

Thu. Nov 11, 2021

Small Hall

Special lecture

[1S4] Special lecture

Chair: Hiromi Matsuhashi (Hokkaido University of Education)

5:00 PM - 6:00 PM Small Hall (3F Hakodate Citizen Hall)

**[1S01] CCS demonstration test in Tomakomai and
suitable CO₂ storage sites in Japan -our approach-**

○Toshiaki Nakajima¹ (1. Japan CCS Co., Ltd.)

5:00 PM - 6:00 PM

Open lecture

[1S1] Open lecture

Chair: Nobuhiro Iwasa (Hokkaido Univ.)

1:00 PM - 1:45 PM Small Hall (3F Hakodate Citizen Hall)

**[1S1] The world heritage “Jomon prehistoric site in
northern Japan”**

Yuji Fukuda (Hakodate City Board of Education Cultural
Property Division, Curator)

1:00 PM - 1:45 PM

Open lecture

[1S2] Open lecture(2)

Chair: Kiyotaka Nakajima (Hokkaido Univ.)

2:00 PM - 2:45 PM Small Hall (3F Hakodate Citizen Hall)

[1S2] What a chef can do

Koji Fukaya (Chef, Restrainte Vasca)

2:00 PM - 2:45 PM

JPI president remarks

[1S3] JPI president remarks

4:20 PM - 5:00 PM Small Hall (3F Hakodate Citizen Hall)

[1S3] JPI president remarks

Takashi Matsushita (Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

4:55 PM - 5:00 PM

Room-E

Petroleomics

[1E09-14] Petroleomics(1)

Chair: Mitsunori Watabe (JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)

1:00 PM - 2:30 PM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E09] Statistical Reaction Analysis of Residue

Desulfurization

○Yasuki Kansha¹, Shoma Kato¹, Koji Tsuji² (1. The
University of Tokyo, 2. Japan Petroleum Energy Center)

1:00 PM - 1:15 PM

[1E10] Evaluation of deasphalted oil activity on RDS

catalyst with different extraction ratio in SDA unit

○Masaya Kani¹, Koichi Sato¹, Manami Nakagawa¹, Koichi
Matsushita¹, Marie Iwama¹, Ryo Kishida¹, Chikanori
Nakaoka¹ (1. ENEOS Corporation)

1:15 PM - 1:30 PM

**[1E11] Development of RDS catalyst system on
pretreatment of heavy residue for RFCC feedstock
(7) -Verification of RFCC reactivity on commercial
unit-**

○Koichi Matsushita¹, Masahiro Higashi¹, Masaya Kani¹,
Ryo Kishida¹, Chikanori Nakaoka¹ (1. ENEOS
Corporation)

1:30 PM - 1:45 PM

[1E12] RDS-RFCC total optimization

○Ryuzo Tanaka¹, Yoshifumi Hiramatsu¹, Kei Sakakura¹,
Yuki Miura¹, Shingo Harada¹ (1. Idemitsu Kosan Co.,
Ltd.)

1:45 PM - 2:00 PM

**[1E13] Development of RFCC reaction model by using
molecular structure information(Final)**

○Matsumoto Kotaro¹, Sase Kiyoshi¹, Kato Hiroshi¹ (1.
Japan Petroleum Energy Center Advanced Technology
and Research Institute Petroleomics Technology
Laboratory)

2:00 PM - 2:15 PM

**[1E14] Prediction of product composition using machine
learning in catalytic cracking of polycyclic aromatic
hydrocarbons**

○Iori Shimada¹, Mitsumasa Osada¹, Hiroshi Fukunaga¹,
Michihisa Koyama¹ (1. Shinshu University)

2:15 PM - 2:30 PM

Petroleomics

[1E15-19] Petroleomics(2)

Chair: Chikanori Nakaoka (ENEOS Corp.)

