

特別寄稿 1

固体触媒を用いたCO₂/H₂からの低温メタノール合成

北海道大学 触媒科学研究所
教授
しみず けんいち
清水 研一



北海道大学 触媒科学研究所
助教
とやお たかし
鳥屋尾 隆



1. 緒言

持続可能な低炭素社会の創成には、CO₂ を renewable な水素で還元して基幹化学品へ変換する触媒技術を確立させる必要がある。CO₂ の水素化生成物の中でもメタノールは重要な基幹化学品であり、本反応に対して多くの触媒研究がなされてきた^{1), 2)}。CO₂/H₂ からのメタノール合成は既に工業化されているが、Cu 系触媒を用いる現行プロセスでは高温・高圧 (200-300°C, 5-10 MPa) の厳しい反応条件が課題である^{3), 4)}。CO₂/H₂ からのメタノール合成は発熱反応であり、反応速度論的に有利な高温条件下ではメタノール収率が低下する。つまりどんなに優れた触媒を用いても、メタノール収率向上のためには大量の未反応ガスのリサイクルが必要となる。

このような平衡制約の観点から反応温度の低温化が望まれており、150°C 以下の低温域における CO₂/H₂ からのメタノール合成に関する研究が近年精力的になされている⁵⁾。一般に、均一系金属錯体触媒は高い活性を示し穏やかな条件下で作動するが、反応後の生成物の分離の問題や、金属触媒以外の添加物を必要とする等の課題がある⁶⁾。固体触媒を用いた 150°C 以下でのメタノール合成の報告もいくつかなされているが、活性が不十分な場合がほとんどである⁷⁾。Pt₃Co オクタポッド触媒⁸⁾、Rh₇₅W₂₅ ナノシート触媒⁹⁾、担持 Pt₄Co ナノワイヤ触媒¹⁰⁾ 等、活性の高い固体触媒系も報告されているが、複雑な触媒合成法が必要である。また、低温メタノール合成に有効な固体触媒の活性点構造や反応機構の研究例は少ないため、理屈に基づいた触媒設計は困難である。

このような背景の下、著者らは、CO₂/H₂ から 150°C 以下でメタノールを合成する固体触媒系の研究を進めており、TiO₂ に Re を担持した触媒 (Re (1) /TiO₂; Re = 1 wt%)¹¹⁾ と TiO₂ 担持 MoO_x 担体に Pt を担持した触媒 (Pt (3) /MoO_x (30) /TiO₂; Pt: 3 wt%, Mo: 30 wt%)¹²⁾ の 2 種類の触媒系をこれまでに開発してきた。本稿では、前記 2 種類の触媒系についてそれぞれ紹介する。

2. 研究成果

2.1 Re (1) /TiO₂ 触媒上での低温メタノール合成¹¹⁾

Re (1) /TiO₂ 触媒は、NH₄ReO₄ と TiO₂ (ST-01) を用いて含浸法で調製した前駆体を水素還元 (500°C) して調製した。XRD 測定を行った結果、Re (1) /TiO₂ の回折パターンからはアナタース型 TiO₂ 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 (High Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscope) 観察を行ったところ、TiO₂ 上の Re は数原子~サブナノメートルサイズの微細なクラスターとして担持されていることが確認された (図 1)。また、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルから、500°C 還元後の触媒中の Re は金属状態~4 価の中間の原子価であることがわかった (図 2)。金属 Re、ReO₂ 種など酸化数の異なる複数の Re 種が混在しているものと考えている。

