様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２８ 年　 ５ 月 １２ 日現在

機関番号：１１３０１
研究種目：基盤研究(B)（一般）
研究期間：2013～2015
課題番号：２５２８９２７２

研究課題名（和文）セルロースからの炭化水素合成に向けたイオン液体-CO2系の物性測定

研究課題名（英文）Measurement of physical properties of ionic liquid - CO2 systems for synthesis of hydrocarbons from cellulose

研究代表者
ＳｍｉｔｈＲｉｃｈａｒｄ　Ｌｅ（Smith, Richard Lee, Jr.）

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：６０２６１５８３

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　13,800,000円

研究成果の概要（和文）：イオン液体-超臨界CO2システムを用いたセルロース水素化分解による炭化水素合成の実現に向け，高圧密度やCO2溶解度など，バイオマス可溶性イオン液体の諸物性を測定・評価した．特にCO2存在下のH2溶解度に関しては，新規に装置を開発することで，CO2添加によるH2溶解度の増進効果を確認した．さらに新規評価軸を構築し，CO2添加によるH2溶解度の増減を定量的に評価した．

研究成果の概要（英文）： For developing synthesis methods hydrocarbon by hydrogenolysis of cellulose in ionic liquid－supercritical CO2 biphasic systems, high pressure densities and CO2 solubilities were measured. Theoretical methods were developed for estimating both CO2 and H2 solubilities in ionic liquids. An apparatus for designed, built and tested for measuring H2 gas solubility in the presence of CO2 with ionic liquids. A theoretical metric, denoted as the enhancement ratio (ER) was proposed and used to assess the increase or decrease that H2 solubility that can be obtained with supercritical CO2. Ionic liquids that dissolve biomass were theoretically assessed with the metric and equations of state. The enhancement of H2 solubility by CO2 was observed from experimental measurements. The properties measured and the theoretical methods developed allow estimation of reaction conditions for the synthesis of many types of chemicals derived from cellulose.

研究分野：工学

キーワード：イオン液体　セルロース　物性実験　物性理論　水素化分解

１．研究開始当初の背景

化石資源の枯渇問題に加え，原子力発電の安全性が懸念される昨今，我が国の将来的なエネルギー戦略を見据えると，豊富な賦存量があるため自給可能であり，非食用バイオマスであるセルロースの有効利用技術開発が急務であると考える．しかしセルロースは，構造間に働く水素結合ネットワークにより強固で安定な構造を保つため，非水溶性かつ難分解性といった性質を示し，高度利用が制限されている．そこで本研究では，イオン液体中における CO_2/H_2 混合ガス溶解による高効率セルロース水素化分解反応・抽出システムを提案する．

不揮発性，難燃性，高い熱的安定性，高デザイン性といった特長を有するイオン液体には，セルロースを可溶化し，結晶性を下げ非晶質化させられる種が存在する．予備実験として，イオン液体により前処理を行った微結晶セルロースを原料に用い，H_2 ガスを圧入した水中にて水素化分解を行ったところ，未処理のセルロースと比較して反応性の向上を確認した．反応工程の簡略化を目的に，この水素化分解をイオン液体中にて実現するためには，バイオマス+イオン液体溶液の高粘度化，イオン液体に対する低い H_2 ガス溶解度，抽出における低い選択率や回収率，などが課題としてあげられる．これらの課題の解決を目的に，反応場の可塑剤，H_2 ガス溶解度の助剤，反応生成物の抽剤になりうる CO_2 の導入を検討する．

２．研究の目的

上記, イオン液体中における CO_2/H_2 混合ガス溶解による高効率セルロース水素化分解反応・抽出システムを実現するためには，イオン液体による微結晶セルロースの非晶質化をはじめとするセルロース処理，および関連するイオン液体諸物性の測定・評価が必要不可欠である．また，本システムを定量的に評価するためには，状態式などのモデルの適用が効果的であると考える．操作条件ならびにイオン液体種が物性値に与える影響を予測するためにも，モデルの適用は有用である．以上のように，実際のセルロース処理を行うと共に，イオン液体諸物性の測定・評価およびモデル化が本研究の目的とするところである．

