JST新技術説明会

令和3年11月26日

多元素合金ナノ粒子を触媒とした超高耐久アルカン脱水素システム

北海道大学　触媒科学研究所

准教授　古川　森也

本技術の概要

- 低級アルカンの脱水素に極めて有効（高耐久）な多元素合金を多数開発済（特許出願済）
- プロパンやその他の低級アルカン、メチルシクロヘキサンにも有効（C8以上のアルカンも応相談）
- 多元素合金ナノ粒子の精密合成技術

発表者	北海道大学触媒科学研究所・准教授・古川森也（furukawa@cat.hokudai.ac.jp）
発表者所属機関の担当コーディネーター	北海道大学産学・地域協働推進機構・産学協働マネージャー・土居 幹生（mi-doi@mcip.hokudai.ac.jp）

本技術の概要：技術①～④

触媒：担体をSiO_2、主金属をPtとする、多元素合金ナノ粒子

技術①　$PtGa–Pb/SiO_2$ 触媒

技術②　$PtGa–Pb–Ca/SiO_2$ 触媒

技術③　$(PtCoCu)(GaGeSn)/Ca–SiO_2$ 触媒

} プロパン脱水素

技術④　$Pt_3(Fe_{0.75}Zn_{0.25})/SiO_2$ 触媒

メチルシクロヘキサン脱水素

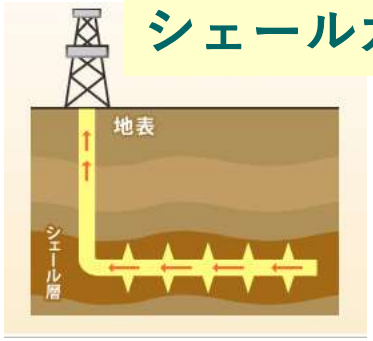
技術骨子：これらを**精密に合成**し、触媒として使用することで
高効率なアルカン脱水素触媒系を構築できる

プロピレン（C_3H_6）製造プロセスと触媒

プロピレンは重要な基幹化学品
近年、安価なシェールガス由来の
プロパンを用いたプロパン脱水素
によるプロピレン製造が増加

石油化学製品

シェールガスなど



プロパン脱水素

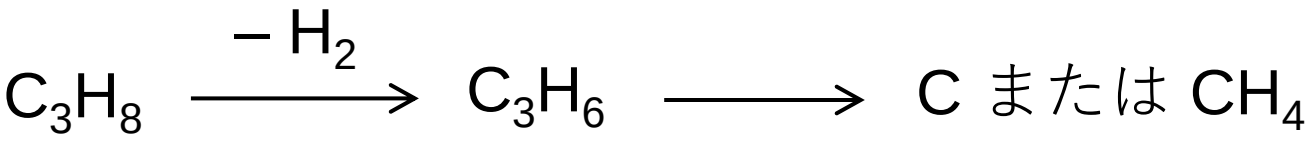
$C_3H_8 \rightleftarrows C_3H_6 + H_2$

問題点：600℃以上の高温が必要　⇒　触媒が劣化する

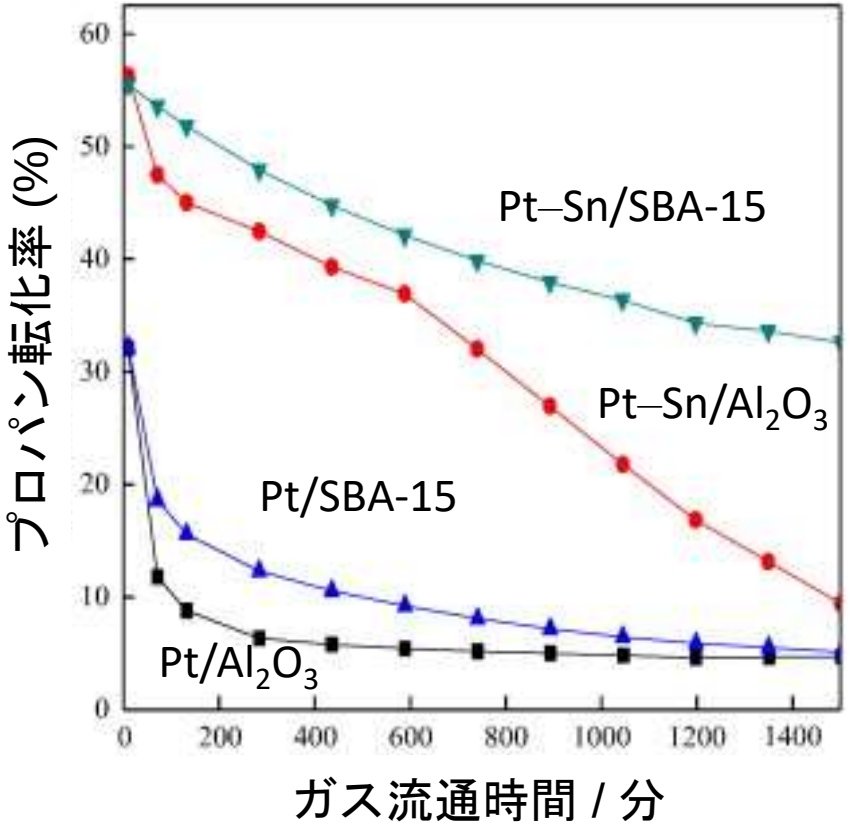
高温では触媒自身が構造変化したり、プロピレンが分解して炭素として析出し触媒が炭素で覆われ、失活する。

$C_3H_6 \rightarrow \underline{\mathbf{3C}} + 3H_2$　**分解を抑える触媒設計が必要**

従来触媒：Pt-Sn系触媒



反応温度：600℃



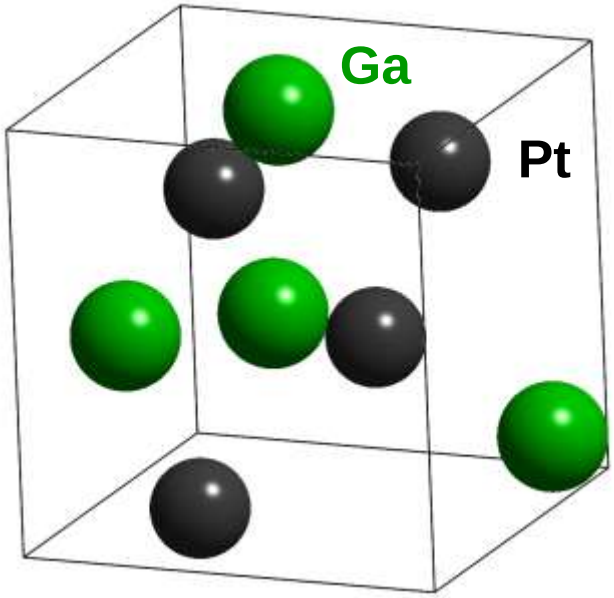
Pt(活性金属)にSnを添加することで耐久性が向上することは古くから知られており、Pt-Sn系触媒は工業的に広く用いられている

ただし、600℃以上の高温領域での安定性は未だ十分ではない

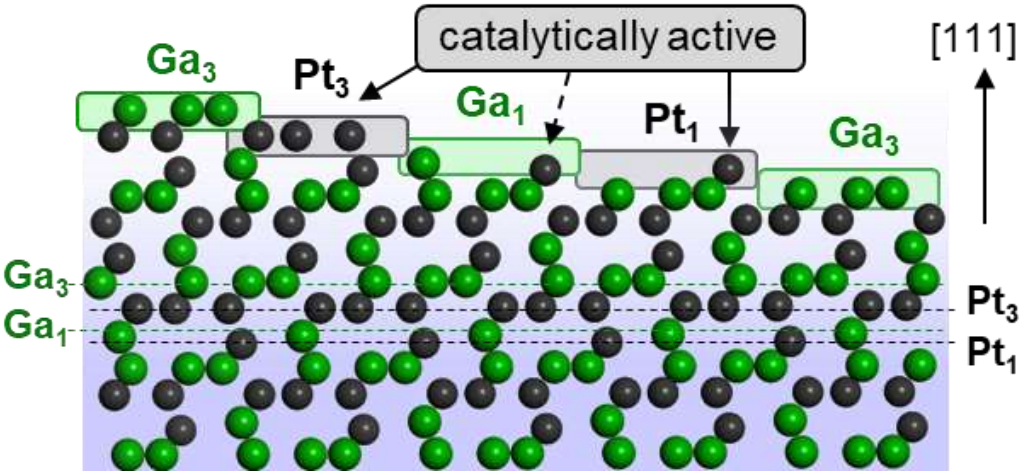
J. Feng et al., *Chin. J. Chem. Eng.*, **2014**, *22*, 1232.

技術①②で着目した特殊合金：PtGa

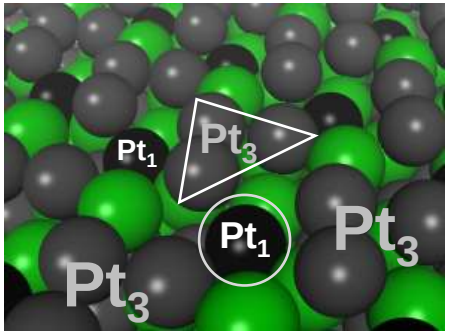
PtGa金属間化合物
(空間群: $P2_13$)



