

Fri. Oct 28, 2022

Room-A

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A01-2A04] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (6)

Chair: Kazuhiro Takanabe (The Univ. of Tokyo)

9:00 AM - 10:15 AM Room-A (12A Conf. room)

[2A01] [Invited] Future prospects of renewables and hydrocarbons

○Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ.)

9:00 AM - 9:30 AM

[2A02] Doping effect of 13 and 14 group elements to Co/CeO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation

○Yasuhiro Araya¹, Katsutoshi Sato¹, Hiroshi Yamada¹, Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Nagoya University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2A03] Self-processing methanation: A novel route of CO₂ methanation without heating

○Choji Fukuhara¹, Hiroshi Akama², Kentaro Uchida³, Priyanka Verma², Ryo Watanabe¹ (1. Shizuoka University, 2. Shizuoka University, Faculty of engineering, 3. Shizuoka University, Graduate school of engineering)

9:45 AM - 10:00 AM

[2A04] Influence of preparation conditions on the activity of supported Ru catalyst for CO₂ methanation

○Tsuyoshi Sanda¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

10:00 AM - 10:15 AM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A05-2A08] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (7)

Chair: Satoshi Suganuma (Tottori Univ.)

10:30 AM - 11:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[2A05] Hydrogen Formation from Hot Spring Gas in Hokkaido

○Masaya Arai¹, Hirotohi Sakagami¹, Noriyasu Okazaki¹, Masato Kida¹, Hirotsugu Minami¹, Kazuto Ohmori², Keiichi Hayashi², Takahiro Suzuki² (1. Kitami Institute of Technology, 2. Hokkaido Research Organization)

10:30 AM - 10:45 AM

[2A06] Direct methane reforming reaction – The role of

alumina in iron-based catalysts –

○Yohei Sakurai¹, Koichiro Iwama², Noriyasu Okazaki³

(1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program, 3. Kitami Institute of Technology, Department of Bio-Environmental Chemistry)

10:45 AM - 11:00 AM

[2A07] Direct methane reforming reaction – Utilization of biomethane–

○Sho Fukushima¹, Kouichiro Iwama², Noriyasu Okazaki³ (1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, , 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program, 3. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program)

11:00 AM - 11:15 AM

[2A08] Direct methane reforming reaction – Effect of coexisting gas–

○Rei Satoh¹, Kouichiro Iwama², Noriyasu Okazaki³ (1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program,, 3. Kitami Institute of Technology, Department of Bio-Environmental Chemistry)

11:15 AM - 11:30 AM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A09-2A12] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (8)

Chair: Yutaka Amao (Osaka Metropolitan Univ.)

1:00 PM - 2:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A09] Design of Pt₁Co single atom alloy with high Pt mass activity for toluene hydrogenation reaction

○Takahisa Fujita¹, Akira Oda¹, Yuta Yamamoto¹, kyoichi sawabe¹, atsushi satsuma¹ (1. Nagoya university)

1:00 PM - 1:15 PM

[2A10] Carbon dioxide solid adsorbent properties under an electrostatic field

○Takumi Masuda¹, Kouki Saegusa¹, Kenshin Chishima¹, Hiroshi Sampei¹, Kota Murakami¹, Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ.)

1:15 PM - 1:30 PM

[2A11] Catalyst development for carbon capturing

from plasma processed gas of CO₂
 ○Daisuke Murata¹, Manabu Miyamoto¹, Yasunori Oumi¹, Shigeyuki Uemiy¹, Tsutomu Imai¹, Shinji Kambara¹ (1. Gifu University)
 1:30 PM - 1:45 PM

[2A12] Photo-assisted chemical looping for CO₂ reduction using Pt-supported molybdenum suboxide.
 ○Taku Kishimura¹, Kazuki Kusu¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2}, Hiromi Yamashita¹ (1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. JST PRESTO)
 1:45 PM - 2:00 PM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A13-2A17] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (9)

Chair:Kakeru Fujiwara(Yamagata Univ.)
 2:15 PM - 3:30 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A13] Synthesis of CaO-based composite oxides from iron & steel making slags and their applications in CO₂ capture
 ○Yasutaka Kuwahara^{1,2}, Aiko Hanaki¹, Hiromi Yamashita¹ (1. Osaka University, 2. JST PRESTO)
 2:15 PM - 2:30 PM

[2A14] Effect of Cr addition to PdAg binary alloy catalysts on hydrogen production from formic acid
 ○Tatsuya Fujita¹, Kohsuke Mori¹, Hiromi Yamashita¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University,)
 2:30 PM - 2:45 PM

[2A15] Formic Acid Synthesis by CO₂ Hydrogenation using Pd Nanoparticle Catalyst modified with GaO_x
 ○Kohsuke MORI¹, Hiroto Hata¹, Hiromi Yamashita¹ (1. Osaka University)
 2:45 PM - 3:00 PM

[2A16] Fluoride-catalyzed Synthesis of Formic Acid and Methanol from CO₂ and Waste Silicon
 ○Ken Motokura^{1,2}, Kaiki Nakao², Chihiro Nakagawa², Yuichi Manaka^{3,2} (1. Yokohama National University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
 3:00 PM - 3:15 PM

[2A17] Eco-friendly synthesis of polyurethane raw materials from 1 atmosphere of CO₂
 ○Katsuhiko Takeuchi Takeuchi¹, Ming-Yu Chen¹, Hiroki Koizumi¹, Kazuhiro Matsumoto¹, Norihisa Fukaya¹, Yoong-Kee Choe¹, Shinji Shigeyasu², Seiji Matsumoto², Satoshi Hamura², Jun-Chul Choi¹ (1. AIST, 2. Tosoh Corporation)
 3:15 PM - 3:30 PM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A18-2A21] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (10)

Chair:Keigo Tashiro(Seikei Univ.)
 3:45 PM - 4:45 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A18] Feasibility Study of DME Synthesis Process Using Waste Gas as Feedstock and CO₂ Reduction
 ○Shinsei Shiotani¹, Kazuhiro Takeda¹, Kaoru Takeishi¹ (1. Shizuoka University)
 3:45 PM - 4:00 PM

[2A19] Development of visible light-driven synthesis system from carbon dioxide to produce unsaturated dicarboxylic acid
 ○Mika Takeuchi¹, Masanobu Higashi², Yutaka Amao^{1,2} (1. Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis (Recap), Osaka Metropolitan University)
 4:00 PM - 4:15 PM

[2A20] One-pot synthesis of ingredients of biodegradable polymer from CO₂ and acetone using bio/visible-light absorption dye
 ○Yu Kita¹, Masanobu Higashi², Yutaka Amao² (1. Graduate School of Science, Osaka City University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University)
 4:15 PM - 4:30 PM

[2A21] Development of the photochemical CO₂ fixation reaction on the aromatic amine
 ○Kyosuke Gomi¹, Takeshi Matsumoto¹, Shuhei Yasuda¹, Junko N. Kondo¹, Toshiyuki Yokoi¹ (1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)
 4:30 PM - 4:45 PM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A01-2A04] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (6)

Chair: Kazuhiro Takanabe (The Univ. of Tokyo)

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:15 AM Room-A (12A Conf. room)

[2A01] [Invited] Future prospects of renewables and hydrocarbons

○ Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ.)

9:00 AM - 9:30 AM

[2A02] Doping effect of 13 and 14 group elements to Co/CeO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation

○ Yasuhiro Araya¹, Katsutoshi Sato¹, Hiroshi Yamada¹, Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Nagoya University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2A03] Self-processing methanation: A novel route of CO₂ methanation without heating

○ Choji Fukuhara¹, Hiroshi Akama², Kentaro Uchida³, Priyanka Verma², Ryo Watanabe¹ (1. Shizuoka University, 2. Shizuoka University, Faculty of engineering, 3. Shizuoka University, Graduate school of engineering)

9:45 AM - 10:00 AM

[2A04] Influence of preparation conditions on the activity of supported Ru catalyst for CO₂ methanation

○ Tsuyoshi Sanda¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

10:00 AM - 10:15 AM

再生可能エネルギーと炭化水素の未来

（早稲田大学）○関根 泰*

1. なぜ再エネから炭化水素合成なのか

2021年8月、本年2月、4月にそれぞれ発行されたIPCCの第6次評価報告書の中で、二酸化炭素排出については、従来よりも強いトーンで「1トンずつの二酸化炭素排出が1歩ずつ地球温暖化を進めている」というメッセージが出された。さらに、二酸化炭素のみならず、メタン排出・亜酸化窒素(N_2O)排出も同時に大きな問題である、ということが示され、これら3つの排出を同時に削減していくことの重要性が謳われた。これらを背景に、化石資源利用の低減は喫緊の課題となっている。物質としてみると閉鎖系である地球において、3億年の光合成の蓄積としての生物による遺産である化石資源を、掘削して利用・燃焼することは、地下から炭素資源を地表に出して二酸化炭素と水と熱へと転換する作業にほかならない。

一方で、我々の日々の暮らしは、その9割近くを化石資源に依存している。2021年11月発表のエネルギー統計によると、1次エネルギーとして20 EJ（エクサジュール： E は 10^{18} ）弱の化石資源を集め、その4割程度を燃料（都市ガス・自動車・航空燃料・LPGなど）に、4割程度を発電（天然ガス焚き・石炭焚き）に、1割程度を化学産業（ナフサとしてプラスチックや医薬品などの原料）に用いている。衛生維持等の観点から、医療分野などでのプラスチック利用の重要性は増している。周囲を見渡すと日々の暮らしは化石資源利用に満ちており、高度な文明を維持する上ではプラスチック利用から脱却することは間違っている。このような中で、物質閉鎖系である地球の持続性を担保するためには、再生可能エネルギー利用を拡大することが唯一の道であるが、便益という点では電化・水素化のみならず、再エネと地上資源による地下化石資源に代わる合成炭化水素製造も必要である。地上資源（水や二酸化炭素や植物・廃棄物など）と太陽のエネルギーを用いてエネルギー・物質を生み出せば、地球環境や私達の暮らしの持続性を担保できると考えられる。

2. 再エネから何を作ればよいのか

二酸化炭素を再資源化する、ということはエネルギーの観点だけから言うと無駄に見える。酸化されて安定な物質を回収し、太陽のエネルギーを用いて還元・再資源化することは、エントロピーの視点では損失が大きい。一方で、私達の現在の暮らしや社会のインフラは化石資源利用に最適化されており、便益という視点では二酸化炭素を再資源化して、合

成炭化水素を作る必然性がある。こういったケースで炭化水素製造が必要になるのであろうか。太陽光のエネルギーをあえて0次エネルギーと捉えた場合、未来の1次エネルギーは一般的には再エネ電力となる。従来の化石資源が1次エネルギーである時代から、再エネ電力が1次エネルギーとなるパラダイムシフトがいずれ起こる。電力はそのまま使うことができれば最も効率が高い。ただし、電力は現時点では内部抵抗を有する銅線を用いた送電系統により運ばれ長距離輸送により大幅に減衰するし、超伝導送電は実現が遠い。環境にある程度負荷を与える揚水発電や、大規模に電池を用いるとある程度貯められるが、エネルギー密度の観点からすべてをこれに頼ることは出来ない。リチウムイオン電池を合成炭化水素燃料と比較した場合、電池6L・16kgが、液体合成炭化水素350cc・250gと同じエネルギー貯蔵量となる。電池の全固体化が検討されているが、これは充電時の便益として熱マネジメントが容易になることで急速充電が可能になるが、重量・容積ベースでのエネルギー密度は、周期表を眺めても大きく変わりうるものではない。

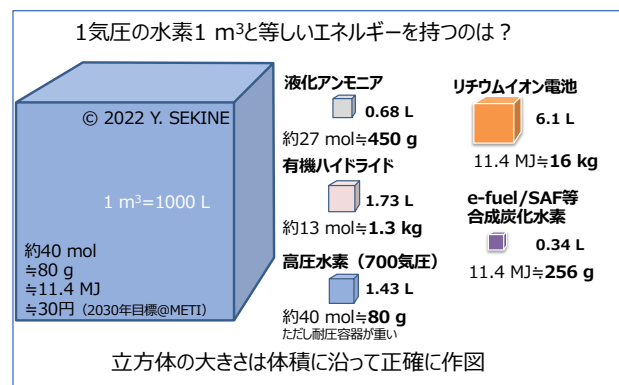


図1 各種燃料の体積・重量の比較

3. 特に期待される分野

今後、再エネから合成炭化水素を生み出すことが期待される分野は、1. 化学品原料、2. 都市ガス、3. LPG（液化石油ガス）、4. 重量自動車・航空機用燃料、などであろう。

化学品原料は、現在はナフサを石油化学工場でナフサクラッカーを介して、オレフィン類（エチレン・プロピレン・ブテン・ブタジエン）やBX（ベンゼン・キシレン）を得て、これらを原料として各種プラスチックや樹脂類、塗料、化粧品、医薬品などが合成されている。これらを作る方法としては、FT（Fischer Tropsch）合成ののち石油精製プロセスを

生かして分留の後に異性化や FCC を経る方法、合成ガスからメタノールを経由しての MTO 合成、などが選択肢として知られる。FT 合成はすでにカタールで大規模に商業運転されており、MTO は中国で多数の操業実績がある。

都市ガスは、都市部では広く家庭やオフィス・工場の熱源などで用いられ、現在はオーストラリアやカタールなどからの LNG の輸入によって供給される。家庭やオフィスなども CN 化が期待される中、都市ガスを二酸化炭素からの合成メタンに置き換えていくことが一つのオプションであろう。反応としては古くから知られるサバティエ反応と呼ばれる二酸化炭素の水素化であり、コストの問題を除けば技術的には比較的成熟している。

LPG については、農林水産業を主とする地域や郊外地域を中心に、熱源などとして広く用いられる。我が国の 4 割の国民が利用しており、ひとり残さず CN 化をすすめるならばグリーン化は必須である。C3/C4 アルカンを選択的に合成する手法はまだ確立されていないため、技術開発が重要である。

自動車燃料としては、軽自動車は電化しやすいため、軽自動車などは早晚電動化されるであろう。一方で大きな車になればなるほど比例して電池の重量も重くなる。市販の高級 EV 車の場合、その重量は 2.5 t で電池だけで 800 kg を超える。80 kg の成人男性が 10 人、床下に最初から乗っているイメージを考えてみてほしい。資源制約やエネルギー効率という点では疑問が残る。トラックやバスともなると、車重はさらに大きい。これらは合成炭化水素 (e-fuel) を燃料することが、効率がよく資源制約の観点からも望ましい。二酸化炭素から合成炭化水素燃料を作る方法としては、逆水性ガスシフト反応 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) を介して FT 合成を行い、各留分を精製で分留の後に既存製油所アセットを用いて異性化などで RON を高めるなどが可能であろう。

航空燃料について述べると、大規模空港を飛んでいる 100~500 人乗りあるいは貨物用の航空機は、機体重量が 50~150 t、それを飛ばすための航空燃料の重量が 1 回につき 30~150 t である。電池で置き換えると、同じエネルギーを蓄えた電池は 1 機あたり数千 t となり飛べない。数人~20 人程度が乗り貨物を運ばず 200 km 以下の都市内・間を移動する軽量小型航空機だけが電化可能である。その点からも、持続可能な航空燃料 (Sustainable Aviation Fuel : SAF) の供給は必須である。SAF には現在いくつかの Annex があり、最も先行しているのは 2 番の廃食油から作る方法で、国内でも供給実績がある。FT を介する Annex 1 番は上記の自動車用と連携可能である。

