

日本—EU 国際共同研究「高度バイオ燃料と代替再生可能燃料」 2022年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	革新的水素化技術を基盤にした二酸化炭素と再生可能水素からのグリーンメタノール合成
研究課題名（英文）	Selective CO ₂ conversion in renewable methanol through innovative heterogeneous catalyst systems optimized for advanced hydrogenation technologies
日本側研究代表者氏名	多湖 輝興
所属・役職	東京工業大学 物質理工学院・教授
研究期間	2021年 5月 1日～2024年 3月 31日

1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
多湖 輝興	東京工業大学・物質理工学院・教授	触媒調製・構造解析・触媒性能評価
横井 俊之	東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授	触媒調製・構造解析・触媒性能評価
脇原 徹	東京大学・総合研究機構・教授	触媒調製・構造解析

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

多孔性担体の構造と組成、含有金属種の状態の精密制御手法を駆使して触媒設計を行う。まず、担体の親・疎水性と二酸化炭素吸着性の設計、および金属触媒成分の組成と固定化場所の検討から開始する。日本側にて遂行する熱触媒反応の結果と欧州側より得られる非熱触媒反応の結果の比較により、触媒の設計要素と検討事項を明確にする。欧州側での装置設計と日本側での触媒設計にそれぞれフィードバックし、「革新的な CO₂ 水素化触媒プロセスの開発」を可能にする触媒設計の指針を得る。

具体的には、日本側研究チームでは「プラズマ・磁気・マイクロ波誘導反応促進に寄与する触媒材料に求められる諸要件の明確化」を本年度の目標に据える。ゼオライトやポーラスカーボン等の多孔性材料を担体として主に採り上げ、本課題で目的とする「プラズマ・磁気・マイクロ波誘導反応」の駆動に寄与する触媒の各種パラメーターを明確化する。

まずは、これまで検討してきたゼオライト系担体を用いた際の含有 Al 量効果および内包構造の有無の効果の検証を皮切りに、ゼオライトおよびカーボン担体の両者において、多孔性材料の各々の特徴（構造、組成、物性）が「プラズマ・磁気・マイクロ波誘導反応」に及ぼす影響をそれぞれ評価し、非熱触媒反応を駆動する多孔性触媒材料設計の基本指針を組み立てる。非熱触媒反応においても、熱触媒反応同様に、触媒反応の前段階における CO₂ および後段階におけるメタノールの吸脱着挙動の制御は重要であると考えられる。そこで、親疎水性の異なる触媒をそれぞれ調製し、それが活性点となる含有金属種の構造、電子状態、および分散性に及ぼす影響を事前の物性評価により押さえつつ、熱および非熱的 CO₂ 変換触媒反応を検討することにより、それらの触媒特性に及ぼす影響を精査する。

また、触媒設計において金属種の状態を制御することは、本課題の触媒設計の鍵を握る。日本側の研究チームでは、ゼオライト担体の構造および組成を緻密に変調することにより、担体上の金属種の構造、電子状態、分散性、および反応性を制御する術を既に確立している。それらを駆使して、活性点である金属種近傍の局所構造（ナノ・メソ細孔構造、内包構造、外表面積と表面 Al 分布、外表面の凹凸の程度等）がそれぞれ異なる触媒候補を作り分け、非熱触媒反応の反応評価結果と照らし合わせながら、プラズマ・磁気・マイクロ波誘導其々の反応促進に適した触媒の構造的特徴を明らかにしつつ、各々の反応機構の詳細に迫る。

欧州側における非熱触媒反応のための触媒材料の提案・提供を日本側から行う一方で、熱触媒反応の評価は日本および欧州側でそれぞれ共同して検討を進める。熱触媒特性の評価は、それ自体が基礎化学的および応用化学的な両者の側面から重要であるばかりでなく、本課題で創出を目的とする非熱触媒材料および触媒プロセスの熱触媒プロセスとの相違性・類似性、および熱触媒反応の強みと課題を明確化する上では極めて重要である。

熱触媒特性の評価に際しては、日本側研究チームを構成する多湖グループにおいて、既に触媒評価が可能な設備の整備が完了しており、触媒評価を順次進めている状況にある。その中で、ナノ粒子状態の Cu 微粒子をゼオライトへ内包させた触媒の開発に成功しており、銅-亜鉛界面（Cu-ZnO 界面）の形成によりメタノール生成速度の向上に成功している。また、横井グループにおいても、多湖グループおよび脇原グループと連携・情報共有を図ながら、同様の装置の設置を完了し、今後試運転を検討する状況である。

熱触媒反応の検討にあたっては、日本側研究チーム内のみならず WP2-5 を構成する欧州側研究チームと随時、反応条件と評価結果を共有する方針を組織全体で既に設けており、各チームの反応設備由来の影響に注意を払いつつ、厳密にその熱触媒反応の評価を行うための万全の枠組みでこれにあたる。

3. 日本側研究チームの実施概要

二酸化炭素の水素化によるメタノール合成反応では、銅 (Cu) 系触媒が有効であり、微小粒子径の Cu のほうがメタノール生成に対してより高い活性を示すこと、および銅微粒子と亜鉛 (Zn) の界面 (Cu-Zn 界面) がメタノール生成を促進することが報告されている。したがって、Cu が微粒子状態で存在し、銅亜鉛 (Cu-Zn) 界面を多く持つ触媒が有効であると期待される。

2022 年度は、Cu 微粒子、もしくは CuZn 微粒子をシリカ系多孔質物質であるシリカライト (MFI ゼオライトである Silicalite-1、S-1 と略記) に内包させた触媒 (Cu@S-1、CuZn@S-1) の開発、同触媒を用いた二酸化炭素の水素化によるメタノール合成、およびメタノール生成活性の評価を実施した。約 2~3nm 程度のナノ粒子状態の Cu がシリカライトに内包された触媒の開発に成功し、得られた触媒の Cu 粒子サイズは通常の含浸法触媒と比較し、はるかに小さいものであった。さらに、工業触媒合成と社会実装を見据えた触媒調製法として、約 2 時間という極短時間での CuZn 微粒子内包触媒の迅速合成法を開発した。

CuZn 微粒子内包 Silicalite-1 触媒 (CuZn@S-1 触媒) のメタノール合成活性を、反応温度 250℃、全圧 2.0MPa の条件で実施した。CuZn@S-1 触媒は、Cu の微粒子化と Cu-Zn 界面の形成の結果、高いメタノール合成活性を示した。具体的には、工業触媒である Cu/ZnO/Al₂O₃ と比較し、CuZn@S-1 触媒は 10 倍以上の高速でメタノール合成が可能 (触媒活性成分である Cu の重量基準メタノール合成速度) であることが明らかとなった。

上記の通常加熱 (WP5) を駆動力とした CuZn@S-1 触媒による二酸化炭素水素化用の触媒開発に加えて、外場エネルギーとしてマイクロ波 (WP2)、プラズマ誘導 (WP3)、および磁気誘導 (WP4) を駆動力とした二酸化炭素水素化用の触媒開発を行った。これらの触媒を欧州側に提供しており、現在、活性評価を進めている段階である。日本側にて遂行中の熱触媒反応の結果と欧州側より得られる非熱触媒反応の結果の比較により、触媒の設計要素と検討事項を明確にすると共に、欧州側と日本側の双方の触媒設計にフィードバックし、「革新的な CO₂ 水素化触媒プロセスの開発」を可能にする触媒設計指針を獲得する。