

Thu. Nov 12, 2020

Poster exhibition Room

Poster session

[P01-13] Poster sess. 1

1:30 PM - 3:00 PM Poster exhibition Room (3F/Conf. Room H1-2)

[P01] Effect of divalent cation on oil-water relative

permeability curve in Low Salinity Water Flooding

○Yusaku Ichi¹, Kazunori Abe¹, Hikari Fujii¹, Shigemi Naganawa¹ (1. Graduate School of International Resource Sciences, Akita University)

[P02] The impact of clay Minerals on Enhanced Oil

Recovery using SiO₂ Nanoparticle as a dispersion Medium for Sandstone

Kazunori Abe¹, ○Taisuke Inomata¹ (1. Graduate School of International Resource Sciences, Akita University)

[P03] Molecular species and reaction analysis of light cycle oil

○Morio Ueda¹, Mizuki Takemura¹, Masataka Nakashima¹, Nobuo Ashikawa¹, Hidehisa Kawamura¹ (1. Kyushu Environmental Evaluation Association)

[P04] Estimation of Hansen solubility parameter of molecular structures constituting asphaltene aggregate

○Kota Harada¹, Hideki Yamamoto¹, Masato Morimoto², Tsuyoshi Morita³, Haruo Kumagai⁴, Kouji Harano⁵, Teruo Suzuki⁶, Ryuzo Tanaka^{6,7} (1. Kansai University, 2. National Institute of Industrial Science and Technology, 3. Chiba University, 4. Hokkaido University, 5. The University of Tokyo, 6. Japan Petroleum Energy Center, 7. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

[P05] Quantitative structural analysis for disordered structure of Ziegler-Natta catalyst supports by X-ray total scattering

○Toru Wada^{1,2}, Gentoku Takasao¹, Patchanee Chammingkwan^{1,2}, Ashutosh Thakur¹, Minoru Terano^{1,2}, Toshiaki Taniike^{1,2} (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. The Dutch Polymer Institute)

[P06] Effect of chain length of reactant n-alkanes on the production of propylene and ethylene by catalytic cracking using phosphorus-modified ZSM-5

○Panya Wattanapaphawong^{1,2}, Prasert Reubroycharoen², Naoki Mimura¹, Osamu Sato¹, Aritomo Yamaguchi¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Chulalongkorn University)

[P07] Crystal phase control of zeolites in the OSDA and solvent free synthesis

○Yoshitaka Mizuno¹, Koji Miyake¹, Chang Yi kong¹ (1. Shizuoka University)

[P08] Synthesis of tetravalent hetero atoms incorporated Beta zeolites

○Ryoga Yashiro¹, Koji Miyake¹, Chang Yi Kong¹ (1. Shizuoka University)

[P09] Preparation and acid-base properties of inorganic-organic composite including di-*n*-alkyldimethylammonium

○Rena Akanuma¹, Masataka Ogasawara¹, Kanji Saito^{1,2}, Sumio Kato¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Akita University, 2. Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology, Waseda University)

[P10] Synthesis and application of organic-inorganic hybrid layered silicate materials using terminal organosilanes as silicon sources

○Yukiko Otsu¹, Yusuke Tsukamoto¹, Yuto Muguruma¹, Takuji Ikeda², Katsutoshi Yamamoto¹ (1. The University of Kitakyushu, 2. The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

[P11] Investigation of novel organic-inorganic hybrid materials having bridging organic groups

○Taiki Katayama¹, Kosei Yamashita¹, Koji Yamamoto¹, Takuji Ikeda², Katsutoshi Yamamoto¹ (1. The University of Kitakyushu, 2. The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

[P12] The effect of liquid flow rate and bed condition on the hydrodynamics in a trickle bed reactor

○Tomohiro Hayashi¹, Katsutoshi Nagaoka¹, Hiroshi Yamada¹ (1. Nagoya University)

[P13] Recovery of Phenols from Degraded Lignin over TiO₂-FeO_x catalyst and Its Characteristic Analysis

○Hiroya Ishimaru¹, Hiromi Aoki¹, Takuya Yoshikawa¹, Yuta Nakasaka¹, Yoshihito Koyama^{1,2}, Eri Fumoto³, Shinya Sato³, Teruoki Tago⁴, Takao Masuda¹ (1. Hokkaido University, 2. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 4. Tokyo Institute of Technology)

Fri. Nov 13, 2020

Poster exhibition Room

Poster session

[P14-26] Poster sess. 2

1:30 PM - 3:00 PM Poster exhibition Room (3F/Conf. Room H1-2)

2)

[P14] Exploration of low temperature active catalysts for oxidative coupling of methane using itemset mining
OTakaaki Kinoshita¹, Junya Ohyama², Hiroshi Yoshida², Jun Fujima³, Itsuki Miyazato³, Lauren Takahashi³, Keisuke Takahashi³, Takeaki Uno⁴, Shun Nishimura⁵, Masato Machida² (1. Graduate School of Science and Technology Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology Kumamoto University, 3. Hokkaido University, 4. National Institute of Informatics, 5. Japan Advanced Institute of Science and Technology)
1:30 PM - 3:00 PM

[P15] Methane oxidation by metal cation exchanged montmorillonite
OXUETING CHU¹, Son Dinh Le¹, Shun Nishimura¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

[P16] In Situ XAFS-DRIFT Analysis of Copper Mordenite during Partial Oxidation of Methane Using Molecular Oxygen
OAiri Hirayama¹, Junya Ohyama², Hiroshi Yoshida², Masato Machida² (1. Graduate School of Science and Technology Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology Kumamoto University)

[P17] Exploration of Active Structure of Fe Zeolite Partial Oxidation of Methane
OKazuki Sakamoto¹, Junya Ohyama², Hiroshi Yoshida², Masato Machida² (1. Graduate School of Science and Technology Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology Kumamoto University)

[P18] Structure and catalytic activity of Pt nano film for C₃H₈ oxidation
ORyo Shiomori¹, Hiroshi Yoshida^{2,3}, Junya Ohyama^{2,3}, Masato Machida^{2,3} (1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, 3. Unit of Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, Kyoto University)

[P19] Development of luminescent Eu³⁺ doped C₃N₄ nanosheet and application for selective VOC sensing
OTakaaki Murakami¹, Kohsuke Mori^{1,2}, Catherine Louis³, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. ESICB Kyoto Univ., 3. UPMC Univ.)

[P20] NO_x adsorption/desorption property of Pd catalysts supported on ZrO₂-based composite oxide

ODaiki Mochizuki¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

[P21] Hydroxymethylation of furoic acid by solid acid catalyst
OSho Inuduka¹, Le Dinh Son¹, Shun Nishimura¹ (1. JAPAN ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY 1990)

[P22] Effect of calcination temperature on Boehmite for cyclization of 2,5-hexanedione
OShun Nishimura¹, Yusaku Asai¹, Natsuki Takahashi², Son Dinh Le¹, Shintaro Ohmatsu¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Kanazawa University)

[P23] Deoxydehydration of erythritol to butadiene over ceria supported ReO_x-Ag catalyst
OKosuke Yamaguchi¹, Yoshinao Nakagawa¹, Masazumi Tamura², Keiichi Tomishige¹ (1. Tohoku University, 2. Osaka City University)

[P24] Deoxygenation reaction of bio-oil model compounds in catalytic cracking
OTakumi Onuma¹, Iori Shimada¹ (1. Shinshu University)

[P25] Efficient cultivation method for seaweed with possibility to yield high density glucose
OMasaru Okamoto¹ (1. Algae Culture Tec Inc.)

