

CO2とH2からギ酸の合成

熊本大学 大学院先端科学研究部 助教 芳田 嘉志

2022年10月6日



H2キャリアとしてのCO2有効利用

Hydrogenation HCOOH H_2 Liquid 製造 CCS H₂ CO_2 **Dehydrogenation**



従来技術とその問題点

$$CO_2(g) + H_2(g) = HCOOH(g)$$

$$\Delta G = +33 \, kJ \, mol^{-1}$$

$$CO_2(g) + H_2(g) = CO(g) + H_2O(g)$$

→ 触媒開発、分離

$$CO_2(g) + 4H_2(g) = CH_4(g) + 2H_2O(g)$$

$$CO_2(aq.) + H_2(aq.) = HCOOH(aq.)$$
 $\Delta G = -4 kJ mol^{-1}$

● 低H₂溶解度による物質移動限界

→ 高H₂圧

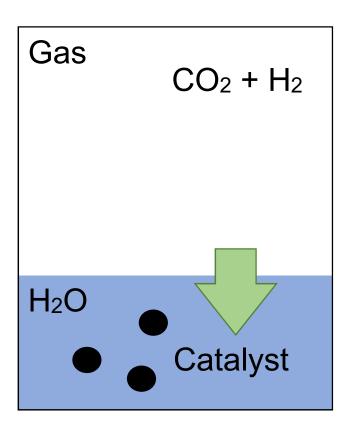
● ギ酸生成に伴うpH低下による平衡制約

→ 塩基添加

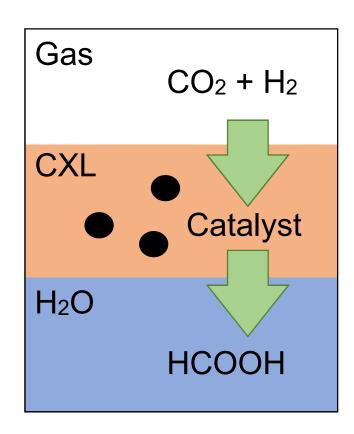


新技術の特徴・従来技術との比較

従来技術



本技術

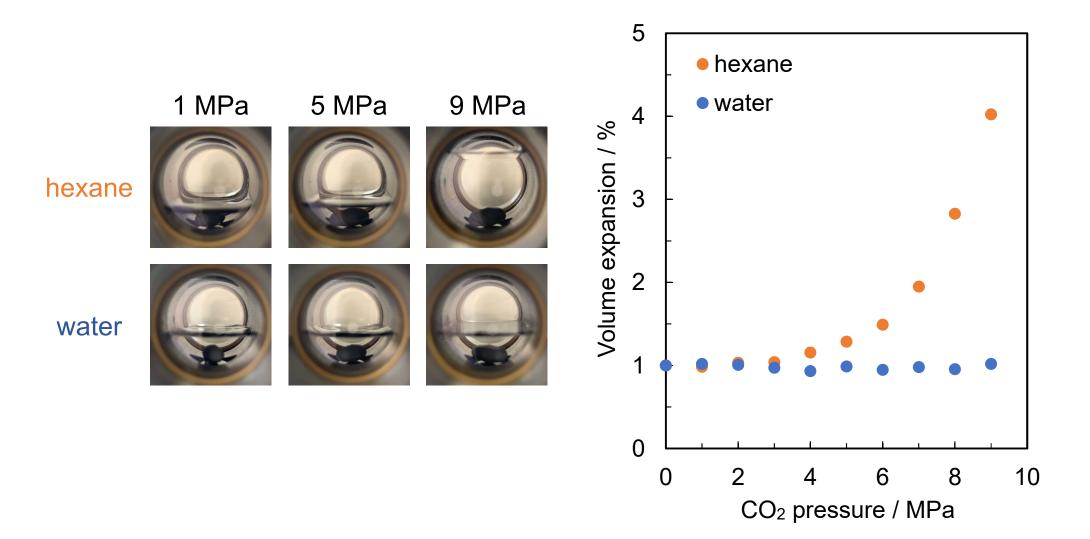


H₂溶解促進

HCOOHトラップ



反応場としてのCO2膨張液体(CXL)





