超高耐久性を示すプロパン脱水素触媒を開発

ポイント

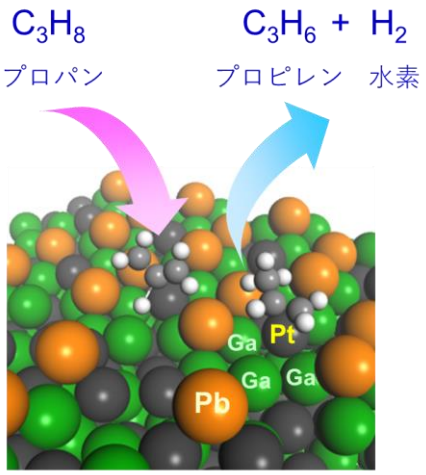
・厳しい運転条件下で世界最高の耐久性を示す新規合金触媒を開発。
・石油化学工業において重要なプロピレン製造において触媒再生のコストを大幅に削減可能。
・白金原子が孤立した特異的かつ熱安定性の高い活性点構造を構築できた点が鍵。

概要

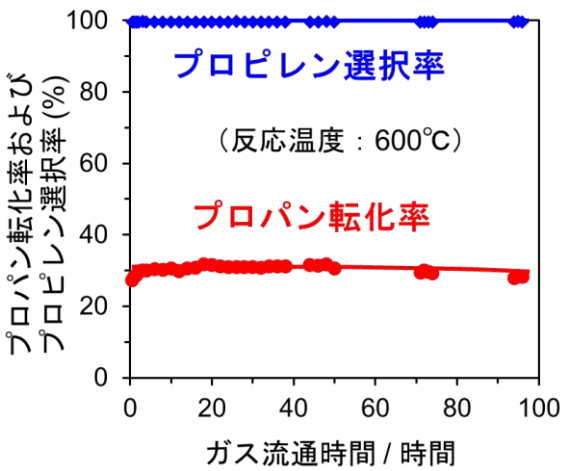
北海道大学大学院総合化学院修士課程の中谷勇希氏，触媒科学研究所の古川森也准教授，清水研一教授，京都大学触媒・電池元素戦略拠点の平山　純特定助教，東京都立大学大学院理学研究科の山添誠司教授らの研究グループは，プロパン脱水素によるプロピレン製造において，高温条件下で世界最高の耐久性・選択性を示す新規合金触媒を開発することに成功しました。

研究グループは，白金とガリウムの合金ナノ粒子の表面に鉛を添加した触媒が，本反応において高い触媒性能（プロパン転化率 30%，プロピレン選択率 99.6%）を高温（600°C）で長時間維持できる（96 時間以上），極めて高い耐久性を有することを見いだしました。プロパン脱水素においては通常，高温による著しい触媒劣化のため触媒を連続的に再生処理するプロセスが必要ですが，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，科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業さきがけ 研究領域「電子やイオン等の能動的制御と反応」研究課題「インターメタリック反応場でのプロトニクスを利用した高効率触媒系の開発」（課題番号：JPMJPR19T7）の支援を受けて得られたものであり，日本時間 2020 年 6 月 5 日（金）に Nature Communications 誌にオンライン掲載される予定です。



開発触媒とその触媒作用



プロパン脱水素における耐久性

【背景】

プロピレンはプラスチックや合成ゴム，香料，医薬品といったさまざまな化成品の原料となるため，**石油化学工業における重要な基幹物質**です。近年，シェールガス由来の安価なプロパンからプロピレンを製造するプロパン脱水素*1 の需要が高まってきていますが，プロピレンを高い収率で得るには 600°C 以上の高温を要するため，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問題となっています。安定的なプロピレンの製造には連続的な触媒の再生工程が必要であり，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】

本研究では，ユニークな性質と構造を有する Pt（白金）と Ga（ガリウム）の合金（PtGa 金属間化合物*3）に着目しました。PtGa は熱安定性が高く，高温でも構造が変化しないという利点を持ちます。またそれだけでなく，3 つの Pt 原子からなる「**Pt_3 サイト**」と，1 つの Pt 原子が複数の Ga 原子に囲まれ孤立した「**Pt_1 サイト**」，という 2 種類の触媒活性点*4 が表面に存在するという特徴があります。古川准教授らの研究グループはこのうち Pt_3 サイトはプロピレン生成だけでなく炭素析出も進行させてしまう一方，Pt_1 サイトがプロピレンを選択的に生成し，炭素析出を抑える優れた触媒活性点として機能すると予想し，「**Pt_3 サイトを何らかの方法で塞いでしまえば，耐久性の高い触媒を開発できる**」と考えました。そこで，Pt_3 サイト上だけに触媒活性を持たない別の種類の金属原子を置くことを考え（図 1），さまざまな種類の金属や触媒合成手法を駆使することで Pt_1 サイトだけが機能する新たな触媒の開発に取り組みました。

