

大気中 CO₂ を利用可能な統合化固定 ・ 反応系 (quad-C system) の開発

発表者：田村正純（大阪市立大学）

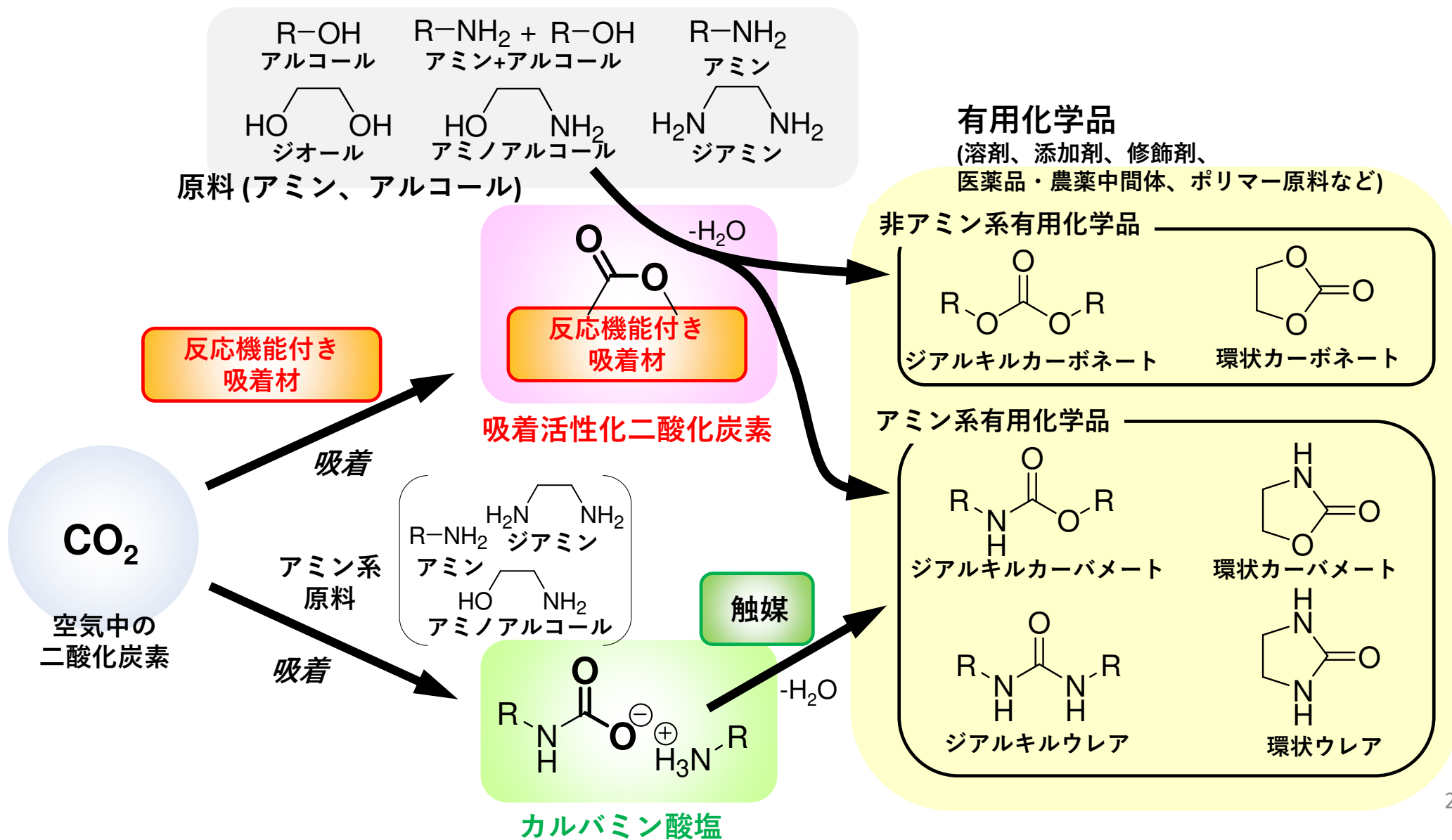
PM：福島 康裕

国立大学法人東北大学大学院 工学研究科 教授

PJ参画機関：国立大学法人東北大学、公立大学法人大阪大阪市立大学、
株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ

反応系の開拓～開発目標

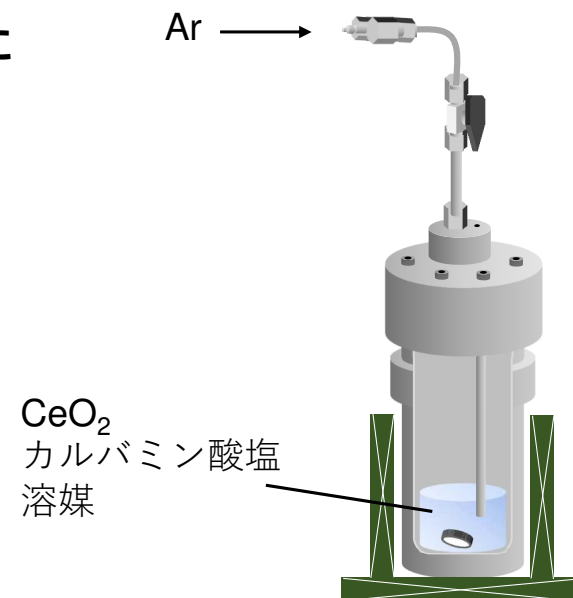
CO₂を吸収させた化合物（アミン類など）や吸着させた酸化物（触媒材料, LDHなど）から一旦CO₂を脱離させることなく有用なCO₂由来化学品（尿素類、有機カーボネート類など）を直接合成するための反応系を開発し、最適化のための知見を獲得する。



開発項目、検討内容

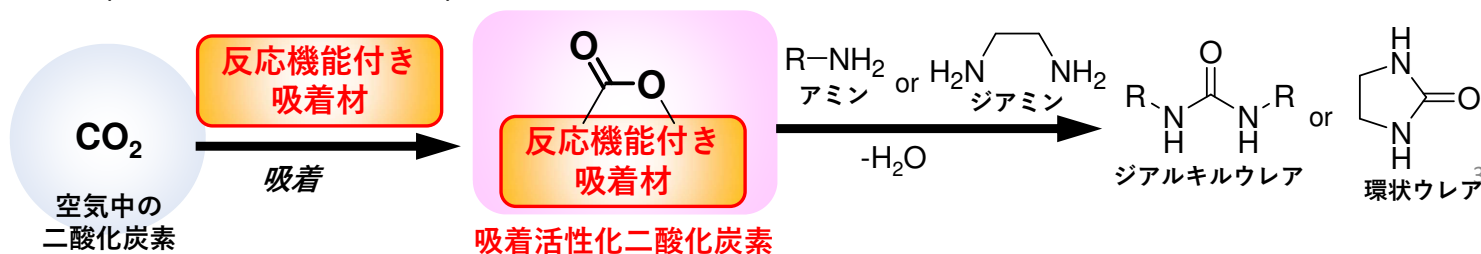
(1) CO₂を吸収させた化合物（アミン類など）から一旦CO₂を脱離させることなく有用なCO₂由来化学品（目的生成物）を合成する反応系について有効な固体触媒を開発する。

- a) エチレンジアミンをモデル基質とした触媒及び反応条件探索 (東北大)
- b) エチレンジアミンをモデル基質とした触媒の構造・表面特性解析及び吸着種の解析 (大阪市大、東北大)

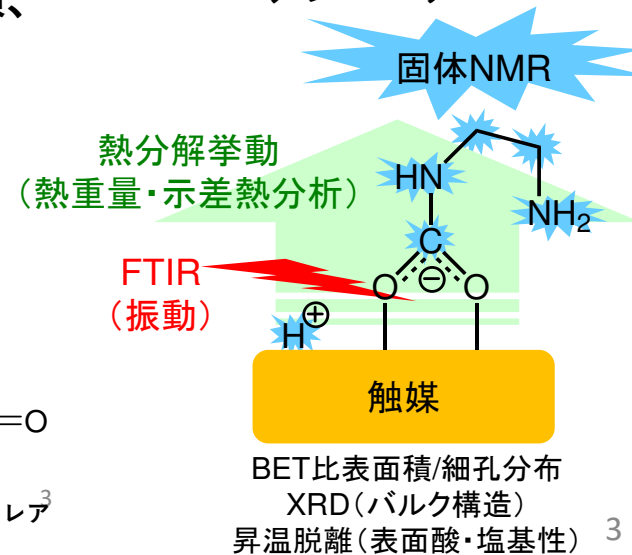


(2) CO₂を吸着させた酸化物（酸化セリウムベース）から一旦CO₂を脱離させることなく有用な化学品(目的生成物)を合成する反応系については、酸化物自身の探索と、吸着CO₂と反応させる基質(アミン類、アルコール類など)の探索を行い、有効な反応系の開発を行う。

