

博士論文概要

Doctoral Thesis Synopsis

論文題目

Thesis Theme

Catalytic Conversion of Ethane to Ethylene and
Aromatic Hydrocarbons

固体触媒によるエタンからエチレン及び芳香
族炭化水素への転換

申請者
(Applicant Name)

| | |
|--------|-------|
| Hikaru | SAITO |
| 斎藤 | 晃 |

Department of Advanced Science and Engineering, Research on Applied
Chemistry B

本博士論文では、エタン脱水素によるエチレン合成およびエタン脱水素芳香族化による芳香族の合成のための触媒について研究した。現代の物質社会では、これらエチレンや芳香族、とりわけベンゼン、トルエン、キシレン (BTX) の基礎化学品がプラスチックなどの原料として不可欠な化学物質である。従来、これらの化学品は原油を蒸留して得られたナフサのスチームクラッキングによって賄われてきたが、北米でのシェールガスや中東の石油随伴ガスに含まれるエタンがナフサよりも安価な原料であり、エタンから価格競争力の高いエチレンを生産することができるため、エチレン生産の原料はナフサからエタンへと移行している。エタンはナフサ同様にスチームクラッキング (エタンクラッカー) によってエチレンへと転換されるが、反応温度が 1073 K 以上の高温で行われるため、エネルギー消費の大きいことが問題である。エタンクラッカーは無触媒のプロセスであるため、エタン脱水素用の触媒を導入することで、反応温度を低下することができる。また、エタンからの BTX 生産は、安価な原料から付加価値の高い製品を生産できることに加え、気体のエタンを液体の BTX に転換することができる実行可能性の高いプロセスとなり得る。

本論文は 6 章から構成されている。第 1 章はエタンの化学的利用に関し、スチームクラッキング、脱水素、脱水素芳香族化に関するこれまでの研究についてまとめ、本博士論文の目的を述べる。スチームクラッキングに関しては、エチレン収率の向上や炭素析出の抑制についての取り組みをまとめる。エタン脱水素に関しては、非酸化的条件において有効な貴金属及び酸化物触媒のそれぞれについて反応機構や活性点構造を詳述する。また、エチレン収率を向上させる取り組みとして CO₂ を反応系に共存させた事例を紹介する。エタン脱水素芳香族化に関しては、触媒に用いられるゼオライトについて概説すると共に、触媒性能向上への取り組みを反応機構や活性点の性質に関連させて詳述する。これらより、現在の課題と研究方針を示す。

第 2 章では Ga 系触媒を用いた水蒸気共存下におけるエタン脱水素について述べる。触媒性能評価はエタンクラッカーの反応温度よりも低い 973 K で行った。また、エタンクラッカーの環境を再現するためにエタンと共に水蒸気を供給した。一般に、アルカンの脱水素に対しては Cr や Pt が有効な触媒として知られている。しかし、Cr は毒性を有すること、貴金属は水蒸気共存下では水蒸気改質が進行することが懸念される。そこで、Ga とその周辺の元素 (Ge, In, Sn) についてエタン脱水素の触媒活性を評価した。触媒の担体はクラッキングコイルの表面組成と同じ α -Al₂O₃ を使用した。結果として、Ga/ α -Al₂O₃ が高いエチレン生成速度及びエチレン選択率を示すことが分かった。次に、担体に比表面積の大きい γ -Al₂O₃ を用いた結果、活性と触媒寿命が向上することを見出した。XRD 及び FE-TEM 測定より、触媒調製の過程で γ -Al₂O₃ は θ -Al₂O₃ へと相転移し、 θ -Al₂O₃ 上に高分散な Ga が存在していることが分かった。また、XAFS により Ga の電子状態を評価した結果、Ga は担体上に β -Ga₂O₃ として存在し、担持されていない β -Ga₂O₃ よりも多くの 4 配位 Ga を有していることが分かった。一般的に β -Ga₂O₃ は 4 配位と 6 配位の Ga を構造中に有しており、配位数の小さい 4 配位 Ga がアルカンの C-H 結合の活性点とされる。よって、4 配位 Ga が高分散に存在していることでエタン脱水素に対し高い触媒性能を示したと考えた。続いて、Ga 触媒に第 2 金属を添加し、Ga の構造を制御することで触媒性能の更なる向上を目指し、種々の第 2 金属を添加した触媒を調製し、その性能を評価した。結果として、Ba を Ba/Ga = 0.1 (モル比) で添加した触媒でエチレン選択率の向上が確認され (94%→98%)、これは副生成物である CO 及び CO₂ の生成量が Ba 添加によって減少したためであった。CO, CO₂ の生成はエチレン分解によって生成した炭素の水性ガス反応及び水性ガスシフトによると考えられるため、エチレンを原料として触媒に析出した炭素を TG で定量した。その結果、Ba 添加によって析出炭素量は 196 mg g_{cat}⁻¹ から定量限界以下へと大幅な減少が確認された。これより、エタン脱水素で生成したエチレンの逐次的な分解が Ba 添加により抑制された結果、炭素の水生ガス反応も抑制され、CO 及び CO₂ の生成量が減少したと考えられた。Ba 添加効果を明らかにするために、 β -Ga₂O₃ 上の吸着水素を FT-IR で測定し、 β -Ga₂O₃ 表面の配位環境を評価した結果、Ba 添加によって表面の 4 配位 Ga の割合が減少していることが明らかとなった。また、DFT 計算で算出した β -Ga₂O₃ 表面へのエタン、エチレンの吸着エネルギーの値から、4 配位 Ga ではエチレンの分解が進行しやすく、6 配位 Ga の配位不飽和サイトでエタン脱水素が優勢的に進行しやすいことを見出した。以上より、Ba 添加によってエチレン分解を引き起こす 4 配位 Ga サイトが被覆され、6 配位 Ga の配位不飽和サイトでエタン脱水素が進行することで高い触媒性能が実現されたことを明らかにした。