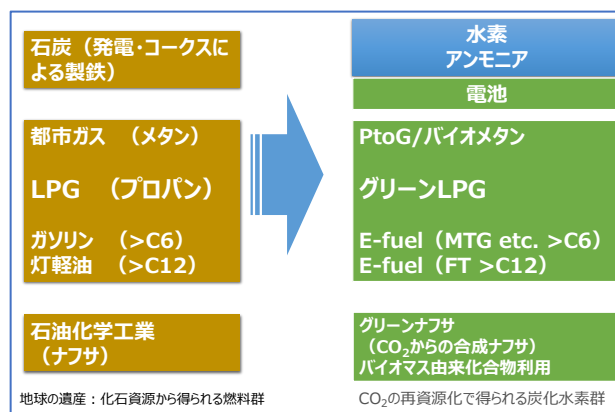


図2 何で何を置き換えていくか

4. 何を炭素源として用いるか

再生可能エネルギーから炭化水素を作る上では、回収二酸化炭素を用いるか、バイオマス・廃棄物を用いるかの2択となる。バイオマス・廃棄物転換については多くの論説があるので、ここでは割愛する。二酸化炭素の回収には、大きく分けて2つの方法がある。今後出す予定の二酸化炭素を集めるならば、燃焼の排気を物理的あるいは化学的な手法で集めることができ、技術としては成熟している。あとはコスト低減ならびにカーボンプライシングなどのインセンティブ創出のみが必要となる。一方で、既に排出してしまった二酸化炭素を工業的に集めるのは難しい。Direct Air Capture (DAC) と呼ばれ、東京ドーム1杯ぶんの空気を濃縮して軽トラック1台ぶんの二酸化炭素(1トン)を回収可能である。現時点では技術的にもコスト的にも現実的ではない。

5. まとめ

原油や天然ガスはまだまだ無尽蔵に存在する。しかしながら、地球という物質としてみると閉じた系において、太古の自然の遺産である化石資源に頼り続けることは永続性の視点からは問題がある。いずれは外からやって来る唯一のエネルギーである太陽光を用いて、地上資源である二酸化炭素・植物資源・水・廃棄物を基に、電化が出来ない産業のための合成炭化水素を作り出すことは、便益という点でも非常に重要である。このための技術は未成熟でありコストも掛かる。今後の研究開発の加速と、石油精製のアセットを活かした早期の社会実装が期待される場所である。

関連文献

- 1) 関根 泰, 炭化水素の本質を考え流れを創ろう, ペトロテック, 2021, 44(4), 255.
- 2) 関根 泰, 巻頭言 地球の永続性のために化学がこれからやるべきこと, 化学と工業, 2022, 75(2), 85.

CO₂ 水素化反应用 Co/CeO₂ 触媒への 13, 14 族元素添加効果

(名古屋大工*)○新家 康弘*・佐藤 勝俊*・山田 博史*・永岡 勝俊*

1. 緒言

現在、脱炭素社会の実現に向けた取り組みが活発化しており、CO₂ を原料とした化学製品製造プロセスが注目を集めている。これの実現には、CO₂ の水素化反応による資源化プロセスが必要である。特に、様々な化学品合成プロセスで原料となる CO への変換が重要視されている。しかし、化学的に安定な CO₂ を CO へ変換することは容易ではなく、現状では触媒を用いても低温での反応は困難である。

CO₂ 水素化反应用触媒の中でも、Co 系触媒は非貴金属ながら低温で高い CO₂ 転化率を示し、CH₄ 生成を促進することが知られている。したがって、Co 系触媒の生成物の選択性を制御することができれば、低温でも CO 生成を促進できる触媒が実現できるのではないかと考えられる。

本研究では Co への異元素の複合化に注目した検討を行い、Co/CeO₂ に In を添加することで、生成物の選択性を制御できる可能性を見出した。

2. 実験

担体の CeO₂ は逆均一沈殿法にて調製した。Co および添加金属の担持は、すべて含浸法で行った。Co 担持量を 20 wt% と固定し、In 担持量を変化させてサンプルを調製した。それぞれの担持金属の前駆体には、Co(NO₃)₂・6H₂O、In(NO₃)₃・3H₂O を用いた。

反応実験には固定床流通式反応装置を使用した。触媒量は 150 mg とし、前処理として H₂(50 cc/min) 流通下で 500 °C、1 h 還元を行った。反応ガス流量は H₂ 20 cc/min、CO₂ 5 cc/min、N₂ 2 cc/min とした。また、反応温度は 150 °C から 450 °C とし、50 °C 毎に GC-TCD によって生成ガスを分析した。

3. 結果と考察

Co-In/CeO₂ 触媒について、In の担持量が異なるサンプルの活性を比較した。Fig. 1 に各触媒の CO₂ 転化率を示す。In 担持量を増加させていくと、CO₂ 転化率は低下していくことが分かった。特に、In 担持量を 0.2 wt% から 2 wt% に増加させると、300 °C 以上での CO₂ 転化率が大幅に低下した。Fig. 2 に各触媒の CO

選択率を示す。CO 以外に検出された生成物は CH₄ のみであったため、CO 選択率が低い場合、CH₄ が多く生成していたことを意味する。In 担持量が 2 wt% 以上の場合、CO 選択率がほぼ 100 % になった。したがって、In 担持量を増加させていくと、主たる生成物が CH₄ から CO に変化したことが分かる。これは、In の添加により CO の水素化が阻害されたことによると考えられる。このように、Co/CeO₂ へ In を添加することで、生成物の選択性を大きく変えられることが分かったため、In と d 軌道の状態密度が近く、同様の効果が期待される 13, 14 族元素の添加効果を検討し、最適な添加金属を探索した。当日の発表では、Sn や Ge の添加効果を示し、In を添加した場合との比較を行う。

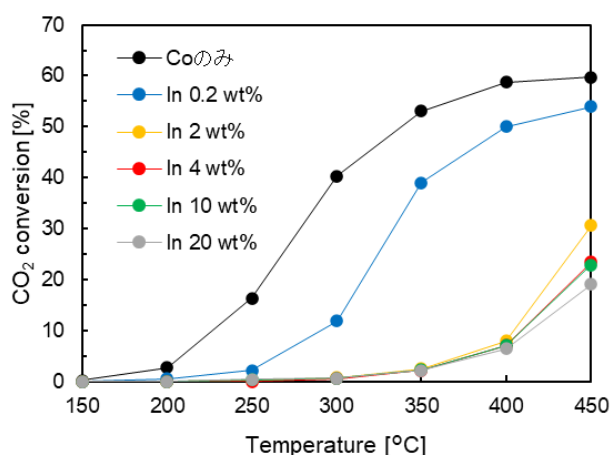


Fig. 1. CO₂ 転化率に対する In の添加効果。

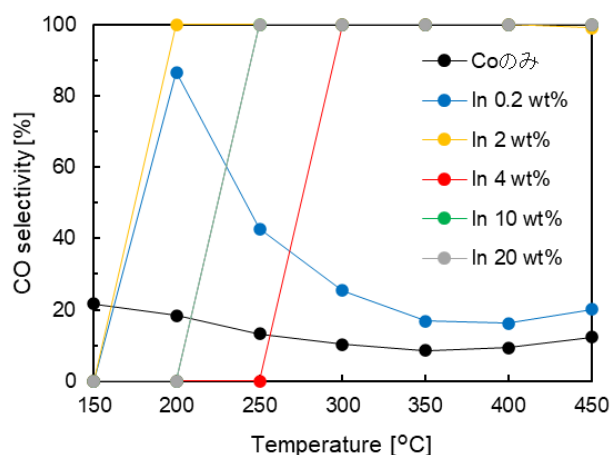


Fig. 2. CO 選択率に対する In の添加効果。

自己自立型メタネーション：加熱を必要としない CO₂ の新しいメタン変換ルート

(静岡大) ○^{ふくはらちようじ}福原長寿・^{あかま ひろし}赤間 弘・^{うちだけんたろう}内田健太郎・^{バル マ プリヤンカ}VERMA Priyanka・^{わたなべ りょう}渡部 綾

1. 緒言

産業プロセス排出 CO₂ガスの処理では、排ガス中の O₂や CO などを除去するために CO₂の分離・濃縮プロセスが採用され、設備のコスト高となっている。先に我々は、原料ガス中に O₂や CO 共存のまま、高効率にメタン化反応を行なう auto-methanation(AM)現象¹⁾を発見している。H₂-O₂の燃焼反応が触媒層の効果的な内部加熱のエネルギー源となり、生成 CH₄を燃焼せずかつ外部加熱なしに反応が起動&作動する現象である。そして、この AM 現象を活用し、スパイラル形構造体触媒を組み込んだラボスケールの2連式メタン化装置を構築し、その社会実装を見据えた実排出ガスの処理²⁾を行なっている²⁾。

本研究では、一度 AM 反応が起動した後は H₂-O₂ 燃焼の内部加熱エネルギーもなしに作動する、自己自立型の新しいメタン化ルートを発見したので報告する。メタン化反応を経済的に実施する新しい変換ルートであり、加熱用の電力使用 (CO₂ 排出係数: 0.4~0.5 kg/kWh) がない、非 CO₂ 排出の CH₄ 変換技術である。

2. 実験

2.1 触媒調製とメタン化装置: 触媒は、通常の含浸操作で得た Ni/CeO₂と Ru/CeO₂の各触媒(Ni,Ru:10wt%)である。実験には粒状タイプのものと、構造体化したものをを用いた。構造体化の場合は、Ru/CeO₂粉末のスラリー液にハニカム担体(コージェライト製)を浸漬し、乾燥・焼成の工程を経て、触媒を所定量担持して構造体触媒を得た。メタン化反応試験には、通常の常圧流通式反応装置を用いた。なお、室温域の反応操作では反応場を断熱材で保温した。

2.2 反応操作: 触媒の水素還元(500°C, 1h)後、触媒層温度が室温状態(約 25°C)となったところで、原料ガス(組成 CO₂:H₂:O₂:N₂=10:46-50:3-5:balance)を流量 400~1000 ml/min で供給した。そして、メタン化反応が起動し安定な状態に達した後、原料ガス中の O₂ 供給を停止し、その分を N₂ 供給に切り替えた。反応場の入口と出口の温度を熱電対で測定した。

3. 結果及び考察

Fig.1は、ハニカム形 Ru/CeO₂触媒を用い、水素還元後に触媒層を室温状態とし、外部加熱をしないままに原料ガスを供給したときの CO₂転化率、及び触媒層入口部と出口部の温度の時間変化である。図から、原料ガスを供給してから入口温度と出口温度は直ちに240°C以上となっていることがわかる。CO₂転

化率も約86%で、CH₄選択性は99%以上(全ての実験においても)であった。触媒層の温度はその後に時間とともに上昇したが、CO₂転化率にはあまり変化がなかった。外部加熱を行なわずとも、原料ガス中の H₂と O₂の燃焼反応によりメタン化反応が起動することがわかる。内部加熱による迅速で効率的なメタン化が進行している。

そして、転化率と温度がある程度安定した2h経過の時点で、原料ガス中の O₂供給を停止した。その結果、燃焼反応が停止するので触媒層温度は低下するものの、短時間で温度は上昇に転じ、最終的には入口部約310°Cと出口部約340°Cで安定した。その間の CO₂転化率は、一度上昇してから緩やかに減少し、約88%で安定した。この状態においては、外部加熱も内部加熱もない自己発熱エネルギーで自立した反応が長く進行している。

また、粒状タイプの Ni/CeO₂ 触媒を用いた場合でもこのような自己自立型メタン化反応は発現した。加熱のための電力を使うことなく(=CO₂ 排出の回避)、経済的で効率的な CH₄ 変換技術が開拓できた。

- [1] C. Fukuhara, S. Ratchahat, Y. Suzuki, M. Sudoh, R. Watanabe, *Chem. Lett.*, **48**, 196 (2019).
[2] 福原, 化学工学, **85**(5), 271-274 (2021); 触媒, **64**(1), 9-14 (2022).

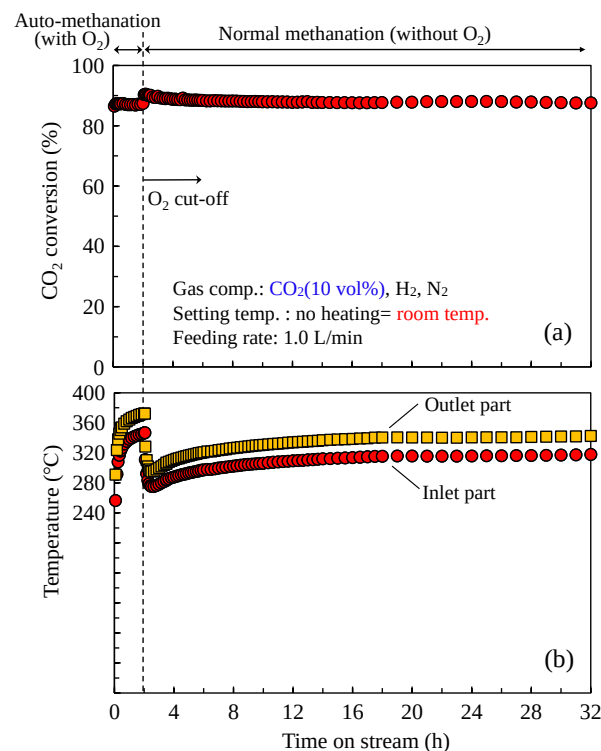


Fig.1 Self-processing methanation for (a) CO₂ conversion and (b) temperature profiles using honeycomb Ru/CeO₂ catalyst

二酸化炭素からのメタン変換のための担持ルテニウム触媒の調製条件の影響

(名古屋工大) ○三田剛志^{さん だつよし}・西田吉秀^{にしだよしひで}・羽田政明^{はねだまさあき}

1. 緒言

二酸化炭素 (CO₂) のメタン (CH₄) への変換 (メタネーション) はカーボンニュートラル化だけでなく、昨今のエネルギー問題の解決に有効である。メタネーションでは CO₂ の反応性の低さから触媒が必要であるが、300°C 以上の高温領域では CH₄ の平衡収率が低下するため、低温で高活性を示す触媒の開発が求められている。本研究では低温で高い活性を示すことが知られている担持 Ru 触媒の更なる高活性化を目指し、触媒活性に及ぼす調製パラメーター (Ru 原料塩、触媒処理雰囲気、担体) の影響を詳細に検討した。

2. 実験

含浸法により担持 Ru 触媒を調製した。Ru 原料塩として Ru(NO)(NO₃)₃, Ru₃(CO)₁₂, Ru(C₅H₇O₂)₃ を用い、種々の金属酸化物担体に Ru 担持量が 1~5wt% となるように担持した。その後、乾燥試料を 500°C で水素還元もしくは酸化処理した。触媒評価には固定床流通式反応装置を用いた。触媒 (100mg) に反応ガス (CO₂:H₂:He=1:4:95, Total=50mL/min) を流通させ、触媒層を 150°C から 300°C まで加熱した。ガス分析には GC-TCD を用いた。

3. 結果・考察

まず、各 Ru 原料塩を ZrO₂ に 5wt% で担持した触媒のメタネーション性能を比較した。その結果、酸化処理後と比較して還元処理を行うことでいずれの触媒においても高い活性が発現し、これは還元処理により Ru 粒子が高分散するためであることがわかった。検討した Ru 原料塩の中では Ru (C₅H₇O₂)₃ を担持した触媒が高い活性を示したが、還元処理中に Ru 塩の飛散が確認された。そこで、飛散抑制のために Ru 担持量を 3, 1wt% へ低下させたところ、1wt% で Ru 塩の飛散が抑制され、CO 吸着量当たりの活性が高担持量の触媒と比較し

て向上した。次に、最適化した調製条件 (Ru(C₅H₇O₂)₃, 1wt%, 還元処理) において複数の金属酸化物担体の使用を試みた。還元処理時では ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃ を担体とした場合にのみ Ru 飛散が目視されず、一方で他の担体では Ru 担持量が 1wt% であっても Ru 塩の飛散が確認された。各担体の比表面積と Ru 塩の飛散の程度は相関しないことから、ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃ が Ru(C₅H₇O₂)₃ を強く保持できる表面構造を有していると考えられる。さらに、担体が異なる触媒のメタネーション性能を比較したところ、ZrO₂ > Al₂O₃ > CeO₂ の順で高活性を示し、Ru 塩の飛散以外の要素が活性に強く影響を及ぼしていることが示唆された。(Fig. 1)。そこで、各触媒上に吸着した CO の IR スペクトルを比較したところ、高活性を示した Ru/ZrO₂ や Ru/Al₂O₃ では Ru サイトに吸着した CO 種が観察されたのに対し、低活性な Ru/CeO₂ では担体上に CO₂ として吸着することが分かった。以上の結果から、担持 Ru 触媒のメタネーション活性は Ru 原料塩、触媒処理雰囲気、担体に強く依存し、これらは Ru 分散性や表面状態に影響を及ぼすことが示唆された。

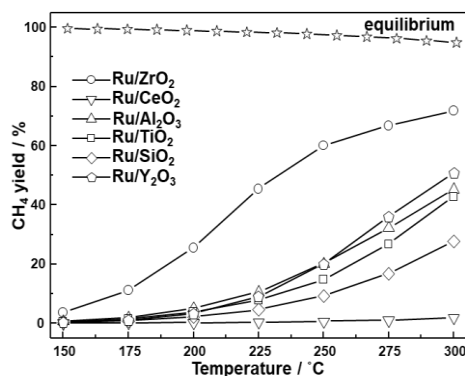


Fig. 1. 担体が異なる触媒の CH₄ 収率の比較.