- a) 酸化物への水蒸気含有CO₂の吸着挙動解析 (大阪市大)
- b) 吸着CO₂のアルコール及びアミンとの反応 (東北大)
- c) 材料の構造・表面特性解析とCO₂の吸着状態及び反応中間体の解析 (大阪市大、東北大)



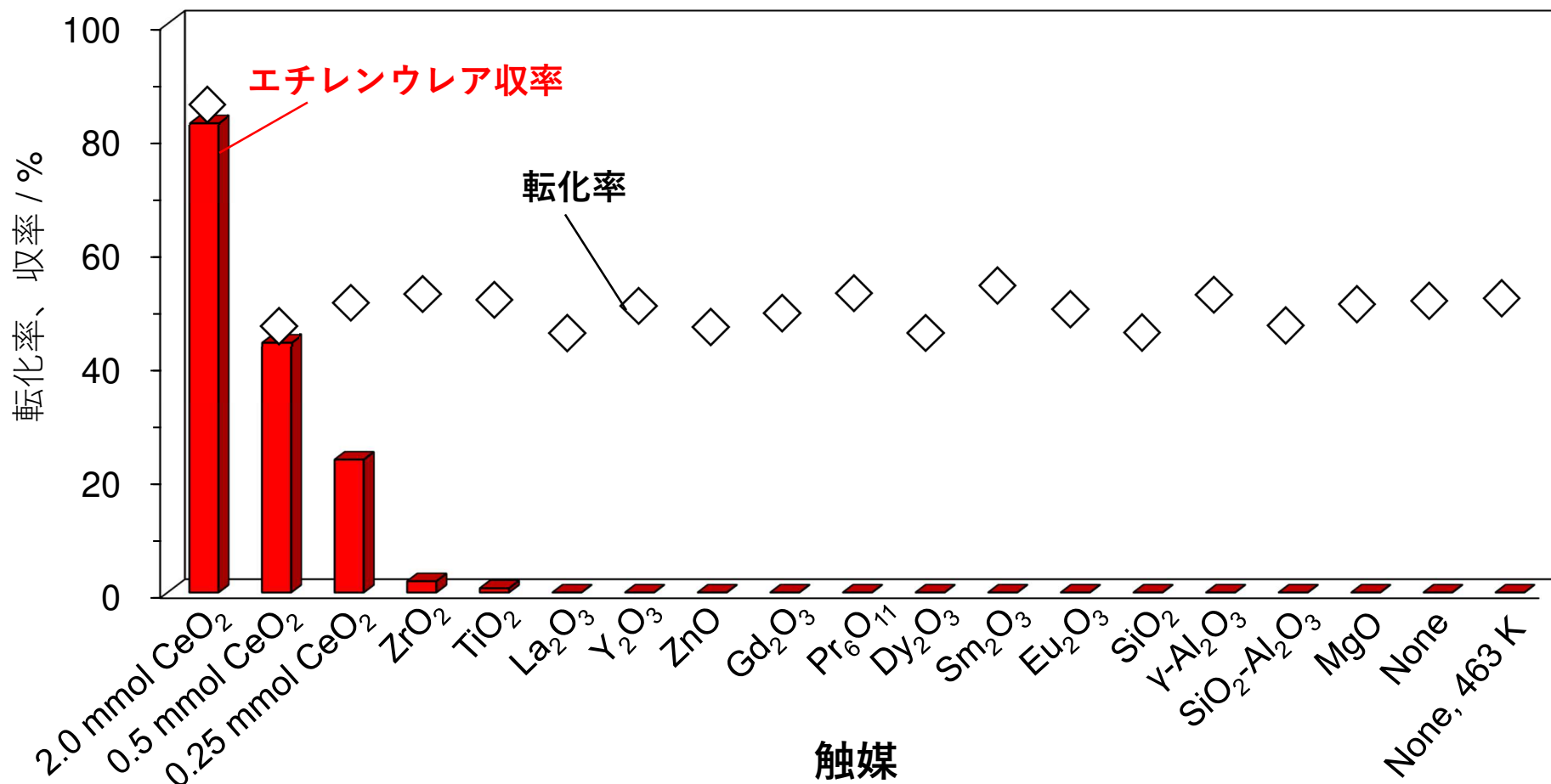
吸着EDA-CA(例)へのアプローチ



反応、触媒探索結果



ACS Omega 6 (2021) 27527.

