

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04777

研究課題名（和文）電場触媒反応場における脱水素反応の低温駆動とその学理

研究課題名（英文）Low-temperature catalytic dehydrogenation under an electric field

研究代表者

小河 脩平（Ogo, Shuhei）

高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・准教授

研究者番号：40707915

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：酸化セリウムに種々の金属カチオンをドーブした複合酸化物担体にPtを担持した触媒を用い、微弱な電場を印加して反応をアシストすることにより、プロパンの単純脱水素反応が、300℃でも進行することを見出した。特にガリウムカチオンをドーブした担体を用いた際には、酸化セリウム担体を用いた際に比べてプロパン転化率が約2倍になった。またプロトン伝導度を比較したところ、ガリウムカチオンドーブによってプロトン伝導度が高くなることが示され、これが活性向上の要因であると考察した。開発した触媒は少なくとも5時間は劣化することなく安定した活性、選択性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

担持金属触媒と外部電場とのシナジーにより、従来高温を必要とした低級アルカンの単純脱水素反応を、300℃以下の低温で進めうることを示した。本成果は、種々の吸熱反応の低温化に応用可能であり、高温を要する様々な化学反応の低温駆動が可能となる。大幅な低温化により、産業的にインパクトの大きい未利用低温排熱を活用した省エネルギー型の基礎化学品製造プロセスの実現が期待される。

研究成果の概要（英文）：Pt catalysts supported on various metal cation-doped ceria supports (Pt/Ce_{1-x}MO_x) were prepared. Applying an electric field to the prepared Pt catalysts enabled to proceed the catalytic propane dehydrogenation even at 300 degree-C. In particular, when a gallium cation-doped support was used, the propane conversion rate was approximately twice as high as that when a cerium oxide support was used. Surface proton conductivity measurements revealed that doping the Ga cations increases proton conductivity, which was considered to be the reason for the improved catalytic activity by the Ga-doping. In addition, the developed Pt/Ce-Ga-O catalysts showed stable activity at least 5 hours under an electric field.

研究分野：触媒化学

キーワード：資源・エネルギー有効利用技術 脱水素反応 担持金属触媒 低温電場触媒反応 低級オレフィン製造

1. 研究開始当初の背景

近年、シェールガス革命による天然ガスの価格低下と供給増加を背景として、高価な石油由来ナフサを原料とする化学体系から安価な天然ガス由来エタンを原料とする化学体系への転換が進んでいる。これにより、安価にエチレンが製造できるようになった。その一方で、プロピレンやブテン類などのエチレン以外の低級オレフィンにはエタンから得ることができないため、将来的な供給不足が懸念されていた。その解決策として、ナフサクラッカーに代わり、需要に応じて低級オレフィンを製造するオンデマンドプロセスが必要であった。プロパンやブタンの酸化的脱水素反応 ($R-CH_2-CH_3 + 1/2O_2 \rightarrow R-CH=CH_2 + H_2O$) は発熱反応であるため、低温でも高い転化率を得られる。しかし、オレフィン選択性が低いことが課題である。一方、酸化剤を用いない単純脱水素反応 ($R-CH_2-CH_3 \rightarrow R-CH=CH_2 + H_2$) は高い選択性が得られる。しかし、大きな吸熱反応 ($\Delta H = ca. 125 \text{ kJ/mol}$) のため、低温では平衡不利となり、高い転化率を得るためには高温 (600°C) での反応が必要であった。オンデマンドプロセスを志向すると、排熱利用可能な低温 (200°C 以下) で反応を進めることが求められるため、吸熱反応を低温駆動可能な触媒反応システムが切望されていた。これに対し申請者は、半導体性を有する固体触媒に弱い直流電場を印加すると、その表面でプロトンが動く「表面プロトニクス」という現象が発現し、この伝導プロトンの働きにより、メタンやメチルシクロヘキサンの C-H 結合解離を伴う吸熱反応が、 200°C 以下の低温で従来の平衡制約を超えた高い活性で進行することを見出した (*Chem. Commun.*, 56 (2020) 3365; *Chem. Rec.*, 17 (2017) 726 等)。本反応場をプロパンの単純脱水素反応に適用することで、従来に比して著しく低温化した環境で反応を進められると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、低温での反応駆動を可能としうる電場触媒反応場と、電場中で高機能を発現しうる担持金属触媒を組み合わせることで、プロパンの単純脱水素反応を低温で高選択的かつ炭素析出なく進めることを目的とした。外場として電場を印加することにより触媒表面における電子・イオンの伝導・反応を能動的に制御することに加え、活性点となる金属表面や金属-担体界面の構造・電子状態の精密制御により、基質や生成物に対する触媒作用や吸脱着能を自在にコントロールすることで、従来の平衡制約を受けない新しい物質変換システムの実現・確立を目指した。

