



2022年11月15日

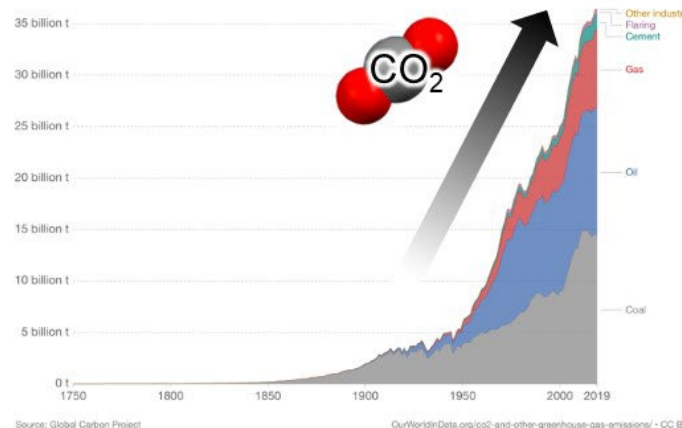
10:00 – 10:25 分野：環境

二酸化炭素資源化 ：機能性化学品モノマーの製造

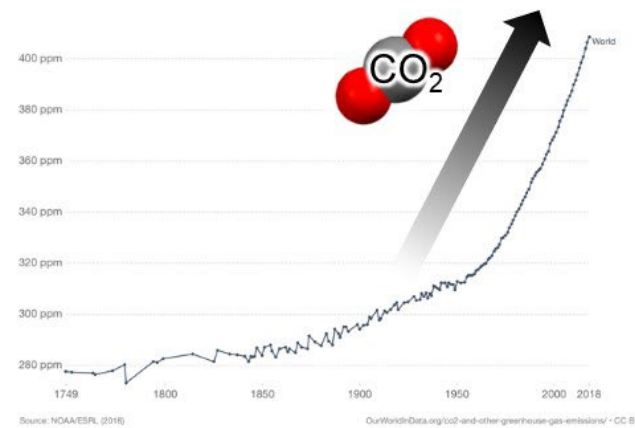
東京工業大学 科学技術創成研究院 ナノ空間触媒研究ユニット
特任助教 保田 修平

■ 二酸化炭素資源化

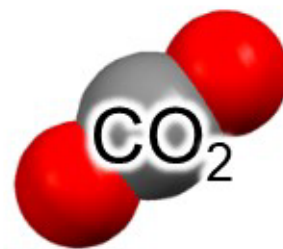
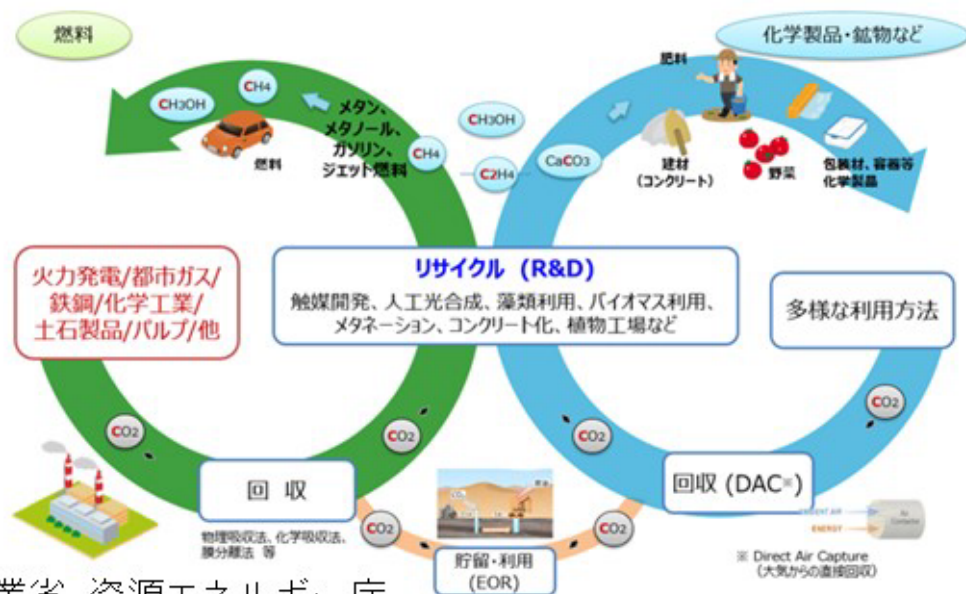
世界のCO₂排出量推移



大気中のCO₂濃度推移



Global carbon project, OurWorldInData.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions/-CC BY



環境負荷原因物質

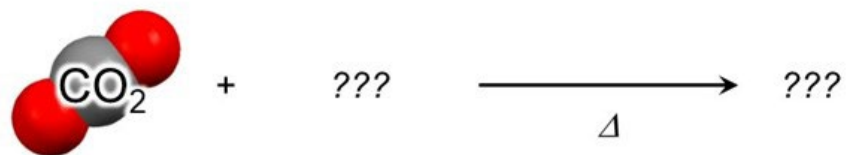


低毒性、安価、
入手容易な代替炭素資源

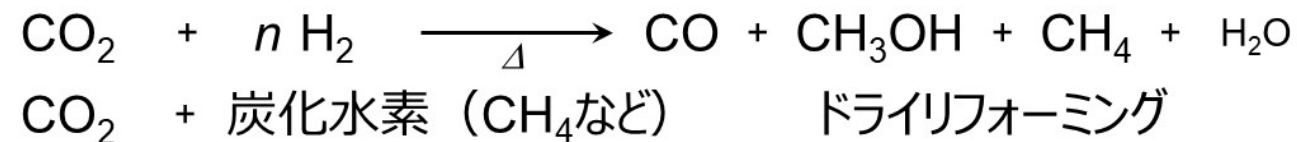
経済産業省, 資源エネルギー庁

https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/carbon_recycling2021.html

