

# 1 カ月間安定に機能するプロパン脱水素触媒を開発

～幾何学的効果と電子的効果による二重促進～

## ポイント

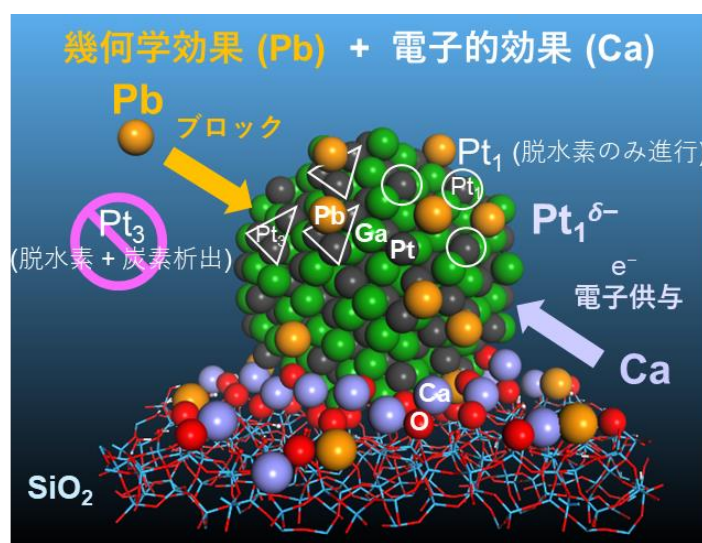
- ・ 厳しい反応条件下で世界最高の耐久性（1 カ月間安定）を示す新規合金触媒の開発に成功。
- ・ 石油化学工業において重要なプロピレン製造における触媒再生コストを大幅に削減可能。
- ・ 合金中の白金原子の触媒性能を幾何学的・電子的に精密に制御した点が鍵。

## 概要

北海道大学大学院総合化学院博士後期課程の中谷勇希氏，シン・フェロン氏，触媒科学研究所のハン・ヒョンウォン博士，清水研一教授，古川森也准教授らの研究グループは，プロパン脱水素\*1によるプロピレン製造において，高温条件下で世界最高の耐久性を大幅に更新する新規触媒の開発に成功しました。

研究グループは，白金とガリウムの合金ナノ粒子を鉛とカルシウムにより二重に修飾した触媒が，本反応において 600°Cの高温条件下でも極めて高い耐久性（1 カ月間安定）を有することを見いだしました。プロパン脱水素では通常，高温による著しい触媒劣化により連続的に触媒を再生処理する必要がありますが，本研究結果の応用により触媒の再生処理にかかるコストを大幅に削減できる可能性があります。

なお本研究成果は，2021年7月27日（火）に Angewandte Chemie International Edition 誌にオンライン掲載されました。



開発触媒における触媒設計指針

## 【背景】

プロピレンはプラスチックや繊維、合成ゴム、香料、医薬品などの様々な化学製品の基礎原料となるため、石油化学工業において極めて重要な基幹物質であり、その需要は世界的に増加傾向にあります。一方で供給は需要を満たしておらず、このギャップを埋める必要がありますが、そのための製造法としてプロパン脱水素が特に有望視されています。プロパン脱水素はシェールガス由来の安価なプロパンからプロピレンを直接製造することができます。しかし、プロピレンを高い収率で得るには高温条件（600℃以上）が必要であり、現行の工業プロセスでは炭素析出<sup>\*2</sup>による触媒の著しい劣化が課題となっています。そのため実際の工業プロセスでは触媒の連続的な再生処理が必要であり、コスト削減の観点から高温でも劣化しない高耐久な触媒の開発が望まれています。

## 【研究手法】

高耐久なプロパン脱水素触媒の開発には一般的に、「幾何学的効果」と「電子的効果」の2つの効果を触媒に付与する方法があります。我々は以前の研究で、Pt（白金）とGa（ガリウム）の合金（PtGa 金属間化合物<sup>\*3</sup>）の表面を第三金属のPb（鉛）で修飾することで、炭素析出を誘発するPt<sub>3</sub>サイトをブロックし、脱水素を選択的に進行させるPt<sub>1</sub>サイトのみを触媒活性点<sup>\*4</sup>とする高性能触媒の開発に成功していました。この方法ではPbにより不必要な活性点（Pt<sub>3</sub>）をブロックしているため、Pbの効果は「幾何学的効果」に分類されます。本研究では、ここにさらにもう一方の「電子的効果」を付与した「二重促進効果」を実現することで、より高耐久な触媒を開発できると予想し、「幾何学的効果」と「電子的効果」の双方が付与された新規触媒の開発に着手しました（冒頭の図）。この触媒設計においては、新たに加える第四の元素が（1）強力な電子的効果を有する、（2）活性点（Pt<sub>1</sub>）をブロックしない、（3）Pbの幾何学的効果を阻害しない、（4）PtGa合金の形成を阻害しない、といった多くの条件を兼ね備える必要があるため、極めて難易度の高い触媒設計となります。

