

# 溶媒効果を最大限に活用する気体状環境蓄積物質変換のための液相触媒反応プロセスの設計

日本大学 理工学部 物質応用化学科

梅垣 哲士

## 1. はじめに

二酸化炭素に代表されるような過剰に排出され、環境負荷を与える物質の削減が急務である。これら化合物の有効活用法として水素などの還元性化合物との反応により有用化合物に変換するプロセスが挙げられる。これまで二酸化炭素をギ酸やメタノールなどの基幹化合物に変換するプロセスが報告されており、金属系触媒を使用した液相プロセスで高い変換効率が得られている。<sup>1), 2)</sup>一方で、反応基質である二酸化炭素と水素は気体であり、それらの溶媒への溶解速度の低さから触媒機能が十分に発揮されていない可能性がある。これらの気体を多孔質材料の微細空間に閉じ込めた溶媒中に溶解した場合、バルク溶媒中と比較して大幅に溶解量が増大することが報告されている。<sup>3), 4)</sup>しかし、これらの検討では、上記微細空間内に限定して現象が解析されており、気体が溶媒中に過剰に溶解する現象が触媒とどの程度接触した領域でおこるかについてはこれまでに知見がない。

本研究は、二酸化炭素のような環境に蓄積される気体状含酸素化合物を有用化合物に変換する液相触媒プロセスにおいて、その反応効率に対する溶媒と触媒の接触状態が果たす役割について明らかにし、溶媒効果を最大限に活用するプロセスの設計を試みる。

## 2. 検討内容と実験方法

本研究では、環境蓄積物質である二酸化炭素を液相触媒反応により水素化してギ酸などの有用化合物を得るプロセスで、溶媒と触媒の接触状態がその反応性に与える影響について検討する。この検討にあたっては、溶媒と触媒の接触状態を図1に示すような懸濁状態から湿潤状態までの範囲で考慮し、反応基質である気体の溶媒への溶解性と二酸化炭素水素化の反応効率に対する影響を詳細に解析する。これらの検討において、触媒材料は申請者らがこれまで検討を行ってきたソルボサーマル条件での金属微粒子調製技

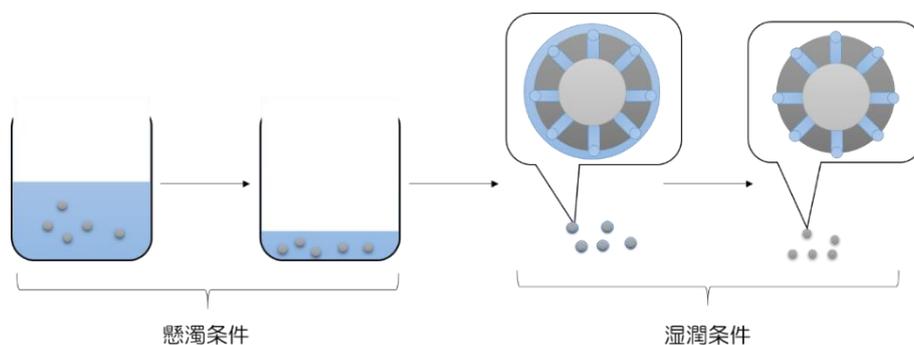


図1. 本研究で検討する溶媒と触媒の接触状態

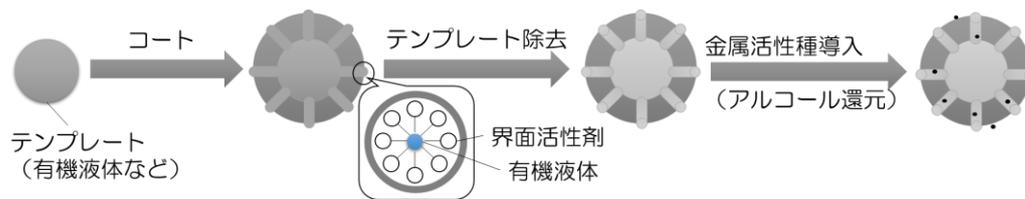


図 2 本研究における触媒調製手順

術<sup>5)</sup>および多孔質材料の一種である多孔質球状中空材料に金属活性種を内包した触媒の調製技術を活用し（図 2 参照）、<sup>6), 7)</sup>各種キャラクタリゼーションおよび二酸化炭素水素化によるギ酸生成に対する活性を評価した。

