

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」 2023 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～2025 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。担体の親・疎水性と二酸化炭素吸着性の設計、メタノール合成の鍵となる金属触媒成分の Cu 粒子のナノサイズ化と組成、および固定化場所を詳細に検討し、通常の熱触媒反応試験において工業触媒の 10 倍以上のメタノール生成速度（メタノール高空時収率）を 20 時間以上維持可能な、高活性かつ高耐久性触媒を開発する。さらに、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。

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ほど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、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（CuZn@S-1）を開発し、同触媒が工業触媒の10倍以上の速度でメタノールが合成できることを見出した。

2023年度は担体であるゼオライトの親疎水性、結晶構造が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に及ぼす影響について調査した。疎水性のS-1担体に加えて、親水性のZSM-5（アルミニウムを含むMFI型ゼオライト、細孔サイズ約0.55 nm）やITQ-1（MWW型ゼオライト、細孔サイズ約0.7 nm）に約2～4 nm程度の微小粒子状態のCuが内包された触媒の開発に成功した。さらに、高温、短時間での迅速合成法を開発し、磁気誘導加熱用触媒として CoFe_2O_4 内包ゼオライト触媒を調製した。調製した触媒を随時欧州側に提供した。

CuZn微粒子内包ゼオライト触媒の通常加熱による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。これまでのCu-Zn界面の多さに加え、Cuの還元されやすさ、担体の疎水性がメタノール合成活性を高めるために有効であることを見出した。

上記の通常加熱（WP5）を駆動力としたCuZn@ゼオライト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、活性評価を進めている。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 CO_2 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。