新技術説明会

New Technology Presentation Meetings!

CO_2の有効利用とプロピレン製造を同時に達成可能な多機能触媒技術

大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻

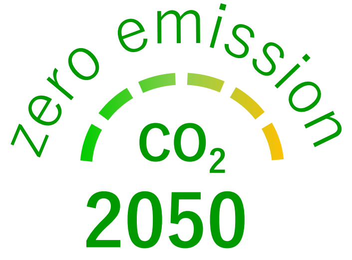
教授　古川　森也

2025年3月11日

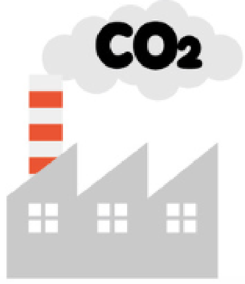
本技術の概要

- アルカン脱水素によるオレフィン製造とCO_2の有効利用を同時に達成可能な高性能触媒の新技術
- 化学工業プロセスのカーボンニュートラル化に資する新技術
- 多元素合金材料を基盤とした多機能性触媒開発のための新しい設計指針と技術

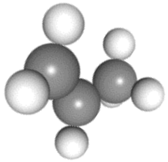
本技術に関する背景



2050 net zero emissionに向け
CO_2の削減・有効利用による各産業の
カーボンニュートラル化が喫緊の課題

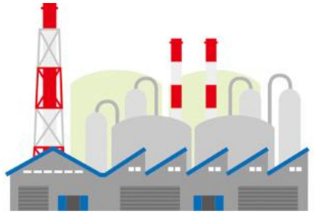


化石資源 →



低級アルケン（基幹化学品） ‒

石油化学プロセス



→ **様々な化成品**

プロピレン誘導体の需要推移

http://blog.knak.jp/2019/12/-2019.html

一方、**基幹化学原料**である
低級アルケン（化石資源由来）の
世界需要は今後も拡大

「化学産業のカーボンニュートラル化」
を**高効率**かつ**大規模、迅速**に
行う必要がある

本技術が対象とする化学反応

CO_2を用いたプロパン酸化脱水素（CO_2-ODP）

$$C_3H_8 + CO_2 \rightarrow C_3H_6 + CO + H_2O$$

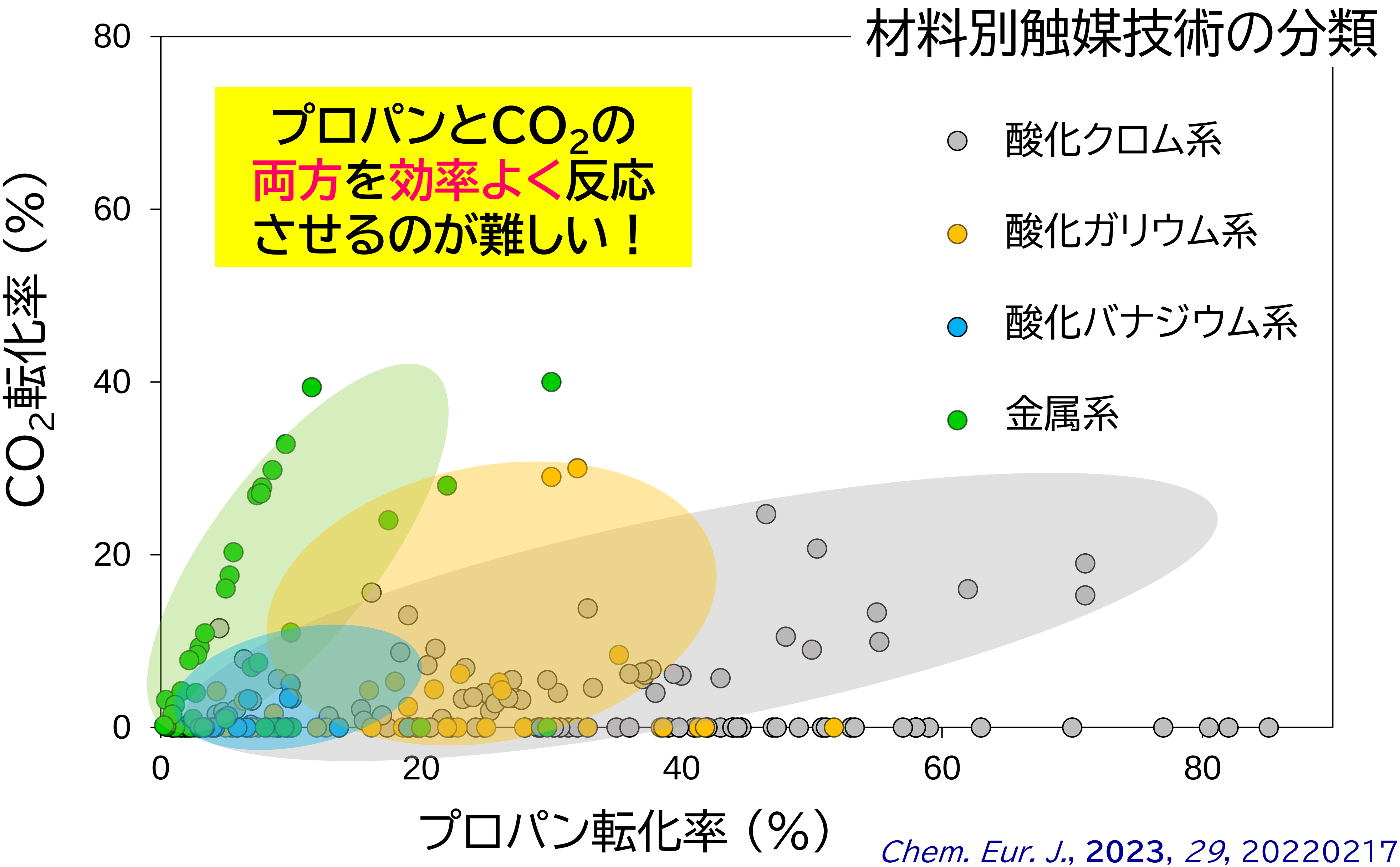
①低級アルケン製造
②CO_2有効利用（CO製造）
③既存プロセスのカーボンニュートラル化
同時達成可能な画期的技術の創生