種々の反応場におけるHCOOH合成

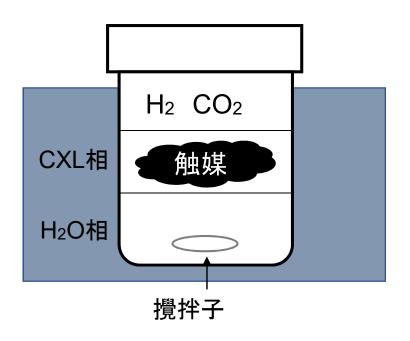
【反応条件】

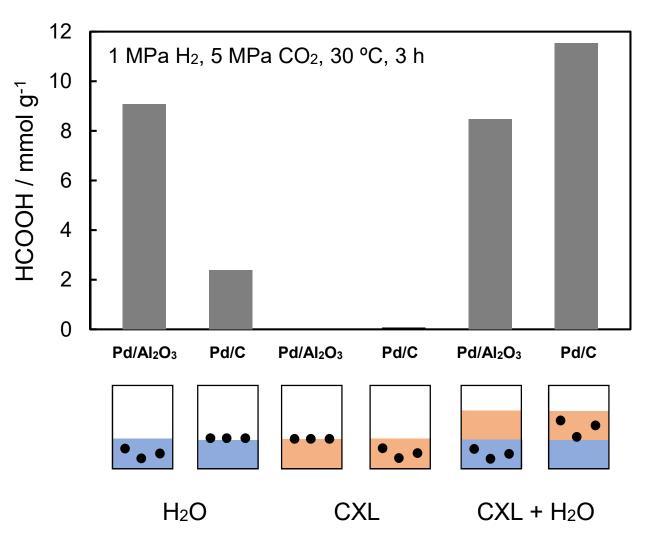
•温度: 20~100℃

•H₂圧 : 1~4 MPa

•CO₂圧 : 1~5 MPa

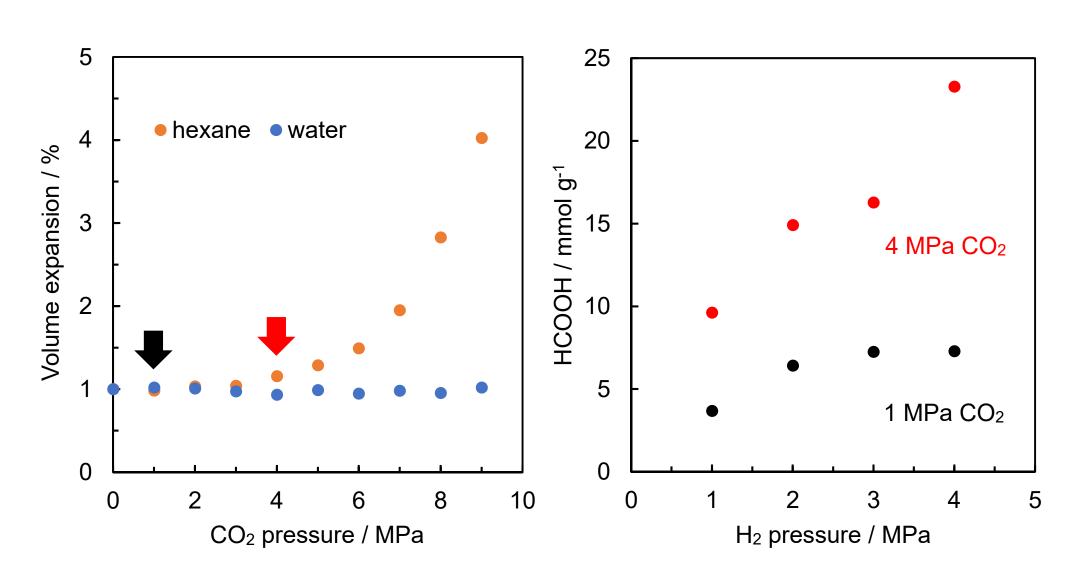
•反応時間 : 3~24 h





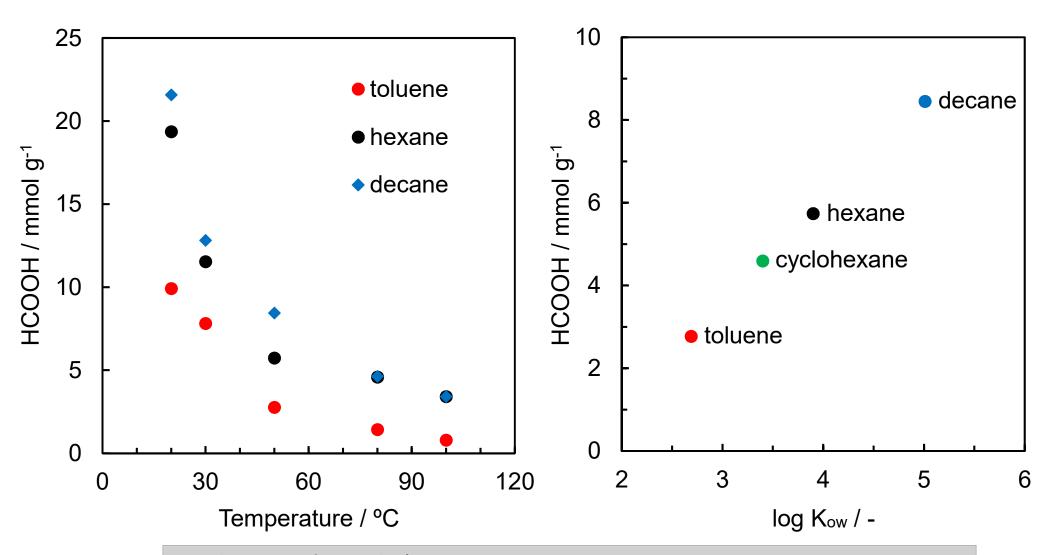


CXLのH2溶解促進による反応加速





反応温度の影響および溶媒効果



オクタノール/水分配係数(Kow) オクタノールと水の二相系におけるオクタノール相の濃度と水相の濃度の比率



先行研究との比較

Catalyst	CO ₂	H ₂	Media	Temp.	TON	TOF	Reference
	/ MPa	/ MPa		/ °C		/ h ⁻¹	
PdAg/TiO ₂ @Z IF-8	1	1	H ₂ O	100	913 (24 h)	38	K. Mori <i>et al. J. Phys. Chem. C</i> 124 (2020) 11499.
PdNi/g-C ₃ N ₄	2.5	2.5	H ₂ O	40	173	11	S. Lee <i>et al. Chem. Commun.</i> 52 (2016) 14302.
					(16 h)		
PdAg/NPS	2	2	H ₂ O	40	241	10	K. Mori <i>et al. ACS</i> <i>Appl. Mater.</i> 3 (2020) 5847.
					(24 h)		