ユニークな結晶構造
特有の表面原子配列
（かつ高温で安定）

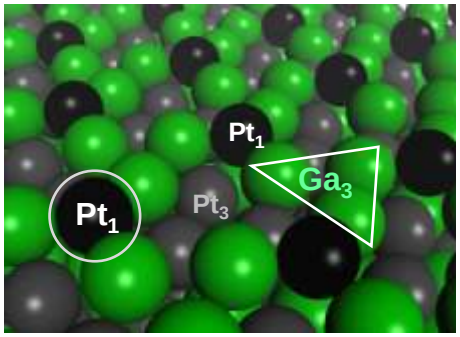


PtGa:A(111)-Pt_3



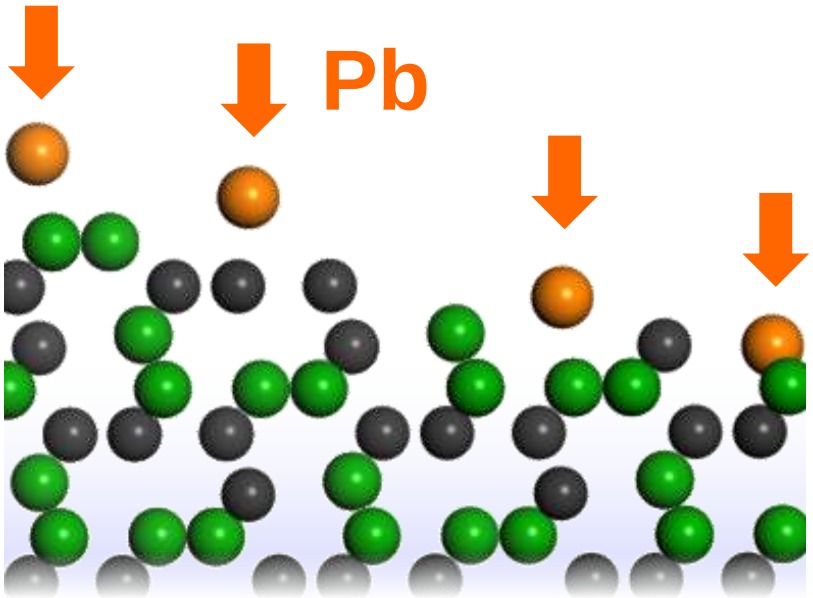
Pt_3: 副反応も起こる

PtGa:A(111)-Pt_1



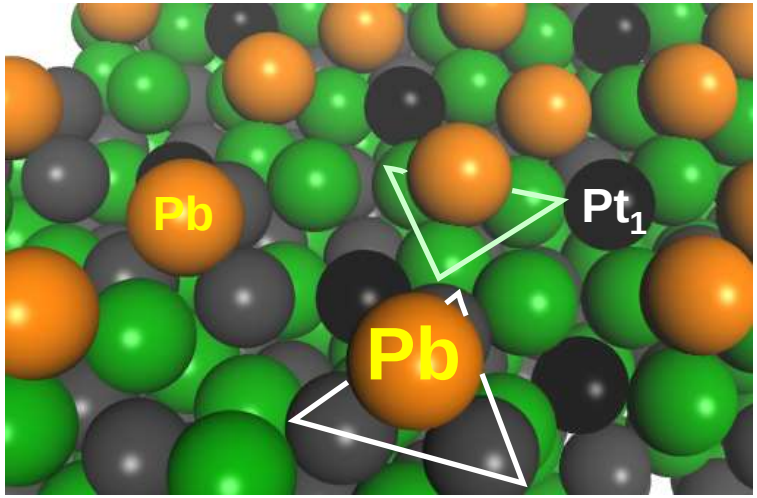
Pt_1: 副反応は起こらない

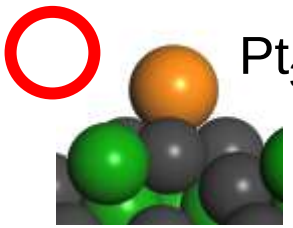
技術①：どうやってPt_3サイトを塞ぐか?

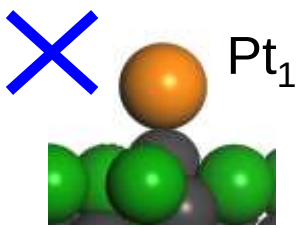


Pb原子を PtGa合金の
表面上に堆積させブロックする

Pt_3サイトを機能させない







Pt_1 サイト上は不安定なため
Pbを置くことができない
Pt_1サイトは活性点として残る

触媒の調製とキャラクタリゼーション

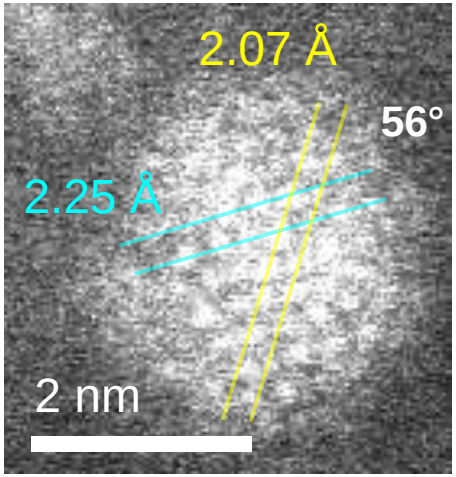
Catalyst preparation:

