

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 9 月 8 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14051

研究課題名(和文)非化石炭素資源の合成化学的変換に有効な不均一系触媒の開発

研究課題名(英文)Development of heterogeneous catalysts for synthetic applications of renewable carbon resources

研究代表者

鳥屋尾 隆 (Toyao, Takashi)

北海道大学・触媒科学研究所・助教

研究者番号：80775388

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：天然に豊富に存在するサステナブル炭素資源(CO<sub>2</sub>、バイオマス等)と安価な軽分子(H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>等)との反応により高付加価値な化学品の合成を可能にする固体触媒プロセスを開発した。具体的には、下記の反応系における、反応開発、触媒開発、メカニズム解析を行い、成果を論文にて報告した。

- (1) CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>からのメタノール合成
- (2) トリグリセリド、H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>からのアミン合成

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマスやCO<sub>2</sub>等のサステナブル炭素資源を高付加価値な化学品に変換する触媒プロセスが開発できたことで、石油利用率のミニマム化・CO<sub>2</sub>の削減を同時に達成する高難度かつ実用的な触媒プロセス設計が可能となる。本申請により得られた成果は、そのような革新プロセス構築の礎となる。

また、固体触媒の設計理論は体系化されていない部分が多く、触媒探索の方法論は「絨毯爆撃的なスクリーニング」から脱却できていないが、本研究で行った触媒理論を体系化する試みは、関連の触媒反応にも適用可能であり、高活性触媒の開発につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：Heterogeneous catalytic processes that enables the synthesis of high value-added chemicals by reacting naturally abundant sustainable carbon resources (CO<sub>2</sub>, biomass, etc.) with inexpensive light molecules (H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, etc.) have been developed. Specifically, we conducted reaction development, catalyst development, mechanism analysis in the following reaction system, and reported the results in a paper.

- (1) Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>
- (2) Amine synthesis from triglyceride, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>

研究分野：触媒化学

キーワード：二酸化炭素 バイオマス サステナブル炭素資源 固体触媒 水素化 第一原理計算 触媒インフォマティクス 機械学習

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

石油を原料とする物質生産体系では低酸化状態の原料(炭化水素)の触媒的酸化法がその根幹を担ってきた。脱石油資源、CO<sub>2</sub>排出抑制の観点から、再生可能炭素資源からの物質合成が求められているが、CO<sub>2</sub>やバイオマス等の非化石炭素資源は高酸化状態にあるため、その実現には酸化とは逆の還元反応の触媒技術が必要である。しかし、これら基質は水素化反応における反応性に乏しく、既存の固体触媒では高温・高圧を要するため機能化学品を選択的に合成することは困難である。固体触媒は、触媒/生成物の分離等の問題を回避できる反面、選択的物質合成を指向した基礎研究は萌芽期にある。「非化石炭素資源の合成化学的変換に有効な不均一系触媒の開発」が求められている。

### 2. 研究の目的

天然に豊富に存在する非化石炭素資源(CO<sub>2</sub>、バイオマス)と安価な軽分子(H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>等)との反応により高付加価値な化学品の合成を可能にする固体触媒の開発を目的に研究を行った。具体的には、下記2種の反応系における、反応開発、触媒開発、メカニズム解析を試みた。

(1) CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>からのメタノール合成

(2) トリグリセリド、H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>からのアミン合成

### 3. 研究の方法

触媒反応の実施や *in situ/operando* 分光などによる実験的な手法に加えて、計算科学的手法を用いた研究を行った。

### 4. 研究成果

(1) CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>からのメタノール合成

TiO<sub>2</sub>にReを担持した触媒(Re(1)/TiO<sub>2</sub>; Re = 1wt.%)とTiO<sub>2</sub>担持MoO<sub>x</sub>担体にPtを担持した触媒(Pt(3)/MoO<sub>x</sub>(30)/TiO<sub>2</sub>; Pt: 3 wt%, Mo: 30 wt.%)の2種類の触媒系を開発した。