即応性 & 大規模化

全世界のプロピレン生産量
約1億トン / 年

既存の脱水素プロセスを
CO_2利用型に移行・改良
（**新規プラント立上げ必要なし**）

従来技術とその問題点①

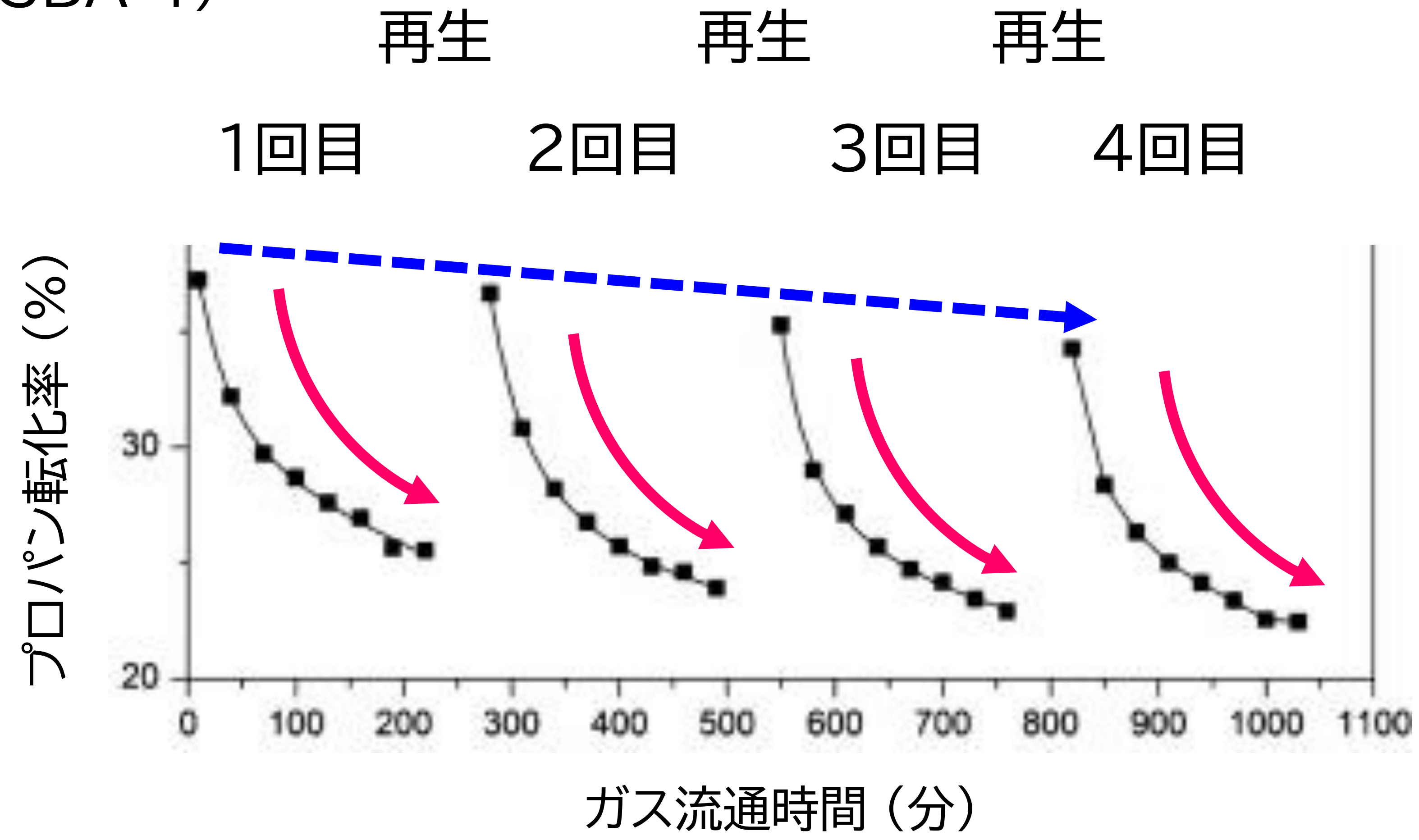


Chem. Eur. J., **2023**, *29*, 202202173.