参考文献

- 1) Jiajian Gao et al, *RSC Adv.*, 2012, 2, 2358

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A05-2A08] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (7)

Chair:Satoshi Suganuma(Tottori Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 10:30 AM - 11:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[2A05] Hydrogen Formation from Hot Spring Gas in Hokkaido

○Masaya Arai¹, Hirotoshi Sakagami¹, Noriyasu Okazaki¹, Masato Kida¹, Hirotsugu Minami¹, Kazuto Ohmori², Keiichi Hayashi², Takahiro Suzuki² (1. Kitami Institute of Technology, 2. Hokkaido Research Organization)

10:30 AM - 10:45 AM

[2A06] Direct methane reforming reaction – The role of alumina in iron-based catalysts –

○Yohei Sakurai¹, Koichiro Iwama², Noriyasu Okazaki³ (1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program, 3. Kitami Institute of Technology, Department of Bio-Environmental Chemistry)

10:45 AM - 11:00 AM

[2A07] Direct methane reforming reaction – Utilization of biomethane–

○Sho Fukushima¹, Kouichiro Iwama², Noriyasu Okazaki³ (1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, , 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program, 3. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program)

11:00 AM - 11:15 AM

[2A08] Direct methane reforming reaction – Effect of coexisting gas–

○Rei Satoh¹, Kouichiro Iwama², Noriyasu Okazaki³ (1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program,, 3. Kitami Institute of Technology, Department of Bio-Environmental Chemistry)

11:15 AM - 11:30 AM

北海道内の温泉付随ガスからの水素生成

(北見工業大学*・北海道立総合研究機構**) ○荒井 昌也*・坂上 寛敏*・岡崎 文保*・
 きだ まさと みなみ ひろつぐ おおもり かずと はやし けいいち すずき たかひろ
 木田 真人*・南 尚 嗣*・大森 一人**・林 圭 一**・鈴木 隆広**

1. 緒言

温泉と共に湧出する温泉付随ガスにはメタンや二酸化炭素が含まれている場合が多いが、現在はこれらのガスは温室効果ガスとして大気中に放出されている。メタンは、地球温暖化係数が二酸化炭素の 20 倍以上であることから、温泉を汲み上げた際の付随ガスを大気放散せず、エネルギー資源としての利用が検討されている。メタン直接改質反応 (DMR, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$)¹⁾ は、水素生成として主流になっているメタン水蒸気改質反応 ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) とは異なり、二酸化炭素の生成を伴うことなくメタンから水素を生成する反応である。この時、副生成される炭素はナノカーボン (NC) であり機能性材料として利用することができる。そこで、本研究では、北海道内の温泉付随ガスを用いた DMR による水素生成について検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

温泉付随ガスは、2021 年に北海道立総合研究機構(道総研)との共同研究において道内自治体の 6 ヶ所 (岩見沢市(北村), 遠別町, 新篠津村, 苫前町, 豊富町, 羽幌町) の温泉から採取された。

2.2 実験方法

反応には、常圧固定床流通型装置を用いた。触媒には、沈着法を用いて調製した $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ を 0.1 g 使用した。触媒を石英管(内径 2.5 cm, 長さ 100 cm)の中央に配置し、反応ガスの流量 30 ml/min, 反応時間 180 min, 反応温度 730 °C の条件で反応を行った。反応時間 180 min のうち、初めの 30 min は純メタンを用い、30 min 後に温泉付随ガスに切り替えて反応を続けた。また、温泉付随ガスと生成ガスの分析にはガスクロマトグラフを使用し、活性はメタンから水素への転化率で評価した。

3. 結果および考察

まず、採取した温泉付随ガスのガス組成を調べた。その結果、いずれの温泉付随ガスもメタンが主成分であり、80% を超える濃度で含まれていた。また、二酸化炭素はわずかに含まれているが、硫化水素については、検出されなかった。また、空気成分(窒素と酸素)についても検出され、

岩見沢市(北村)と新篠津村からの試料中には10%を超える濃度で含まれていた。続いて、これらの付随ガスを用いて DMR を行った。結果を図 1 に示す。比較のために純メタンのみを反応に用いた場合も合わせて示してある。いずれの温泉付随ガスを用いた場合も水素の生成が確認でき、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の DMR 活性は反応温度に達して約 65% のメタン転化率を示し、反応時間の経過と共にメタン転化率は徐々に減少した。180 min 後において岩見沢市(北村), 遠別町, 苫前町, 豊富町, 羽幌町の温泉付随ガスは 40% を超えるメタン転化率を示し、新篠津村の温泉付随ガスは 40% を下回るメタン転化率を示した。純メタンのみを反応ガスに用いた場合は、180 min 後においておよそ 40% の転化率を示している。先に述べたように、新篠津村の温泉付随ガスの中には空気成分が多く検出され、特に酸素が 3% を超える濃度で検出されていたことから、この影響により 40% を下回るメタン転化率を示したものと考えている。

さらに、副生成された炭素 (NC) についても回収した。回収した NC の走査型電子顕微鏡観察やラマン分光分析、電気抵抗率測定の結果から、導電性材料として十分利用できることがわかった。

参考文献

- 1) A. Tada, T. Matsunaga, N. Okazaki, Trans of the MRS-J, 33 [4] 1059 (2008).

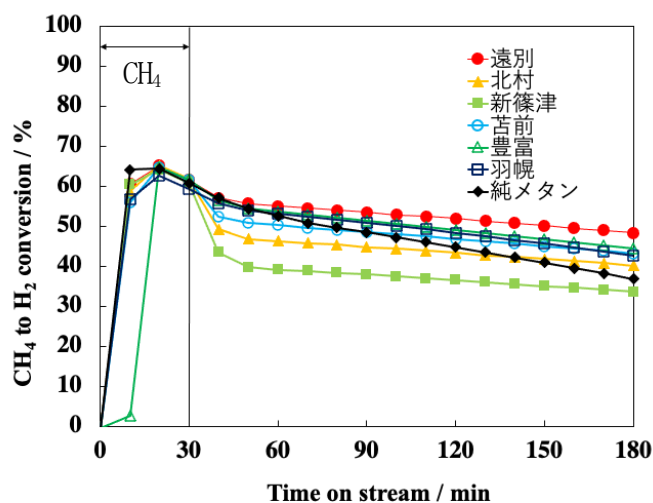


図 1 純メタンと温泉付随ガスの DMR 活性

メタン直接改質反応 —酸化鉄触媒におけるアルミナ添加効果—

（北見工大）さくらいようへい 櫻井陽平・いわまこういちろう 岩間廣一朗・おかざきのりやす 岡崎文保

1. 緒言

従来の水素製造プロセスである水蒸気改質法では一度に大量の水素を得られる代わりに二酸化炭素が副生される。メタン直接改質反応(DMR)は従来の水素製造法とは異なりメタンから直接炭素と水素に分解するため、二酸化炭素を排出せずに水素を製造でき、生成した炭素は繊維状ナノカーボンで機能性材料としての応用が可能である。現在 DMR の社会実装に向け、触媒コストの低い鉄系触媒での活性の検討が行われている。その中で助触媒として利用されているアルミナの種類についての研究報告は少ない。そこで本研究では、各アルミナを添加し、それぞれの活性の比較検討を行うことにした。

2. 実験

2.1 触媒調製

物理混合法と沈着法にて精製した。物理混合法では $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と尿素を攪拌加熱し分離・乾燥することで精製した Fe_2O_3 と各アルミナを重量比 3:2 の割合で遊星ボールミルにて調製した。沈着法では、物理混合法における $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と尿素を攪拌加熱過程の段階でアルミナを添加した。アルミナには AKP-G015 (住友化学社製)、CATAPAL B (Vista Chem. 製)、JRC-ALO-3、JRC-ALO-2 (触媒学会参照触媒) を用いた。ただし、AKP-G015 は純度 99.9% の高純度アルミナ、CATAPAL B はペーマイト、JRC-ALO-3 はナトリウムを少量含むアルミニウム、JRC-ALO-2 は硫黄を少量含むアルミニウムである。

2.2 反応

反応装置として常圧固定床流通型反応装置を使用し、石英製の反応管の中央に触媒 0.1g を設置して反応ガスである CH_4 を 30mL/min で流し、各触媒を 730°C で 180 分間反応させ比較した。また、活性は CH_4 から H_2 への転化率で評価した。

3. 結果と考察

物理混合法で精製した触媒が沈着法で精製した触媒よりも最大活性が高い値を示した。添加したアルミナの中では AKP-G015 を添加した場合に最も高い活性を示した。また、反応の持続性については沈着法にて精製した触媒がより高く、沈着法にて精製した触媒が物理混合法にて精製した触媒を上回る炭素量を生成した。JRC-ALO-2 を添加した触媒は物理混合法にて精製した場合は活性を示さず(図 1)、沈着法にて精製した触媒は活性を示したが、その他の種

類のアルミナを添加したものと比較すると最大活性点の転化率にして 50 ポイント近く低い結果となった。これは JRC-ALO-2 に含まれている不純物である硫黄が原因であると考え、物理混合法で JRC-ALO-2 を添加した触媒の脱硫するために 800°C にて 4 時間焼成し、同条件で DMR をおこなった。その結果、反応開始から 90 分後に活性を示し始め、その後は沈着法精製触媒と近い反応の進行が見られた(図 2)。そのため、DMR において硫黄は反応を阻害する不純物であることがわかった。

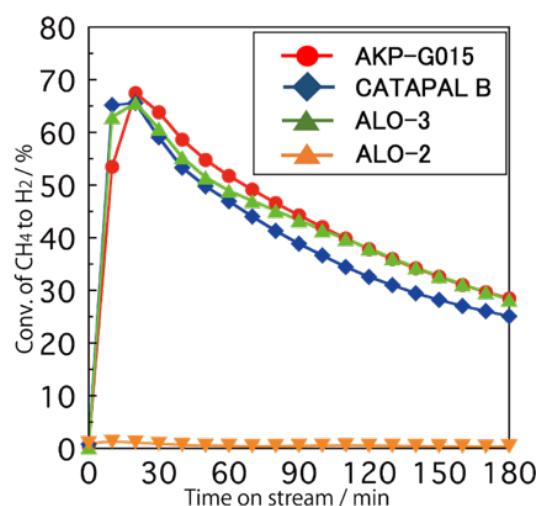


図 1：物理混合法添加触媒別 DMR 活性比較

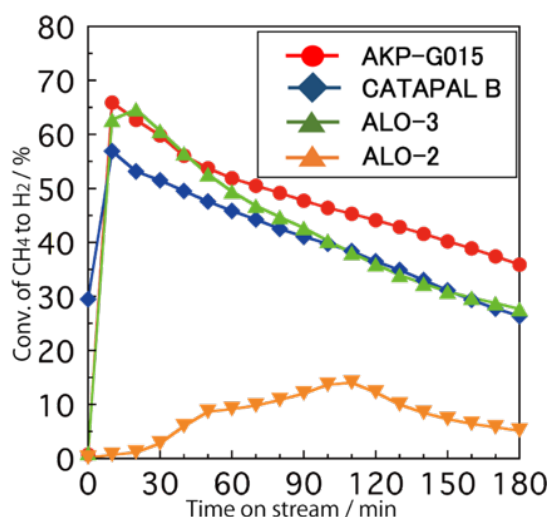


図 2：沈着法添加触媒別 DMR 活性比較

謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業基盤 C (20K05218) の助成により行われた。

メタン直接改質反応 – バイオメタンの利用–

(北見工大) ○^{ふくしましゅう}福島渚生・^{いわまこういちろう}岩間廣一朗・^{おかざきのりやす}岡崎文保

1. 緒言

メタン直接改質反応(DMR)は水素生成として主流になっているメタン水蒸気改質反応とは違い、二酸化炭素を副生成せずメタンから水素を生成する反応である。この時、副生成される炭素はナノカーボン(NC)機能性材料として利用することができる。我々は、これまで DMR の原料ガスに純メタンを用いていたが、今回、再生可能エネルギーであるバイオメタンの利用を試みた。バイオメタンの組成は一般に概ねメタン 60%、二酸化炭素 40%である。そこで本研究では、Ni 系触媒を使用して、二酸化炭素共存化での DMR 活性、触媒の活性化方法を検討した。

2. 実験

2.1 触媒

触媒調製は物理混合法を用い NiO/Al₂O₃ の混合比で 9:1, 8:2, 1:1, 4:6, 1:4, となるように調製した。物理混合法では、Ni(NO₃)₂・9H₂O と尿素の水溶液を攪拌しながら加熱し、尿素を加熱分解し Ni(OH)₂ を生成した。その後、各沈殿物を水洗、110℃、24h 乾燥させ、空气中 500℃で 4 時間焼成し調製した。また、Ni(OH)₂ の焼成後に Al₂O₃ と遊星ボールミルで摩砕混合した。

2.2 反応 混合ガス組成はバイオメタンと同じ CH₄ 60%、CO₂ 40%とした。反応装置は常圧固定床流通型反応装置を用いた。石英製反応管を横置きにし、中心部に触媒 0.1 g を薄く広げて置いた。反応前に管内を反応ガスである CH₄ で置換し、原料ガスの流量を 30 ml/min に調節した後に、所定反応温度まで昇温する過程で触媒を還元・活性化させた。反応温度に達したと同時に原料ガスを CH₄ から混合ガスまたはバイオガスに切り替えて反応させた。生成ガスの分析にはガスクロマトグラフを使用し、反応温度に達した時刻を 0 分として 10min ごとにサンプリングし、180 分間まで活性の経時変化を測定した。また、活性は CH₄ から H₂ への転化率で評価した。

