

令和 5 年 6 月 25 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05220

研究課題名（和文）触媒前処理温度の高温化による二酸化炭素からのジメチルエーテル直接合成の飛躍的向上

研究課題名（英文）Dramatic improvement of direct dimethyl ether synthesis from carbon dioxide by higher pretreatment temperature of catalysts

研究代表者

武石 薫 (TAKEISHI, Kaoru)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：40216841

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：CO₂の有効利用を考慮したCO₂からのDME直接合成の向上を目指し、ゾル-ゲル法で調製した様々な組成の銅系アルミナ触媒前駆体の前処理温度を変化させた時のDME生成活性の影響に関して研究した。800 などの高温で焼成するとCuAl₂O₄が形成され、750 や600 などの高温で還元すると微細な銅粒子が形成され、メタノール生成、そして、DME生成が促進された。しかし、組成によっては、メタノールを脱水縮合してDMEを生成するためのアルミナの減少と酸性度の低下により、DMEの生成能は期待したほど向上しなかった。フェリエライトを添加することによって高活性なDMEの合成が可能になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

DMEはLPG、ディーゼル燃料代替可能なクリーン燃料であり、水素キャリア・貯蔵体でもあるクリーンエネルギーである。このDMEを効率的にCO₂から製造できれば、脱炭素社会におけるカーボンニュートラル媒体として利用ができる。現状、DME製造はメタノールの脱水縮合反応で合成する間接合成法（二段法）が主流であり、DMEの価格はメタノールの約2倍となり、価格的な面もあり、優れたクリーン燃料であるにもかかわらず燃料としては普及していない。それを地球温暖化の原因物質の1つであるCO₂とグリーン水素とから環境低負荷的にDMEを直接合成法で製造できれば、水素、アンモニア同様、脱炭素社会における燃料になりうる。

研究成果の概要（英文）：Aiming at the effective use of CO₂, effect of DME production activity by changing pretreatment temperature of copper-based alumina catalysts with various compositions prepared by the sol-gel method in the direct synthesis of DME from CO₂ was investigated. calcination at high temperatures such as 800 °C formed CuAl₂O₄, and reduction at high temperatures such as 750 °C and 600 °C created fine copper particles. These copper improved the methanol formation, especially the production rate of methanol per Cu atom. However, the DME-producing ability didn't improve as expected due to the decrease of alumina amount and acidity for dehydration of methanol to form DME. The addition of ferrierite made it possible to produce DME with high activity.

研究分野：触媒化学

キーワード：ジメチルエーテル DME 二酸化炭素 触媒 ゾル-ゲル法 銅 メタノール アルミナ

1. 研究開始当初の背景

ジメチルエーテル(DME)は、有害物質を含まず、燃焼しても黒煙などの粒子状物質(PM)や硫黄酸化物を出さないなど、液化石油ガス(LPG)や軽油に代わりうるクリーン燃料、また水素キャリア、水素貯蔵体としても期待され、急速な需要の伸びが予想される。そのため、経済的な製造法や優れた DME 製造触媒の開発が望まれる。合成ガス(CO と H₂ との混合ガス)から DME を製造するには、通常、二段法(間接法)で製造され、メタノール生成とメタノール脱水反応を経なければならず、DME の価格はメタノールの約 2 倍になってしまう。経済的な製造法として、直接合成法(一段法)があり、それには、メタノール合成触媒と脱水触媒などを物理混合した触媒が一般には用いられている。しかし、研究代表者らは、混合触媒よりもゾル-ゲル法で調製した Cu 系アルミナ触媒を単一で用いるほうが、より高活性・高選択的に DME を生成できることを見出している[1-3]。さらに、Cu-Zn/Al₂O₃ 触媒の前駆体を 800 °C の高温で焼成すると CuAl₂O₄ が生成され、それを 750 °C など高温で還元すると微細な Cu 粒子が創成され、それによりメタノール生成が促進され、そのメタノールがアルミナの酸点で脱水縮合され DME となり、DME 生成の向上が見いだされた。

2. 研究の目的

水素キャリアでもある DME を二酸化炭素とグリーン水素とから低環境負荷的に製造できれば、DME はカーボンニュートラルな燃料・エネルギーと考えられる。そこで、脱炭素社会に向け、CO₂ の有効利用、DME の効率的な製造を目指し、ゾル-ゲル法で様々な組成の Cu 系 Al₂O₃ 触媒を調製し、その前駆体に対する焼成温度や還元温度を変えることによる CO₂ 水素化での DME 直接合成を試み、DME 合成触媒の活性向上を検討した。