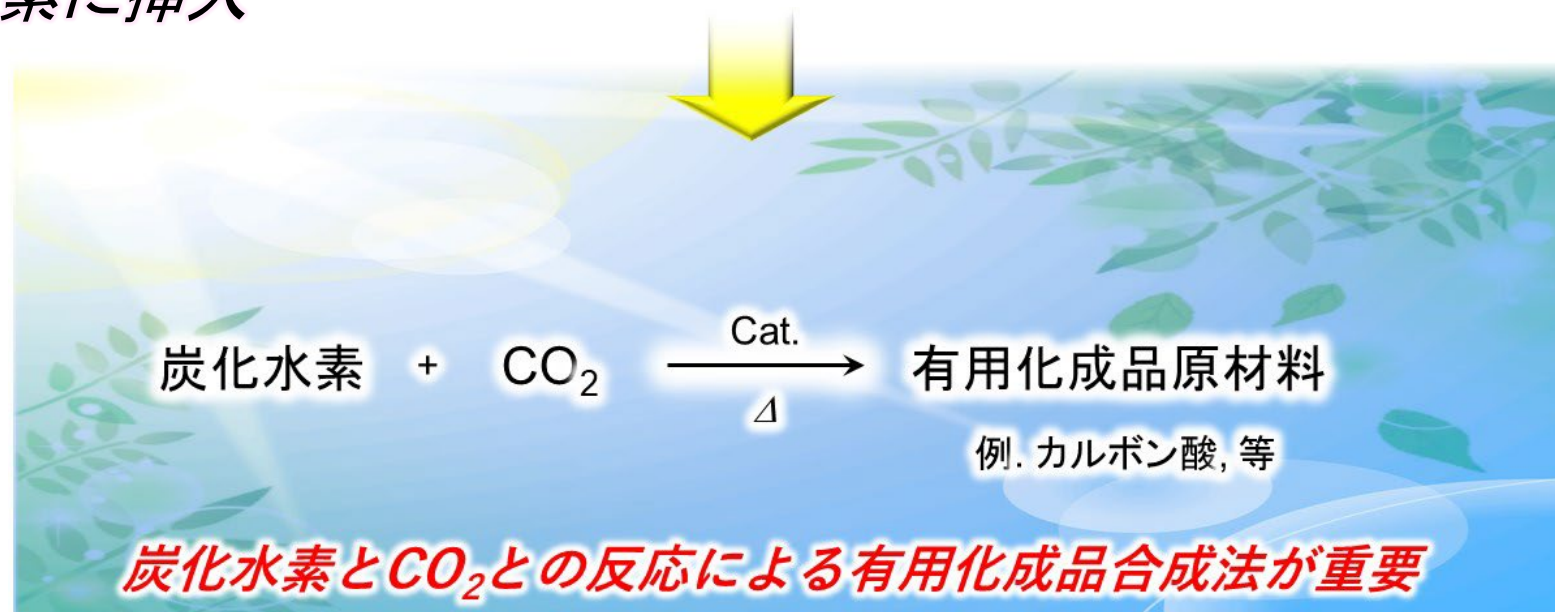
■ 二酸化炭素転換の課題と新技術



従来



● 二酸化炭素を直接炭化水素に挿入



■ 従来技術とその問題点

(従来技術)

- 二酸化炭素とアルケンとを、遷移金属錯体が特定の細孔分布を有する多孔質担体に担持されてなる触媒の存在下で反応させることにより、カルボキシル基含有化合物の製造方法の発明を開示している。

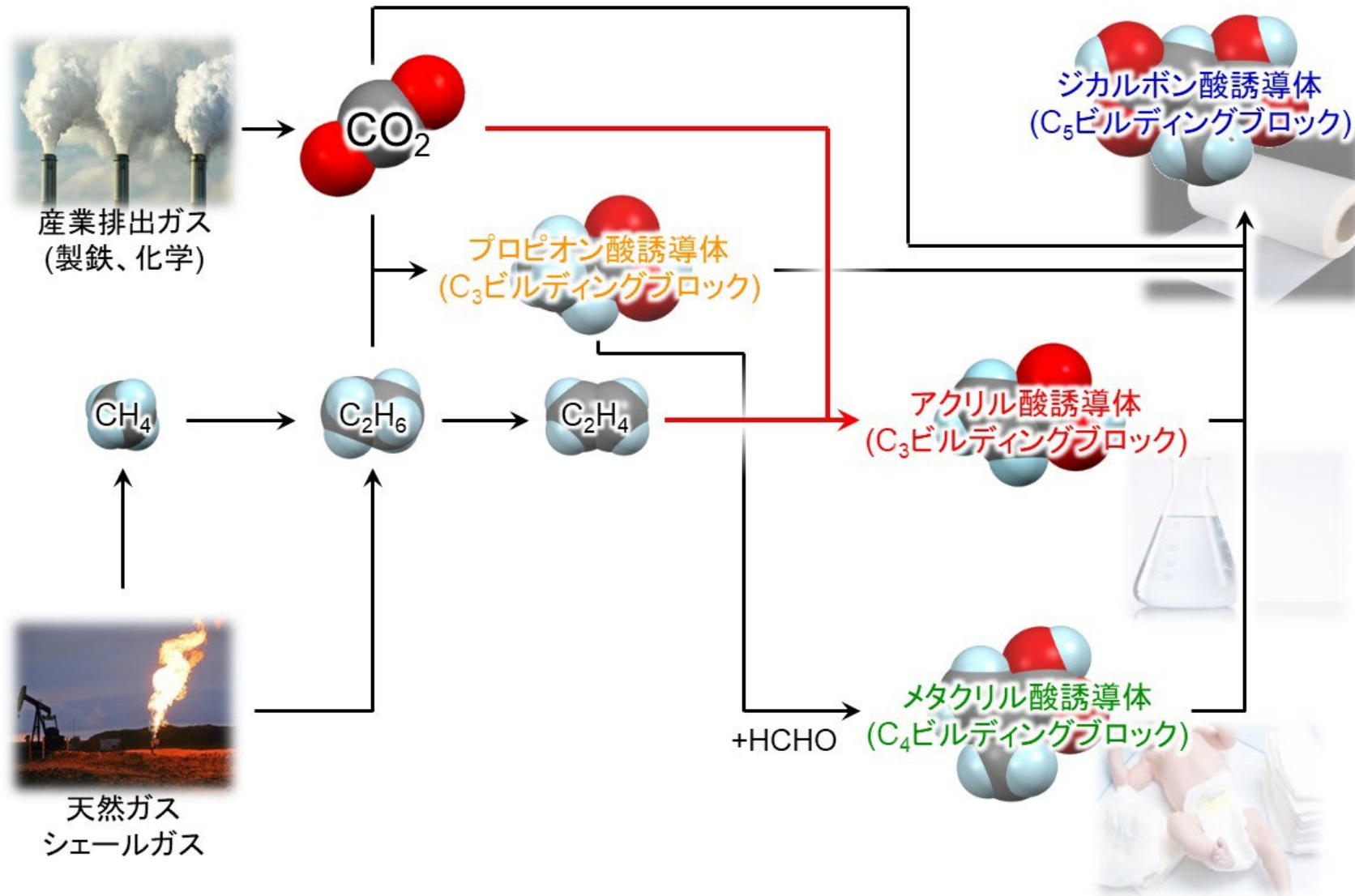
(その課題)

- 特許文献1に記載された発明は、加圧下で二酸化炭素とアルケンとを液相で反応させているため、より温和な条件で二酸化炭素とアルケンとを反応させる点で改善の余地が残されていた。

■ 新技術の特徴・従来技術との比較

本技術が解決しようとする課題は、常圧以下でも二酸化炭素と炭化水素との混合気体を固体触媒の存在下、気相の条件下で反応させることによって上記課題を解決できることを見出した。

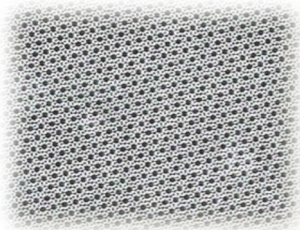
■ 想定される用途



□ バックボーン

Nanospace Catalysis Unit, Yokoi group

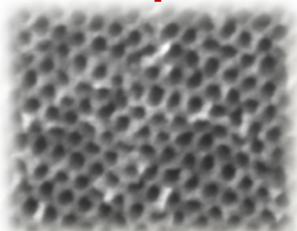
➤ Zeolites



- Hydrothermal synthesis
- Zeolite transformation
- Template-free synthesis
- Core-Shell structure
- Distribution of heteroatom
- Hydrothermal stability

... ..

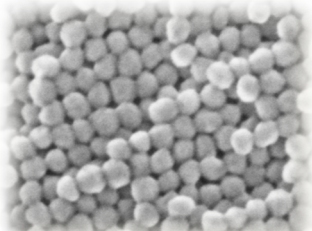
➤ Mesoporous Materials



- Monodisperse spherical mesoporous silica
- Porous silica with chiral mesospace

... ..