３．研究の方法

(1) Cellulose の非晶質化

イオン液体に[amim]Cl (1-allyl-3-methyl-imidazolium chloride) を選定し, 微結晶セルロース(Avicel)を所定温度で所定時間処理した．本イオン液体は，従来まで広く使用されていた [bmim]Cl (1-butyl-3-methylimidazolium chloride)と比較して低粘度であることから注目されている．分析には，重合度測定を目的として極限粘度数測定法を用い，化学構造の同定に FTIR，結晶構造の評価に XRD，熱的性質の確認に熱重量分析を用いた．本報告では重合度と結晶化度をまとめる．その他手法の詳細は文献[1]を参照されたい．

(2) イオン液体の基礎物性測定

① 高圧密度

基礎物性の内，本研究ではまず，最も基礎的な物性である高圧密度を測定・評価する．イオン液体には， [amim]Cl に加え，同じハロゲン系イオン液体である[hmim]Cl (1-hexyl-3-methylimidazolium chloride)，リン酸系イオン液体である[emim][MP] (1-ethyl-3-methyl-imidazolium methylphosphonate)， [emim][DEP] (1-ethyl-3-methylimidazolium diethyl-phosphate)，[emim][DMP] (1-ethyl-3-methyl-imidazolium dimethylphosphate)，[bmim][DMP] (1-butyl-3-methyl-imidazolium dimethyl-phosphate)，酢酸系イオン液体である[bmim][Ac] (1-butyl-3-methyl-imidazolium acetate) を選定した．これらはバイオマス可溶性を示すアニオン種を有するイオン液体である．測定にはベローズ法に基づく測定装置[2, 3]を使用し，測定温度は 313-413 K（上限はイオン液体の安定性などに依存），測定圧力は 200 MPa までとした．また，基準となる大気圧密度を 293-373 K の温度範囲で測定した．

② CO_2 溶解度

後述する分配係数ならびに CO_2 添加時の混合粘度挙動を把握するためにも，イオン液体に対する CO_2 溶解度は必須の物性値である．イオン液体には, 前述の[amim]Cl, [emim][MP], [emim][DEP] を用いた．測定には MSB（Magnetic Suspension Balance）法に基づく測定装置[4]を用い，測定温度は 323-373 K，測定圧力は 20 MPa 以下とした．

③ H_2 溶解度および H_2+CO_2 溶解度

イオン液体に対する H_2 溶解度および CO_2 存在下における H_2 溶解度は，本研究において重要な測定対象ではあるが，H_2 は拡散性・透過性が高く，精緻な実験を行うためには新たに装置を作成する必要があった．そこで本研究では，Synthetic 法に基づく測定装置を開発し，上記溶解度の測定を行った．測定対象のイオン液体は，同様にリン酸系イオン液体数種を使用した. 測定温度は 313-353 K とし，測定圧力は 20 MPa 以下とした．H_2+CO_2 混合ガス溶解度に関しては，モル基準組成比を 50:50 とした．

④ イオン液体-超臨界 CO_2 間の分配係数

イオン液体中に存在する反応生成物の超臨界 CO_2 抽出に際し，その抽出効率を評価するためには，対象溶質の 2 相間分配係数が必要である．そこでイオン液体 [amim]Cl-超臨界 CO_2 間における種々の溶質の分配係数を超臨界クロマト法により測定した．測定温度は 313-353 K，測定圧力は 21 MPa 以下とし，分配係数に与える支配因子の定量的評価などを行った．

⑤ イオン液体+超臨界 CO_2 混合系粘度

イオン液体溶液に CO_2 を添加した系の操作

性の評価を目的として，粘度測定を行った．イオン液体には[amim]Cl を用い，測定装置には Hydramotion 社製 XL/7-100N を使用した．測定温度は 313-353 K，測定温度は 20 MPa 以下とした．

