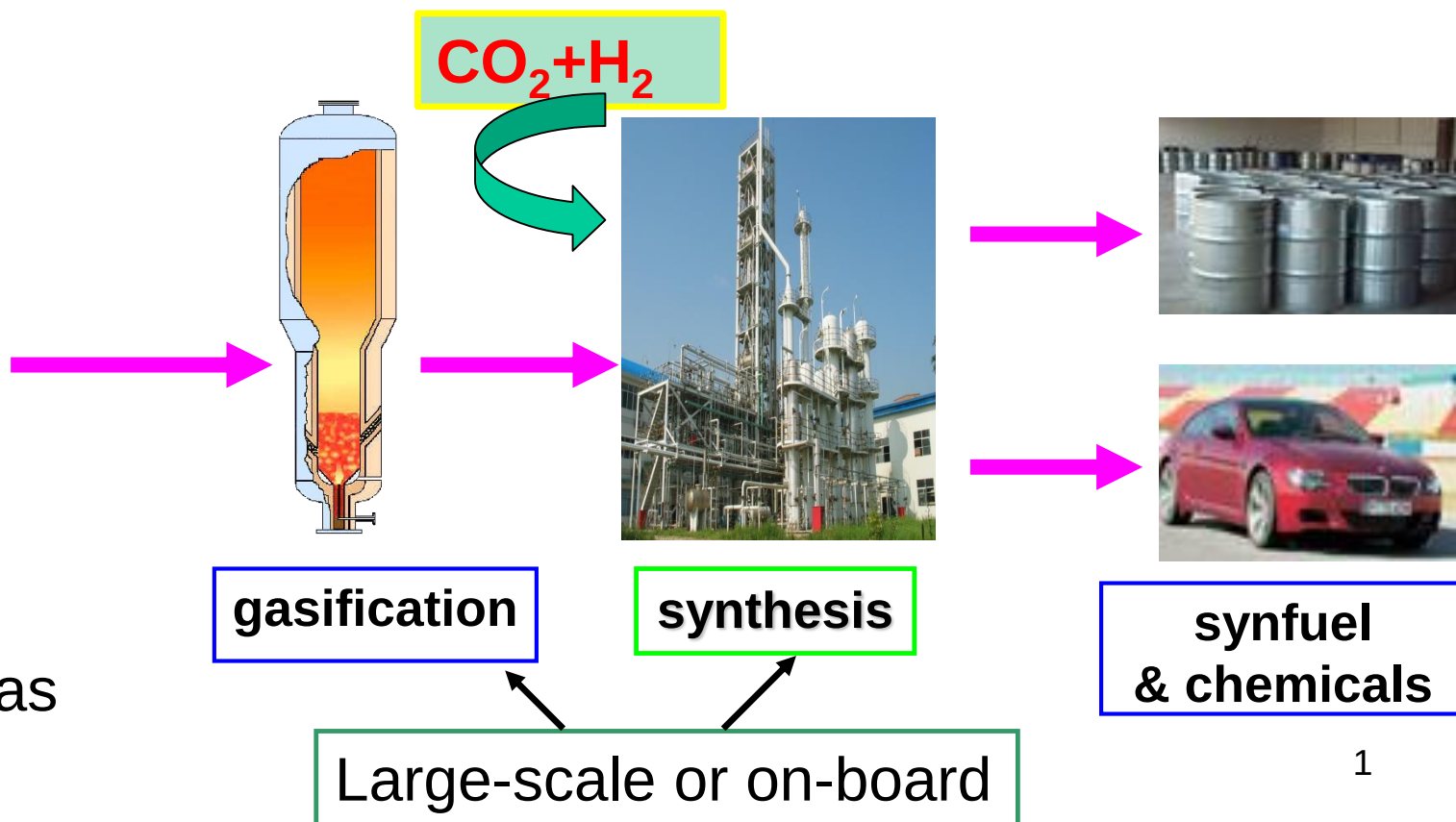


# 無機膜と触媒によるカーボンリサイクル技術

富山大学カーボンニュートラル物質変換研究センター長  
富山大学工学系 椿範立



Biomass  
Coal  
Natural gas  
Garbage



PART 1 CO or CO<sub>2</sub> to aromatics or para-xylene (PX) by capsule catalyst

PART 2 CO/CO<sub>2</sub>から航空機ジェット燃料の直接合成

PART 3 新エタノール合成方法

PART 4 従来のFT理論打破、Cobalt節約、capsule catalyst新展開であるスイカ型FT触媒

PART 5 New-SMSI効果

PART 6 From lab to large plants

# C1 chemistry flow

Natural gas  
Biomass  
Coal  
Garbage  
Heavy oil

catalyst

Air  
Water steam  
Carbon dioxide

合成ガス転換と  
CO<sub>2</sub>水素化:  
触媒設計原理  
類似

Synthesis gas (CO+H<sub>2</sub>) or CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> (原理同じ)  
normalized to carbon monoxide  
and hydrogen

gasoline/diesel/  
jet fuel/LPG

alcohol

catalysts

ester

organic acid

aromatics

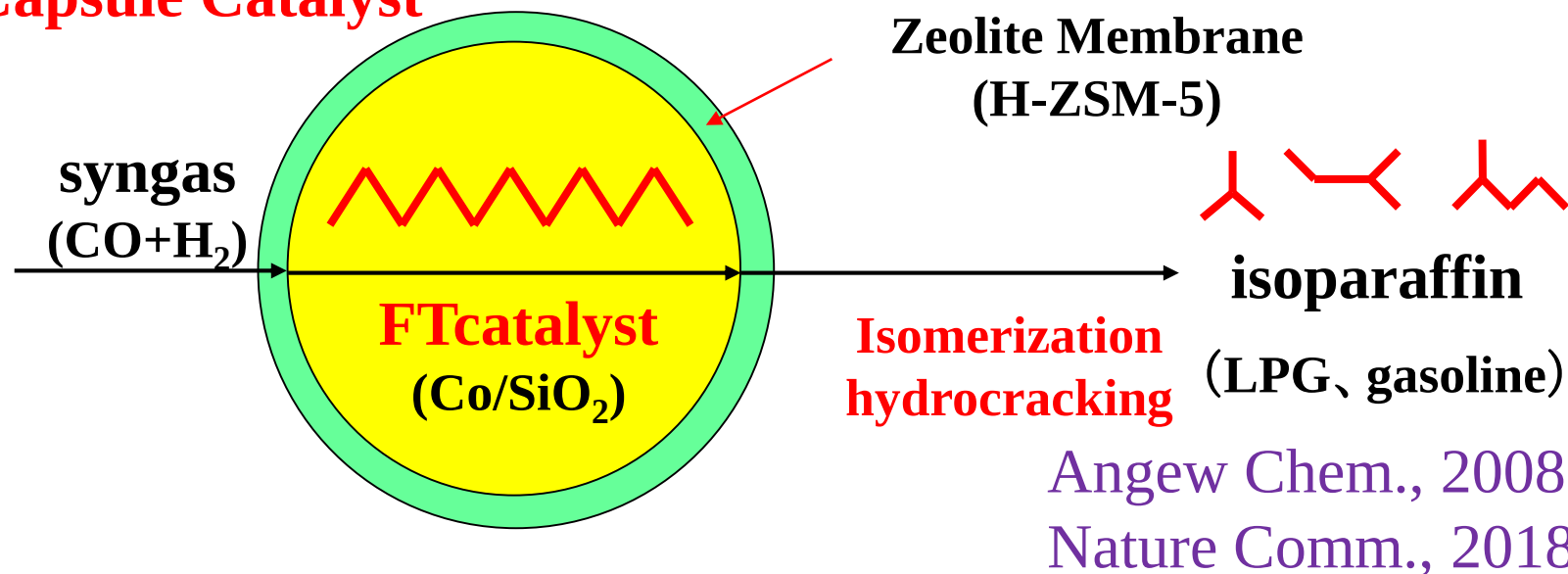
olefin

# 第一部: カプセル触媒と芳香族/PX

## Target

- Designing capsule catalyst and combining FT reaction, isomerization, hydrocracking in a single pellet.