[P26] Supercritical carbon dioxide extraction of biomass fat-soluble components
OOsamu Sato¹, Masahide Sato¹, Mikihide Demura², Aritomo Yamaguchi¹ (1. Research Institute for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Faculty of Agriculture, Saga University)

Poster session

[P01-13] Poster sess. 1

Thu. Nov 12, 2020 1:30 PM - 3:00 PM Poster exhibition Room (3F/Conf. Room H1-2)

[P01] Effect of divalent cation on oil-water relative permeability curve in Low Salinity Water Flooding

○Yusaku Ichi¹, Kazunori Abe¹, Hikari Fujii¹, Shigemi Naganawa¹ (1. Graduate School of International Resource Sciences, Akita University)

[P02] The impact of clay Minerals on Enhanced Oil Recovery using SiO₂ Nanoparticle as a dispersion Medium for Sandstone

Kazunori Abe¹, ○Taisuke Inomata¹ (1. Graduate School of International Resource Sciences, Akita University)

[P03] Molecular species and reaction analysis of light cycle oil

○Morio Ueda¹, Mizuki Takemura¹, Masataka Nakashima¹, Nobuo Ashikawa¹, Hidehisa Kawamura¹ (1. Kyushu Environmental Evaluation Association)

[P04] Estimation of Hansen solubility parameter of molecular structures constituting asphaltene aggregate

○Kota Harada¹, Hideki Yamamoto¹, Masato Morimoto², Tsuyoshi Morita³, Haruo Kumagai⁴, Kouji Harano⁵, Teruo Suzuki⁶, Ryuzo Tanaka^{6,7} (1. Kansai University, 2. National Institute of Industrial Science and Technology, 3. Chiba University, 4. Hokkaido University, 5. The University of Tokyo, 6. Japan Petroleum Energy Center, 7. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

[P05] Quantitative structural analysis for disordered structure of Ziegler-Natta catalyst supports by X-ray total scattering

○Toru Wada^{1,2}, Gentoku Takasao¹, Patchanee Chammingkwan^{1,2}, Ashutosh Thakur¹, Minoru Terano^{1,2}, Toshiaki Taniike^{1,2} (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. The Dutch Polymer Institute)

[P06] Effect of chain length of reactant n-alkanes on the production of propylene and ethylene by catalytic cracking using phosphorus-modified ZSM-5

○Panya Wattanapaphawong^{1,2}, Prasert Reubroycharoen², Naoki Mimura¹, Osamu Sato¹, Aritomo Yamaguchi¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Chulalongkorn University)

[P07] Crystal phase control of zeolites in the OSDA and solvent free synthesis

○Yoshitaka Mizuno¹, Koji Miyake¹, Chang Yi kong¹ (1. Shizuoka University)

[P08] Synthesis of tetravalent hetero atoms incorporated Beta zeolites

○Ryoga Yashiro¹, Koji Miyake¹, Chang Yi Kong¹ (1. Shizuoka University)

[P09] Preparation and acid-base properties of inorganic-organic composite including di-*n*-alkyldimethylammonium

○Rena Akanuma¹, Masataka Ogasawara¹, Kanji Saito^{1,2}, Sumio Kato¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Akita University, 2. Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology, Waseda University)

[P10] Synthesis and application of organic-inorganic hybrid layered silicate materials using terminal organosilanes as silicon sources

○Yukiko Otsu¹, Yusuke Tsukamoto¹, Yuto Muguruma¹, Takuji Ikeda², Katsutoshi Yamamoto¹ (1. The University of Kitakyushu, 2. The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

[P11] Investigation of novel organic-inorganic hybrid materials having bridging organic groups

○Taiki Katayama¹, Kosei Yamashita¹, Koji Yamamoto¹, Takuji Ikeda², Katsutoshi Yamamoto¹ (1. The University of Kitakyushu, 2. The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

[P12] The effect of liquid flow rate and bed condition on the hydrodynamics in a trickle bed reactor

○Tomohiro Hayashi¹, Katsutoshi Nagaoka¹, Hiroshi Yamada¹ (1. Nagoya University)

[P13] Recovery of Phenols from Degraded Lignin over $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ catalyst and Its Characteristic Analysis

○Hiroya Ishimaru¹, Hiromi Aoki¹, Takuya Yoshikawa¹, Yuta Nakasaka¹, Yoshihito Koyama^{1,2}, Eri Fumoto³, Shinya Sato³, Teruoki Tago⁴, Takao Masuda¹ (1. Hokkaido University, 2. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 4. Tokyo Institute of Technology)

低塩分濃度水攻法における二価カチオンが油-水相対浸透率曲線に与える影響

(秋田大学大学院国際資源学研究科*) ○一 優作*、阿部 一徳*、藤井 光*、長縄 成実*

石油増進回収技術の一つである低塩分濃度水攻法 (Low Salinity Water Flooding: 以下 LSWF) は、石油貯留層に対して、随伴水を圧入する水攻法よりも低濃度の塩水を圧入し増進回収を目指すものである。LSWF の特徴として環境面での負荷が比較的小さく、操業コストが抑えられることが挙げられる。フィールド試験において増油効果が報告されているものの、他の EOR と比較し、本技術の増油メカニズムについては様々な議論がなされている。Sheng(2014)によると、現在までに 17 の増油メカニズムが提案されており、多様な増油メカニズムが提案される背景には、貯留岩ごとの特性の違いや、原油成分の組成など、多数の影響因子が同時に存在することが挙げられる。特に近年の研究では、塩水

中のイオン成分と原油の極性に焦点をあてた増油メカニズムの有効性が報告されている。そこで本研究では、原油に含まれる極性成分の有無に加えて、圧入水の塩構成(イオン成分、塩分濃度)が与える貯留岩表面の濡れ性への影響および増油効果について検討した。各種評価として、模擬貯留岩を用いて塩水-岩石-油間の接触角測定、油掃攻試験、塩水-油間の相対浸透率測定を実施した。各種実験は砂岩試料および炭酸塩岩試料を対象に実施し、油相として精製油および原油、水相に NaCl 水溶液(0.1%~4%)、CaCl₂ 水溶液 (0.1%~0.5%)、MgCl₂ 水溶液 (0.1%~0.5%)を用いた。精製油を用いた試験では岩石種にかかわらず一定の増油効果が確認された。以上より得られた内容を報告する。

SiO₂ ナノ粒子分散媒を用いた石油増進回収法における砂岩中の粘土鉱物の影響

(秋田大学大学院国際資源学研究科*) 阿部 一徳*, ○猪俣 泰祐*

SiO₂ ナノ粒子を用いた石油増進回収法は、砂岩貯留層での油回収率増加が広く報告されており、主な増油機構には貯留岩表面の濡れ性改善効果が挙げられている。一方で、貯留層条件下における SiO₂ ナノ粒子の安定性や挙動(吸着性・凝集性・長距離移動性)は不明瞭な点も多く、フィールド適用に向けては、ナノ粒子の材料特性を評価するとともに、砂岩の各含有鉱物等に焦点をあて、濡れ性改善効果との相関を検討する必要がある。砂岩に含まれる粘土鉱物は、一般的に砂岩の主成分である石英と異なる表面電荷を持つため、砂岩粒子の表面改質を目的とした SiO₂ ナノ粒子が、粘土鉱物表面には適切に機能しない可能性がある。また、カオリナイト等の粘土鉱物は親油性を示すため、砂岩