3. 結果と考察

初めに Ni 系触媒よりも安価である Fe 系触媒との比較を行うため、過去の報告で DMR において高活性を示したとされている沈着法で混合比が 3:2 となるように調製した Fe₂O₃/Al₂O₃ と物理混合法により 9:1 の混合比で調製された NiO/Al₂O₃ を使用し、原料ガスに脱硫前と脱硫後の北見市下水処理場で採取したバイオガスを用いて実験を行った結果、脱硫前のバイオガスを用いた場合では、Ni 系、Fe 系でどちらも活性を示さなかった。この要因にはバイオガスに

含まれている H₂S が触媒毒として活性種である Ni、α Fe を硫化し、反応を阻害したと考えられる。次に脱硫後のバイオガスを用いたでは、混合比 9:1 の NiO/Al₂O₃ の活性は現れたが、Fe₂O₃/Al₂O₃ は活性を示さなかった。酸化されやすい Fe はバイオガスに含まれている空気の中の酸素によって酸化され活性種を発現できなかったのではないかと推測した。

続いてバイオガス下で活性を示した Ni 系触媒の NiO と Al₂O₃ の混合比と反応温度を変えたときの DMR 活性について検討した。混合ガスを用いて、CO₂ の共存割合を 10%から徐々に増加し、バイオメタンを想定した CO₂ 40%の共存下においても、物理混合法で調製した 9:1, 8:2, 1:1, 4:6, 1:4 の混合比の NiO/Al₂O₃ 全てに活性を示した。

反応温度 600℃、CO₂ 40%共存下での混合比の違いによる DMR 活性を比較すると混合比 9:1, 8:2, 1:1, 4:6 の NiO/Al₂O₃ では差は確認されなかった。また、生成炭素量を比較すると、混合比 9:1, 8:2, 1:1, 4:6 の NiO/Al₂O₃ は混合比による生成量の差はほとんどなく、炭素は 0.85g 以上生成された。しかし、混合比 1:4 では生成炭素量は 0.8g 未満と低下した。次に、反応温度 650℃、CO₂ 40%共存下での混合比の違いによる DMR 活性を比較すると 600℃の時に比べて活性が向上することが確認された。しかし、生成炭素量は減少する傾向が確認された。次に、反応温度 700℃、CO₂ 40%共存下での混合比の違いによる DMR 活性を比較すると活性、生成炭素量ともに減少する傾向が確認された。従って反応温度 650℃が最適と考えられる。

また、生成ガスの分析の結果から DMR 反応中に副生成物として CO と H₂O が生成している事が反応温度 600, 650, 700℃で確認された。CO の発生については混合ガス中の CO₂ が生成された H₂によって還元されたことによる要因と、混合ガス中の CO₂ が酸化剤として働き、副生成された炭素の表面の非晶質部分を酸化したことによる要因が考えられる。これらによって発生した CO が DMR によって生成された H₂ とメタン化反応を起こすことにより H₂O が生成されたと推測した。この結果から、反応温度 650℃下で Ni 含有量が少なく、高活性を維持でき、生成炭素量が多い混合比 4:6 の NiO/Al₂O₃ が CO₂ 共存下での DMR に最も適していると言える。

4. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業基盤 C (20K05218)の助成により行われた。

メタン直接改質反応－共存ガスの影響－

(北見工大) ○佐藤 黎^{さとう れい}・岩間 廣一朗^{いわま こういちろう}・岡崎 文保^{おかざきの りやす}

1. 緒言

メタン直接改質反応(DMR)は二酸化炭素を副生させずメタンから水素とナノカーボン(NC)を生成させる反応である。これまで過去メタン源には純メタンを利用しているが、社会実装に向けメタン源に再生可能エネルギーであるバイオメタンを使用することを検討していく必要がある。その前実験としてバイオメタン中に含まれる二酸化炭素や水蒸気などの共存ガスを純メタンに添加することでバイオメタンを再現した混合ガスを使用した。従来 Ni 系触媒を使用してきたが、社会実装のために触媒コストの低減が必要不可欠であるため本研究では Fe 系触媒を使用し、DMR 活性の検討を行った。

2. 実験

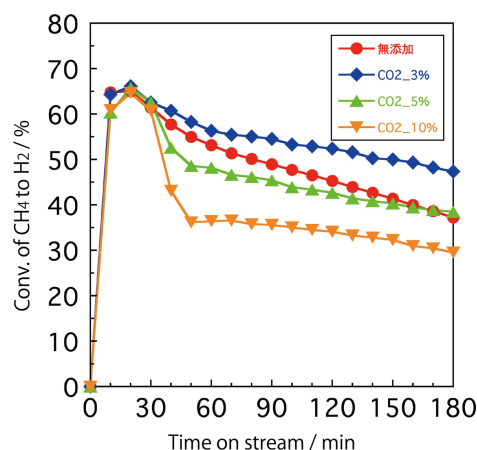
2.1 触媒 本研究で使用した触媒は沈着法を用いて、生成物である $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混合比が 3 : 2 となるように調製した。この触媒は $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、尿素および Al_2O_3 (住友化学社製)を加え、尿素を加熱分解し沈澱物を生成、その後沈澱物を吸引濾過により分離、水洗、乾燥させ、電気炉を用いて空气中 500℃で 4 時間焼成を行い、調製した。

2.2 反応 反応装置は常圧固定床流通型反応装置を用い、横置き石英反応管の中央に触媒を均一に設置した。触媒重量を 0.1g、ガス流量は総量で 30ml/min、反応時間は各実験時の反応温度(700℃, 730℃, 750℃)に達した時間を 0min として、180min 間測定を行った。反応前に管内を反応ガス(CH_4)で置換し共存ガス(H_2O , CO_2)をそれぞれ反応開始 30min 後から添加して反応の比較検討を行った。また活性は CH_4 から H_2 への転化率とした。

3. 結果と考察

使用した鉄系触媒は CO_2 共存下において、メタン流通下で反応温度に達した時間と同時に CO_2 を添加した際は、活性を示さなかった。XRD 分析の結果、鉄種は酸化物のままであり、活性種である Fe が生成していないため、活性を示さなかったと考えられる。そこで Fe が十分に生成している、反応温度に達してから 30min 経過した後に CO_2 を添加し、その CO_2 濃度を 3%, 5%, 10% と変化させて DMR を行った。無添加とそれぞれの CO_2 濃度における DMR 活性を比較すると、 CO_2 濃度 3% の添加において無添加時よりも高い DMR 活性を示した。DMR における失活原因の一つとして時間経過に伴い Fe の凝集による表面積の低下が考えられる。しかし、 CO_2 を添加した際、凝集が抑制されるため活性が向上したと考えた。一方、 CO_2 濃度 5% と 10% を添加した場合、最大活性を

示した 20min 以降、活性が大きく低下した。これは、触媒の凝集抑制以上に Fe が CO_2 によって一部酸化され酸化物に戻るため、活性が大きく低下したと考えた。

図 1 : CO_2 添加時の DMR 活性比較

つぎに、 H_2O のみ添加した際にも同様に反応温度に達してから 30min 経過後に添加した。しかし、無添加の活性と大きな差は見られないため、本実験条件において H_2O が DMR 活性に与える影響は少ないと考えられる。そのため、 H_2O 濃度は 3% で固定をし、共存の実験を行った。

前述の結果から、DMR 高活性を示した CO_2 濃度 3% の添加において、 H_2O の添加による DMR 活性の影響を検討した。 CO_2 の添加と同時に H_2O を 3% を加え DMR を行うと、80min 以降、 CO_2 濃度 3% の添加よりも活性が緩やかに低下していった。無添加と H_2O , CO_2 共存下で比べると H_2O の影響よりも CO_2 の影響が大きく見られた。

反応後の触媒を SEM にて観察を行った結果、無添加時、共存ガス添加時と共に NC を確認できた。SEM 像より、NC 直径の平均を測定すると CO_2 の添加量が増えるほど直径も細くなることがわかった。

SEM 像を比較した結果、 CO_2 を添加時の炭素は無添加と比較して炭素表面に欠損やなめらかさに欠けるものが多く見られた。これは CO_2 が酸化剤として働き、生成した NC を削ったためと考える。また、生成炭素性状比較としてラマン分光測定装置にて、生成炭素の G/D バンド比を比較した。これは CO_2 と H_2O がともに酸化剤として働いたため、NC を削り G/D バンド比が小さくなると考えた。また G/D バンド比を比較すると CO_2 の方が酸化剤として働く力が強いことも推測できる。

謝辞 本研究の一部は、科学研究費助成事業基盤 C (20K05218) の助成により行われた。

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A09-2A12] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (8)

Chair: Yutaka Amao (Osaka Metropolitan Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A09] Design of Pt₁Co single atom alloy with high Pt mass activity for toluene hydrogenation reaction

○Takahisa Fujita¹, Akira Oda¹, Yuta Yamamoto¹, kyoichi sawabe¹, atsushi satsuma¹ (1. Nagoya university)

1:00 PM - 1:15 PM

[2A10] Carbon dioxide solid adsorbent properties under an electrostatic field

○Takumi Masuda¹, Kouki Saegusa¹, Kenshin Chishima¹, Hiroshi Sampei¹, Kota Murakami¹, Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ.)

1:15 PM - 1:30 PM

[2A11] Catalyst development for carbon capturing from plasma processed gas of CO₂

○Daisuke Murata¹, Manabu Miyamoto¹, Yasunori Oumi¹, Shigeyuki Uemiya¹, Tsutomu Imai¹, Shinji Kambara¹ (1. Gifu University)

1:30 PM - 1:45 PM

[2A12] Photo-assisted chemical looping for CO₂ reduction using Pt-supported molybdenum suboxide.

○Taku Kishimura¹, Kazuki Kusu¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2}, Hiromi Yamashita¹ (1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. JST PRESTO)

1:45 PM - 2:00 PM

トルエン水素化反応に対して高い Pt 質量比活性を示す Pt₁Co-単原子合金触媒の設計

(名古屋大) ○^ふ藤田 堯久・^た織田 晃・^あ山本 悠太・^や沢邊 恭一・^さ薩摩 篤

1. 緒言

水素社会の実現に向け、水素キャリアの利用に関心が集まっている。その一つとしてメチルシクロヘキサン (MCH) / トルエン系の水素化・脱水素化がある。トルエンから水素キャリアとしての MCH への水素化には高表面積担体上に Pt ナノ粒子を分散させた担持触媒が有効である^[1]。特に、2.0 nm 程度の粒子径で多く形成する plane site が高い触媒活性を示す^[2]。しかし、Pt は希少且つ高価であるため、その使用量の削減が望まれている。Pt ナノ粒子の分散度を上げるだけでは省貴金属化に限界があるため、新たな触媒設計指針が必要不可欠である。

省貴金属化の他のアプローチとして、安価な卑金属を用いた反応場設計がある。しかし、卑金属ナノ粒子上では水素解離の活性化障壁が高いため、水素化効率が悪い^[3]。そこで、本研究では貴金属単原子と卑金属ナノ粒子から成る単原子合金触媒に着目した。卑金属表面上の貴金属単原子は水素解離に対して高い活性をもち、スピルオーバーを介して解離水素を卑金属表面に供給することで高い水素化効率を発揮する。そのため、不飽和炭化水素や不飽和アルデヒド、バイオマスなどに対して優れた水素化触媒性能が数多く見出されてきた^[3, 4]。しかし、安定な芳香族の水素化に有効な単原子合金触媒の設計例はない^[4]。

本研究では、2.0 nm 程度にサイズ制御された Co ナノ粒子表面に Pt 単原子を合金化することで、Pt ナノ粒子触媒よりも圧倒的に高い Pt 質量比活性を有する反応場を設計できることを示す。

2. 実験

2-1. 触媒調製 ルチル型チタニア (r-TiO₂, JRC-TIO16) に担持された 6 wt% の Co ナノ粒子に Pt 硝酸塩水溶液 (0.1 wt%) を滴下し、ナノ粒子表面原子を Pt 原子でガルバニック置換した。以後、Pt_xCo_y/r-TiO₂ (x は Pt 担持量, y は Co 担持量) と表記する。比較触媒として、r-TiO₂ (JRC-TIO16) に Pt(NO₃)₂ を含浸、200 °C で 1 時間大気焼成することで 2.0 wt% Pt/r-TiO₂ (以後、Pt_{2.0}/r-TiO₂ と表記する) も得た。

2-2. トルエン水素化反応試験 50% H₂ ガス流通下、200 °C で 1 h 水素還元した触媒 10 mg に対して、125 °C で反応ガス (0.8% toluene/ 50% H₂/ Ar) を流し、反応開始後、70 分後の出口ガス濃度をガスクロマトグラフィー (GC-BID) を用いて分析した。

3. 結果および考察

Pt_{0.03}Co_{6.0}/r-TiO₂ の収差補正 HAADF-STEM により、Co ナノ粒子上で Pt 単原子の存在を確認した (Fig. 1A)。更に、Pt L_{III}-端 XAFS、及び CO-FTIR の分光学的解析を併用し、Pt 単原子合金の形成を確認した。Fig. 1B に Pt_{0.03}Co_{6.0}/r-TiO₂、Co_{6.0}/r-TiO₂、及び Pt_{2.0}/r-TiO₂ のトルエン水素化活性を示す。Pt_{0.03}Co_{6.0}/r-TiO₂

のトルエン水素化速度は Co_{6.0}/r-TiO₂ の 27.3 倍であった。この結果は、担持 Co ナノ粒子表面に極少量 (≒0.03 wt%) の Pt 単原子を固定化することでトルエン水素化活性が飛躍的に向上することを示している。Pt_{0.03}Co_{6.0}/r-TiO₂ の Pt 質量比活性は担持 Pt ナノ粒子触媒 (Pt_{2.0}/r-TiO₂) の 19.1 倍であった。Pt 量を 1/19 にしても同じ活性が得られるので、省貴金属化が可能となる。

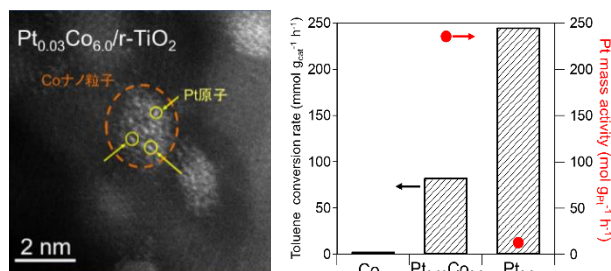


Fig. 1 (A) Pt₁Co-単原子合金触媒の HAADF-STEM 像。 (B) 各触媒のトルエン水素化速度 (棒グラフ) 及び、Pt 質量比活性 (点)。

Fig. 2 に Pt 単原子合金ナノ粒子の粒子径と Pt 質量比活性の関係を示す。粒子径は Co 担持量 (1.0, 3.0, 6.0, 10.0 wt%) で制御し、解析は HAADF-STEM 観察により行った。粒径が 1.8 nm 以下の領域では粒子径の増加に伴い Pt 質量比活性が劇的に向上した。一方、1.8 nm 以上の領域では活性はほぼ一定となった。この結果は、2.0 nm 程度にサイズ制御された Co ナノ粒子表面への Pt 単原子の合金化が高活性触媒の設計に重要であることを意味する。先行研究でも粒子径制御の重要性が主張されている^[2]。約 2.0 nm 以上の粒子径で多く形成する plane site が高い触媒活性を示す。これはトルエンの phenyl 基が 3~4 原子から成るアンサンブルサイトに好んで吸着し、反応が進行するためである。類似の粒子サイズ効果が本系でも表れていると予想される。

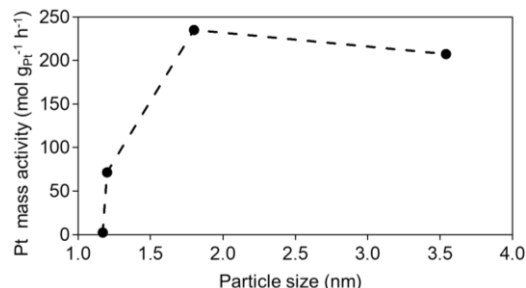


Fig. 2 Pt 単原子合金ナノ粒子の粒子径と Pt 質量比活性の関係。

- [1] R. Atsumi et al., *Appl. Catal. A*, **590**, 117374 (2020).
- [2] K. Murata et al., *Appl. Catal. A*, **629**, 118425 (2022).
- [3] X. Zhang, et al., *Nat. Commun.*, **10**, 5812 (2019).
- [4] R.T. Hannagan et al., *Chem. Rev.*, **120**, 12044 (2020).

