

補助事業番号 2018M-107

補助事業名 平成30年度CO<sub>2</sub>水素化によるジメチルエーテル合成触媒に関する研究  
補助事業

補助事業者名 成蹊大学理工学部物質生命理工学科環境材料化学研究室 里川重夫

## 1 研究の概要

本研究課題では、これまでに我々が開発したCO<sub>2</sub>活性化性能を有し高選択的にメタノールを生成する触媒(Cu/a-ZrO<sub>2</sub>)に、種々のゼオライトを添加・混合することでジメチルエーテルを一段で効率よく合成できる方法を検討した。ゼオライトの種類や添加量、反応条件の影響などを検討した結果、現状での最適な触媒の組み合わせを提案した。また今後の課題についても考えた。

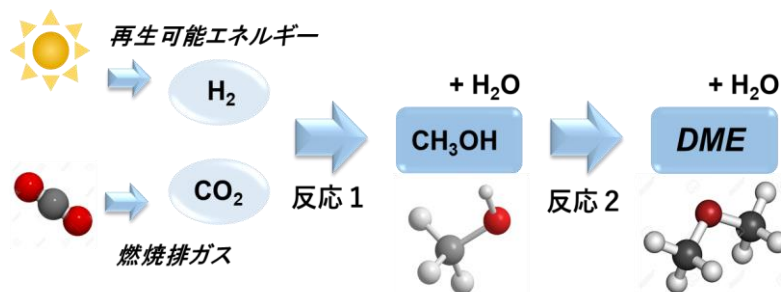
## 2 研究の目的と背景

CO<sub>2</sub>排出量の大幅な削減を達成するためには、将来的にはCO<sub>2</sub>を原料として現行の石油化学プロセスを補完する新プロセスの構築が必要であると考え、これまでCO<sub>2</sub>から種々の化学品の誘導体原料となるメタノール合成の研究を行ってきた。本事業では、その発展モデルとしてメタノールの脱水によるジメチルエーテル合成に適切なゼオライト触媒を選定し、CO<sub>2</sub>から一段でジメチルエーテルを合成する触媒の開発を目指した。

## 3 研究内容 (URL:[http://satokawalab.com/wp-content/uploads/2019/05/2018\\_JKA\\_report.pdf](http://satokawalab.com/wp-content/uploads/2019/05/2018_JKA_report.pdf))

### (1) CO<sub>2</sub>水素化によるジメチルエーテル合成触媒の開発

本研究課題で検討するプロセスの模式図を図1に示す。中間体であるメタノールや本課題の目標であるジメチルエーテルは、いずれも有用化学品の中間体であり製品そのものではない。しかし、これらの化合物を再生可能エネルギー由来の水素(太陽光発電で得られる電力で水を電気分解して得られる水素のこと)と燃焼排ガスから得られる二酸化炭素で合成することは、将来の二酸化炭素排出量の大幅削減に向けて必要な技術といえる。



反応1 :  $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  ・ ・ ・ Cu/ZrO<sub>2</sub>触媒を用いる

反応2 :  $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ・ ・ ・ ゼオライト触媒を用いる

図1 CO<sub>2</sub>水素化によるジメチルエーテル合成

本研究ではいくつかの触媒を試作し、反応試験を行うことで研究課題であるCO<sub>2</sub>水素化によるジメチルエーテル合成触媒の開発を行った。ここでは代表的な触媒の試験結果について紹介する。触媒にはアモルファスジルコニア( $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>)に銅(Cu)を9wt%担持したCu/ $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>触媒500mgと市販のフェリエライト型ゼオライトを酸型にイオン交換した触媒(H-FER-9) 100mgを物理的に混合したものをを用いた。

混合触媒は図2に示す固定層流通式反応装置の反応管に充填し、反応ガスとしてCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>を1/3/1で混合したガスを、1MPaの圧力下、453K(180°C)から503K(230°C)の反応温度で流通させた。生成ガスはガスクロマトグラフで分析してCO<sub>2</sub>転化率およびジメチルエーテル、メタノール、COの生成速度をそれぞれ算出した。

