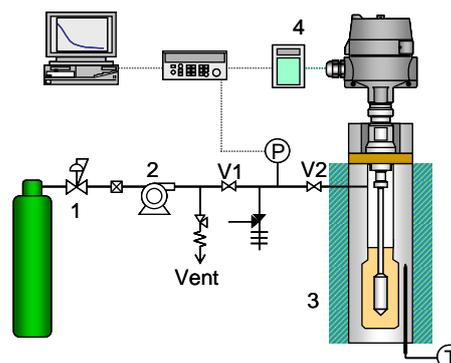


図1 粘度測定装置の概略 (1: 圧力調整器、2: ポンプ、3: 測定セル、4: 粘度計)

ィッテングパラメータは実験値と計算値の相対偏差の 2 乗和が最小となるように決定し、特性パラメータは Machida ら (2010, ⑤) の値を用いた。実験値に対する計算値の平均相対偏差 (ARD) で評価した。

(3) CO<sub>2</sub> 加圧によるイオン液体の粘度変化を把握するため、バイオマスを溶解するイオン液体 [bmim][Ac]、[bmim][Cl] の粘度を大気圧下、および CO<sub>2</sub> 加圧下で作製した装置を用いて測定した。図 1 に装置の概略図を記載した。Hydramotion 社製の振動式粘度計を用い、試料の攪拌は測定セルを傾けることで行った。粘度に与える温度ならびに CO<sub>2</sub> 圧力の影響を調べた。

また、本研究結果とこれまでに報告された CO<sub>2</sub> 加圧下でのイオン液体の粘度を、free volume 理論および friction 理論に基づいて推算した。計算の際に必要なイオン液体のパラメータは実験値と計算値の相対偏差の 2 乗和が最小となるように決定した。Friction 理論中の斥力項と引力項の算出に Peng-Robinson 状態式を用い、臨界定数は Valderrama ら (2008) の値を用いた。衝突項を無視し、摩擦係数は Cisneros ら (2001) の値から算出した。free volume 理論では Doolittle の式を用い、313.15 K、0.1 MPa を基準として Taylor 展開を 1 回行った形で自由体積を表現した。なお、占有体積はファン・デル・ワールス体積の 1.3 倍とし、圧縮効果は算出した圧縮率の 0.36 倍とした。

(4) セルロースが溶解したイオン液体への CO<sub>2</sub> 添加効果を調査するため、相挙動観察セルに 5 wt% セルロース-[emim][Ac] 溶液を仕込み、CO<sub>2</sub> を加圧して溶液の相状態を観察した。相状態への温度および CO<sub>2</sub> 圧力の影響を調査した。溶液の攪拌はマグネチックスターラーを用いて行った。

(5) 前述の装置と同等な粘度測定装置を用いて、40 °C での 1 wt% セルロース

-[bmim][Ac]溶液の粘度に与える加圧 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>の影響を調べた。予めセルロースを仕込んだ測定セルに[bmim][Ac]を注入し、セルロースの溶解を確認後、ガスを圧入して粘度を測定した。溶液の攪拌はマグネチックスターラーを用いて行った。測定後のセルロースは重合度を測定し、分解の有無を確認した。ガスの加圧による溶液の粘度変化は、ガス圧入前の粘度を基準にした。ガス加圧による溶液の密度変化は粘度変化に比較して微小として、変化率の計算では無視した。

#### 4. 研究成果

(1) 顕微鏡観察の結果から[bmim][Cl]、[bmim][Ac]、[emim][Ac]中にバイオマスは溶解することが示された。上記のイオン液体に溶解後のセルロース重合度の測定結果から、高温で長時間放置しておくセルロースが分解した(表1参照) IRとCHN測定より、回収したセルロース全てに化学構造変化は無かった。イオン液体中のセルロースの分解は温度に強く影響され、添加した水やDMSOの影響は見られなかった。40℃の[bmim][Ac]中で2日間経過後の結果から、セルロースは低温で安定に存在することがわかった。

表 1. 各種イオン液体([bmim][Cl]と[bmim][Ac])に溶解後のセルロース(DP<sub>v</sub>:310、75 μm以下)の重合度変化への温度および時間の影響

イオン液体	温度 / °C	時間 / h	溶解前後の重合度変化率
[bmim][Cl]	90	2	0.90±0.04
[bmim][Cl]	90	5	0.90±0.04
[bmim][Cl]*	90	5	0.86±0.02
[bmim][Cl]**	90	5	0.96±0.02
[bmim][Cl]	120	5	0.49±0.10
[bmim][Cl]	120	10	0.24±0.04
[bmim][Cl]*	120	10	0.20±0.07
[bmim][Ac]	80	2	0.98±0.03
[bmim][Ac]	40	50	0.97±0.04

\*:水を2.3 wt%添加 (4 eq. to glucose unit)

