二酸化炭素転換用金属含有ゼオライト触媒の設計と合成

（東京工業大学）○松本 剛・保田 修平・横井 俊之

1.緒 言

二酸化炭素（CO_2）を化成品原材料へ直接変換する触媒プロセスの開発は、脱炭素社会を実現させるための鍵技術の一つであり、触媒材料・反応の探索が盛んに検討されている[1]。CO_2の水素化還元よる還元型 C1 化合物合成が注目を集める一方[2]、同様に注目されるのが CO_2 と炭化水素との反応による機能性化学品の合成である。特に近年、CO_2 とエチレンオキサイド等との反応によるポリカーボネート合成に関する研究が脚光を浴びている[3]。この様な CO_2 と炭化水素原材料を組み合わせた機能性化学品の合成技術は、カーボンニュートラルな資源循環システム創出のために非常に重要である。

CO_2 から機能性化学品を合成する際の炭化水素基質として、低級オレフィンは重要な選択肢の一つである。CO_2 と低級オレフィンを原料とする機能性化学品（例、カルボン酸およびその誘導体）合成例として、遷移金属錯体触媒および塩基等の添加剤を用いた均一系反応が比較的多く研究され、有機金属骨格を有する活性種の金属—炭素結合への CO_2 挿入を伴う反応機構が提唱されている（Fig. 1）[4]。これらと対照的に、不均一系触媒を用いた反応に関する研究例は少ない。しかし、溶媒や添加剤を必要としない不均一系触媒触媒反応の開発、およびそれを可能にする触媒材料の設計は重要である。

本研究では、低級オレフィンとの反応による CO_2 転換用固体触媒の創出を目的に、種々の金属含有ゼオライト触媒の設計と合成、およびその基礎物性および CO_2 との反応性に関して検討を行った。

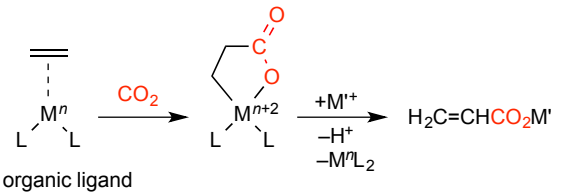

Fig. 1. Formation of $C_2H_3CO_2^-M'^+$ from CO_2 and C_2H_4.

2. 実 験

検討した触媒の一例を示す。ZSM-5（Si/Al＝50）に対して、$Ni(NO_3)_2$ の水溶液を含浸し、乾燥と焼成を経て Ni 含有ゼオライト触媒を得た(Ni/MFI)。得られた触媒は、粉末 X 線回折(XRD)測定、ICP 質量分析、SEM-EDX、および紫外可視(UV-vis.)吸収スペクトル測定により同定を行った。触媒の CO_2 との反応性の評価は、C_2H_4 および CO_2 の混合気流下における昇温反応(TPR: Temperature Programmed Reaction)法を用いて実施した。

3. 実験結果および考察

得られた金属含有ゼオライト(Ni/MFI)の XRD パターンでは、MFI 型構造に由来する回折線が確認され、含浸担持に伴う骨格構造の崩壊は確認されなかった。Ni/MFI の UV-vis スペクトルにおいて、NiO および Ni カチオン種に帰属されるピークがそれぞれ観察された。種々の Ni/MFI を用いて、C_2H_4 および CO_2 の 1 :1 混合気流下における昇温反応を行った（Fig. 2）。550-650 K における m/e = 28 および 44 に対応するピーク強度の減少と共に、m/e = 72 の強度増加が確認され、C_2H_4 (m/e = 28)と CO_2 (m/e = 44)からのアクリル酸 (m/e = 72)形成の可能性が示唆された。その他、アクロレイン (m/e = 56)、プロピオンアルデヒド (m/e = 58)およびプロピオン酸 (m/e = 74)の生成を示唆する結果が得られ、水素移行反応を伴う反応機構の存在が示唆される。一方、比較参照として NiO を単独で用いた反応においては上記生成物が確認さず、本反応の活性点は Ni ナノ粒子か Ni イオン交換サイトである可能性が示唆された。当日は、触媒の反応性に関する詳細と、ゼオライト担体が反応性に及ぼす影響に関し発表する.

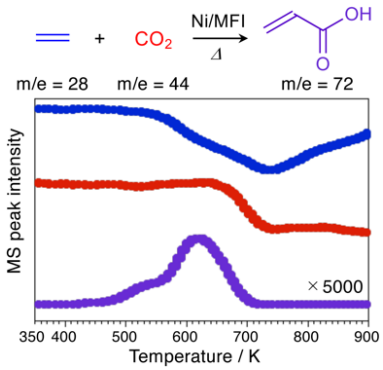

Fig. 2 TPR results using Ni/MFI catalyst under C_2H_4 and CO_2 (1:1) flow (color code: blue (m/e = 28), red (m/e = 44), and purple dots (m/e = 72), respectively).

1) X. Jin, R. V. Chaudhari, *et al.*, *J. CO_2 Util.* **2019**, *34*, 115. 2) W. Wang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13567. 3) P. P. Pescarmona, *et al.*, *Green Chem.* **2019**, *21*, 406. 4). Y. Sun, *et al.*, *Chem* **2017**, *3*, 211.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.