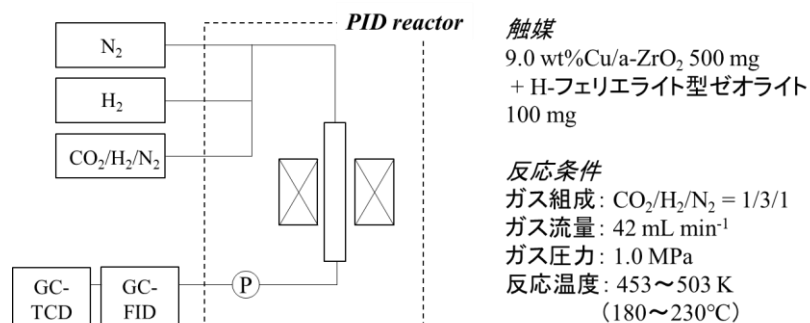


図2 触媒活性試験装置と反応条件

触媒反応試験結果を図3に示す。温度上昇とともにCO<sub>2</sub>転化率は上昇し、活性化エネルギーは68 kJ mol<sup>-1</sup>と算出された。生成物の分析結果から、CO、メタノール、ジメチルエーテルの生成量はいずれも温度上昇とともに増加することが確認できたが、その増加量はそれぞれ異なった。他にも触媒の種類や混合比については種々検討したが、本報告では最も反応性の高い組み合わせの触媒を用いた結果を報告する(詳細は事業の実施内容等報告書に記載)。

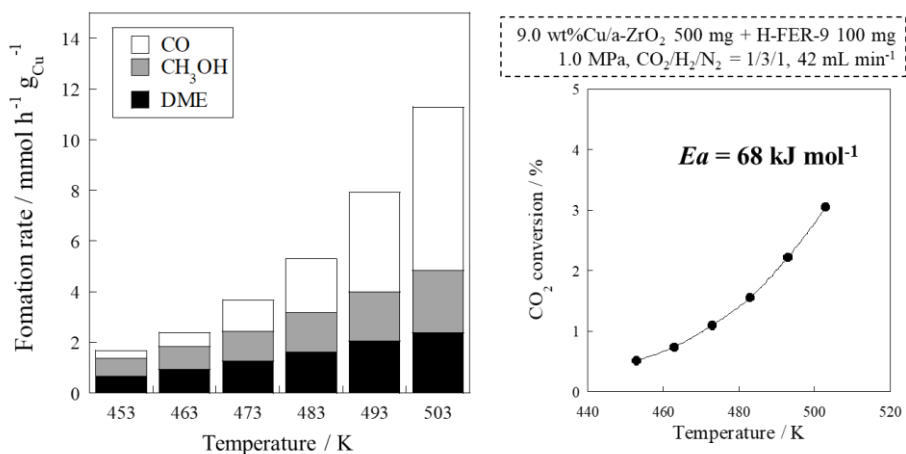


図3 反応温度とCO<sub>2</sub>転化率および生成物の生成速度の関係

これらCO<sub>2</sub>転化率に対する生成物の選択性について図4に示す。CO<sub>2</sub>転化率が上昇するとともにメタノール選択性とジメチルエーテル選択性はやや低下して、CO選択性が上昇した。この結果は、本研究の主反応であるCO<sub>2</sub>からのメタノール合成反応に対し、温度が上昇すると副反応であるCO生成反応が有利になってくることを示している。したがって、さらなる性能向上のためには副反応であるCO生成反応抑制し、主反応であるメタノール合成およびジメチルエーテル合成反応に選択性の高い触媒を開発することが次の目標となることを確認した。