\*\* :DMSOを2.3 wt%添加

(2) まずフィッティングパラメータをゼロとしイオン液体中へのCO<sub>2</sub>溶解度を計算し、ε\*-modified SL EOSとSL EOSとの比較を行った。図2に1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([hmim][Tf<sub>2</sub>N])中のCO<sub>2</sub>溶解度の計算値と実験値の比較を示した。実験値に対する計算値の平均相対偏差(ARD)はε\*-modified SL EOSを用いた場合に14.6%で、SL EOSの場合に

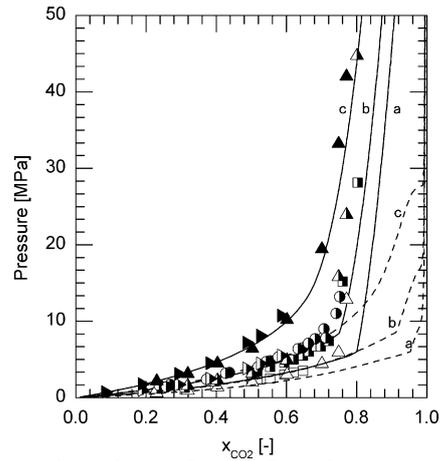


図2. 各温度での[hmim][Tf<sub>2</sub>N]中のCO<sub>2</sub>溶解度の圧力依存性(点:実験結果{a:293 K、b:313 K、c:353 K}、直線:ε\*-modified SL EOS、点線:SL EOSを用いた計算結果)

44.0%であった。続いてフィッティングパラメータを用いて比較した場合、いずれの式もARDは9%以下であった。ε\*-modified SL EOSを用いてイオン液体中のCO<sub>2</sub>溶解度を、ARDが15%以下で推算できることがわかった。

(3) いずれの温度でも[bmim][Ac]、[bmim][Cl]の粘度はCO<sub>2</sub>の加圧により減少した。高圧になるに伴い粘度の減少率は低下し、低温の方がCO<sub>2</sub>の加圧による粘度の減少率は高かった。図3に各温度での[bmim][Cl]の粘度のCO<sub>2</sub>圧力依存性を示した。図中の線はfree volume理論を用いた推算値である。

加圧下のイオン液体の粘度はfree volume理論およびfriction理論ともにARDが3%以下となり、良好に相関可能と示された。CO<sub>2</sub>加圧下でのイオン液体の推算粘度のARDはfree volume理論を用いた場合、10%(Tf<sub>2</sub>N系を除く)以下で推算可能であるが、friction理論では全てで10%以上となった。friction理論で用いた混合則にフィッティングパラメータを導入した場合でも、ARDは10%以上だった。CO<sub>2</sub>加圧下でのイオン液体の粘度はfree volume理論を用いて表現できることが示された。今後、本式の適用範囲を広げること、ならびに圧縮率の0.36倍という経験則に解釈を与える考察を行うことを検討している。

(4) 25℃、CO<sub>2</sub>圧力が7 MPaで溶液のゲル化が生じたが、同圧力で50℃では溶液の状態であり、9 MPaでも相転移は生じなかった。このような現象の報告例は無く、今後、ゲル化メカニズムの詳細な検討を行う。

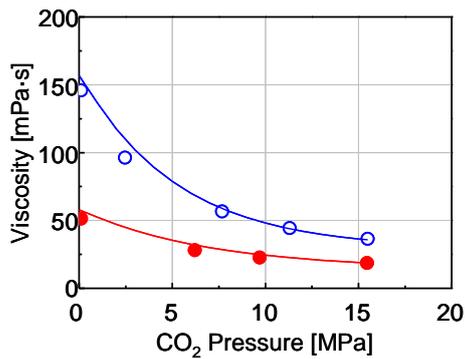


図 3. 各温度での[hmim][Cl]粘度の CO<sub>2</sub> 圧力の依存性 (点: 実験結果 {青: 80 °C、赤: 100 °C}、線: free volume 理論を用いた計算結果)

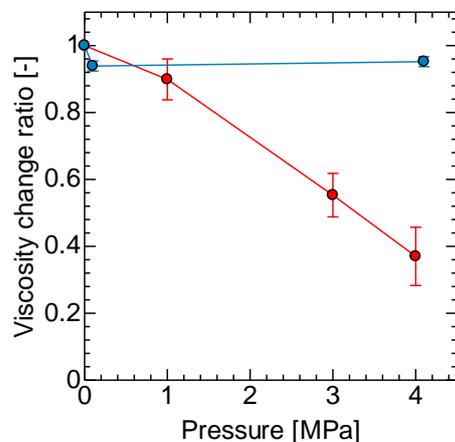


図 4. セルロース-[bmim][Ac]溶液(1 wt%、40 °C)の粘度への CO<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> 圧力依存性 (青: N<sub>2</sub> の実験結果、赤: CO<sub>2</sub> の実験結果)

