

ALCA-Next

「資源循環」領域

2024 年度 年次報告書

2023 年度採択

[研究開発代表者名: 宍戸 哲也]

[東京都立大学大学院都市環境科学研究科 教授]

[研究開発課題名: CO<sub>2</sub>のみを炭素源とするカルボン酸合成用触媒の開発]

主たる共同研究者:

[村山 徹 (北海道大学触媒科学研究所 教授)]

[石田 玉青 (東京都立大学大学院都市環境科学研究科 准教授)]

実施期間 : 2024 年 4 月 1 日 ~ 2025 年 3 月 31 日

## §1. 研究開発成果の概要

本開発研究は、CO<sub>2</sub>のみを炭素源とするカルボン酸の合成技術の開発を目的とする。対象とする反応は、(I) 低圧条件(1 MPa 以下)における CO<sub>2</sub> 水素化(還元)によるメタノール合成、(II) CO<sub>2</sub>の直接導入によるカルボン酸合成である。

(I)の CO<sub>2</sub>の還元によるメタノール合成では、現行のメタノール合成プロセスの操業条件よりも大幅に低圧である 1 MPa 以下で反応を高効率に進行させる高機能触媒を開発した。今年度は、ZnO 担体に Au/Cu=7/97(mol)を 1 wt%担持した触媒(1wt% Au<sub>7</sub>Cu<sub>93</sub>/ZnO)について、AuCuの合金形成が高いメタノール選択性に重要であることを見出した。合金触媒の設計・構築、および金属-酸化物界面の設計と高密度化の観点から、調製した Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が高い金属当たりのメタノール生成速度を示すことを見出した。また、適切な比率で Pt と Mo 酸化物を担持した触媒は、反応温度 200°C(反応圧力 4MPa)で比較的高いメタノール生成速度を示すことを見出した。

(II)の CO<sub>2</sub>の直接導入によるカルボン酸合成では、CO<sub>2</sub>を還元して資源化するのではなく、直接化合物に導入する CO<sub>2</sub>カルボキシル化プロセスの構築を目指す。今年度は、2-(1-フェニルビニル)フェノールならびにエチレンを基質として CO<sub>2</sub>カルボキシル化について検討を行った。2-(1-フェニルビニル)フェノールのカルボキシル化では、種々の不均一系金属触媒をスクリーニングした結果、Pd, AuNi 合金, Rh 触媒で反応が進行し、中でも Pd が最も高いラクトン収率を与えた。しかし、最も活性の高かった Pd でも既報の Pd(OAc)<sub>2</sub>錯体触媒に比べて触媒活性が 1/3 程度にとどまること、Pd が溶液中に溶出して反応が進行していたことから、他の金属触媒でも再度検討を行うとともに、Pd 触媒の再利用性について今後検討を進める。またエチレンのカルボキシル化では担持 Pd, AuNi 合金触媒で反応が進行し、アクリル酸がわずかながら生成していることを確認した。今後、触媒の最適化を進めるとともに塩基の添加を必要としない触媒系の開発を進める。また、プロピレンを基質とした CO<sub>2</sub>カルボキシル化の開発を進める。

### 【代表的な原著論文情報】

1. Haifeng Wang, Toru Murayama, Tamao Ishida, Ken-ichi Shimizu, Norihito Sakaguchi, Kazuya Yamaguchi, Hiroki Miura, Tetsuya Shishido, The Development of the Regenerable Catalytic System in Selective Catalytic Oxidation of Ammonia with High N<sub>2</sub> Selectivity, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2024**, 16, 18693–18702.
2. Mingjie Li, Hiroki Miura, Tetsuya Shishido, Phosphorus-Enhanced Ru/TiO<sub>2</sub> Catalysts: A Leap in Selective CO<sub>2</sub> to CO Conversion, *Energy & Fuels*, **2024**, 38, 11, 10050–10061.
3. Akihiro Nakayama, Ayano Yoshida, Chika Aono, Tetsuo Honma, Norihito Sakaguchi, Ayako Taketoshi, Takashi Fujita, Toru Murayama, Tetsuya Shimada, Shinsuke Takagi, Tamao Ishida, Preparation and Catalytic Properties of Gold Single-Atom and Cluster Catalysts Utilizing Nanoparticulate Mg-Al Layered Double Hydroxides, *ChemPlusChem*, **2025**, 90, e202400465.