### Capsule Catalyst



This concept can be applied to all consecutive reactions

JACS 2010

*catalyst 1*

*catalyst 2*

Chem Sci 2013

**A**

→

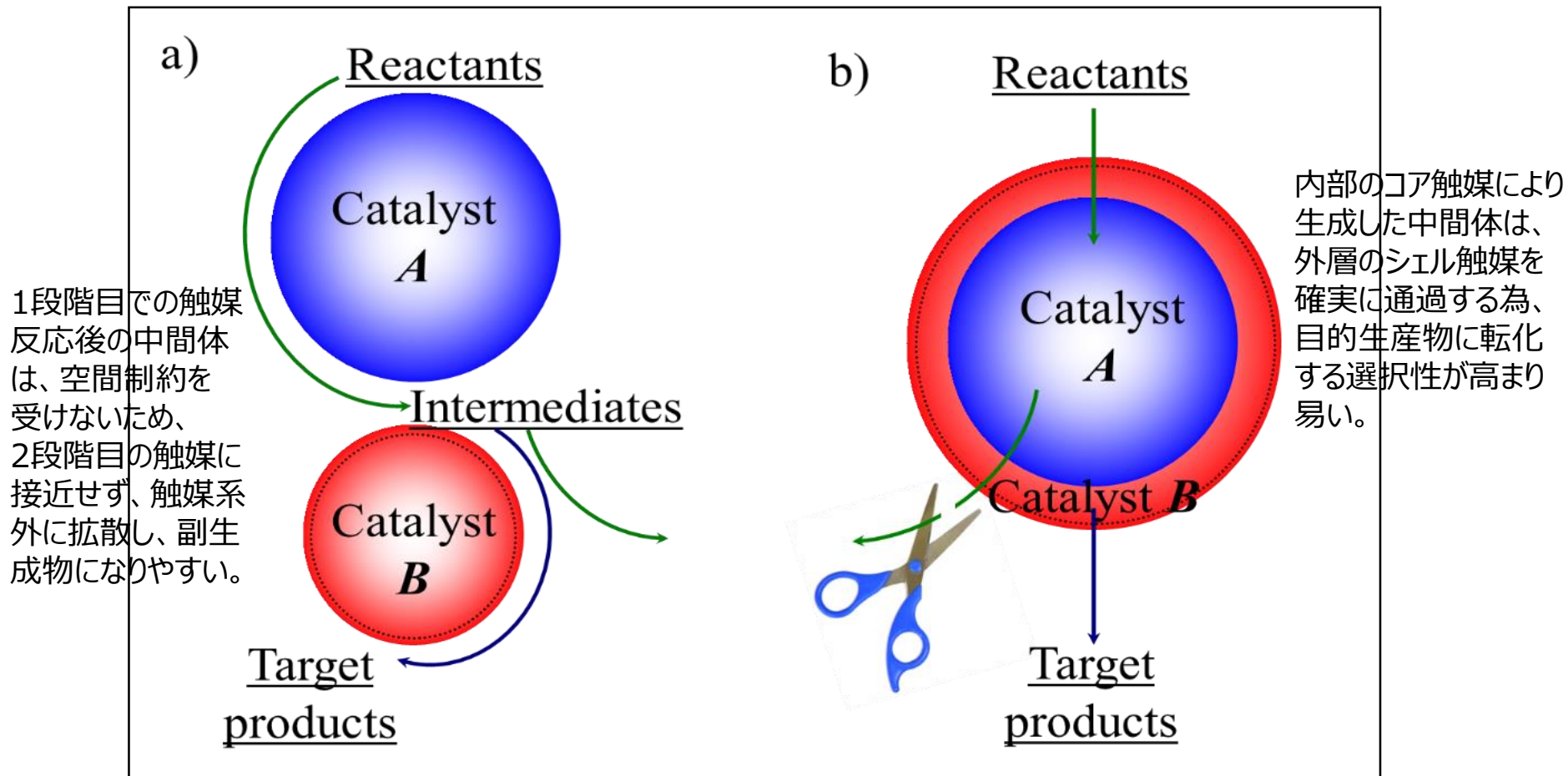
**B**

→

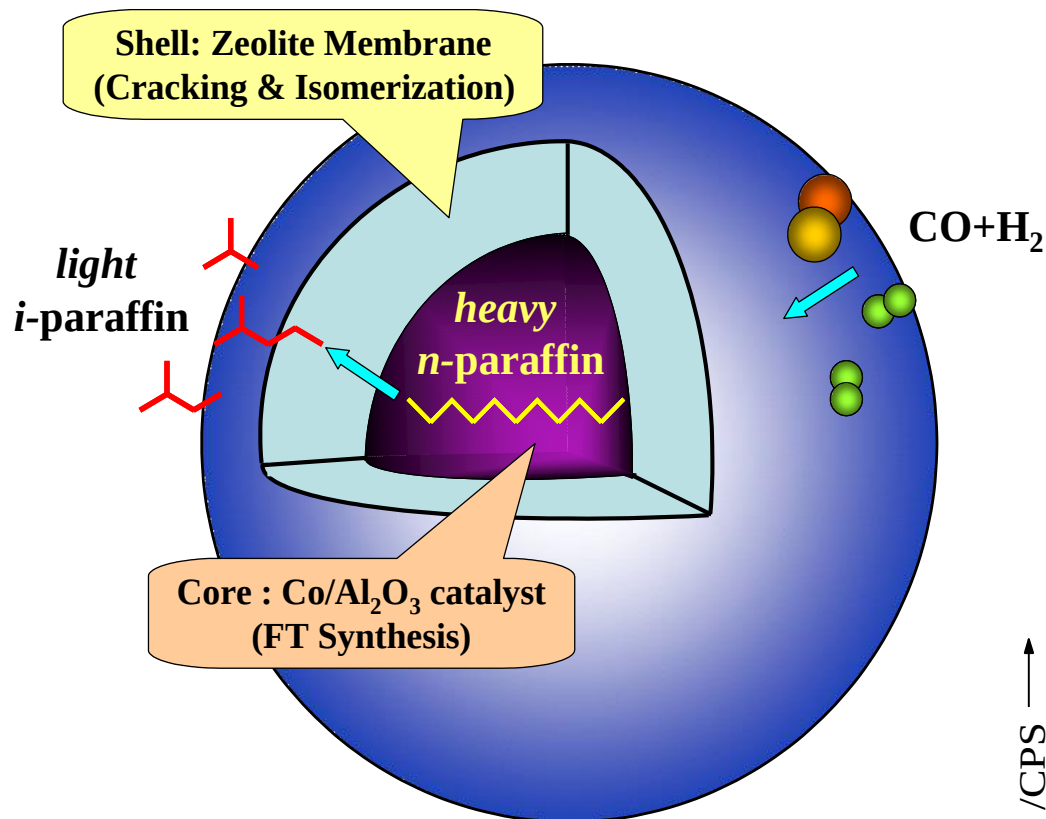
**C**

→

## 2、C1化学とカプセル触媒の設計



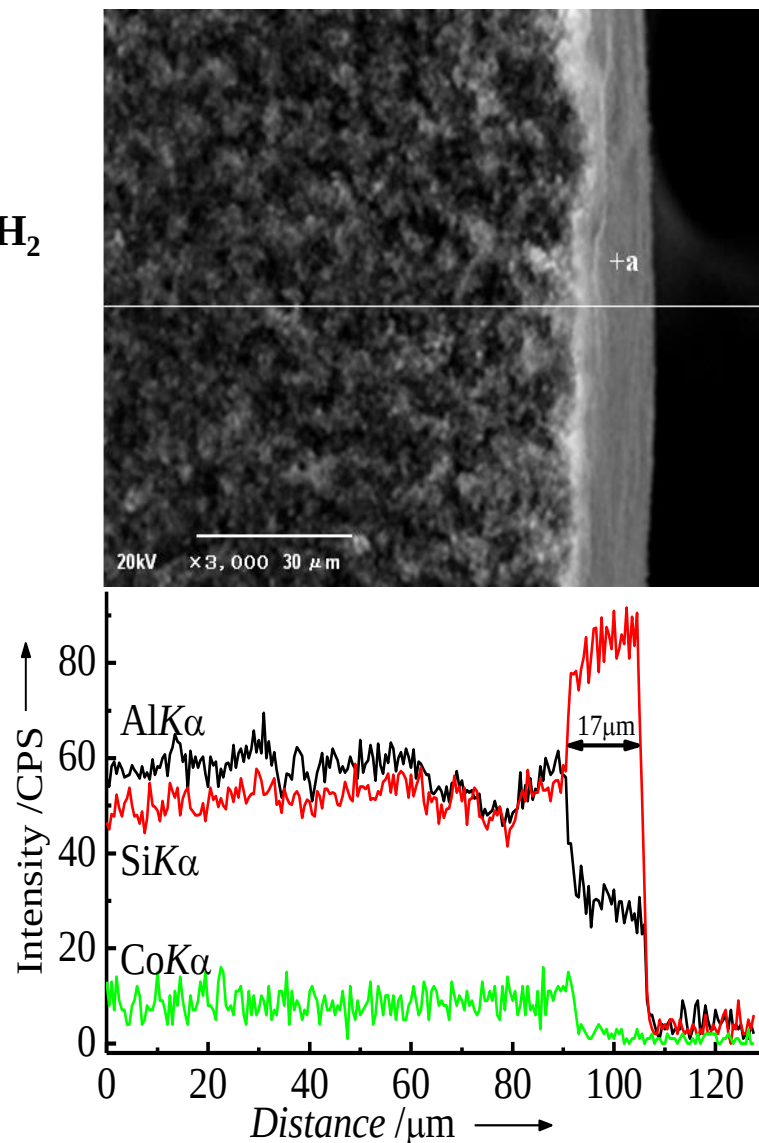
物理混合触媒a)と新規カプセル触媒b)の比較  
～カプセル触媒の空間規定性による中間生成物の抑制～



*Chem Eur J.*, 2006

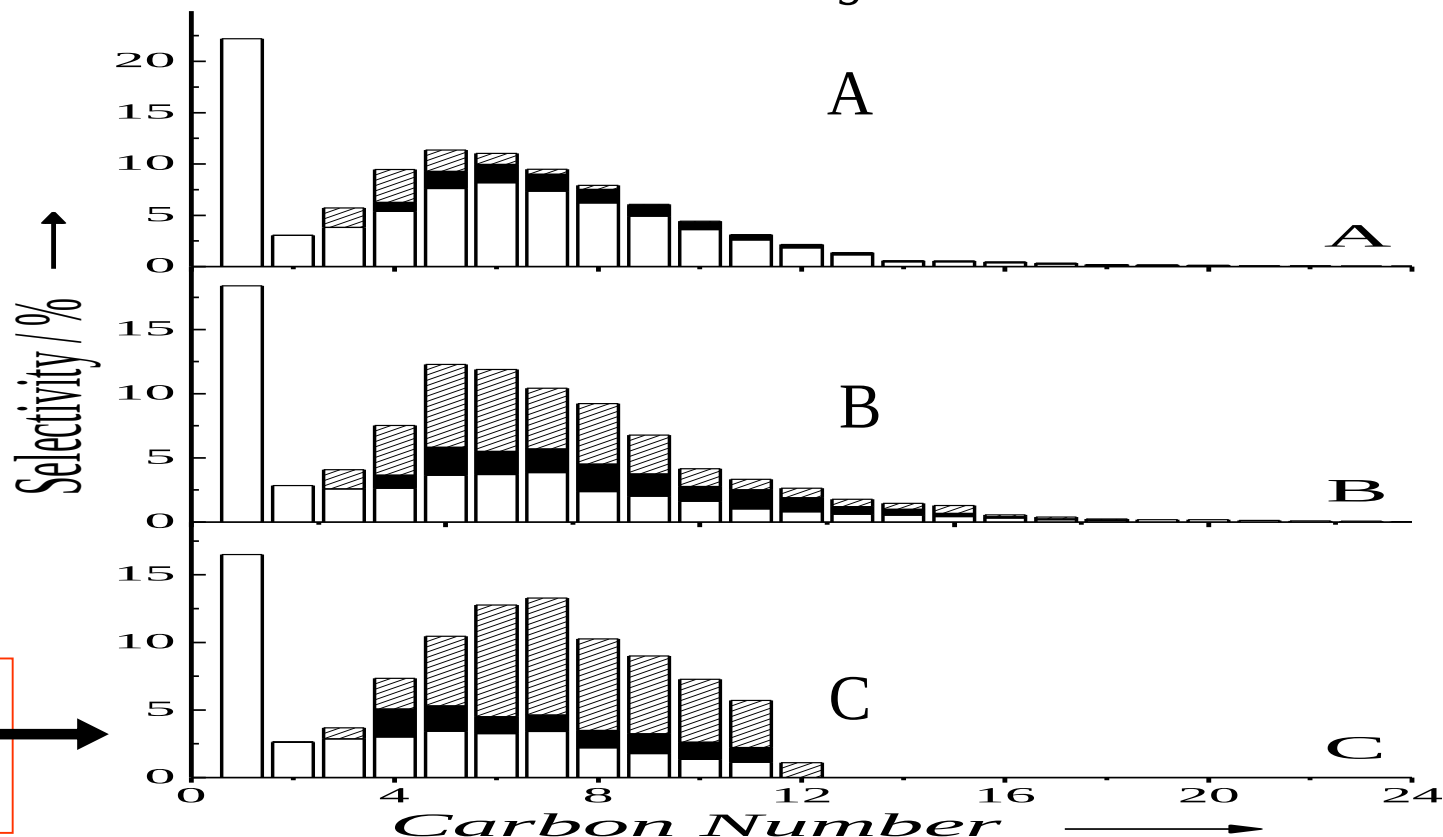
*Journal of Catalysis*, 2009

SEM-EDX



**New zeolite hydrothermal synthesis : never use NaOH,**  
**Never use Br, Cl, to keep core catalyst activity**

膜を厚くする  
か膜の酸強  
度を増やすと  
LPGへ軽質  
化



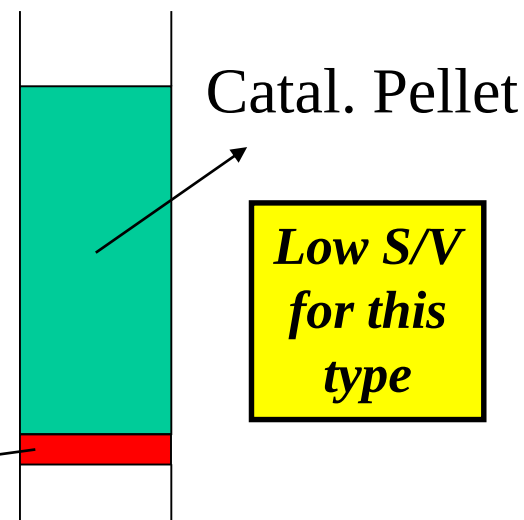
Production distribution on: (A) the conventional  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
(B) the physical mixture of  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and beta-zeolite, and  
(C) the beta zeolite coated  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst;  
□: n-paraffin, ■: olefin, ///: iso-paraffin.