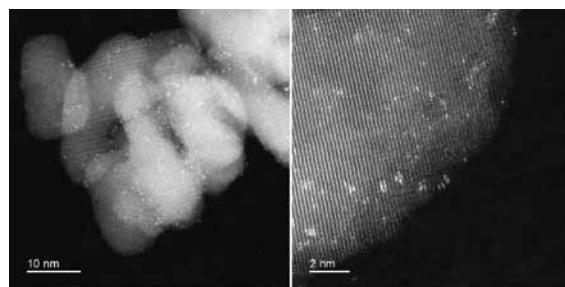


図 1 Re (1) /TiO₂ の HAADF-STEM 像

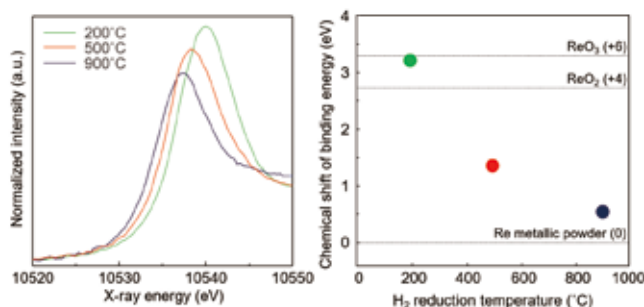


図 2 種々温度での水素還元後の Re (1) /TiO₂ の Re L₃ 殻 XANES スペクトル

Re (1) /TiO₂ と同様の手法で調製した各種担持 Re 触媒および TiO₂ 担持金属触媒を用いて、バッチ式反応器内で CO₂ の水素化反応を行った結果を表 1 に示す。反応は、水素還元 (500°C) 後の触媒、反応ガス (CO₂ = 1 MPa, H₂ = 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) /TiO₂ 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) /TiO₂ (x = 0.2, 5, 10, 20 wt%) を調製し (図 3)、CO₂ の水素化を行った (図 4)。低担持量 (0.2 wt%) では CO が主生成物であり、メタノールは生成しなかった。1 wt% 以上の担持量では、Re 担持量の増加に伴いメタノール選択率が減少し、メタン選択率が増加した。メタノール合成に対しては Re (1) /TiO₂ 触媒が最も有効であった。さらに、Re (1) /TiO₂ の還元温度依存性を調査したところ、還元温度が 500°C の場合に最も高いメタノール選択率およびメタノール生成速度を示した (図 5)。HAADF-STEM より、低担持量 (0.2 wt%) や低温 (200°C) 還元の Re (1) /TiO₂ では単原子状 Re が主な Re 種であり、高担持量 (5 ~ 20 wt%) や高温 (900°C) 還元の Re (1) /TiO₂ では粒子径 1 ~ 5 nm の金属ナノ粒子が主な Re 種であることがわかっている。反応結果と併せて考察すると、本系に高活性・高選択性を示す Re 種は 1 nm 以下の Re クラスター (金属 Re と低原子価 Re 酸化物の混合状態) であると結論した。