具体的な実験方法について以下に説明する。

### 2.1 触媒調製

n-ドデシルアミン、L(+)-アルギニンおよび臭化 n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムをイオン交換水に添加し、333 K で攪拌後、テトラエトキシシランを加えてさらに攪拌した。その後、エタノール洗浄、遠心分離および乾燥後、673 K、3 h の条件で焼成し、多孔質球状中空シリカを得た。得られた試料を真空脱気後、塩化ルテニウム水和物およびアンモニア水を含むメタノール溶液に浸漬し、耐圧容器（Parr, 4749）内で 423 K、10 h で還元処理し、目的物であるルテニウム内包多孔質球状中空シリカ触媒を得た。種々の条件で活性試験した前後の触媒の形状を透過型電子顕微鏡（TEM, 日立製作所, FE2000）観察、成分組成をエネルギー分散型 X 線分析（EDS, Bruker, XFlash Mini SVE）により解析した。また、活性試験後の触媒内部におけるギ酸生成を解析するため、拡散反射型赤外分光（DRIFT, 島津製作所, IRSprits）測定を行った。

### 2.2 触媒機能評価

2.1 で得られた触媒を耐圧容器（耐圧硝子工業, TVS-1）に入れ、イオン交換水にトリエチルアミン、水酸化ナトリウムあるいは炭酸水素アンモニウムを添加し、水素および二酸化炭素を  $H_2/CO_2=5/8$  あるいは  $5/0$  MPa で供給し、120°C、1 h 活性試験した。なお、炭酸水素アンモニウムを使用した場合は気体としては水素のみを供給した。反応後の溶液中に生成したギ酸濃度をガスクロマトグラフィーにより分析し、その結果からターンオーバー頻度（TON）として活性を評価した。

## 3. 結果と考察

本研究では、溶液量や反応基質の溶存状態など触媒プロセス条件について検討した。以下にそれぞれの項目について検討した結果を説明する。

### 3.1. プロセス効率に対する溶液量の影響

図 3 に各溶液量におけるギ酸合成に対する TON を示す。この結果より、溶液量 12 mL で最も活性が高くなることが確認された。これらの条件において触媒内に生成したギ酸が存在するかについて確認するため、一方、図 4 に示すような触媒の細孔容積と同量の溶液を浸漬した条件で活性試験を行ったところ、触媒中に生成したギ酸は確認できなかった。