Re(1)/TiO<sub>2</sub>触媒は、NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>とTiO<sub>2</sub>(ST-01)を用いて含浸-水素還元法により調製した(水素還元温度 = 500 °C)。XRD測定を行った結果、Re(1)/TiO<sub>2</sub>の回折パターンからはアナターズ型TiO<sub>2</sub>由来のピークのみ観測され、Re由来のピークは見られなかった。HAADF-STEM観察を行ったところ、TiO<sub>2</sub>上のReは数原子のクラスターからサブナノメートルサイズの粒子として担持されていることが確認された。また、XANESスペクトルから、Reは主に0-4価の低原子価種として存在していることがわかった。Re(1)/TiO<sub>2</sub>と同様の手法で調製した各種担持Re触媒およびTiO<sub>2</sub>担持金属触媒を用いて150 °CにおけるCO<sub>2</sub>の水素化反応を行った。反応は、水素雰囲気下500 °Cで還元処理を行った触媒、反応ガス(CO<sub>2</sub> = 1 MPa, H<sub>2</sub> = 5 MPa)、溶媒(1,4-dioxane, 1 ml)を耐圧反応容器に加え、150 °C、500 rpmで加熱攪拌することにより行った。本検討で試した触媒のうち、Re(1)/TiO<sub>2</sub>が最も高いメタノール生成量を与え、Re基準のメタノール生成に対するTONは36となった。さらに、Reの担持量が異なるRe(x)/TiO<sub>2</sub> (x = 0.2, 5, 10, 20 wt.%)を調製し、CO<sub>2</sub>の水素化を行った。Reの担持量が増えるにつれてメタノールの選択率が減少し、メタンの選択率が増加する傾向が見られ、メタノール合成に対してはRe(1)/TiO<sub>2</sub>触媒が最も有効であった。さらに、Re(1)/TiO<sub>2</sub>の還元温度依存性を調査したところ、還元温度が500 °Cのときに最も高いメタノール選択率および生成速度を示した。

Pt(3)/MoO<sub>x</sub>(30)/TiO<sub>2</sub>触媒は逐次含浸法により調製した。まずは担体であるMoO<sub>3</sub>(30)/TiO<sub>2</sub>を、(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>・4H<sub>2</sub>OおよびTiO<sub>2</sub>(P25)を前駆体として含浸法で調製した(Mo: 30 wt.%)。Ptの担持は、Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>硝酸水溶液を用いて含浸法で行った(PtO<sub>2</sub>(3)/MoO<sub>3</sub>(30)/TiO<sub>2</sub>; Pt: 3 wt.%)。反応

前処理として、 $H_2$  気流下  $300\text{ }^\circ\text{C}$  で  $0.5\text{ h}$  還元を行うことで  $Pt(3)/MoO_x(30)/TiO_2$  を得た。 $Pt(3)/MoO_x(30)/TiO_2$  触媒の HAADF-STEM 観察および EDX マッピングから、Mo 種は  $TiO_2$  上に高分散に分布していることが明らかになった。また、担持された Pt ナノ粒子の平均粒径は  $2.7\text{ nm}$  であった。Pt  $L_3$  殻 XAFS 測定より、 $H_2$  還元によって Pt 種は金属 Pt へ還元されていることがわかった。また、Mo K 殻 XANES より  $MoO_3$  の一部も Pt 種と同時に還元されていることが確認された。触媒反応は、水素雰囲気下  $300\text{ }^\circ\text{C}$  で還元処理を行った触媒( $300\text{ mg}$ )、反応ガス( $CO_2 = 1\text{ MPa}$ ,  $H_2 = 5\text{ MPa}$ )、溶媒( $1,4\text{-dioxane}$ ,  $1\text{ ml}$ )を耐圧反応容器に加え、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500\text{ rpm}$  で加熱攪拌することにより行った。種々の金属を  $MoO_x(30)/TiO_2$  に担持した触媒のうち、 $Pt(3)/MoO_x(30)/TiO_2$  触媒が最も高いメタノール収率( $66\%$ )を与えた。反応時間を延ばすと(図 1)、メタノールの収率はさらに向上し、 $48\text{ h}$  で  $73\%$ の収率を与えた。