(3) 状態式を用いたモデル化

① 状態式の適用

特に平衡物性である密度，CO_2 溶解度，$H_2(+CO_2)$溶解度，分配係数に関しては，状態式の適用が可能である．本研究では，状態式として Sanchez-Lacombe 状態式(SL EoS)あるいは Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT)式を選定し，これらの改良式と共にその適用可能性を検討した．

② H_2 溶解度増進効果/ Enhancement ratio (*ER*)

H_2 溶解度に対する CO_2 の添加効果を定量的に把握できる指標の報告例は僅少である．そこで本研究では，新規評価指標を提案した．

4．研究成果

(1) Cellulose の非晶質化

Fig. 1 にイオン液体[amim]Cl を用いた微結晶セルロースの非晶質化の結果を示す．図より全ての処理温度，時間において重合度の低下が確認された．また，いずれの条件においても，XRD の結果と Segal 法から決定できる結晶化度は 50 程度まで低下していた（原料は 80）．文献値である[bmim]Cl と比較して，より短時間かつ低温でも十分な重合度変化が見られることから，溶液粘度の低下がこの結果に影響を与えた物と推察される．

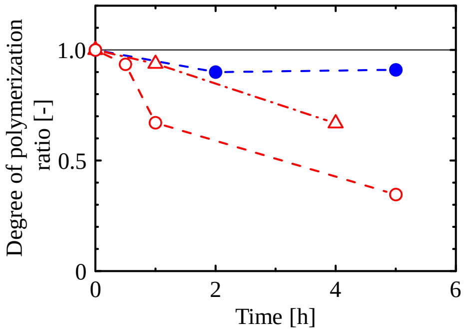

Fig. 1 イオン液体[amim]Cl を用いた処理時間に対する微結晶セルロースの重合度変化（反応開始時を 1 とする）．初期セルロース濃度 5 wt%．記号：△, 343 K; ○, 363 K; ●, 363 K ([bmim]Cl [1])

(2) イオン液体の基礎物性測定

① 高圧密度

Fig. 2 に[amim]Cl の高圧密度測定結果を示す．図より，測定範囲において密度の挙動に不連続点は見られず，相転移は確認されなかった．一方で，[emim][DMP]の測定を同様に行った結果，313K，70 MPa にて固体への相転移とみられる挙動が確認された．[emim][DMP]の融点は 294 K と報告されていることから，313 K においては高圧領域で固体への相転移が起こったものと考えられる，

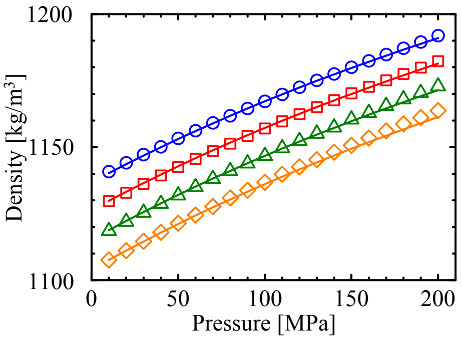

Fig. 2 イオン液体[amim]Cl の高圧密度測定結果． Symbols：○, 313.4 K; □, 332.7 K; △, 352.8 K; ◇, 373.0 K. Lines: ε^*-mod SL EoS.

