

令和 6 年 6 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14526

研究課題名（和文）CO₂固定化における混合イオン液体および超臨界流体クロマトグラフィーの相乗的利用研究課題名（英文）Synergistic utilization of mixed ionic liquids and supercritical fluid chromatography in CO₂ fixation

研究代表者

平賀 佑也（Hiraga, Yuya）

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：70757814

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、本来は分析装置である超臨界流体クロマトグラフィーの装置を応用し、CO₂とエポキシドから環状カーボネートを合成するプロセスを構築するものである。装置内の固定相カラムにはイオン液体および触媒が担持され、移動相には超臨界CO₂が流通している状態にて、原料のスチレンオキシドをサンプルループから導入し、スチレンカーボネートを合成した。概ね1時間前後での合成に成功した。このとき、原料であるスチレンオキシドの転化率に対する温度圧力依存性や、固定相イオン液体の膜厚依存性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、CCS(Carbon Capture and Utilization)技術の1つである二酸化炭素固定において、超臨界流体クロマトグラフィーという既存の分析機器・技術を応用することで、より簡便にそのスクリーニング（最適条件探索）を行おうとする試みである。既存設備の応用であるためシステムは単純であり、流通装置であるために反応・分離は迅速に行えるというメリットがある。これをさらに発展的に利用することで、大規模生産にも繋げられると考えられる。

研究成果の概要（英文）：This study aims to develop a new process to synthesize cyclic carbonates from CO₂ and epoxides by applying a supercritical fluid chromatography system, which is originally an analytical system. Styrene carbonate was synthesized by introducing styrene oxide as the starting material. It passed a stationary phase column containing an ionic liquid and a catalyst using supercritical CO₂ as the mobile phase. The synthesis was successfully achieved within approximately one hour. The temperature, pressure, and thickness of the stationary phase ionic liquid dependence for the conversion rate were confirmed.

研究分野：化学工学

キーワード：イオン液体 二酸化炭素固定 カーボネート 超臨界流体クロマトグラフィー

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

我が国が2050年にカーボンニュートラルに基づく脱炭素化社会を実現すると表明したように、CO₂の排出量増加にともなう地球温暖化と化石資源の枯渇によるエネルギー不足の解決は全世界共通の課題である。近年、炭素固定利用(Carbon Capture and Utilization)は、この課題解決に向けて期待されている技術の1つである。このうち、エポキシドとCO₂から環状カーボネートを合成するプロセス(Fig.1)は、CO₂を直接反応に取り込むことができる一方で、他の類似反応と比べれば比較的反応障壁が低く、反応が進行しやすいという利点がある。また、生成されるカーボネートにはリチウムイオン電池の電解液やポリマー原料といった用途があり、注目を集めている。

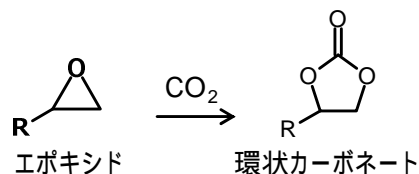


Fig.1 環状カーボネート合成

本反応において比較的多く検討されているのが、イオン液体反応場である。イオン液体は、アニオンとカチオンから構成される有機塩であり、一般には室温で液体状態を取る。高い熱的・化学的安定性や、不揮発性といった環境調和的性質に加え、構成するイオン種を変化させることで、所望の物性を有するイオン液体を調整できるという、高いデザイン性も持ち合わせている。イオン液体はこのような性質から、水・有機溶媒に代わる、次世代型溶媒として広く注目されている。本反応においても、多くのイオン液体種が多種多様な触媒と共に検討されているが、その多くは回分式反応器によるものであり、圧力も低く、反応が長時間化するという課題がある。加えて、イオン液体種が自在に選定できるという点は、ある種メリットではあるが、一方でスクリーニングの困難さという点では克服すべき課題にもなりうる。そこで、これらを解決できる、新規装置・手法を開発する必要があると考えた。