共含侵法 (pore-filling)
(Pt + Ga + Pb on SiO_2)
+ 凍結乾燥

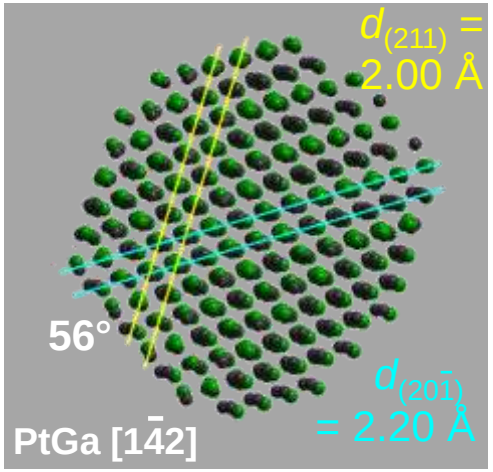
焼成
400˚C, 1 h

水素還元
700˚C, 1 h

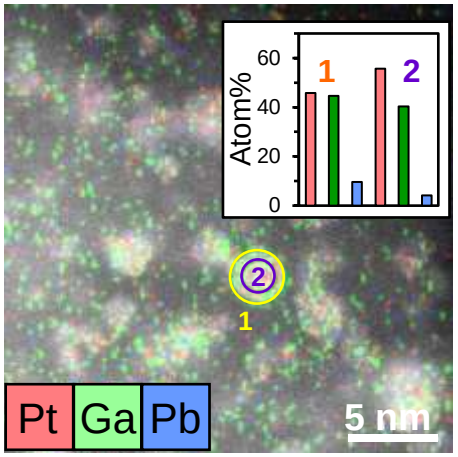
HAADF-STEM像



PtGa結晶構造

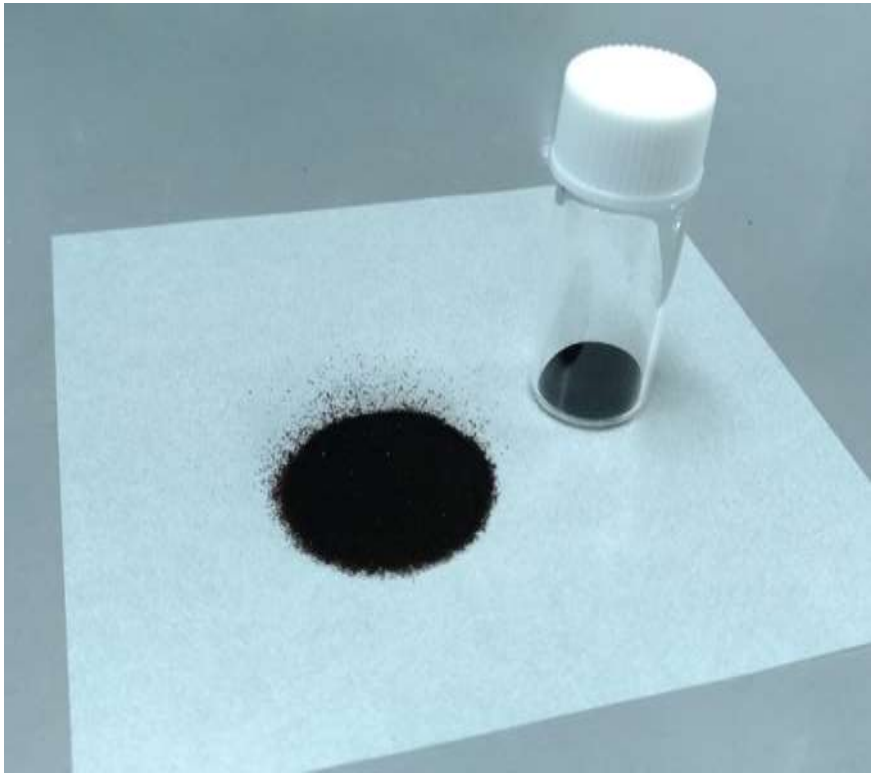


元素マップ



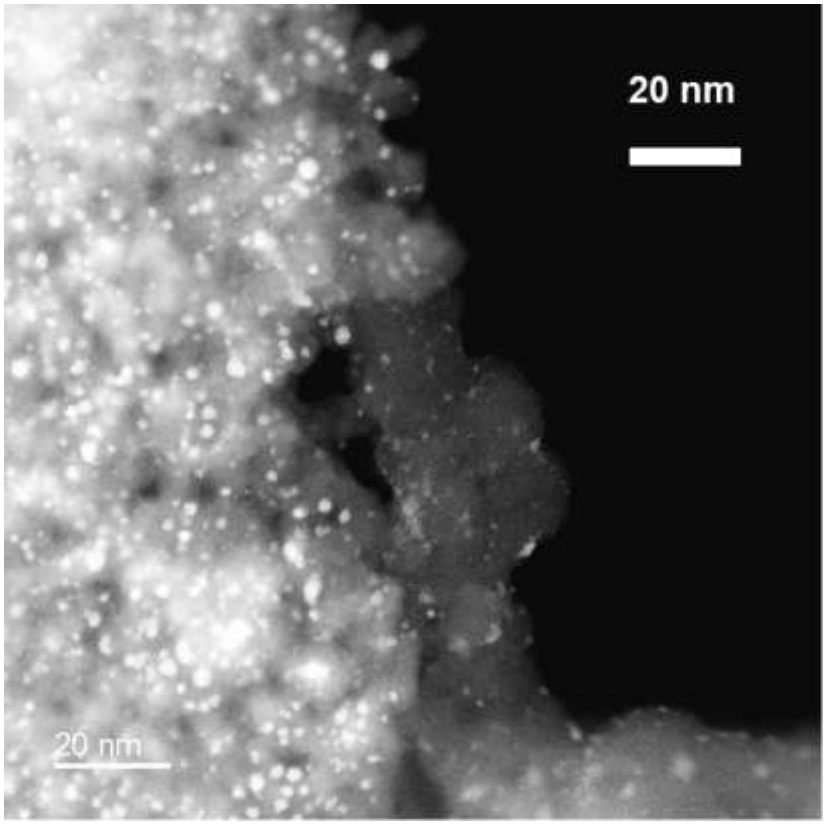
触媒の実態

触媒外観



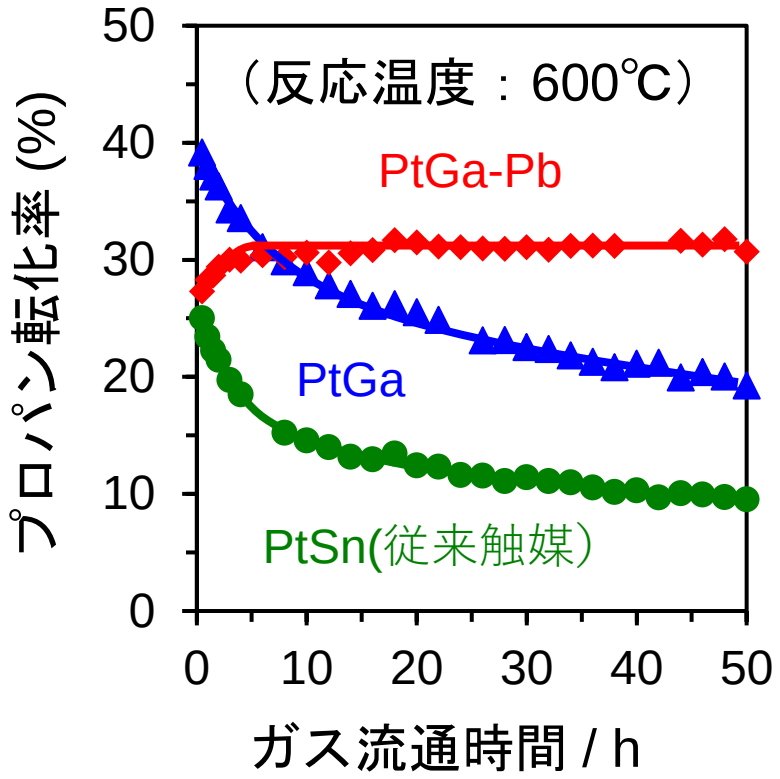
担体：シリカ
（富士シリシア CARiACT G-6）

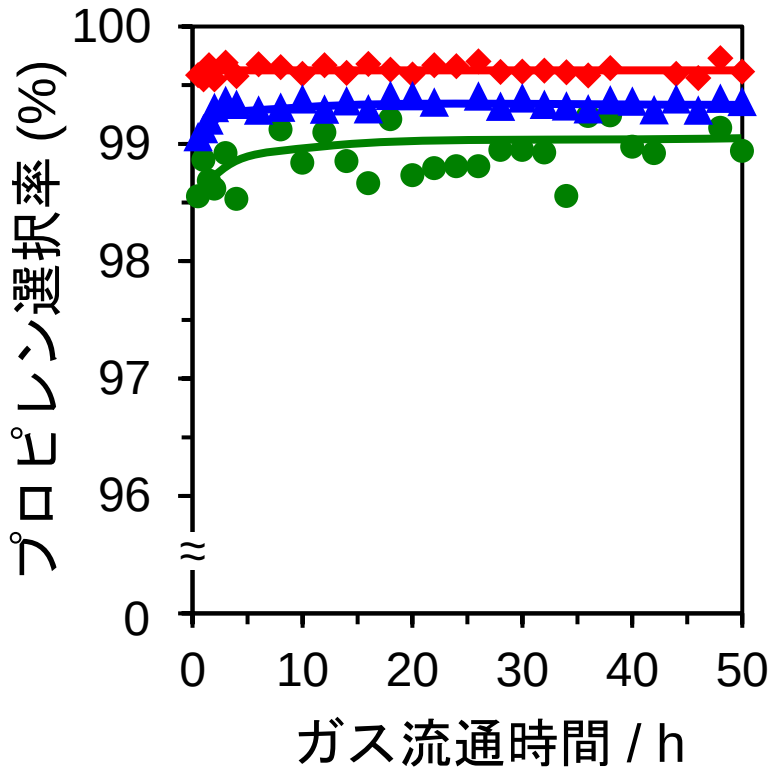
HAADF-STEM像



ナノ粒子サイズ
2~3 nm

技術①　プロパン転化率・プロピレン率選択率の経時変化



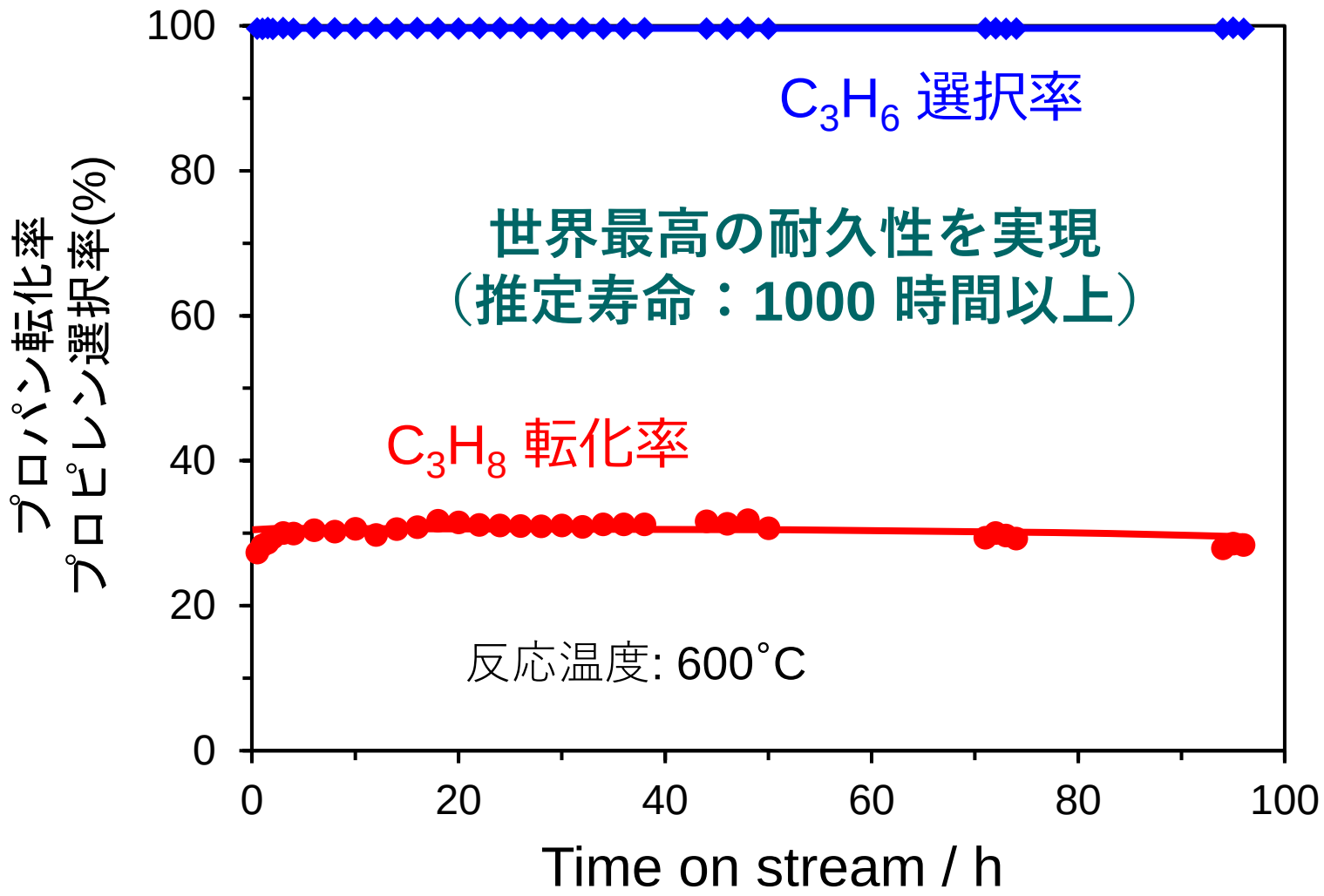


PtGa-Pb触媒は従来触媒や未修飾のPtGaに比べ、圧倒的に高い耐久性を示した。

PtGa (9.0 mg), PtGa–Pb (Pt/Pb = 2) (15 mg), Pt_3Sn (3.7 mg), and diluted with quartz sand (total 1.5 g).
Gas feed: C_3H_8:H_2:He = 3.9:5.0:40 mL min^{-1}.

Nature Commun., **2020**, *11*, 2838.