② CO_2 溶解度

Fig. 3 に[amim]Cl に対する CO_2 溶解度測定結果を示す．図より，低温・高圧にて高い CO_2 溶解度を示すことがわかった．また，[emim][MP]および[emim][DEP]に付いても測定を行い，同様の結果を得た．これらの挙動は，これまで報告されている一般的なイオン液体-超臨界 CO_2 系のものと一致した．

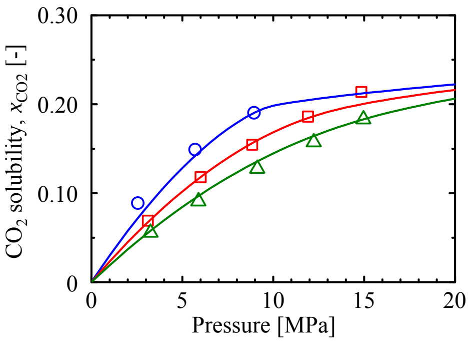

Fig. 3 イオン液体[amim]Cl に対する CO_2 溶解度測定結果． Symbols：○, 323 K; □, 348 K; △, 373 K. Lines: ε^*-mod SL EoS.

③ H_2 溶解度および H_2+CO_2 溶解度

本研究では，Synthetic 法に基づくガス溶解度測定装置を開発した．本法は，仕込み組成時の平衡圧力を測定するものであるため，特にガスの仕込み量を正確に把握することが重要となる．本研究では，測定セルの直前に Reservoir tank を設置し，圧力計により仕込み前後の圧力差を測定することで仕込みガス量の正確な把握を実現した．また，混合ガスに関しては，Reservoir tank 内のガスをサンプリングし，ガスクロマトグラフィにより分析することで組成を決定した．

Fig. 4 に[emim][MP]に対する H_2 溶解度測定結果を示す．H_2 溶解度は，高温・高圧ほど高く，特に温度依存性に関しては CO_2 溶解度と正反対の結果となった．

また，H_2:CO_2=50:50 の混合ガス溶解度に関しては，CO_2 の添加により H_2 溶解度の増進が確認された．

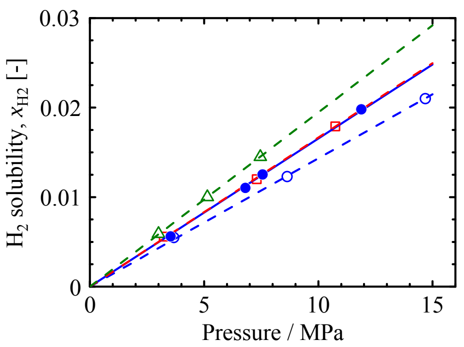

Fig. 4　イオン液体[emim][MP]**に対する** H_2 **溶解度測定結果.** Symbols：(H_2) ○, 313 K; □, 333 K; △, 353 K. (H_2+CO_2) ●, 313 K. Lines: **直線近似**.

④ イオン液体-超臨界 CO_2 **間の分配係数**

Fig. 5 に，353 K における[amim]Cl-**超臨界** CO_2 **間の無限希釈分配係数測定結果を示す．図より，分配係数は圧力上昇に伴い増加しており，これは，**CO_2 **密度が増加することに起因していると考えられる．実際，313 K においては 6-9 MPa 付近における変化が著しく，密度変化が分配係数に与える影響を如実に表していた．また，溶質間を比較すると，ベンゼン系の溶質において，その置換基種の依存性が高く，また，溶質の蒸気圧によって溶質間の差異がおおよそ表現可能であることが明らかとなった．**

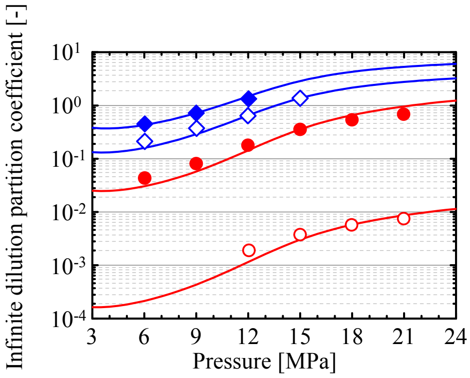

Fig. 5　イオン液体[amim]Cl-**超臨界** CO_2 **間における溶質の無限希釈分配係数測定結果**（353 K）. Symbols：◆, chlorobenzene; ◇, bromobenzene; ●, benzaldehyde; ○, benzyl alcohol. Lines: ePC-SAFT.