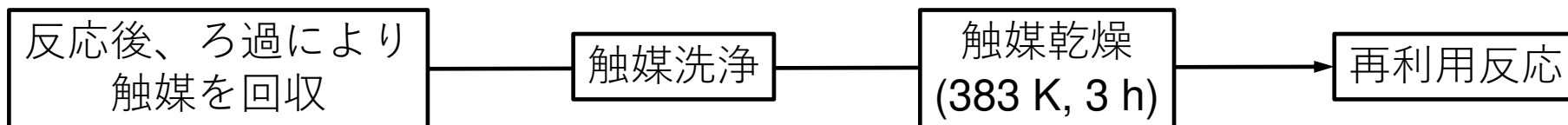


Reaction conditions: metal oxide 0.5 mmol (based on metal), EDA-CA 1.04 g (10 mmol), 2-propanol 10 ml, 413 K, 24 h, Ar 1 MPa (r.t.).

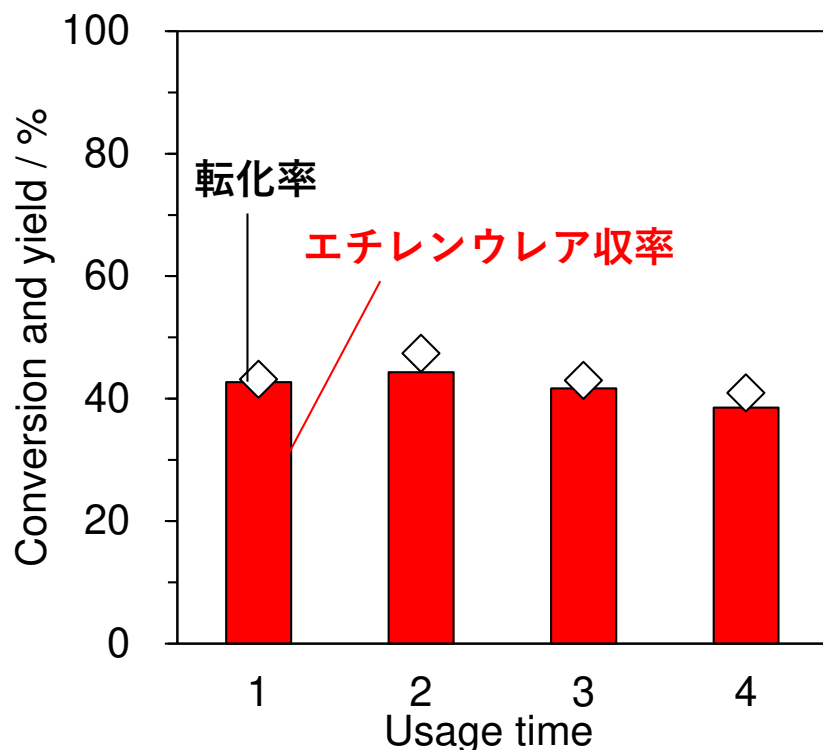
エチレンジアミンカルバミン酸からのエチレンウレア合成において、酸化セリウムが最も有効な金属酸化物触媒として機能

