

イノベ 見て歩き

連載：第18回

社会実装につながる研究開発現場を紹介する「イノベ見て歩き」。第18回は、カーボンニュートラル社会の実現に向け、二酸化炭素(CO₂)を有効活用してプロピレンを製造するための革新的な多元素合金触媒の開発・実用化に挑む大阪大学大学院工学研究科の古川森也教授を訪ねた。

CO₂を有効活用してプロピレンを製造 革新的な多元素合金触媒の実用化に挑む

古川 森也 | 大阪大学 大学院工学研究科 教授
2022年よりA-STEP研究責任者
Furukawa Shinya

ナノサイズの金属粒子を生成 高耐久性で選択率99.6%実現

大阪大学吹田キャンパスにある大学院工学研究科の古川森也教授の研究室に足を踏み入れると、ガラス製の実験器具が整然と並んでいた。「合金」触媒の研究と聞くと金属を溶かす炉を想像するが「合金といっても真ちゅうやステンレスのような金属構造材を作るわけではなく、私たちはナノ(ナノは10億分の1)サイズの金属合金粒子を化学的に生成しているのです」と古川さんは笑う。触媒とは、化学反応を促進する物質だ。通常環境では非常にゆっくりとした速度でしか進まない化学反応でも、適切な触媒を介在させることで反応速度を上げることができる。

例えば、プラスチックや繊維、合成

ゴム、医薬品などさまざまな化学製品の原料となるプロピレンは、天然ガスや液化石油ガスに含まれるプロパンを原料とした「脱水素反応」で製造する。この脱水素反応の促進のために、現在はアルミナの表面に生成した白金とスズの合金触媒を使っている。しかし、600度以上の高温での反応では、副反応として炭素の微粒子である「すす」が生じる。そのため、反応が進むにつれてすすが触媒表面を覆うことで性能が低下し、付着したすすを除去する再生処理工程を必要とすることが大きな課題となっている。

この解決策として古川さんが取り組んでいるのが、複数の元素を組み合わせる「多元素合金触媒」の開発だ。触媒に求められる機能は「反応の促進だけでなく望まない副反応を抑

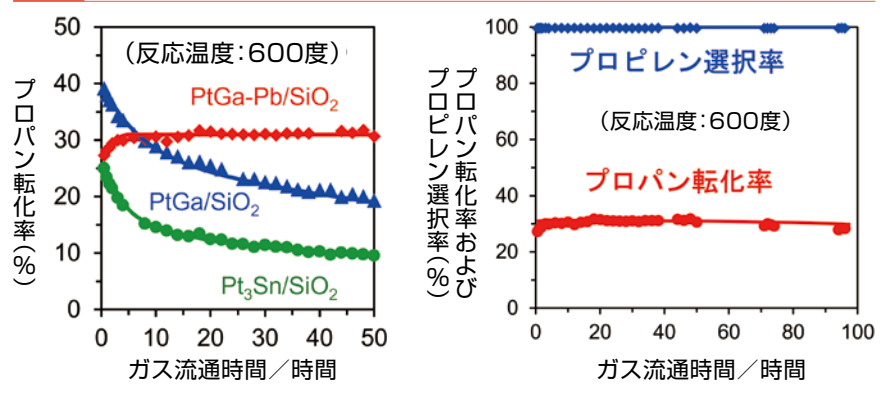
制し、反応の長期安定性を確保すること。これまで中心だった2元素合金触媒から、高度化する化学工業の多様なニーズに応えるために、3元素、4元素の多元素合金触媒の研究を進めてきた。その始まりは2019年にさかのぼる。

当時、北海道大学触媒科学研究所の准教授だった古川さんは、JSTのさきがけでプロパン脱水素反応の新触媒開発に取り組み、白金とガリウムの合金ナノ粒子に鉛を添加した3元素合金触媒を開発。この新触媒は、触媒表面の鉛が炭素の析出を抑える働きをすることで、高い耐久性とプロピレン選択率99.6パーセントを実現した(図1)。

反応の活性化と抑制に新顔選択 酸化セリウムの土台で活性5倍

古川さんはプロパン脱水素における3元素合金触媒の開発が一段落したところで、新たにCO₂を利用した「プロパン酸化脱水素反応」に有効な新触媒の開発に取り組んだ。プロピレンの製造では、触媒表面の炭素析出を防ぐ方法としてCO₂を酸化剤とするプロパン酸化脱水素反応が古くから研究されている。近年では、温室効果ガスであるCO₂を活用・消費する手段として注目されているが、いまだ基礎研究の範囲を出ていないのが現状だ。「そこで、これまでに培った多元

図1 プロパン脱水素触媒における耐久性



反応温度600度の状態で、2元素合金触媒(PtGa/SiO₂)はプロパン転化率が10時間程度で初期の半分以下に低下し、従来型触媒(Pt₃Sn/SiO₂)も同じような劣化挙動を示したが、鉛を添加した3元素合金触媒(PtGa-Pb/SiO₂)では初期以上の転化率を維持し(左)、100時間を超えても転化率が高い状態のままだった(右)。