2. 研究の目的

そこで着目したのが超臨界流体クロマトグラフィーである。超臨界流体クロマトグラフィーは、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィーに類似した分析装置の1つであり、移動相に超臨界流体(主にCO₂)を使用することが特徴である。温度、流量、カラム種他に、圧力という新たな操作因子を選択できることで、幅広い物質を効率的に分離・分画できる分析装置である。これまで、移動相に超臨界CO₂、固定相にイオン液体を用いた超臨界流体クロマトグラフィーを用いて、二相間における対象溶質の分配係数を測定してきた経験があるが、これを応用することを着想した。すなわち、反応基質の1つであるCO₂は移動相として多量に存在しており、固定相としてイオン液体が触媒作用をするのであれば、このイオン液体カラム中でCO₂固定化反応が進行する、というものである。本法は、イオン液体を薄膜担持することでその使用量を抑えられるだけでなく、不均一系触媒として作用するため再利用もでき、くわえて流通式装置であるために迅速な反応も期待できる。また、イオン液体固定相カラムは反応のみならず分離場としても働くため、その組み合わせにより高速反応・分離を実現することも可能である。実際、通常回分式反応場であれば、生成物であるカーボネートはイオン液体相に残り、これを分離回収するプロセスが1つ余計に加わってしまう。その点、流通式装置を利用すると、生成物のカーボネートをイオン液体相からCO₂相に溶解させられ、CO₂は大気圧に戻すことで飛散し生成物と容易に分離するという性質も利用できる。そこで本研究においては、超臨界流体クロマトグラフィーを応用し、これをCO₂固定化の反応・分離場として拡張することで、最適条件探索手法として利用できることを示すことを目的とした。

3. 研究の方法

実験には、Fig.2で示す超臨界流体クロマトグラフィー装置を用いた。イオン液体には、[e(OH)mim]Cl (1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride)を用い、これを触媒とともに多孔質シリカ担体に薄膜担持し、固定相とした。触媒にはニオブ系触媒を使用した。担持手法は物理吸着法を用い、具体的には、まずイオン液体をよく溶解する揮発性の高い溶媒にイオン液体、担体、触媒を溶解させ、ロータリーエバポレータで溶媒を揮発させた。その後、微量残存溶媒を適当な溶媒で洗浄後、再度ロータリーエバポレータで洗浄溶媒を揮発させ、固定相担体として調整した。これを1/4 inchのステンレス製チューブ(40 cm)に充填し、固定相カラムとした。なお、当初の予定では、超臨界流体クロマトグラフ

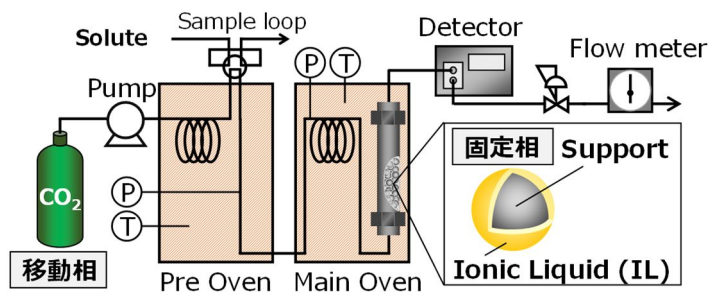


Fig.2 超臨界流体クロマトグラフィー装置概要

は、まずイオン液体をよく溶解する揮発性の高い溶媒にイオン液体、担体、触媒を溶解させ、ロータリーエバポレータで溶媒を揮発させた。その後、微量残存溶媒を適当な溶媒で洗浄後、再度ロータリーエバポレータで洗浄溶媒を揮発させ、固定相担体として調整した。これを1/4 inchのステンレス製チューブ(40 cm)に充填し、固定相カラムとした。なお、当初の予定では、超臨界流体クロマトグラフ

