

CO₂ を利用したプロパン酸化脱水素に有効な触媒を開発

～活性・選択性・耐久性・CO₂ 利用効率の全てにおいて世界最高性能を達成～

ポイント

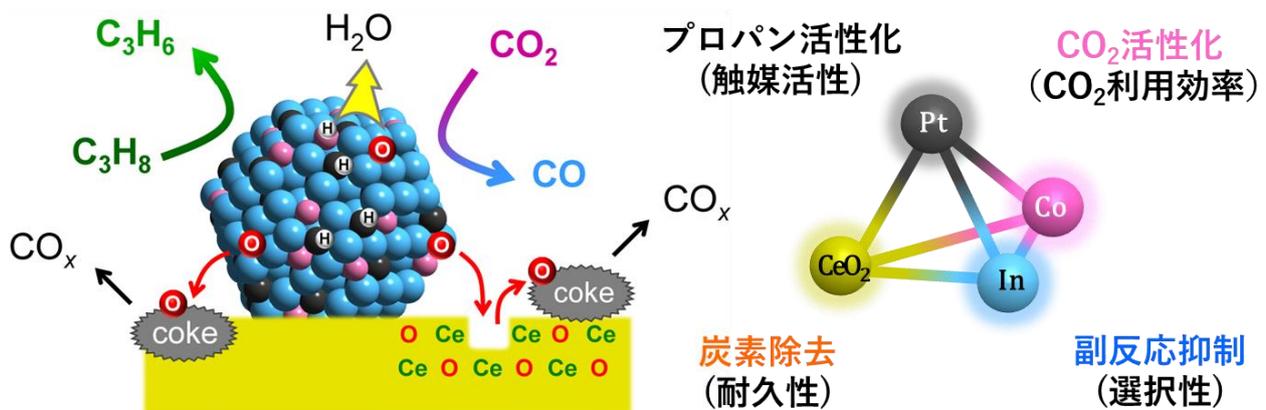
- ・ プロピレン製造と CO₂ 有効利用を同時かつ高効率に達成可能な新触媒の開発に成功。
- ・ 白金-コバルト-インジウム合金ナノ粒子と酸化セリウム担体の協働作用が高性能化の鍵。
- ・ カーボンニュートラルに貢献可能な新規プロピレン製造技術の実現に向けた技術革新に期待。

概要

北海道大学大学院総合化学院博士後期課程のシン・フェロン氏、中谷勇希氏、安村駿作氏、触媒科学研究所の清水研一教授、古川森也准教授らの研究グループは、CO₂ を利用したプロパン酸化脱水素によるプロピレン製造において、活性・選択性・耐久性・CO₂ 利用効率の全てにおいて世界最高性能を発揮する高性能新規触媒の開発に成功しました。

本反応は高効率なプロピレン製造と CO₂ の有効利用を同時に達成可能な反応として近年注目されていますが、実用レベルで有効な触媒が開発されていないため、未だ基礎研究の範囲を脱していませんでした。そこで、研究グループは、白金とコバルトとインジウムの合金ナノ粒子を酸化セリウム上に担持した触媒が、上述の高い性能を示す革新的触媒として機能することを見出しました。特に活性は従来触媒の5倍に達し、CO₂ を削減しながらプロピレンを高効率かつ長時間安定的に製造することができます。本研究結果を発展させることで、従来型のプロパン脱水素工業プロセスに代わってカーボンニュートラルの実現に貢献可能な新たなプロピレン製造システムを構築できる可能性が期待されます。

なお本研究成果は、2022年1月27日（木）に Nature Catalysis 誌にオンライン掲載されました。



開発触媒の構造と反応の概要 (左) 及び各構成要素の機能と役割 (右)