酸化セリウム触媒再利用実験

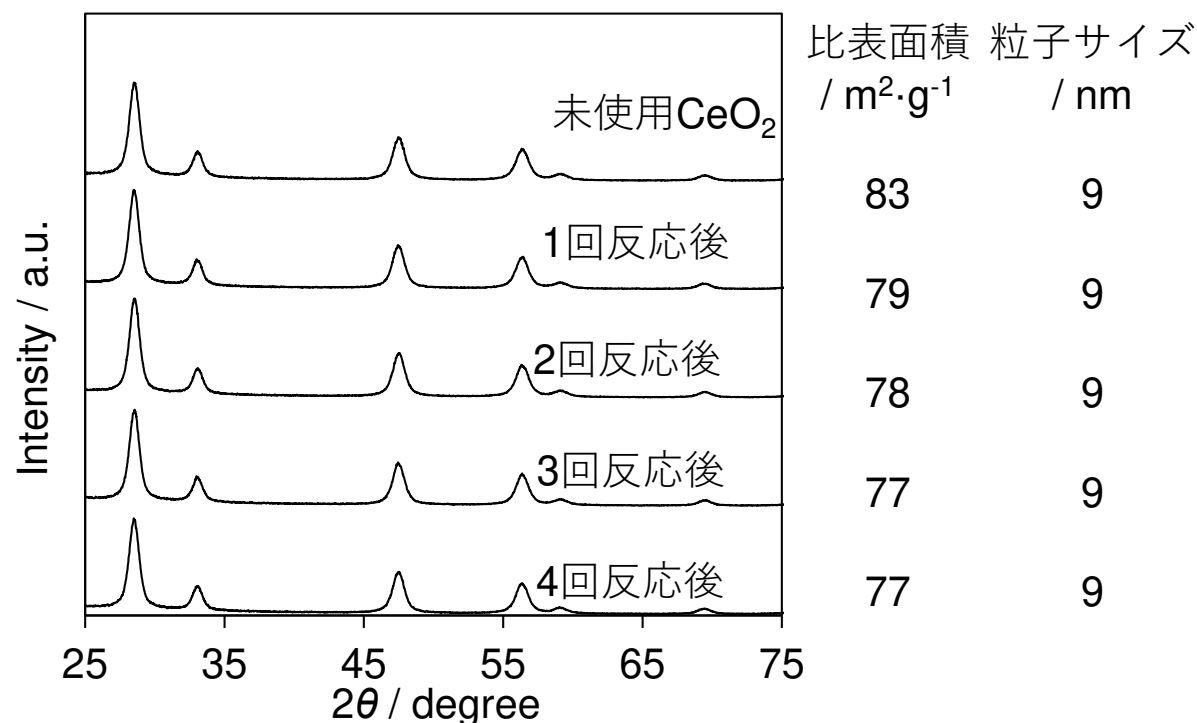
触媒再利用方法



転化率、収率



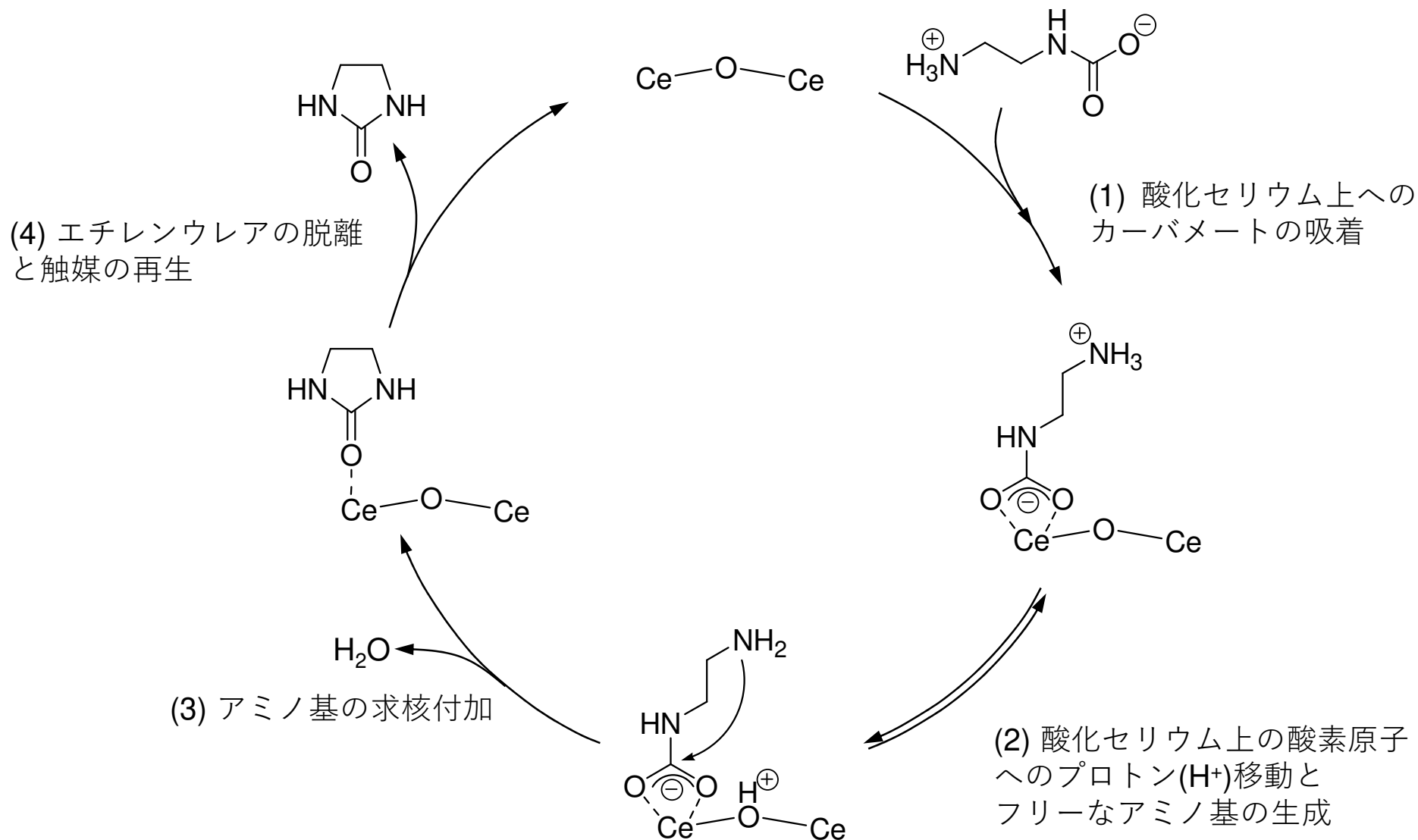
触媒解析～XRD解析～



Reaction conditions: CeO₂ 0.34g (2.0 mmol), EDA-CA 2.08 g (20 mmol), 2-propanol 15 ml, 413 K, 8 h, Ar 1 MPa (r.t.).