第3章ではredox能を有するペロブスカイト型酸化物を触媒に用いた水蒸気共存下におけるエタン脱水素について述べる。DFT 計算から、酸化物触媒によるエタン脱水素では生成した水素の脱離がエネルギー的に不利であり、触媒の還元を伴って水が生成する反応経路が有利であるとされる。これは、還元消費された酸素を反応系の水で再生することで、より効率的にエタン脱水素が進行することを示唆しており、より高いredox能を有する酸化物が高いエタン脱水素活性を示すと考えた。La系のペロブスカイト型酸化物は格子酸素の放出と水による格子酸素の再生ができるため、これらの条件に合致する材料である。そこで、 LaBO_3 (B = V, Mn, Fe, Co, Ni)の973 Kでのエタン脱水素活性を水蒸気存在下で評価した。結果として、BサイトにMn, Fe, Coを用いた場合に比較的高い活性を示した。さらに、触媒のredoxを促進するため、Laサイトの20%にアルカリ土類金属(Ca, Sr, Ba)を置換した触媒の性能を評価した結果、 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LBMO)がエチレン生成速度 $15 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 、エチレン選択率88%と最も高い性能を示した。このエチレン生成速度はBa添加Ga触媒の約3倍に相当する高い値となった。次に、エチレン生成への水の寄与を調べるため、水を供給せずに(dry条件)性能評価を行った結果、LBMOのエチレン生成速度は経時的に減少した。再び、水を供給すると(wet条件)エチレン生成速度が元の水準まで回復した。また、水(H_2O)の代わりに重水(D_2O)を用いると、重水素(D_2)の生成が確認された。これらの結果は、エタン脱水素がLBMOの格子酸素の放出と再生を伴うredox機構によって進行することを示している。さらに、*in-situ* XAFSからエタン雰囲気下ではLBMO中のMnが還元され、水雰囲気下ではMnが再酸化されるということが分かった。これは、LBMOの格子酸素が放出、再生されると同時に、Mnの還元、酸化が起こることを示している。続いてBa置換が触媒性能に及ぼす影響を調べるためにBa置換量の異なる $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$)の触媒性能を評価した結果、 $x = 0.3$ の場合に最大のエチレン生成速度($18 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)を示した。40%置換の場合、XRDから BaMnO_3 が顕著に存在したため、すべてのBaがペロブスカイト構造内に含まれず、30%置換よりも低い活性を示したと考えられる。また、Ba置換量が触媒の還元能に与える影響を昇温水素還元(TPR)によって調べた。まず、異なるアルカリ土類金属を置換した場合、Baの場合のみ Mn^{3+} から Mn^{2+} への還元が促進されることが分かった。次に、Ba置換量の異なる触媒を用いてTPRを行った結果、Ba置換量の増加と共に Mn^{3+} から Mn^{2+} への還元量が増加することが分かった。Ba置換によるMnの還元性の向上は触媒が放出可能な酸素量の増加を意味しており、これが高い触媒活性に寄与していると考えられる。以上より、酸化還元可能なペロブスカイト型酸化物を水蒸気存在下で用いるとエタン脱水素がredox機構で進行し、格子酸素の寄与を伴わないGa系触媒よりも高い活性を示すこと明らかとした。