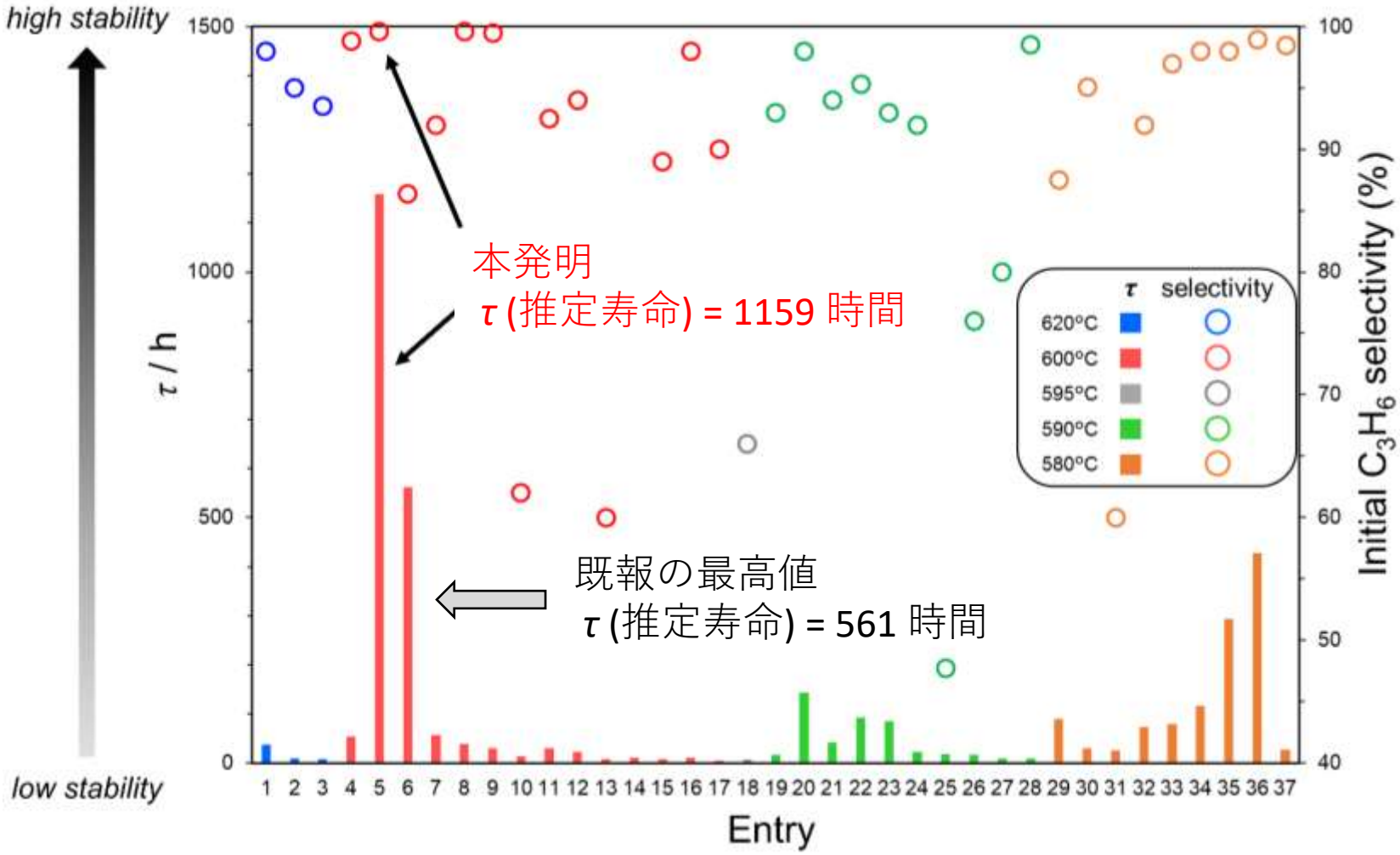
技術①　PtGa–Pb/SiO_2：長時間耐久性



特願2021-090373

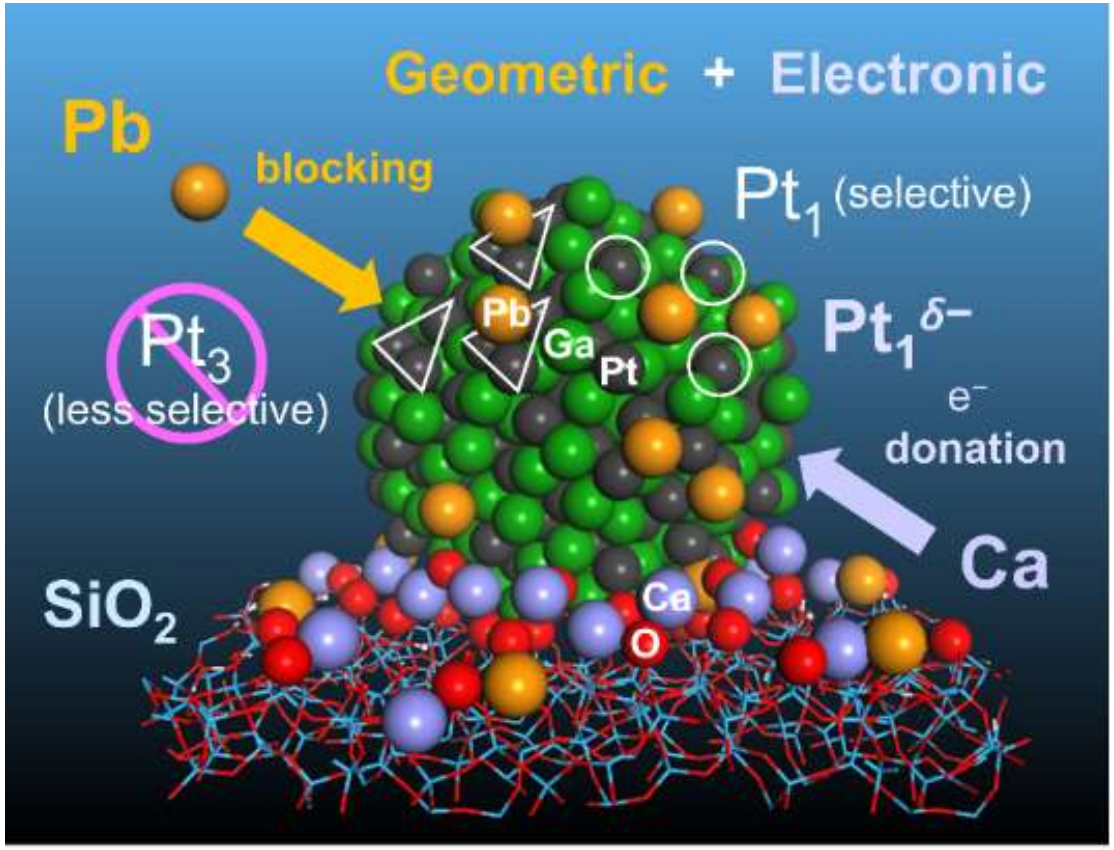
Nat. Commun., **2020**, *11*, 2838.