3. 研究の方法

反応装置には石英製固定床流通式反応器を用いた。電場中での触媒反応は、整粒した触媒を充填し、その両端にステンレス製電極を設置し、触媒層に数 mA 程度の直流電流が流れるようにポテンシオスタットを用いて電圧を印加しながら行った (図 1)。触媒層の下端に熱電対を設置し、触媒層の温度を実測した。反応生成物はガスクロマトグラフを用いて定性・定量し、触媒上への炭素析出量は昇温酸化法 (TPO) で定量した。触媒としては、酸化セリウムに様々な金属カチオンをドーピングした複合金属酸化物担体に Pt を担持したものを調製して用いた。Pt 担持量は 3 wt% とした。触媒の制御因子として触媒組成や構造、ドーピング元素の種類や量を、反応場の制御因子として電界強度や電荷量、電極間距離、接触時間 (W/F)、反応温度、原料分圧、前処理条件を検討した。

4. 研究成果

研究開始当初、電場触媒反応場をプロパンの単純脱水素反応に適用した報告例はなかったため、メチルシクロヘキサンの脱水素反応に有効な Pt/CeO₂ を用い、電場触媒反応場を適用して 300°C で活性試験を行った。その結果、Pt/CeO₂ 触媒に電場を印加することで 300°C 以下の低温域においてもプロパンの脱水素反応が進行し、プロピレンの生成を確認した (図 2)。 300°C における平衡転化率は 0.5% 程度であるため、電場を印加せずに外部加熱のみの反応では活性はほとんど発現しなかった。一方、電場を印加した場合には、熱力学的平衡制約を超えた活性が見られた。これは、外部電場印加により、触媒表面でのイオン・

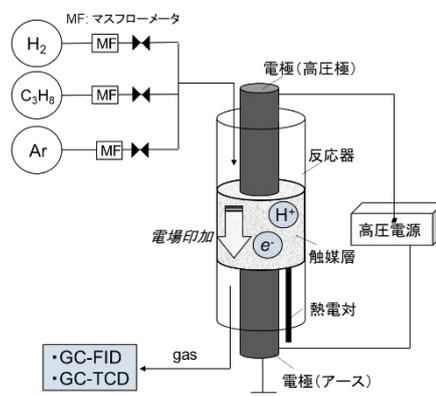


図 1 電場触媒反応装置

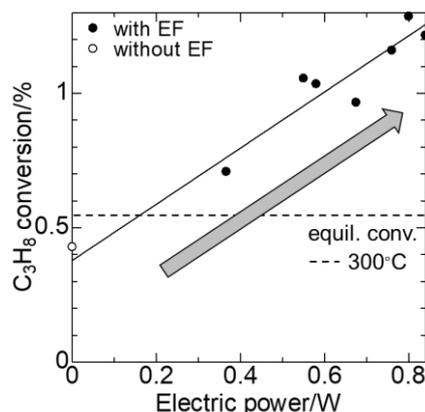


図 2 Pt/CeO₂ 触媒を用いた電場中でのプロパン脱水素反応結果

電子の伝導や反応を能動的に制御することで、脱水素反応が不可逆的に促進された結果、従来の熱力学的な平衡制約を打ち破る活性が発現したためと考えられ、本研究のコンセプトが実証された。また、投入電力に比例してプロパン転化率が増加した (図 2)。