2:45 PM - 4:00 PM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

**[1E15] Examination of compatibility evaluation method
about crude oil using Multi Components**

Aggregation Model (MCAM) (Part2)

○Hashimoto Masumi¹, Tsuji Koji¹, Kato Hiroshi¹ (1.
Japan Energy Center (JPEC) Advanced Technology and
Research Institute Petroleomics Technology Laboratory)

2:45 PM - 3:00 PM

[1E16] Petroleomics molecular aggregation model of

asphaltene

OMasato Morimoto¹, Shinya Sato¹, Eri Fumoto¹, Takeshi Morita², Ryosuke Sekine³, Koji Harano³, Eiichi Nakamura³, Hideki Yamamoto⁴, Haruo Kumagai⁵, Ryuzo Tanaka^{6,7}, Teruo Suzuki⁷ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Chiba University, 3. The University of Tokyo, 4. Kansai University, 5. Hokkaido University, 6. Idemitsu Kosan Co. Ltd., 7. Japan Petroleum Energy Center)

3:00 PM - 3:15 PM

[1E17] Chemical analysis of fouling deposits in crude oil refineries

OEri Fumoto¹, Toshihiro Kakinuma¹, Shinya Sato¹, Masato Morimoto¹, Toshimasa Takanohashi¹ (1. AIST)

3:15 PM - 3:30 PM

[1E18] Improving quantitativity of FT-ICR MS measurement using standard reagents

OKeita Katano¹, Teruo Suzuki¹, Hiroshi Kato¹ (1. Japan Petroleum Energy Center)

3:30 PM - 3:45 PM

[1E19] Conversion of tetralin into benzene derivatives over bifunctional catalyst

OSayaka Sekino¹, Kazuki Nakajima¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

3:45 PM - 4:00 PM

Room-D

Refining equipment

[1D01-04] Refining equipment(2)

Chair: Akira Miura(ENEOS Corp.)

9:10 AM - 10:30 AM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[1a0401-04-1add] Process Equipment Div. chief remarks

Katsuyoshi Uzawa (Cosmo Oil Co., Ltd.)

9:10 AM - 9:15 AM

[1D01] [Invited] Development of robotics technology for new plant operation and maintenance under digital twin environment

OSHIZUKA IKAWA¹ (1. Digital Transformation (DX) Division, Chiyoda Corporation)

9:15 AM - 9:45 AM

[1D02] Feasibility study for asset performance management system implementation.

OYOHEI MANABE¹ (1. Cosmo Oil Co., Ltd.)

9:45 AM - 10:00 AM

[1D03] Digital twin for asset management

ORisa Koda¹, Dai Mizuno¹, Hidetoshi Aoki¹, Fumitaka Ono¹, Kazuki Yamamoto¹, Tatsuya Fujii¹, Jun Ikeda¹, Hideaki Tanaka¹ (1. ENEOS Corporation)

10:00 AM - 10:15 AM

[1D04] Advanced wide area gas monitoring system

OSeiichi Tsuduki¹ (1. KONICA MINOLTA, INC.)

10:15 AM - 10:30 AM

Refining equipment

[1D05-08] Refining equipment(3)

Chair: Masahiro Hirako(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

10:45 AM - 11:45 AM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[1D05] Introduction of condition monitoring system for rotating machines and utilization of FFT analysis tools

Oryoke kiyoto¹ (1. TOA OIL)

10:45 AM - 11:00 AM

[1D06] Introduction of electric reverse flow system (eHydroCOM System) as capacity adjustment of reciprocating compressor

Oshuji shinya¹ (1. Fuji Oil Co.)

11:00 AM - 11:15 AM

[1D07] Hig-capacity lithiumion rechargedble battery system and multiple power compensator

OTerumasa Sagawa¹ (1. TOSHIBA MITSUBISHI-ELECTRIC INDUSTRIAL SYSTEMS Corp.,)

11:15 AM - 11:30 AM

[1D08] Introduction of electric power receiving facilities renewal work

OKazunori Kawano¹, Hideyasu Shimizu¹ (1. Seibu Oil Co. Ltd.)

11:30 AM - 11:45 AM

Refining equipment

[1D09-12] Refining equipment(4)

Chair: Dai Hisa(Fuji Oil Co., Ltd.)

1:00 PM - 2:00 PM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[1D09] Pier inspection by the structure panoramic inspection system "Tag Base 360"

OTsuyoshi Ishida¹, Masaaki Narita¹, Harunobu Ichikawa¹ (1. ApplicoreMSIS Co., Ltd.)

1:00 PM - 1:15 PM

[1D10] Inquiring screening methods for CUI inspection

ONoriaki Okamoto¹ (1. Asset Inspection Section Yokkaichi Refinery Cosmo Oil Co., Ltd.)