既報との比較：従来触媒の2倍以上の寿命達成



技術②：PbとCaによる相乗効果

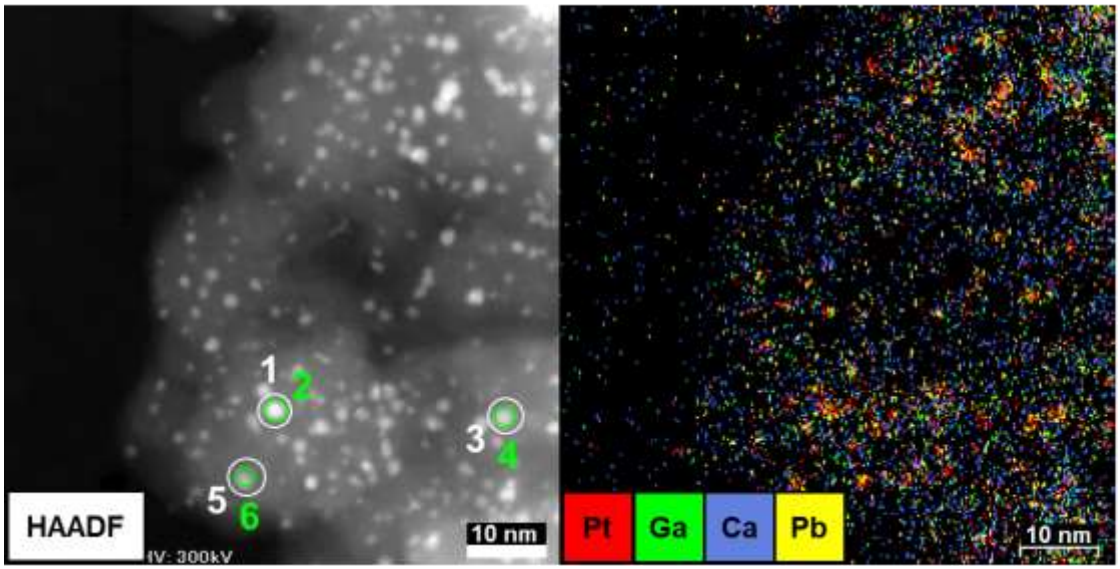
発明①　Pbは副反応サイトPt_3を被覆する「幾何学的効果」

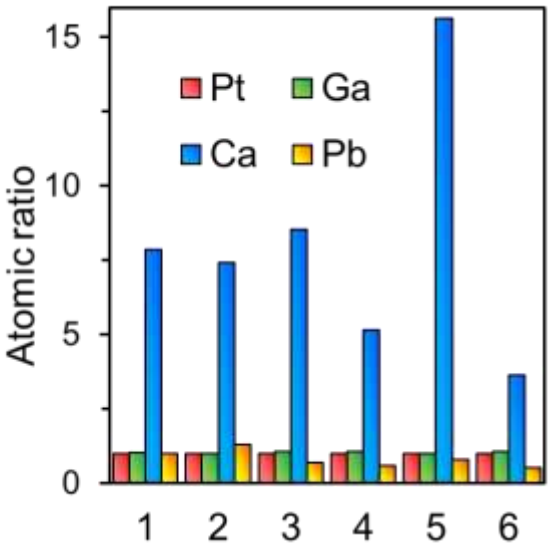


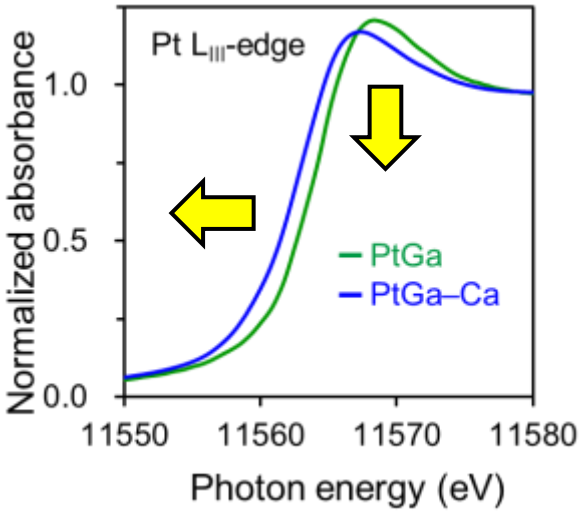
発明②
Caは主反応サイト
Pt_1の機能を高める
「電子的効果」

発明②では
PbとCaを共存させる
ことで、両者の
相乗効果により
更なる耐久性向上
を実現した。

PtGa–Pb–Ca /SiO_2触媒のキャラクタリゼーション





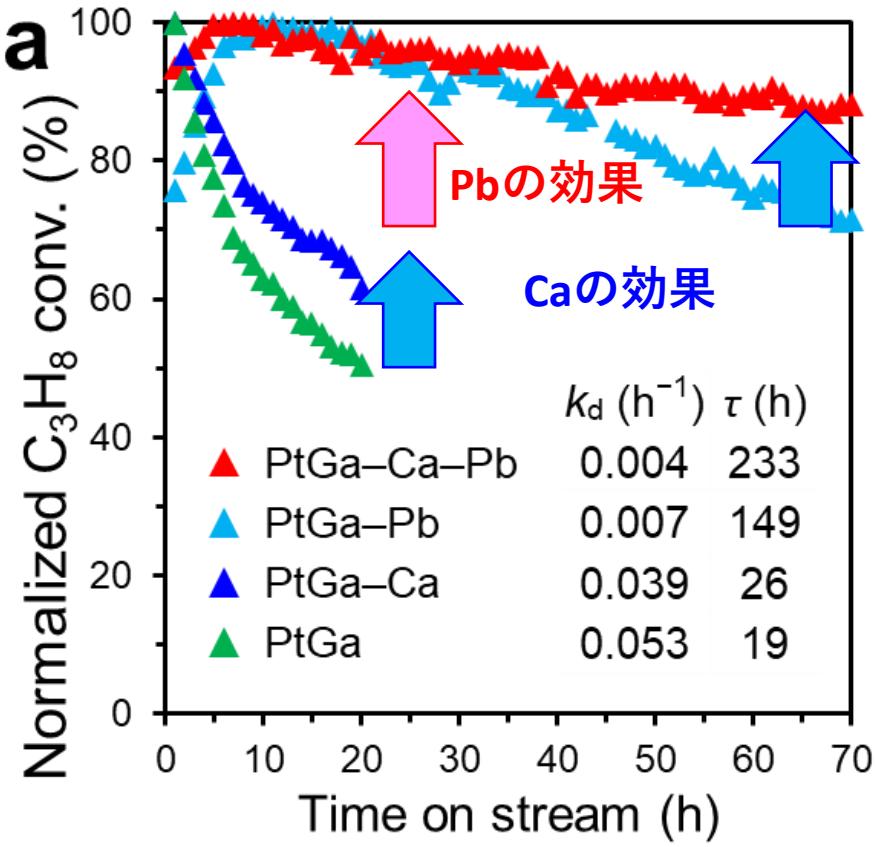


CaはPtGa粒子の周辺部に存在
(CO吸着からも支持)

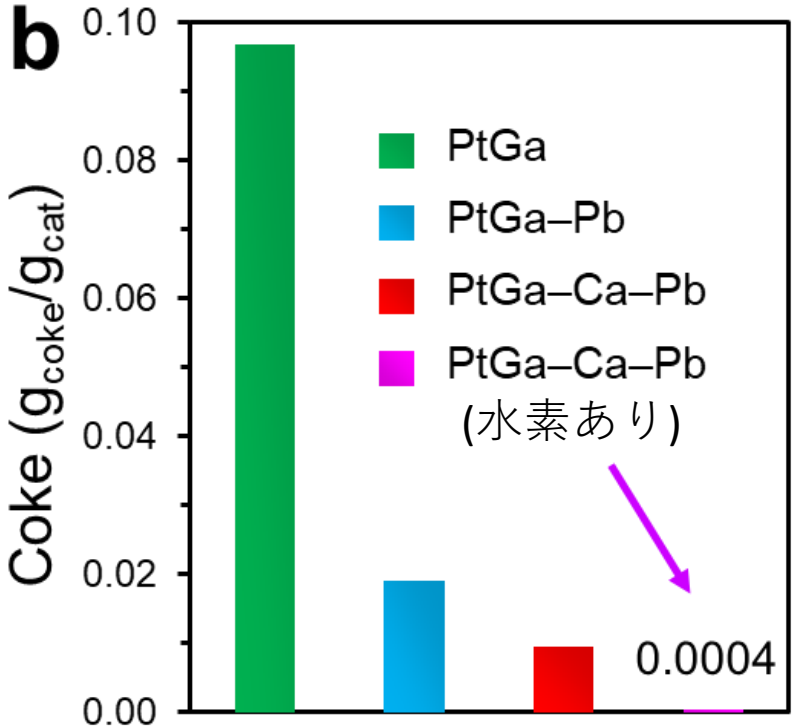
(XANES) Ca添加により
Ptの電子密度も増加

技術②：水素なし条件下での耐久性比較

プロパン転化率の経時変化
（初期転化率で規格化）



反応20 h後の炭素析出量



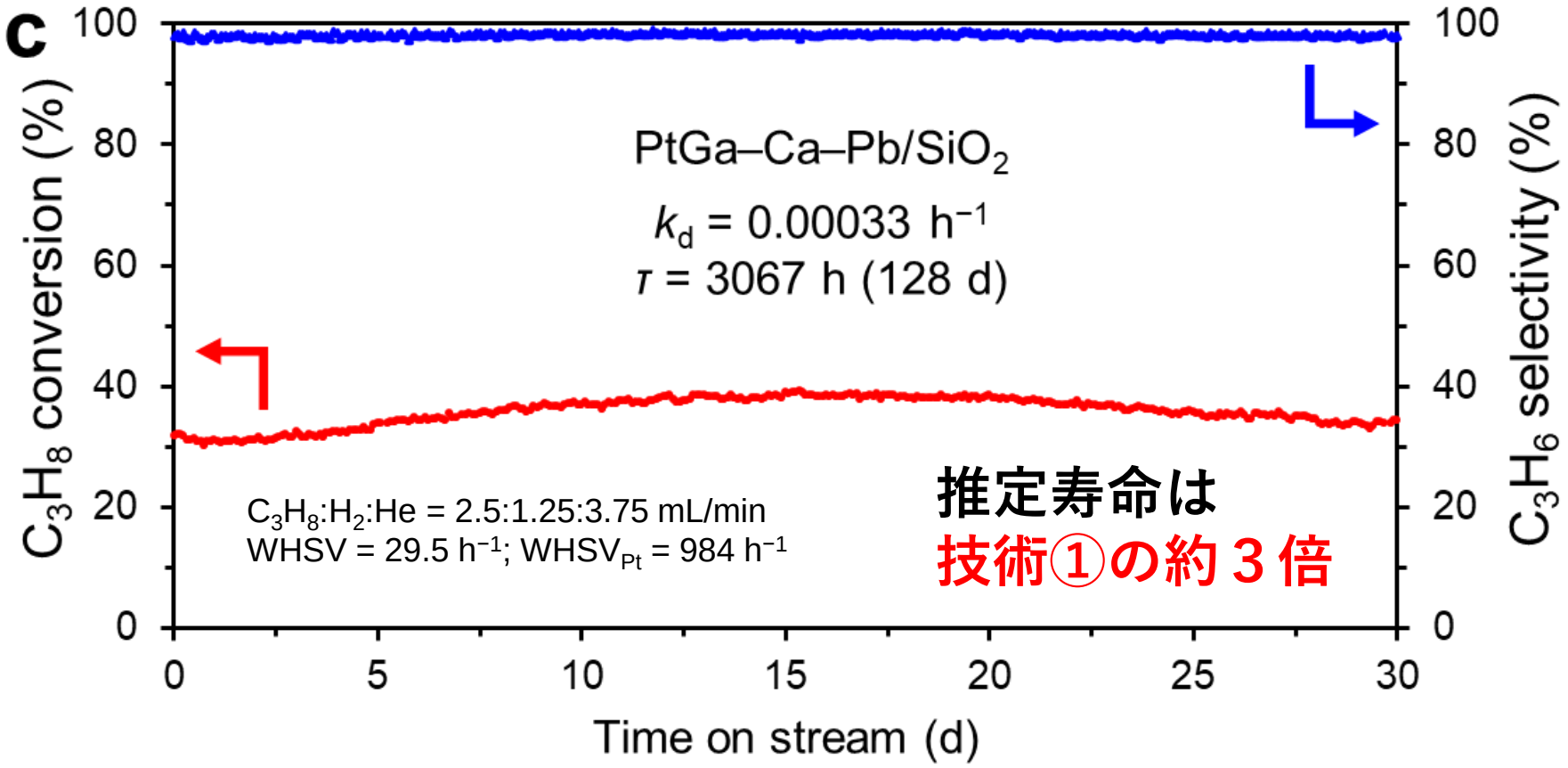
Catalyst 10 mg
C_3H_8:He = 2.5 : 5.0 mL/min

PbとCaの相乗効果が発現

炭素析出量を大幅に削減

技術②：水素有り条件下での耐久性検証

600℃で1ヶ月間劣化しないプロパン脱水素触媒を開発



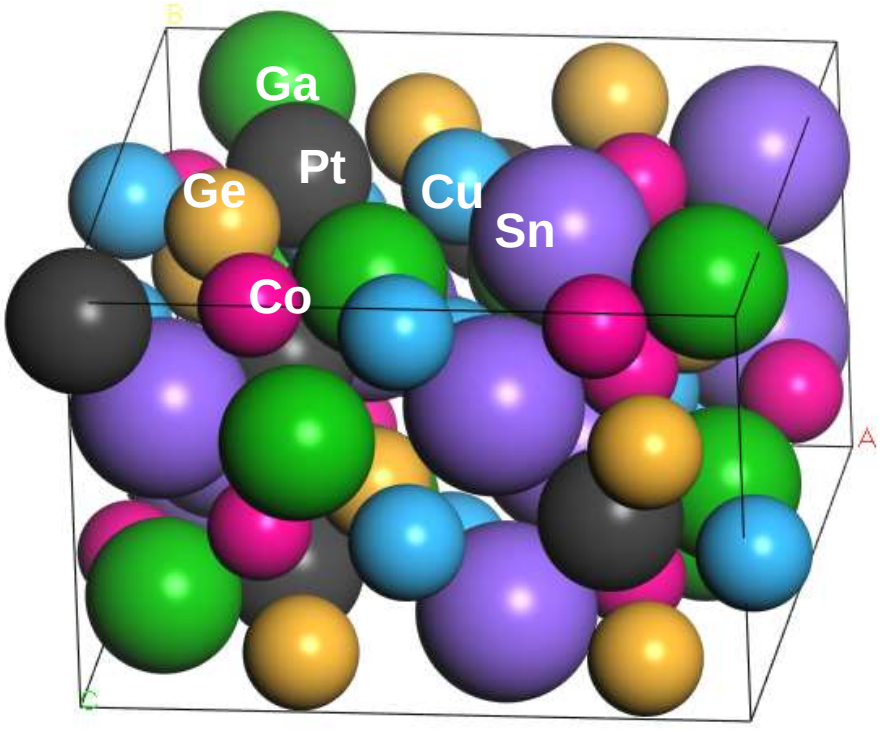
特願2021-090373

Angew. Chem. Int. Ed., **2021**, *60*, 19715.