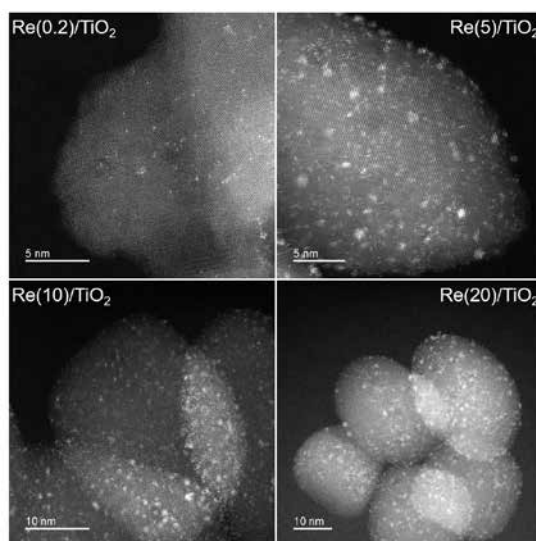


図 3 Re (x) /TiO₂ (x = 0.2, 5, 10, 20 wt%) の HAADF-STEM 像

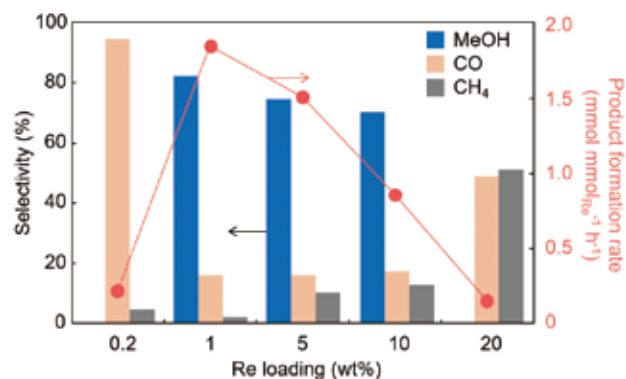


図 4 Re (x) /TiO₂ (x = 0.2, 1, 5, 10, 20 wt%) ; 500°C 還元体) 上での CO₂ 水素化反応

表 1 150°CにおけるCO₂の水素化反応^a

Catalyst	Total TON	Selectivity (%)		
		MeOH	CO	CH ₄
Re(1)/TiO ₂	44	82	16	2
Pt(1)/TiO ₂	64	<1	87	13
Pd(1)/TiO ₂	21	<1	88	12
Rh(1)/TiO ₂	41	<1	100	<1
Ir(1)/TiO ₂	5	<1	89	11
Ru(1)/TiO ₂	3	<1	100	<1
Ni(1)/TiO ₂	4	<1	100	<1
Co(1)/TiO ₂	2	<1	100	<1
Ag(1)/TiO ₂	<1	-	-	-
Cu(1)/TiO ₂	<1	-	-	-
TiO ₂ ^b	<1	-	-	-
Re(1)/ZrO ₂	8	<1	65	35
Re(1)/Al ₂ O ₃	2	<1	9	91
Re(1)/SiO ₂	1	<1	65	35
Re(1)/Carbon	1	<1	36	64
Cu/Zn/Al ₂ O ₃ ^c	<1	-	-	-

^a 前処理条件: H₂ (30 mL min⁻¹), 500°C, 0.5 h; 反応条件: 0.0054 mmol of loaded metal, 1,4-dioxane (1 mL), CO₂ (1 MPa), H₂ (5 MPa), 150°C 24h. TON (Turnover number) は担持した金属量を基準に計算^b 100 mg, ^c MDC-7 (Clariant; 34 wt% of Cu).

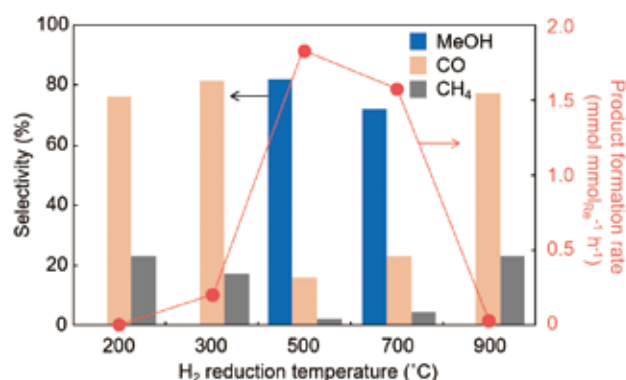


図 5 種々の温度で水素還元した Re (1) /TiO₂ 上での CO₂ 水素化反応

2. 2 Pt (3) /MoO_x (30) /TiO₂ 触媒上での低温メタノール合成¹²⁾

Pt (3) /MoO_x (30) /TiO₂ 触媒は逐次含浸法により調製した。まずは担体である MoO₃ (30) /TiO₂ を、(NH₄)₆ Mo₇O₂₄ · 4H₂O および TiO₂ (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 (NH₃)₂ (NO₃)₂

の硝酸水溶液を用いて含浸法で行った (PtO₂ (3) /MoO₃ (30) /TiO₂; Pt: 3 wt%)。反応前処理として、H₂ 気流下 300°C で 0.5 h 還元を行うことで Pt (3) /MoO_x (30) /TiO₂ を得た。