静電場印加時の 二酸化炭素固体吸着材特性

（早稲田大学） 〇増田拓海・七種紘規・千島健伸・
三瓶大志・村上洸太・関根 泰

1.緒言

化石燃料の燃焼などによる大気中の二酸化炭素(CO₂)量の増加は地球温暖化や気候変動などの環境問題を引き起こしている。CO₂排出量の削減に有力な方法としてCO₂の回収、貯蔵技術(CCS)がある。CO₂の回収方法には、固体吸着材および液体吸収剤等が広く研究されてきた。しかしながら、CO₂の吸着と脱着しやすさにはトレードオフの関係があり、性能改善には温度と圧力の制約が伴う。

この課題を解決するために、電場によるCO₂吸脱着制御に注目した。Sunらは、電場印加をすることで層状窒化ホウ素(BN)のCO₂吸着性能が変化し、電場制御がCO₂吸脱着の調整に有効であることを示した。しかし、電場制御に適した無機固体材料は未解明である。そこで、本研究ではCO₂の吸着や転換に広く研究されている酸化セリウム(CeO₂)に異種カチオンを置換させ、様々な無機固体材料の電場制御による吸着特性の変化を比較した。

2.実験

DFT計算にはVienna Ab initio Simulation Packageを用いた。交換相関汎関数としてPerdew-Burke-Ernzerhofを用いた。CeO₂のバルクおよびスラブモデルにおける k 点はそれぞれ(5×5×5), (1×1×1)とした。また、核緩和における収束閾値は10⁻⁵ eVとした。すべての構造最適化計算においてはスピンおよびファンデルワールス力を考慮してDFT-D3法を適用した。Ceの4f軌道について5.0 eVの U パラメータを設定した。また、静電場印加についてはスラブ表面に垂直な方向に $x = -0.50, -0.10, 0.00, 0.10, 0.50$ eV Å⁻¹の電位勾配を設定した。計算モデルはCeO₂ (1 1 1)面の4×4×3層とし、 z 軸方向に真空層を20 Å導入して、下一層を固定した。検討した置換モデルでは、計算モデルの最表面におけるCe2原子をカチオン(Ba, Ca, Ga, La, Sc, Sr, Y, Zr)に置換したものを用いた。

3.結果および考察

計算の結果、ドーパしたCeO₂に正の電場を印加した際、表面が負に帯電することで吸着は安定化し、負の静電場を印加した際、不安定化した。また、ドーパントごとに電場印加による吸着エネルギーの変化量は異なった。そこで、違いが生じる要因について検討を行った。支配因子として、電場印加によるCO₂-吸着材間の電子移動、CO₂分子の構造変化、そして吸着材表面の構造変化の3つが考えられる。以上の因子が考慮できるモデルを作成し、各因子の影響を検討した。結果、ドーパントごとにCO₂-吸着材の電子移動のしやすさが異なることが主な要因であると分かった。最後に、ドーパントによる電子移動のしやすさが異なる要因について検討した。ここで、金属酸化物について、カチオンの電気陰性度が小さいほど、酸素原子の電荷は負に大きく、ルイス塩基性が強くなることが知られている²⁾。そのため、ドーパントの電気陰性度と吸着エネルギー変化を比較した。その結果、電気陰性度の小さいカチオンほど吸着エネルギー変化が大きくなる傾向が見られ、より高いCO₂分解能を示すことが明らかとなった。

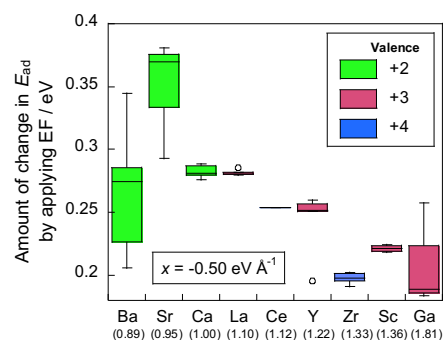


図1 電場印加時(-0.50 eV Å⁻¹)におけるドーパントの吸着エネルギー差と電気陰性度の関係

- 1) Q. Sun *et al.*, *Nanoscale*, **9** (2017) 19-24.
- 2) 田中虔一, “触媒講座 10 元素別触媒便覧”, 第1版, 地人書館 (1967), p.788.

CO₂ プラズマ処理ガスからの炭素捕集用触媒の開発

(岐阜大) ^{むらた だいすけ} 村田 大介・^{みやもと まなぶ} 宮本 学・^{おうみ やすのり} 近江 靖則・^{うえみや しげゆき} 上宮 成之・^{いまい つとむ} 今井 勉・^{かんばら しんじ} 神原 信志

1. 緒言

CO₂からの固体炭素生成は、CO₂の長期固定化を容易にするだけでなく、CO₂の有効利用にも繋がる。CO₂ 固体炭素化技術は、溶融塩電解¹⁾やメタンドライリフォーミングを活用した例²⁾が報告されている。我々は既報²⁾を参考に、大気圧プラズマにより CO₂ を分解し(CO₂ → CO + 1/2O₂)、その排ガスに触媒を作用させ CO 不均化反応(2CO → C + CO₂)を起こすことで CO₂の固体炭素化を行う反応システムの開発を試みた。本研究では、炭素捕集用触媒に注目し、炭素捕集温度やプラズマによる CO₂分解率が炭素収率に及ぼす影響を評価した。

2. 実験

2.1 触媒の調製

担体には日本アエロジル(株)製の AEROSIL®200 を用いた。硝酸ニッケル(II)六水和物を蒸留水に溶解させ上記担体に加え、含浸法により Ni を 50 wt.% 担持した。一晚乾燥し、空気下 600°C で 3 h 焼成した後、粒径を 355~500 μm に成形した。

2.2 活性試験

Fig. 1 に反応装置図を示す。プラズマ反応場の後方には、脱酸素剤(鉄粉と水の混合物)および脱水剤(シリカゲル)を設置し、炭素捕集場には CO および CO₂ のみを含む排ガス(CO₂ プラズマ処理ガス)を供給できるようにした。

炭素捕集場において、石英管に触媒 0.1 g と珪砂 1.0 g の混合物を充填して触媒の水素還元処理を 600°C で 1 h 行った後、炭素捕集温度を所定の温度に設定した。次に、プラズマ反応場において CO₂ 流量 10~50 mL_{STP}/min、印加電圧 14~20 kVpp で CO₂ プラズマ分解を行い、その排ガスを炭素捕集場へ供給した。炭素捕集後ガスの流量は石岐膜流量計で、組成は GC-TCD で分析した。試験前後の触媒の重量増加分を炭素析出量とし、炭素捕集場入口における CO および CO₂ に対しての炭素収率を算出した。

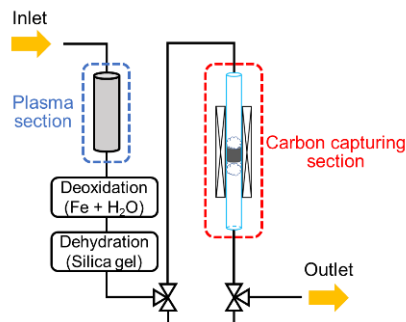


Fig. 1 Schematic diagram of reaction apparatus.

3. 実験結果および考察

Table 1 に炭素捕集温度および CO₂ 分解率を変化させた場合の炭素収率を示す。まず、炭素捕集温度が炭素収率に及ぼす影響を評価した。炭素収率は 500°C で最大となり、600°C では大幅に低下した。熱力学的な要因に加え、600°C の場合は SEM 観察において反応性の低い不定形炭素の析出が見られたため、炭素により触媒表面が被覆され失活したことで収率が低下したと推測される。次に、プラズマ反応場における CO₂ 分解率が炭素収率に及ぼす影響を評価した。CO₂ 分解率の上昇に伴い炭素収率は上昇したが、これは分解率上昇に伴う CO 供給濃度の増加のみならず、W/F も増大していることに起因すると推測される。

Table 1 Carbon yield at various temperatures and various CO₂ decomposition rates.

CO供給濃度※ [%]	W/F [g-cat. min/mol]	炭素捕集温度 [°C]	炭素収率 [%]
52.2	112	400	10.5
52.3	112	500	12.3
52.2	112	600	4.5
28.6	45	500	2.6
35.3	112	500	4.0
46.6	112	500	12.1
56.5	224	500	22.9

※ 炭素捕集場入口における濃度

また、CO₂ プラズマ処理ガスからの炭素捕集は、既報²⁾のようなメタンドライリフォーミング反応後ガスからの炭素捕集と比較すると、炭素収率が低い結果となった。原因として、CO₂ プラズマ処理ガスには脱酸素剤で取り切れなかった O₂ や CO₂ といった酸化性ガスの成分が多く、触媒が失活しやすい環境にあるためだと考えた。今後、H₂ などの共存ガスが炭素収率に及ぼす影響を評価する必要がある。

4. 結言

CO₂ プラズマ処理ガスに触媒を作用させることで CO₂ 固体炭素化を行う反応システムの開発を試みた。炭素捕集温度は 500°C 付近が最適であり、分解率の上昇に伴い炭素収率は上昇することが確認できた。

1) T. Kikuchi, *et. al.*, *Electrochim. Acta*, **100**(30), 293-299 (2013)

2) C. Fukuhara, *et. al.*, *Chem. Eng. J. Adv.*, **5**, 100057 (2021)

Pt 担持モリブデン亜酸化物触媒を用いた 光ケミカルルーピングによる CO₂ 還元

(大阪大*・さきがけ**)○岸村 拓^{きしむら たく}・楠 和樹^{くす かずき}・桑原 泰隆^{くわはら やすたか}・山下 弘巳^{やました ひろみ}

1. 緒言

CO₂ の基礎化成品への変換手法の確立が必要とされている。変換可能な物質の中でも CO はメタノールや種々の炭化水素の原料となるため工業的に有用である。H₂ を用いて CO₂ から CO を生成する逆水性ガスシフト(RWGS)反応を環境負荷の少ない 200 °C 以下で駆動する触媒として、Pt を担持したモリブデン亜酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y})が報告されている¹⁾。また、本触媒は表面プラズモン共鳴由来光吸収を示し、触媒に可視光を照射することで触媒活性の向上が期待できる。しかし、吸熱反応である RWGS 反応の平衡転化率は低温では低く非効率である。この問題を解決するために CO₂ と H₂ を交互に流すケミカルルーピングが利用できないかと着想した。本研究では Pt 担持モリブデン亜酸化物を用いて低温(~200 °C)、常圧下、可視光照射下で、ケミカルルーピングを利用した RWGS 反応を検討した。

2. 実験

モリブデン酸化物(MoO₃)を分散した水溶液に K₂PtCl₄ 前駆体および尿素を加え、90 °C で攪拌後、遠心分離にて洗浄、乾燥することにより Pt(3 wt%)を担持した。得られた粉末を 200 °C で H₂ 還元処理を行うことで Pt 担持モリブデン亜酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y})を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとして XRD, H₂-TPR, TG, UV-vis-NIR, XAFS 測定などを行った。触媒反応は、流通系反応装置を用いて流通ガスを CO₂, H₂, Ar と切り替えて行った。可視光照射時は、反応装置上部の石英窓より Xe ランプを用いて可視光照射($\lambda > 450$ nm)しながら行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に H₂ 気流中または CO₂ 気流中での Mo K-edge In situ XAFS 測定の結果から求めた Mo の価数変化を示す。Mo の価数が H₂ 流通下で減少し、CO₂ 流通下で増加が確認された。よって Mo 酸化物中に形成される酸素欠陥の生成と消失を介して RWGS 反応が進行していることが確認された²⁾。ケミカル

ルーピングを用いた RWGS 反応では CO₂ 流通下で CO が生成し、その生成速度は緩やかに低下した (Fig. 2)。これは Fig. 1 で見られた Mo の緩やかな酸化に対応していると考えられる。また、可視光照射により CO 生成速度が増加することが確認され、表面プラズモン共鳴に基づく光吸収による触媒活性の向上が認められた。以上の結果より、可逆なレドックス能を有する Pt 担持モリブデン亜酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y})を用いたケミカルルーピングにより RWGS 反応を駆動できること、更に可視光照射により CO 生成速度が向上することが示された。

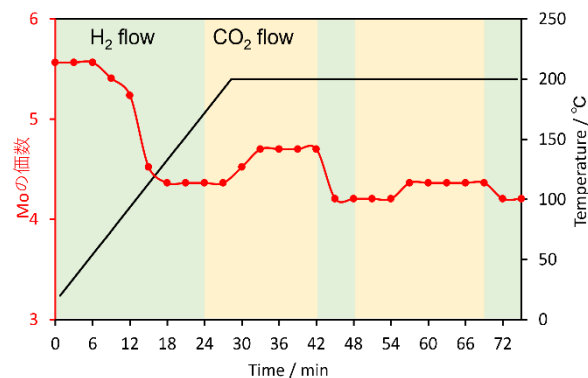


Fig. 1 The change of oxidation state of Mo species in Pt/H_xMoO_{3-y}(200) catalyst during in situ XAFS measurement.

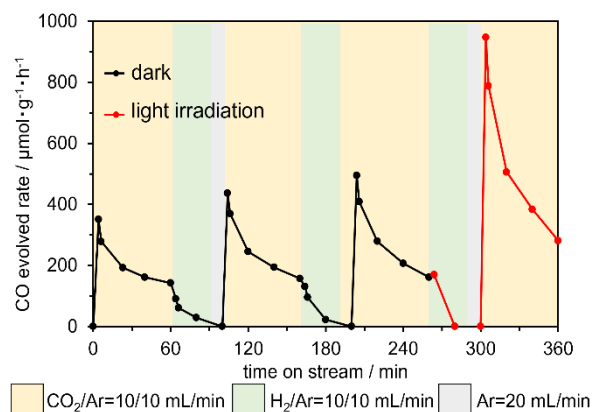


Fig. 2 CO evolved in the reverse water gas shift reaction chemical looping over Pt/H_xMoO_{3-y}(200) with and without visible light irradiation ($\lambda > 450$ nm).

- 1) H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 13898 (2021).
- 2) Y. Kuwahara, T. Mihogi, K. Hamahara, K. Kusu, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **12**, 9902 (2021).