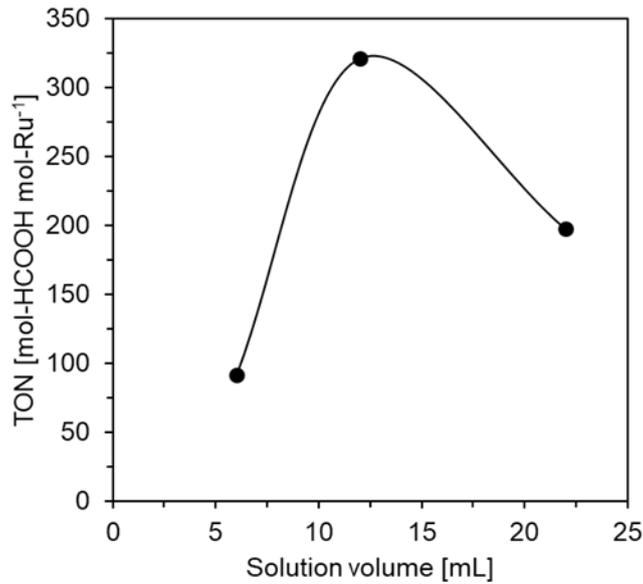


図 3. 各溶液量でのギ酸合成に対する TON

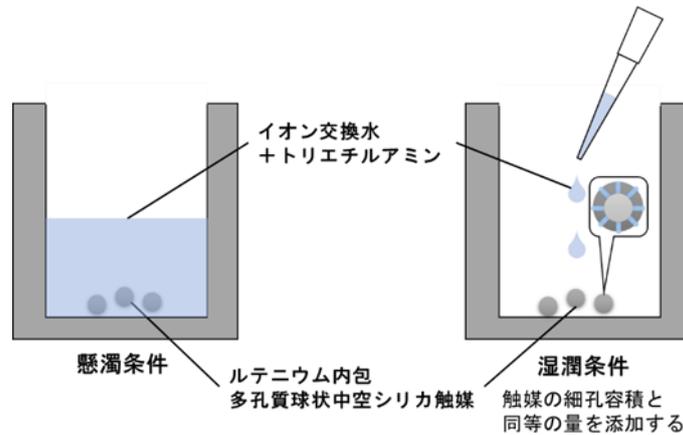


図 4. 活性試験時の溶液の存在状態の検討

ことから、湿潤条件でギ酸が生成していないことが示唆された。この結果は図 5 の各溶液量活性試験した後の試料の DRIFT スペクトルにおいてもギ酸のカルボニル基に由来する  $1750\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が確認できなかったことから示唆される。なお、 $1500\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収はトリエチルアミンの C-H 結合に由来する吸収であり、いずれの触媒にも吸着していることが確認できる。以上の結果より、本反応系において生成したギ酸は溶液内に安定化しており、ある程度の量の溶液内に懸濁された状態で触媒機能が効率的に発現することが示唆された。

### 3.2. 反応基質の溶存状態によるプロセス効率の違い

水素や二酸化炭素は、液相反応において液相への溶解度が小さいあるいは溶解速度が遅いことから反応効率が低下している可能性がある。二酸化炭素の溶解度を考慮する場合、塩基性の物質によってその溶解量あるいは溶解速度が増大することが想定される。さらに、水溶性の炭酸塩を使用することで気体の二酸化炭素が溶解する速度を考慮する必要がなくなる。そこで、本研究では、これまで使用していた塩基であるトリエチルアミンに加え、塩基性物質である水酸化ナトリウムおよび炭酸塩である炭酸水素アンモニ