## 【研究成果】

様々な金属を検討した結果、我々はカルシウム（Ca）が上記の(1)~(4)の条件を全て満たす唯一の元素であることを見出しました。Caを添加物として用いた触媒（PtGa-Ca及びPtGa-Pb-Ca）は、Caを添加しない触媒（PtGa及びPtGa-Pb）と比べ活性は同等である一方で、耐久性が著しく向上しました。特に、「幾何学的効果（Pb）」と「電子的効果（Ca）」の双方が付与されたPtGa-Pb-Ca（p.1図）は600℃の厳しい反応条件下でも高い性能（活性・選択性）を1カ月間維持しました（図1）。本結果は、580℃以上の高温条件下で行われたプロパン脱水素の中で最も優れたものであり、特に触媒寿命に関しては、我々が前回報告したPtGa-Pb触媒（それまでの世界最高）の約3倍の耐久性を有します（図2）。また、電子顕微鏡<sup>\*5</sup>観察や赤外分光法<sup>\*6</sup>などを用いた構造解析から、Caは酸化物としてPtGa粒子の周囲に偏在することでPtの電子密度を高めることが確認されました（電子的効果の実証）。さらに、CaはPtGaの合金化やPbの幾何学的な効果を阻害せず、活性サイト（Pt<sub>1</sub>）も被覆しないことが判明しました。また、理論計算による検討からも、CaがPtの電子密度を効果的に高めることが支持されました。さらに、反応後の触媒を分析した結果、Ca添加により炭素析出が著しく抑制されていることが明らかになりました。触媒の表面に堆積した炭素は酸素・水素を用いた簡便な再生処理により除去することが可能であるため、本触媒は長期間使用後に再利用することができます。

なお、本触媒は簡便な手法で調製することが可能であり、従来触媒と同程度のコストで製造できます。

## 【今後への期待】

従来触媒をはるかに凌ぐ優れた選択性と耐久性により、触媒再生工程を必要としない、あるいは大幅に低減できる低コストかつ高効率なプロパン脱水素工業プロセスの開発が期待されます。本技術は既に国内特許出願済みであり（特願 2021-090373）、実用化に向けた展開を視野に今後も研究を継続する予定です。

また、本研究により見いだされた合金の電子状態制御及び二重修飾の触媒設計指針はプロパンだけでなくエタンやイソブタンなど、その他の低級アルカン\*7の脱水素やメタンの有効利用などにも応用できる可能性が高いと考えられます。加えてその他の合金系や反応系への展開も期待されます。そのため、石油化学工業の発展に大きく寄与するとともに、触媒・材料開発の面でも幅広い波及効果を及ぼすことが期待されます。

## 論文情報

論文名	Doubly Decorated Platinum–Gallium Intermetallics as Stable Catalysts for Propane Dehydrogenation (二重修飾した PtGa 金属間化合物がプロパン脱水素に高耐久な触媒として機能する)
著者名	中谷勇希 <sup>1</sup> , Xing Feilong <sup>1</sup> , Ham Hyungwong <sup>1</sup> , 清水研一 <sup>1,2</sup> , 古川森也 <sup>1,2,3</sup> (1北海道大学触媒科学研究所, 2京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点, 3科学技術振興機構さきがけ)
雑誌名	Angewandte Chemie International Edition (化学分野の総合学術雑誌)
DOI	10.1002/anie.202107210
公表日	2020年7月27日(火)(オンライン公開)

## お問い合わせ先

北海道大学触媒科学研究所 准教授 古川森也 (ふるかわしんや)

T E L 011-706-9162 F A X 011-706-9162 メール furukawa@cat.hokudai.ac.jp

U R L [http://www.cat.hokudai.ac.jp/shimizu/member\\_3.html](http://www.cat.hokudai.ac.jp/shimizu/member_3.html)