続いて、酸化セリウムに様々な金属カチオンをドーピングした複合金属酸化物担体に Pt を担持したものを調製して用い、電場中でのプロパン脱水素活性に及ぼす担体の効果について検討を行った。まず、酸化セリウムに対して、全率固溶することが知られているジルコニウムカチオンのドーピング効果について検討した。酸化セリウムへのジルコニウムカチオンのドーピング量を変えると触媒活性が変化し、75%置換した $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$ 担体に Pt を担持した触媒が最も高い活性を示し、酸化セリウム担体を用いた際に比べて、同じ投入電力の時のプロパン転化率が 1.3 倍になった (図 3)。本成果は学会で発表した (石油学会第 28 回 JPIJS ポスターセッション, P02 (2022))。

金属カチオンのドーピング効果を幅広く検討するため、金属カチオンのドーピング量を 10 mol% に固定し、種々の金属カチオンをドーピングした担体 ($\text{Ce}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ (M = Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Y, La, Zr)) を調製して用いた。いずれの金属カチオンをドーピングした際にも、Pt/CeO₂ より転化率が高くなった (図 4)。特にアルミニウムカチオンとガリウムカチオンをドーピングした担体を用いた際には、酸化セリウム担体を用いた際に比べてプロパン転化率が約 2 倍になった。Pt/Ce_{0.90}Al_{0.10}O₂ は、電流値を上げたときの安定性が悪く、短時間で活性が低くなったため、高い安定性を兼ね備えていた Pt/Ce_{0.90}Ga_{0.10}O₂ について詳細に検討した。ガリウムカチオンのドーピング量を変えた担体を用いて同様の活性試験を行った結果、ガリウムカチオンのドーピング量が 0.1 の時に最も触媒活性が高くなった。本成果は学会で発表した (石油学会第 53 回石油・石油化学討論会, 2B19 (2023))。

電場印加によって誘起される表面プロトン伝導が、炭化水素の C-H 結合解離に重要な役割を果たすことが既報で示されているため (S. Furukawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc. Au*, 2021, 1, 1688), 自作のイオン伝導度評価装置を用いてプロトン伝導度を測定した。その結果、ガリウムカチオンをドーピングした担体に Pt を担持した触媒は、酸化セリウムに Pt を担持した触媒に比べてプロトン伝導度が高いことが示された。4 価のセリウムカチオンを 3 価のガリウムカチオンで置換することで、電荷補償によってプロトンが生成し、表面のプロトン濃度が増加したためにプロトン伝導度が高くなったと考えた (図 5)。以上の結果から、酸化物担体に異種カチオンをドーピングすることで、担体表面でのプロトン伝導が促進され、その伝導プロトンの働きによってプロパン脱水素が促進されたと考えた。これらの成果は学会で発表した (第 12 回次世代天然ガス利用を考える若手勉強会 (2023))。

最後に Pt/Ce_{0.90}Ga_{0.10}O₂ の触媒安定性を調べた。外部加熱温度 250°C において、30 mA の電流を流しながら 5 時間プロパン脱水素反応を行った (図 6)。プロピレン選択率は反応初期のみ 72% と低かったが、それ以降はほぼ 100% であった。また転化率も多少の変動が見られるものの、ほとんど劣化することなく安定であった。5 時間反応後の触媒の炭素析出量を調べたところ、炭素析出量は 0.7 mg g_{cat}⁻¹ だった。このことから、Pt/Ce_{0.90}Ga_{0.10}O₂ 触媒は低温電場中で安定な活性を示し、炭素析出もほとんどないことがわかった。

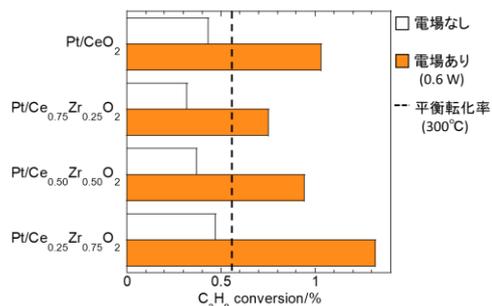


図 3 Pt/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 触媒を用いた電場中でのプロパン脱水素反応結果