➤ Nano Particles



Associate Professor
Toshiyuki Yokoi



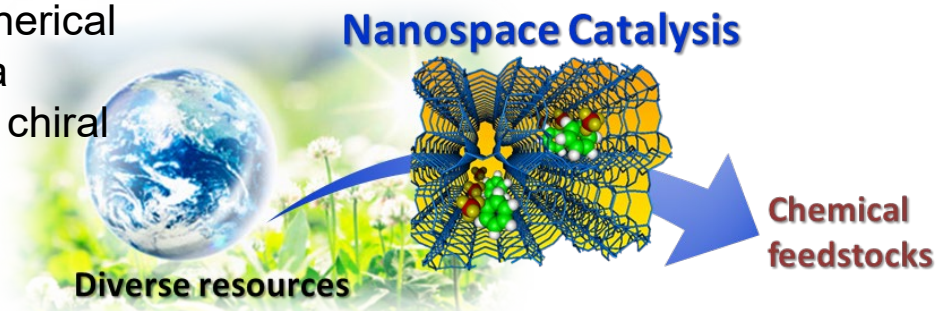
WRHI Specially
Appointed Professor
Hermann Gies



Specially Appointed
Associate Professor



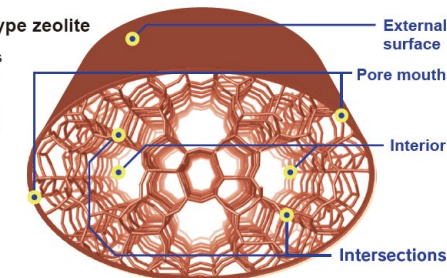
Specially Appointed
Assistant Professor
Shuhei Yasuda



Selective production of chemical substances
by controlling the position of aluminum
at the atomic level

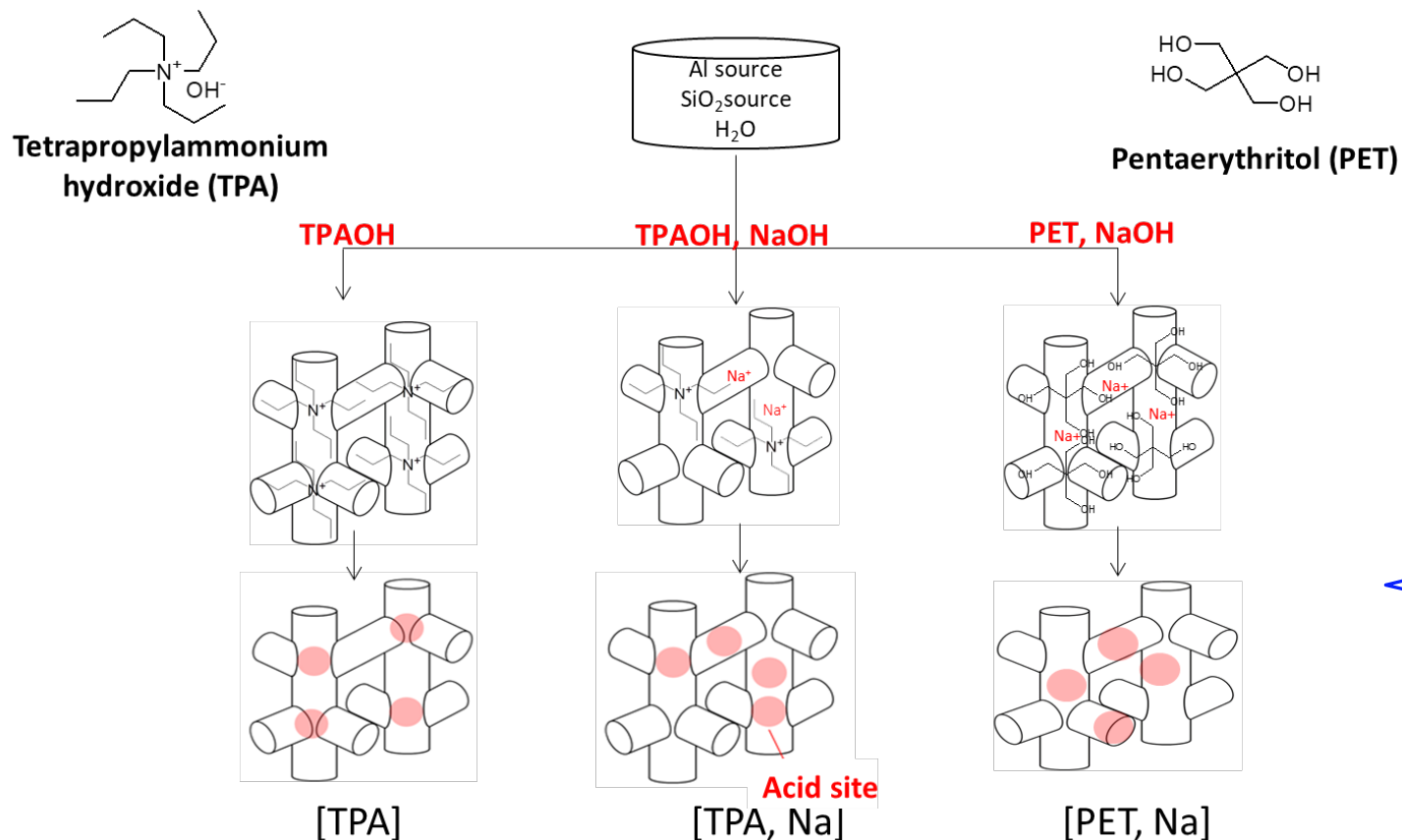
Example: MFI-type zeolite

Catalytic properties
change depending
on the locations of
aluminum - at pore
mouths, interior, or
intersections of
pores