## 配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

## 【用語解説】

- \*1 プロパン脱水素 … プロパンから水素原子を2個引き抜き、プロピレンへと変換する化学反応。引き抜かれた水素原子は互いに結合して水素分子になる。化学式は次のとおり： $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$  可逆反応であり、低温では逆反応（プロピレンの水素化）が優勢である。そのため、プロピレンを高い収率で得るには触媒の有無にかかわらず600°C以上の高温が必要となる。
- \*2 炭素析出 … 有機物（ここではプロパンやプロピレン）が触媒によって分解され、炭素が触媒上に堆積する現象。触媒活性点が堆積した炭素によって覆われてしまうため、触媒として機能しなくなる。炭素析出が進むと機能する触媒活性点の数が減っていくため、触媒の性能（触媒活性）は低下していく。触媒を再生するためには、高温で酸素ガスを供給し、堆積した炭素を燃やして二酸化炭素ガスとして排出する必要がある。プロセスの運転コストを上昇させるため、触媒劣化の少ない触媒の開発が求められる。
- \*3 金属間化合物 … 周期表上で離れた金属元素同士から構成される規則性を持った合金の総称。原子の配列がランダムな固溶体合金（周期表上で近い金属元素同士から構成される）とは異なり、ユニークかつ規則的な構造と原子配列を有する点が特徴。有望な触媒材料として近年注目されており、世界的に研究が加速している。

- \*4 触媒活性点 … 触媒反応が起こる場所。通常 1 個，あるいは 2～3 個の原子及びイオンの集合体から構成される。本研究では触媒活性点を構成する Pt 原子が 1 個なのか，3 個なのかの違いが大きな違いを生む。金属触媒の場合，反応する分子は固体（金属）の内部には侵入できないため，固体の表面が触媒活性点になる。
  
- \*5 電子顕微鏡 … 光の代わりに電子線を照射することで対象物質を拡大し，観察する。光学顕微鏡では観察が不可能なナノオーダーの微細な構造を調べることができる。また対称物質から励起される特性 X 線のエネルギーを測定することで，どのような元素が含まれているか調べることができる。固体触媒の場合，電子顕微鏡で得られた図とそれに対応する元素マッピング図から，試料のどこに，どのような元素が存在するか知ることが出来る。
  
- \*6 赤外分光法 … 対象物質に赤外線照射し，様々な結合の振動に由来する吸収とその波数を調べる。固体触媒の構造解析では，表面に CO（一酸化炭素）などのガス分子を吸着させ，その分子の結合に関する情報を得ることで，間接的に固体表面の状態を調べることができる。理論計算から吸収の波数を予測できるので，実験と理論の融合による構造解析が可能である。本研究では Pt<sub>1</sub> サイトの電子状態を観測するために用いた。
  
- \*7 低級アルカン … 主として炭素数 4 以下の飽和炭化水素の総称。天然ガスの成分であるメタンやエタン，液化石油ガス（LP ガス）の成分であるプロパンやブタン，イソブタンが該当する。燃料以外の用途に乏しいため，メタン以外の低級アルカンについてはプロパン脱水素同様，脱水素反応により工業的需要の高いアルケン類に変換するプロセスが稼働している。

【参考図】

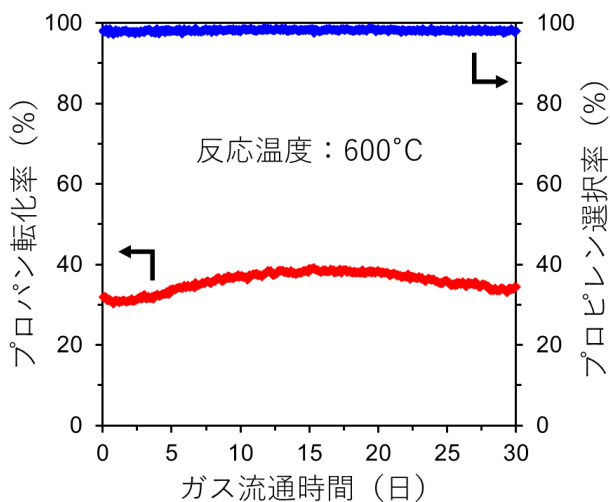


図 1. 開発触媒のプロパン脱水素性能

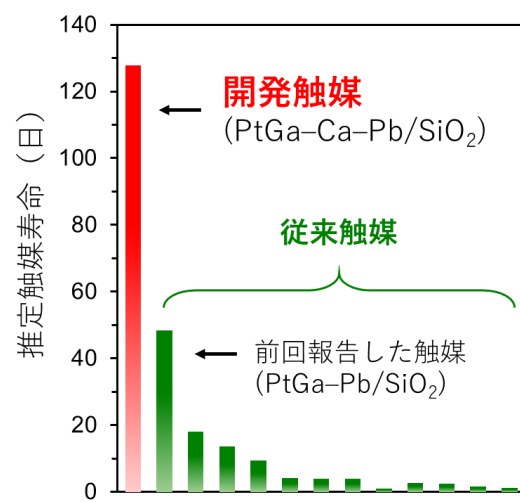


図 2. 600°Cにおける推定触媒寿命の比較