技術③：６元素合金を用いた超高耐久触媒

技術①②の問題点
- Ptの利用効率が低い（表面のPt_3をPbで被覆）
- 有毒なPbの使用
- 水素なしでは劣化する

これらを一挙に
解決する新設計は？

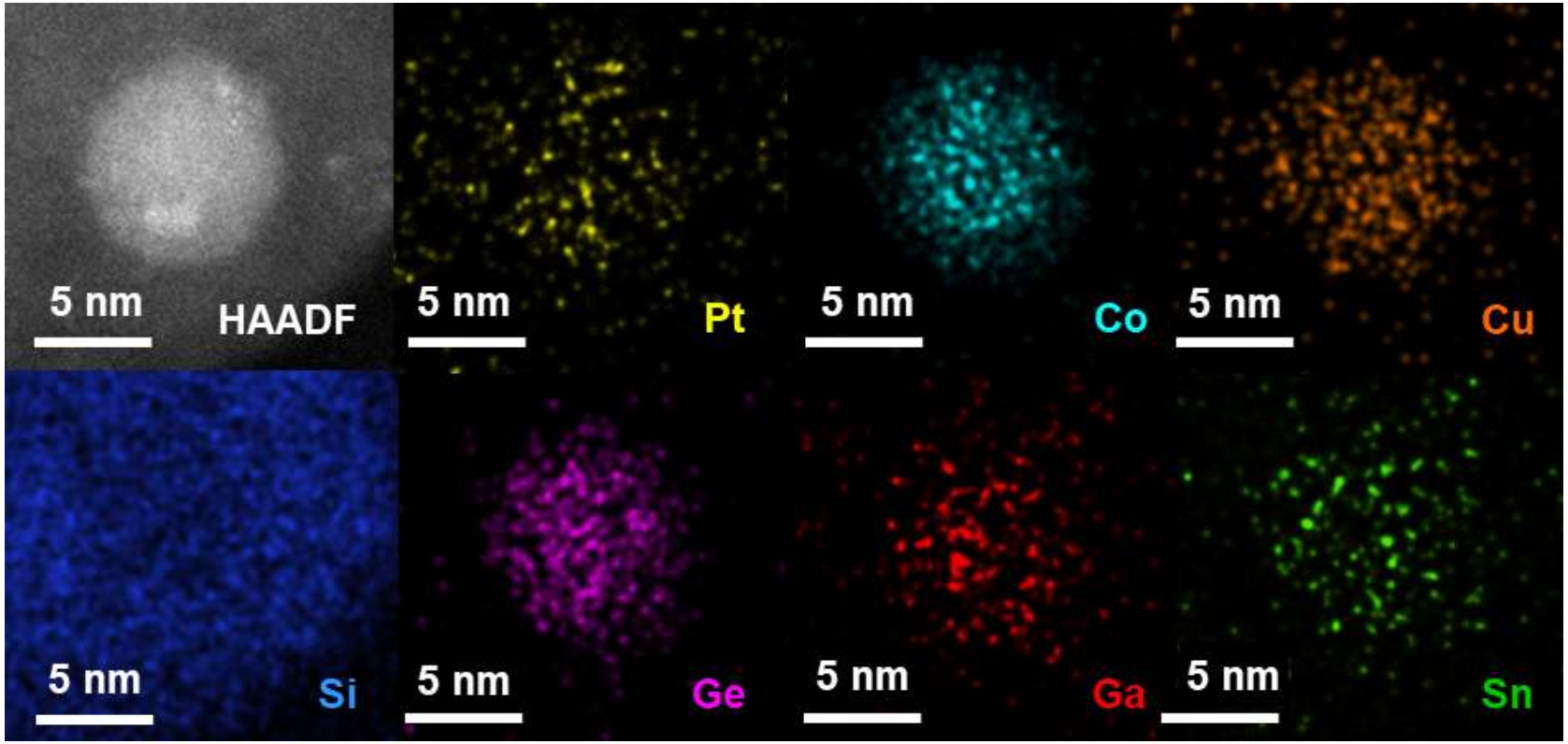


(PtCoCu)(GaGeSn)合金

６元素合金
(高エントロピー合金)