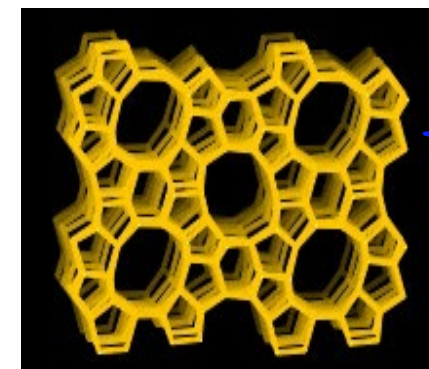


**Effective utilization of diverse carbon resources
toward sustainable chemical industry**

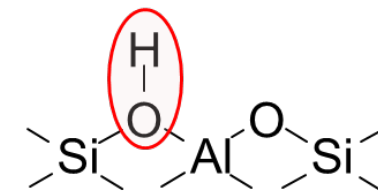
■ 骨格内Alの位置を制御したMFI型ゼオライト触媒



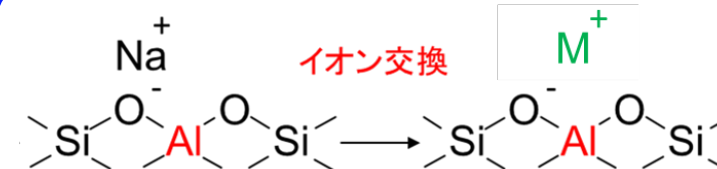
MFI型ゼオライト



固体酸性質の発現



<http://www.iza-structure.org/databases/>

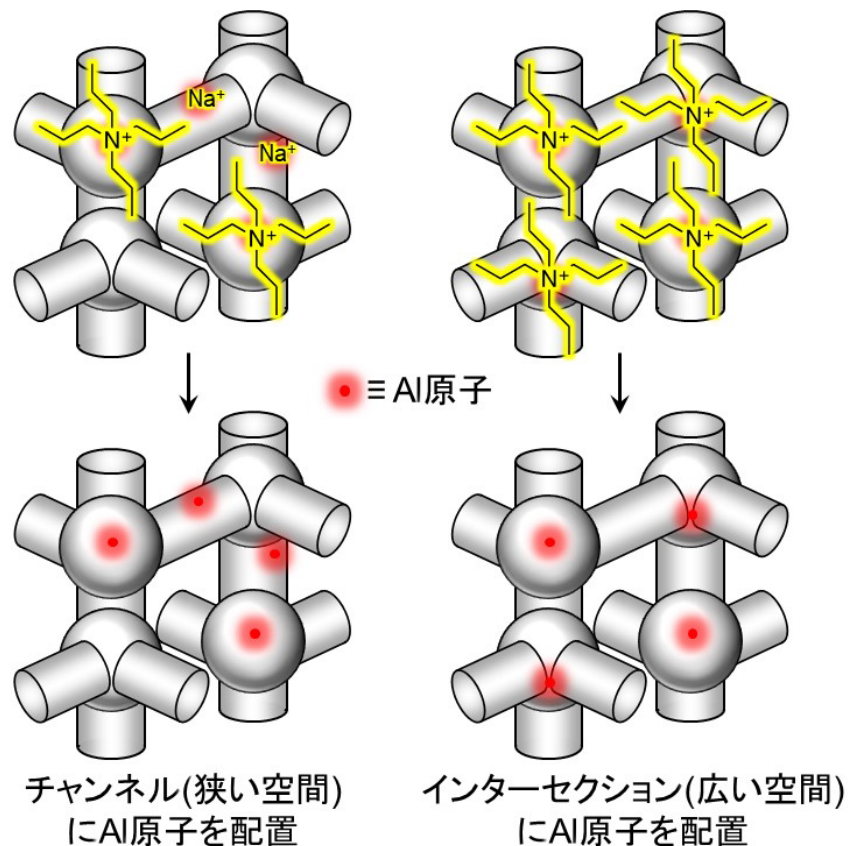


M = Fe, Cu, Ni, Co, Rh, and so on.

T. Yokoi *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 15303.,
T. Yokoi *et al.*, *Chem. Lett.* 2017, 46.,
T. Yokoi *et al.*, *J. Catal.* 2017, 353, 1.,
T. Yokoi *et al.*, *Catal. Today* 2018, 303, 64.

■ 骨格内Alの位置を制御したMFI型ゼオライト触媒

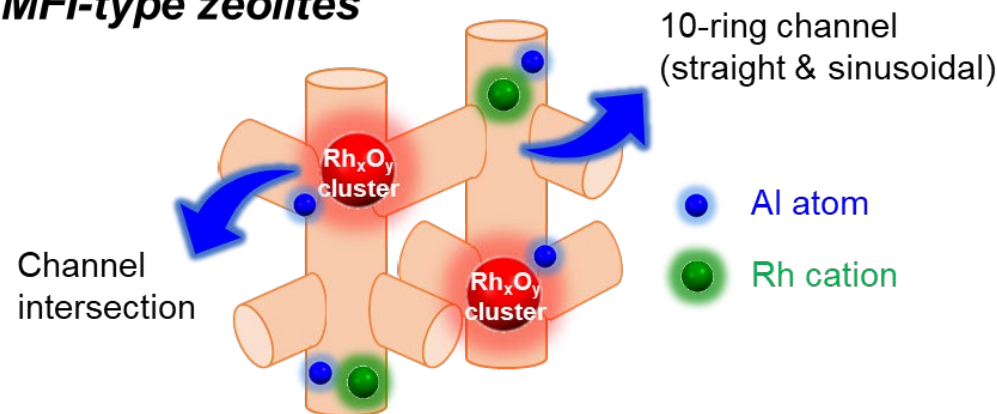
- 有機構造規定剤と無機カチオンの使い分け



T. Yokoi et al., *J. Phys. Chem. C.*, **2015**, 119, 15303.

- 空間の広さを利用し導入した金属種の例

Selective sitting of metal species in MFI-type zeolites



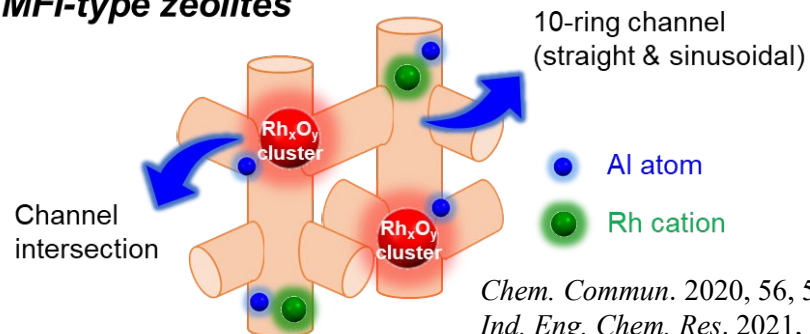
Chem. Commun. 2020, 56, 5913-5916.
Ind. Eng. Chem. Res. 2021, 60, 24, 8696-8704.

広い空間: 金属酸化物クラスターの形成
狭い空間: 金属カチオン種の形成

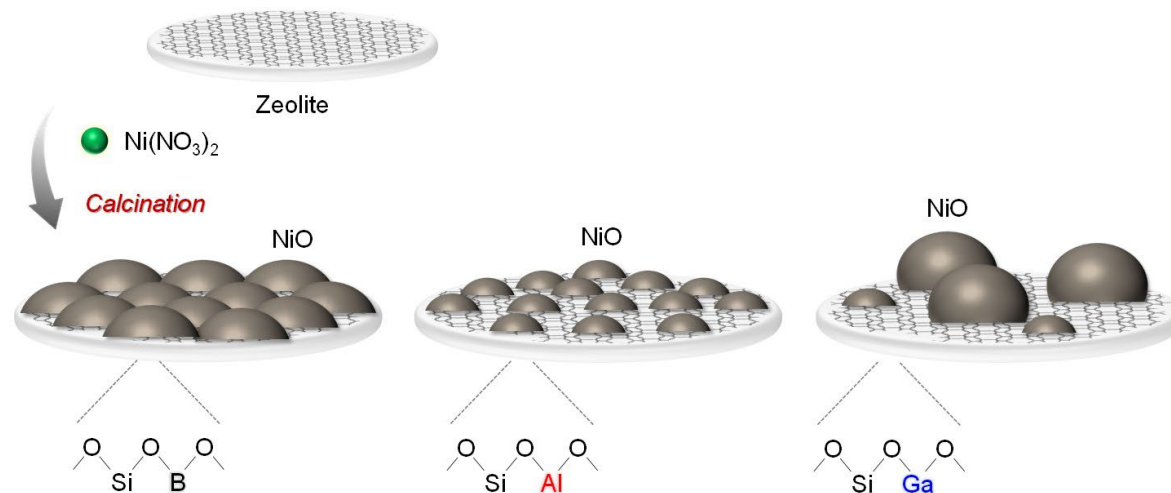
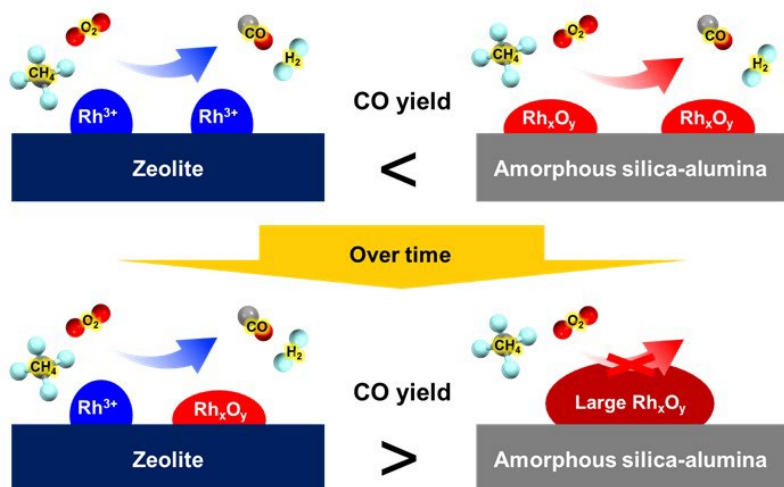
有機およびカチオンの組み合わせによる骨格内Alの位置制御