イのカラムオープンが1つとしていたが、サンプルを導入する六方弁の耐熱温度の関係から、予熱オープンとメインオープンの二種を併用することとした。すなわち、予熱オープンは80℃とし、メインオープンを所定温度に設定して使用した。サンプルループは5μLとし、ヘキサン希釈で溶質を導入した。反応基質には、スチレンオキシドを採用し、スチレンカーボネートの合成を試みた (Fig.3)。この反応を採用したのは、所有している超臨界流体クロマトグラフィー装置の検出器がPDA (Photo Diode Array) であり、本検出器は共鳴構造を有する溶質のみを対象とするためである。なお、主な条件として、温度80℃-150℃、圧力9-15 MPa、CO₂流量1.2-1.8 mL (ポンプ基準)、イオン液体担持量5-25 wt% (シリカ担体基準) を調査した。

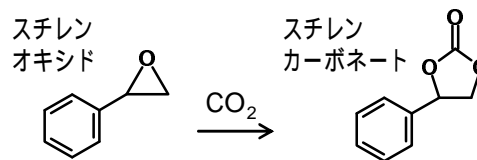


Fig.3 スチレンカーボネート合成

4. 研究成果

結果の一例を Fig.4 に示す。図より、まずスチレンカーボネートのピークが20 min (150℃), 40 min (130℃), 80 min (110℃) に現れていることがわかる。ヘキサン溶液の形で導入されたスチレンオキシドは、イオン液体+触媒が担持された固定相担体を通る際、スチレンカーボネートへ変換されるとともに、イオン液体カラムとの相互作用により分離も進行する。その結果、このようなピークとして現れたものと考えられる。なお、これらのピークがスチレンカーボネートであることは、今回用いたPDA検出器におけるクロマトグラムから判断できた。また、このとき、いずれにおいてもおよそ1時間程度での合成を達成しており、これは通常の回分式反応器における既往の研究例(3時間程度)と比較しても短時間であることがわかった。生成量の温度依存性については、その面積値から大きな差異はないと考えられたが(110℃の面積が大きく見えるが、ブロードになっており面積値の正確性という点を考慮して、大きな差異はないと判断した)、一方で各条件の保持時間(ピークトップの時間)については明らかに高温ほど短くなった。このことから、分離という観点も踏まえた総合的な「反応・分離」時間という点では高温ほど優れていることがわかる。一方で、高温時は未反応物あるいは副生成物とみられるピークが短時間領域に出現していることから、転化率あるいは選択率という点では劣ることもわかった。

また、膜厚を変えて行った実験結果から、低膜厚であるほど転化率が向上することがわかった。明確な理由は断定できなかったものの、低膜厚で反応が向上することから、イオン液体や触媒のみならず、反応基質(スチレンオキシド、CO₂)と担体表面の相互作用が影響を与えていると推察した。すなわち、多孔質シリカ担体表面の官能基が、物理的に反応基質やイオン液体、触媒との距離を縮めたため強く相互作用し、たとえばエポキシドの開環反応を触媒する作用が働いた、などの理由が考えられた。