- **特異な結晶構造 (PtGe型)**
- **Pt原子は全てPt_1サイト**
- **Pbフリー**
- **高い熱的安定性**

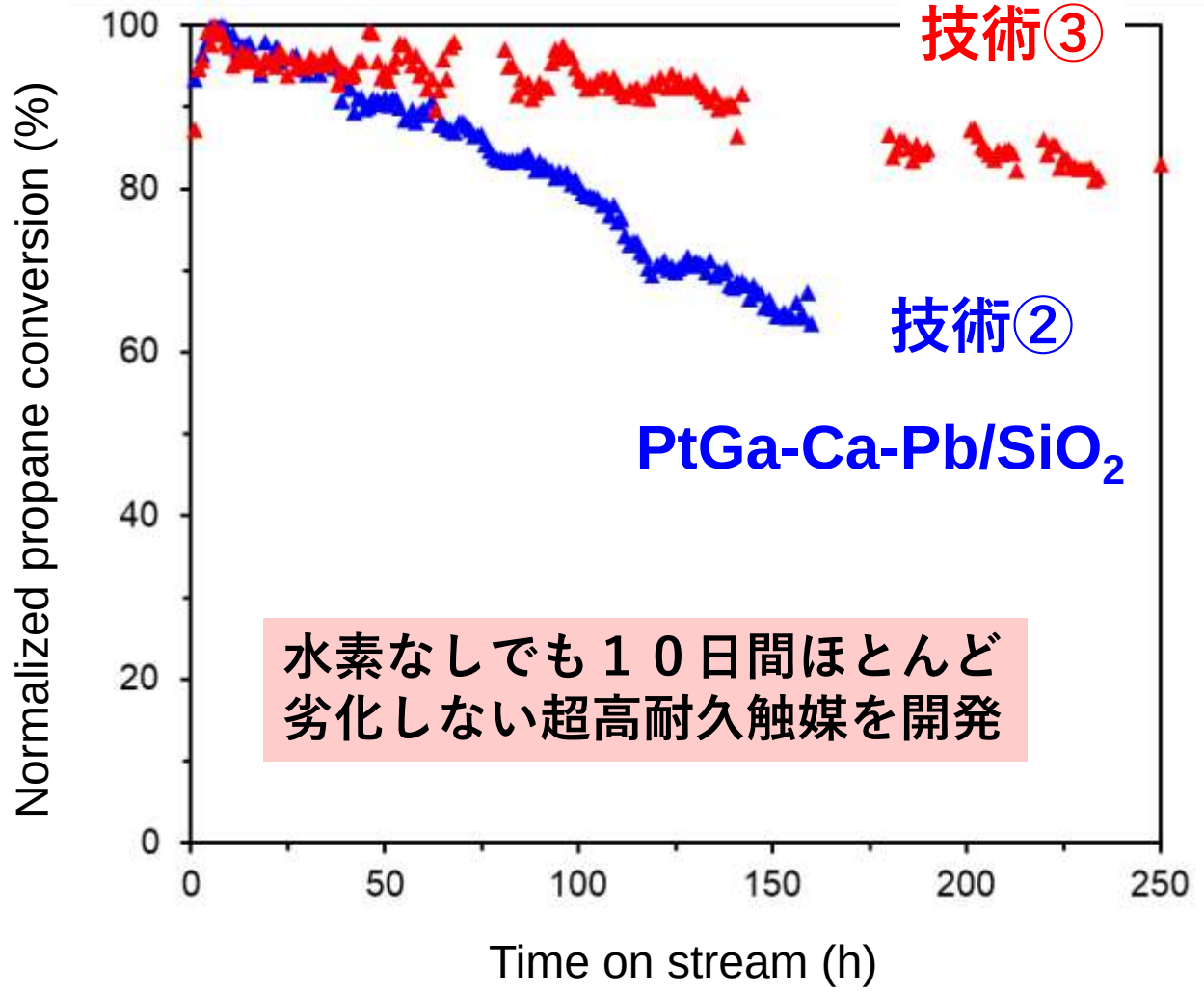
６元素合金のHAADF-STEM像と元素マップ



技術③：水素なし条件下での耐久性比較

反応温度：600℃

PtCoCuGaGeSn/Ca-SiO_2

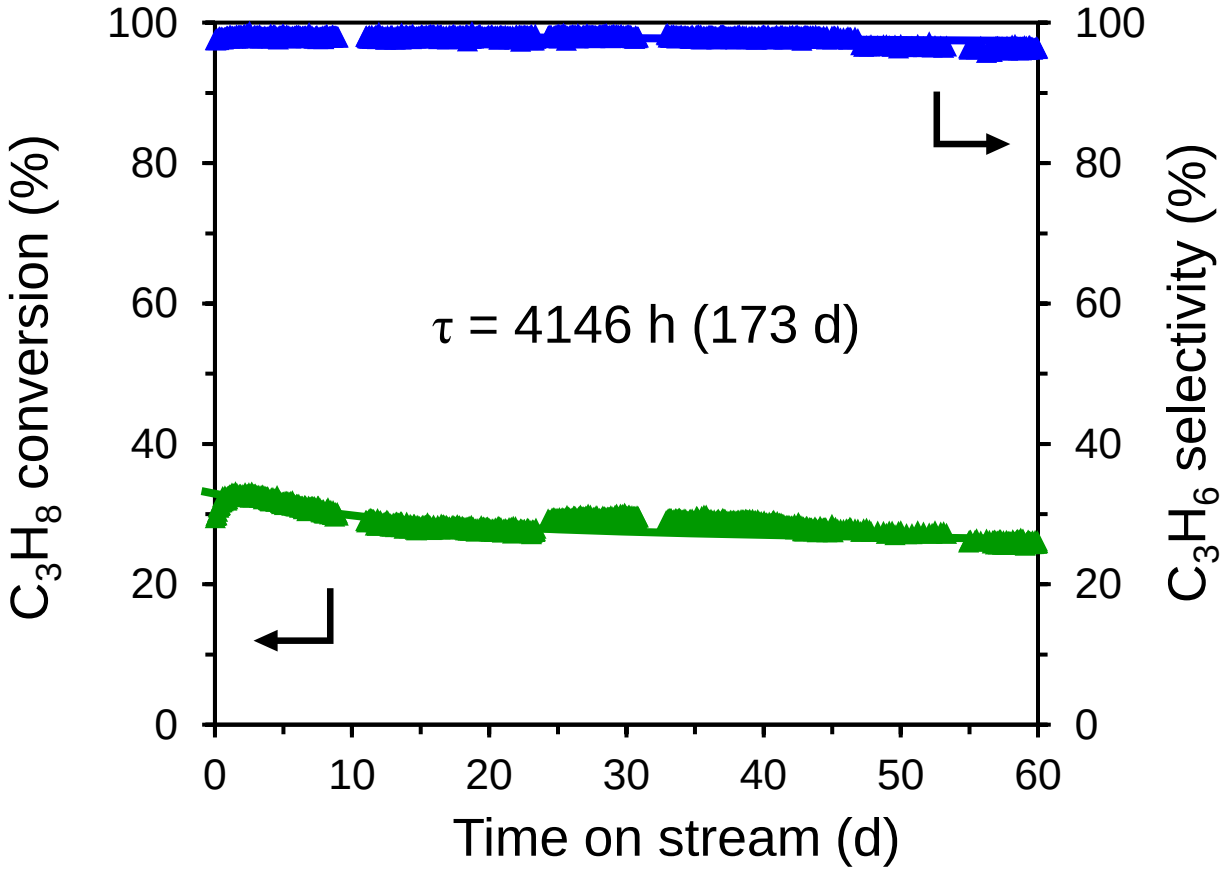


水素なしでも１０日間ほとんど劣化しない超高耐久触媒を開発

更なる高耐久化を実現

技術③：水素あり条件下での長期間耐久性

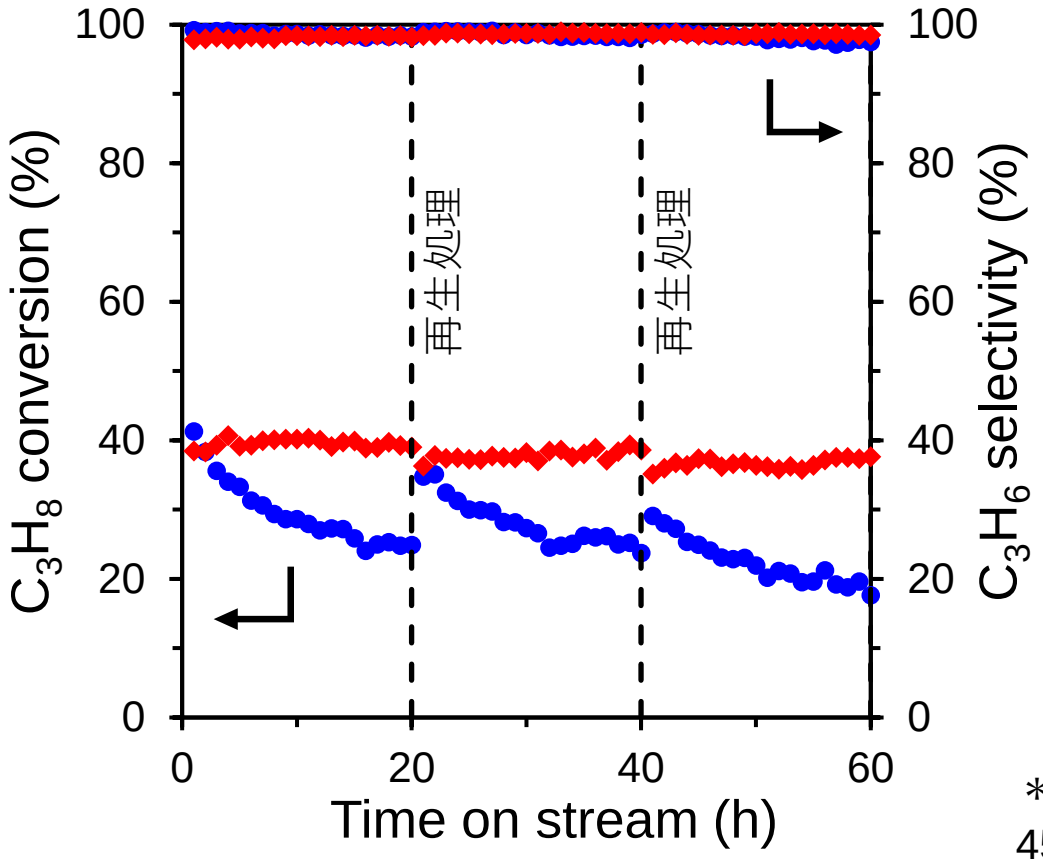
6 元素合金触媒は600℃で 2 ヵ月間安定に機能した



(PtCoCu)(GaGeSn)/Ca-SiO_2
Catalyst: 150 mg (Pt: 1wt%)
Gas feed: C_3H_8:H_2:He
= 2.5 : 1.3 : 3.7 $mLmin^{-1}$

特願2021-090373

技術③：再生性・繰り返し耐久性



6元素合金は再生処理後も元の性能を維持した

多元素化による安定性の向上

◆ 6元素合金

● PtGe

＊再生処理条件

450℃, 1 h, 20% O_2/He (25 mL min^{-1})

↓

700℃, 1 h, H_2 (10 mL min^{-1})

ここまでのまとめ

本技術の要点と特徴

・従来触媒をはるかに超える月単位の長期安定性
・Pt原子の孤立化と熱的安定性を両立させる新規触媒設計が鍵
・PtGa系と 6 元素系の 2 系統が利用可能
・国内特許出願済み（特願2021-090373）　＊国際特許も出願予定

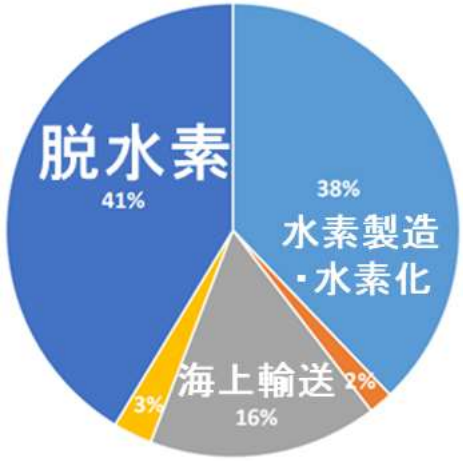
実用化におけるメリット

・触媒再生処理の頻度とコストを大幅に削減
・プロピレンの生産性、プロセスの経済性を大幅に向上可能？
・プロパン以外にもエタンやイソブタンなど、
　他の低級アルカンにも適用可能