3. 研究の方法

アルミニウムイソプロポキシド、水、エチレングリコール、硝酸銅、硝酸亜鉛、硝酸ガリウム、硝酸セリウム、硝酸ジルコニル、希硝酸などを用いた逐次型ゾル-ゲル法で様々な組成の Cu 系 Al₂O₃ を調製した。焼成 5 h の温度を 350, 500, 650, 800 °C、還元温度を 300, 450, 600, 750 °C とし、それぞれの温度で前処理を施した。焼成を施した触媒 0.500 g を固定床流通型反応装置に詰め、10.0 ml/min の H₂ で 5 h 還元した。その触媒に反応ガス(H₂ 15.0 ml/min、CO₂ 5.0 ml/min、Ar 2.0 ml/min の混合)を流し、0.90 MPaG の反応圧、160 °C から 20 °C ずつ高い 300 °C までの反応温度で、CO₂ 水素化反応(DME 直接合成)を行った。生成物などの定量にはガスクロマトグラフを用いた。また、XRD 測定、昇温還元測定(TPR)、比表面積測定、アンモニア昇温脱離測定(NH₃-TPD)などによる触媒のキャラクタリゼーションも行った。

4. 研究成果

図 1 にそれぞれ 800 °C、600 °C で焼成し、それを 300, 450, 600, 750 °C で還元した Cu-Ga(24-6wt%)/Al₂O₃ の XRD パターンを示す。800 °C で焼成された試料には 31.6°, 36.9°, 66.1° のピークから CuAl₂O₄ の存在が確認され、650 °C で焼成された試料には 36.6°, 38.9°, 49.9° のピークから CuO の存在が認められた。前者は 600 °C 以上で水素処理されると Cu(2θ = 43.4°, 50.5°, 74.0°)に、後者は 450 °C 以上で水素処理されると Cu に還元されることが確認された。また、そのピークの半値幅などを利用して粒子サイズを求めると前者の Cu 粒子のほうが微小であることが分かった。

図 2 は、様々な前処理を施した Cu-Ga(24-6wt%)/Al₂O₃ 触媒で CO₂ 水素化を行った場合の DME 生成速度の反応温度依存性を示したものである。800 °C 焼成、600 °C 還元処理された触媒が最速で DME 生成を行うことが見て取れる。一方、800 °C 焼成、750 °C 還元処理された触媒の場合、CuAl₂O₄ 化した後それを高温で還元しすぎたため Cu の粒子が若干凝集してしまったり、酸性度が弱まったり、触媒全体の比表面積が小さくなったりで DME 生成能が悪くなっている。一応、Cu-Ga(24-6wt%)/Al₂O₃ 触媒においては、800 °C で焼成し 600 °C で還元処理を行うことで、378 C. μmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹ の DME 生成速度、メタノールも含めると 579 C. μmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹ と、CO₂ から高活性に DME、メタノールを生成することを可能にした。

さらなる、DME 生成活性の向上を目指し、Cu-Ga(24-6wt%)/Al₂O₃ 触媒以外にも、Cu-Zn-Ga/Al₂O₃、Cu-Zn-Zr/Al₂O₃、Cu-CeO₂/Al₂O₃ などを調製し CO₂ 水素化を試みた。しかし、組成比の最適化などがうまくいかず、DME よりもメタノール生成や CO 生成に働いてしまう結果となった。メタノールが多量に生成された場合は、フェリエライト(FER)を添加することで酸性度を高め DME に脱水縮合させることで DME 生成能を高めることができた。ただ、個人的にはゾル-ゲル法で Cu 系アルミナ触媒を調製し、それを単身(単一)で用いることで DME 生成の高活性化を可能にした・目指している者としては望ましい結果ではなかった。

図 3 は、様々な組成の触媒を 800 °C で焼成した後に、750 °C で還元した時の TPR である。組成によって CuAl₂O₄ の還元温度(300 °C 以上で Intensity が下がるところ)が違っていることが見て取れる。XRD パターンからは、Cu、CuO、CuAl₂O₄ 以外のピークは図 1 のように鋭く

はなく Al, Zn, Ga, Zr, Ce などの酸化物以外の化合物は検出されなかった。組成によって他の物質との結合力などによって CuAl_2O_4 の還元のしやすさが違ってくると考えられる。さらなる DME 生成能の向上には、DME 生成に適した組成、そして、それぞれの組成に対して適した焼成温度、還元温度で前処理しなければいけないことが明らかになった。

今後は、 CO_2 水素化での DME 合成に適した組成比の最適化から検討しなおし、DME 生成の向上を目指すとともに、DME のエネルギーキャリア、カーボンニュートラルとしての重要性を高めたい。

参考文献

- 1) 武石, 特開 2008-000699 (第 4506729 号 (2010)).
- 2) 武石ら, 特開 2003-334445 (第 4103069 号 (2008)).
- 3) K. Takeishi, *Biofuels*, **1**, 217 (2010).