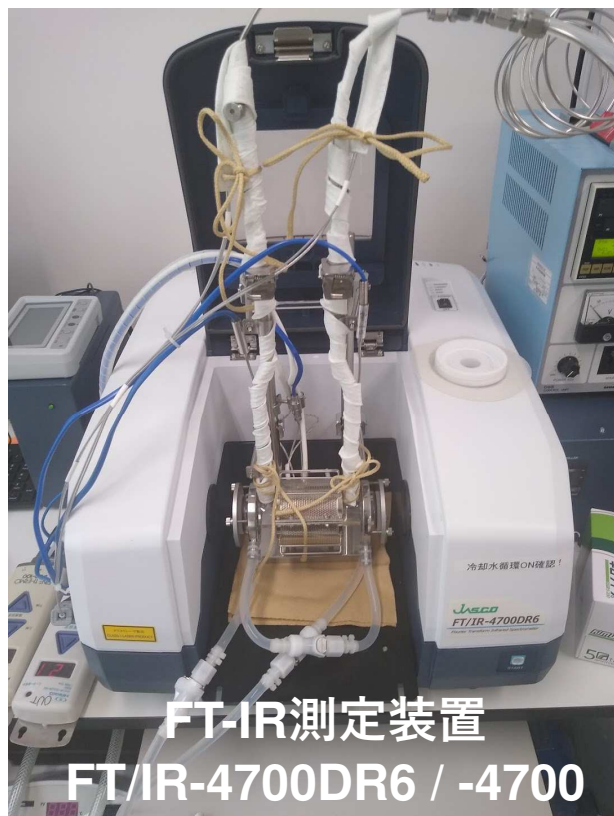
**酸化セリウム触媒は活性、収率の低下なく、再利用可能。
再利用しても触媒構造の変化が全くみられず、高耐久性を有する触媒。**

酸化セリウム触媒上でのエチレンウレア合成推定反応機構



酸化セリウムの酸・塩基両機能が
カルバミン酸の反応性向上に寄与していると推察

In situ FTIR装置(透過測定)