素合金技術を使って、この課題に挑むと決めました」と動機を語る。

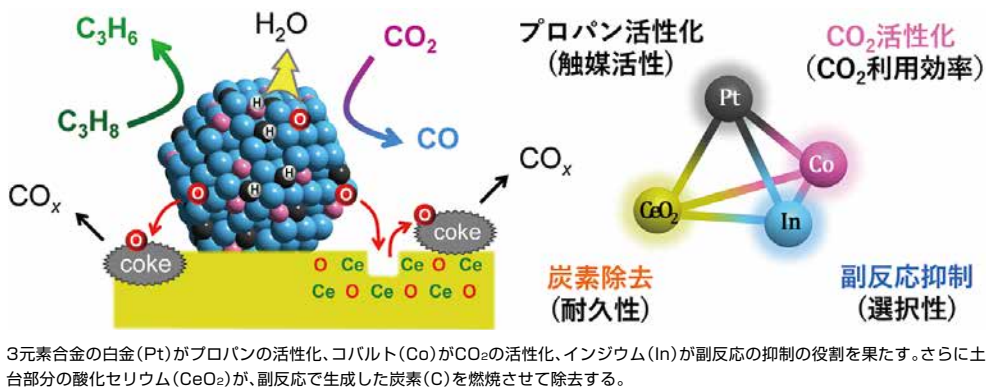
CO₂を利用するプロパン酸化脱水素反応では、プロパンとCO₂から、プロピレンと一酸化炭素と水が生成する。この反応における触媒開発のポイントは①プロパンとCO₂を活性化させる元素の選択②副反応の抑制③CO₂による炭素燃焼の促進の3

点だ。古川さんらは、プロパンを活性化化する白金に加え、CO₂の活性化にはコバルト、副反応を抑制するためにインジウムを新たに選択。さらに、土台となる部分については、シリカではなく、炭素燃焼を促進する材料として自動車触媒にも用いられる酸化セリウムを検討した。これらの材料から新触媒を設計・合成し、さまざまな評価を行った。

その結果、新触媒は高いプロピレン選択率を長時間維持することを確認。古川さんらは反応メカニズムをさらに詳細に分析し、白金、コバルト、インジウム、酸化セリウムの4成分が全てそろった時のみ高い活性と選択性、耐久性が発現することを実証した。そして2022年1月に、CO₂の有効利用を図るプロパン酸化脱水素反応の新しい3元素合金触媒として「Pt-Co-In/CeO₂」を発表(図2)。新触媒は、触媒活性、プロピレン選択性、耐久性、CO₂利用効率の全てで最高性能を実現し、とりわけプロピレン生成に対する活性は従来の最高値の5倍という極めて高い値だった。

古川さんは、発表した新触媒について「製造方法も従来型同様の手法とコストで調製できることに加え、プロピレンの高効率な製造とCO₂の有効利用を兼ね備えた新しいプロパン酸化脱水素工業プロセスの実用化が期待できます」と熱く語る。この成果は、A-STEPの産学共同(育成型)に引き継がれ、さらなる革新的な多元素合金触媒の発展とその実用化を目指して研究が進んでいる。

図2 新触媒「Pt-Co-In/CeO₂」の構造と役割



秩序構造の導入で高機能化 水素利用推進にも取り組む

合金触媒は5元素、6元素と多元素化することで、より精密で高度な機能・特性を安定的に発揮できる。通常の合金は無秩序構造のものが多いが、古川さんらが研究する多元素合金はそこに秩序構造を導入することで、触媒として高い機能を発揮する。これをさらに多元素化した「ハイエントロピー金属間化合物」(図3)に部分置換することで、さらなる高性能化を目指している。

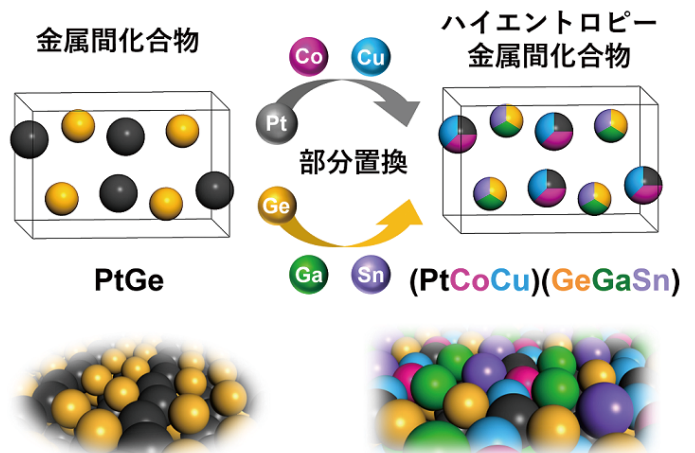
実際に、2020年に開発したプロパン脱水素を行う3元素系触媒も、6元素のハイエントロピー金属間化合物に進化させることで、2カ月以上にわたって安定的に性能が維持できることを確認した。今後は、プロパン酸化脱水素触媒でも多元素化によってさらなる高機能化・長寿命化を実現したいと語る。同時に、白金などの高価な金属の使用

量を減らして経済性を高めていきたいとしている。

この研究と並行して、古川さんの研究室ではプロパンだけでなくエタンやブタン、メタンの有効利用を図る触媒や、CO₂や水素の利活用を促進する触媒の開発にも取り組んでいる。世界全体の環境意識の高まりを受けて、触媒研究者の活躍の場が広がっていることを実感していると話す古川さんは、A-STEPの仕上げに向けて、企業との共同研究などを通じ、新触媒の実用化に向けて突き進んでいる。その研究は、脱炭素社会やクリーンエネルギー社会の実現に貢献していこう。

(TEXT:森部信次, PHOTO:石原秀樹)

図3 ハイエントロピー金属間化合物のイメージ



「秩序構造」+「多元素化」
「精密制御」×「多機能性」×「安定性」
= 革新的反応場

2元素合金の白金(Pt)サイトとゲルマニウム(Ge)サイトをそれぞれの周期表上で近い元素コバルト・銅、ガリウム・スズで部分置換することで、PtGe由来の結晶構造・配置を維持したまま6元素化でき、多機能化と熱的安定性が得られる。