■ [ゼオライト] × [金属種]

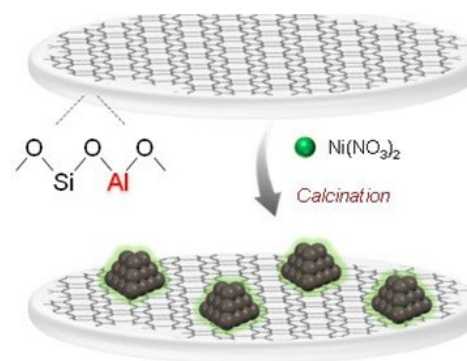
Selective sitting of metal species in MFI-type zeolites



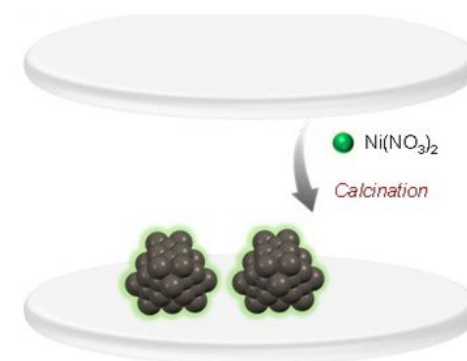
Chem. Commun. 2020, 56, 5913-5916.
Ind. Eng. Chem. Res. 2021, 60, 24, 8696-8704.



➤ zeolite

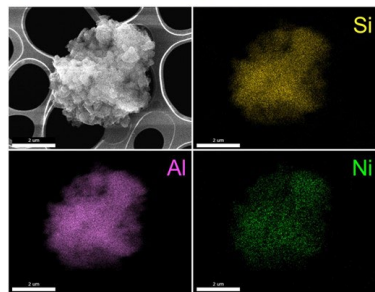


➤ Others
(SiO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$, et al.,)

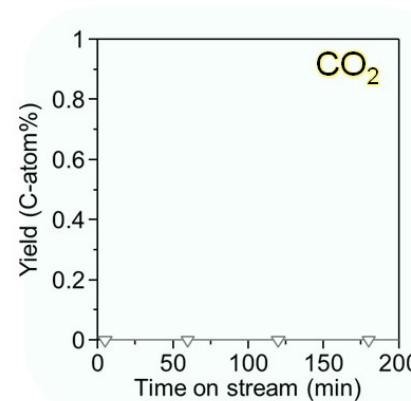
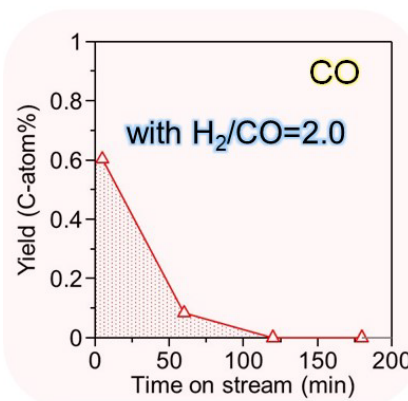
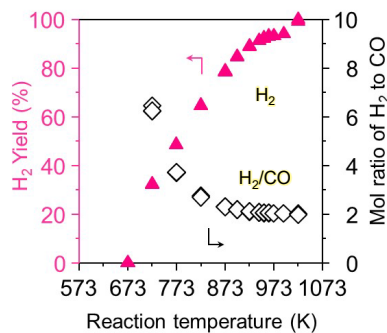
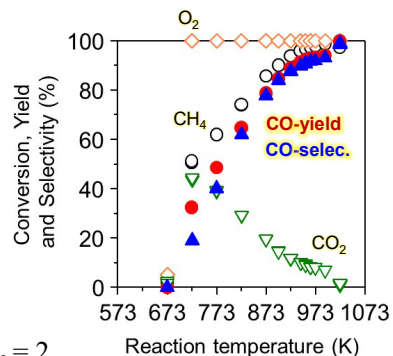
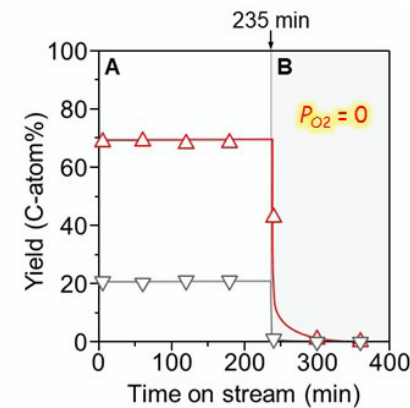
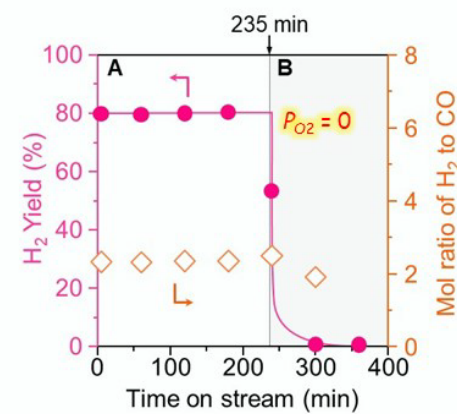
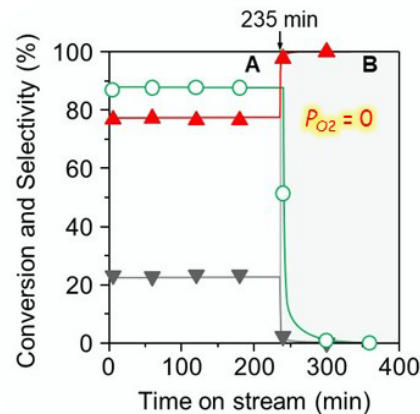
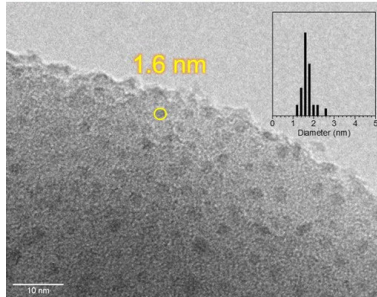


■ [ゼオライト] × [金属種(超微小サイズ…2 nm以下)]

◆ Elemental-mapping

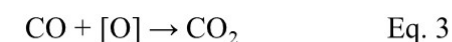


◆ TEM image



- Lattice oxygen of NiO in Ni(5)/MOR-45
 - NiO: 0.76 mmol g⁻¹
 - Lattice oxygen: 0.73 mmol g⁻¹ (H₂-TPR)
- Reaction
 - CO: 16 μmol (result) ... 0.33 mmol g⁻¹
 - Remaining lattice oxygen : 0.36 mmol g⁻¹ (H₂-TPR)

Total: 0.69 mmol g⁻¹

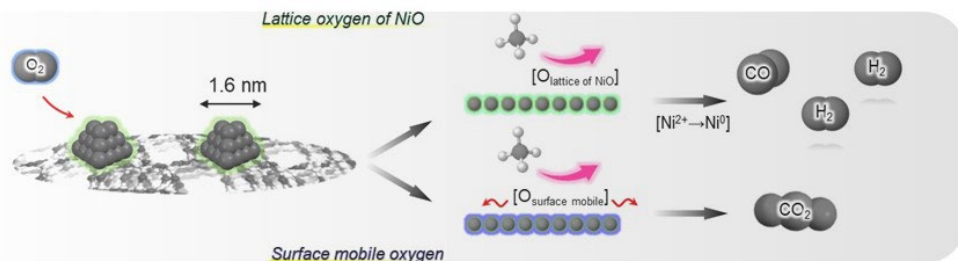


“Mars-van Krevelen mechanism”