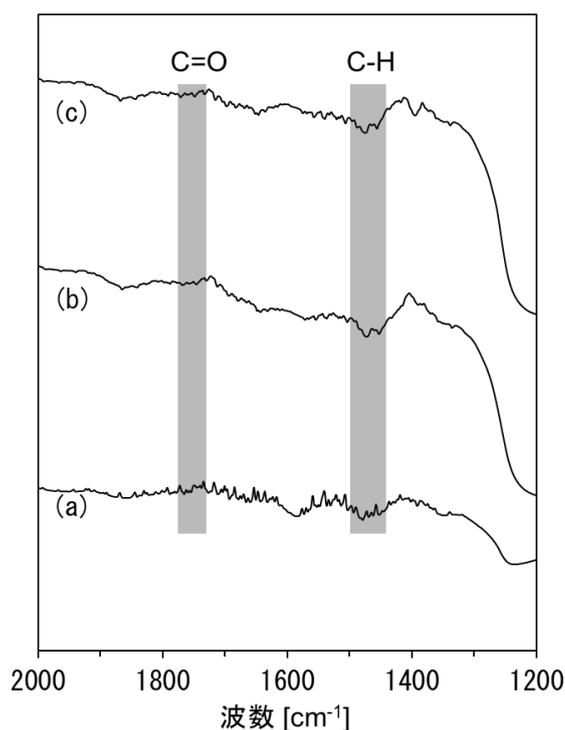


図 5. 各溶液量で活性試験した後の触媒の DRIFT スペクトル

ウムを原料とすることによる影響について検討した。図 6 にそれぞれの塩基および炭酸塩を使用して反応した際のルテニウム内包多孔質球状中空シリカのギ酸合成に対する活性を示す。この結果のうち、炭酸水素アンモニウムを使用した場合の活性は、炭酸水素アンモニウムの飽和溶解度の関係から、トリエチルアミンおよび水酸化ナトリウムの 1/3 程度の量で試験している。この結果より、水酸化ナトリウムを使用した場合、ギ酸は検出できなかった。なお、水酸化ナトリウムを使用した場合、反応後の溶液中に白色の沈殿が多量に生成していることが確認され、炭酸ナトリウムあるいは炭酸水素ナトリウムの沈殿が生成し、二酸化炭素がその生成に消費されたためギ酸が生成しなかったものと考えられる。一方で、炭酸水素アンモニウムを使用した場合、トリエチルアミンを使用した場合と比較して 2 倍弱活性が向上していることが確認できる。この結果より、気相から溶解した二酸化炭素を反応基質とするよりもあらかじめ溶解した炭酸塩由来の炭酸イオン類を反応基質とする方が溶液中の溶存量が多量になり、活性が高くなったことが示唆された。また、生成したギ酸の触媒への吸着の有無を確認するため DRIFT スペクトルを測定したところ、ギ酸のカルボニル基に由来する  $1750\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が確認できなかったことから、いずれの条件においても触媒中に生成したギ酸が存在せず、ギ酸生成が確認されたトリエチルアミンおよび炭酸水素アンモニウムを使用した場合では、生成したギ酸は溶液中に安定して存在することが示唆された。一方、水酸化ナトリウムを使用した際のスペクトルから  $1500\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  付近に炭酸イオンに由来する吸収が確認され、白色の沈殿がナトリウムの炭酸塩であることが示唆された。

本研究では上記の触媒の活性試験後の状態についても解析した。図 8 にそれぞれの塩基あるいは炭酸塩を使用して活性試験を行った前後の触媒の TEM 画像を示す。この結果よ