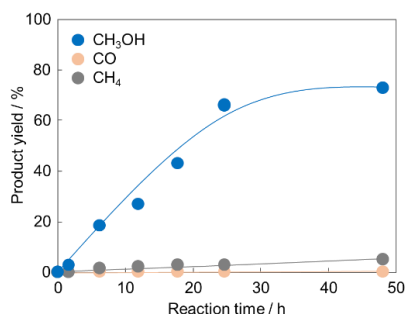


図 1  $Pt(3)/MoO_x(30)/TiO_2$  触媒を用いた  $CO_2$  水素化反応の経時変化

## (2) トリグリセリド、 $H_2$ 、 $NH_3$ からのアミン合成

本反応に有効な触媒として、 $ZrO_2$  に Pt を担持した触媒( $Pt(5)/ZrO_2$ ;  $Pt = 5\text{ wt.}\%$ )を開発した。 $Pt(5)/ZrO_2$  触媒は含浸法により調製した。反応前処理として、 $H_2$  気流下  $300\text{ }^\circ\text{C}$  で  $0.5\text{ h}$  還元を行うことで  $Pt(5)/ZrO_2$  を得た。 $Pt(5)/ZrO_2$  触媒の HAADF-STEM 観察から、担持された Pt ナノ粒子の平均粒径は  $2.0\text{ nm}$  であることがわかった。Pt  $L_3$  殻 XAFS 測定より、 $H_2$  還元によって Pt 種は金属 Pt へ還元されていることがわかった。触媒反応は、水素雰囲気下  $300\text{ }^\circ\text{C}$  で還元処理を行った触媒、 $H_2 = 5.5\text{ MPa}$ 、 $NH_3\ 30\text{ mmol}$ 、溶媒( $1,4\text{-dioxane}$ ,  $1\text{ ml}$ )を耐圧反応容器に加え、 $220\text{ }^\circ\text{C}$  で加熱攪拌することにより行った。 $Pt(5)/ZrO_2$  上では本反応が効率よく進行し、目的物である第一級アミン(2a)が最大  $59\%$ 収率で得られることが分かった(図 2)。