第4章ではCo/H-ZSM-5を用いたエタン脱水素芳香族化について述べる。エタン脱水素芳香族化はPtやZnを担持したMFI型ゼオライト(H-ZSM-5)が有効な触媒であることが報告されている。しかし、Ptは高価であること、Znは高温の還元雰囲気中で飛散することが問題として知られている。そこで、新たな活性金属の探索のため、種々の活性金属をH-ZSM-5に担持した触媒を調製し、873 Kにおけるエタン脱水素芳香族化活性を評価した。その結果、Coが比較的高い芳香族収率を示すことを見出した。また、触媒の調製法を含浸法からイオン交換法にすることで、より高い活性及び芳香族選択率を示すことが分かった。触媒上に析出した炭素量をTGで見積もった結果、イオン交換法で調製したCo/H-ZSM-5は含浸法で調製した場合よりも、炭素析出量が1/20程度に減少していることが分かった。炭素析出は活性点の被覆やゼオライトの細孔閉塞を引き起こすため、炭素析出が抑制されたことで、高い触媒性能が得られたと考えられる。また、TPRとXAFSより、含浸法で調製したCo/H-ZSM-5は反応中に金属Coが存在する一方で、イオン交換法で調製したCo/H-ZSM-5は Co^{2+} カチオンがイオン交換サイトのみで担持されていると考えられた。よって、Coをイオン交換サイトのみで担持することで効率的にエタンを芳香族へ転換できることを明らかにした。

第5章ではZn/H-ZSM-5を用いたエタン脱水素芳香族化について述べる。第4章で述べたように、Znは高温の還元雰囲気下に曝されると飛散するという問題を抱えている。一般に、Znの飛散はZnOが還元されて金属Znが生成、蒸発することに起因する。そこで、本検討ではZnOができないようイオン交換法によってZn/H-ZSM-5を調製した。調製したZn/H-ZSM-5はCo/H-ZSM-5に比べて高い初期活性を示したが、経時的な触媒性能の劣化が顕著であった。使用した触媒を873 Kで酸化すると、使用前と同等の活性を示したことから、触媒性能の劣化はZn飛散ではなく炭素析出に起因することが分

かった。炭素析出を抑制するにはゼオライト中のブレンステッド(B)酸量を減らす必要があるが、B 酸は BTX の生成に不可欠とされる。また、B 酸はイオン交換サイトとしても機能するため、B 酸量が減少すると担持できる Zn 量も減少し、触媒性能の低下を招く。よって、より高い触媒性能を得るためには B 酸量を適切に制御することが重要である。そこで Zn/H-ZSM-5 を調製後に B 酸を取り除くポストシンセシス法が有効であると考えた。B 酸量を減らすにはゼオライト骨格内の 4 配位 Al を骨格外の 6 配位 Al へと脱 Al することになる。脱 Al 方法としてゼオライトを高温の水蒸気に曝す、水蒸気処理(ST) を 823 K で 1 h 行った。ST した Zn/H-ZSM-5 を用いてエタン脱水素芳香族化を 873 K で行った結果、ST なしの触媒と比較して大幅な触媒寿命の向上が確認された。反応後に触媒上の析出炭素を定量した結果、ST を行うことで炭素析出量が 1/10 以下に減少した。XRD や紫外可視分光法より、Zn は高分散に存在し、ZnO の存在は確認されなかったため、ST の有無に関わらず Zn はイオン交換サイトに Zn^{2+} カチオンとして存在していると考えられた。また、 ^{29}Si MAS NMR よりゼオライトの Si/Al 比を算出した結果、Zn の担持により脱 Al の進行が抑制されることが分かった。このことは Zn が占有するイオン交換サイトの Al は ST による脱 Al が起こりづらく、プロトンが占有しているイオン交換サイト (B 酸点) の Al が優先的に脱 Al されると考えられる。以上より、Zn/H-ZSM-5 に ST を行うことで、B 酸量の制御を実現し、これによって炭素析出が抑制され、エタン脱水素芳香族化に対する高い触媒性能が得られることを明らかにした。

