

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」 2021 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 <sub>2</sub> 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 触媒反応の実施
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 触媒反応の実施
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

WP1 に関して、現行の CO<sub>2</sub> 水素化反応に関する文献調査などを踏まえ、初年度は、日本側としてゼオライト担体を主として採り上げ、CO<sub>2</sub> 水素化反応に対して効果的な触媒構造の提案とその検証を行う。また調製した触媒を WP2、3、4、5 へ提供する。WP5 に関しては、CO<sub>2</sub> 水素化反应用常圧流通式反応器、加圧流通式反応器(<2 MPa)の立ち上げを行う。これらの装置を用い、WP1 で調製される触媒を用い 260～300℃において CO<sub>2</sub> 水素化によるメタノール反応の活性評価を実施する。

### 3. 日本側研究チームの実施概要

本プロジェクトでは、二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）の水素（H<sub>2</sub>）化によるメタノール（CH<sub>3</sub>OH）合成反応場として、通常の熱的な反応場に加え、特殊反応場（マイクロ波、プラズマ、磁場）を検討する。したがって、これらの反応場において、触媒金属粒子サイズ等の構造安定性を達成する必要がある。本年度は、メタノール合成触媒として、銅（Cu）および亜鉛（Zn）をゼオライトフレームワーク内に内包させた触媒を開発した。ゼオライト種としては MFI 型構造ゼオライトを採り上げている（Silicalite-1 と ZSM-5）。

CO<sub>2</sub>の水素化によるメタノール合成反応（ $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）では、CO<sub>2</sub>の吸着により反応が促進される一方、副生する H<sub>2</sub>O により逆反応の進行と触媒粒子の凝集（シンタリング）が引き起こされる可能性がある。したがって、活性点近傍の親・疎水性環境の制御が効率的な反応促進の鍵となり、疎水性担体である Silicalite-1 に加えて親水性担体である ZSM-5 が触媒特性に及ぼす影響を精査した。

先ず、多湖グループで開発した金属含有前駆体（Cu phyllosilicate precursor）を用いることで、活性点である Cu ナノ粒子をゼオライトフレームワーク中に内包させる encapsulation の手法を開発した。得られた Cu 微粒子内包ゼオライト（Cu@Silicalite-1）に対し、Zn を添加することで目的とする CuZn@Silicalite-1 の開発に成功した。また、協原グループで独自に開発したゼオライト高速合成法を改良し、Cu および Zn 源を共存させた合成ゲルを用いた ultrafast encapsulation 法により、Cu および Zn を内包させた試料（Cu@ZSM-5 および CuZn@ZSM-5）をそれぞれ開発した。横井グループによる触媒の構造解析と組成分析により、目的とする組成の CuZn ナノ粒子がゼオライト粒子内に形成され、さらに均一に分散していることを確認した。反応温度 250°C、反応圧力 2.0MPa の条件下、Cu 微粒子内包触媒によるメタノール合成反応を実施したところ、同反応条件における平衡状態には達していないが、同触媒は高い反応活性とメタノール選択性を示した。