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A13-2A17] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (9)

Chair: Kakeru Fujiwara (Yamagata Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 2:15 PM - 3:30 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A13] Synthesis of CaO-based composite oxides from iron & steel making slags and their applications in CO₂ capture

○ Yasutaka Kuwahara^{1,2}, Aiko Hanaki¹, Hiromi Yamashita¹ (1. Osaka University, 2. JST PRESTO)

2:15 PM - 2:30 PM

[2A14] Effect of Cr addition to PdAg binary alloy catalysts on hydrogen production from formic acid

○ Tatsuya Fujita¹, Kohsuke Mori¹, Hiromi Yamashita¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University,)

2:30 PM - 2:45 PM

[2A15] Formic Acid Synthesis by CO₂ Hydrogenation using Pd Nanoparticle Catalyst modified with GaO_x

○ Kohsuke MORI¹, Hiroto Hata¹, Hiromi Yamashita¹ (1. Osaka University)

2:45 PM - 3:00 PM

[2A16] Fluoride-catalyzed Synthesis of Formic Acid and Methanol from CO₂ and Waste Silicon

○ Ken Motokura^{1,2}, Kaiki Nakao², Chihiro Nakagawa², Yuichi Manaka^{3,2} (1. Yokohama National University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

3:00 PM - 3:15 PM

[2A17] Eco-friendly synthesis of polyurethane raw materials from 1 atmosphere of CO₂

○ Katsuhiko Takeuchi¹, Ming-Yu Chen¹, Hiroki Koizumi¹, Kazuhiro Matsumoto¹, Norihisa Fukaya¹, Yoong-Kee Choe¹, Shinji Shigeyasu², Seiji Matsumoto², Satoshi Hamura², Jun-Chul Choi¹ (1. AIST, 2. Tosoh Corporation)

3:15 PM - 3:30 PM

鉄鋼スラグを原料とした CaO 系酸化物複合体への転換と CO₂ 回収への応用

(大阪大*・さがけ**)○桑原 泰隆*,**・花木 愛子*・山下 弘巳*

1. 緒言

製鉄産業では、高炉で鉄鉱石を還元する過程で高炉スラグが、転炉で銑鉄を精錬し鉄鋼を生産する過程で転炉スラグがそれぞれ副生成される。これらスラグの大部分はセメントやコンクリートなどの原料として再利用されているが、転炉スラグは FeO 含有量が多い特異な組成を持つため高炉スラグに比べて再利用が難しく、新しい利用法の開発が求められている。我々は最近、高炉スラグを CaO-多孔質シリカ複合体へと変換するプロセスを開発するとともに、複合体に含まれる結晶性 CaO の特性を利用した CO₂ 吸着への応用を行っている¹⁾。転炉スラグを原料にして同様の CO₂ 吸着材が合成できれば、転炉スラグの有効利用につながるとともに、CO₂ 回収貯留(CCS)に必要な CO₂ 吸着材を鉄鋼産業から安価かつ大量に供給できる可能性がある。本研究では簡便なプロセスにより転炉スラグから CaO 系酸化物複合体を合成し、その CO₂ 吸着性能について評価した²⁾。

2. 実験

転炉スラグを 3 mol/L のギ酸を用いて溶解させた。この溶液に細孔形成剤(Pluronic P123)を加え、100 °C で 24 h 加熱し、蒸発乾固して水分を取り除き、600 °C で焼成することにより、転炉スラグ由来金属成分を全て含んだ CaO-Fe₃O₄-SiO₂ 複合体(Cslag CFS)を合成した。ギ酸に代えて、3 mol/L の硝酸、塩酸でも同様に合成し、酸の影響を調査した。試料の構造は XRD, N₂ 吸脱着測定, TEM, STEM-EDX により評価した。CO₂ 吸脱着性能は、熱重量分析装置を用い、700 °C, 10% CO₂/N₂ 流通下での試料の重量変化を測定することで評価した。

3. 結果および考察

XRD 測定では、高角度側に CaCO₃(CaO)と Fe₃O₄ 由来の回折パターンが、低角度側にメソポーラスシリカの規則配列に由来するピークが確認された。N₂ 吸脱着測定より比表面積は約 64 m²/g、細孔径は 12 nm と見積もられ、原料の転炉スラグと比べて高い比表面積およびメソ細孔を有していることが分かった。さらに、TEM 観察では、形状とコントラストが異なる 3 種類の粒子が観察された。STEM-EDX および電子線回折から、結晶性の CaO 粒子と Fe₃O₄ 粒子、非晶質 SiO₂ を主成分とする粒子が観察された(Fig. 1)。これらのことから、転炉スラグを原料として CaO-Fe₃O₄-SiO₂ 複合体が得られたことがわかった。

CO₂ 吸着性能を評価したところ、転炉スラグを用いて合成した試料は 700 °C にて可逆的に CO₂ を吸脱着できることが確認された(Fig. 2)。単位重量当たり

の CO₂ 吸着量は 0.234 g-CO₂/g であり、溶解酸として硝酸や塩酸を用いた場合にはこのような高い CO₂ 吸着量は得られなかった。高炉スラグを原料とした場合と比べると、CO₂ 吸着量は約 1.2 倍に向上し、繰り返し吸脱着試験における再利用性も向上した。これは原料の転炉スラグに含まれる CaO 成分が多かったことに加え、SiO₂ 成分が少なく、高温使用時に不活性なカルシウムシリケート相の生成が抑制されたためだと考えられた。

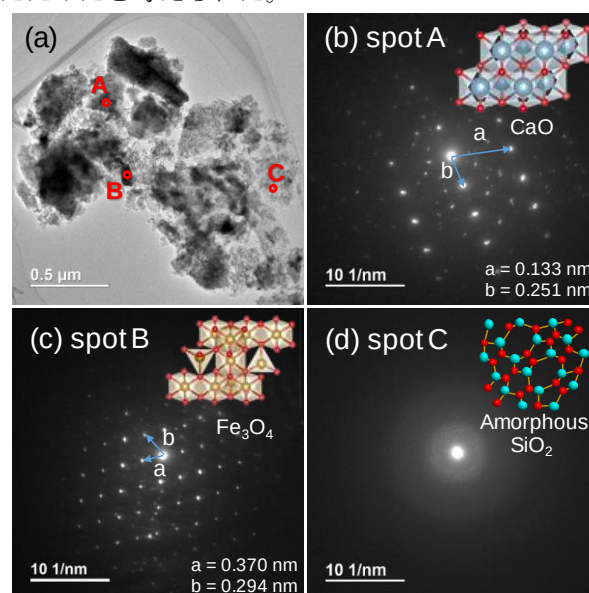


Fig. 1 (a) STEM image of Cslag CFS and SAED images for (b) spot A, (c) spot B, and (d) spot C, respectively.

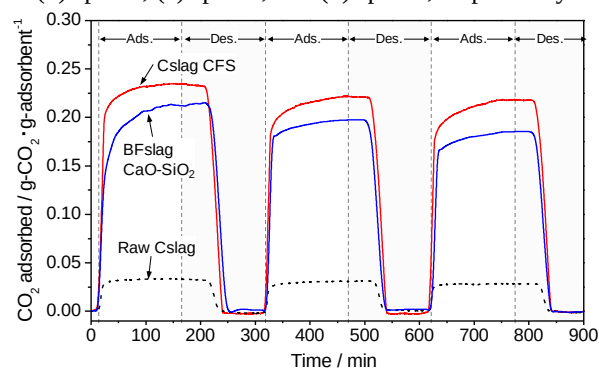


Fig. 2 CO₂ adsorption/desorption test using CaO-Fe₃O₄-SiO₂ composite synthesized from converter slag (Cslag CFS), CaO-SiO₂ composite synthesized from blast furnace slag (BFslag CaO-SiO₂), and raw converter slag (Adsorption: 700 °C in 10% CO₂/N₂ for 150 min, Desorption: 700 °C in N₂ for 150 min).

1) Y. Kuwahara, A. Hanaki, H. Yamashita, *Green Chem.*, **22**, 3759 (2020).

2) Y. Kuwahara, A. Hanaki, H. Yamashita, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, 372 (2022).

ギ酸からの水素生成反応における

PdAg 二元系合金触媒への Cr 添加の効果

(大阪大)○^{ふじた たつや}藤田達也・^{もり こうすけ}森浩亮・^{やました ひろみ}山下弘巳

1. 緒言

ギ酸(HCOOH)は、安価で爆発性がなく、常温で液体であるため、貯蔵・輸送が容易であることから水素エネルギーキャリアとして注目されている。ギ酸を水素キャリアとして用いるためには、ギ酸を高効率に分解し、水素を生成する触媒の開発が必要とされている。我々は、PdAg ナノ粒子担持アミン修飾メソポーラスカーボン(MSC)触媒がギ酸分解反応において優れた活性を示すことを報告している。本研究では、PdAg 合金ナノ粒子への第3元素添加により、さらなる活性向上を目指した。

2. 実験

アミノ基修飾した MSC 担体上に Pd の前駆体(Pd(NO₃)₂)、Ag の前駆体(AgNO₃)、Cr(NO₃)₃・9H₂O 等の第3元素前駆体を含浸担持し、NaBH₄ による化学還元を行うことで PdAgM/amine-MSC (M=Cr, Mn, Ni, Co, Fe, Zn, Ga, Cu)を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとしては HAADF-STEM 観察、XAFS 測定などを行った。

ギ酸分解反応は、シュレンク管に触媒 50mg、10M のギ酸を投入し、75°C で反応させ行った。水素生成量の定量には、ガスビュレットを用いた発生ガス定量装置を用い、反応開始時からのガスシリンダー内の水面減少量から気体発生量を測定し、反応活性を評価した。

3. 実験結果および考察

ギ酸分解反応において、PdAg/amine-MSC 触媒に第3元素として Cr, Mn, Ni, Co を添加したとき活性の向上が見られた。特に Cr を添加したとき最も効果的であり、PdAg と比較して活性が約 1.6 倍向上し(Fig. 1)、初期ターンオーバー頻度(TOF)=6898 h⁻¹ という優れた活性を示した。HAADF-STEM 観察からナノ粒子が担体上に高分散に担持できており、EDX マッピングから Pd,Ag,Cr が同じ位置に存在していること、カーボン担体を均一にアミノ基修飾できていることが確認できた(Fig.2)。

また、XAFS 測定より、Pd と Ag は合金化しており、Cr は3価の酸化物として PdAg 合金ナノ粒子表面に存在していることがわかった。

重水素同位体効果から、PdAg 合金ナノ粒子への Cr 酸化物修飾により C-H 結合の開裂の過程が促進されていること、H₂-D₂ 交換反応により、H₂ 脱離の過程が促進されていることがわかった。また、DFT 計算からも Cr 酸化物修飾により、PdAg のときよりも電子リッチな Pd 種が形成され、それにより C-H 結合の開裂、および H₂ 脱離の過程が促進されていることが示唆された。

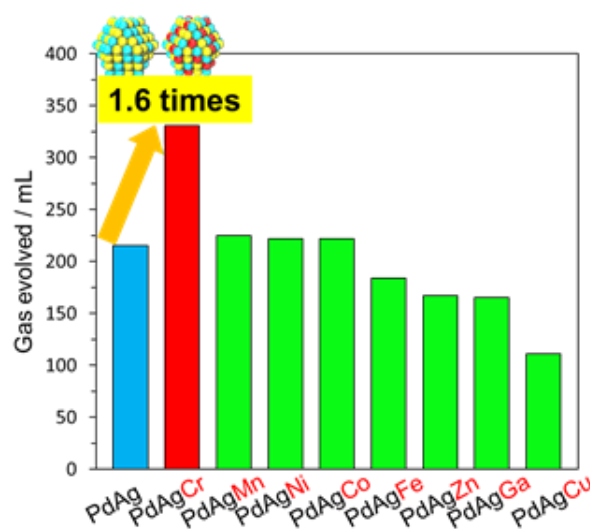


Fig. 1 The catalytic activity of ternary alloy catalyst supported on amine-MSC in H₂ production from formic acid

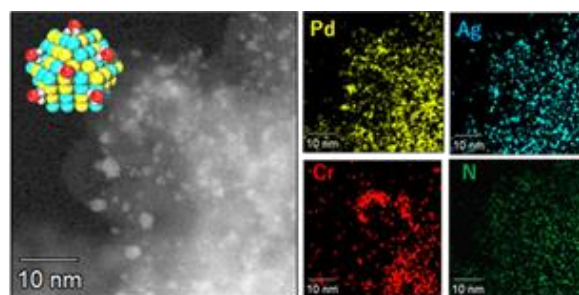


Fig. 2 STEM image and EDX mapping of PdAgCr supported on amine-MSC

1) S. Masuda, K. Mori, Y. Futamura, H. Yamashita, *ACS Catal.* **8**, 2277–2285 (2018)

GaO_x 修飾 Pd ナノ粒子触媒を用いた CO₂ 水素化によるギ酸合成(大阪大工) 〇森 ^{もり} 浩亮・畑 ^{こうすけ} 拓仁・山下 ^{はた} 弘巳 ^{ひろと} ^{やました} ^{ひろみ}

1. 緒言

高密度の液体水素キャリアを安全に貯蔵・運搬し、必要に応じて高効率に水素を発生させる水素貯蔵・発生システムが有望視されている。中でもギ酸は毒性が低く、高い安定性をもち、脱水素に必要なエネルギーも低く理想的な水素キャリアに成り得る。さらに二酸化炭素の水素化($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$)により合成できることから、再生可能な水素エネルギーキャリアとしても注目されている。我々は、酸化物クラスター修飾という新たな手法を提案し、活性金属ナノ粒子触媒の電子状態制御に基づく触媒活性の向上を目指している。本研究では、CO₂からのギ酸合成に活性な Pd ナノ粒子を第 13 族元素 (Ga, Al, B) の酸化物クラスターで表面修飾することで、触媒活性の向上を検討した。

2. 実験

担体である *g*-C₃N₄ (CN) に Pd 前駆体として Na₂PdCl₄ 水溶液および Ga(NO₃)₃·*x*H₂O 等の第 13 族元素前駆体を加え含浸担持したのち、NaBH₄ による化学還元を行い Pd@GaO_x/CN 等の触媒を調製した。ギ酸合成には反応容器としてオートクレーブを用い、触媒 10 mg、H₂ ガスおよび CO₂ ガス各 1MPa、1M の NaHCO₃ 水溶液を封入して 100 °C で攪拌することで反応を行った。

3. 結果および考察

Pd@GaO_x/CN の HAADF-STEM 像から、5 nm 程度の均一なナノ粒子が CN 上に高分散に担持されている様子が観察された(Fig. 1a)。EDX 元素マッピング (Fig. 1b-d)、XAFS 等の分析結果より、Pd ナノ粒子近傍に GaO_x が存在していることが分かった。ギ酸合成反応において、第 13 族元素の添加はいずれも触媒活性を向上させた。特に、Pd@GaO/CN が最も高い活性を示し、表面露出 Pd 当たりの TON は Pd/CN の約 6 倍であった(Fig. 2)。HD 交換反応($\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD}$)の反応速度定数 *K*_{HD} から水素開裂能を評価したところ Ga 修飾により水素開裂能が向上していることが明らかになった。また、理論計算から第 13 族元素修飾は Pd 表面に電荷の不均衡を生じさせ(Fig. 3)、水素開裂ステップだけでなく、HCO₃⁻の吸着も促進させていることが示された。

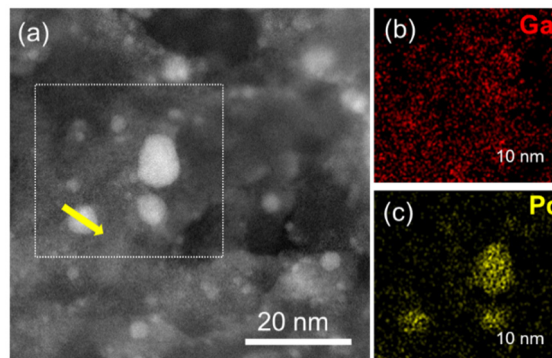


Fig. 1 (a) HAADF-STEM image of PdGa/CN, (c) and (c) EDX mapping of Pd and Ga.