⑤ イオン液体+超臨界 CO_2 **混合系粘度**

Fig. 6 にイオン液体[amim]Cl+**超臨界** CO_2 **混合系粘度の測定結果を示す．図より，いずれの温度においても粘度低下は確認できたが，特に 313 K において粘度低下は顕著だった．高圧になるにつれて粘度は一定値に近づく挙動を示しており，これは** CO_2 **溶解に伴う可塑化効果と，高圧になるための圧縮効果が相殺した結果だと推察される．**

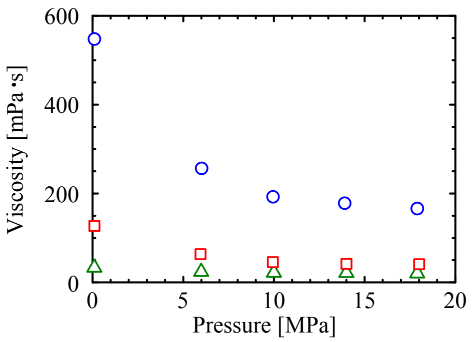

Fig. 6　イオン液体[amim]Cl+CO_2 **混合系粘度測定結果.** Symbols：○, 313 K; □, 333 K; △, 353 K.

(3) 状態式を用いたモデル化

① 状態式の適用

前節(2)イオン液体の基礎物性測定において，①高圧密度，②CO_2 **溶解度，④イオン液体-超臨界** CO_2 **間の分配係数の図中にも示したように，各種状態式はそれぞれの物性値を良好に再現できていることがわかる．いずれの場合においても，相互作用パラメータなどの未知のパラメータを相関パラメータとして使用し，実験値の相関を行っている．現在の所，イオン液体種ならびに温度圧力条件と言った操作因子に対する物性値の挙動を包括的に表現できる推算モデルの構築には至っていない．しかしながら，格子流体理論に基づく**ε^*-modified Sanchez Lacombe **状態式および摂動論型状態式である** electrolytes Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (ePC-SAFT)**式いずれにおいても精度は良好であると共に，決定したパラメータの分子構造との関連性が比較的明瞭であることから，将来的に推算モデルへの構築につながるものと考えられる．**

② H_2 **溶解度増進効果**/ Enhancement ratio (*ER*)

本研究にて新たに提案したのが， Enhancement ratio (*ER*)**と呼ばれる指標であり，以下に定義を示す．**

$$ER = \left(m_{H_2}^{t} / m_{H_2}^{b} \right)_{T, \hat{f}_{H_2}}$$

すなわち，等温・等 H_2 **フガシティ条件間における，**H_2+**イオン液体 2 成分系**(b)**の水素モル濃度**[mol_H$_2$/kg_IL]**に対して，**H_2+CO_2+**イオン液体 3 成分系**(3)**の水素モル濃度**[mol_H$_2$/kg_IL]**の比を取るものである．定義より，**CO_2 **添加による** H_2 **溶解度増進効果が無かった場合に** *ER*=1 **となり，増進効果がある場合に 1 を上回る．この指標を用いて計算した結果を Fig. 7 に示す．**

図より，*ER* は温度上昇に伴い増加していることがわかる．一方で，H_2 **フガシティの増加に従い，低温ではわずかに減少あるいは一定値を示し，高温になるにつれて増加の挙動が顕著になることがわかる．特にこの系では，低温と高温において** *ER* **が 1 を下回るもしく**