Pt (3) /MoO_x (30) /TiO₂ 触媒の HAADF-STEM 観察および EDX マッピングから、酸化 Mo 種は粒子を形成せず、TiO₂ 上に高分散に分布していることが明らかになった (図 6)。Pt は酸化 Mo 種に被覆された担体上に平均粒径 2.7 nm のナノ粒子として担持されている。Pt L₃ 殻 XAFS 測定より、H₂ 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 (図 7A)。また、Mo K 殻 XANES 測定より MoO₃ の一部も Pt 種と同時に還元され、4 価より若干低酸化数の Mo 酸化物として存在することが確認された (図 7B)。

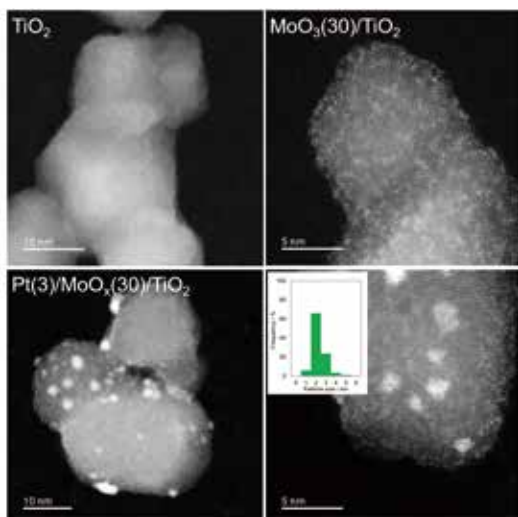


図 6 TiO₂、MoO₃ (30) /TiO₂、Pt (3) /MoO_x (30) /TiO₂ の HAADF-STEM 像

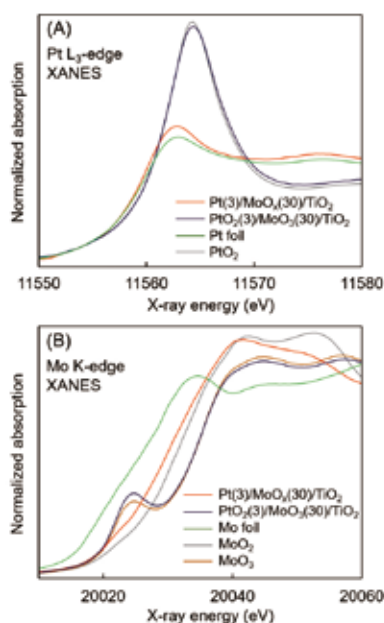


図 7 PtO₂ (3) /MoO₃ (30) /TiO₂ と Pt (3) /MoO_x (30) /TiO₂ 触媒の (A) Pt L₃ 殻および (B) Mo K 殻の XANES スペクトル

CO₂ の水素化による低温メタノール合成の結果を表 2 に示す。反応は、水素雰囲気下 300°C で還元処理を行った触媒 (300 mg)、反応ガス (CO₂ = 1 MPa, H₂ = 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。種々の金属を MoO_x (30) /TiO₂ に担持した触媒のうち、Pt (3) /MoO_x (30) /TiO₂ 触媒が最も高いメタノール収率 (66 %) を与えた。また、Pt に対する担体の効果を検討したところ、MoO_x (30) /TiO₂ が最も有効な担体として働くことがわかった。