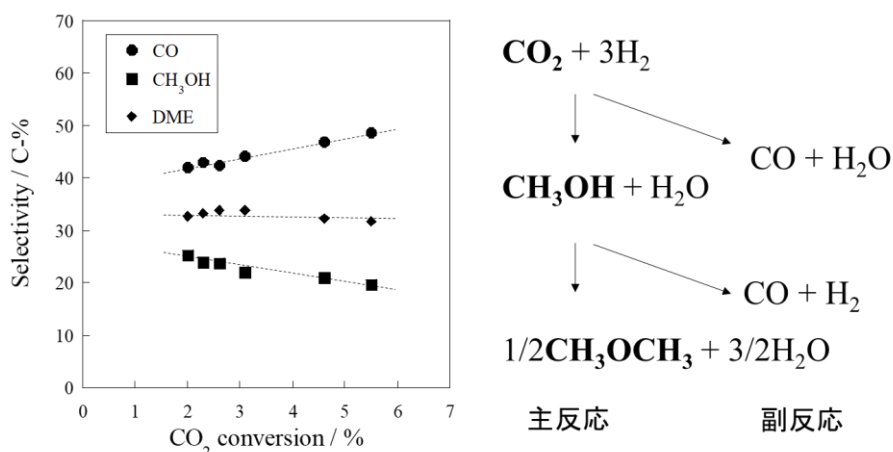


図4 CO<sub>2</sub>転化率と生成物選択性との関係と主反応と副反応の反応経路について

活性試験結果と平衡計算の結果について図5に示す。最も温度の高い503K(230°C)では、反応はすでに平衡濃度に近いところまで進行しており、触媒の改良によりジメチルエーテルの収率を上げるのは難しい。一方、低温域では平衡計算上はジメチルエーテルの選択性は高く、触媒性能の向上による選択性向上が期待できる。したがって、低温域での活性、選択性向上へ今後も取り組みたい。

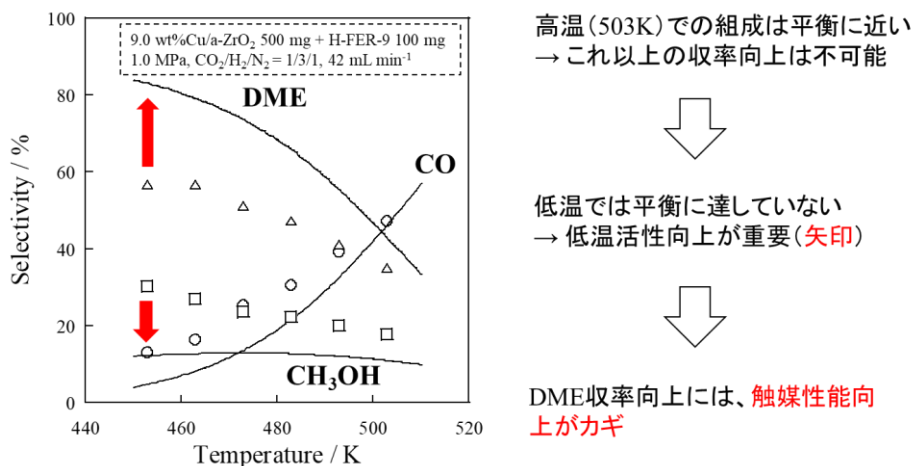


図5 活性試験結果と化学平衡の関係

## (2) CO<sub>2</sub>水素化による有用化学品合成の可能性調査

本課題ではCO<sub>2</sub>水素化によりメタノール経由でジメチルエーテルが効率よく製造できるかの検討を行った。その結果、前項の通りCu/ZrO<sub>2</sub>触媒 (Cu/a-ZrO<sub>2</sub>) とフェリエライト型ゼオライト (H-FER-9) の物理混合触媒で230°C (503K) の条件で効率よくジメチルエーテルを合成することができた。ジメチルエーテル以外にもCO<sub>2</sub>を原料とした各種化学品合成に関する研究は世界中で検討されている。いずれも触媒、合成条件、生成量等は異なるが、化学品合成例について図7に簡潔にまとめる。水素化反応によりエタノール、低級オレフィン(エチレン、プロピレン)、芳香族等が得られたという報告がある。このうち、低級オレフィンの製造に関しては、石炭由来の合成ガス(COと水素の混合ガス)から製造されるプロセスは既に実用化されており、将来的にCO<sub>2</sub>からのプロセスに変換されることも考えられる。また、メタンと反応させて酢酸を合成する反応や、エチレンと反応させてアクリル酸を合成する反応などが提案されている。このようにCO<sub>2</sub>を炭素源とした化学品合成プロセスは、現在開発途上にある。2050年にはCO<sub>2</sub>排出量を現在の約80%削減することを目標としていることから、石油原料の使用削減とともに石油に代わる炭素資源として二酸化炭素を利用する技術開発は、今後も重要であると思われる。