## Merits of the capsule structure catalyst:

平衡移動 分子形状選択性

局限反応空間

多段触媒合成有機合成を一段に遂行

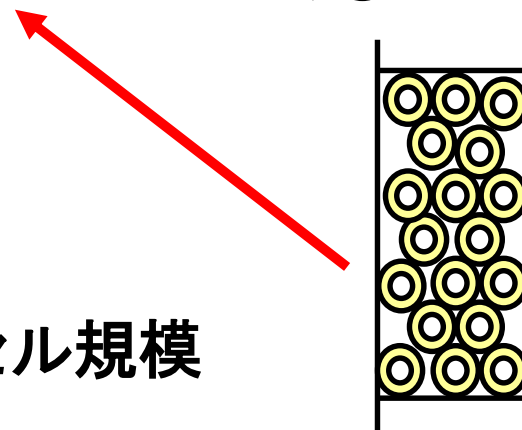


High S/V (**membrane surface area vs reactor volume**) gives excellent separation effect.

困難な大面積製膜不要

ナノ反応空間からmm, cmサイズのカプセル規模までの触媒機能設計、集積化

発熱反応と吸熱反応を一括に、エネルギー効率向上



high S/V  
for this  
type<sub>8</sub>



**タンデム触媒反応 Tandem Catalysis 或いはカスケード触媒反応 Cascade Catalysisに従来、一般的に物理混合触媒を使用**

## **カプセル触媒の概念と特徴**

- ・コア—シェル構造による複数触媒機能の協奏効果と反応連携
- ・空間を規制した反応場による形状選択性発現や連続的な反応空間の実現、反応シーケンスの制御
- ・反応に付随する熱エネルギー及び反応生成物のその場での活用
- ・空間ギャップ無くナノサイズからマクロサイズまでの反応場の総括設計可能
- ・外側のシェル被覆による高効率な分離機能を付与
- ・マイクロリアクター様の逐次反応、連続反応を一括実現させるシステム
- ・シンプルケミストリープロセスの実現

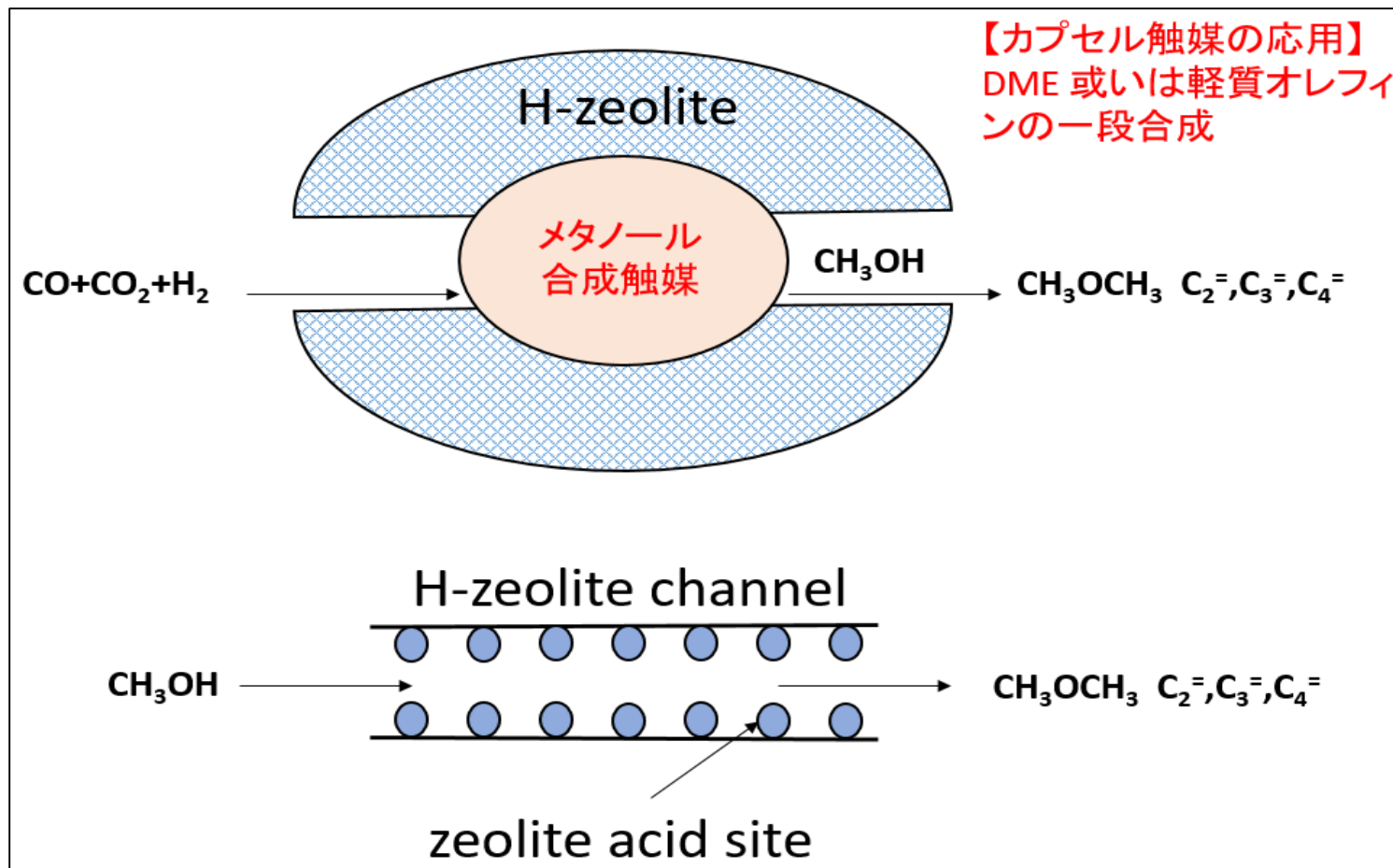
*(ちなみにマクロ的な総括反応も各素反応ステップのタンデム触媒反応)*

### 3、各種炭化水素(HC)の合成 3-3. 開発済カプセル触媒の例(3)DME

①コア触媒



②シェル触媒



- 1、 $\text{CO}_2$ 、DME(ジメチルエーテル)、軽質オレフィン は線形分子; 膜へ容易に貫通。
- 2、メタノール合成は平衡制限激しい反応。In situ MeOH to DME は転化率急増。
- 3、酸性制御によってDME/オレフィン/**芳香族**を作り分けできる。

### 3、各種炭化水素(HC)の合成

#### 3-3. 開発済カプセル触媒の例(3)DME



Cu-Zn-Al-O@HZSM5触媒の調製

Alイオン遷移法の開発

2010年特許(富山大とクラリアント触媒)

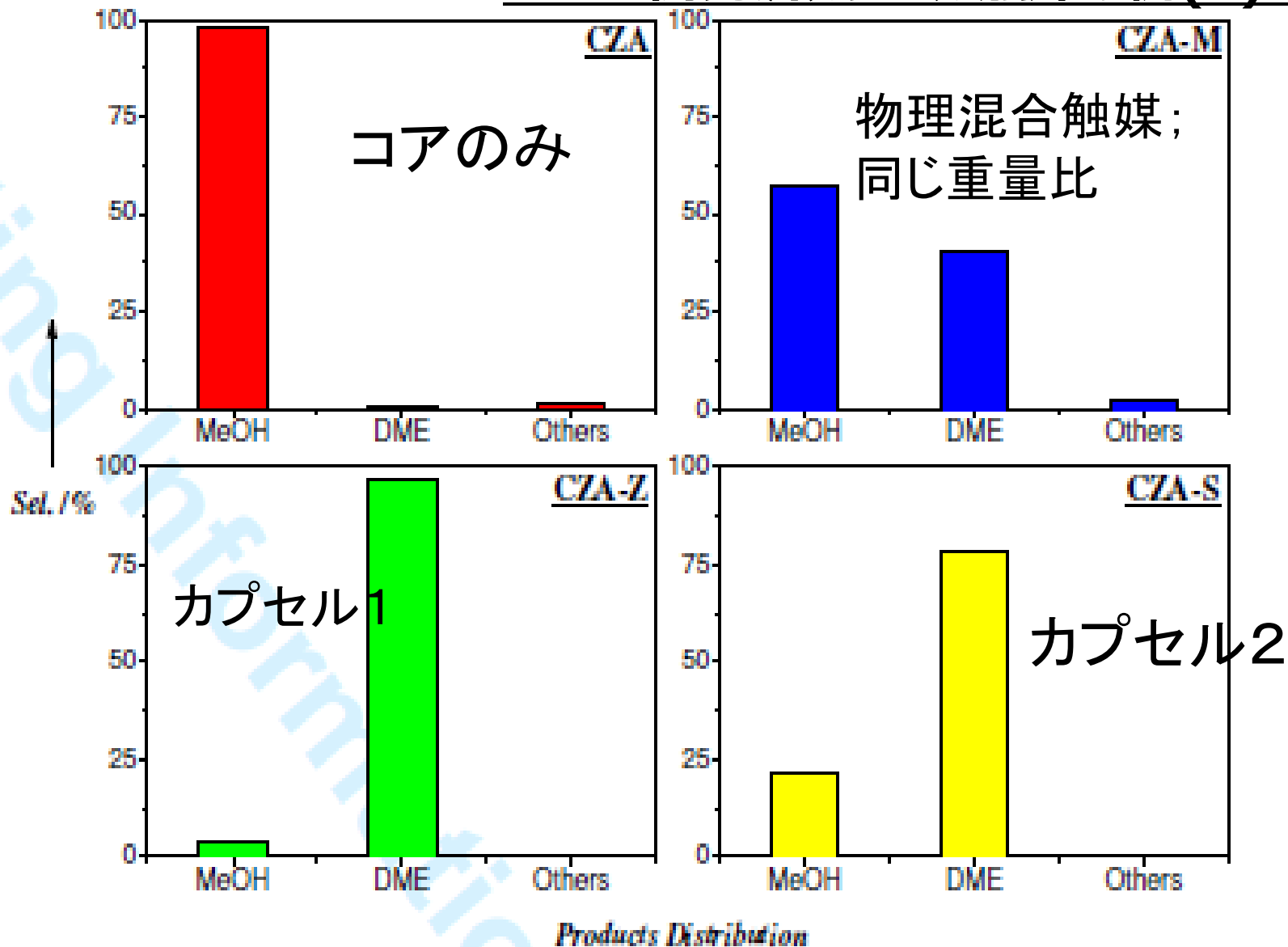
JACS, 2010

共沈殿Cu/ZnOペレットは強度弱い; 強アルカリ性HZSM5水熱合成液(pH=11)に金属とアミンの錯体が形成し、コアが溶ける。

**Changing idea:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ をCu/ZnOに導入、このコアをsilicalite-1中性水熱合成液体(pH=8)に被膜。Alイオンが製膜中コアからsilicalite-1骨格へ遷移し、最終酸性HZSM5膜が形成