表 2 150°C における CO₂ の水素化反応^a

Catalyst	Yield (%)		
	MeOH	CO	CH ₄
Pt(3)/MoO _x (30)/TiO ₂	66	<1	4
Re(3)/MoO _x (30)/TiO ₂	6	<1	1
Ru(3)/MoO _x (30)/TiO ₂	<1	<1	4
Ir(3)/MoO _x (30)/TiO ₂	3	1	19
Rh(3)/MoO _x (30)/TiO ₂	14	1	5
Pd(3)/MoO _x (30)/TiO ₂	<1	<1	4
Ni(3)/MoO _x (30)/TiO ₂	<1	<1	4
MoO _x (30)/TiO ₂	<1	<1	<1
Pt(3)/Carbon	<1	<1	<1
Pt(3)/Al ₂ O ₃	<1	1	<1
Pt(3)/CeO ₂	<1	2	<1
Pt(3)/TiO ₂	<1	6	1
Pt(3)/MoO ₃	5	4	2
Pt(3)/WO _x (30)/TiO ₂	9	3	3
Pt(3)/VO _x (30)/TiO ₂	<1	7	<1
Pt(3)/MoO _x (30)/Al ₂ O ₃	33	1	5
Pt(3)/MoO _x (30)/SiO ₂	4	4	1
Pt(3)/MoO _x (30)/Carbon	8	2	8
Pt(3)/MoO _x (30)/ZrO ₂	42	<1	5
Cu/Zn/Al ₂ O ₃ ^b	20	2	<1

^a 前処理条件: H₂ (20 mL min⁻¹), 300°C, 0.5 h; 反応条件: Catalyst (300 mg), 1,4-dioxane (1 mL), CO₂ (1 MPa), H₂ (5 MPa), 150°C, 24 h. ^b MDC-7 (Clariant; 34 wt% of Cu).

Pt (3) /MoO_x (30) /TiO₂ 触媒上での CO₂ 水素化反応の反応機構を調査するため、*In situ* FT-IR 測定を行った (図 8 (A))。水素還元後の触媒に CO₂/H₂ 混合ガスを導入すると、ギ酸塩種に由来する吸収が観測された。種々の対照実験と併せて、Pt (3) /MoO_x (30) /TiO₂ 触媒上でのメタノール合成はこのギ酸塩種を経由して進行することが明らかとなった。CO₂ 気流下での *In situ* Mo K 殻 XANES 測定も行った (図 8 (B))。Pt (3) /MoO_x (30) /TiO₂ 触媒に 150°C で CO₂ を導入すると、XANES は高エネルギーシフトしたことから、MoO_x 種が CO₂ により酸化されることがわかった。つまり、CO₂ は酸化剤として働いており、本反応が逆 Mars - van Krevelen 機構¹³⁾ で進行することが示唆された。詳細は不明であるが、Mo 酸化物の酸素欠陥が CO₂ の吸着・活性化を、金属 Pt 表面が H₂ の解離を担う協働触媒作用で本反応が進行していると考えている。

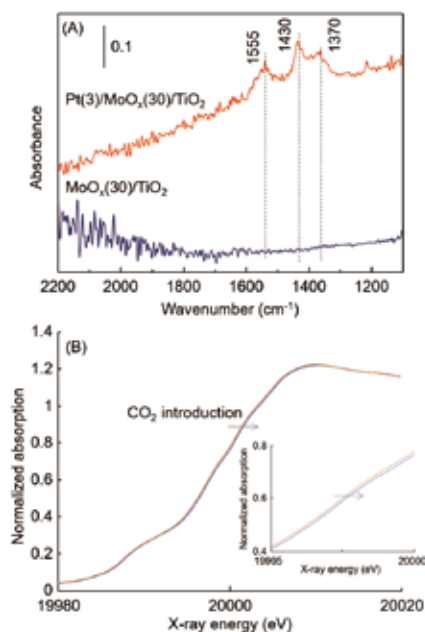


図 8 (A) 150°C、CO₂/H₂ 気流下での *In situ* FT-IR スペクトル (B) 150°C、CO₂ 気流下での Pt (3) /MoO_x (30) /TiO₂ の *In situ* Mo K 殻 XANES スペクトル