粒子表面と比較し油回収率へ与える影響が大きい。それゆえ、粘土鉱物種及び含有量の異なる砂岩を対象として、SiO₂ ナノ粒子が濡れ性改質に与える影響及び貯留岩中の SiO₂ ナノ粒子の安定性を検討することは重要である。本研究では、粘土鉱物の含有量が異なる砂岩コア、並びに表面電荷が異なる 2 種類の SiO₂ ナノ粒子を用いた掃攻試験を実施し、増油効果に与える影響及び SiO₂ ナノ粒子の吸着性を評価した。掃攻試験の結果、粘土鉱物量が少ない Berea 砂岩については、粘土鉱物の量が多い Bandera 砂岩と比較して高い増油効果を示した。さらに、Bandera 砂岩における掃攻試験では、Berea 砂岩と比較して、ナノ粒子の圧入前後で圧力が上昇する傾向を確認した。

分解軽質軽油の分子種分析および反応解析

*上田守男, 竹村瑞稀, 中嶋雅孝, 芦川信雄, 川村秀久 一般財団法人九州環境管理協会

1. はじめに

包括的二次元 GC(GC×GC)飛行時間型質量分析計(HRQTOFMS)で測定し、未知化合物の分子組成式を解析化合物の同定及び定量を試みた。なお、LCO について分析し若干の知見を得たので報告する。

2. 試料と測定

測定試料は、ライトサイクルオイル(LCO:分解軽質軽油)を選定し、測定に供した。測定は、アジレント・テクノロジー(株)社製の高分解能四重極飛行時間型質量分析計「7890B/7200B」に、GC×GC システムを装着して行った。

3. はじめに

LCOを分子種毎に分離し半定量分析を行うことができた。図1に示すように芳香族炭化水のナフタレン、ベンゼンなどが優先的であり、含硫黄化合物については、難脱硫性の化合物の存在比率を確認することができ、メチル基のメチル基の置換数については、分子量の軽いベンゼンなどで多く見られた。活性炭を使用し

た吸着試験では、脂肪族、芳香族及び硫黄系化合物でそれぞれ吸着特性に違いがあり、反応性の違いが確認された。

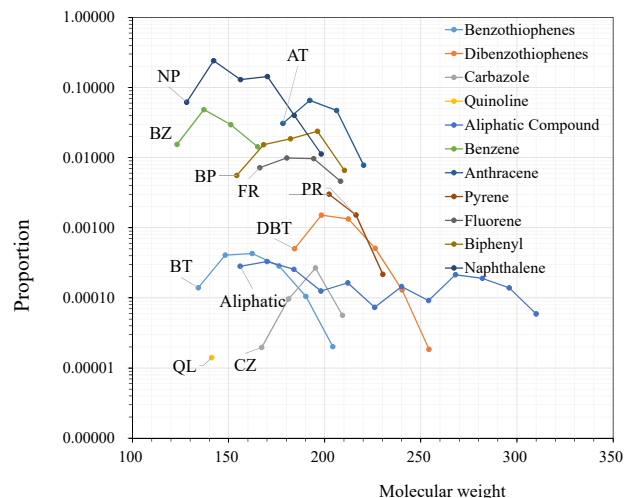


Fig.1 LGO Profiles

アスファルテン凝集体を構成する分子構造の Hansen 溶解度パラメータの推算

(関西大*・産総研**・千葉大***・北大****・東大*****・JPEC*****・出光*****)○原田孝太*・山本秀樹*・森本正人**・森田剛***・熊谷治夫****・原野幸治*****・鈴木昭雄*****・田中隆三*****

筆者らはアスファルテン凝集緩和の解析研究に、Hansen Solubility Parameter(HSP)を適用している。これまでに、アスファルテンを構成するモデル化合物を合成し、Hansen 溶解球法によって HSP を測定し、物質間の相溶性の評価を行ってきた。本研究では、アスファルテンを構成する多環式芳香族の HSP の推算に対応する、新規グループパラメータの開発を試みた。具体的には、グループ寄与法の一つである van Krevelen & Hoftyzer 法の推算範囲を拡張した JKU-HSP プログラム (JKU-HSP 法) の開発を行った。また、新規パラメータを用いた HSP の推算精度の評価は、Stefanis & Panayiotou

法 (S&P 法 2009) と比較した。アスファルテンモデル物質を構成する多環式芳香族の HSP を推算するために、これまでに報告のない 39 種の新規グループパラメータを決定した。新規パラメータの推算精度を評価するために、低分子の芳香族化合物 (422 種) に対して S&P 法 2009 と JKU-HSP 法の推算結果を比較した結果を Table 1 に示す。アスファルテンモデル物質に対して HSP 推算精度の向上および汎用性の拡大に成功した。

Table 1 Comparison of estimation accuracy for polycyclic aromatic

	R [(MPa) ^{1/2}]			Correlation coefficient R ² [%]		
	Average	Maximum	Minimum	δ_1	δ_2	δ_3
S&P method (424 materials)	3.1	15.2	0.2	0.698	0.719	0.824
JKU-HSP (422 materials)	2.7	13.2	0.2	0.712	0.719	0.905

Quantitative Structural Analysis for Disordered Structure of Ziegler-Natta Catalyst Supports by X-ray Total Scattering

(JAIST* · DPI**) ○Toru Wada^{*,**}, Gentoku Takasao^{*}, Patchanee Chammingkwan^{*,**},
Ashutosh Thakur^{*}, Minoru Terano^{**,}, Toshiaki Taniike^{*,**}

Activated MgCl_2 is an indispensable support material of heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. The structure determination for the activated MgCl_2 has solely relied on the analysis of broad powder X-ray diffraction (PXRD) patterns originated from its disordered structure, which has prohibited to establish an exclusive hypothesis on the structure of the MgCl_2 support. It has also been challenging to compare the catalysts with different performances in terms of the structure. By combining the synchrotron X-ray total scattering and simulation with MgCl_2 nanoparticle models, we successfully realized the quantitative structure determination of the activated MgCl_2 [1,2]. In this poster presentation, it is demonstrated that the structural difference among the catalysts with various donor compounds and prepared by different protocols.

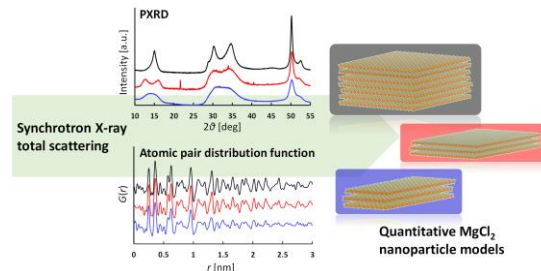


Figure 1. Graphical scheme of structural determination.

Acknowledgments

The work of Toru Wada, Patchanee Chammingkwan, Minoru Terano, and Toshiaki Taniike forms part of the research programme of DPI (P.O. Box 902, 5600 AX Eindhoven, the Netherlands), project #802.

[1] T. Wada et al., *J. Catal.*, **385**, 76–86 (2020).

[2] T. Wada et al., *Catalysts*, **10**, 1089 (2020).