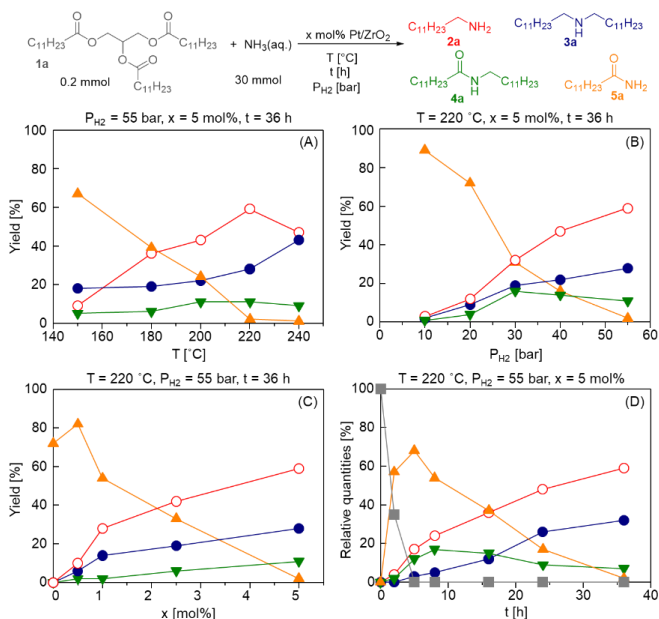


図 2  $Pt/ZrO_2$  触媒を用いたトリグリセリド、 $H_2$ 、 $NH_3$  からのアミン合成

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ting Kah Wei, Toyao Takashi, Siddiki S. M. A. Hakim, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 9
2. 論文標題 Low-Temperature Hydrogenation of CO <sub>2</sub> to Methanol over Heterogeneous TiO <sub>2</sub> -Supported Re Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3685 ~ 3693
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.8b04821	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Siddiki S. M. A. Hakim, Rashed Md. Nurnobi, Ali Md. Ayub, Toyao Takashi, Hirunsit Pussana, Ehara Masahiro, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Lewis Acid Catalysis of Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> for Reactions of Carboxylic Acid Derivatives in the Presence of Basic Inhibitors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 383 ~ 396
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cctc.201801239	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Toyao Takashi, Nurnobi?Rashed Md., Morita Yoshitsugu, Kamachi Takashi, Hakim?Siddiki S. M. A., Ali Md. A., Touchy A. S., Kon Kenichi, Maeno Zen, Yoshizawa Kazunari, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Esterification of Tertiary Amides by Alcohols Through C-N Bond Cleavage over CeO <sub>2</sub>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 449 ~ 456
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cctc.201801098	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Toyao Takashi, Suzuki Keisuke, Kikuchi Shoma, Takakusagi Satoru, Shimizu Ken-ichi, Takigawa Ichigaku	4. 巻 122
2. 論文標題 Toward Effective Utilization of Methane: Machine Learning Prediction of Adsorption Energies on Metal Alloys	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8315 ~ 8326
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.7b12670	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hakim Siddiki S. M. A., Toyao Takashi, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 20
2. 論文標題 Acceptorless dehydrogenative coupling reactions with alcohols over heterogeneous catalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 2933 ~ 2952
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8GC00451J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toyao Takashi, Hakim Siddiki S. M. A., Kon Kenichi, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 18
2. 論文標題 The Catalytic Reduction of Carboxylic Acid Derivatives and CO <sub>2</sub> by Metal Nanoparticles on Lewis-Acidic Supports	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 1374 ~ 1393
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.201800061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tada Shohei, Kayamori Shingo, Honma Tetsuo, Kamei Hiromu, Nariyuki Akane, Kon Kenichi, Toyao Takashi, Shimizu Ken-ichi, Satokawa Shigeo	4. 巻 8
2. 論文標題 Design of Interfacial Sites between Cu and Amorphous ZrO <sub>2</sub> Dedicated to CO <sub>2</sub> -to-Methanol Hydrogenation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 7809 ~ 7819
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b01396	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sultana Poly Sharmin, Siddiki S. M. A. Hakim, Touchy Abeda S., Ting Kah Wei, Toyao Takashi, Maeno Zen, Kanda Yasuharu, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 8
2. 論文標題 Acceptorless Dehydrogenative Synthesis of Pyrimidines from Alcohols and Amidines Catalyzed by Supported Platinum Nanoparticles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 11330 ~ 11341
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b02814	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Takashi Toyao, S. M. A. H. Siddiki, Ken-ichi Shimizu
2. 発表標題 TiO <sub>2</sub> -supported Re as a heterogeneous catalyst for selective hydrogenation of carboxylic acids and their derivatives
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 陳家偉、鳥屋尾隆、清水研一
2. 発表標題 Re/TiO <sub>2</sub> を用いた二酸化炭素水素化反応によるメタノールの選択的合成
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Toyao, Satoru Takakusagi, Ichigaku Takigawa, Ken-ichi Shimizu
2. 発表標題 Statistical Analysis and Design of Heterogeneous Catalysis Using Machine Learning
3. 学会等名 IRCCS The 2nd International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栢森真吾、鳥屋尾隆、清水研一
2. 発表標題 担持Pt触媒を用いたCO <sub>2</sub> の水素化による低温メタノール合成
3. 学会等名 第58回オーロラセミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鳥屋尾隆、高草木達、瀧川一学、清水研一
2. 発表標題 メタンの有効利用を目的とした機械学習による吸着エネルギー予測
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考