従来技術とその問題点②

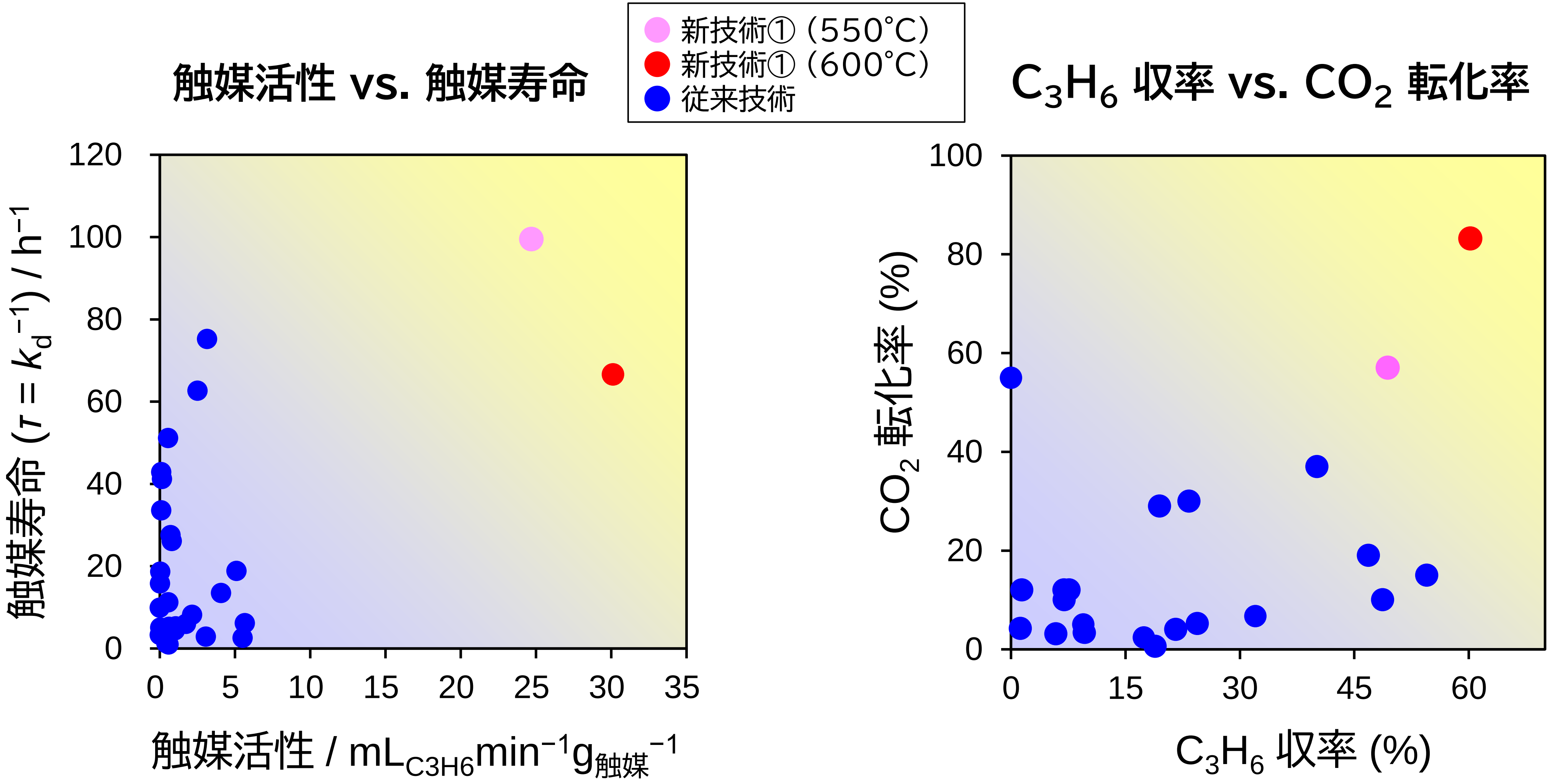
酸化クロム系
触媒の例
（Cr/SBA-1）

触媒の耐久性が著しく低い！
（急激な活性低下＋再利用性の低下）



P. Michorczyk et al., *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *161*, 56.

新技術①の特徴と従来技術比較

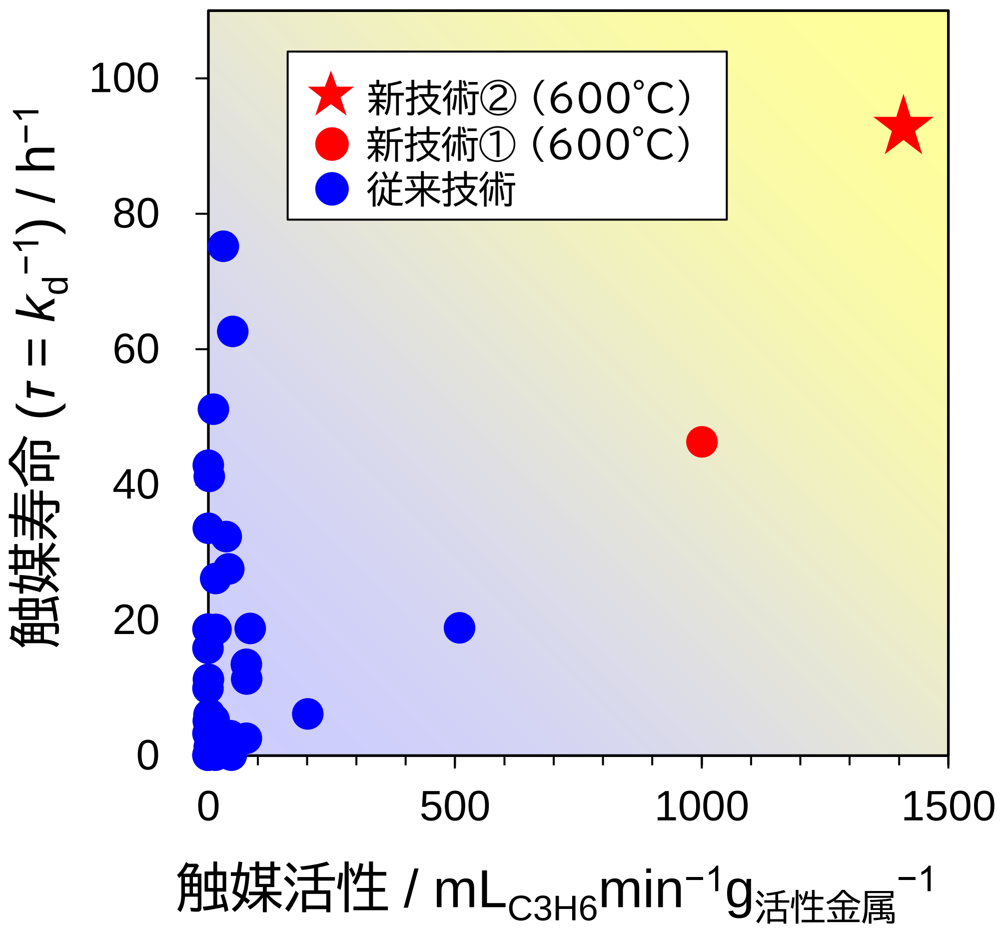


極めて高い**触媒活性**（従来の5倍）, **選択性**（収率）,
耐久性（100 h）, **CO_2 利用効率** を達成（全てが世界最高）

Nat. Catal., **2022**, *5*, 55-65

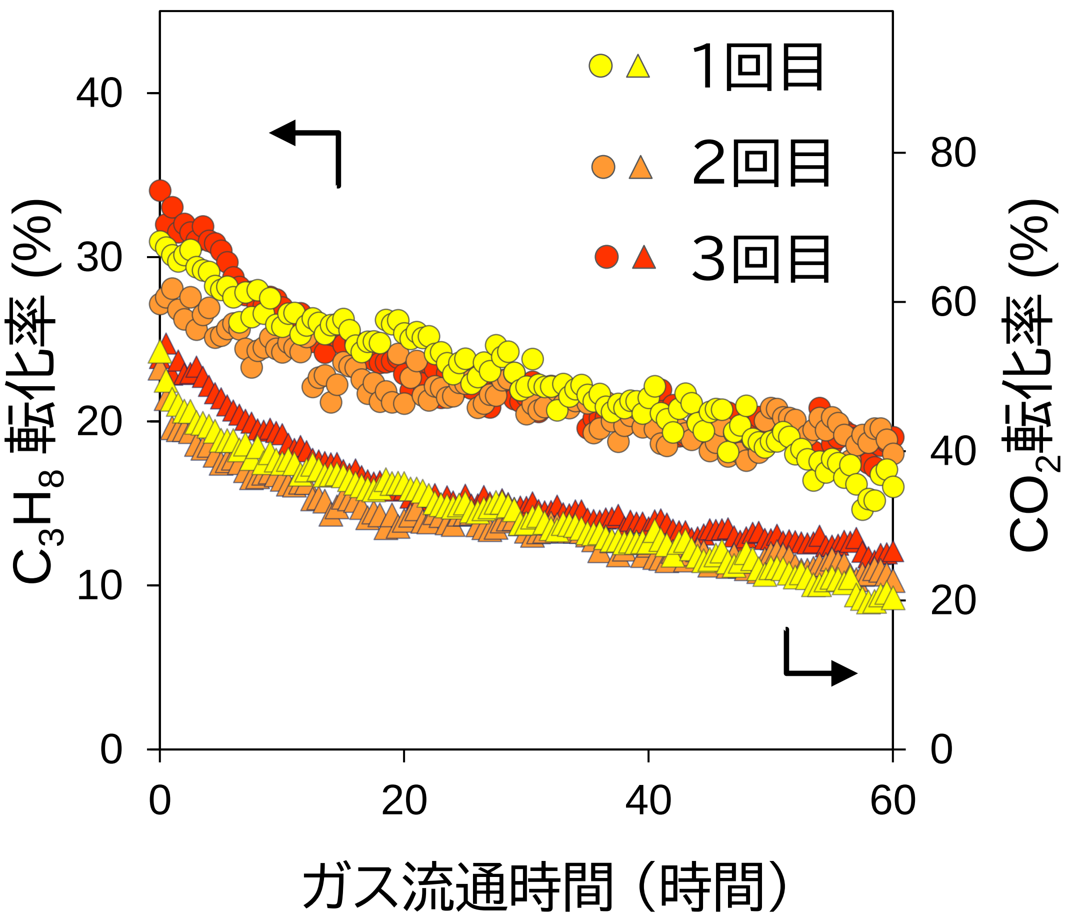
新技術②の特徴と従来技術比較

触媒活性 vs. 触媒寿命



活性と耐久性がさらに向上

触媒の耐久性と再使用性



劣化なく繰り返し使用が可能

Nat. Commun., 2022, *13*, 5065. PCT/JP2023/018385

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

新技術①の触媒設計指針

「C_3H_8とCO_2を同時かつ高選択的に活性化」

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

La Ce Pr …

第三金属：後周期3d遷移金属
CO_2活性化に有効

主金属：Pt
