

Graduate School of Advanced Science and Engineering
Waseda University

博士論文審査報告書

論 文 題 目

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

Hikaru

SAITO

斎藤

晃

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

2020年2月

齋藤 晃君は、天然ガスに多く含まれるエタンを原料とした高付加価値化のための触媒プロセス研究について取り組み、高い性能を有する触媒を発見し、その作用機序を明らかにした。反応として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2つをターゲットとした。

彼の博士論文は6つの章より構成されている。第1章ではエタンの化学的利用に関し、従来手法であるスチームクラッキング、脱水素、脱水素芳香族化に関する過去の研究についてまとめ、課題を洗い出し本博士論文の目的を述べている。

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研究した結果をまとめている。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結果、Ga/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を発見した。触媒性能の更なる向上を目指し触媒構造を制御した結果、Ba添加によって析出炭素量が大幅に減少し、XRD、FE-TEM及びXAFS測定より、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。これをDFT計算でもエタン、エチレンの吸着エネルギーの観点から立証した。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。

次に第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研究を行った結果について述べている。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、様々なLa系ペロブスカイト型酸化物を介した酸化還元型のエタン脱水素について検討した。とりわけ、Laサイトの20%をアルカリ土類金属であるBaで置換した触媒が最も高い性能を示した。酸化還元の寄与を調べるため、水を供給せずに性能評価を行った結果、この触媒上でのエチレン生成速度は経時的に減少し、再び水を供給するとエチレン生成速度が元の水準まで回復した。また、水(H₂O)の代わりに重水(D₂O)を用いると、重水素(D₂)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が再酸化されていることを明らかにした。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機構で進行し高い活性を示すことを明らかにした。

第4章ならびに第5章ではエタン脱水素芳香族化について述べている。種々の活性金属をH-ZSM-5ゼオライト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、イオン交換法で調製したCo/H-ZSM-5はCo²⁺カチオンがイオン交換サイトのみに担持され、エタン芳香

族化に高い性能を示すことを明らかにした。さらにイオン交換法によって調製した Zn/H-ZSM-5 を水蒸気処理すると、高い性能を安定して長い時間示すことを明らかにした。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、水蒸気処理した高性能触媒において Zn はイオン交換サイトに Zn^{2+} カチオンとして存在し、 ^{29}Si MAS NMR より 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 は水蒸気処理による脱 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 されるためと考えた。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している。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ており、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を進めうることを見出している。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、芳香族を選択的に生成できることを明らかにした。このように彼の研究は、様々な活性点制御を通してエタンをエチレン、芳香族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、触媒化学の発展に寄与しうる新規性を持った研究であるとみなすことができる。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。

2020 年 1 月

審査員 (主査) 早稲田大学 教授 博士 (工学) 東京大学
関根 泰

Eindhoven University of Technology, Professor, Doctor of
Engineering from Eindhoven University of Technology, Emiel J. M.
Hensen

早稲田大学 客員教授 博士 (工学) 東京工業大学、
常木 英昭

早稲田大学 教授 博士 (工学) 早稲田大学
小柳津 研一