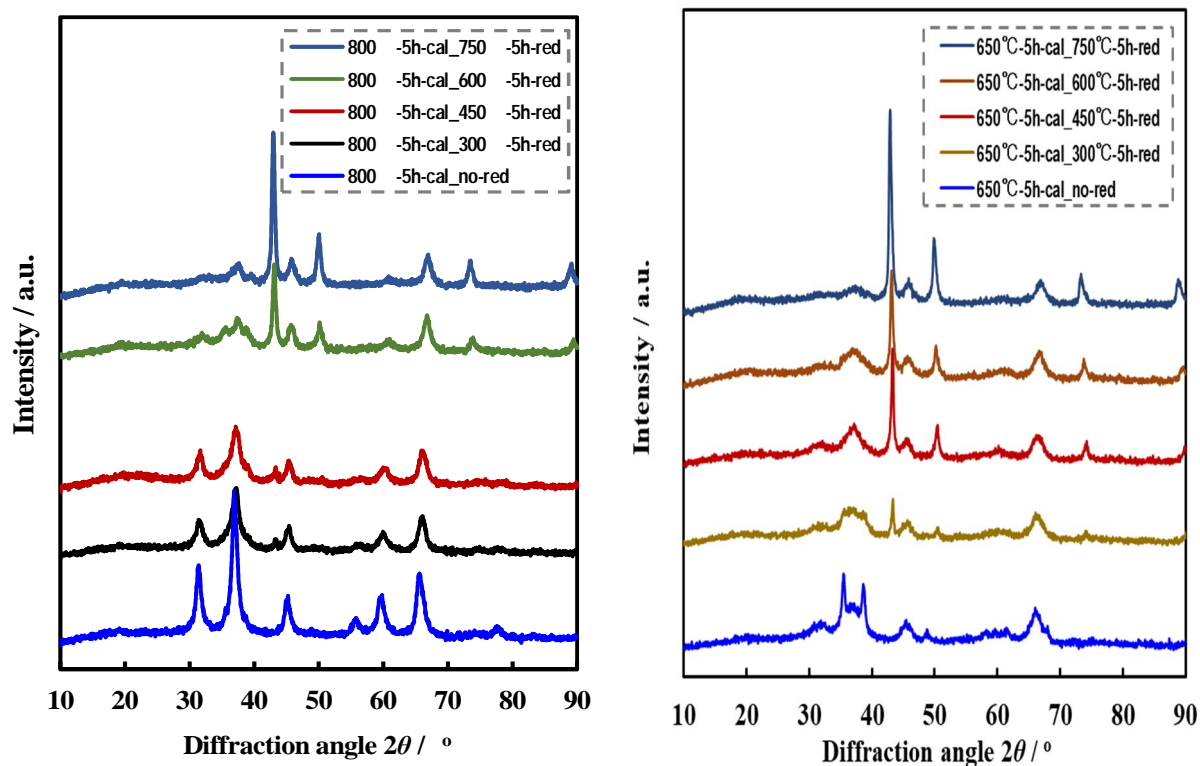


図 1 逐次型ゾル-ゲル法で調製された $\text{Cu-Ga}(24\text{-}6\text{wt}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ の XRD パターン (左: 下から, 800°C で焼成された物, それを 300°C , 450°C , 600°C , 750°C と還元された物。右: 下から, 650°C で焼成された物, それを 300°C , 450°C , 600°C , 750°C と還元された物)