Au/Al ₂ O ₃	2	2	EtOH	70	215	11	E. A. Pidko <i>et al. J.</i> <i>Catal</i> . 343 (2016) 97.
					(20 h)		
Pd/C	5	1	hexane	30	96	32	This study
			/H ₂ O		(3 h)		



想定される用途

- •CCSにより濃縮されたCO2の化学変換
- •HCOOH合成によるH2キャリア
- •CO2を炭素源とする化成品製造
- ・上記以外に、気体反応物が関与する種々の工業 触媒反応への応用が期待される。



実用化に向けた課題

- 工業化には連続的な生産システムが不可欠であることから、本反応系の連続槽型反応器による実現が望まれる。
- HCOOH合成速度のさらなる向上。
- CH₃OHなどより高付加価値な化学物質への変換。



企業への期待

- さらなる反応加速を実現するための化学工学的見地あるいは反応システム改良技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- •HCOOHやCH₃OH、NH₃など高極性化学物質の高 効率合成に興味のある企業との共同研究を希望。



本技術に関する知的財産権

•発明の名称

: 高極性反応生成物の製造方法

•出願番号

: 特願2022-103590

•出願人

: 熊本大学

•発明者

: 芳田嘉志、町田正人



お問い合わせ先

熊本大学 熊本創生推進機構 イノベーション推進部門 主任リサーチ・アドミニストレーター 和田 翼

TEL:096-342-3247

FAX:096-342-3300

E-mail:liaison@jimu.kumamoto-u.ac.jp