高いC–H活性化能
比較的弱いC–C切断

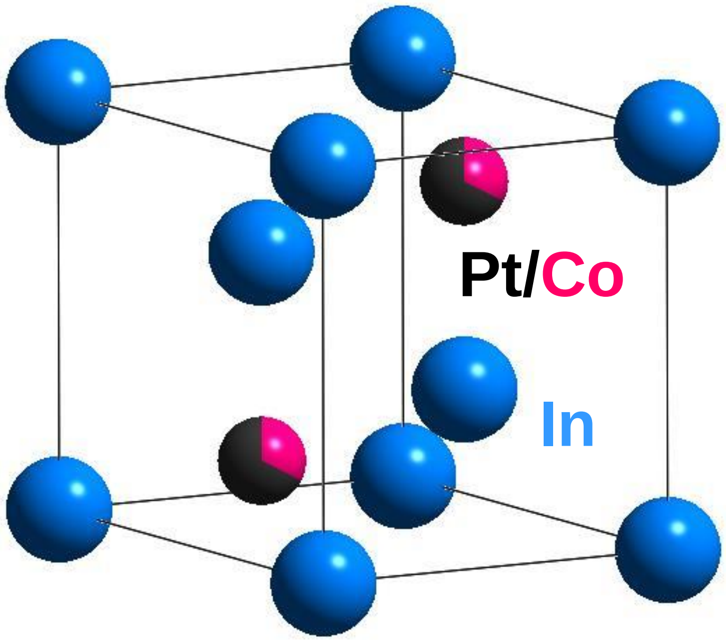
第二金属：典型金属
不活性金属による希釈
⇒ 副反応抑制
選択性向上

担体：CeO_2
CO_2の吸着促進
コークの燃焼促進

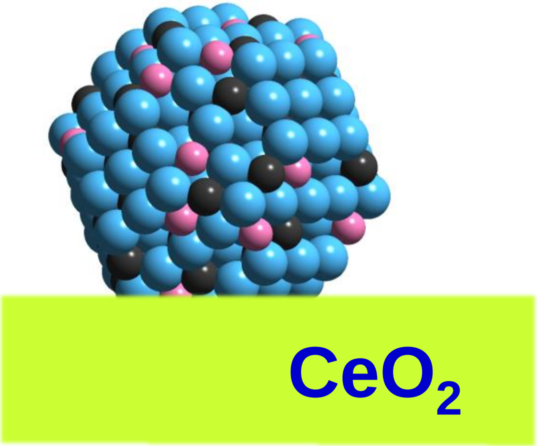
Pt–In–Co/CeO_2が最適触媒

三元系合金の結晶構造とナノ粒子モデル

$Pt_2In_3 \Rightarrow (Pt_{0.67}Co_{0.33})_2In_3$



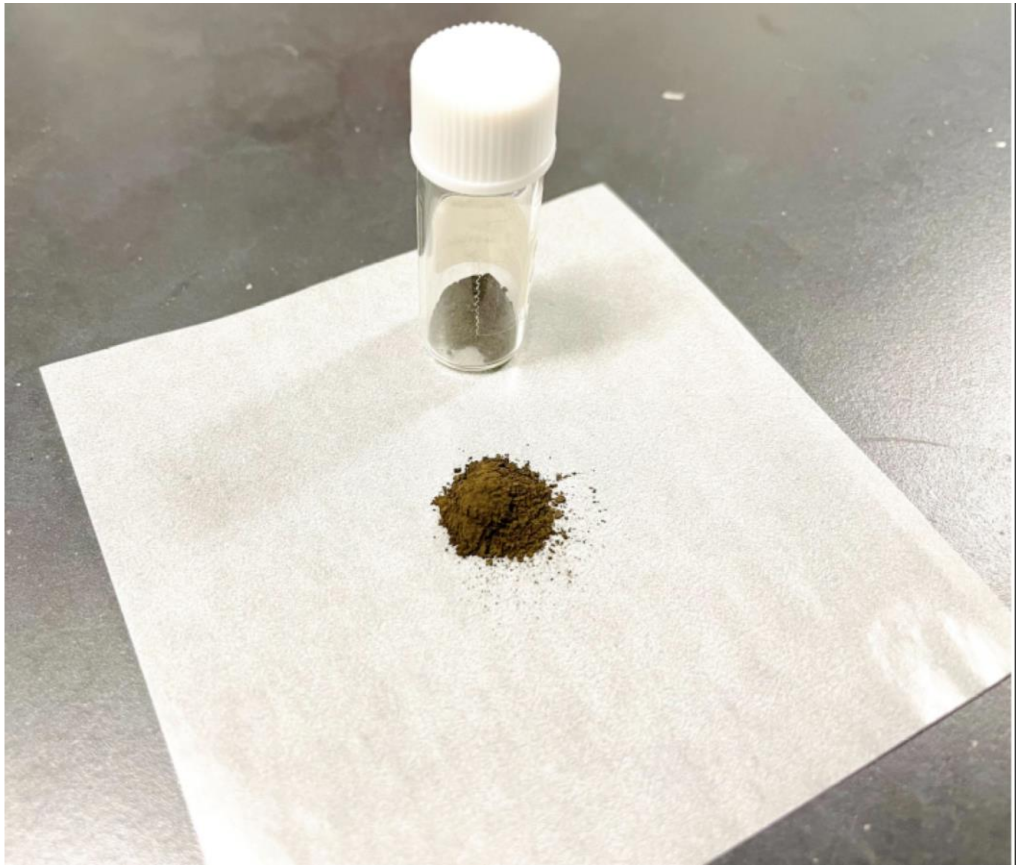
$(Pt_{0.67}Co_{0.33})_2In_3$

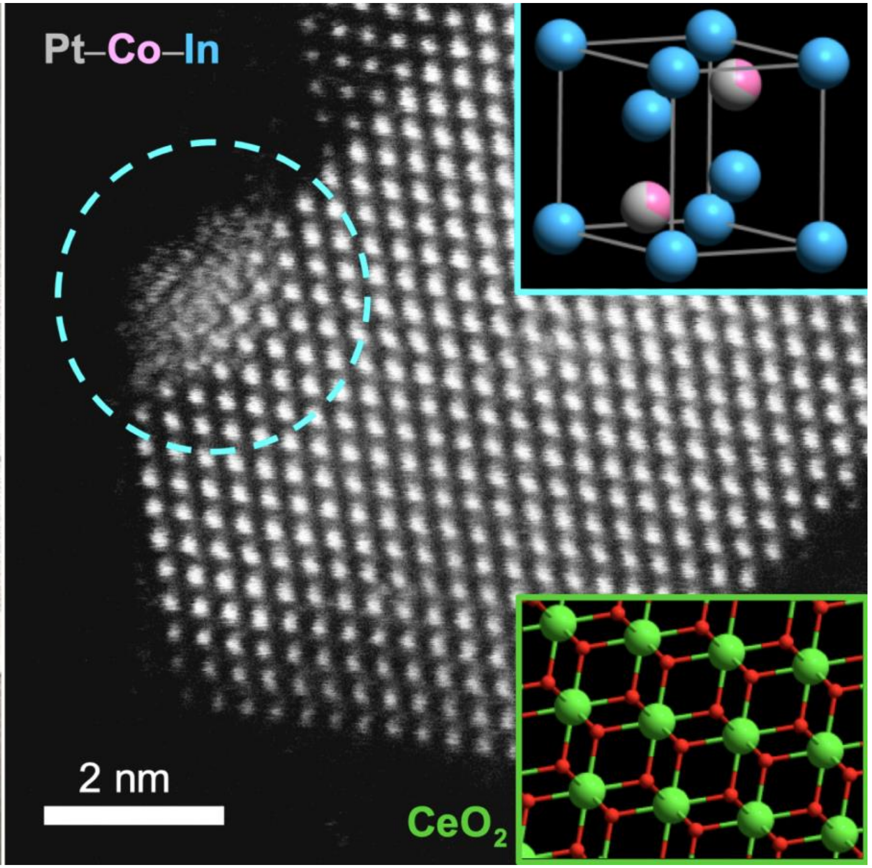


規則構造により
Pt、Co、Inが常に
隣接した反応場を形成

規則性合金Pt_2In_3のPtサイトを一部Coが置換（擬二元系合金）

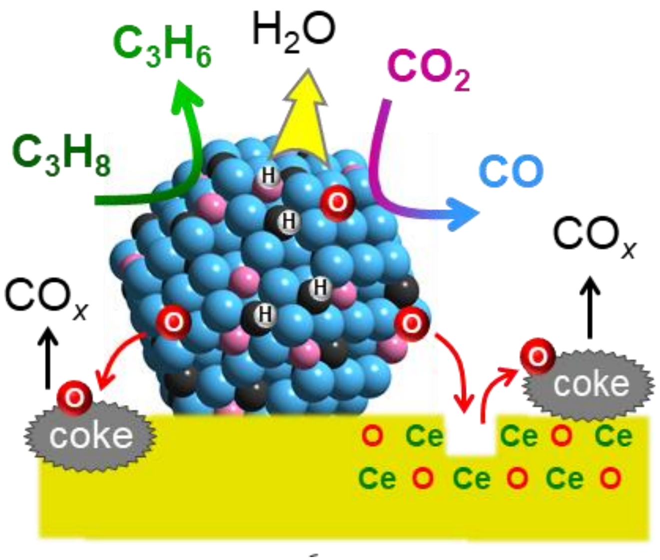
触媒の外観とナノ構造

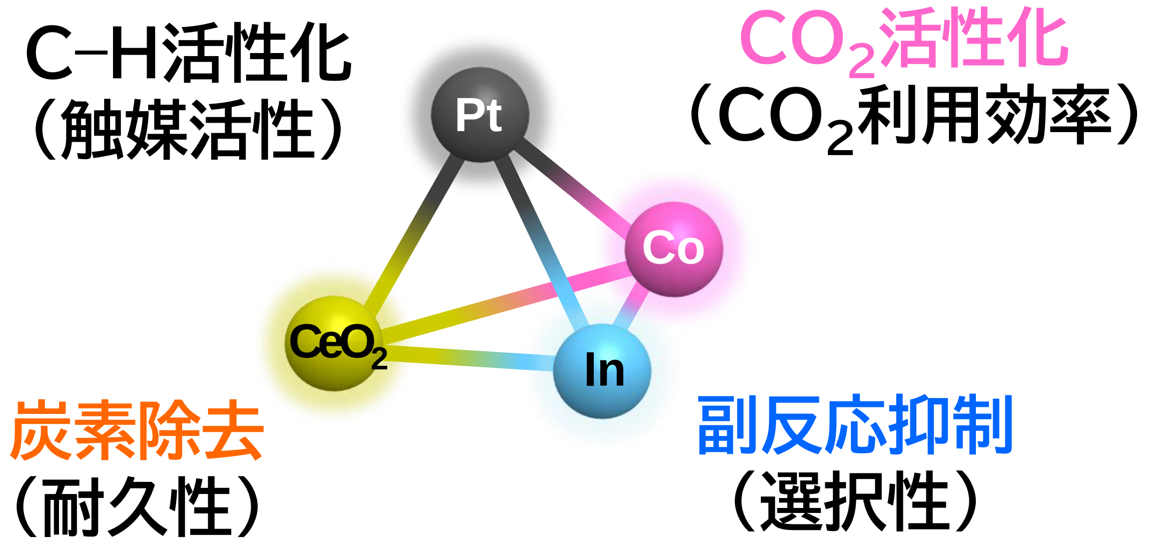




粉末状のCeO_2担体の表面にPt-Co-In合金ナノ粒子が担持

反応機構と各元素の役割





- PtはプロパンのC–H結合を活性化しプロピレンと水素を生成する
- CoはCO_2を活性化させCOとOを生成する（第三元素による多機能化）
- InはPt–Ptサイトを希釈することで副反応を抑制する（親和性制御）
- CeO_2は高い酸素放出能により副反応により生じた炭素を燃焼除去する