【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。プロピレンはシェールガス由来の安価なプロパンから脱水素反応*¹によって直接製造することができますが、高い収率を得るには高温条件（600°C以上）が必要であり、現行の工業プロセスでは炭素析出*²による触媒の著しい劣化が課題となっています。この炭素析出を防ぐ方法として、プロパン脱水素にCO₂を酸化剤として加え析出した炭素を除去する「プロパン酸化脱水素」*³が古くから知られています。本反応はCO₂の有効利用手段としても魅力的であるためカーボンニュートラル*⁴の実現に貢献可能な反応として近年再注目されてきていますが、活性や選択性、耐久性などの面で実用的に有効な触媒が開発されていないため、学術的な基礎研究の範囲を出ないものでありました。そのため、これらの触媒性能を大幅に向上させる新触媒の開発が望まれていました。

【研究手法】

本反応では、通常のプロパン脱水素とは異なりプロパンとCO₂を同時に活性化させる必要があるため、それぞれに適した元素を触媒に加える必要があります。また耐久性の向上には、副反応を抑制して炭素析出を抑えることや、CO₂による炭素燃焼を促進させることも必要になります。これに対し研究グループは、プロパンの活性化にはPt（白金）、CO₂の活性化にはCo（コバルト）、副反応の抑制にはIn（インジウム）が適していることをこれまでの研究で見出しており、今回これら3種類の金属の合金が本反応において高機能な触媒になると考えました。また炭素燃焼を促進させる材料としては、同じ目的で自動車触媒にも用いられているCeO₂（酸化セリウム）が適しています。そこで研究グループは、Pt-Co-In合金をナノ粒子として酸化セリウム担体上に分散担持させた触媒「Pt-Co-In/CeO₂」を設計・合成し、これをCO₂によるプロパン酸化脱水素に適用しました。

【研究成果】

対照実験として、Ptのみ、あるいはPt-In、Pt-Co及びIn-Coの2元合金をCeO₂に担持した触媒は、反応開始数時間でプロパン転化率、CO₂転化率ともに低下してしまい、耐久性が低いことが分かりました。またInを含まない触媒（Pt/CeO₂、Pt-Co/CeO₂）のプロピレン選択性は低く、副反応の抑制にInが重要であることも示されました。一方で、Pt-Co-In/CeO₂触媒は高い転化率、選択率を少なくとも20時間は維持することが判明し、本反応に有効であることが実証されました。またPt-Co-Inナノ粒子をAl₂O₃（酸化アルミニウム）やZrO₂（酸化ジルコニウム）といったその他の担体に担持した触媒は、反応開始2時間程度で急激な活性低下が見られ、耐久性が極めて低いことが判明しました。以上の結果から、Pt、Co、In、CeO₂の4つ要素がすべてそろったときにのみ高い活性、選択性、耐久性が発現することが示されました。反応メカニズムを詳細に検討した結果、継続的に炭素を除去するためには炭素の燃焼に使われたCeO₂のO（酸素）を補充するためにCO₂を活性化し効率よくCOとOに分離することが重要であり、Coがそれを促進していることが判明しました。

今回開発した触媒は従来触媒と比較して極めて高い性能を示す点が特徴であり、選択性や耐久性が世界最高であるだけでなく、プロピレン生成に対する触媒活性*⁵は従来の最高値の5倍という極めて高い値を示すことが特徴です（図1）。また従来触媒ではCO₂の活性化能が不十分なため、プロパンに対し過剰量のCO₂を加える必要がありましたが、本触媒ではプロパンとCO₂を1：1の比率で反応させても両者が十分に反応するため（図2）、CO₂の利用効率が極めて高い（世界最高）ことも特筆すべき成果です。