Effect of chain length of reactant *n*-alkanes on the production of propylene and ethylene by catalytic cracking using phosphorus-modified ZSM-5

(AIST *, Chulalongkorn University **) ○Panya Wattanapaphawong*,**,
Prasert Reubroycharoen**, Mimura Naoki*,
Osamu Sato*, Aritomo Yamaguchi*

Light olefins such as ethylene and propylene are widely used to produce plastics in many manufacturing industries, and the demand for them is increasing. A technique for the conversion of heavy naphtha to light olefins will be needed; thus, the different length of *n*-alkane hydrocarbon (C5-C8) to light olefins was investigated by using phosphorus-modified ZSM-5. The results revealed that the difference of carbon chains length had the effect on the

yield of ethylene and propylene. We found that yields of propylene and ethylene increased with increasing carbon number of the reactant hydrocarbon, and that the total yield of ethylene and propylene from *n*-octane cracking using P-ZSM-5 at 923 K reached 64.5 C%. The conversion of *n*-octane remained more than 90% even after 30 h reaction at 923 K.

OSDA & Solvent free 合成におけるゼオライトの結晶構造制御

(静岡大学) ○水野祥堯, 三宅浩史, 孔昌一

近年、本研究グループでは、メカノケミカル処理と蒸気合成法を駆使したゼオライトの **OSDA & Solvent free** 合成を開発した。本手法は、低コストかつ環境低負荷であるため、実用化に適している。しかし、この手法で合成できる単相のゼオライトは非常に少ない現状である。そこで、本研究では、**Si/Al** 比と結晶化温度を詳細に変化させることによって、**OSDA & Solvent free** 合成法におけるゼオライトの結晶構造制御を試みた。

その結果、ANA、CAN、GIS、SOD、FAU、LTA 型の単相のゼオライトを得ることに成功した。高い **Si/Al** 比の条件下では、結晶化温度の上昇に伴って、FAU、GIS、ANA 型の順にゼオライトの結

晶構造が変化した。一方で、低い **Si/Al** 比の条件下では、結晶化温度の上昇に伴って、LTA、SOD、CAN 型の順にゼオライトの結晶構造が変化した。この結果から、それぞれゼオライトの **T** 原子密度と結晶化温度の相関も得ることができた。結晶化温度の上昇に伴って、得られるゼオライトの **T** 原子密度も上昇した。つまり、**T** 原子密度が高いゼオライト程、安定であることが示唆された。

本研究により、ゼオライトの **OSDA & Solvent free** 合成における、結晶化温度と **Si/Al** 比との相関を明らかにし、本方法で単相ゼオライトを合成する際の明確な指針を示すことができた。

異種 4 価原子を導入した Beta ゼオライトの合成

(静岡大学) ○八代 涼雅, 三宅 浩史, 孔 昌一

ゼオライトは、分子レベルの均一なマイクロ孔を持つため、分子の大きさに篩い分けることが出来る形状選択性を示す。また、ゼオライトの Al 原子は、負に帯電しており、全体の電荷補償のためにカチオンが Al 原子近傍に存在する。これらのカチオンは、別のカチオンと入れ替わるため、ゼオライトはイオン交換能を持つ。このカチオンがプロトンのときには、ブレンステッド酸として働く。これらの機能を生かして、ゼオライトは、触媒として幅広く用いられている。

近年、本研究グループでは、ゼオライト触媒の更なる高機能化に向けて、Al 原子の代わりに異種原子である Fe, Ga を導入した Beta ゼオライトの

合成に成功した。その際に、酸強度が弱くなり、過度な逐次反応を抑制できることが明らかになった。そこで、本研究では、Beta ゼオライトの 3 価の Al 原子ではなく、4 価である Si 原子の代わりに異種 4 価原子(Ti, Sn, Ge)を導入することにより、新しい触媒能の発現を試みた。

すべての原子をゼオライトの骨格に導入することに成功した。特に、Ti や Ge では、高含有に導入することに成功し、NH₃-TPD による酸強度の測定において、異種 4 価原子の導入量の増加に伴って、ブレンステッド酸由来のピークが高温側にシフトしていることが確認できた。

層間にジアルキルジメチルアンモニウムを含む 有機無機複合体の酸塩基特性

(秋田大院理工*, 早大材研**) ○赤沼玲奈*, 小笠原正剛*, 齊藤寛治***, 加藤純雄*

層状ペロブスカイト型化合物 $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ とアルキルトリメチルオニウムイオンから得られる有機無機複合体には、酸点と塩基点が共存していることが報告されている。本研究では有機種としてオクチル鎖を 2 本有する有機種を用いて複合体を調製し、酸塩基特性を評価した。

有機種として *n*-オクチルトリメチルアンモニウムブロミド (C_8TMABr) またはジオクチルジメチルアンモニウムブロミド ($\text{C}_8\text{C}_8\text{DMABr}$) を用いて得られた複合体を $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_8\text{TMA}$, $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_8\text{C}_8\text{DMA}$ と表記する。XRD 測定より $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_8\text{TMA}$ には $d = 2.71 \text{ nm}$, $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_8\text{C}_8\text{DMA}$ には $d = 3.22 \text{ nm}$ の回折ピークが見られた。 $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の d_{001} は 1.44 nm であり, $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_8\text{C}_8\text{DMA}$ の増加分は直鎖オクチル基よりの長さよりも大きいことから, $\text{C}_8\text{C}_8\text{DMA}$ は 2 分子層で存在しているこ

とが示唆された。

Table 1 に各触媒を用いたときの酸塩基連続反応結果を示す。いずれの複合体でも、ベンズアルデヒドジメチルアセタール (BDMA) の脱アセタール化によりベンズアルデヒドが生成し、さらにその一部がシアノ酢酸エチルと反応しシアノケイ皮酸エチルが得られた。 $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_8\text{C}_8\text{DMA}$ の方が、シアノケイ皮酸エチルの収率が高くなったのは、複合体中の有機種量が多く塩基触媒活性が高くなったためと推定される。

Table 1 各触媒を用いたときの酸塩基連続反応結果

触媒	BDMA 転化率 (%)	選択率 (%)	
		ベンズ アルデヒド	シアノケイ皮酸 エチル
$\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_8\text{TMA}$	97	96	3.4
$\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_8\text{C}_8\text{DMA}$	97	91	8.5

ベンズアルデヒド・ジメチルアセタール (BDMA) : 水 : シアノ酢酸エチル : アセトニトリル : 触媒 = 1 mmol : 1 mmol : 1 mmol : 2 mL : 30 mg, 343 K, 3 h.

末端有機シランを原料とする有機-無機ハイブリッド型層状シリケート 合成と層間導入

(北九大*, 産総研**) ○大津 柚紀子*, 塚本 悠介*, 六車 勇登*
池田 卓史**, 山本 勝俊*

末端メチル基を持つ methyltrimethoxysilane をケイ素源とし、既報¹⁾と同様の手法により結晶性層状物質 KCS-11 を合成した(Fig.1(a)). この物質を室温で 24 時間、エタノール中で処理したところ、回折ピークの低角度側へのシフトが見られ(Fig.1(b)), エタノール分子の層間への導入が示唆された. 一方、水や炭化水素中で処理した場合にはピーク位置の変化は見られなかった(Fig.1(c), (d)). この分子選択的な層間導入挙動は KCS-11 層間の表面特性に起因すると思われる.

1) K. Yamamoto et al., *RSC Adv.* **9** (2019) 2641.