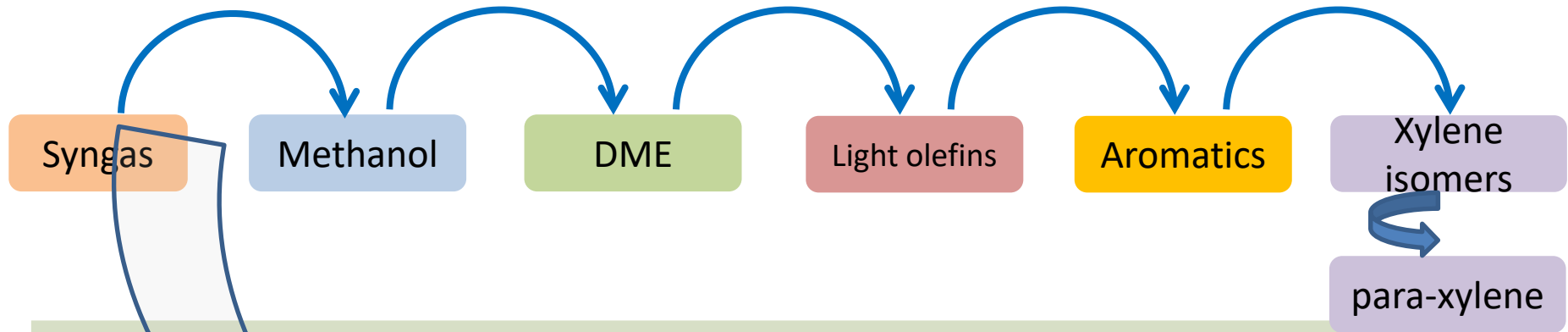
### 3、各種炭化水素(HC)の合成

#### 3-3. 開発済カプセル触媒の例(3)DME



# para-xylene (PX) **direct synthesis** from syngas ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) or $\text{CO}_2+\text{H}_2$

The traditional **indirect** route for PX synthesis from syngas (theoretic and virtual route)



A new bifunctional catalyst for **direct**  
synthesis of PX from syngas

One-pass selective conversion of syngas to para-xylene. *Chemical Science*,  
inside cover paper, 2017, 8, 7941

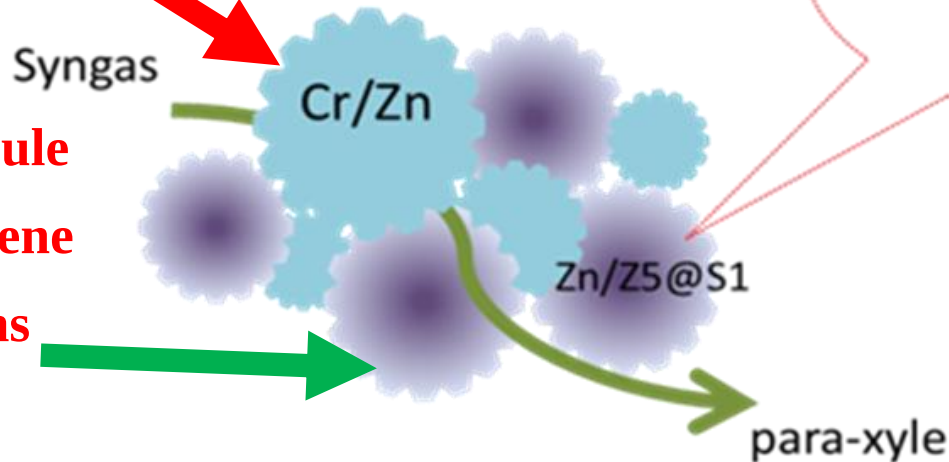
C1 to C8 ;  
6-step to 1-step

**PX: PET and textile fiber**

**1, Syngas to MeOH  
On Cr-Zn-O**

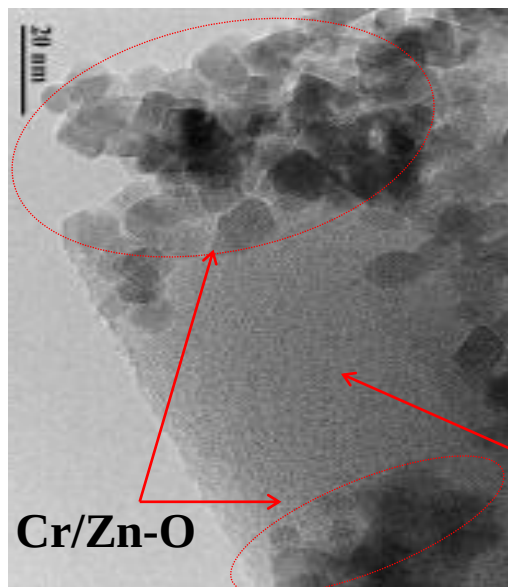
**Zeolite capsule catalyst**

**2, MeOH enters capsule  
catalyst to form benzene  
via DME and olefins**



**3, Friedel-Crafts  
Reaction in  
ZSM-5 channel  
to form PX**

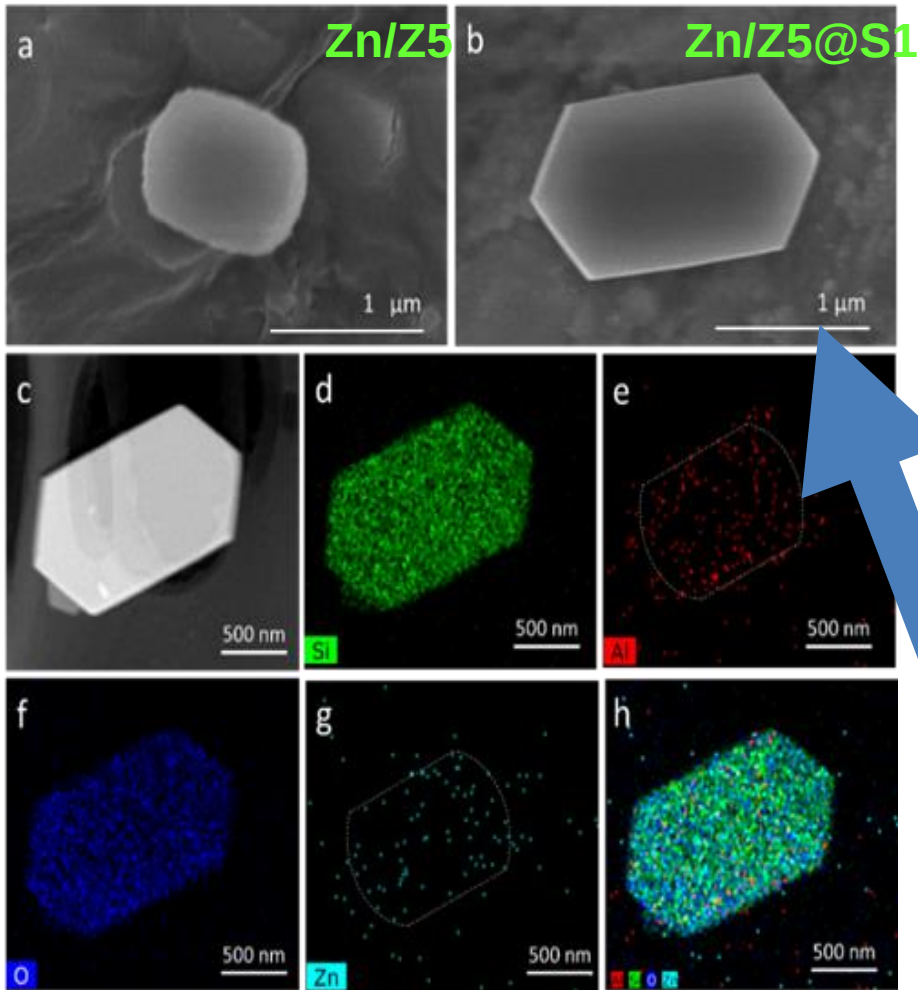
**4, Stop  
Isomerization  
of PX !**



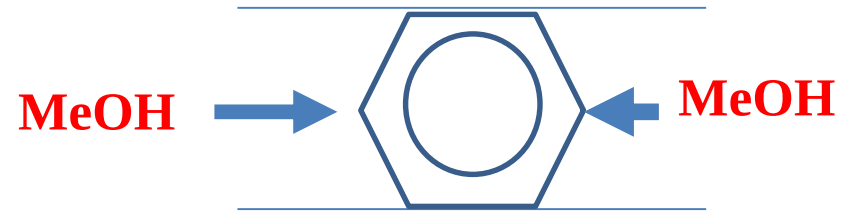
**Zn/ZSM5@Silicalite-1  
Capsule catalyst**

**Thermodynamic equilibrium  
PX/OX/MX=1/1/2**

# FE-SEM&STEM



## ZSM-5 channel



**3, Friedel-Crafts Reaction in bulky ZSM-5 channel to form PX precisely: Only 1-, 4- of benzene are attacked**

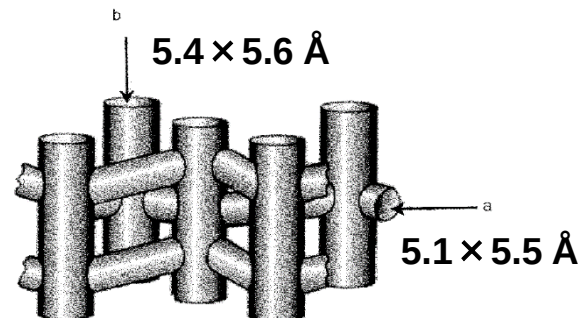
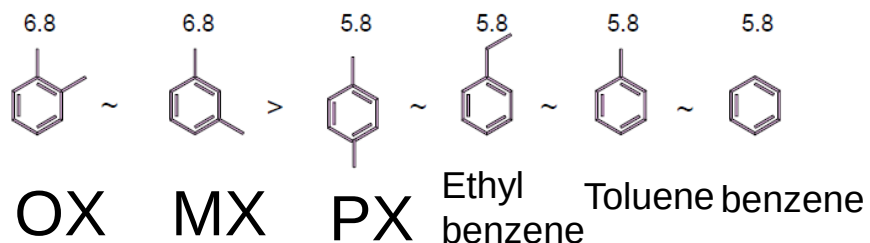
**4, Stop PX to ortho- and meta-by erasing ZSM-5 outside surface acidic sites by coating silicalite-1**

The FE-SEM images of (a) Zn/Z5 and (b) the core-shell-structured Zn/Z5@S1 zeolite components; (c) the STEM image of Zn/Z5@S1 zeolite component and the corresponding STEM EDS mapping of (d) Si, (e) Al, (f) O, (g) Zn and (h) the combined Si, Al, O and Zn.