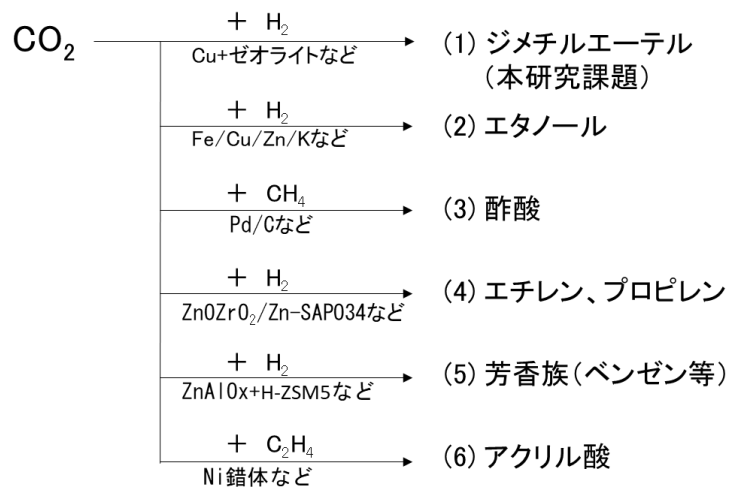


図6 CO<sub>2</sub>を原料とした化学品合成研究の例

参考文献:「触媒からみる二酸化炭素削減対策2019 ~メタン、CO<sub>2</sub>、水素戦略~」  
室井高城著、シーエムシー出版(2019)

## 4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

本技術は二酸化炭素を炭素資源として活用する場合に役立つ技術を目指しており、パリ協定で約束した2050年までの二酸化炭素排出量80%減を達成するためには、このようなCO<sub>2</sub>水素化技術を利用して化学品を製造する技術が成長していくと思われる。

## 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

教歴としては物理化学の化学平衡論、反応速度論を中心に無機材料から反応工学まで幅広い範囲を担当している。本事業は触媒材料の組み合わせや、反応速度解析や平衡計算から結果の妥当性を検証するものであり、教育分野を実践した内容といえる。また研究歴では低炭素資源の有効利用のための触媒反応プロセス開発を専門としており、2050年の二酸化炭素排出量80%減を目標とした研究活動に合致した内容である。

## 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

研究発表は4件(1~4)行った。予稿原稿が各学会から発行されている。また、それらをまとめた論文(5)も執筆中であり、近日中に投稿する予定である。

(1)「Cu/ZrO<sub>2</sub>とゼオライトの複合触媒によるCO<sub>2</sub>水素化によるDME合成」、第122回触媒討論会、函館、2018.9.

(2)「銅系触媒とゼオライトの複合によるCO<sub>2</sub>からのDME合成」、第48回石油・石油化学討論会、東京、2018.10.

(3)「銅系触媒とゼオライトの複合触媒による二酸化炭素からのDME合成でのゼオライト構造の影響」、第34回ゼオライト研究発表会、函館、2018.11.

(4)「メタノールからのDME合成でのゼオライト構造の影響」、第123回触媒討論会、大阪、2019.3.

(5) “One-pass DME synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over mixture catalyst of Cu/amorphous-ZrO<sub>2</sub> and zeolite”, in preparation.

## 7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

無し

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

無し

## 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 成蹊大学(セイケイダイガク)

住 所： 〒180-8633

東京都武蔵野市吉祥寺北町3-3-1

担 当 者： 教授・里川重夫(サトカワシゲオ)

担 当 部 署： 理工学部(リコウガクブ)

E - m a i l: [satokawa@st.seikei.ac.jp](mailto:satokawa@st.seikei.ac.jp)

U R L: <http://satokawalab.com/>