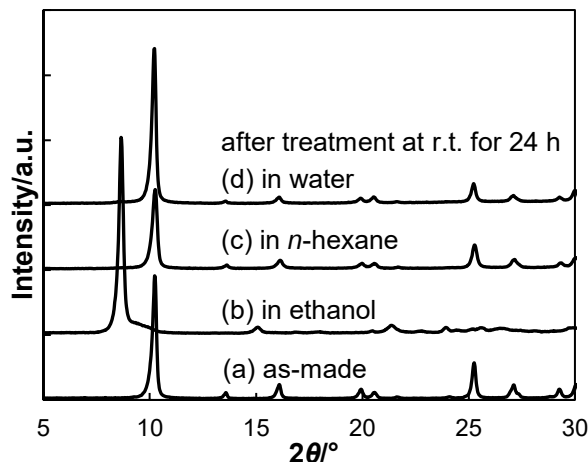


Fig. 1 溶媒処理前後の KCS-11 の XRD パターン.

架橋有機基を持つ有機-無機ハイブリッド化合物の開発

(北九大*, 産総研**) ○片山 泰規*, 山下 功誠*, 山本 康司*
池田 卓史**, 山本 勝俊*

架橋有機基を持つ有機シラン bis(triethoxysilyl)-benzene (BTEB)をケイ素源に用い、ゼオライト様結晶性三次元骨格を形成させることを試みた。Tetramethyl ammonium を有機 SDA として KCS-7 (Fig. 1(a)) を結晶化できることをすでに報告しているが¹⁾, 異なる有機 SDA あるいは無機塩を水熱合成時に共存させることにより, 同じ BTEB から異なる結晶相 (例えば, Fig.1 (b)~(d)) が得られることを明らかにした。

本研究の一部は北九州産業学術推進機構の助成を得て行われた。

1) 石油学会 JPIJS ポスターセッション P16 (2017).

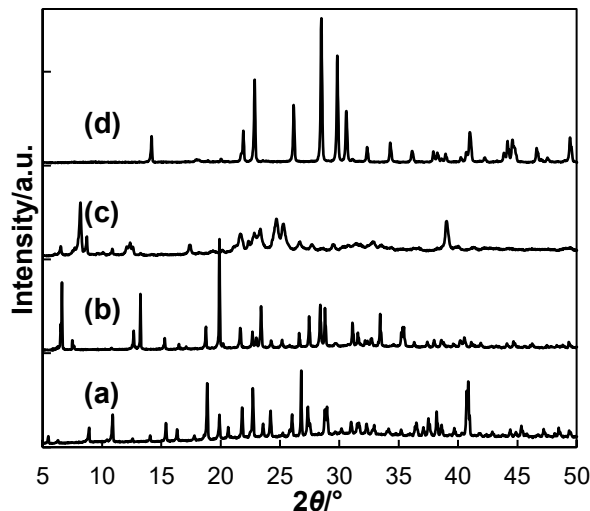


Fig. 1 BTEB から得られた生成物の XRD パターン.

トリクルベッドリアクタ内の液流れに与える 液流量及び充填物の状態の影響

(名大院・工)○林知広・永岡勝俊・山田博史

トリクルベッドリアクタを用いた触媒評価は液が均一に流れているとして行われるが、実際の装置内の液は均一でない可能性がある。本研究では均一流れ、不均一流れの境界となる条件を求めることにより、実験室スケールでの触媒評価が正しく行える実験条件の選定指針を与えることを目的とする。

第一段階として、液回収口を同心円状に3つに分けた装置を試作した。そして、ガス吸収を行い3つの流出液の流速と吸収量を測定することで、気液流量が液挙動やリアクタの性能へ与える影響について検討した。

充填物に5mmのガラスビーズを用いて実験を行ったところ、液流量2 L/min、ガス流量2.5 L/min以下の条件においては、液は不均一に流れた。また、実験を行うたびに異なる液の流れ方を示し3つの流出液の流速、ガス吸収量共に再現性を示さなかった。液流量3.5 L/min、ガス流量5.0 L/minの条件においても液は不均一に流れた。しかし、流出液の流速、ガス吸収量共に再現性を示し、壁面側の流出液のガス吸収量が小さくなるという傾向を得た。これは、充填物上ではなく壁を伝う液が原因であると考えられる。

TiO₂-FeO_x 触媒を用いた可溶化リグニンからのフェノール類回収とその触媒特性解析

(北海道大*, 出光興産**, 産総研***, 東京工業大学****) ○石丸裕也*, 青木裕美*, 吉川琢也*, 中坂佑太*, 小山啓人*, **, 麓恵里***, 佐藤信也***, 多湖輝興****, 増田隆夫*

FeO_xにTiO₂を複合することで可溶化リグニンからのフェノール回収率が向上する. この要因を明らかにするため, 触媒の特性解析およびGuaiacol (フェノール類のモデル物質) の分解挙動を検討した. H₂-TPR において TiO₂ 複合の有無に依らず酸素脱離量は変化しなかったことから, 格子酸素による酸化分解能は同等と考えられる. 一方, 電荷密度解析 (Mulliken 法) より TiO₂-FeO_x は FeO_x に比べ Fe-O 間の電荷密度差が約 12 %増加することから TiO₂ の複合化による酸・塩基特性の向上が考えられる.

Guaiacol の接触分解反応では, TiO₂-FeO_x は FeO_x と比べ約 6 倍のフェノール収率を示した. これは Guaiacol からのメトキシ基の脱離が促進されたためである. FeO_x に TiO₂ を複合させることにより, 酸・塩基特性が向上し, 可溶化リグニンの酸化分解で生成したフェノール類からのメトキシ基の脱離が促進されることで FeO_x に比べフェノール収率が向上したと考えられる.

[謝辞]本研究は JST の ALCA (Grant Number JPMJAL1206) の助成により行われた.

Poster session

[P14-26] Poster sess. 2

Fri. Nov 13, 2020 1:30 PM - 3:00 PM Poster exhibition Room (3F/Conf. Room H1-2)

[P14] Exploration of low temperature active catalysts for oxidative coupling of methane using itemset mining

OTakaaki Kinoshita¹, Junya Ohyama², Hiroshi Yoshida², Jun Fujima³, Itsuki Miyazato³, Lauren Takahashi³, Keisuke Takahashi³, Takeaki Uno⁴, Shun Nishimura⁵, Masato Machida² (1. Graduate School of Science and Technology Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology Kumamoto University, 3. Hokkaido University, 4. National Institute of Informatics, 5. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

1:30 PM - 3:00 PM

[P15] Methane oxidation by metal cation exchanged montmorillonite

OXUETING CHU¹, Son Dinh Le¹, Shun Nishimura¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

[P16] In Situ XAFS-DRIFT Analysis of Copper Mordenite during Partial Oxidation of Methane Using Molecular Oxygen

OAiri Hirayama¹, Junya Ohyama², Hiroshi Yoshida², Masato Machida² (1. Graduate School of Science and Technology Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology Kumamoto University)

[P17] Exploration of Active Structure of Fe Zeolite Partial Oxidation of Methane

OKazuki Sakamoto¹, Junya Ohyama², Hiroshi Yoshida², Masato Machida² (1. Graduate School of Science and Technology Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology Kumamoto University)

[P18] Structure and catalytic activity of Pt nano film for C₃H₈ oxidation

ORyo Shiomori¹, Hiroshi Yoshida^{2,3}, Junya Ohyama^{2,3}, Masato Machida^{2,3} (1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, 3. Unit of Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, Kyoto University)

[P19] Development of luminescent Eu³⁺ doped C₃N₄ nanosheet and application for selective VOC sensing

OTakaaki Murakami¹, Kohsuke Mori^{1,2}, Catherine Louis³, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. ESICB Kyoto Univ., 3. UPMC Univ.)