(5) ガス加圧によるイオン液体中でのセルロースの分解は確認されなかった。セルロース溶液の粘度は CO<sub>2</sub> 加圧に伴い減少したが、N<sub>2</sub> 加圧による粘度の変化は観測されなかった。(図 4 参照) 4 MPa の CO<sub>2</sub> 加圧により溶液の粘度は、大気圧と比較して約 60% 低下した。これは大気圧で 40 °C から 60 °C に加熱した際の低下率と同等である。(4) で得られた結果から、さらに CO<sub>2</sub> を加圧すると溶液のゲル化が起こり、粘度が上昇することが予想される。今後、検証することを考えている。

以上の結果から、イオン液体中のセルロースの分解を抑制するために低温が望ましい。CO<sub>2</sub> 加圧によりセルロース-イオン液体溶液の低粘度化は達成できるが、低温 CO<sub>2</sub> 高圧下ではセルロース-イオン液体溶液はゲル化が生じる。したがって、操作温度を決定する際には“高温下での分解”と“低温下でのゲル化”の競合因子を考慮に入れる必要がある。また、イオン液体中のセルロースがゲル化し

たことから、バイオマス中に含まれるリグニンの分離の可能性が示唆された。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Iguchi, M., Machida, H., Sato, Y., Smith Jr., R.L., Correlation of supercritical CO<sub>2</sub>-ionic liquid vapor-liquid equilibria with the  $\epsilon^*$ -modified Sanchez-Lacombe equation of state, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 査読有, 7(S1), 2012, 95-100.
- ② Machida, H., Takesue, M., Smith Jr., R.L., Green chemical processes with supercritical fluids: Properties, materials, separations and energy, *Journal of Supercritical Fluids*, 査読有, 60, 2011, 2-15
- ③ Machida, H., Taguchi, R., Sato, Y., Smith Jr., R.L., Measurement and correlation of high pressure densities of ionic liquids, 1-ethyl-3-methylimidazolium L-lactate ([emim][Lactate]), 2-hydroxyethyl-trimethylammonium L-lactate ([C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N][Lactate]), and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([bmim][Cl]), *Journal of Chemical and Engineering Data*, 査読有, 56, 2011, 923-928.
- ④ Smith, R.L., Fang, Z. Properties and phase equilibria of fluid mixtures as the basis for developing green chemical processes, *Fluid Phase Equilibria*, 査読有, 302, 2011, 65-73
- ⑤ Machida, H., Sato, Y., Smith, R. L., Simple modification of the temperature dependence of the Sanchez-Lacombe Equation of State, *Fluid phase equilibria*, 査読有, 297, 2010, 205-209.
- ⑥ Machida, H., Kawasumi, T., Endo, W., Sato, Y., Smith, R. L., Ionic liquid structural effects on solute partitioning in biphasic ionic liquid and supercritical carbon dioxide systems, *Fluid phase equilibria*, 査読有, 294, 2010, 114-120
- ⑦ H. Machida, R. Taguchi, Y. Sato, R.L. Smith Jr., Analysis of ionic liquid PVT behavior with a modified cell model, *Fluid Phase Equilibria*, 査読有, 281, 2009, 127-132.
- ⑧ H. Machida, R. Taguchi, Y. Sato, L.J. Florusse, C.J. Peters, R.L. Smith Jr.,

Measurement and correlation of supercritical CO<sub>2</sub> and ionic liquid systems for design of advanced unit operations, *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 査読有, 3, 2009, 12-19

⑨ R. Taguchi, H. Machida, Y. Sato, R.L. Smith Jr., High-pressure densities of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates at temperatures from (313 to 473) K and at pressures up to 200 MPa, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 査読有, 54, 2009, 22-27

[学会発表] (計4件)

① Masayuki Iguchi, Hiroshi Machida, Yoshiyuki Sato, Richard L. Smith Jr. Application of the  $\epsilon^*$ -modified Sanchez-Lacombe Equation of State to Correlation of Supercritical CO<sub>2</sub> - Ionic liquid Vapor-Liquid Equilibria, The 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, 2010/10/07, Taipei

② 遠藤 航, 井口昌幸, 佐藤善之, 渡邊賢, 相田 卓, R.L. Smith Jr. CO<sub>2</sub> 飽和状態下におけるイオン液体の粘度の測定と推算に関する研究, 第30回日本熱物性シンポジウム, 2009年10月28-30日, 米沢

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

スミス リチャード リー ジュニア

(**Smith Richard Lee, Jr.**)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授  
研究者番号：60261583

### (2) 研究分担者

佐藤 善之 (SATO YOSHIYUKI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：50243598

相田 卓 (AIDA TAKU)

東北大学・大学院環境科学研究科・助教  
研究者番号：00466541

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：