: stoichiometrically produces syngas

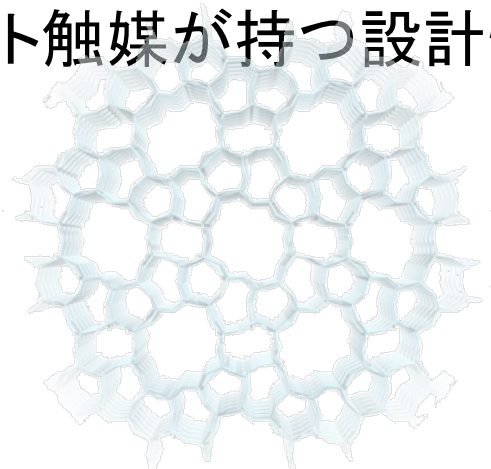
“Surface mobile oxygen”

: contributes to the production of CO₂



T. Yokoi, *et al.*, *Commun. Chem.* 2020, 3, 129.,
T. Yokoi, *et al.*, *Chem. Lett.* 51 (2022) 46.

■ 金属含有ゼオライト触媒が持つ設計性の自由度

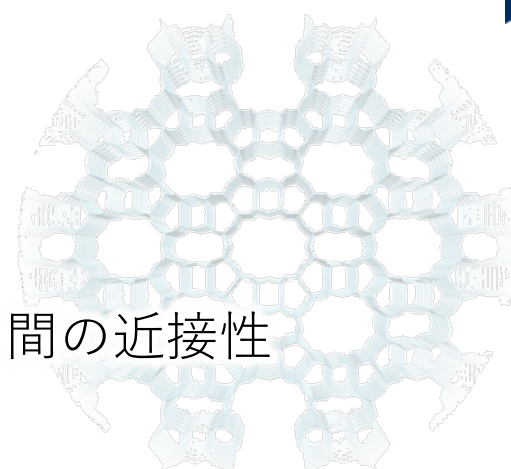


MFI

フレームワークトポロジー
Brønsted酸量および酸強度
金属種

Brønsted酸点と金属活性点の間の近接性
親水性・疎水性

*BEA



MOR

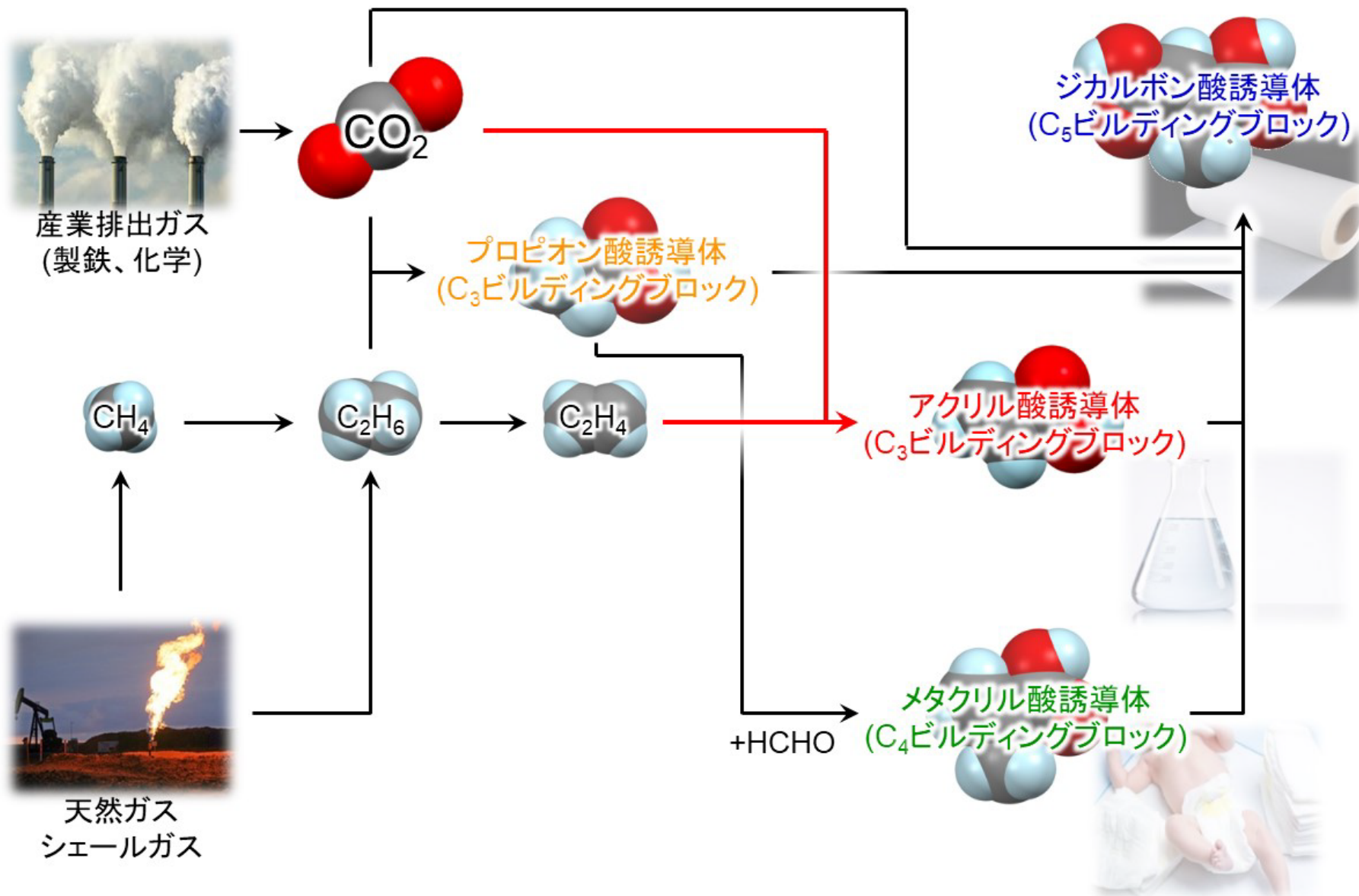
CO₂変換ゼオライト触媒¹⁾

Cat.	Topology	Conv. / %	Select. / %			
			CH ₄	Aromatics	CH ₃ OH	DME
Ni/HZSM-5 ²⁾	MFI	68.4	94.8	—	—	—
Ni@HZSM-5 ²⁾	MFI	66.2	99.8	—	—	—
Ni/La ₂ O ₃ /beta ³⁾	*BEA	84.0	97.0	—	—	—
Zn/FeO _x /HZSM-5 ⁴⁾	MFI	41.2	—	75.6	—	—
CuZnZr/mordenite ⁵⁾	MOR	23.2	—	—	11.2	50.8