1:15 PM - 1:30 PM

[1D11] Upgrading the Corrosion Resistance of the Existing CDU Overhead System

OTakahiro Andou¹ (1. Fuji Oil Company Sodegaura Refinery Maintenance Engineering Section Construction&Facility Maintenance Department)
1:30 PM - 1:45 PM

[1D12] Cases of thermal fatigue problems in boilers and countermeasures

OJunya Tanaka¹ (1. Engineering Design & Technical Office Technology and Engineering Center Idemitsu Kosan Co. Ltd.)
1:45 PM - 2:00 PM

Refining equipment

[1D13-15] Refining equipment(5)

Chair:Yasuhiro Kido(ENEOS Corp.)
2:15 PM - 3:00 PM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[1D13] Effective utilization of incident information in oil refinery

OYoshitaka Ota¹ (1. COSMO OIL Co.,Ltd.)
2:15 PM - 2:30 PM

[1D14] Development of anticorrosion system by corrosion acceleration test

OOgura Tsuyoshi¹, Kamaga Akira¹, Asami Hiroki², Matsuo Yuko², Nakagawa Takumi² (1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd., 2. National Institute of Technology, Tomakomai College)
2:30 PM - 2:45 PM

[1D15] The damage analysis of the storage tank's floating roof

OTsuyoshi Ishii¹ (1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Tokuyama Complex Inspection &Reliability Section)
2:45 PM - 3:00 PM

Refining equipment

[1D16-18] Refining equipment(6)

Chair:Katsunobu Hasegawa(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)
3:15 PM - 4:00 PM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[1D16] Tightening training of bolted flange connection for the worker established by JAMSEC (Japan Association of Maintenance and Service Contractors)

OKoji Kondo¹ (1. RAINNEXT Corporation.)
3:15 PM - 3:30 PM

[1D17] Construction using non-welding method in plant frame extension work under operation

OMANABU WADA¹, DAIKI SASOU¹, REN KAMIYAMA¹,

HIDEAKI TAKAHASHI², TETSUO NOZAKI², SATOSHI KIKUTA² (1. Cosmo Engineering Co.,Ltd., 2. SENQCIA CORPORATION.)

3:30 PM - 3:45 PM

[1D18] About FISHBONE Gasket of a new gasket technology

Takaaki Nakahara¹, Yasushi Takehara², OToshio Yuminamochi³ (1. Taiyo Oil Co.,Ltd., 2. Taiyo Techno Service Co.,Ltd., 3. IDEN Co.,Ltd.)
3:45 PM - 4:00 PM

Room-F

Polymer, oligomer

[1F01-04] Polymer, oligomer(1)

Chair:Naoki Nakatani(Tokyo Metropolitan Univ.)
9:00 AM - 10:00 AM Room-F (Stadio-B/Hakodate Areana)

[1F01] Synthesis of Bottle Brush Polymers by Stereospecific Ring Opening Metathesis

Polymerization using (Arylimido)vanadium-Alkylidene Catalysts

OSirilak Mekcham¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)
9:00 AM - 9:15 AM

[1F02] Stereospecific Ring Opening Metathesis Polymerization of Cyclic Olefins by (Arylimdio)vanadium-Alkylidene Catalysts Containing NHC Ligands

OJrapa Suthala¹, Yuta Kawamoto¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)
9:15 AM - 9:30 AM

[1F03] Synthesis and characterization of multiblock copolymers of norbornene/butadiene copolymers and polybutadiene by cross metathesis

ORiki Otsuka¹, Ryo Tanaka¹, Yuushou Nakayama¹, Takeshi Shiono¹ (1. Hiroshima University Graduate School of Advanced Science and Engineering)
9:30 AM - 9:45 AM

[1F04] Synthesis of Bio-Based Polymers by Acyclic Diene Metathesis Polymerization

OKanoko Isami¹, Mohamed Mehawed Abdellatif¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)
9:45 AM - 10:00 AM

Polymer, oligomer

[1F05-07] Polymer, oligomer(2)

Chair: Toru Wada (Japan Advanced Inst. of Science & Technology)
10:15 AM - 11:30 AM Room-F (Stadio-B/Hakodate Arena)

[1F05] Copolymerization of tetrahydrofuran and alkanediol over *BEA zeolite.