は上回るという境界温度が存在することがわかった．

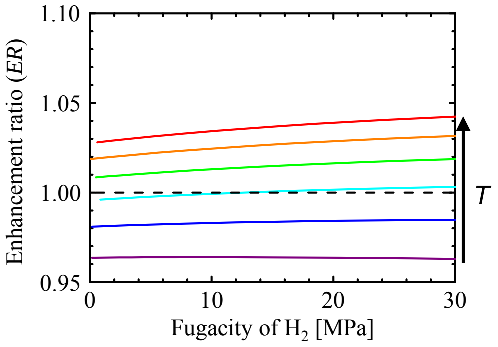

Fig. 7 [hmim][Tf_2N]-CO_2-H_2 系における Enhancement ratio (*ER*)の H_2 フガシティ依存性．CO_2 添加量 0.5 mol_CO_2/kg_IL．温度は 313 K から 20 K 刻み．

＜引用文献＞

[1] M. Iguchi et al., *Carbohydr. Polym.*, **92** (2013) 651.

[2] Y. Sato et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **66** (1997) 141.

[3] H. Machida et al., *Fluid Phase Equilib.*, **264** (2008) 146.

[4] Y. Sato et al., *J. Supercrit. Fluids*, **19** (2001) 187.

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 10 件）

1) Y. Hiraga, Y. Sato and R. L. Smith, Jr., Measurement of infinite dilution partition coefficients of isomeric benzene derivatives in [bmim][Tf_2N]-CO_2 biphasic system and correlation with the ePC-SAFT equation of state, *Fluid Phase Equilib.*, 査読有, in press. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.10.042

2) Y. Hiraga, A. Kato, Y. Sato, T. M. Aida, M. Watanabe and R. L. Smith, Jr., Separation factors for [amim]Cl-CO_2 biphasic systems from high pressure density and partition coefficient measurements, *Sep. Purif. Technol.*, 査読有, **155** (2015) 139-148. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.03.008

3) Y. Hiraga, A. Kato, Y. Sato and R. L. Smith, Jr., Densities at pressures up to 200 MPa and atmospheric pressure viscosities of ionic liquids, 1-ethyl-3-methylimidazolium methyl -phosphate, 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate, 1-butyl-3-methylimidazol-ium acetate and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *J. Chem. Eng. Data*, 査読有, **60** (2015) 876-885. DOI: 10.1021/je5009679

4) Y. Hiraga, Y. Sato and R. L. Smith, Jr., Development of a simple method for predicting CO_2 enhancement of H_2 gas solubility in ionic liquids, *J. Suprcrit. Fluids*, 査読有, **96** (2015) 162-170. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.09.010

5) M. Iguchi, Y. Hiraga, Y. Sato, T. M. Aida, M. Watanabe and R. L. Smith, Jr., Measurement of High-Pressure Densities and Atmospheric Viscosities of Ionic Liquids: 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-Hexyl-3-methylimidazolium Chloride, *J. Chem. Eng. Data*, 査読有, **59** (2014) 709-717. DOI: 10.1021/je5009679

6) M. Iguchi, K. Kasuya, Y. Sato, T. M. Aida, M. Watanabe and R. L. Smith, Jr., Viscosity reduction of cellulose + 1-butyl-3-methylimidazolium acetate in the presence of CO_2, *Cellulose*, 査読有, **20** (2013) 32-40. DOI: 10.1007/s10570-013-9884-8

7) Y. Hiraga, A. Hayasaka, Y. Sato, M. Watanabe and R. L. Smith, Jr., Partition coefficients of furan derivative compounds in 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride ([bmim][Cl])-supercritical CO_2 biphasic systems and their correlation and prediction with the LSER-δ model, *J. Supercrit. Fluids*, 査読有, **79** (2013) 32-40. DOI: 10.1016/j.supflu.2012.11.010

〔学会発表〕（計 16 件）

1) Y. Hiraga, Y. Sato, M, Watanabe, T. M. Aida and R. L. Smith, Jr., Measurement and Correlation of Infinite Dilution Partition Coefficients for o, m, p-cresol and Related Benzene Derivatives in [bmim][Tf_2N]-CO_2 Biphasic System, The 7th international symposium on “Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS’15)”, 2015/08/05-07, Fukuoka University (Fukuoka・Jonan-ku, Fukuoka)