# ZSM-5

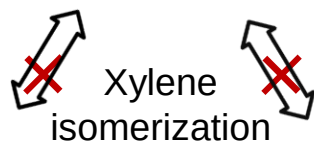
## Kinetics diameter of aromatics close to the pore size of ZSM-5



## Xylene isomerization

—Xylene at equilibrium  
24%

PX

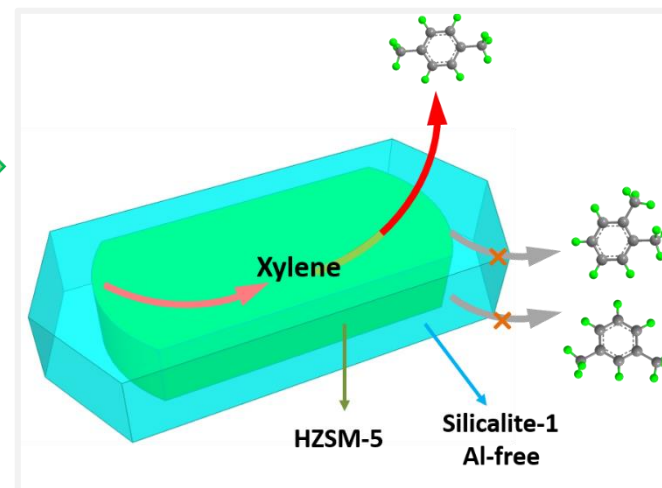


OX

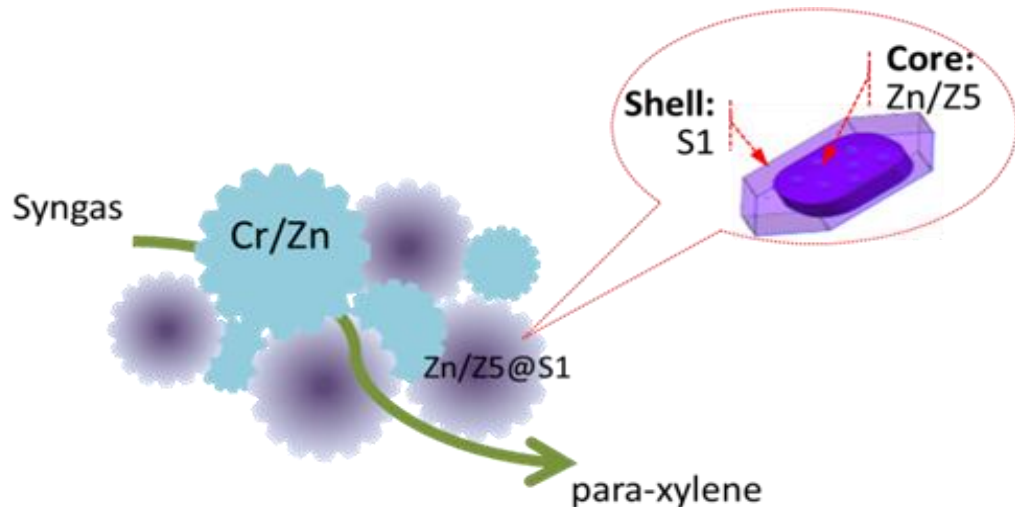
MX

22%

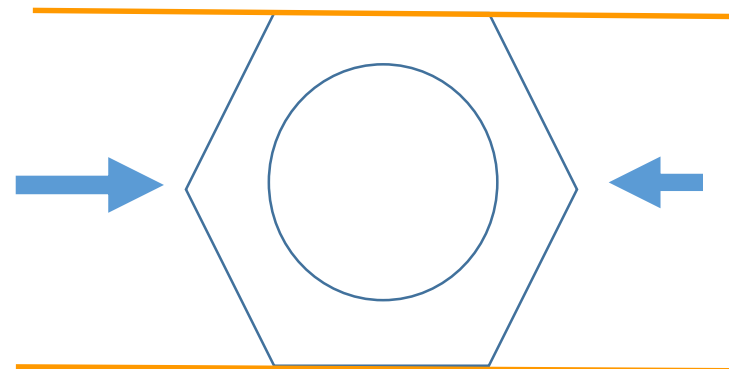
54%







H-ZSM-5 channel



S-1 membrane erases zeo  
outside acid, stopping PX to  
MX/OX

Only 1- and 4- positions  
can be accessed by  
methanol.  
High PX selectivity.

**Cr/Zn+Zn/Z5@S1 hybrid catalyst**

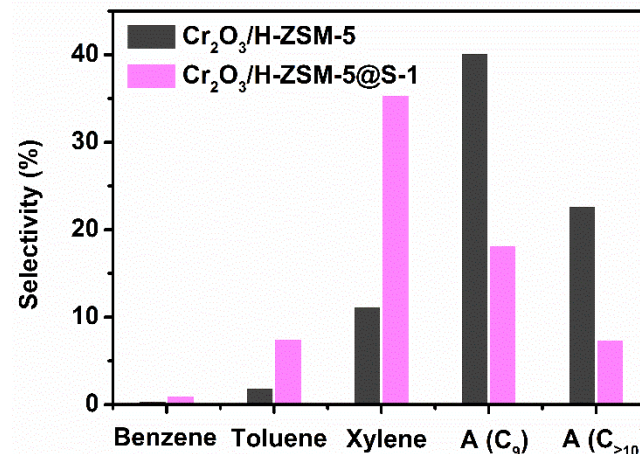
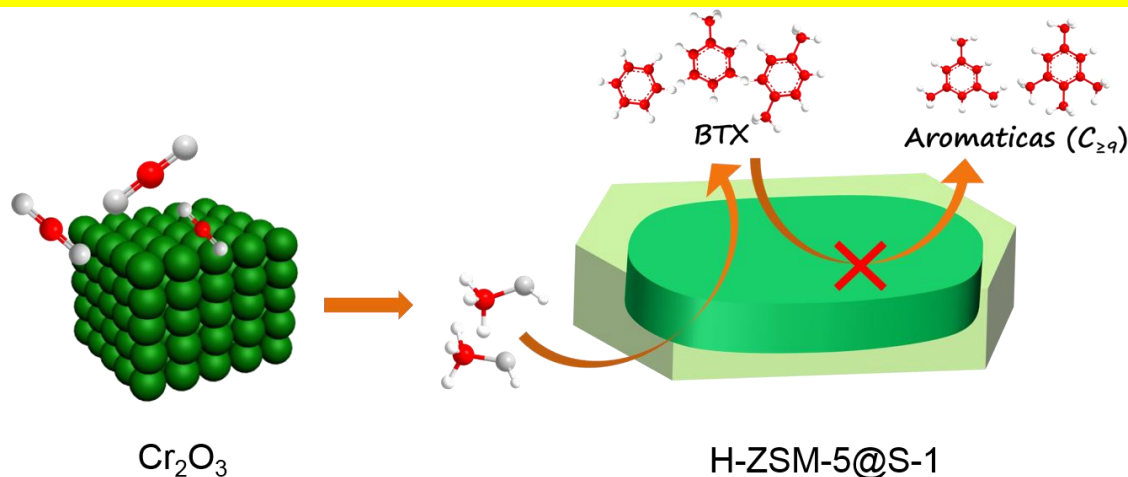
*Chemical Science (cover paper), 2017, 8, 7941-7946.*

Change from CO to CO<sub>2</sub>, same methodology

## One-step conversion of CO<sub>2</sub> to PX

ACS Catal., 2018

PCT patent, 2017



✓ Passivation of external acid sites by Silicalite-1



high PX selectivity >50%

PX(PET): 50M ton/Y world from crude now.

70% for clothes and 30% for bottle.

If this PET from CO<sub>2</sub>, cutting CO<sub>2</sub> 150M ton/Y, 1/10 of Japan annual CO<sub>2</sub> emission amount.

We (UT, Nippon Steel, Chiyoda, Mitsubishi...) plan to build full commercial plant (0.5M ton/Y) before 2027 for zero C PX

### 3、各種炭化水素(HC)の合成 3-2. 開発済カプセル触媒の例(2)軽質オレフィン

Topic: 人工光合成組合

ARPCChemにて椿と住友化学

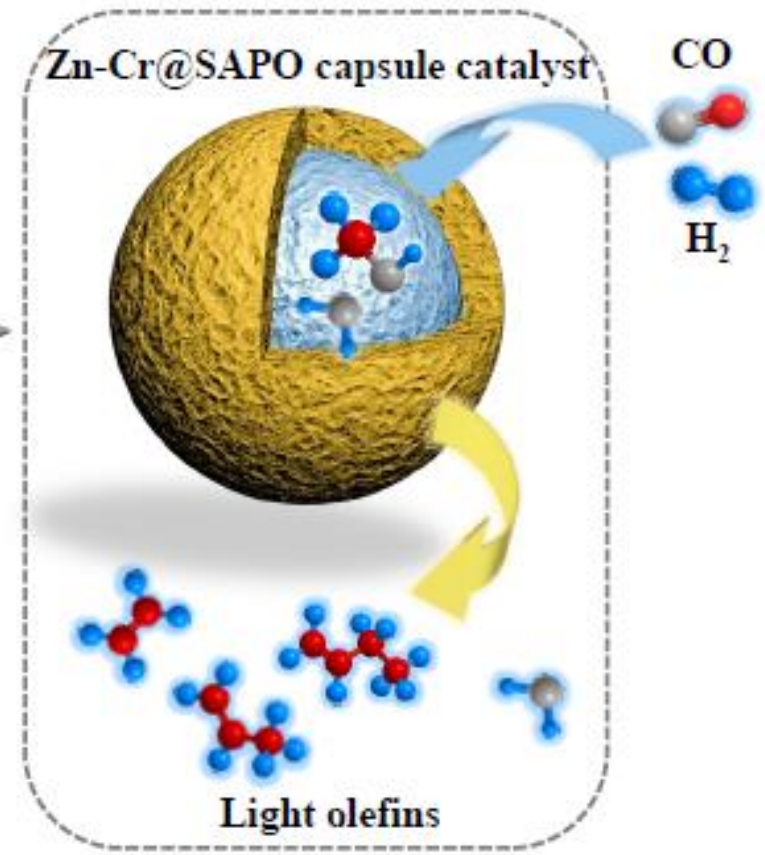
CO/CO<sub>2</sub>+ソーラー水素

から軽質オレフィン合成担当



合成ガスからC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>軽質オレフィンの直接合成

DFT計算に基づき、①CO<sub>2</sub>の副生を抑制；②オレフィン水素化防止を実現できたZn-Cr-O@SAPO<sub>34</sub>カプセル触媒。