[P20] NO_x adsorption/desorption property of Pd catalysts supported on ZrO₂-based composite oxide

ODaiki Mochizuki¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

[P21] Hydroxymethylation of furoic acid by solid acid catalyst

OSho Inuduka¹, Le Dinh Son¹, Shun Nishimura¹ (1. JAPAN ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY 1990)

[P22] Effect of calcination temperature on Boehmite for cyclization of 2,5-hexanedione

OShun Nishimura¹, Yusaku Asai¹, Natsuki Takahashi², Son Dinh Le¹, Shintaro Ohmatsu¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Kanazawa University)

[P23] Deoxydehydration of erythritol to butadiene over ceria supported ReO_x -Ag catalyst

○Kosuke Yamaguchi¹, Yoshinao Nakagawa¹, Masazumi Tamura², Keiichi Tomishige¹ (1. Tohoku University, 2. Osaka City University)

[P24] Deoxygenation reaction of bio-oil model compounds in catalytic cracking

○Takumi Onuma¹, Iori Shimada¹ (1. Shinshu University)

[P25] Efficient cultivation method for seaweed with possibility to yield high density glucose

○Masaru Okamoto¹ (1. Algae Culture Tec Inc.)

[P26] Supercritical carbon dioxide extraction of biomass fat-soluble components

○Osamu Sato¹, Masahide Sato¹, Mikihide Demura², Aritomo Yamaguchi¹ (1. Research Institute for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Faculty of Agriculture, Saga University)

アイテムセットマイニングを用いたメタン酸化カップリング反応における 低温活性を示す触媒組成の探索

(熊本大*, 北海道大**, 国立情報学研***, 北陸先端大****)

○木下 卓明*, 大山 順也*, 芳田 嘉志*, 藤間 淳**, 宮里 一旗**,
高橋 ローレン**, 高橋 啓介**, 宇野 毅明 ***, 西村 俊****, 町田 正人*

種々の金属酸化物を用いてメタン酸化カップリング反応を行い、反応の低温化に有効な触媒組成を探索した。単一金属酸化物で比較を行うと希土類元素を含む酸化物触媒が 500 °C から活性を示し、OCM の低温化に希土類酸化物が有効であることが分かった。参照触媒の $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ は低温活性を示さなかった。さらに、希土類酸化物である酸化ランタンに Zn, Ag, In を修飾すると反応温度が低下し、かつ C_2 化合物の収率が上昇することを見出した。また修飾量や担体を変更

した場合の実験も行った。各触媒における C_2 収率を各温度での反応挙動で教師なし機械学習によってグループ化した。低温活性を示した触媒グループの元素に共通の性質を頻出アイテムセットマイニングによって分析することで、新たな触媒組成が提案された。提案された触媒として Al または Ag を修飾した酸化イットリウム触媒を調製し、活性試験したところ低温活性を示した。

本研究は JST, CREST, JPMJCR17P2 の支援を受けたものである。

金属カチオン交換モンモリロナイトによるメタン酸化

(北陸先端大院) ○CHU Xueting, LE Dinh Son, 西村 俊

天然ガスは豊富なエネルギー資源であり、主成分のメタンから化学製品の原料として有用なメタノールを直接合成する方法が注目されている。これまでに、Fe や Cu をイオン交換したゼオライトや貴金属合金を用いたメタノールの直接合成が検討されている。¹⁾ ここでは、様々な金属カチオンを層間にイオン交換することで、多様な酸性質および金属の配位構造の形成が可能なモンモリロナイトの特徴に着目し、²⁾ 過酸化水素を酸化剤としたメタン酸化によるメタノール合成を検討した。

Na⁺型モンモリロナイト (クニピア-F) を前駆体とし、およそ 30 種類の金属をカチオン交換す

ることで金属含有モンモリロナイトを調製した (H⁺, Li⁺, K⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Pd²⁺, Al³⁺, La³⁺, Ga³⁺, Cr³⁺, Au³⁺, In³⁺, Eu³⁺, Yb³⁺, Dy³⁺, Zr⁴⁺, Pt⁴⁺, Nd³⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺, Ca²⁺, W⁶⁺, Gd³⁺, Ir⁴⁺ など)。メタン酸化は、PTFE 内筒オートクレーブ中に、触媒 50 mg, 超純水 8 ml, 過酸化水素 517 μ l, 加圧メタン 3 MPa を密閉し、60°C で 90 分反応させることにより検証した。反応溶液を ¹H-NMR 分析することで、生成物の定量・定性を行った。

現在の結果では、鉄イオン交換モンモリロナイト触媒で、メタノールの生成が確認できた。

1) K. T. Dinh *et al.*, *ACS Catal.* 2018, 8, 8306.

2) D. K. Dutta *et al.*, *Catal. Rev.* 2015, 57 257.

分子状酸素を用いたメタン部分酸化反応中の 銅モルデナイト触媒の In Situ XAFS-DRIFT 解析

(熊本大*)

○平山愛梨*, 大山順也*, 芳田嘉志*, 町田正人*

メタノールは化学製品の原料として有用である。現行の工業プロセスでは、水蒸気改質を含む二段階反応によりメタンから間接的にメタノールが合成される。これには高温高压条件が必要であり、エネルギーおよびコスト削減のため直接合成技術が求められている。銅ゼオライトはメタンのメタノールへの選択酸化に有効であることが知られている。本研究では銅ゼオライトを用いて分子状酸素を酸化剤とした流通系のメタンからのメタノール直接合成を行い、触媒活性を示した銅ゼオライトについて反応下での銅の変化を In

Situ XAFS-DRIFT 解析によって調べた。

流通式反応試験で $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ を流入した場合、生成物としてメタノールとホルムアルデヒドが検出された。生成量から算出した 25 時間でのターンオーバーナンバーは最も高い触媒で 16 となった。活性に差が見られたサンプルでそれぞれ In Situ XAFS-DRIFT 解析を行った結果、本反応における触媒サイクルの鍵はゼオライト中の銅の 1 価から 2 価への酸化であることが分かった。

本研究は JST、CREST、JPMJCR17P2 の支援を受けたものである。

メタンの部分酸化に活性を示す鉄含有ゼオライトの探索

(熊本大) ○坂本 和輝, 大山 順也, 芳田 嘉志, 町田 正人

天然ガスの主成分であり豊富に存在するメタンを, 化学原料であるメタノールに変換する技術が注目を集めている. 本研究では, 調製した鉄ゼオライトを用いて過酸化水素を酸化剤としたメタンの酸化を行った. 骨格構造、鉄の含有量およびシリカアルミナ比, 鉄まわりの局所構造が触媒活性に与える影響を調べ, メタンの部分酸化反応に有効な鉄含有ゼオライトの構造を探索した.

種々のゼオライトを用いてイオン交換法で鉄ゼオライトを調製した. 反応はバッチ式反応装置で行い, 酸化剤として過酸化水素を用いた. 反応後の溶液を $^1\text{H-NMR}$ で分析した結果, 生成物としてメタノール, メタンの過酸化物, ギ酸が検出さ

れた. メタノール、メタンの過酸化物の合計量は, MOR 型鉄ゼオライトがその他の骨格構造に比べて大きい傾向にあった. MOR 型ゼオライトでは, 鉄含有量が低くなるにつれ生成物量が向上した. メタノール, メタンの過酸化物, ギ酸のうちのメタノールとメタンの過酸化物の選択率についても, 少ない鉄含有量の MOR 型が高い値を示した. MOR 型において, 鉄含有量の減少はギ酸を抑え, メタノールおよびメタンの過酸化物の生成濃度を増加させる効果を有する.