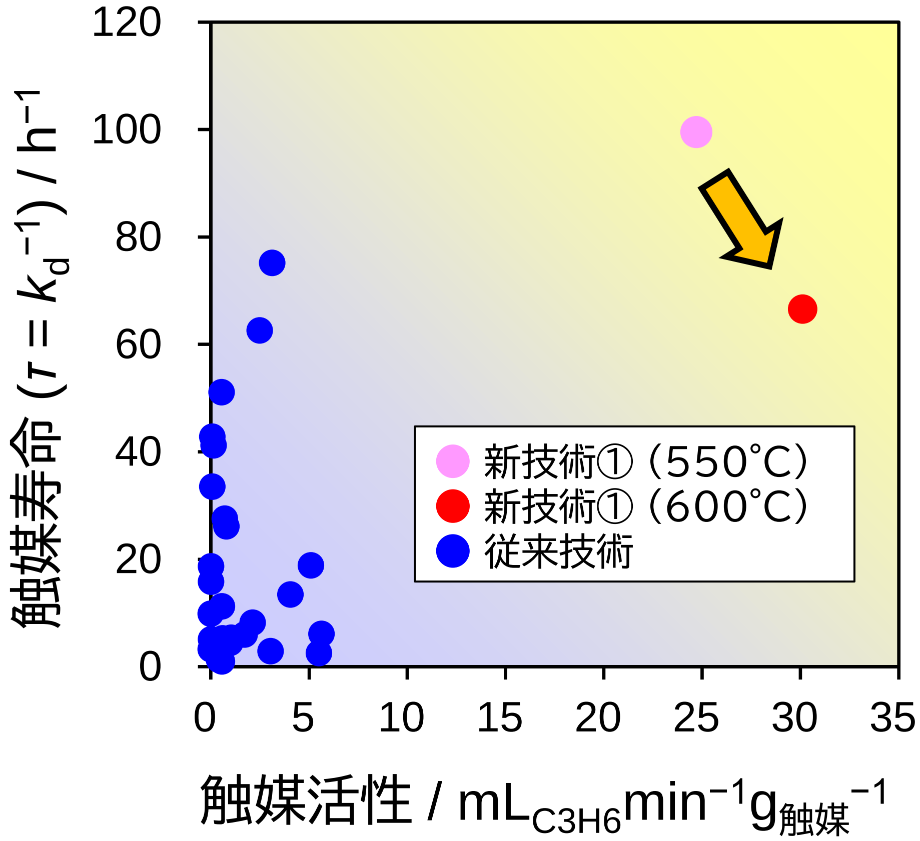
CO_2由来のOはHと反応してH_2Oとして脱離、あるいはCeO_2の酸素欠陥を補充する

<u>多元素のシナジー</u>により極めて高効率な触媒システムを実現

Nat. Catal., **2022**, *5*, 55-65

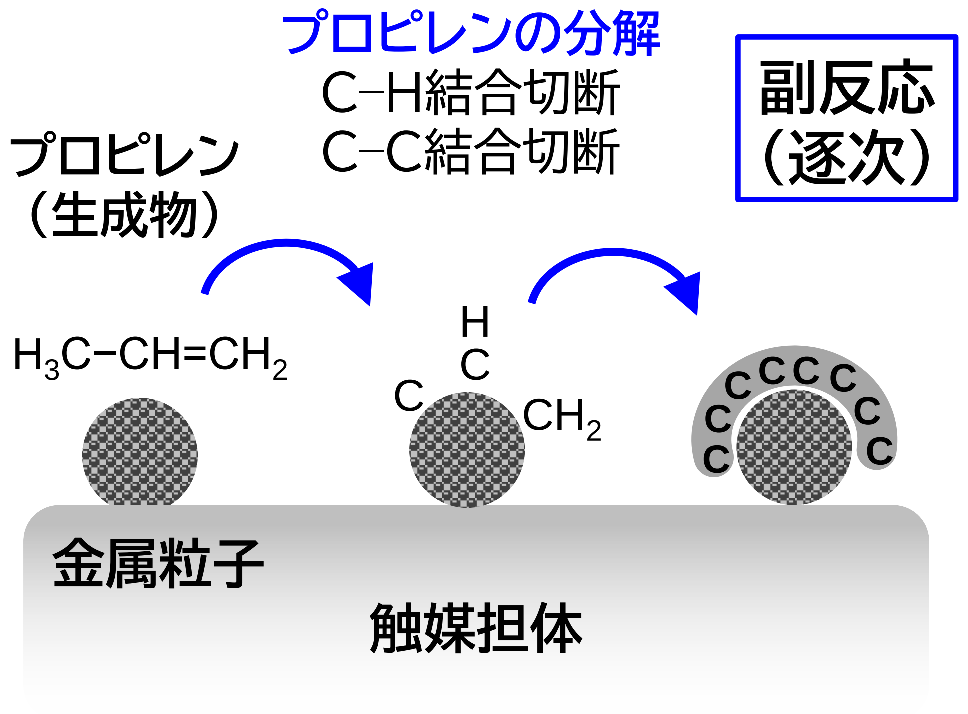
新技術①の課題点：高温での安定性

触媒活性 vs. 触媒寿命



高温では劣化が早い

触媒の劣化原因(1)