Chem. Sci. (cover paper) 2020

- ①の理由：ゼオライトシェルの撥水効果によって、生成した水はコアに触れず、水性ガスシフト反応 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ が進行困難。
- ②の原因：膜で生成したオレフィンは膜に隔離され、周辺コアに触れず、二次水素化抑制。

## PART 2

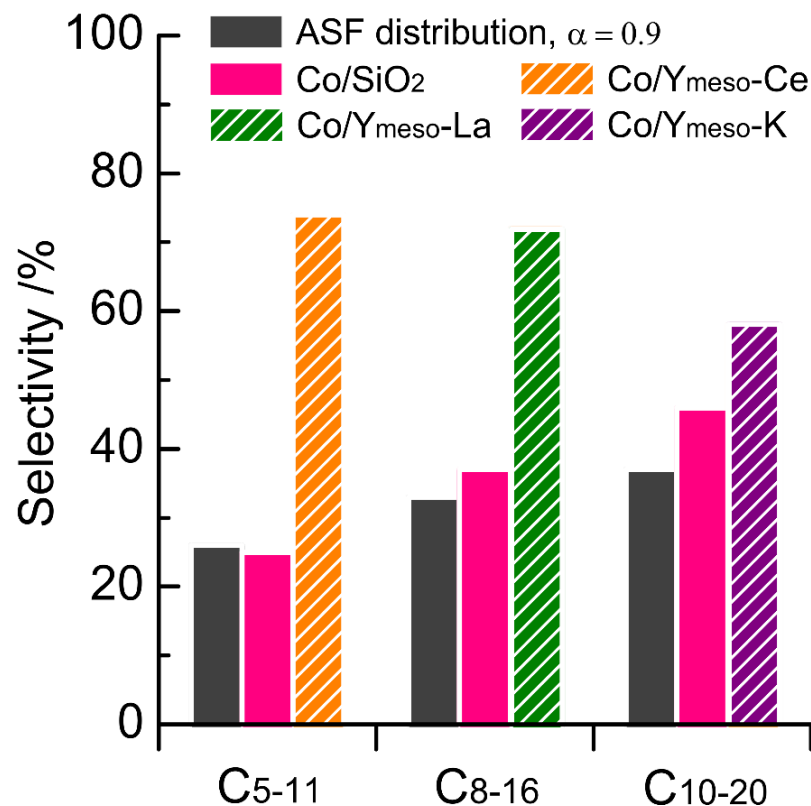
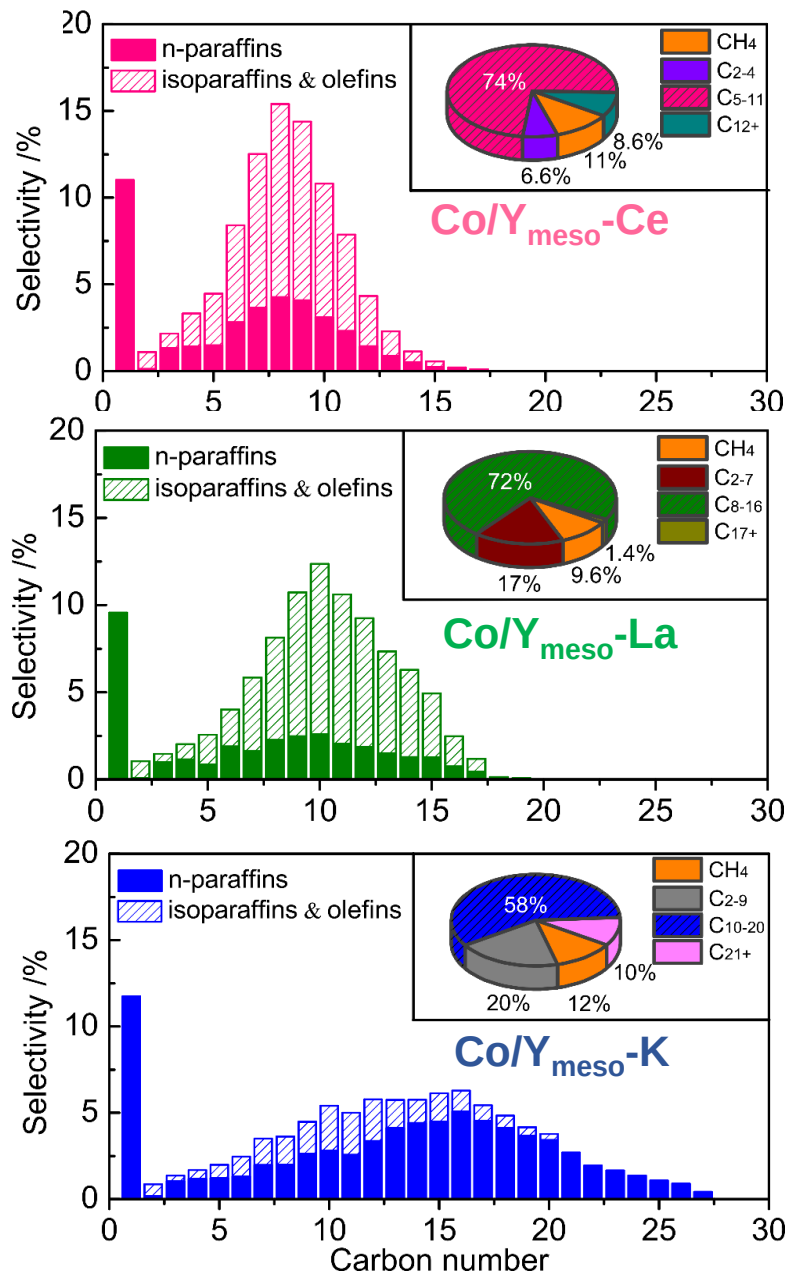
# Integrated tuneable synthesis of liquid fuels via varied Fischer-Tropsch technology

Nature Catal., Vol. 1, 2018  
Editorial by Nature Vol. 561,  
286, 2018

Getting jet fuels from  
syngas directly.



# detailed product distribution of Co/Y<sub>meso</sub> catalysts



## The Liquid fuels selectivities:

**Gasoline (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>):** ~48% up to **74%**

**Jet fuel (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>):** ~41% up to **72%**

**Diesel (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>):** ~40% up to **58%**

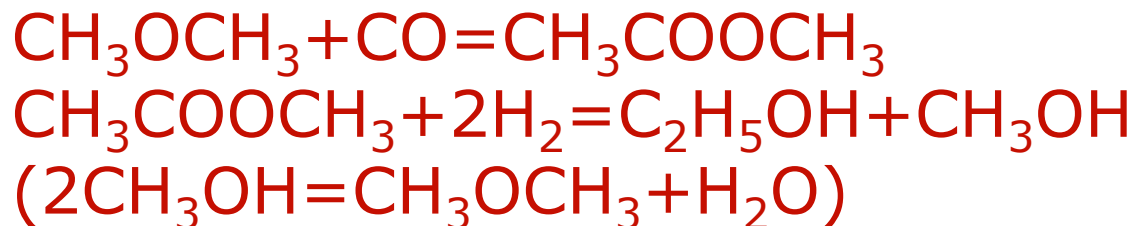
Breaking limitation



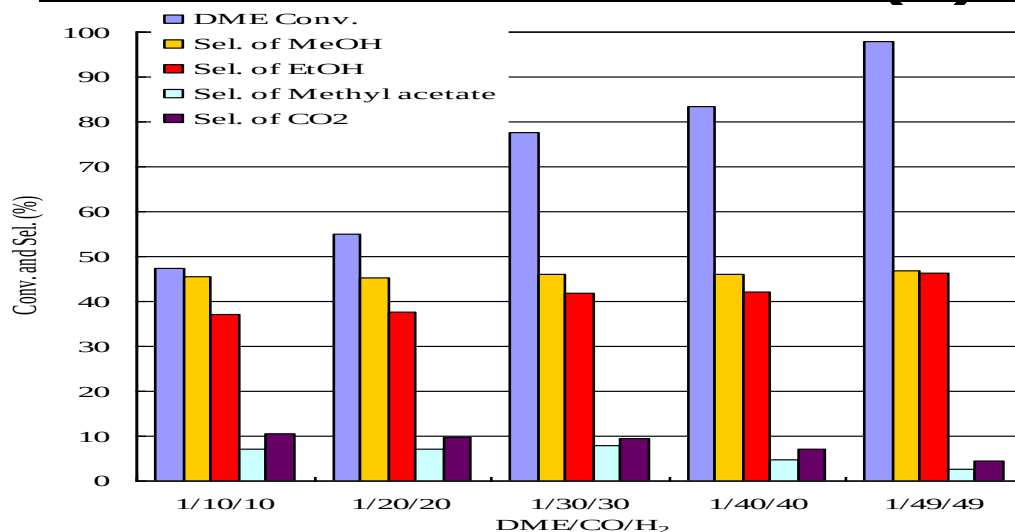


ChemSusChem, 2010  
(hot paper)

新ルート：DMEと合成ガスからEtOHと水になる



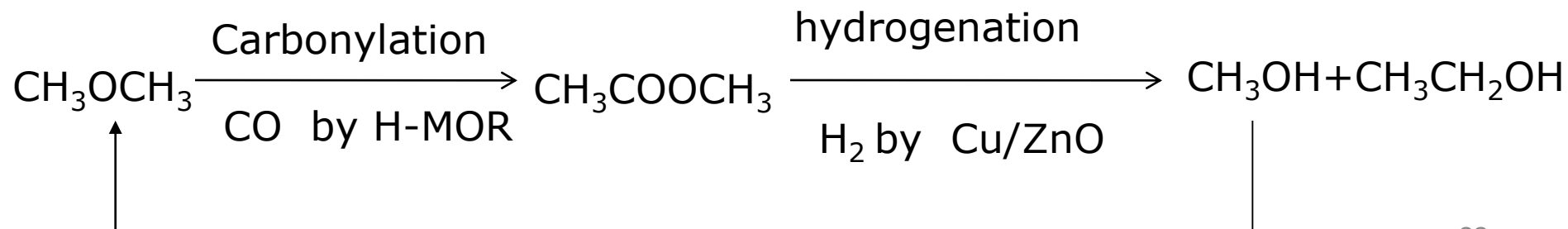
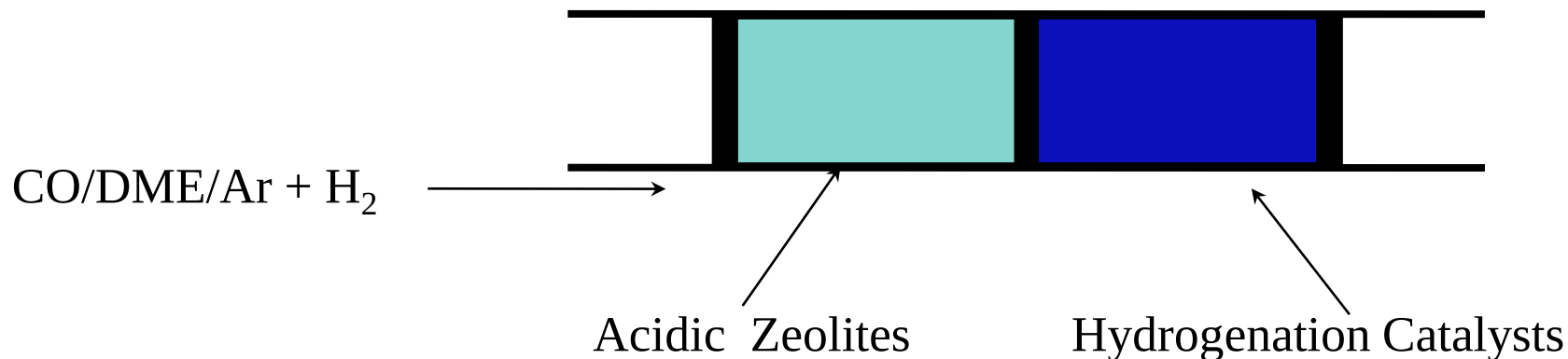
## 4-2. 開発済カプセル触媒の例(6)EtOHの新合成法1