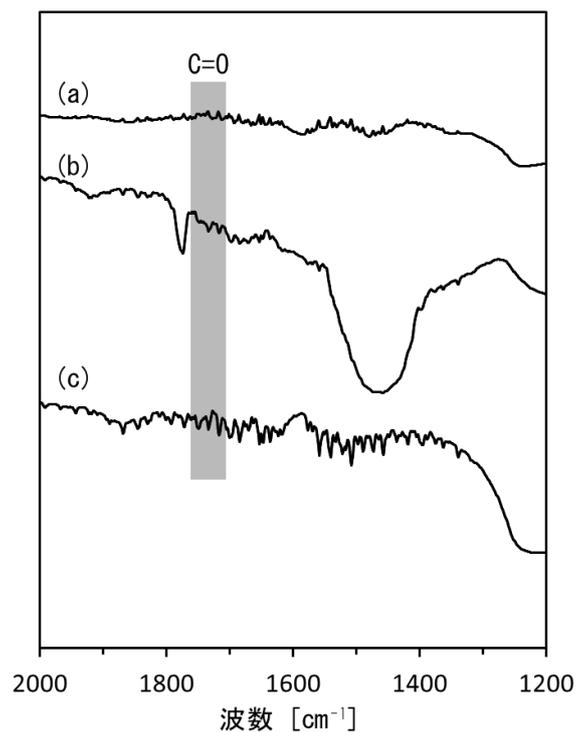


図 6 各塩基および炭酸塩を使用した際のギ酸合成に対する TON

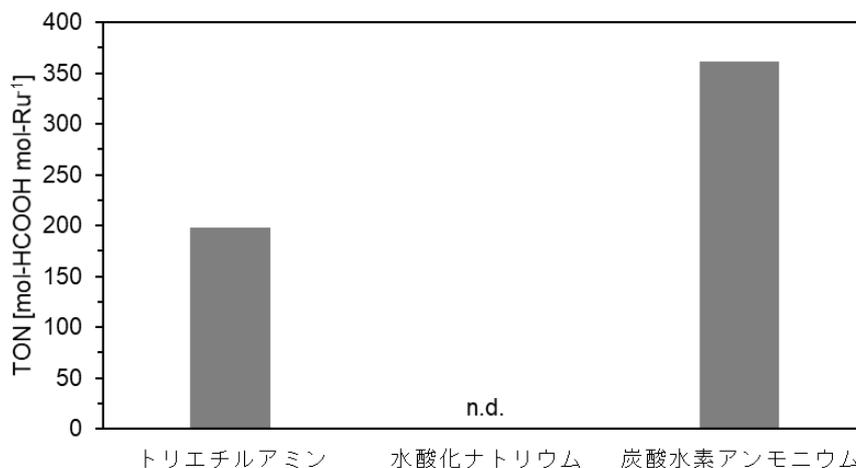


図 7. 各塩基あるいは炭酸塩を使用して活性試験した後の触媒の DRIFT スペクトル

り、(a)の活性試験前の試料と比較して(b)のトリエチルアミンおよび(d)の炭酸水素アンモニウムを使用して試験した後の試料では顕著な形状の違いは確認できなかった。一方、(c)の水酸化ナトリウムを使用して試験した試料においては、大きな塊状の粒子が確認され、活性試験後に白色沈殿が生成したことおよび DRIFT スペクトルの結果から炭酸塩に由来する吸収が確認されたことから、この粒子がナトリウムの炭酸塩であることが示唆された。一方、EDSの結果から上記それぞれの条件について活性試験前後の試料の組成を解析したところ、いずれの条件においても、活性試験前に対して活性試験後のルテニウム組成が減少していることが確認され、活性試験時に活性種であるルテニウム種が一部溶出している

ことが示唆された。この結果からより精度の高い分析を行うことも含め、活性種であるルテニウム種の溶出を抑制する検討を今後進める。

#### 4. まとめと今後の展開

本研究は、二酸化炭素を例に環境に蓄積される気体状含酸素化合物を有用化合物に変換する液相触媒プロセスにおいて、その反応効率に対する溶媒と触媒の接触状態が果たす役割について検討し、溶媒効果を最大限に活用するプロセスの設計を試みた。具体的には、反応溶液量および二酸化炭素の溶存状態の影響について検討した。反応溶液量に関しては、懸濁状態および湿潤状態で検討を行ったところ、懸濁状態でのみギ酸の生成が確認され、中間的な溶液量で最もギ酸生成量が高くなることが確認された。一方、二酸化炭素の溶存状態の影響を比較するため、二酸化炭素の溶解を促進する塩基あるいは炭酸塩を水溶液中に溶解した状態でのギ酸生成に対する影響について検討したところ、炭酸水素アンモニウムを使用した炭酸塩由来のギ酸の生成量が多くなることが確認された。生成したギ酸に関しては、いずれの条件においてもほぼ溶液内で安定して生成することが確認された。一方、それぞれの触媒について活性試験前後に形状を比較したところ顕著な変化はなかったが、組成分析の結果、活性試験後に活性ルテニウム種の溶出が確認された。

本研究の結果を踏まえ、今後は炭酸塩を使用したプロセスの条件最適化、反応機構などの詳細解析、また触媒活性種溶出の抑制に関して検討を進める。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。また、本研究での触媒調製および触媒機能評価については当時学部生であった瀧澤駿介氏の協力により得られたものです。ここに記し、深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) W.-H. Wang, Y. Himeda, J.T. Muckerman, G.F. Manbeck, E. Fujita, "CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction", *Chem. Rev.* 115 (2015) 12936-12973.
- 2) G.H. Gunasekar, K. Park, K.-D. Jung, S. Yoon, "Recent developments in the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid/formate using heterogeneous catalysts", *Inorg. Chem. Front.* 3 (2016) 882-895.
- 3) V. Rakotovoao, R. Ammar, S. Miachon, M. Pera-Titus, "Influence of the mesoconfining solid on gas oversolubility in nanoliquids", *Chem. Phys. Lett.* 485 (2010) 299-303.
- 4) N.L. Ho, J. Perez-Pellitero, F. Porcheron, R.J.-M. Pellenq, "Enhanced CO<sub>2</sub> Solubility in Hybrid Adsorbents: Optimization of Solid Support and Solvent Properties for CO<sub>2</sub> Capture", *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3600-3607.
- 5) T. Umegaki, Y. Enomoto, Y. Kojima, "Metallic ruthenium nanoparticles for hydrogenation of supercritical carbon dioxide", *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 409-412.

- 6) T. Umegaki, Y. Kojima, "Conversion of Recovered Ammonia and Carbon Dioxide into Urea in the Presence of Catalytically Active Copper Species in Nanospaces of Porous Silica Hollow Spheres", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 5109-5117.
- 7) T. Umegaki, Y. Kojima, "Thermochemical Properties of Synthesized Urea from Recovered Ammonia and Carbon Dioxide in Well-Ordered Nanospaces of Hollow Silica Spheres", *ACS Omega* 9 (2024) 714-718.