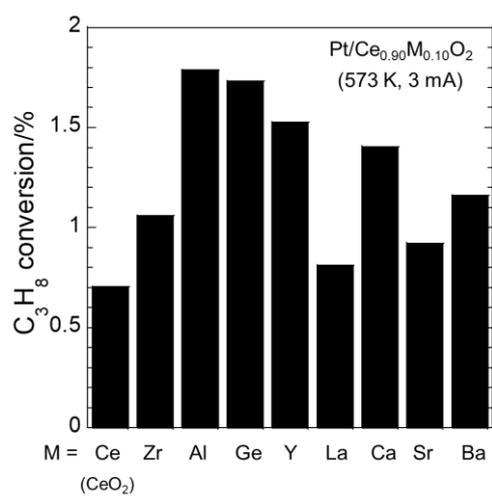


図 4 Pt/Ce_{0.9}M_{0.1}O₂ 触媒を用いた電場中でのプロパン脱水素反応の結果

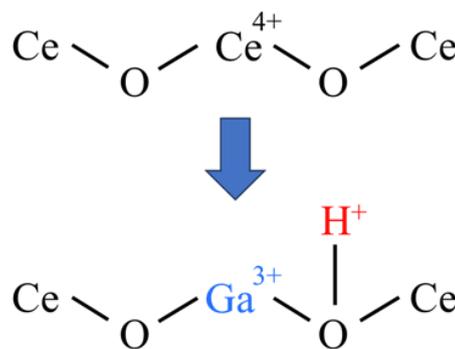


図 5 CeO₂ への Ga 導入によるプロトン生成の模式図

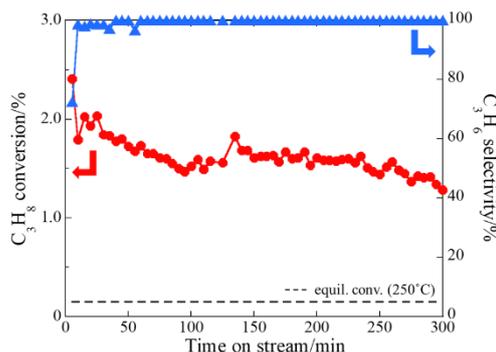


図 6 Pt/Ce_{0.9}Ga_{0.1}O₂ 触媒の耐久性試験結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 小河脩平	4. 巻 74
2. 論文標題 電場触媒反応場による低温メタン転換	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 化学と工業	6. 最初と最後の頁 363
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 ○住吉虹輝, 上田忠治, 小河脩平
2. 発表標題 Ga ドープした担持金属触媒による低温電場アシストプロパン脱水素反応
3. 学会等名 第12回次世代天然ガス利用を考える若手勉強会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ○住吉虹輝, 上田忠治, 小河脩平
2. 発表標題 Ga ドープした担持金属触媒による電場アシストプロパン脱水素反応
3. 学会等名 石油学会第53回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小河脩平
2. 発表標題 未利用資源有効利用のための低温触媒反応場
3. 学会等名 触媒学会若手会 第32回フレッシュマンゼミナール（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 住吉虹輝, 上田忠治, 小河脩平
2. 発表標題 電場触媒反応を用いたプロパン脱水素
3. 学会等名 石油学会第64回年会 第26回JPIJSポスターセッション
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shuhei Ogo, Koki Sumiyoshi, Tadaharu Ueda, Yasushi Sekine
2. 発表標題 Oxidative and non-oxidative dehydrogenation of light alkane at low temperature under electric field
3. 学会等名 Post symposium of TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 住吉虹輝, 上田忠治, 小河脩平
2. 発表標題 電場触媒反応による低温プロパン脱水素反応
3. 学会等名 石油学会第52回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 住吉虹輝, 上田忠治, 小河脩平
2. 発表標題 Pt担持触媒を用いた低温電場中でのプロパン脱水素反応
3. 学会等名 触媒学会西日本支部第32回キャラクタリゼーション講習会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小河脩平, 竹野 友菜, 手塚 玄惟, 上田 忠治, 関根 泰
2. 発表標題 La-Ca-Al-O系ペロブスカイト触媒を用いた電場中でのメタン酸化カップリング
3. 学会等名 第51回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

個人研究成果発信用HP http://www.cc.kochi-u.ac.jp/~ogo/ 個人ホームページ http://www.cc.kochi-u.ac.jp/~ogo/

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------