特開2010

海外企業スケールアップ

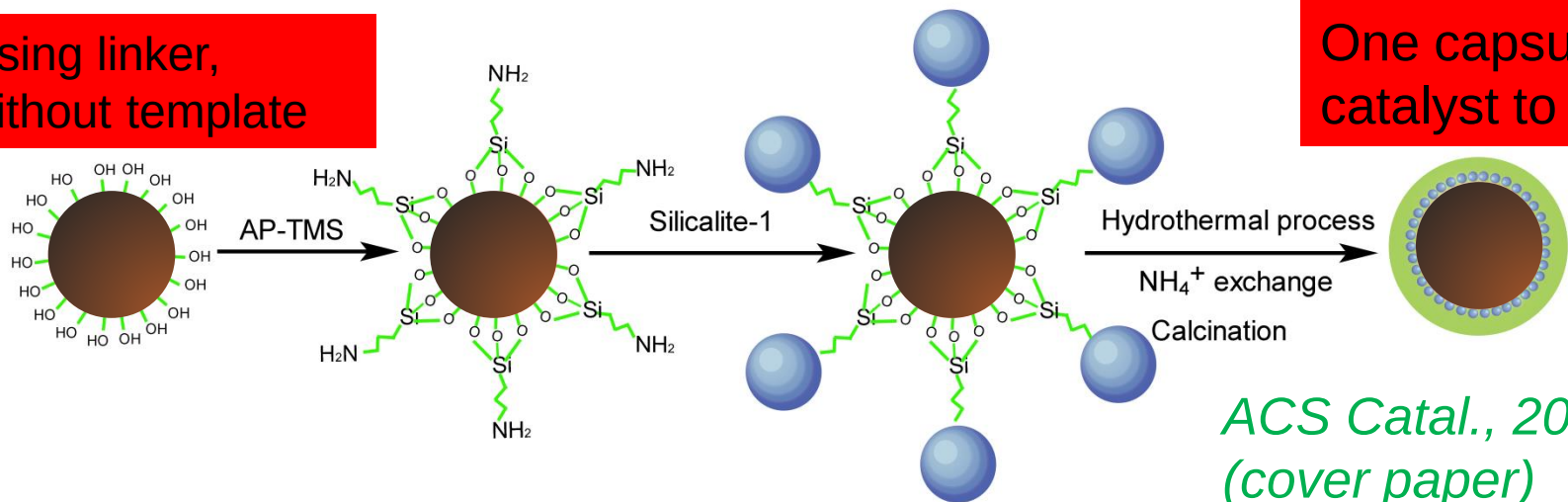
**Dural bed reactor**



# From dural-bed reactor to capsule catalyst

Using linker,  
without template

One capsule  
catalyst to finish



● Pure Cu/ZnO    ● Silicalite-1 layer    ● HMOR shell

3-aminopropyl-trimethoxysilane (AP-TMS)

| Catalysts                    | Conv. (%) |      | Selectivity (%) |      |     |    |                 |
|------------------------------|-----------|------|-----------------|------|-----|----|-----------------|
|                              | DME       | CO   | MeOH            | EtOH | MA  | EA | CO <sub>2</sub> |
| Cu/ZnO@HMOR-0.1 <sup>a</sup> | 9.7       | 0.9  | 52.7            | 43.5 | 1.1 | 0  | 2.7             |
| Cu/ZnO@HMOR-0.5 <sup>a</sup> | 10.0      | 0.9  | 51.4            | 44.2 | 1.3 | 0  | 3.1             |
| Cu/ZnO@CuMOR-1 <sup>b</sup>  | 8.1       | 1.1  | 51.7            | 44.0 | 1.7 | 0  | 2.6             |
| Cu/ZnO@CuMOR-2 <sup>b</sup>  | <1.0      | <0.1 | 100             | 0    | 0   | 0  | 0               |

Reaction conditions: 493K, 1.5MPa, 0.5g catalyst, feed gas: 40ml·min<sup>-1</sup> (Ar/DME/CO/H<sub>2</sub>=1.55/2.35/46.10/50.00). Capsule catalyst prepared by hydrothermal synthesis. <sup>a</sup> Catalysts obtained by ion-exchange of Cu/ZnO@NaMOR with 0.1 or 0.5M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution respectively. <sup>b</sup> Catalysts prepared by ion-exchange of Cu/ZnO@HMOR-0.5 with 0.06M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution for 1 or 2 times.



## 第4部

### 3、各種炭化水素(HC)の合成

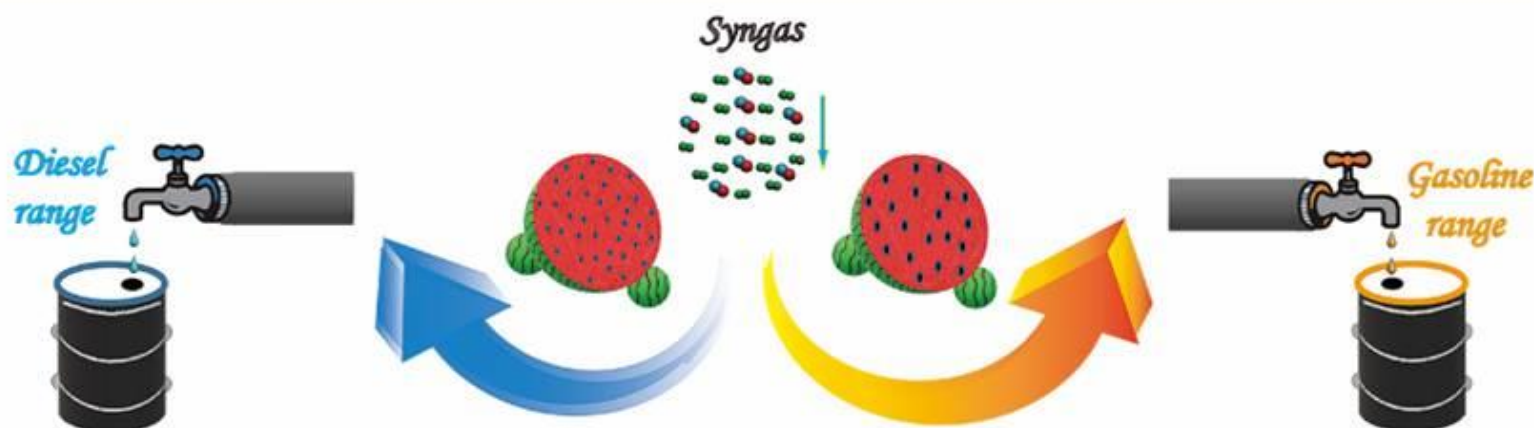
### 3-5. 開発済力プセル触媒の例(5)FTのCoを削減

FT 合成のAnderson-Schulz-Flory 法則に反する現象  
—シリカに被覆された小粒子径コバルト金属粒子が逆に炭素連鎖成長を加速する—



およびこれらの $\alpha$ -オレフィンの水素化

**従来の定説:** FT合成はCO切断で生成したCH<sub>2</sub>の線形重合であり、大きな平坦の金属表面では長鎖炭化水素が伸びやすい。大きな金属、炭化物粒子では軽油が多い、ガソリンが少ない



## Catalyst Design Strategy

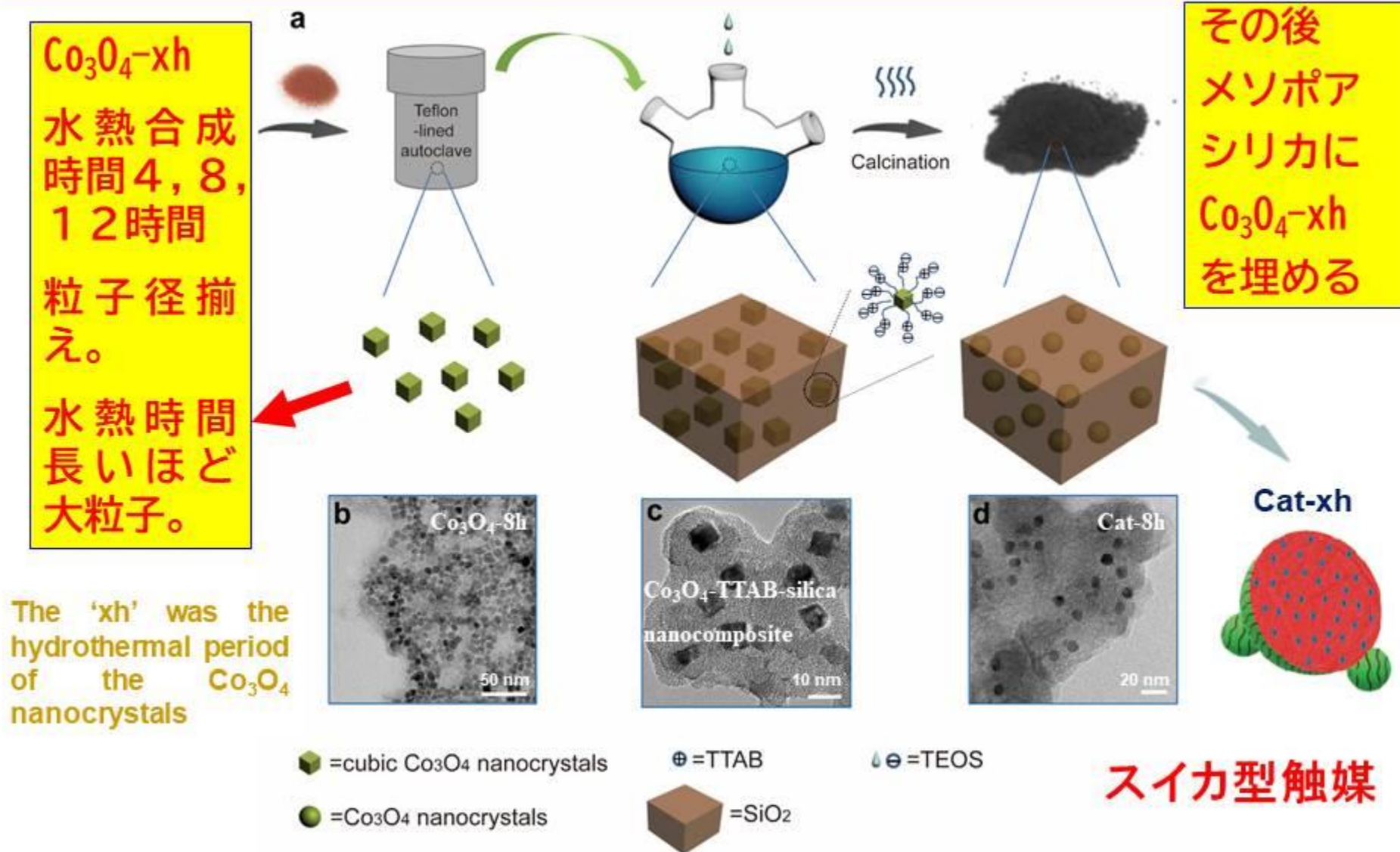


Fig. Synthesis of the Cat-xh catalysts.