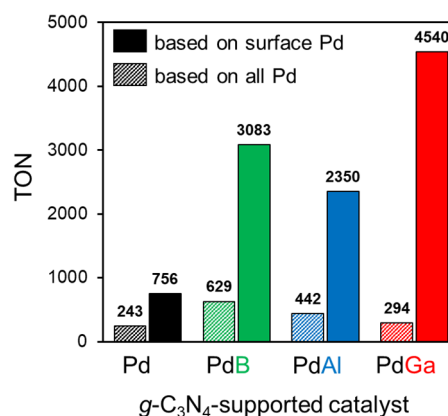


Fig. 2 TON in the CO₂ hydrogenation to FA

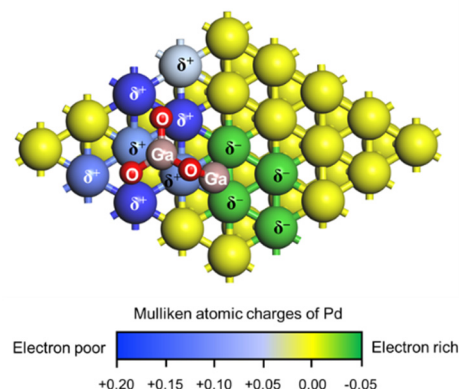


Fig. 3 Atomic charge of Pd@GaO_x/CN

フッ化物触媒による CO₂ と廃棄金属ケイ素からの ギ酸・メタノール合成

(横国大*・東工大**・産総研***) ○本倉 健*,**・中尾 海輝**・中川 智尋**・眞中 雄一*,***

1. 緒言

二酸化炭素 (CO₂) の還元的変換反応によるギ酸やメタノールの合成が注目されている。還元反応には還元剤が必須であり、水素 (H₂) を還元剤とする触媒反応系が多数報告されている。¹⁾ 一方で、ヒドロシラン (R₃Si-H) を用いる CO₂ の還元反応に関しても研究が進展しており、金属錯体触媒や有機分子触媒が報告されてきた。²⁾

本研究では、ヒドロシランによる CO₂ 還元における反応機構に基づき、金属ケイ素 (Si) の還元剤としての活用を着想した。金属ケイ素は太陽光パネルの廃棄・リサイクル工程において回収できる可能性がある。太陽光パネルのほとんどはシリコン型であり、シリコンは重量当たり 2~3% を占める。³⁾ 国内における将来の電源構成の目標値として太陽光発電は 14~16% (2030 年度) であり⁴⁾、太陽光パネルの耐用年数から考えて、2050 年には世界で 60-78 メガトンのパネルが廃棄されると見積もられている。⁵⁾

当研究室では、ジシラン (R₃Si-SiR₃) を用いる CO₂ の還元反応において、tetrabutylammonium fluoride (TBAF) が有効な触媒となることを見出している。⁶⁾ 反応機構として、Si-Si 結合の切断と Si-H 種の系中での発生、この Si-H 種による CO₂ のギ酸への還元が推定される。そこで、CO₂ 還元反応において、ジシランと同様に Si-Si 結合を有する金属ケイ素の活用を検討した。⁷⁾

2. 実験

シリコンとして太陽光パネル製造工程で廃棄されるものの同等の Czochralski 単結晶シリコンを用いた。このシリコンウエハをアルミナ乳鉢を用いて粉碎し、篩を用いて粒子径を整えた。触媒反応では、シリコン粉末に、10 mmol の水を添加し、任意の圧力の CO₂ 雰囲気下、触媒量の TBAF と DMSO 溶媒を加え、加熱攪拌を行った。反応の生成物は GC-MS、GC-FID および ¹H NMR を用いて定性・定量した。

3. 結果および考察

まず、種々のフッ化物塩を用いて常圧 CO₂ と 40 μm 以下に整粒したシリコン粉末との反応を行った。0.05 mmol の TBAF を用いると常圧 CO₂ 雰囲気・95℃において 0.5 mmol 以上のギ酸の生成が確認された。一方で、他のアニオンをもつ TBA 塩では反応は全く進行しなかった。フッ化物としては、フッ化セシウム、フッ化カリウムを用いたときもギ酸の生成が確認された。また、水を添加しない場合、ギ酸はほと

んど生成しなかった。

生成したギ酸が CO₂ 由来であることを確認するため、¹³CO₂ を用いる反応を実施した。反応液の ¹H NMR 測定結果から、生成したギ酸のホルミル基に結合した水素のシグナルの分裂が確認された。これは、¹H-¹³C カップリングに由来する。その他、¹³C NMR, GC-MS 測定より、ギ酸に ¹³C が導入されていることが確認され、CO₂ がギ酸へと還元されていることが示された。

ギ酸の収率向上を目指し、反応器にステンレス製オートクレーヴを用いて CO₂ 量を制限・CO₂ を加圧して実験を行った (Table 1)。条件検討の結果、CO₂ 基準の収率は最高で 68% まで向上した。

Table 1. CO₂ conversion reaction catalyzed by TBAF with powdered silicon as a reducing agent

$\text{CO}_2 + \begin{matrix} \text{Si} \\ \text{(powdered wafer)} \\ \text{(5 mmol)} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{(10 mmol)} \end{matrix} \xrightarrow[\text{DMSO (2 mL)}]{\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \text{ (0.85 mmol)}} \text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 95 °C, 24 h			
Reactor	CO ₂ (atm)	Formic acid (mmol)	Yield based on CO ₂ (%)
Autoclave	1.0	0.82	68
Autoclave	5.0	1.05	17
Autoclave	9.2	1.75	16

触媒量と添加剤の最適化によるメタノールの合成、および反応後の固体の XPS 分析に基づく反応機構に関しても、発表において報告する。

参考文献

- 1) W.-H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, E. Fujita, *Chem. Rev.* **115**, 12936 (2015).
- 2) Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, and M. Beller, *Nat. Commun.* **6**, 1 (2015); R. A. Pramudita and K. Motokura, *Green Chem.* **20**, 4834 (2018).
- 3) M. Peplow, *ACS Cent. Sci.* **8**, 299 (2022).
- 4) <https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/> (資源エネルギー庁)
- 5) S. Weckend, A. Wade, G. A. Heath, *End of Life Management: Solar Photovoltaic Panels*, IRENA And IEA-PVPS, 2016.
- 6) K. Motokura, M. Naijo, S. Yamaguchi, A. Miyaji, T. Baba, *Chem. Lett.* **44**, 1464 (2015).
- 7) R. A. Pramudita, K. Nakao, C. Nakagawa, R. Wang, T. Mochizuki, H. Takato, Y. Manaka, K. Motokura, *Energy Adv.* **1**, 385 (2022).

1 気圧 CO₂ を原料とした環境調和的なポリウレタン原料合成

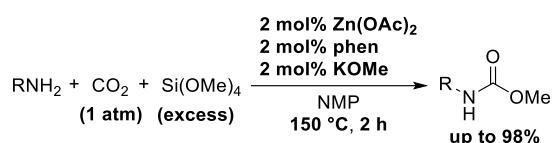
(産業技術総合研究所*・東ソー株式会社**)

○竹内 勝彦*・陳 銘予*・小泉 博基*・松本 和弘*・深谷 訓久*・崔 隆基*・

重安 真治**・松本 清児**・羽村 敏**・崔 準哲*

1. 緒言

我々の研究グループでは、再生・再利用が可能な反応剤である Si(OMe)₄ と、Zn(OAc)₂/phen (phen = 1,10-phenanthroline) 触媒を用いることで、アミンと CO₂ からポリウレタン原料前駆体として期待される有機カルバメート (RNHCOOR') を環境調和的に合成する手法を開発した^[1]。しかし、この手法では高い CO₂ 圧力 (50 atm) と長い反応時間 (150 °C、24 時間) が必要であり、工業プロセスに展開するためには反応効率を大幅に改善する必要がある。本発表では、この Si(OMe)₄ および Zn(OAc)₂/phen 触媒を用いたカルバメート合成反応について、実験と計算の両面から反応機構を明らかにし、その結果に基づいて反応系を改良することで、反応効率の大幅な向上に成功したことを報告する (図 1) ^[2]。

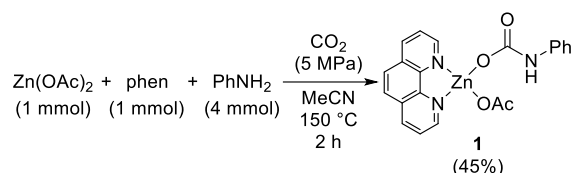
図 1. 1 気圧 CO₂ からの有機カルバメート合成

2. 実験

Zn(OAc)₂、phen、アニリンを CO₂ 加圧下で反応させることで、反応中間体として想定していた亜鉛カルバメート錯体 Zn(OAc)(OC(=O)NHPh) (**1**) の別途合成を検討した。また、DFT 計算による反応経路探索を行った。さらに、中間体 **1** の反応性調査と DFT 計算による反応経路探索から明らかとなった律速段階の情報を元に、反応系の改良に取り組んだ。

3. 結果および考察

まず、Zn(OAc)(OC(=O)NHPh) (**1**) の合成・単離に成功した (図 2)。次に、**1** が Si(OMe)₄ と化学量論的に反応し、有機カルバメートを与えることを明らかにした。さらに、DFT 計算から、この **1** と Si(OMe)₄ との反応が触媒サイクルの律速段階であること、不安定な五配位ケイ素種を経由して反応が進行することを見出した。

図 2. 亜鉛カルバメート錯体中間体 **1** の別途合成

そこで、この律速段階を加速するために、溶媒量の Si(OMe)₄ を使用したところ、CO₂ 圧力を 1 気圧に低減することに成功した (表 1, entry 1)。続いて、反応を加速するために、反応温度を下げて添加剤の探索を行ったところ、Si(OMe)₄ と反応して活性な五配位ケイ素種を与えることが知られている KOMe や KF を加えると反応が加速された (表 1, entries 3, 4)。さらに、KOMe の良溶媒である NMP を添加すると反応がより加速された (表 1, entry 5)。最終的に、CO₂ 圧力 1 気圧、反応時間 2 時間、反応温度 150 °C という反応条件で、有機カルバメートを高収率で合成することに成功した (表 1, entry 6)。また、本手法は工業的に重要なポリウレタン原料であるジカルバメートの合成にも適用可能であった。

表 1. カルバメート合成の反応条件最適化

$\text{PhNH}_2 + \text{Si(OMe)}_4 + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{temp., time}]{\begin{matrix} 2 \text{ mol\% Zn(OAc)}_2 \\ 2 \text{ mol\% phen} \\ 2 \text{ mol\% additive} \end{matrix}} \text{Ph-NH-CO-OMe}$				
entry	additive	temp. (°C)	time (h)	yield (%) ^a
1	-	150	6	91
2	-	130	3	22
3	KOMe	130	3	62
4	KF	130	3	46
5	KOMe + NMP (2 mL)	130	3	96
6	KOMe + NMP (1 mL)	150	2	96

^aYields were determined by ¹H NMR analysis using mesitylene as an internal standard.

・謝辞

本研究成果ははカーボンリサイクルファンド 2021 年度研究助成の支援によって得られたものである。

・参考文献

- [1] Q. Zhang, H.-Y. Yuan, N. Fukaya, H. Yasuda, J.-C. Choi, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1501.
 [2] K. Takeuchi and J.-C. Choi et al., *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 18066.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A18-2A21] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (10)

Chair:Keigo Tashiro(Seikei Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 3:45 PM - 4:45 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A18] Feasibility Study of DME Synthesis Process Using Waste Gas as Feedstock and CO₂ Reduction

○Shinsei Shiotani¹, Kazuhiro Takeda¹, Kaoru Takeishi¹ (1. Shizuoka University)

3:45 PM - 4:00 PM

[2A19] Development of visible light-driven synthesis system from carbon dioxide to produce unsaturated dicarboxylic acid

○Mika Takeuchi¹, Masanobu Higashi², Yutaka Amao^{1,2} (1. Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis (Recap), Osaka Metropolitan University)

4:00 PM - 4:15 PM

[2A20] One-pot synthesis of ingredients of biodegradable polymer from CO₂ and acetone using bio/visible-light absorption dye

○Yu Kita¹, Masanobu Higashi², Yutaka Amao² (1. Graduate School of Science, Osaka City University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University)

4:15 PM - 4:30 PM

[2A21] Development of the photochemical CO₂ fixation reaction on the aromatic amine

○Kyosuke Gomi¹, Takeshi Matsumoto¹, Shuhei Yasuda¹, Junko N. Kondo¹, Toshiyuki Yokoi¹ (1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)

4:30 PM - 4:45 PM

廃棄物処理ガスを原料とする DME 製造プロセスの実現可能性と CO₂ 削減の検討

(静大工) ○塩谷 真生・武田 和宏・武石 薫

1. 緒言

化学プラントを始めとする大規模プラントにおいて CO₂削減は重要な課題である。廃棄物処理場から出る排ガスは各成分ガスに分けられたのち工業利用する際、多量の CO₂を排出し、多くのエネルギーを消費する。そこで、これら排ガスを原料とし他の有用な物質を製造するプロセスが実現できれば省エネルギー、資源の有効活用化の観点から非常に有意義である。

DME（ジメチルエーテル）は、燃焼時のクリーンさや、水素と一酸化炭素や二酸化炭素があれば合成できるという原料調達の幅広さから注目されている次世代燃料である。また、物性が LP ガスと類似しており、既存インフラ技術が流用できる点も優れている。

廃棄物処理ガスを原料とし、DME の製造を行えるプロセスが実現すれば、資源の有効利用化や昨今のエネルギー問題の解決に対して寄与することができる。しかし、このプロセスの実現に向けた実現可能性の検討については未開拓である。

そこで本研究では廃棄物処理ガスを原料とする DME 製造プラントの実現可能性とそれによる CO₂削減について検討する。

2. 実験方法

検討を行うにあたって、プロセスシュミレーターの HYSYS¹⁾を用いた。HYSYS 内でプロセスを作成し、その結果からプラントのコスト推算や CO₂ 排出量の調査を行うことで、プロセスの経済面、環境面からの実現可能性の評価した。

3. 結果

設計したプロセスの PFD(Process Flow Diagram)を図 1 に示す。

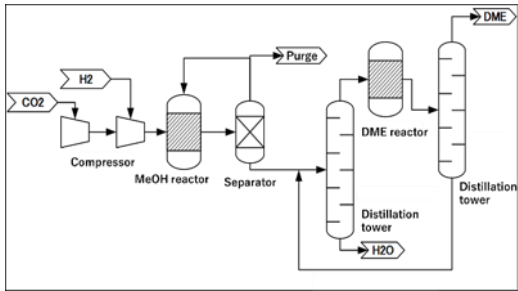


図 1 設計したプロセスの PFD

プロセスの設計結果および CO₂ 排出量の主要結果を表 1 に示す。またプラントコストを表 2 に示す。

表 1 プロセス主要結果

Raw material CO2	1690 kmol/h
Raw material H2	7500 kmol/h
DME production	781 kmol/h
DME purity	99 mol%
CO2 emissions	611 kmol/h

プラントのコスト推算には Bare Module Cost Estimation 法²⁾を用いた。この推算法では、機器購入コストに、圧力や機器材料による影響を考慮した係数をかけることで機器の設置コストを算出する。そこへプラント建設時の予備費用を足してプラント建設コストとする。

これを用いて設計したプラントの建設費を推算したところ表 2 に示すようになった。

表 2 プラントコスト

Process vessel	\$3,811,928
Heat exchanger	\$5,374,384
Electronic pump	\$93,763
Electronic compressor	\$53,819,432
Bare module cost	\$63,099,508
Plant construction	\$74,457,419

表 2 よりプロセスのコストのうち、コンプレッサーにかかる費用が最も多いとわかった。また、CO₂ 排出量についても、コンプレッサーの占める割合が 6 割であった。これは本プロセスが非常に高圧であるためである。