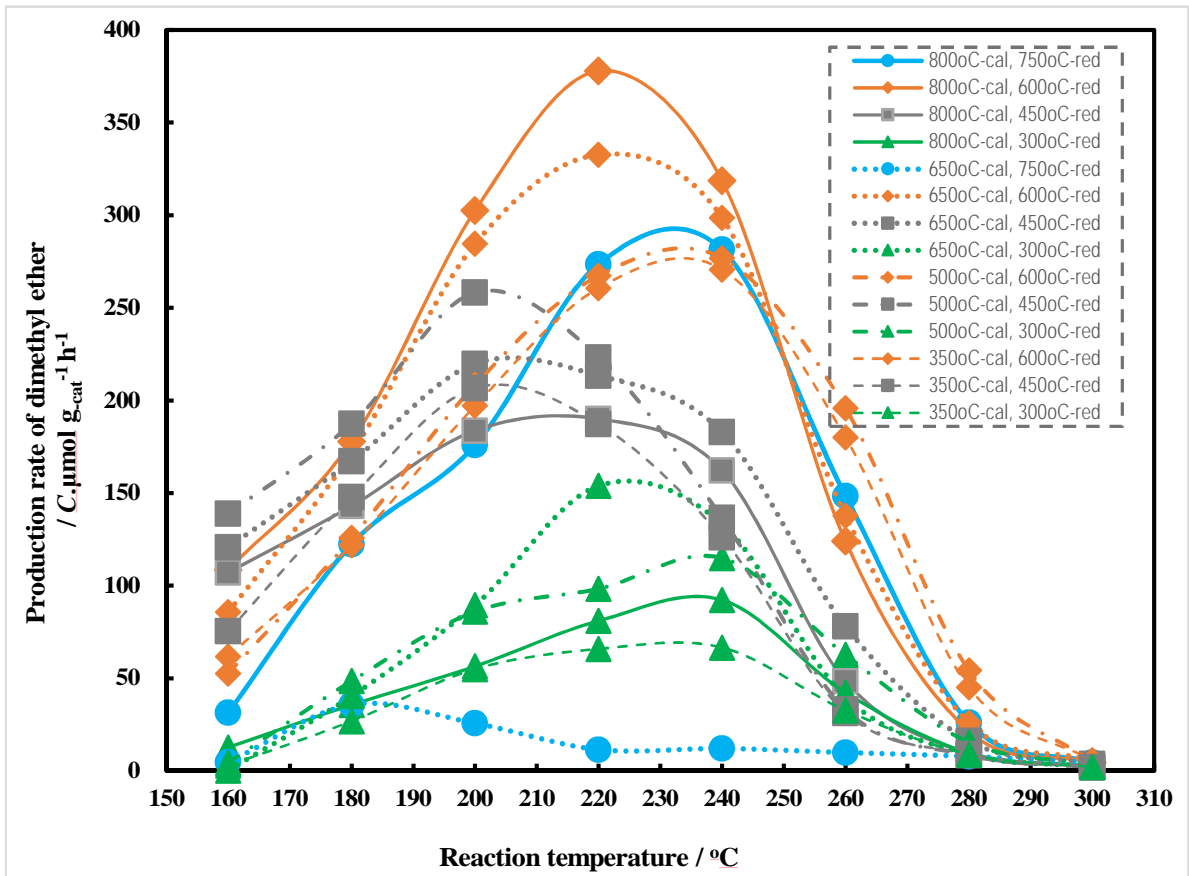


図2 様々な焼成温度,還元温度で前処理された Cu-Ga(24-6wt%)/Al₂O₃ 触媒(逐次型ゾル-ゲル法で調製)のDME生成速度(触媒: 0.500 g, 反応圧力: 0.90 MPaG, 反応ガス: H₂/CO₂/Ar = 15.0/5.0/2.0 ml/min)