FT-IR測定装置

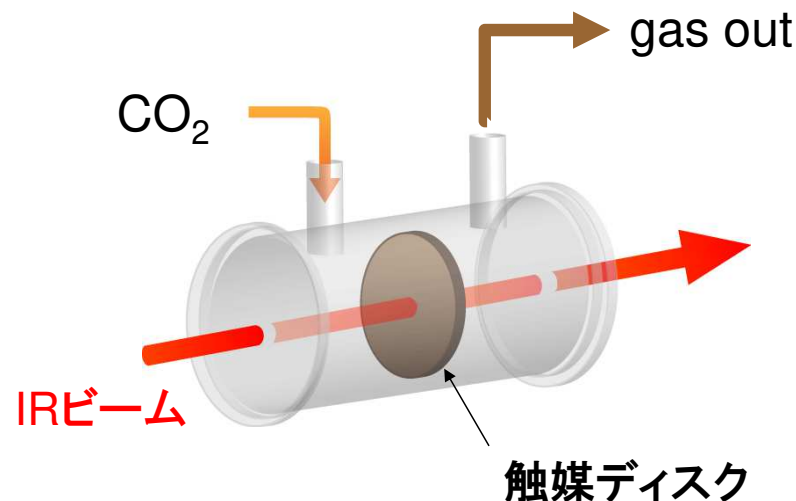
FT/IR-4700DR6 / -4700

In situ FTIRイメージ

触媒ディスク



測定セル内部



【装置条件】

透過法, TGS検出器

二酸化炭素吸着実験方法

【酸化セリウムペレット】
873 K 焼成CeO₂
(60 ± 3 mg)

前処理

He 30 mL/min,
O₂ 7.5mL/min
Lamp time 1 h,
873 K, 10 min

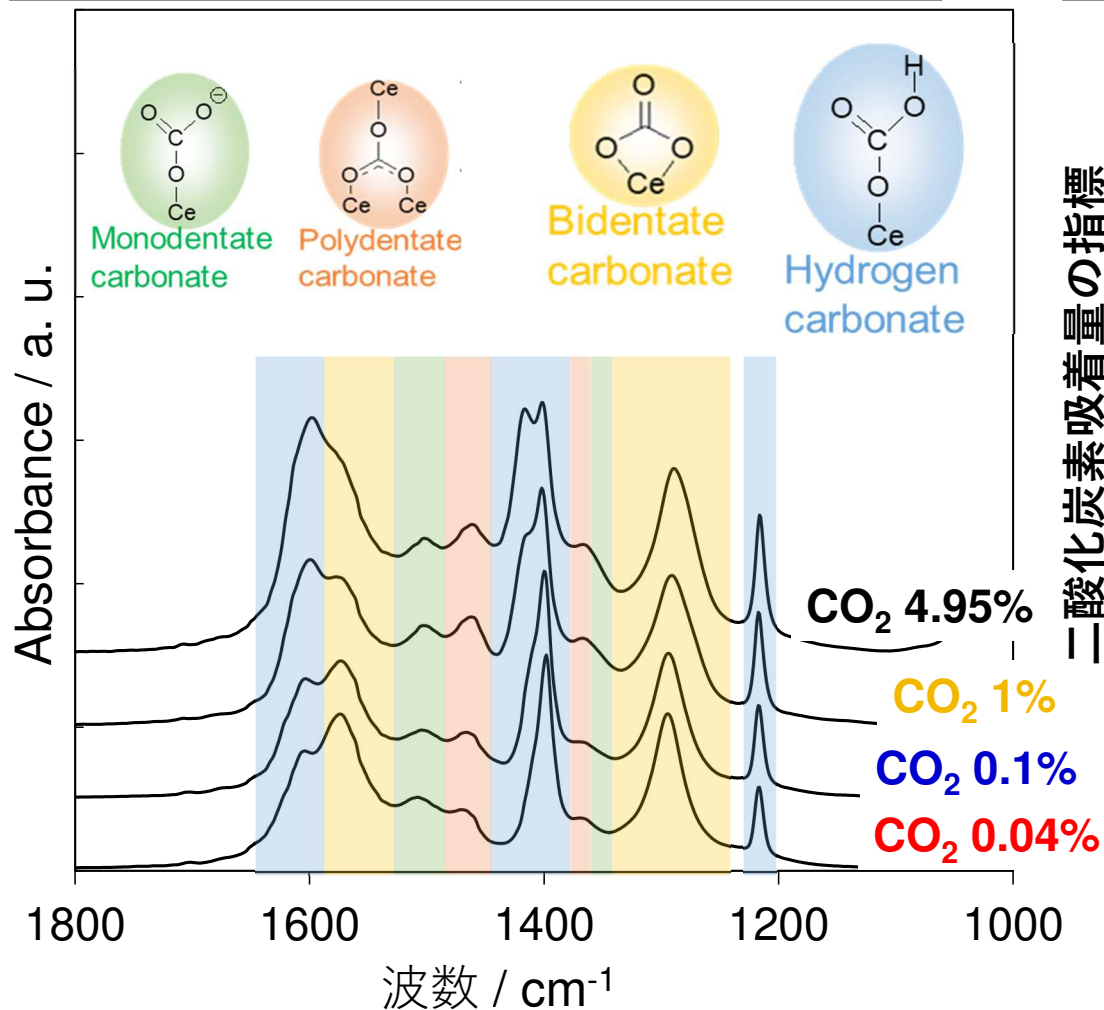
He置換
(30 mL/min)