4. 結言

廃棄物処理ガスを用いた DME 製造プロセスの設計と評価を行った。今後は様々な条件のプロセスについて同様にプロセスの設計とそのコストや CO₂ 排出量の調査を行い、実現可能性に向けた課題を明らかにしていく。

参考文献

1) AspenHYSYS,
<https://www.aspentech.com/ja/products/engineering/aspen-hysys>

二酸化炭素を原料とする可視光駆動型不飽和ジカルボン酸の合成系構築

(大阪公大) ○^{たけうち}竹内 ^{みか}未佳・^{ひがし}東 ^{まさのぶ}正信・^{あまお}天尾 ^{ゆたか}豊

1. 緒言

フマル酸は不飽和ポリエステル樹脂や生分解性高分子として知られているポリブチレンサクシネートの原料である極めて有用な不飽和ジカルボン酸である。現在、フマル酸は石油資源を原料に用いて合成されているため製造過程における多量のCO₂排出が問題とされており、持続可能な社会実現の観点からは、より環境負荷の少ないフマル酸合成法の開発が求められている。これらの背景より本研究では、可視光を駆動力に用いて地球温暖化の原因物質である二酸化炭素をバイオマス由来化合物であるピルビン酸へと固定し、L-リンゴ酸を経てフマル酸を合成することを試みた。熱力学的に安定な二酸化炭素の固定には効果的な触媒を選択する必要がある、本研究では温和な条件下でも高い選択性を持つ生体触媒に着目した。脱炭酸リンゴ酸脱水素酵素 (MDH) は補酵素 NADH 存在下でピルビン酸への炭酸固定反応を触媒し L-リンゴ酸を生成する。フマラーゼ (FUM) は L-リンゴ酸脱水反応を触媒しフマル酸を生成する。なお、すでに図 1 (a) に示す、MDH および FUM を用いたピルビン酸および二酸化炭素を原料とするフマル酸合成に成功している¹⁾。図 1 (a) では、MDH の補酵素 NADH が高価であるにもかかわらず犠牲還元剤として働いており、再度 NAD⁺を NADH へと還元することが求められる。そこで、NADH の再生に可視光駆動型酸化還元系 (図 1 (b)) を適用し、電子供与体としてトリエタノールアミン (TEOA)、可視光増感剤として水溶性亜鉛ポルフィリン (ZnTPPS)、触媒として [Cp*Rh(bpy)(H₂O)]²⁺ (Cp*: 1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル、bpy: 2,2'-ビピリジル) を用いて NAD⁺を NADH へと還元する²⁾。本研究では、図 1 (a) および (b) に示す反応を連結させ、可視光を照射することで二酸化炭素およびピルビン酸からフマル酸をワンポットで合成する可視光駆動型フマル酸合成系の構築を目指した (図 1)。

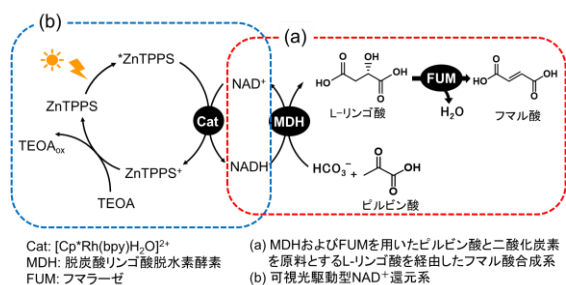


図 1. 二酸化炭素およびピルビン酸を原料とした可視光駆動型ワンポットフマル酸合成系

2. 実験

ピルビン酸 Na (5.0 mM)、MgCl₂ (5.0 mM)、TEOA (0.2 M)、[Cp*Rh(bpy)(H₂O)] (10 μM)、ZnTPPS (10 μM)、NAD⁺ (0.5 mM)、NaHCO₃ (100 mM)、MDH (0.70 U)、FUM (0.50 U) を含む pH 7.8 の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液を 5 mL 調製した。反応溶液を凍結脱気し、気相を CO₂ ガスで置換した後に反応温度を 30 °C にし 250 W ハロゲンランプを用いて可視光を照射することで反応を開始した。生成した L-リンゴ酸およびフマル酸はイオンクロマトグラフを用いて定量・分析した。

3. 結果と考察

照射時間とともに反応中間体である L-リンゴ酸およびフマル酸が増加し、特にフマル酸は 5 時間後まで定常的に生成した (図 2)。さらに 25 時間後のフマル酸生成濃度を調べたところ 94 μM まで増加した。この結果は、MDH および可視光照射により NAD⁺から生成した NADH を用いて二酸化炭素およびピルビン酸から L-リンゴ酸が生成し、続いて FUM の触媒機能により L-リンゴ酸が脱水されることでフマル酸が生成したことを示している。

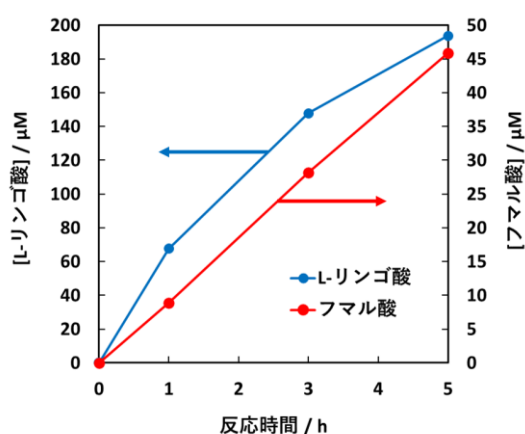


図 2. 可視光駆動型フマル酸合成系における L-リンゴ酸およびフマル酸生成濃度の経時変化

- 1) M. Takeuchi, Y. Amao, *React. Chem. Eng.*, 2022, Advance Article DOI: 10.1039/D2RE00039C
- 2) E. Steckhan, S. Herrmann, R. Ruppert, J. Thommes, C. Wandrey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 29, 388 (1990)

生体/可視光吸収色素を用いた CO₂ およびアセトンから 生分解性高分子原料のワンポット合成

（大阪市大*・大阪公大**） ○紀太^{きた} 悠^{ゆう}・東^{ひがし} 正信^{まさのぶ}**・天尾^{あま} 豊^お**
ゆたか

1. 緒言

二酸化炭素を資源として捉え、有用な化学品へと変換する CCU 技術は、気候変動だけでなく枯渇資源問題に対する解決策の一つとして注目されている。熱力学的に安定な二酸化炭素を有機分子へと固定するには、有用な触媒を選定する必要がある、アセトンカルボキシラーゼ（AC）は二酸化炭素をアセトンに固定可能な生体触媒である。

当研究室では、AC および 3-ヒドロキシ酪酸脱水素酵素（HBDH）を含む酵素抽出液を利用し、二酸化炭素およびアセトンから生分解性高分子材料である 3-ヒドロキシ酪酸をワンポットで合成可能な反応系を報告した¹。しかしながら、HBDH の天然補酵素 NADH は高価であるにも関わらず、AC の触媒作用により生成したアセト酢酸の還元反応に伴い NAD⁺ へと酸化される。そこで本研究は、可視光利用により NAD⁺ から NADH へ還元可能な可視光駆動型 NADH 再生系に着目し²、可視光駆動型 NADH 再生系に HBDH を添加することでアセト酢酸から 3-ヒドロキシ酪酸が合成可能な光還元系の構築に成功した（図 1. (a)）。さらに、AC およびアセト酢酸光還元系を連結し、二酸化炭素およびアセトンから 3-ヒドロキシ酪酸が合成可能な光化学系を構築した（図 1）。最終的に、炭素源として HCO₃⁻ でなく火力発電排気ガスに含まれる CO₂ 濃度と同程度の CO₂:N₂ 混合ガス（15%:85%）を図 1 の系に適用することで低濃度 CO₂ ガスから直接 3-ヒドロキシ酪酸の合成を試みた。

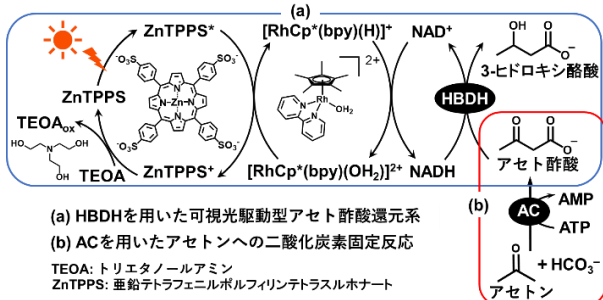


図 1. 生体/光触媒利用による二酸化炭素およびアセトンを原料としたワンポット可視光駆動型 3-ヒドロキシ酪酸合成系

2. 実験

アセトン (0.50 mM)、NaHCO₃ (50 mM)、ATP・2Na (2.0 mM)、MgCl₂ (5.0 mM)、TEOA (0.20 M)、ZnTPPS (50 μM)、[RhCp*(bpy)(OH)₂]²⁺ (5.0 μM)、NAD⁺ (2.0 mM)、酵素抽出液（AC: 0.051 U、HBDH: 0.47 U）を含む pH 7.0 の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液 5.0 mL にハロゲンランプを用い可視光を照射することで反応を開始した。

3. 結果および考察

反応溶液に可視光を照射したところ、図 2 に示すように可視光照射 2 時間まで定常的にアセト酢酸濃度が増加した後減少するのに対し、3-ヒドロキシ酪酸濃度はシグモイド曲線的に増加した。これは AC の触媒作用によって生成したアセト酢酸が、NADH 再生系で生成した NADH を利用し、HBDH の触媒作用により最終的に 3-ヒドロキシ酪酸へと変換されたことを意味している。光照射 7 時間で 407 μM の 3-ヒドロキシ酪酸が生成し、アセト酢酸の 81% が 3-ヒドロキシ酪酸へと変換されており、ワンポットで二酸化炭素およびアセトンから 3-ヒドロキシ酪酸が合成可能な光化学系の構築に成功した。

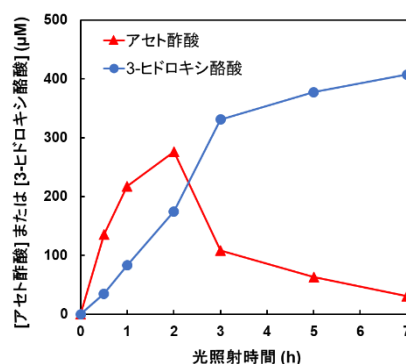


図 2. 光照射時間に対するアセト酢酸および 3-ヒドロキシ酪酸濃度変化

- 1) Y. Kita, R. Fujii, Y. Amao, *Sustain. Energy Fuels*, 投稿中.
- 2) S. H. Lee, J. H. Kim, C. B. Park, *Chem. Eur. J.*, **19**, 4392 (2013).

芳香族アミン上での光化学的 CO₂ 固定化反応の開発

(東京工業大科学技術創成研究院) 五味 杏介・松本 剛・保田 修平・
野村 淳子・横井 俊之

1. 緒言

近年, CO₂ が安価・低毒性, および入手容易な次世代型炭素源として有望視されており, 水素化による還元型 C1 生成物等への変換反応が精力的に研究されている.¹⁾ 一方, それらと同様に注目される技術の一つが, 種々の有機化合物と CO₂ との反応による CO₂ 固定化反応である. これまでに, Rh 錯体触媒共存下での熱反応によるベンゼンからの安息香酸合成²⁾や, イミン系配位子を持つ貴金属錯体, または芳香族化合物を光増感剤として用いた種々の置換オレフィン類の光化学的カルボキシル化³⁾が報告されている. これらはいずれも重要な反応であるが, 量論量の塩基または還元剤の併用が不可欠であり, 種々の犠牲試薬併用を必要としない高原子効率な反応開発が望まれている.⁴⁾ 張らは, 常圧 CO₂ 下での種々の二置換芳香族アミンの光反応により, 対応する芳香族カルボン酸が得られることを報告した.⁵⁾ これらは塩基・還元剤フリーな C(sp²)-H の直接的カルボキシル化として重要であるものの, 二置換芳香族に限定され, 基質汎用性の点で改善の余地を残す.

本研究では一置換芳香族アミンであるアニリンの CO₂ 雰囲気での光反応に注目し, 犠牲試薬フリーな光 CO₂ 固定化反応の開発, および触媒探索を目的に研究を行った.

2. 実験

耐圧光反応器にアニリン, 内部標準としてのドデカン, および脱気した溶媒を導入し, CO₂ 中室温下で Hg-Xe 光源を用いた光照射を行なった. 反応後の反応混合物を ¹H NMR, GC-MS, GC(FID)により分析し, アニリン残存量, および生成物種とその生成量を評価した (図 1).

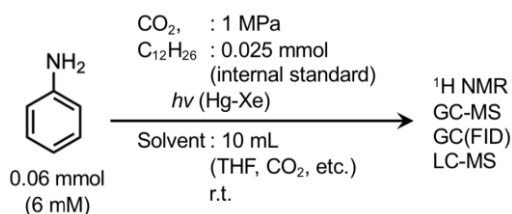


図 1. CO₂ 雰囲気下でのアニリンの光反応.

3. 結果と考察

THF 中, CO₂ 下でアニリンに対し白色光を 24 時間照射した後の混合物の GC-MS 測定により得られたクロマトグラムおよび MS スペクトルを図 2 に示す. 保持時間 9.2 分の MS スペクトルでは, m/z = 119

に親イオンピークを持つ特徴的パターンが確認された. フェニルイソシアネート (PhNCO) のそれとの類似性から, 光反応中または GC-MS での分析中に PhNCO が生成したことが示唆された (図 2). 同様のクロマトグラムおよび MS スペクトルは, アニリンのアルゴン下での光照射, および CO₂ 中暗条件下での反応後生成物中からは確認されず, CO₂ の共存と光照射がフェニルイソシアネートの形成に必須であることを確認した. 本反応混合物中からは C(sp²)-H がカルボキシル化された生成物 (例, アントラニル酸) は観測されず, 本反応条件において, アニリンは二置換芳香族アミンとは異なる反応性を有することが示唆された. 励起光の波長を 290 nm ± 10 nm に限定したところ, 副反応が抑制され, フェニルイソシアネート派生物であるジフェニルウレアの選択率が上昇した. さらに, 反応溶液中への酸の添加により収率が向上した. これらの励起光波長および添加剤効果を考慮した上で, 当日は推定反応機構に関して議論する.

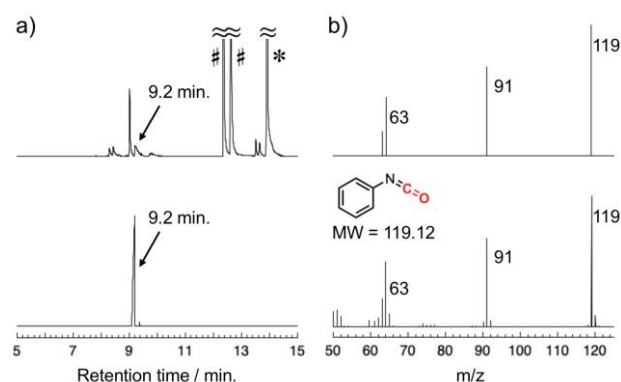


図 2. (top) CO₂ とアニリンの光反応混合物および (bottom) PhNCO の GC-MS 測定により得られた a) クロマトグラムおよび b) 9.2 min. のピーク成分の MS スペクトル; *: C₁₂H₂₆, #: THF 光分解生成物.

- 1) Leitner, W. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 7296 (2016).
- 2) Iwasawa, N. *et al.*, *Chem. Commun.* **50**, 14360 (2014).
- 3) Xi, C. *et al.*, *ChemSusChem* **13**, 6201 (2020).
- 4) Murakami, M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14063 (2015).
- 5) Chang, H.-C. *et al.*, *J. Org. Chem.* **86**, 959 (2021); *Sci. Rep.* **8**, 14623 (2018).