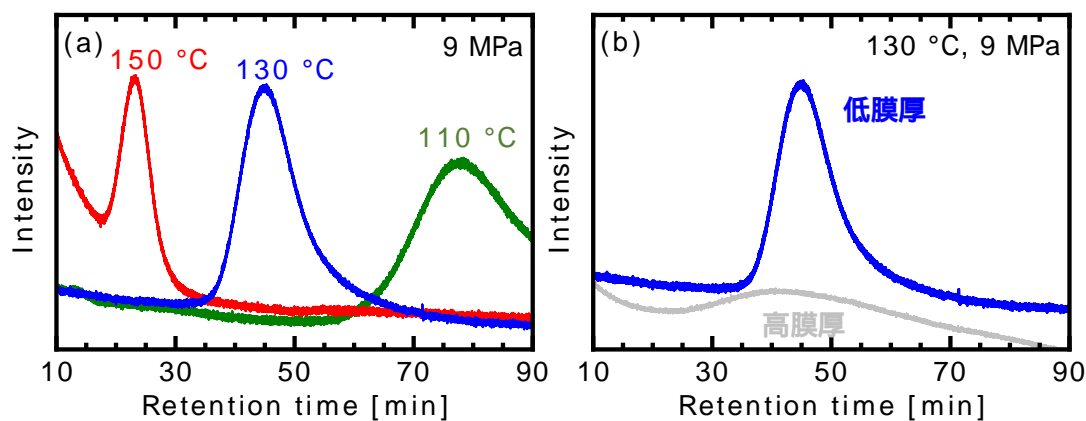


Fig.4 反応試験の一例 (a) 温度依存性, (b) 膜厚依存性

検量線を作成することにより転化率を算出したところ、最大転化率は94%超となることがわかった。本反応は比較的副反応が起こりづらいこともわかっているため、これがそのままスチレンカーボネート収率とするならば十分高い水準であることがわかる。一方で、条件によっては未知のピークが出現していることから、現在はこれらの解析を進めている。

また、当初の予定では複数のイオン液体の利用、たとえばCO₂の溶解度が高く、高効率に分離を促進する働きをする種を追加するなどの検討を進める予定であったが、装置の調整や未知ピークの同定などに時間を要したため、進めることができなかった。ただし、超臨界流体クロマトグラフィーがCO₂固定化反応・分離場として利用できることについては、エポキシドからのカーボネートの合成を用いて証明できたと考える。

今後の展望としては、エポキシドからのカーボネート合成に限らず、より多くのCO₂固定化反応を対象とできるように新たな検出器を設置するなどして装置を改良するとともに、カラム設計についても複数のイオン液体を用いるなどしてさらに改良を進めたい。また、現状はサンプル

ループを用いた逐次測定であるが、実用レベルへの展開を見越した検討として、反応基質導入の連続化を進め、完全なる流通式反応器として発展させたいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Yuta Takikawa, Yuya Hiraga, Toshiyuki Nonaka, Masaru Watanabe
2. 発表標題 Raman spectroscopy for quantitative evaluation of CO ₂ physical absorption in imidazolium-based ionic liquids
3. 学会等名 International Symposium for the 80th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan 化学系学協会東北大会 / Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryohei Otani, Yuya Hiraga, Toshiyuki Nonaka, Masaru Watanabe
2. 発表標題 Temperature and pressure dependence of high-pressure CO ₂ on viscosity of 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride
3. 学会等名 International Symposium for the 80th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan 化学系学協会東北大会 / Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yu Higashimura, Yuya Hiraga, Masaru Watanabe
2. 発表標題 Chromatographic approach for cyclic carbonate synthesis between an epoxide and supercritical CO ₂
3. 学会等名 International Symposium for the 80th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan 化学系学協会東北大会 / Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 瀧川裕太, 平賀佑也, 野中利之, 渡邊賢
2. 発表標題 ラマン分光法によるイミダゾリウム系イオン液体への CO ₂ 溶解挙動の定量的評価の検討
3. 学会等名 第54回 化学工学会秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平賀佑也
2. 発表標題 PC-SAFT型状態方程式を用いた混合イオン液体 CO2系相平衡推算に関する検討 / A Study on Prediction for Phase Equilibria of Mixed Ionic Liquid CO2 System Using PC-SAFT Type Equation of State
3. 学会等名 第54回 化学工学会秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuya Hiraga
2. 発表標題 Design for Green Chemistry from the perspective of Measurement and Modeling of Fundamental Physical Properties
3. 学会等名 The 12th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST 23) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Hiraga, M. Watanabe
2. 発表標題 Infinite Dilution Partition Coefficients of Benzene Derivatives in [emim][Tf2N] CO2 Measured by Supercritical Fluid Chromatography
3. 学会等名 5th International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology (ILSEPT 5) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------