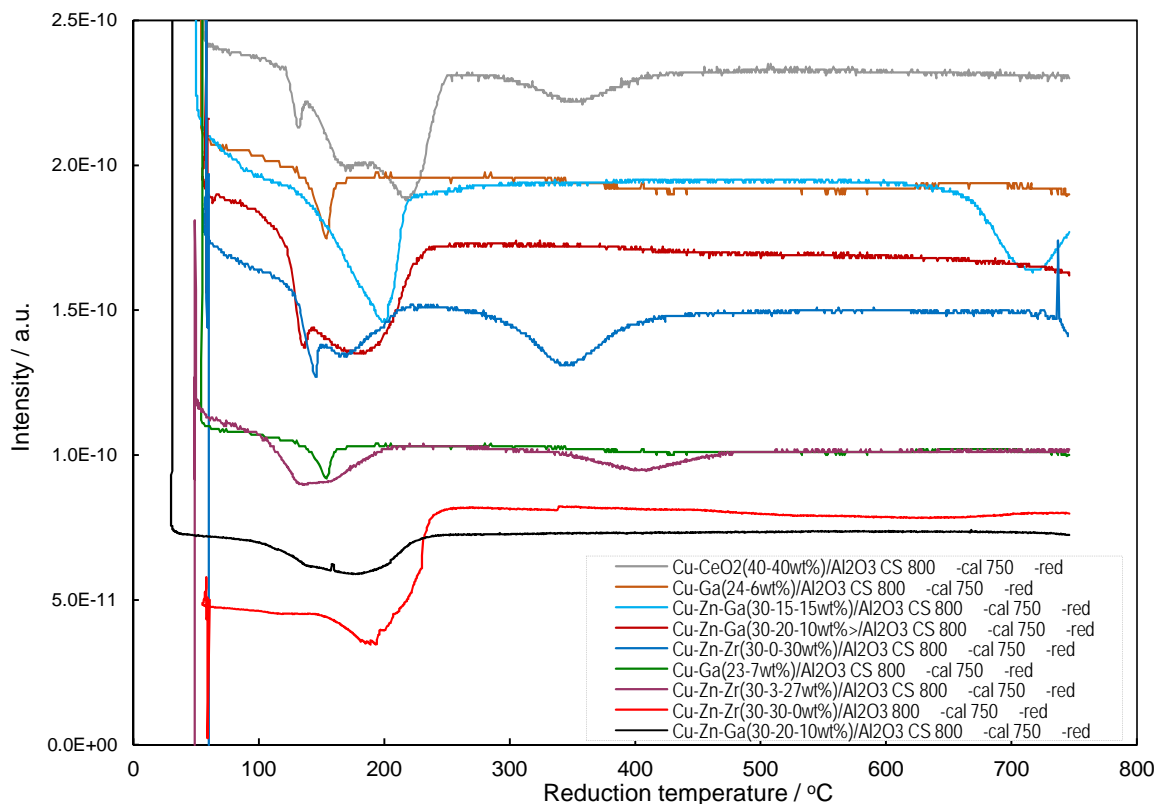


図3 様々な組成の触媒を800°Cで焼成した後に750°Cで還元した時の昇温還元測定(TPR)パターン

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 武石 薫	4. 巻 10
2. 論文標題 ジメチルエーテル(DME)の合成, 製造法と応用展開	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 車載テクノロジー	6. 最初と最後の頁 7-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 武石 薫	4. 巻 8
2. 論文標題 クリーン燃料・エネルギーであるジメチルエーテルおよび水素の製造	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 マテリアルステージ	6. 最初と最後の頁 35-44
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Kaoru TAKEISHI
2. 発表標題 Direct synthesis of dimethyl ether from CO ₂ over Cu-Ga/Al ₂ O ₃ catalysts prepared using the sol-gel method, and the catalytic effects by the pretreatments
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taiki MASUDA, Kaoru TAKEISHI
2. 発表標題 Direct synthesis of dimethyl ether from CO ₂ over Cu/Al ₂ O ₃ catalysts prepared using the sol-gel method, and the catalytic effects by the pretreatments
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武石 薫
2. 発表標題 ゾル-ゲル法で調製した銅系アルミナ触媒による二酸化炭素からのジメチルエーテル合成と触媒前処理法
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増田 大輝, 武石 薫
2. 発表標題 ゾル-ゲル法で調製した銅系アルミナ触媒による二酸化炭素水素化反応
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小藤 寛人, 武石 薫
2. 発表標題 ゾル-ゲル法で調製したCu-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ 触媒を用いた二酸化炭素の水素化によるジメチルエーテル直接合成
3. 学会等名 第25回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 武石 薫
2. 発表標題 ゾル-ゲル法で調製したCu-Ga/Al ₂ O ₃ 触媒による二酸化炭素からのジメチルエーテル直接合成
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武石 薫
2. 発表標題 ゾル-ゲル法で調製したCu-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 触媒を用いた二酸化炭素および一酸化炭素の水素化によるジメチルエーテルの直接合成
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Takeishi
2. 発表標題 Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Carbon Dioxide and Carbon Monoxide by Cu-CeO ₂ -Al ₂ O ₃ Catalysts Prepared Using the Sol-Gel Method
3. 学会等名 ASCON-IEEChE 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Takeishi
2. 発表標題 Direct synthesis of dimethyl ether from CO ₂ over Cu-Ga/Al ₂ O ₃ catalysts prepared using the sol-gel method, and the catalytic effects by the pretreatments
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 室井高城 (監修), 武石薫 (分担), 他36名	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 11
3. 書名 カーボンニュートラルを目指す最新の触媒技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
インドネシア	インドネシア国立研究革新庁 (BRIN)			
インドネシア	インドネシア科学院 (LIPI)			