本研究は JST-CREST, JPMJCR17P2 の支援を受けたものである.

Pt ナノ薄膜の構造と C₃H₈ 酸化活性

(熊本大*, 京大触媒電池**)

○塩盛 凌*, 芳田 嘉志*,**, 大山 順也*,**, 町田 正人*,**

C₃H₈ を始めとする炭化水素は燃料として広く利用される一方で、工業利用に際して未燃炭化水素の排出が課題である。本研究では C₃H₈ の触媒燃焼に有効な金属薄膜触媒の開発を目的とした。

アークプラズマ(AP)法を用いて、ステンレス(SUS)箔の片面に様々な金属 M を照射した(M/SUS)。また Zr と M を逐次照射して Zr 中間層を有する金属薄膜(M/Zr/SUS)を調製した。3×30 mm²の短冊状試料を用いて、ガス流量 100 mL min⁻¹, ガス組成 400 ppm C₃H₈, 2000 ppm O₂, He balance の酸素過剰率 λ = 1 の条件で昇温法(10 °C min⁻¹)による触媒性能評価を行った。キャラクタリゼーションには XRD と XPS を用いた。

SUS 上に析出した Pt 層の厚さは数 nm で、Zr 中間層の厚さは約 250 nm であった。また、Pt 層は強い(111)配向性を示した。C₃H₈-O₂ 反応活性において Pt/SUS は 200 °C 付近から反応を開始したが、約 320 °C において失活がみられた。これは熱負荷による表面 Pt の凝集が原因であると考えられ、Zr 中間層の導入によって抑制できることが分かった。その結果、380 °C における C₃H₈ 転化率は 96%に到達した。本触媒の TOF は粉末触媒(Pt/Al₂O₃)と比較して約 70 倍高く、Pt の構造をナノ粒子から薄膜にすることで単位表面積あたりの触媒性能が飛躍的に向上することが明らかになった。

発光性 Eu^{3+} ドープ C_3N_4 ナノシートの創製と 選択的 VOC センシングへの応用

(阪大院工*, 京大 ESICB**, ソルボンヌ大***)

○村上 貴瑛*, 森 浩亮***, ルイス キャサリン***, 山下 弘巳***

希土類金属 Eu^{3+} 錯体は VOC を初めとする種々のセンサーとして応用されているが、有機配位子が高価であり、またその安定性に課題が残る。本研究では、剥離した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (nanoC_3N_4) の heptazine ユニット中にシングルアトムの希土類金属 Eu^{3+} をドープした $\text{Eu/nanoC}_3\text{N}_4$ を調製した。

HADF-STEM、 Eu L^{III} -edge XAFS、および XPS 分析結果から、 C_3N_4 の欠陥サイトにシングルサイトの Eu^{3+} がドープされ、その周りに C_3N_4 骨格の 6 つの窒素が存在していることが分かった。また、 $\text{Eu/nanoC}_3\text{N}_4$ は励起波長 350nm、室温において、

Eu 錯体同様 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 遷移 ($J = 0-4$) 由来の発光を示す。

VOC の一つであるシクロヘキサンでセンシング特性を評価すると、暴露時間の経過とともに Eu^{3+} 由来の発光が消光された。同様にアセトンでも同じセンシング特性を確認したが、ホルムアルデヒドやクロロホルム、ピリジン、ベンゼン等では確認できなかった。この選択性の発現には、 Eu サイトへの VOC の吸着が重要なファクターであることを DFT 計算より明らかにした。

酸化ジルコニウム系複合酸化物に担持したパラジウム触媒の NO_x 吸放出特性

(名古屋工大) ○望月 大輝, 羽田 政明

ディーゼル車の排出ガスは、地球温暖化や酸性雨といった環境問題を引き起こす原因の一つとして問題視されている。排出ガスの浄化には触媒が用いられており、ディーゼル車から排出される NO_x は尿素 SCR により浄化される。しかし、尿素 SCR の浄化性能は 200°C 以下では低いため、低温 NO_x を吸着させ、尿素 SCR が作動する温度域で NO_x を脱離する NO_x 吸着材の研究が進められている。本研究では、酸化ジルコニウムに様々な第 2 成分を添加した複合酸化物にパラジウムを担持した触媒を調製し、NO_x 吸放出特性に対する固体酸性の影響を検討した。

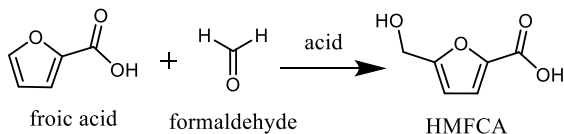
市販 ZrO₂ に含浸法により第二成分 (W, Ta, Nb,

Mo, Al, Fe) を添加したところ、XRD 測定より結晶構造に影響を与えないこと、1-ブテン異性化反応より Ta, Al, Fe を添加することで酸特性が低下することがわかった。吸着 CO 種の IR 測定からはパラジウムの表面状態に酸特性との関連性は見られなかった。50°C で NO_x 吸着量を測定し、続いての昇温実験により脱離挙動を評価した結果、Fe を添加することで NO_x 吸着量の増大と脱離温度の低温化が見られた。Al 添加は Fe 添加触媒と類似の傾向が見られたが、その他の第二成分の添加により NO_x 吸着量は減少した。担体の酸特性と NO_x 吸着量 (脱離量) に火山型の相関性が見られ、担体の酸特性制御の重要性が示唆された。

固体酸触媒によるフロ酸のヒドロキシメチル化

(北陸先端大学) ○犬塚 匠・LE Dinh Son・西村 俊

フロ酸 (2-フランカルボン酸) は、バイオマス由来化合物であるフルフラールの酸化生成物であり、ヒドロキシメチル化することにより得られる HMFCA (5-ヒドロキシメチル-2-フランカルボン酸) は、ポリエステル等の原料として有望である。イオン交換樹脂およびゼオライトを用いたフラン化合物のヒドロキシメチル化が報告されているが^{1,2)}、主に収率改善の課題がある。ここでは、さまざまな固体酸触媒を用いたフロ酸のヒドロキシメチル化を検討した。



種々のイオン交換樹脂およびゼオライトを比較検討した結果, Amberlyst-15 触媒で最大収率 41%を得ることができた. ゼオライトの中では β 型(Si/2Al = 104)触媒が収率 23%と比較的高い活性を示し, Y 型や CHA 型などは活性が低かった. また, ゼオライト触媒では反応後に黒い変色が認められた. 現在, ゼオライト触媒の黒色化の抑制と収率向上を目的に, 表面修飾による触媒性質の改善を検討している.

1) S. Nishimura, A. Shibata, K. Ebitani, ACS Omega 3 (2018) 5988.

2) S. Nishimura, A. Shibata, Catalysts 9 (2019) 314.