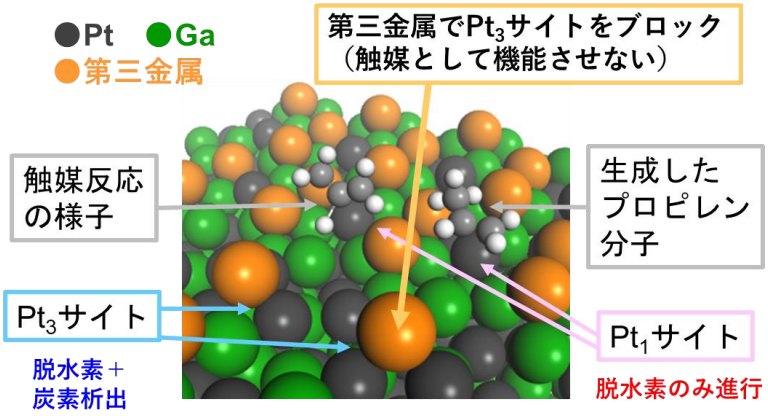


図 1 本研究の狙いと触媒活性点の構造

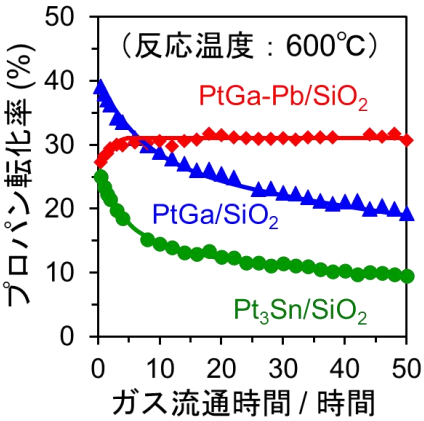


図 2 プロパン脱水素における耐久性

【研究成果】

PtGa のナノ粒子をシリカゲルに担持した **$PtGa/SiO_2$** 触媒は，600°Cでのプロパン脱水素においてプロパン転化率は反応初期の半分程度に低下しました（図 2）。これは Pt_3 サイト上で炭素析出を引き起こす副反応が進行し触媒が劣化していることを示します。従来型触媒である **Pt_3Sn/SiO_2**（白金とスズの合金）も同じような劣化挙動を示しました。一方で，PtGa の表面に Pb（鉛）を添加した**新規開発触媒 $PtGa\text{-}Pb/SiO_2$** を用いた場合は，本条件においても劣化は全く見られませんでした（図 2）。本触媒は**反応開始 96 時間後においても初期の転化率 30%を維持**しており，従来触媒に比べ圧倒的に高い耐久性を示しました（冒頭の図）。また**プロピレンの選択率は 99.6%**にも上り，炭素析出を含む副反応が極めて高いレベルで抑制されていることも分かりました。本結果は，580°C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，これまでに報告されている最高値よりも 2 倍以上高く，**世界最高の触媒性能**を示すものであります。また本触媒は従来触媒と同程度のコストで製造することが可能です。

さらに赤外分光法*5 を用いた触媒の表面構造解析から，Pb の添加によって実際に Pt_3 サイトがブロッ

クされている一方で，Pt_1 サイトはブロックされていないことが確認されました。反応後の触媒を分析した結果，PtGa-Pb/SiO_2 触媒では PtGa/SiO_2 に比べ堆積した炭素の量は約 8 分の 1 に抑えられていることが分かり，**炭素析出が効果的に抑制されている**ことが実証されました。また 96 時間反応後の PtGa-Pb/SiO_2 触媒を分析した結果，母体の PtGa ナノ粒子のサイズ（2~3 nm）や構造，粒子表面の Pb の分布状態などは反応前とほとんど変わらず，**触媒が高い安定性を持つ**ことも確認されました。さらに理論計算を用いた詳細な検討の結果，(1) Pt_1 サイトではプロパン脱水素が効率よく進行するのに対し炭素析出につながる副反応（プロピレンの分解など）はほとんど進行しないこと，また(2) Pt_3 サイト上では副反応も進行してしまうことが示され，当初の予想が正しいことが実験と理論の両面から実証されました。また，Pt_1 サイトでは Pt 原子が突き出たような構造をしており，それがプロピレンの分解を効果的に抑制しているという興味深い知見も得られました。

【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。また，本研究により見いだされた Pt_1 サイト，すなわち孤立した Pt 原子の優れた触媒性能は，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。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	Single-atom platinum in intermetallics as an ultrastable and selective catalyst for propane dehydrogenation（金属間化合物中の単原子白金―プロパン脱水素に極めて高い耐久性と選択性を示す触媒）
著者名	中谷勇希[1]，平山　純[2 3]，山添誠司[2 3 4]，清水研一[1 3]，古川森也[1 3 4]（[1]北海道大学触媒科学研究所，[2]東京都立大学大学院理学研究科，[3]京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点，[4]科学技術振興機構さきがけ）
雑誌名	Nature Communications（ネイチャー姉妹紙）
ＤＯＩ	10.1038/s41467-020-16693-9
公表日	日本時間 2020 年 6 月 5 日 18 時（金），英国時間 6 月 5 日 10 時（金）（オンライン公開）

お問い合わせ先

＜研究内容に関すること＞

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[at]cat.hokudai.ac.jp

ＵＲＬ　http://www.cat.hokudai.ac.jp/shimizu/member_3.html

＜ＪＳＴ事業に関すること＞

科学技術振興機構戦略研究推進部

グリーンイノベーショングループ　嶋林ゆう子（しまばやしゆうこ）

ＴＥＬ　03-3512-3531　ＦＡＸ　03-3222-2066　メール　presto[at]jst.go.jp

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　kouhou[at]jimu.hokudai.ac.jp

科学技術振興機構広報課（〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地３）

ＴＥＬ　03-5214-8404　ＦＡＸ　03-5214-8432　メール　jstkoho[at]jst.go.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。化学式は次の通り：$C_3H_8 \rightleftarrows C_3H_6 + H_2$ 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℃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。

＊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 赤外分光法 … 対象物質に赤外線を照射し，さまざま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。

＊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。