続いて、芳香族化合物の生成経路を明らかにするために、接触時間を変化させ、異なるエタン転化率に対する生成物選択率の変化を調べた。反応は 873 K で行い、触媒は ST した Zn/H-ZSM-5 を使用した。結果として、エタン転化率の増加に伴ってエチレン選択率が単調に減少し、芳香族及びメタン選択率が単調に増加した。このことは、エチレンが一次生成物、芳香族及びメタンが最終生成物であることを示している。また、 C_3 及び C_4 炭化水素の選択率はあるエタン転化率までは増加し、それ以降は減少するという挙動を示した。このとき、選択率の減少が始まるエタン転化率の値は C_4 の方が小さかった。よって、 C_3 及び C_4 炭化水素は芳香族生成の中間生成物であり、エチレンが生成した後に C_4 , C_3 の順に逐次生成すると考えられた。また、それぞれの転化率における芳香族分布を調べると、低転化率領域ではベンゼンの割合が増加し、トルエンの割合が減少する挙動が確認された。エタン転化率の増加に伴い、ベンゼンの割合が徐々に減少、トルエンの割合が増加した。エチルベンゼン及びキシレンの割合はエタン転化率に依らず一定の値であった。Zn 担持量が異なる触媒についても同様の挙動を示したことから、Zn は芳香族の分布には影響を与えないと考えられた。エタン転化率の変化は生成する中間生成物の濃度に影響を与えることから、細孔内の C_3 , C_4 炭化水素の割合で芳香族分布が決まると考えられた。最後にエタン芳香族化において最終生成物であるメタンの生成を抑制するために、B 酸がメタン生成に与える影響を調べた。試験は Zn/H-ZSM-5 の下に H-ZSM-5 を積層して行った。下層に充填する H-ZSM-5 の B 酸量を制御することでエチレンから最終生成物に転換される過程における B 酸の役割が明らかになると考えた。結果として、B 酸量が増加すると芳香族及びメタン選択率が増加し、芳香族選択率とメタン選択率の間に線形性があることが分かった。次に、外表面の B 酸点を除去した H-ZSM-5 を用いて試験を行ったところ、除去前の場合と比較して、同程度の芳香族選択率を維持しつつ、メタン選択率が低下することが分かった。よって、メタンの生成は主にゼオライト外表面で進行し、B 酸点の位置を制御することで選択的な芳香族生成が実現できることを見出した。

第 6 章では第 2 章から第 5 章で明らかとなった内容を総括する。エタン脱水素では Ga への Ba 修飾により活性点の精密な制御を実現した。加えて、Mn の酸化還元能を利用し、redox 機構を発現させることで効率的にエタン脱水素が進行することを見出した。エタン脱水素芳香族化では、イオン交換サイトに担持された活性金属がエタン活性化を効率的に進行することを明らかにした。また、B 酸の量や位置を制御することで、BTX を選択的に生成できることを明らかにした。このように、様々な活性点制御を通してエタンをエチレン、BTX へと効率的に転換することが実現されたことで、今後のエタンを利用した化学プロセスの発展が期待される。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

(List of research achievements for application of doctorate (Dr. of Engineering), Waseda University)

氏名 齋藤 晃

印

(As of January, 2020)