ベーマイトを用いた 2,5-ヘキサンジオンの環化反応における焼成温度の影響

(北陸先端大 1*, 金沢大 2**) ○西村俊 1*, 浅井優作 1*
高橋夏樹 2**, LE Dinh Son 1*, 大松新太郎 1*

固体触媒を用いたバイオマス資源の化成品・燃料へのアップグレーディングは、持続可能な資源循環型社会の実現に資する技術である。近年、我々の研究室では、ベーマイト (AlOOH) や酸化アルミニウム (Al_2O_3) が、2,5-ヘキサンジオンの分子内アルドールによる 3-メチル-2-シクロペンテン (MCP) 合成反応に優れた触媒性能を発現することを報告した。¹⁾ しかし、多様な酸化アルミニウム様化合物の構造特性と触媒性能の関連は明らかとなっていない。本発表では、異なる温度を用いて焼成した AlOOH の構造変化とその触媒挙動の関連について検討した。

AlOOH の TG-DTA 測定の結果から、200℃付近までの吸熱を伴う単調な質量減少、500℃付近の急激な質量減少が認められた。XRD から焼成温度の違いにより AlOOH , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ に由来する回折パターンが出現することが分かった。 N_2 比表面積は 600℃以上から急激に減少し、酸量 (NH_3 パルス) は焼成温度の増加に伴い単調減少した。回文式を用いた MCP 生成活性は AlOOH よりも Al_2O_3 が高い傾向を示し、フロー式反応における活性挙動の追跡からは、触媒の持続性や再活性化が課題であることが分かった。

1) *Fuel Proc. Technol.*, **196**, 106185 (2019).

セリア担持 $\text{ReO}_x\text{-Ag}$ 触媒によるエリスリトールからブタジエンへの脱酸素脱水(DODH)反応

(東北大院工*, 大阪市大人工光合成セ**) ○山口功祐*, 中川善直*

田村正純**, 富重圭一*

合成ゴムの原料として知られているブタジエンは、現在石油から合成されているが、枯渇の懸念があるためバイオマス資源からの合成が求められている。エリスリトールは発酵により得られる C4 の糖アルコールで、これを脱酸素脱水(DODH)反応させることでブタジエンに変換することが期待されている。当研究室より $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ 触媒による反応が報告されているが(収率 81 %)、反応速度、触媒コスト、金粒子径のコントロールに問題がある。そこで本研究では、 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ 触媒の問題点を解決するため、Au 以外の金属を添加して検討を行った。金属スク

リーニングの結果から、Ag を添加すると最も活性が高かった。 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒を用いた反応の経時変化を調べると 20 時間程度でブタジエンの収率は最大となり(収率 86 %)、この収率は $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ を用いた文献値より高いものであった。 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ を用いた場合には反応時間 24 時間で得られた収率を、 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒では反応時間 4 時間でほぼ実現できたという結果から、6 倍程度反応が速く進行したと考えられる。無溶媒で反応を行った場合、初期の反応速度は劣るものの 1,4-ジオキサン溶媒を用いた場合と同様ブタジエンが高収率で得られた。

バイオオイルモデル物質の接触分解による脱酸素反応

○大沼 巧*, 嶋田 五百里* (信州大学*)

木質バイオマスを液化して得られるバイオオイルは含酸素量が多く、石油代替燃料として用いるには脱酸素が必要である。バイオオイルの脱酸素方法の一つとして重質油との混合接触分解が挙げられる。バイオオイルは調製法や調製条件によって様々な組成や分子量分布を持つが、含酸素化合物の分子構造や分子量が接触分解に及ぼす影響は明らかではない。本研究では、様々なバイオオイルモデル物質の接触分解試験に取り組み、脱酸素反応機構を調査した。

リグニン由来のバイオオイルモデル物質として、モノマーのグアイアコールとダイマーのベンジルフェニルエーテルを用いた。これらの原料を

重質油モデル物質のテトラリンと混合し、接触分解反応試験を行った。その結果、主な反応生成物はフェノールやアルキルフェノール等の含酸素単環芳香族であった。この結果から、図1に示すように、グアイアコールからフェノール類への脱酸素反応やダイマーからモノマーへの分解反応が速やかに進行するのに対し、フェノール類の脱酸素反応が律速段階となることが示唆される。

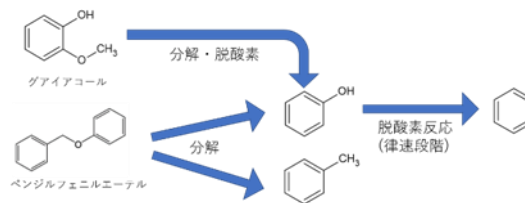


図1 ベンジルフェニルエーテル及びグアイアコールの分解経路

高濃度のグルコースを生産可能な海藻の効率的養殖技術

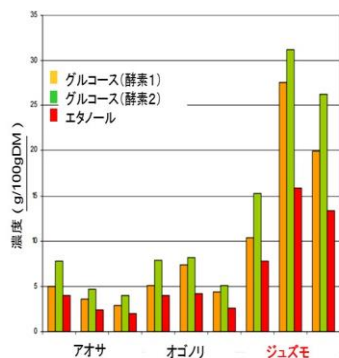
(アルジェカルチャーテック*) ○岡本 優*

昨年の COP25 で CO₂ 吸収源の新しい選択肢として海藻を利用するブルーカーボンが提案され、日本でも革新的環境イノベーション戦略に盛り込まれた。従来、海藻はエタノール等の原料となるグルコースが少ないとされていたが、近年、欧州において高濃度のグルコースを含む海藻：ジュズモが発見された。

しかし従来の海藻養殖は労働集約的で高コストであり、省力化・低コスト化が必要である。

本発表者はガラス瓶等を主原料とした安全で安価な発泡ガラスを水面に浮遊可能な海藻着生担体とし、ジュズモの着生が可能なことを実証した。これを水面に 30 cm～1 m 毎に散布するこ

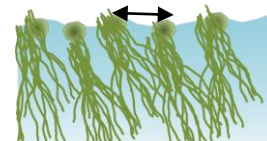
とによって回収が容易となり、省力化・低コスト化した海藻養殖が実現できると考えられる。



高濃度のグルコースを含む海藻：ジュズモ (DTU 他：2011)



ジュズモが着生した浮遊担体
30cm～1 m



浮遊担体による海藻養殖イメージ

*E-mail : ma195802222@gmail.com

バイオマス脂溶性成分の超臨界二酸化炭素抽出

(産総研*, 佐賀大**) ○佐藤 修*, 佐藤 雅英*, 出村 幹英**, 山口 有朋*

筆者らは、バイオプロセス廃水処理に、繁殖力の強い自然発生土着微細藻類（名称：さがん藻ミックス）を利用したプロセスの検討を進めている。今回、模擬廃水を用いて培養したさがん藻ミックスについて、超臨界二酸化炭素による脂溶性成分抽出を試みた。

実験には、抽出用試料として培養したさがん藻ミックスをスプレードライヤーで乾燥・粉末化したものと、比較用の乾燥した米糠および大豆を用い、ソックスレー抽出器を用いた溶媒抽出（ヘキサン、トルエン/エタノール 2:1 混合溶媒）と自作装置による超臨界二酸化炭素抽出を

行った。さがん藻ミックスの抽出脂溶性成分はトルエン/エタノール混合溶媒 6.8 wt%、n-ヘキサン 1.2 wt%と、米糠・大豆に比べ、非常に少量で、超臨界二酸化炭素（エタノール 2.5 v/v% ; 20 MPa）抽出でも 1.6 wt% であったが、抽出圧力を 25 MPa に増加することで、3.5 wt% まで増加させることができた。ポスター発表では抽出成分の分析結果についても報告する。

謝辞：「本研究は、内閣府 戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「スマートバイオ産業・農業基盤技術」（管理法人：農研機構生研支援センター）によって実施されました。