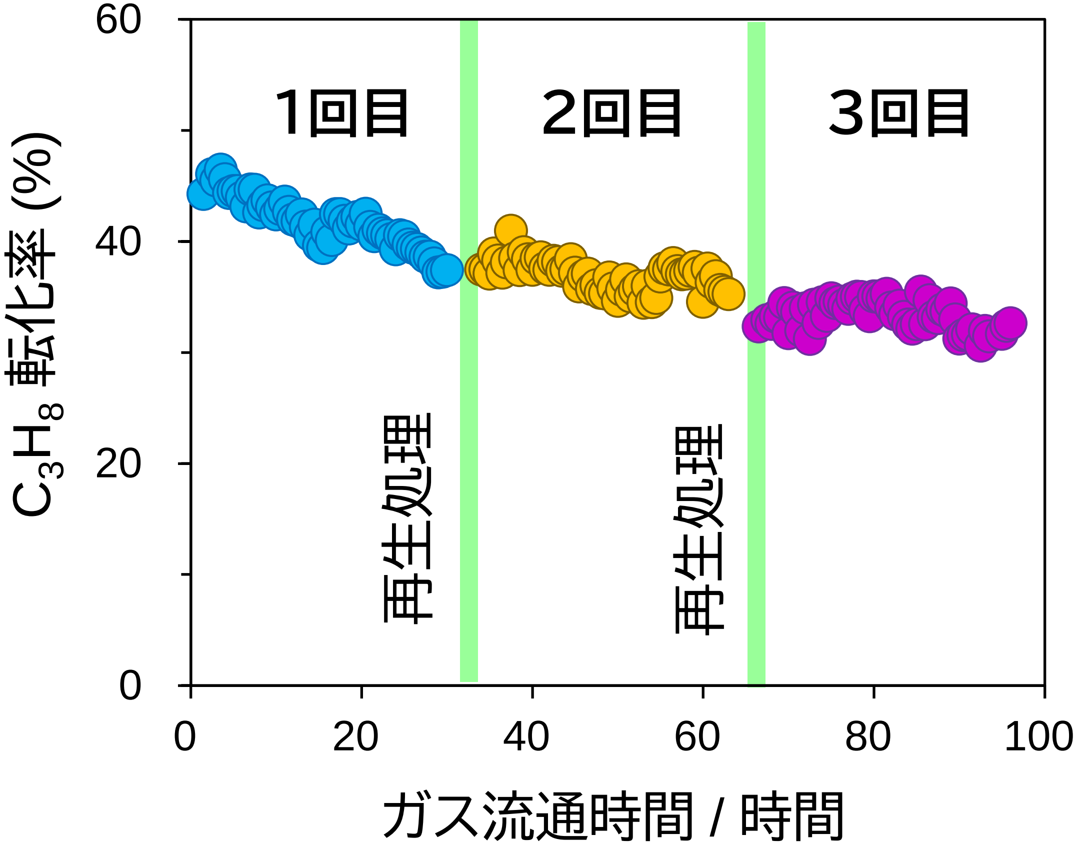


炭素析出による触媒の被覆
（高温では副反応が加速）

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

新技術①の課題点：再使用性

繰り返し使用試験

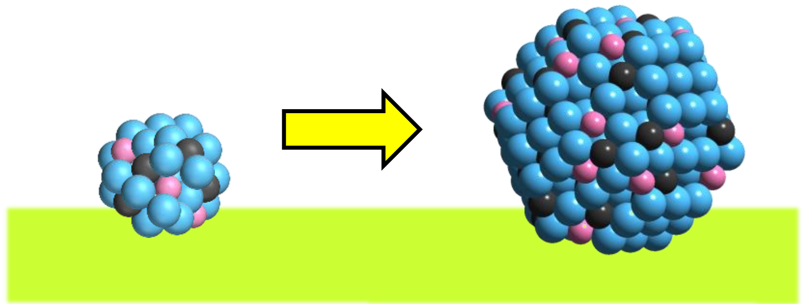


再生性が悪い（不可逆劣化）

CO_2による再生処理
（析出した炭素を燃焼除去）
CO_2 + C → CO

転化率が完全に回復しない
⇒劣化原因は炭素析出だけではない

⇒高温による**不可逆的な粒子の肥大化**により劣化

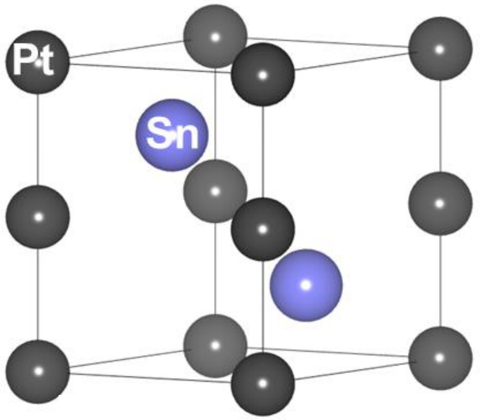


触媒の劣化原因（2）

新技術②のコンセプト

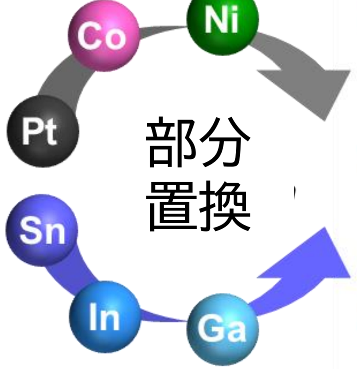
さらなる多元素化による高性能化

PtSn



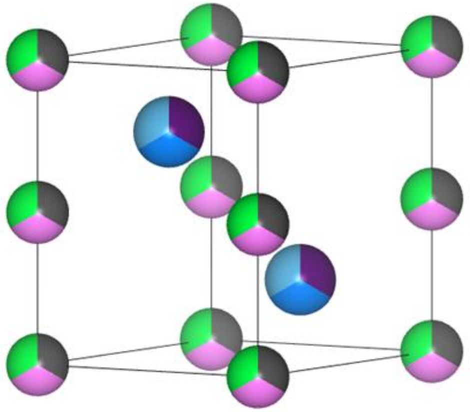
二元系

遷移金属



典型金属

(PtCoNi)(SnInGa)

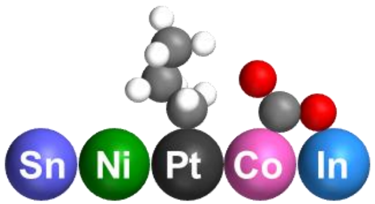


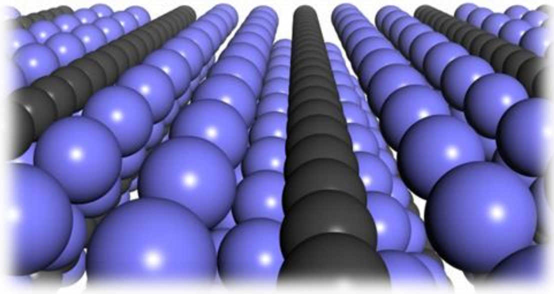
六元系

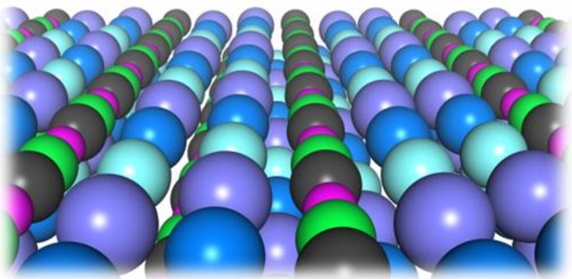
CO_2-ODP

$C_3H_8 + CO_2 \rightarrow C_3H_6 + CO + H_2O$

Pt : C–H活性化
Co/Ni : CO_2活性化
Sn/In/Ga : 副反応抑制







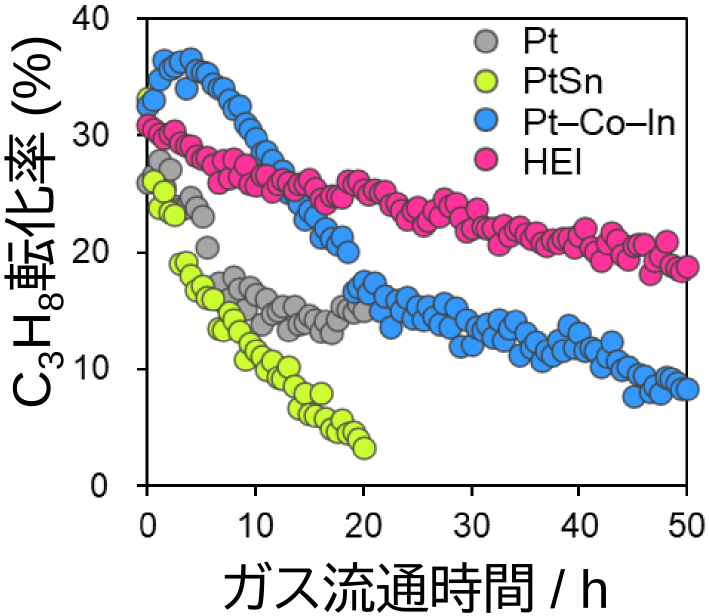
ハイエントロピー
金属間化合物
（HEI）

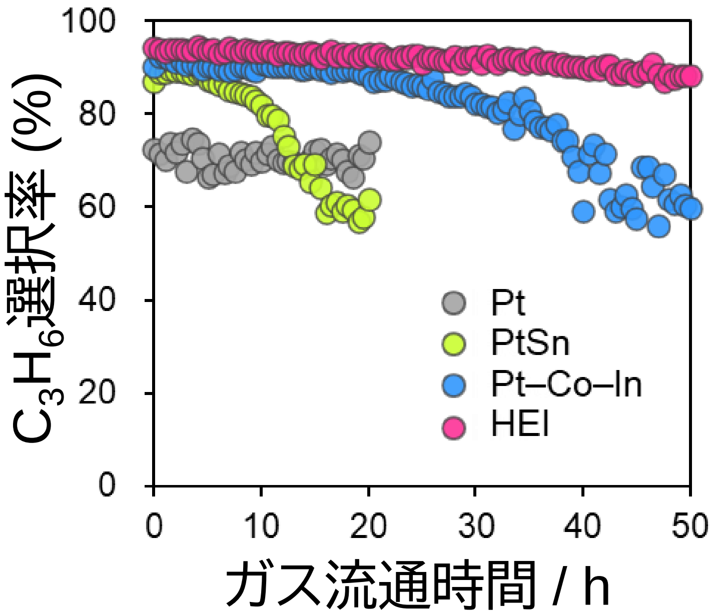
エントロピー効果により熱力学的安定性がさらに向上

$\Delta G_{f/mix} = \Delta H_f - T\Delta S_{mix}$ (混合エントロピー)