2) 平賀佑也, 佐藤善之, 渡邉賢, 相田卓, R. L. Smith, Jr., イミダゾリウム系およびピロリジニウム系イオン液体の高圧密度測定と状態式による相関, 化学工学会第 80 年会, 2015/03/19-21, 芝浦工業大学（東京都・江東区）

3) 馬場史織, 平賀佑也, 佐藤善之, 相田卓, 渡邉賢, R. L. Smith, Jr., バイオマス可溶性イオン液体の粘度に対する超臨界 CO_2 および水の添加効果, 化学工学会第 80 年会, 2015/03/19-21, 芝浦工業大学（東京都・江東区）

4) 平賀佑也, 佐藤善之, 渡邉賢, 相田卓, R. L. Smith, Jr., イオン液体に対する H_2 溶解度の CO_2 添加効果, 化学工学会新潟大会 2014, 2014/11/22-23, 新潟大学（新潟県・新潟市西区）

5) W. Endo, S. Baba, Y. Hiraga, Y. Sato, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith Jr., Viscosity Reduction of Ionic Liquid [bmim]Cl with Carbon Dioxide, International

Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology 2014 (isCEBT 2014), 2014/09/10-14, Taipei (Taiwan)

6) R. L. Smith, Jr., Green engineering for extracting and processing of bioactive compounds for nutraceuticals, International Conference on Industrial Pharmacy (ICIP), 2014/08/16-17, Kuantan (Malaysia).
7) Y. Hiraga, A. Kato, Y. Sato, T. M. Aida, M. Watanabe and R. L. Smith, Jr., Infinite Dilution Partition Coefficients of Solutes in Biomass Soluble Ionic Liquid – Supercritical Carbon Dioxide Systems, ILSEPT - 2nd International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, 2014/06/29-07/02, Toronto (Canada)
8) 平賀佑也, 加藤彩, 佐藤善之, R. L. Smith, Jr., イオン液体－CO_2 相平衡ならびに 2 相間の無限希釈分配係数推算法構築に向けた検討, 分離技術会　年会 2014, 2014/05/30-31, 名古屋大学（愛知県・名古屋市千種区）
9) Y. Hiraga, A. Kato, Y. Sato, M. Watanabe and R. L. Smith, Jr., Estimation of H_2 solubility in ionic liquids – CO_2 mixtures with equation of state, International Conference on Ionic Liquids 2013 (ICIL 13), 2013/12/11-13, Langkawi Island (Malaysia)
10) Y. Hiraga, A. Kato, Y. Sato, M. Watanabe and R. L. Smith, Jr., Application of PC-SAFT Model to Infinite Dilution Partition Coefficient of Aromatic Compounds in Ionic Liquid and Supercritical CO_2, the International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013/09/28-30, Tohoku University (Miyagi・Aoba-ku, Sendai-shi)
11) A. Kato, Y. Hiraga, Y. Sato, M. Watanabe and R. L. Smith, Jr., Measurement of solubility of supercritical CO_2 in allyl-based ionic liquid with a magnetic suspension balance apparatus, the International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013/09/28-30, Tohoku University (Miyagi・Aoba-ku, Sendai-shi)

〔図書〕（計 2 件）

1) Richard Smith, Hiroshi Inomata and Cor Peters, Introduction to Supercritical Fluids A Spreadsheet-based Approach (Volume 4), Elsevier Science, 2013, 729 (1-729)
2) Zhen Fang, Richard L. Smith, Jr. and Xinhua Qi, Production of Biofuels and Chemicals with Ionic Liquids, Springer, 2013, 337 (1-337)

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（Richard Lee Smith, 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（Yoshiyuki Sato）
東北大学大学院・工学研究科・准教授
研究者番号：50243598

(3)連携研究者

中川　義直（Yoshinao Nakagawa）
東北大学大学院・工学研究科・准教授
研究者番号：10436545