| 種 類 別 (By Type) | 題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者 (申請者含む) (theme, journal name, date & year of publication, name of authors inc. yourself) |
|--------------------|--|
| ○論文 | <u>Hikaru Saito</u> , Hirofumi Seki, Yukiko Hosono, Takuma Higo, Jeong Gil Seo, Shun Maeda, Kunihide Hashimoto, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine, Dehydrogenation of ethane via Mars-van Krevelen mechanism over $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ perovskite under anaerobic conditions, <i>J. Phys. Chem. C</i> , 2019 , 123, 26272–26281, available online 7 October 2019. |
| ○論文 | Hirofumi Seki, <u>Hikaru Saito</u> , Kenta Toko, Yukiko Hosono, Takuma Higo, Jeong Gil Seo, Shun Maeda, Kunihide Hashimoto, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine, Effect of Ba addition to Ga- α - Al_2O_3 catalyst on structure and catalytic selectivity for dehydrogenation of ethane, <i>Appl. Catal. A: Gen.</i> , 2019 , 581, 23–30, available online 12 May 2019. |
| ○論文 | <u>Hikaru Saito</u> , Satoshi Inagaki, Kiria Kojima, Qiao Han, Tomohiro Yabe, Shuhei Ogo, Yoshihiro Kubota, Yasushi Sekine, Preferential dealumination of Zn/H-ZSM-5 and its high and stable activity for ethane dehydroaromatization, <i>Appl. Catal. A: Gen.</i> , 2018 , 549, 76–81, available online 22 September 2017. |
| ○論文 | <u>Hikaru Saito</u> , Ryota Terunuma, Kiria Kojima, Tomohiro Yabe, Shuhei Ogo, Haruaki Hirayama, Yukio Tanaka, Yasushi Sekine, Non-oxidative ethane dehydroaromatization on Co/H-ZSM-5 catalyst, <i>Chem. Lett.</i> , 2017 , 46, 1646–1649, available online 9 September 2017. |
| ○論文 | <u>Hikaru Saito</u> , Shun Maeda, Hirofumi Seki, Shota Manabe, Yuji Miyamoto, Shuhei Ogo, Kunihide Hashimoto, Yasushi Sekine, Supported Ga-oxide catalyst for dehydrogenation of ethane, <i>J. Jpn. Petrol. Inst.</i> , 2017 , 60(5), 203–210, available online 1 September 2017. |
| 論文(掲載決定) | Evgeny A. Uslamin, <u>Hikaru Saito</u> , Nikolay Kosinov, Evgeny A. Pidko, Yasushi Sekine, Emiel J. M. Hensen, Aromatization of ethylene over zeolite-based catalysts, <i>Catal. Sci. Technol.</i> , 2020 , in press, doi: 10.1039/C9CY02108F, available online 6 January 2020. |
| 論文 | Takuma Higo, <u>Hikaru Saito</u> , Shuhei Ogo, Yukihiko Sugiura, Yasushi Sekine, Promotive effect of Ba addition on the catalytic performance of Ni/LaAlO ₃ catalysts for steam reforming of toluene, <i>Appl. Catal. A: Gen.</i> , 2017 , 530, 125–131, available online 19 November 2016. |
| 講演 (口頭) | <u>Hikaru Saito</u> , Yukiko Hosono, Hirofumi Seki, Shun Maeda, Kunihide Hashimoto, Takuma Higo, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine, Promotive effect of Ba doping on redox properties of Mn in Ba-doped LaMnO ₃ for dehydrogenation of ethane, 49 th Petroleum-Petrochemicals Symposium of The Japan Petroleum Institute, Yamagata, Japan, October 2019. |
| 講演(ポスター) | <u>Hikaru Saito</u> , Satoshi Inagaki, Qiao Han, Ryota Terunuma, Tomohiro Yabe, Shuhei Ogo, Yoshihiro Kubota, Yasushi Sekine, High and stable activity of dealuminated Zn/H-ZSM-5 for ethane dehydroaromatization, 12 th Natural Gas Conversion Symposium, San Antonio, The United States of America, June 2019. |
| 講演(ポスター) | <u>Hikaru Saito</u> , Satoshi Inagaki, Qiao Han, Ryota Terunuma, Tomohiro Yabe, Shuhei Ogo, Yoshihiro Kubota, Yasushi Sekine, Dealumination of Zn/H-ZSM-5 by steam treatment for the suppression of coke formation in ethane dehydroaromatization, The 8 th Tokyo Conference on Advance Catalytic Science and Technology, Yokohama, Japan, August 2018. |

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

(List of research achievements for application of doctorate (Dr. of Engineering), Waseda University)

| 種 類 別 By Type | 題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者 (申請者含む) (theme, journal name, date & year of publication, name of authors inc. yourself) |
|------------------|--|
| 講演（口頭） | 斎藤 晃、稲垣 怜史、小嶋 希莉亜、窪田 好浩、小河 脩平、平山 晴章、田中 幸男、関根 泰、Zn/H-ZSM-5 によるエタン脱水素芳香族化反応、触媒学会第 120 回触媒討論会、愛媛、2017 年 9 月 |
| 講演（口頭） | 斎藤 晃、小嶋 希莉亜、小河 脩平、平山 晴章、田中 幸男、関根 泰、エタンの脱水素芳香族化における触媒探索、触媒学会第 118 回触媒討論会、岩手、2016 年 9 月 |
| 著書 | 矢部 智宏、斎藤 晃、小河 脩平、関根 泰、メタン転換・C1 化学におけるゼオライト、 <i>ナノ空間材料</i> 、エヌ・ティー・エス、 2016 , 第 3 章 8 節、288-295. |
| その他（講演（口頭）） | 斎藤 晃、比護 拓馬、杉浦 行寛、久保 浩一、小河 脩平、関根 泰、トルエン水蒸気改質における Ni/LaAlO ₃ 触媒への Ba 添加効果、石油学会第 64 回研究発表会、東京、2015 年 5 月 |