

Ir 錯体を用いた高圧環境下における ギ酸への CO₂ 水素化

SATテクノロジー・ショーケース2023

■ はじめに

二酸化炭素(CO₂)を原料として、メタン、メタノール、ギ酸等に変換するCO₂利用技術の開発が盛んである。特に、ギ酸は、次世代の有望な水素キャリアとしても注目され、CO₂→ギ酸変換のために、様々な触媒の活性化に関する研究が行われている。特にRuやIr錯体などの均一系触媒を用いたギ酸へのCO₂水素化が注目されている。¹

本研究では図1に示すギ酸からの水素製造において高活性なIr錯体(Ir-44NH₂)を用いてギ酸/ギ酸塩へのCO₂水素化を検討した。特に、超臨界CO₂の高い拡散性や浸透性等を利用することで反応効率が向上することが知られている。² そこで、このIr-44NH₂錯体を用いて、高圧条件をも含む、様々な条件下でギ酸/ギ酸塩へのCO₂水素化を検討した。

■ 実験内容

1. 方法

図1に示す反応において、下記に示す点に着目し、塩基や圧力を変化させてCO₂水素化によるギ酸生成を行った。

- Ir-44NH₂の触媒活性(1MPa; CO₂/H₂, 50℃: 図1)
- Ir-44NH₂を用いたCO₂水素化のpH依存性の評価
- 最大14MPaまでの高圧下でのCO₂水素化

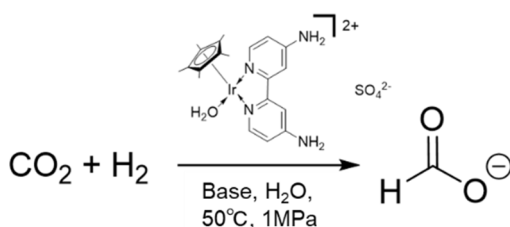


図1 Ir-44NH₂を用いた塩基水溶液中の穏和な条件によるギ酸へのCO₂水素化

2. 実験結果

- 穏和条件でのCO₂水素化反応

Ir-44NH₂はオルト・メタ位にNH₂置換基をもつ他のCp*Ir錯体の中で最も高い活性を示した。

- pH依存性

pHが高くなるほど触媒回転速度(TOF)が増加し、pH 9~10で最大値をとった。さらにpHが高くなるとTOFは減少した(図2)。これは触媒構造の変化に起因すると考えられる。炭酸(水素)カリウム水溶液pH 9.28で最も高いTOF(2084 h⁻¹)を得た。

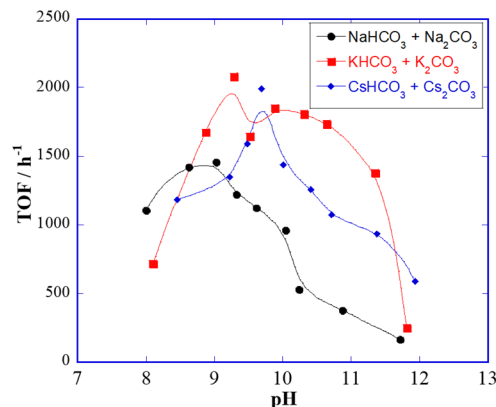


図2 Ir-44NH₂を使用したCO₂水素化のpH依存性

- 高圧条件におけるCO₂水素化

圧力増加に従いTOFも増加し、6MPaの圧力でTOF 13310 h⁻¹と最高の値を示した(図3、既報の中では世界トップクラスの値)。一方、さらに圧力を高くすると10MPa辺りまで、活性が低下し、その後再び活性は増加する二相系における超臨界流体を用いた時の傾向を示した。

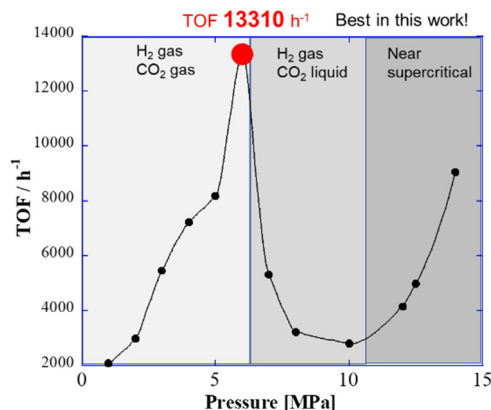


図3 Ir-44NH₂を用いたCO₂水素化の圧力による変化

■ 関連情報等(特許関係、施設)

<参考文献>

1. S. Chatterjee *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **2021**, *14*, 1194-1246.
2. P. G. Jessop *et al.*, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 475.

代表発表者 大野 聖海(おおの せお)
所 属 筑波大学大学院 理工情報生命学術院
数理工学科学研究群 化学学位プログラム

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
触媒融合研究センター

問合せ先 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1- 中央第5
TEL:090-1039-8011
seo-oono@aist.go.jp

■キーワード: (1)CO₂水素化
(2)Cp*Ir-44NH₂
(3)高圧

■共同研究者: 川波 肇(産業技術総合研究所)
兼賀 量一(産業技術総合研究所)