CO₂導入

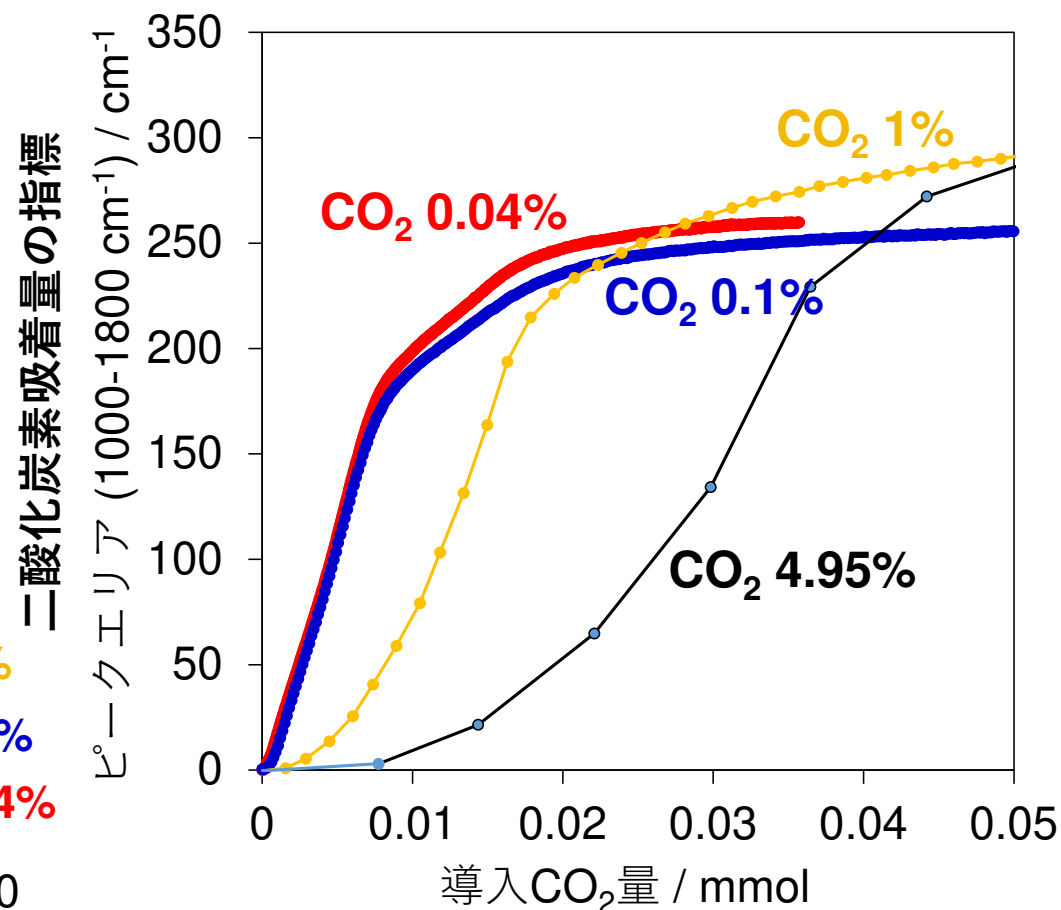
0.04~4.95 %
CO₂/He 30 mL/min
298 K

様々な濃度の二酸化炭素(0.04, 0.1, 1, 4.95%)を導入して
酸化セリウム上での二酸化炭素吸着挙動について解析

酸化セリウム上でのCO₂吸着種のFTIRスペクトル



二酸化炭素導入量に対する二酸化炭素吸着量の変化



低濃度の二酸化炭素でも、高濃度の二酸化炭素と同等以上に効率よく酸化セリウム表面に吸着できることが明らかになった。