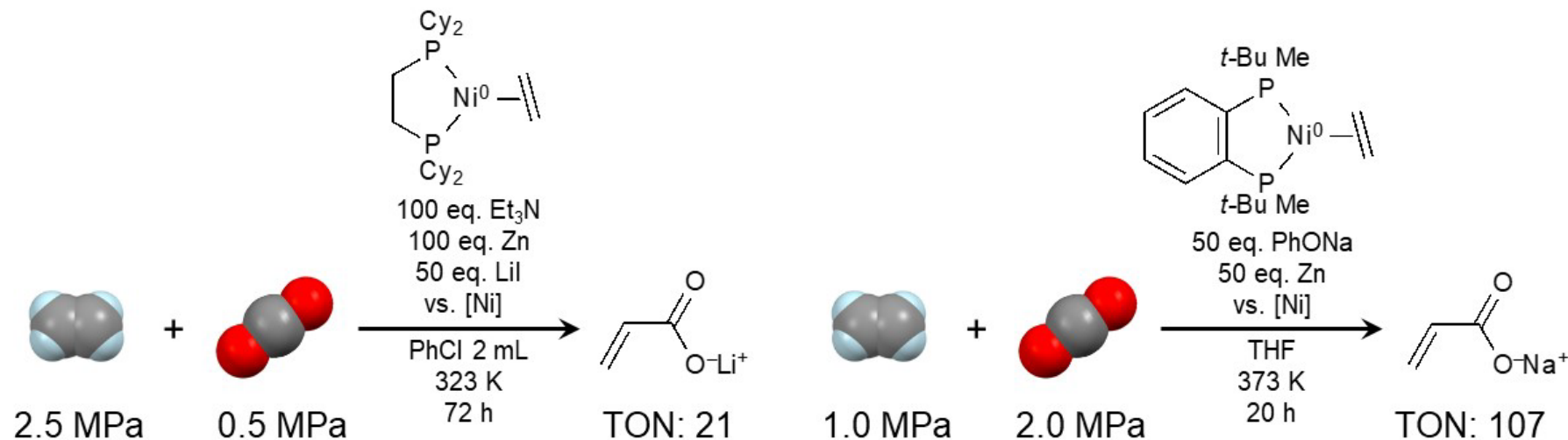
Temp.: 250-400 °C,
Press.: -5.0 MPa,
SV: 1200-25000 h⁻¹
CO₂/H₂/N₂ (Ar) = 1/(1-4)/(0.12-1.5)

- 1) A. Corma, *et al.*, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 2002927.
2) Y. Zhang, *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, 269, 118801.
3) X. Fan, *et al.*, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 4135-4145.
4) Y. Sun, *et al.*, *ACS Catal.* **2019**, 9, 3866-3876.
5) G. Bonura, *et al.*, *J. CO₂ Util.* **2017**, 18, 353-361.

天然ガス由来炭化水素と二酸化炭素からの 機能性化学品モノマーの製造

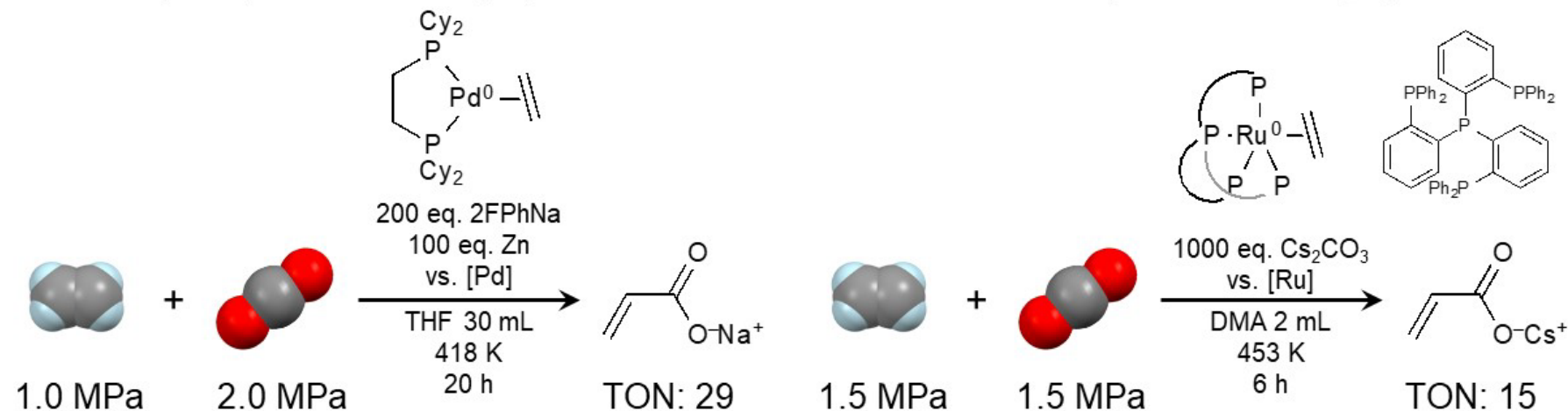


二酸化炭素からの触媒的な機能性化学品モノマーの製造



D. Vogt et al., *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 12037.

M. Limbach et al., *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 16858.

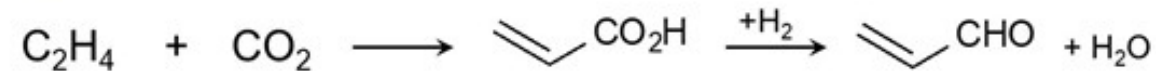
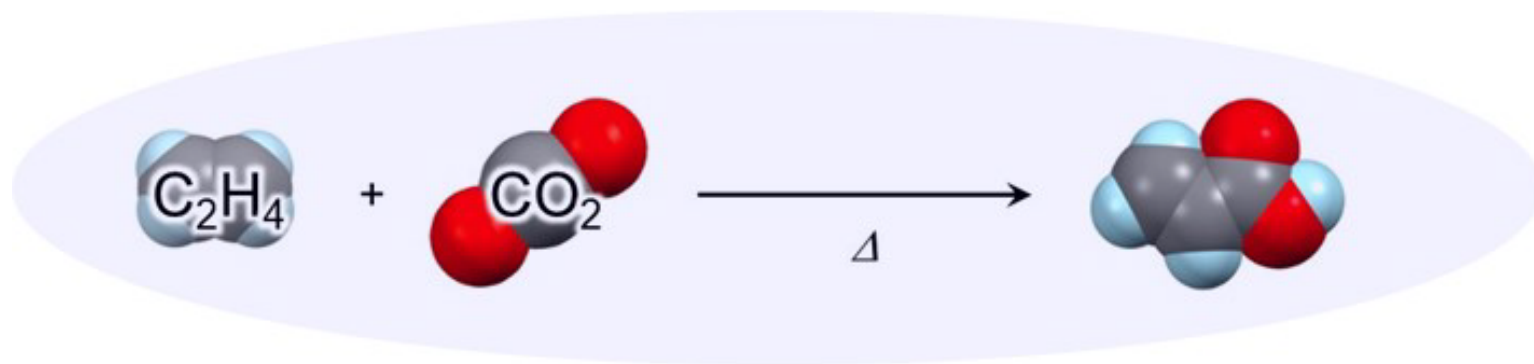


M. Limbach et al., *Chem. Commun.* **2015**, 51, 10907.

N. Iwasawa et al., *Organometallics* **2020**, 39, 1561.

均一系触媒反応による機能性化学品モノマー合成に関する報告が増加傾向

■ 本技術の実施例 【二酸化炭素 × エチレン】



カルボニル基含有化合物の生成ルート

$$P_{\text{CO}_2} : P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.5 : 0.5, \text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4 = 1$$