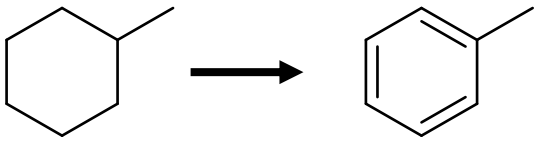
技術④：メチルシクロヘキサン脱水素　課題点

メチルシクロヘキサン：水素キャリアとして有望視

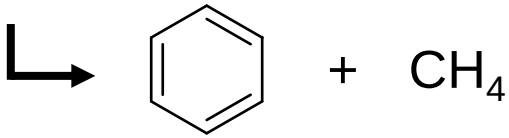
システムや触媒の効率化によるコスト削減が急務



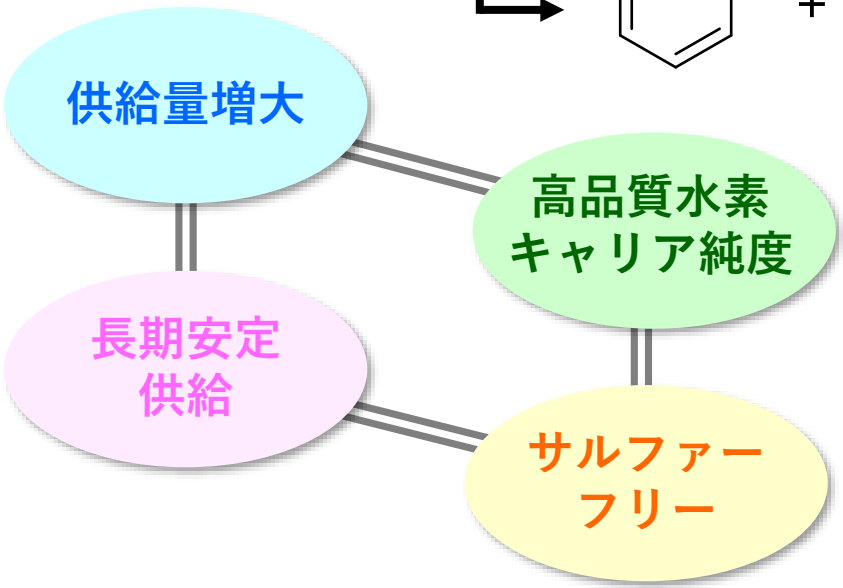
末端水素価格の4割が
脱水素にかかるコスト



副反応による
キャリアや水素
の品質低下

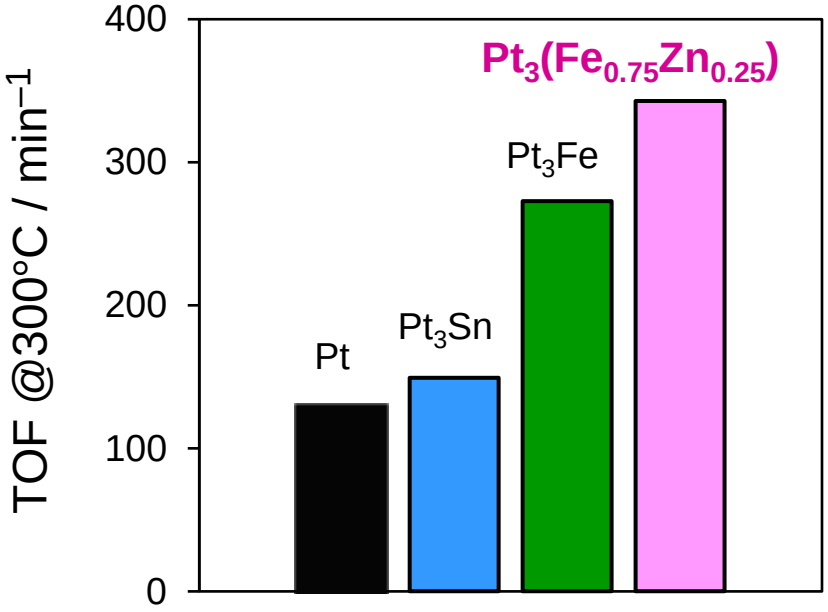


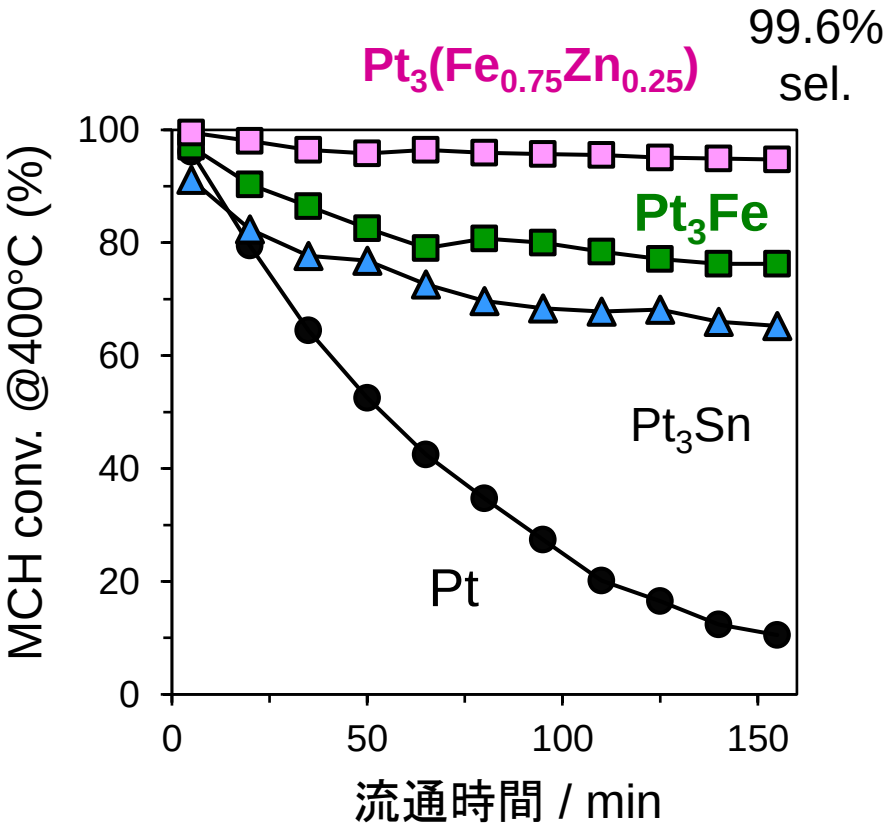
触媒に
求められる
役割



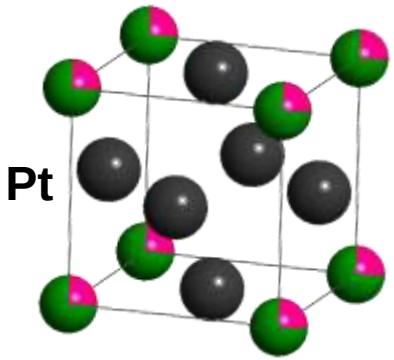
精製
コスト

技術④：メチルシクロヘキサン脱水素　開発触媒





Fe/Zn



Pt_3FeのFeを Znで一部置換

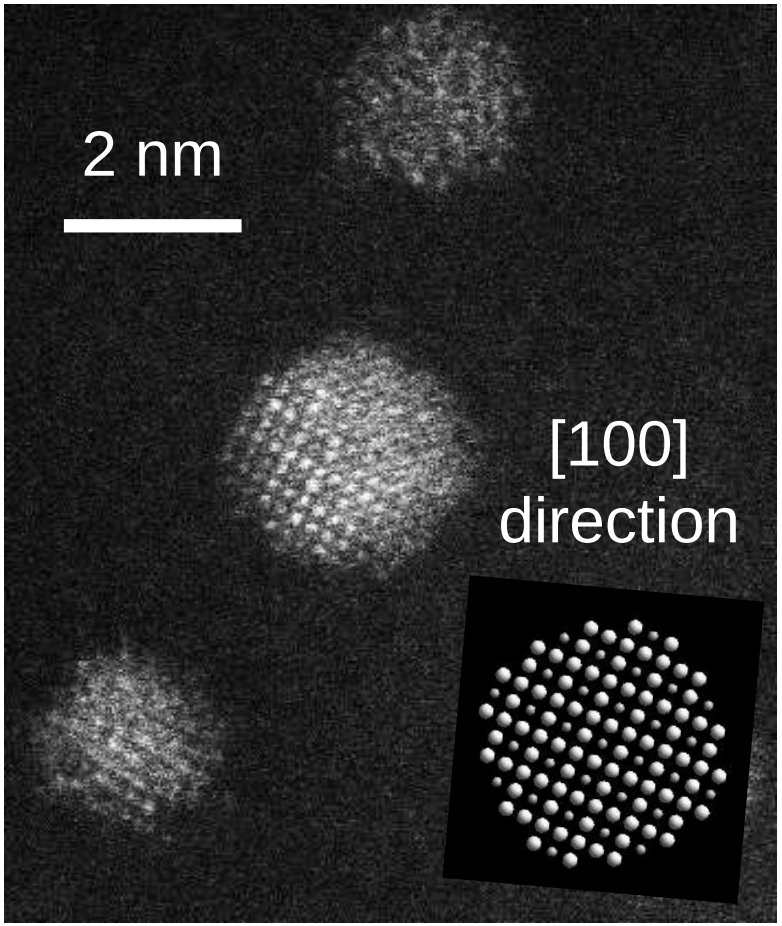
- ✓ **高活性**
- ✓ **高選択性**
- ✓ **高耐久性**
- ✓ **硫黄不使用**

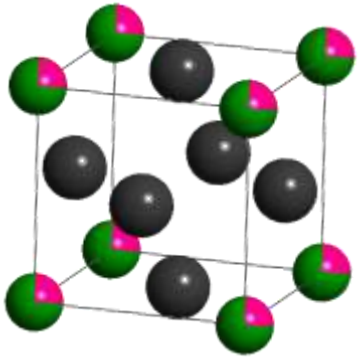
320℃で50時間以上安定に
機能することも実証済

水素インフラの拡充に貢献可能

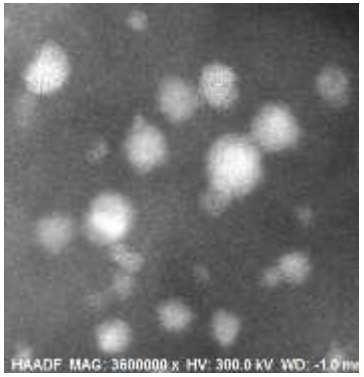
ACS Catal., **2020**, *10*, 5163.

$Pt_3(Fe_{0.75}Zn_{0.25})/SiO_2$のHAADF-STEM像

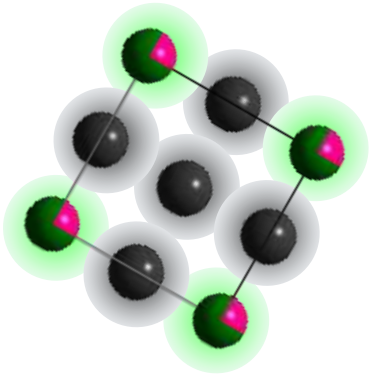




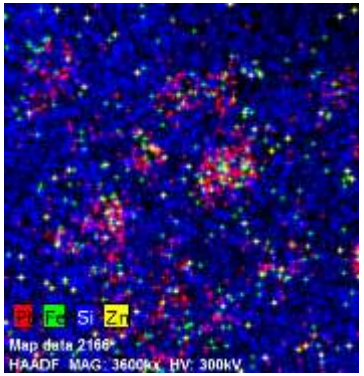
Pt 原子列



EDX



Fe(Zn)原子列



Pt + Fe + Zn
(Si)

微小な多元素合金ナノ粒子を**高精度に調製可能**（有機保護剤不使用）

まとめ

- アルカン類の脱水素に極めて有効な多元素合金を多数開発済み（特許出願済）
- プロパンやその他の低級アルカン、メチルシクロヘキサンにも有効（C8以上のアルカンも応相談）
- 様々な炭化水素の工業プロセスに対して対応可能
- 多元素合金ナノ粒子の精密合成に関する技術（ナノ粒子合成に関する共同研究も可）

実用化に向けた課題と取り組み

想定課題

・長期（年単位）における再生性、繰り返し耐久性
・実用担体やラージスケールでのトランスファラビリティ
・その他の低級アルカンへの展開可能性
・スチームやプロパン純度の影響

上記に向けた取り組み（進行中）

上記課題にて**NEDO事業**　令和3年度「官民による若手研究者発掘支援事業（マッチングサポートフェーズ）」に**採択済み**

2年間で上記課題に取り組むとともに「共同研究フェーズ（5年）」へのステージアップに向けて**共同研究して頂ける企業を探索中**

企業への期待

① アルカン脱水素触媒の開発・高性能化に関する
共同研究の提案、企業側ニーズの提示

② 合金ナノ粒子合成に関する共同研究の
提案および企業側ニーズの提示

③ 海外企業や国外でのニーズに対する
仲介・サポートの提案

④ オプション契約による技術評価、ライセンス契約

本技術に関する知的財産権・連絡先

発明の名称　：脱水素用触媒
出願番号　　：特願2021-090373
出願人　　：国立大学法人北海道大学
発明者　　：古川森也、中谷勇希、林田英悟

北海道大学
産学・地域協働推進機構

下記URL「アクセス・連絡先」のページ下段の、**「ワンストップ窓口はこちら」**をクリックしてお問い合わせ内容を送信してください。
https://www.mcip.hokudai.ac.jp/about/access/