**FT reaction of water-melon-like Co/SiO<sub>2</sub> catalysts**20気圧, 220°C, W/F=5.1 gh/mol, CO/H<sub>2</sub>=1/2

| Catalyst name | CO conv. (%) | TOF (s <sup>-1</sup> ) | C5+ Sel. (%) | C5-C11 Sel. (%) | C10-C20 Sel. (%) |
|---------------|--------------|------------------------|--------------|-----------------|------------------|
| Cat-12h       | 80.6         | 0.064                  | <b>80.0</b>  | <b>62.4</b>     | 23.7             |
| Cat-8h        | 78.2         | 0.049                  | <b>74.9</b>  | 42.4            | 39.3             |
| Cat-4h        | 77.0         | 0.039                  | <b>84.2</b>  | 15.6            | <b>66.2</b>      |

1、C5+sel%と金属粒子径の相関：リニアな関係ではない

2、定説を逆転→14nm大粒子(12h)：ガソリン；

5nm小粒子(4h)：軽油。

## 逆転現象の原因と解釈：

大きな粒子径を有するCat-12h（還元状態）のCoの配位数が9.3。

小さな粒子径を有するCat-4hのCoの配位数が7.3（平坦表面が少ない）。複数の隣接金属原子による共鳴構造の形成が困難になる。結果的に3d電子のエネルギーが高くなり、より容易にCOの反結合軌道に流れ込み、CO結合を迅速に切断できる。

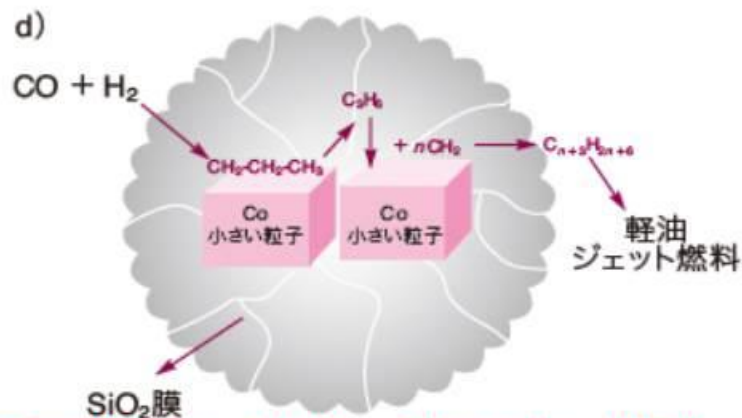
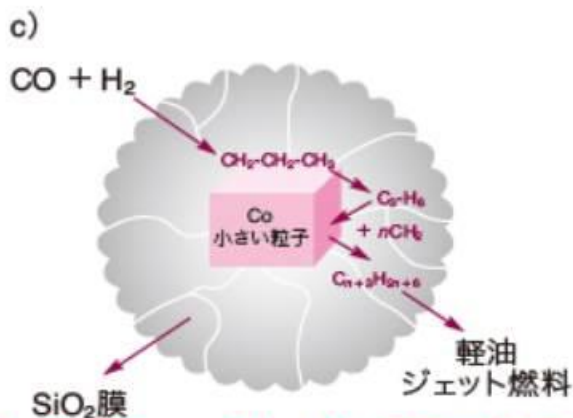
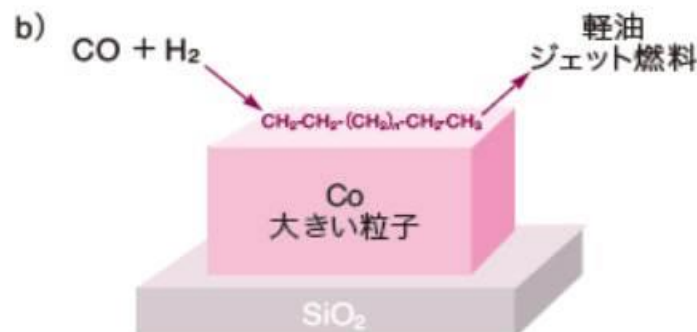
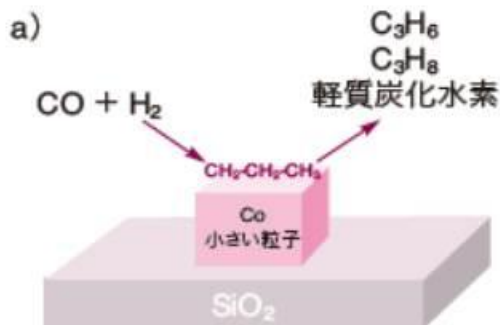
Nature Comm., 2018



### 3、各種炭化水素(HC)の合成

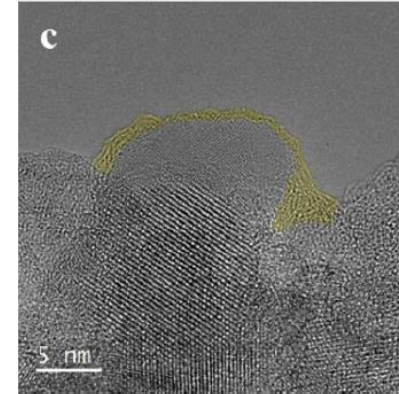
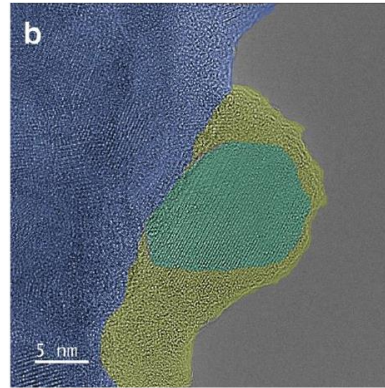
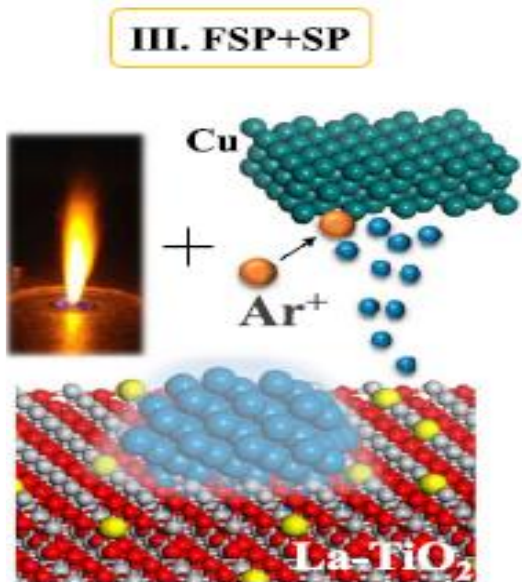
### 3-5. 開発済カプセル触媒の例(5)FTのCoを削減

a), b): 従来の担持触媒。c), d): スイカ型 日経、JSTプレスなど掲載



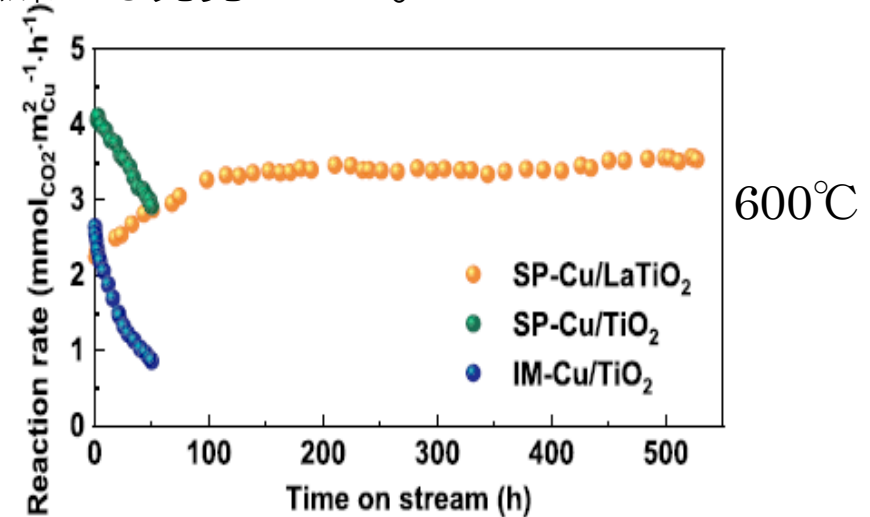
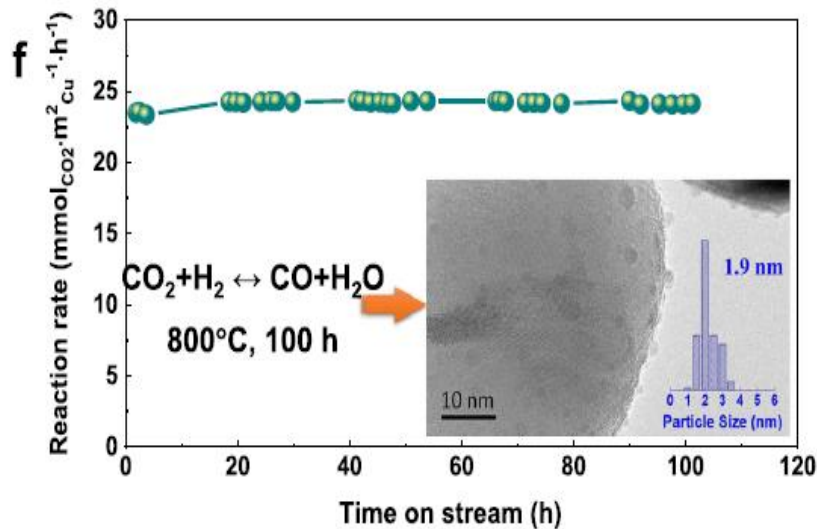
Shell, ExxonMobilの3万BPDのFT工場はCo触媒一度500トン搭載。

電気自動車の需要で、Co価格急増 → Co使用量削減の触媒へ



黄色部分：  
移動してきた  
TiO<sub>2-x</sub>無定  
形層

**逆水性ガスシフト反応**：銅触媒は高温でも安定した活性を実現した。SMSI効果は従来貴金属に限定されたが、初めて普通金属触媒にも発見できた。



Thanks a lot !

ご清聴ありがとうございました。



立山連峰と富山湾

Toyama Bay and Tateyama Mountains