また、本触媒は従来型の簡便な手法（共浸法）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】

従来の触媒をはるかに凌ぐ優れた触媒性能により、プロピレンの高効率製造と CO₂ の有効利用を兼ね備えた新しいプロパン脱水素工業プロセスの開発が期待されます。本反応は炭素資源の有効活用と CO₂ 削減という 2 つの側面を併せ持つため、カーボンニュートラルの実現に向けた技術革新に大きく貢献可能な技術であるといえます。さらに本技術は既に国内特許出願済みであり（特願 2021-088480）、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、本研究により確立された多元素合金と CeO₂ 担体の協働効果に基づく触媒設計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*6 の酸化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や脱炭素社会の推進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	Platinum-cobalt-indium nanoalloy on ceria as a highly efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of propane using CO ₂ (CO ₂ を用いたプロパン酸化脱水素に有効な酸化セリウム担持白金-コバルト-インジウムナノ合金触媒)
著者名	Xing Feilong ¹ , 中谷勇希 ¹ , 安村駿作 ¹ , 清水研一 ^{1,2} , 古川森也 ^{1,2,3} (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	Nature Catalysis (Nature 姉妹紙)
DOI	10.1038/s41929-021-00730-x
URL	https://rdcu.be/cFU6u
公表日	2022 年 1 月 27 日 (木) (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)
TEL 011-706-9162 FAX 011-706-9162 メール furukawa@cat.hokudai.ac.jp
URL 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)
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【用語解説】

- *1 プロパン脱水素反応 … 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。化学式は次の通り： $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$ 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、触媒全体としての活性が低下していく。
- *3 プロパン酸化脱水素 … プロパン脱水素に酸化剤（O₂ または CO₂）を加えることで生成した水素を水に変化させるとともに、触媒に堆積した炭素を燃焼除去することができる。CO₂ を酸化剤に用いた

場合の化学式は次の通り： $C_3H_8 + CO_2 \rightleftharpoons C_3H_6 + CO + H_2O$ 。なお炭素の燃焼の化学式は $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ で表され、CO ガスとして触媒から除去される。

*4 カーボンニュートラル … 対象となる活動や社会全体の活動を通して CO_2 に代表される温室効果ガスの排出量と削減量を同じにするようにするという目標。実質的な温室効果ガスの排出量が0になると見なせる。わが国では 2050 年までに社会全体でカーボンニュートラルの達成を目指すことが政府によって宣言された。

*5 プロピレン生成に対する触媒活性 … ここでは異なる触媒の性能を公正に比較するため、単位時間（分）、単位触媒量（g）当たりのプロピレンの生成量（mL）を尺度として規格化した値（図1の横軸）で示している。

*6 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】

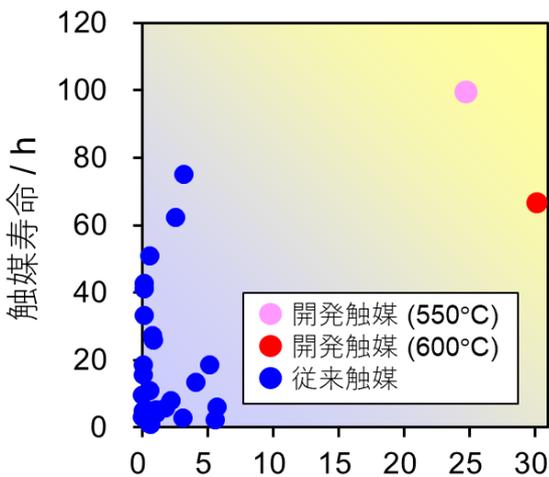


図1. 触媒活性と寿命の関係

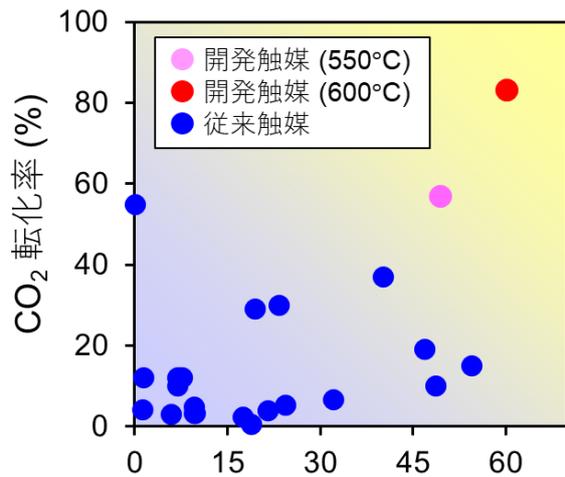


図2. プロピレン収率と CO_2 転化率の関係