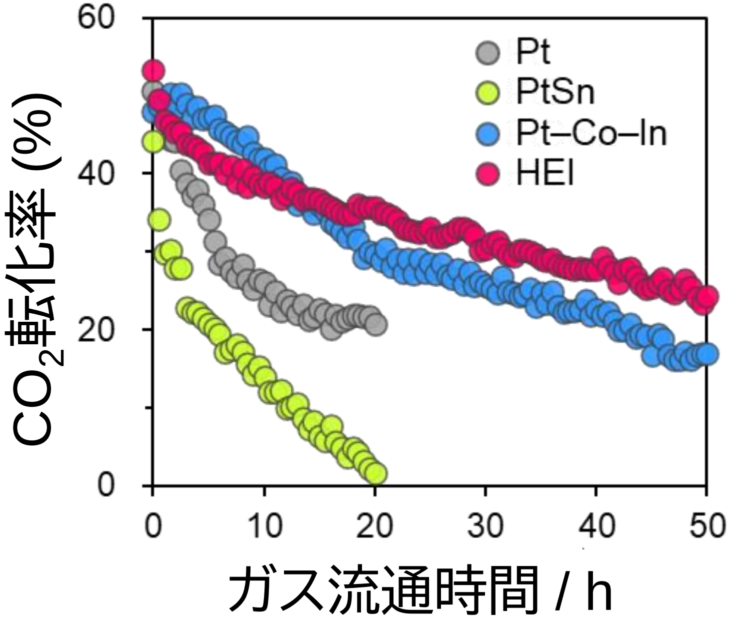
Nat. Commun., 2022, *13*, 5065. PCT/JP2023/018385