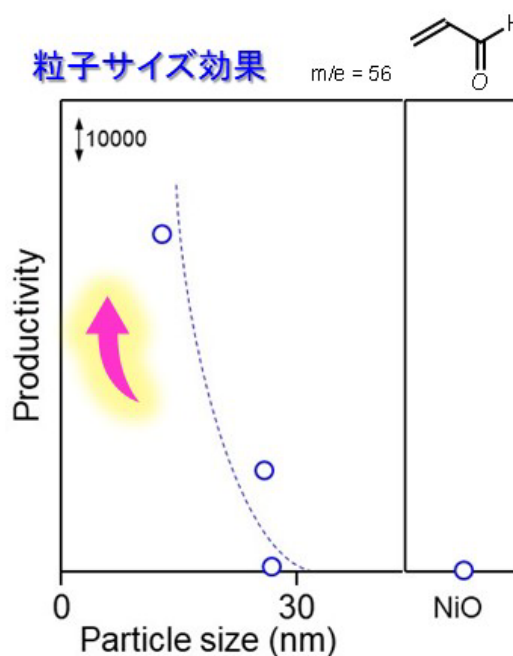
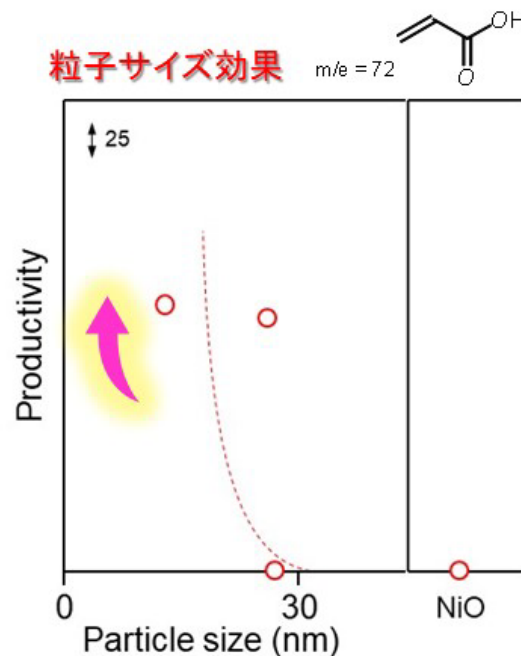
$$\text{SV} (\text{mL h}^{-1} \text{g}^{-1}) = 60000$$

$$\text{WF}^{-1}(\text{g-cat h mol}_{\text{CO}_2}^{-1}) = 0.4$$

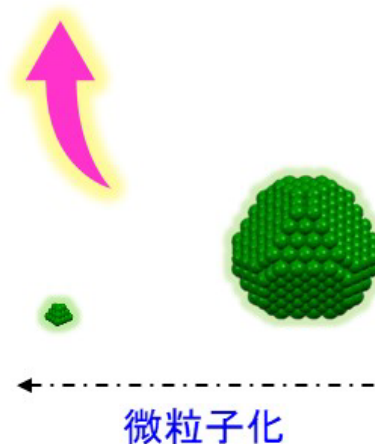
■ 本技術の実施例 【二酸化炭素 × エチレン】



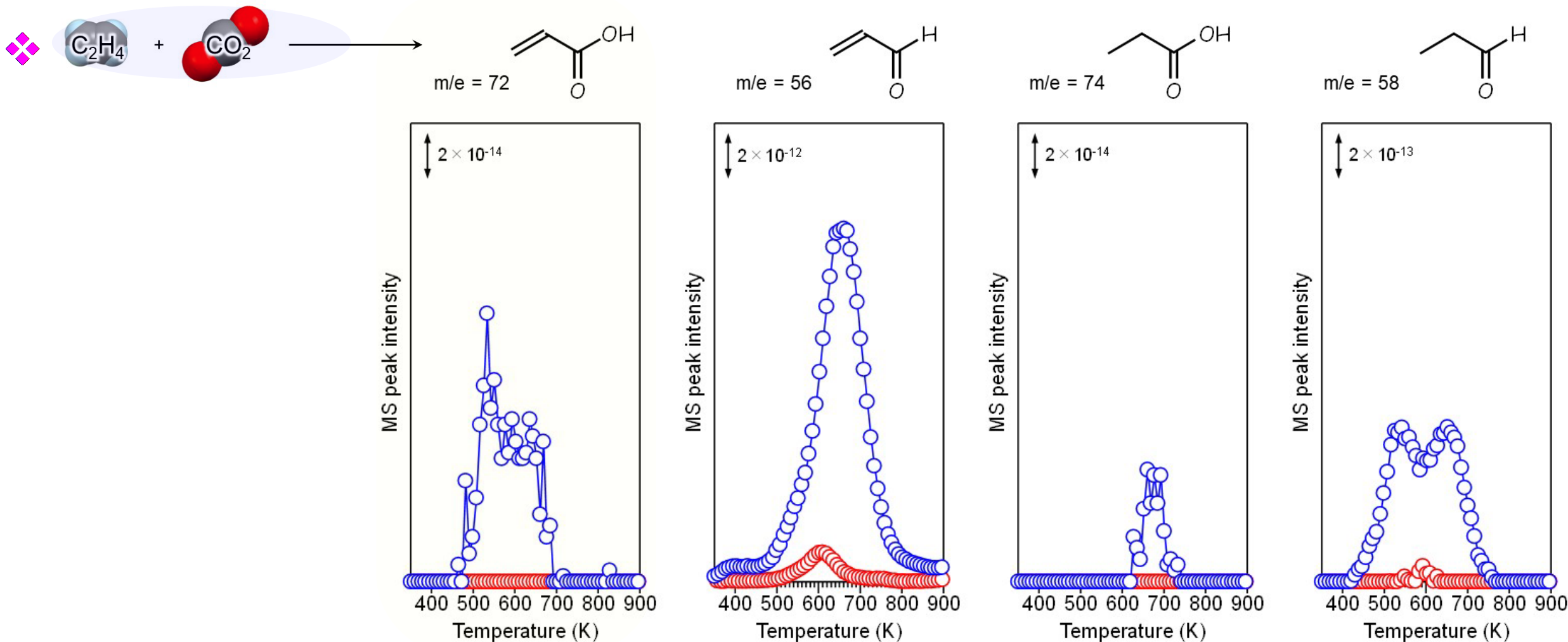
■ 粒子サイズ依存性 @573 K



触媒性能の向上



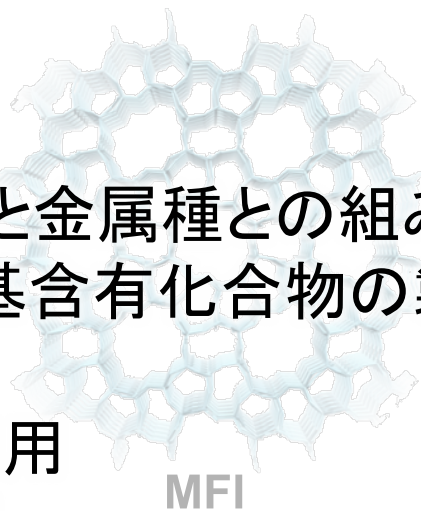
■ 本技術の実施例 【二酸化炭素×エチレン】



■ 本技術の概要

- 多孔質材料と金属種との組み合わせにより、気相で反応させる工程を含む、カルボニル基含有化合物の製造方法.

- 二酸化炭素の利用
- 炭化水素の利用



- 二酸化炭素を利用した新技術であり、二酸化炭素，炭化水素を用いる産業にて汎用性のある技術.



■ 実用化に向けた課題

- 新規技術であり，新規反応のルートであることから，実用化に向け，更なる触媒性能（収率，選択性）の向上を目指し，触媒の設計，戦略を継続して実施していく必要がある．

■ 実用化に向けた課題

- 生成したカルボニル基含有化合物の分離，炭化水素転換反応に対して実績が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 : カルボニル基含有化合物の製造方法
- 出願番号 : 特願2021-145502
- 出願人 : 東京工業大学
- 発明者 : 横井俊之、保田修平、松本剛、山田駿介

■お問い合わせ

**東京工業大学
研究・産学連携本部**

TEL 03-5734-2445

FAX 03-5734-2482

e-mail sangaku@sangaku.titech.ac.jp