3. 結言

本稿では、CO₂/H₂ からの低温メタノール合成に有効な 2 種の固体触媒について紹介した。特に、Pt (3) /MoO_x (30) /TiO₂ 触媒は 150°C で高いメタノール収率を示す興味深い材料であり、今後の展開が期待される。今後は、触媒設計指針を確立させるとともに、触媒のさらなる高活性化、耐久性の向上、連続流通系への展開に取り組んでいきたい。反応温度の低温化により、単通収率が向上することは工業的にも大きなメリットと考えており、本稿で紹介した研究例が本分野の発展の起点として活用されれば望外の喜びである。CO₂ の水素化による化成品合成は世界的なトレンドでもあり、本分野が一過性の流行りに終わらなければ、CO₂ を原料に利用する物質生産体系の鍵を握るものと考えている。

謝辞

本稿で紹介した研究成果は、北海道大学触媒科学研究所 前野禪特任講師、S.M.A Hakim Siddiki 特任助教、陳家偉君、栢森真吾君らとの共同研究によって得たものであり、厚く御礼申し上げます。

また、本研究の一部は 2016 年度 ENEOS 水素基金の助成を受けて行われたものであり、深く感謝申し上げます。

— 参考文献 —

- 1) Waugh, K. C.; Methanol Synthesis. Catal. Lett., 142, 1153 (2012).
- 2) Olah, G. A., Goepfert, A., Prakash, G.K. S.; Chemical

Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. J. Org. Chem., 74, 487 (2009).

- 3) Saito, M., Murata, K., Development of High Performance Cu/ZnO-Based Catalysts for Methanol Synthesis and the Water-Gas Shift Reaction. Catal. Surv. from Asia, 8, 285 (2004).
- 4) Olah, G. A.; Towards Oil Independence through Renewable Methanol Chemistry. Angew. Chem. Int. Ed., 52, 104 (2013).
- 5) Álvarez, A., Bansode, A., Urakawa, A., Bavykina, A. V., Wezendonk, T. A., Makkee, M., Gascon, J., Kapteijn, F.; Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. Chem. Rev., 117, 9804 (2017).
- 6) Huff, C. A., Sanford, M. S.; Cascade Catalysis for the Homogeneous Hydrogenation of CO₂ to Methanol. J. Am. Chem. Soc., 133, 18122 (2011).
- 7) Chen, Y., Choi, S., Thompson, L. T.; Low-Temperature CO₂ Hydrogenation to Liquid Products via a Heterogeneous Cascade Catalytic System. ACS Catal., 5, 1717 (2015).
- 8) Khan, M. U., Wang, L., Liu, Z., Gao, Z., Wang, S., Li, H., Zhang, W., Wang, M., Wang, Z., Ma, C., Zeng, J.; Pt₃Co Octapods as Superior Catalysts of CO₂ Hydrogenation. Angew. Chem. Int. Ed., 55, 9548 (2016).
- 9) Zhang, W., Wang, L., Liu, H., Hao, Y., Li, H., Khan, M. U., Zeng, J.; Integration of Quantum Confinement and Alloy Effect to Modulate Electronic Properties of RhW Nanocrystals for Improved Catalytic Performance toward CO₂ Hydrogenation. Nano Lett., 17, 788 (2017).
- 10) Bai, S., Shao, Q., Feng, Y., Bu, L., Huang, X.; Highly Efficient Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol Catalyzed by Zigzag Platinum-Cobalt Nanowires. Small, 13, 1604311 (2017).
- 11) Ting, K. W., Toyao, T., Siddiki, S. M. A. H., Shimizu, K.; Low-Temperature Hydrogenation of CO₂ to Methanol over Heterogeneous TiO₂-Supported Re Catalysts. ACS Catal., 9, 3685 (2019).
- 12) Toyao, T., Kayamori, S., Maeno, Z., Siddiki, S. M. A. H., Shimizu, K.; Heterogeneous Pt and MoO_x Co-Loaded TiO₂ Catalysts for Low-Temperature CO₂ Hydrogenation to Form CH₃OH. submitted.
- 13) Mironenko, A. V., Vlachos, D. G.; Conjugation-Driven “Reverse Mars-van Krevelen”-Type Radical Mechanism for Low-Temperature C-O Bond Activation. J. Am. Chem. Soc., 138, 8104 (2016).