新技術②の触媒性能





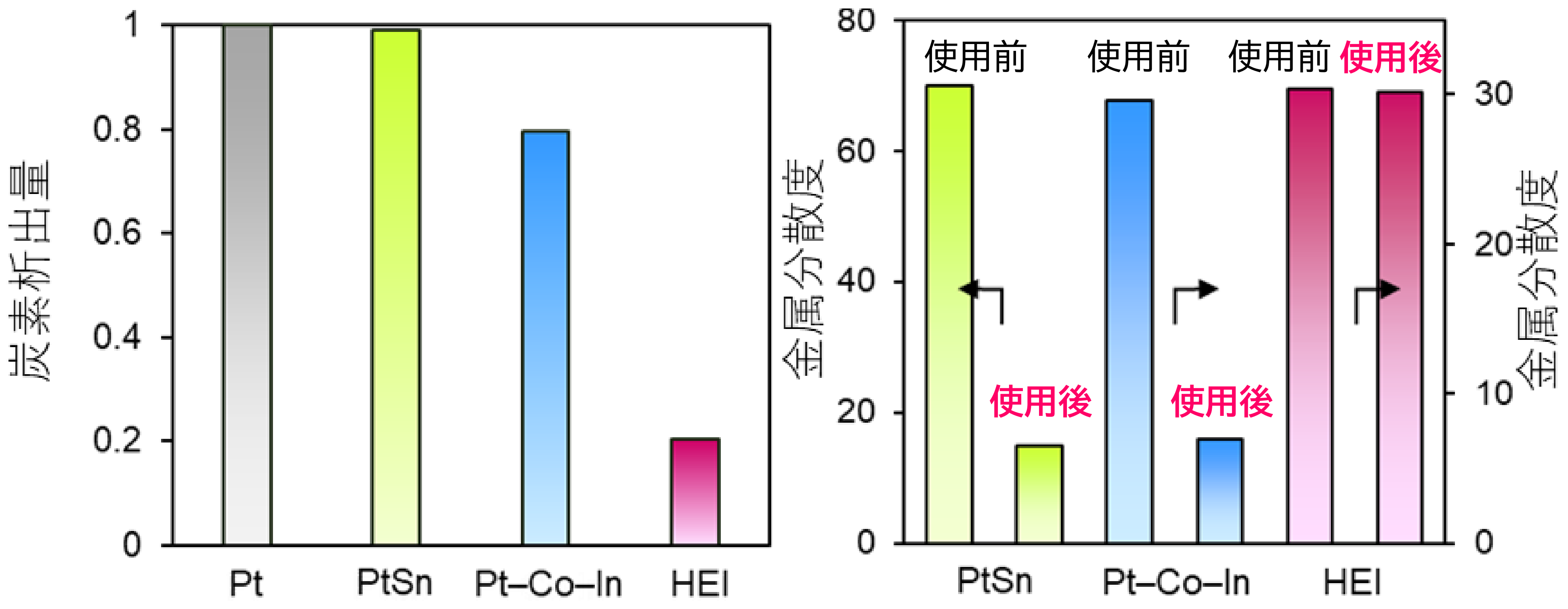
反応温度
600℃



HEI: 6元系合金触媒
(PtCoNi)(SnInGa)/CeO_2

3元系合金触媒（Pt-Co-In）
より高い耐久性を示す

新技術②による課題の克服



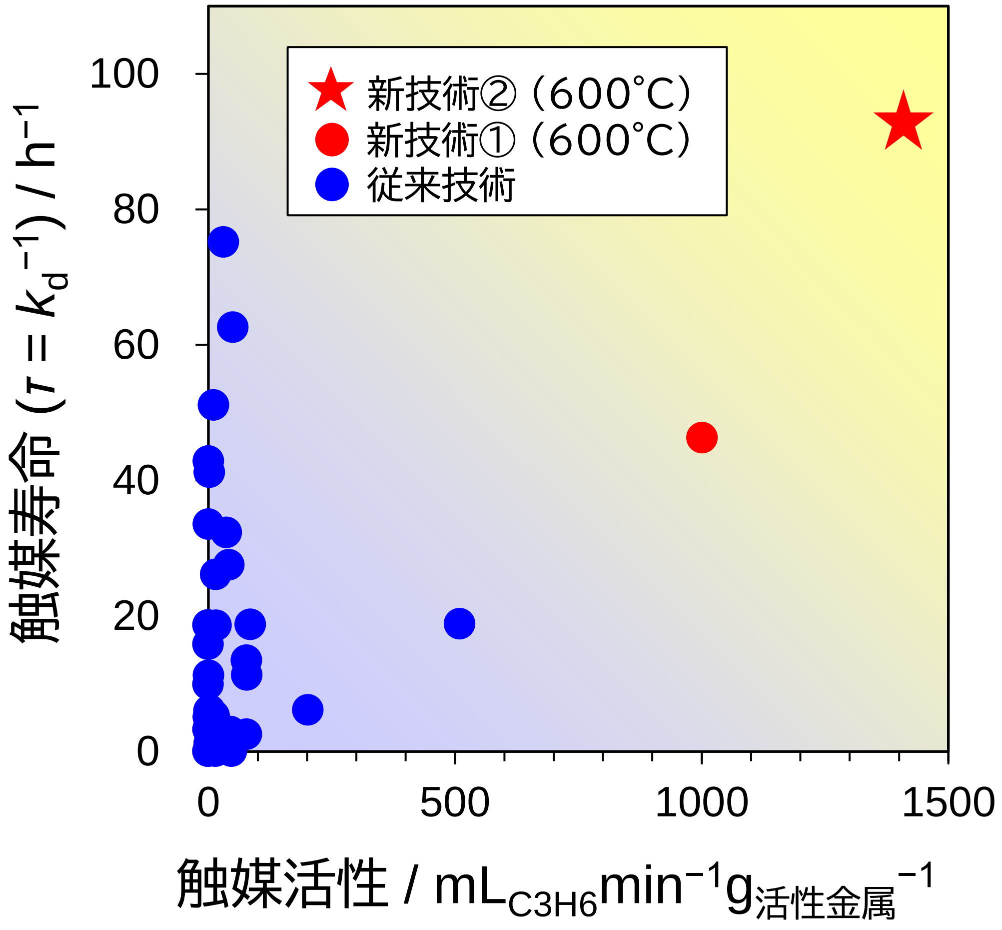
炭素析出
著しく減少

粒子の肥大化
完全に抑制

触媒劣化の2大要因を両面から抑制

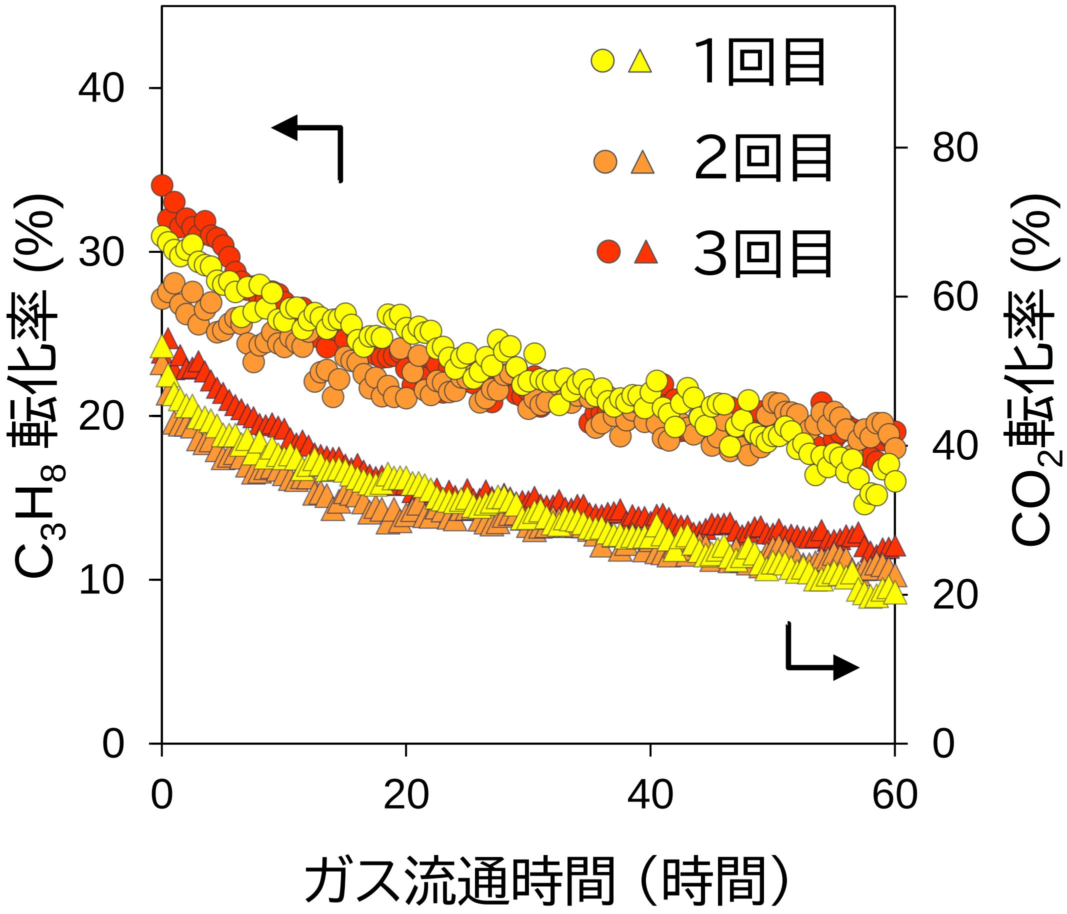
新技術②の特徴と従来技術比較

触媒活性 vs. 触媒寿命



活性と耐久性が**さらに向上**

触媒の耐久性と再使用性



劣化なく**繰り返し使用**が可能

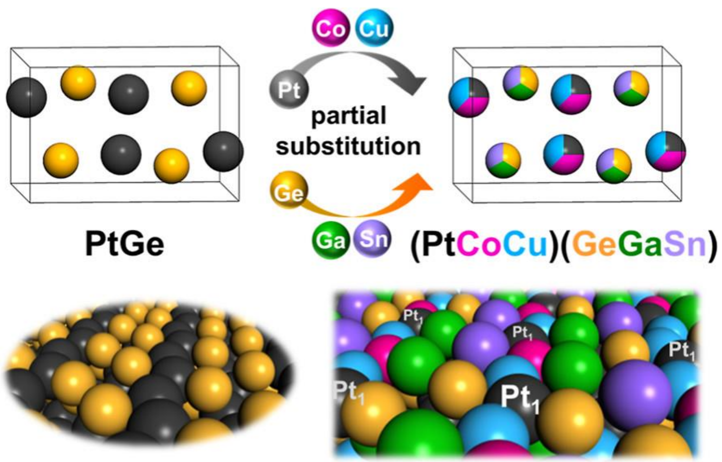
Nat. Commun., 2022, *13*, 5065. PCT/JP2023/018385

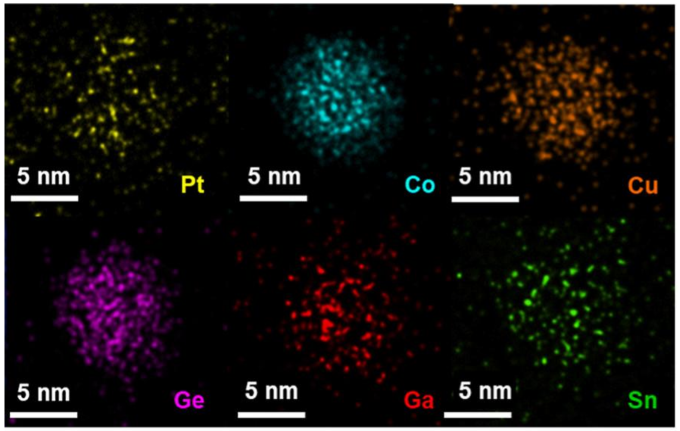
新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

新技術創出を支える研究基盤

独自の材料・設計理念に基づく触媒開発プラットフォーム

PtGe → (PtCoCu)(GeGaSn)





- 多彩な触媒材料
- 高い設計性・拡張性
- 独自の合成技術
- 原子レベルでの機構解析

炭化水素変換　プラスチック分解
CO_2有効利用　水素製造　等々

様々な反応に展開可能（実績有）

想定される用途と企業への貢献

低級アルカン等から低級オレフィン類を製造する**脱水素工業プロセス**
（例えばエタン、プロパン、*n*-ブタン、*i*-ブタンの脱水素）

上記プロセスにCO_2変換を組み込むことでCO製造に加え**当該化学プロセスのカーボンニュートラル化**に貢献可能

実用化に向けた課題

- 長期耐久性の確認（月～年単位の耐久度）
- 触媒の量産技術・体制整備
- プロセス全体の生産性・コストシミュレーション

本技術に関する産学連携の経歴

2022年10月ー2025年3月
JST A-STEP産学共同（育成型）事業に採択 （技術②を創出）

2023年10月ー2029年3月
NEDO「未踏チャレンジ」事業に採択

2024年10月ー2025年3月
CO_2を用いたアルカン脱水素に関してA社と共同研究

企業への期待・PRポイント

- プロセスエンジニア企業・部門との共同によるCO_2利用型脱水素プロセスのコスト・経済性シミュレーション
- 触媒メーカー、材料メーカーとの共同による触媒の成型・量産・材料供給体制の構築
- JST A-STEP産学共同 ステージⅡ（本格フェーズ）への応募を計画中であり、共同申請に参画頂ける企業を募集中
- 触媒に関する研究開発力を活かした様々な協業体制に対応可能（お気軽にご相談下さい）

本技術に関する知的財産権

名称： 酸化脱水素用触媒及び
プロピレンの製造方法

番号： 特願2022- 82775
PCT/JP2023/018385

出願人： 国立大学法人 大阪大学
発明者： 古川森也、邢飛龍

お問い合わせ先

大阪大学
共創機構イノベーション戦略部門
知的財産室

<ＴＥＬ>06－6879－4861
<e-mail> tenjikai@uic.osaka-u.ac.jp