ORisa Furuta¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹,
Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green
Sustainable Chemistry, Tottori University)

10:15 AM - 10:30 AM

[1F06] [Invited] Controlled polymerization of ethylene and conjugated dienes by transition metal catalysts.

ODaisuke Takeuchi¹ (1. Graduate School of Science
and Technology, Hirosaki University)

10:30 AM - 11:15 AM

[1F07] Copolymerization of ethylene with myrcene by half-titanocene catalysts

OSuphitchaya KITPHAITUN¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1.
Tokyo Metropolitan University)

11:15 AM - 11:30 AM

Polymer, oligomer

[1F08-12] Polymer, oligomer(3)

Chair: Kotohiro Nomura (Tokyo Metropolitan Univ.)

1:00 PM - 3:00 PM Room-F (Stadio-B/Hakodate Arena)

[1F08] Cycloolefin copolymers bearing pendant fluorenyl groups with improved refractive index and low birefringence values

OHaobo Yuan¹, Ryo Tanaka¹, Yuushou Nakayama¹,
Takeshi Shiono¹ (1. Hiroshima University)

1:00 PM - 1:15 PM

[1F09] Polymerization of conjugated diene by catalytic systems combining rare-earth amides and pyridine derivatives.

OKento Shibuta¹, Daisuke Takeuchi¹, Shigenaga Takano²
(1. Hirosaki University, 2. Bridgestone Corp.)

1:15 PM - 1:30 PM

[1F10] [Invited] Theoretical studies on XANES spectra and reaction mechanism of transition metal complex catalysts

ONaoki Nakatani¹ (1. Graduate School of Science,
Tokyo Metropolitan University)

1:30 PM - 2:15 PM

[1F11] On the origin of active and selective nanostructures of Ziegler-Natta catalyst

OToru Wada^{1,2}, Alessandro Piovano^{2,3}, Gentoku
Takasao¹, Patchanee Chammingkwan^{1,2}, Elena Groppo^{3,2},
Minoru Terano^{1,2}, Toshiaki Taniike^{1,2} (1. Japan

Advanced Institute of Science and Technology, 2. DPI, 3.
University of Torino)

2:30 PM - 2:45 PM

[1F12] Evaluation and upgrade on catalytic performance of solid MAO activated single-site catalysts

OKazuki Ae¹, Ryo Tanaka¹, Yuushou Nakayama¹, Takeshi
Shiono¹ (1. Hiroshima University Graduate School of
Advanced Science and Engineering)

2:45 PM - 3:00 PM

Polymer, oligomer

[1F13-16] Polymer, oligomer(4)

Chair: Takeshi Shiono (Hiroshima Univ.)

3:00 PM - 4:00 PM Room-F (Stadio-B/Hakodate Arena)

[1F13] Development of hybrid catalysts supported on layered clay mineral applied for one-pot synthesis of polyethylene blend having different properties

OYuki Narita¹, Yusuke Tanaka¹, Miru Hirahara¹, Hitoshi
Ogihara¹, Hideki Kurokawa¹ (1. Graduate School of
Science and Engineering, Saitama University)

3:00 PM - 3:15 PM

[1F14] Bottom-up synthesis of MgO-based Ziegler-Natta catalysts by spray-drying method and its application to the synthesis of ultra-high molecular weight polyethylene

OTomohiro Ikeda¹, Toru Wada¹, Patchanee
Chammingkwan¹, Toshiaki Taniike¹ (1. Japan advanced
institute of science and technology)

3:15 PM - 3:30 PM

[1F15] Improving mechanical properties of graft-type nanocomposites using silane modified SiO₂ and reactive polypropylene prepared by a Ziegler-Natta catalyst

ODongzhi Zhu¹, Eiji Kurahashi², Toru Wada¹, Patchanee
Chammingkwan¹, Toshiaki Taniike¹ (1. Japan Advanced
Institute of Science and Technology, 2. Kojima Industries
Corporation)

3:30 PM - 3:45 PM

[1F16] Copolymerization of ethylene with α -olefins containing hydroxy group using half-titanocene catalyst

ORyoji Makino¹, Suphitchaya Kitphaitun¹, KOTOHIRO
NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

3:45 PM - 4:00 PM

Room-A

Environmental chemistry

[1A01-04] Environmental chemistry(1)

Chair: Masaaki Haneda (Nagoya Inst. of Technology)

9:15 AM - 10:15 AM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[1A01] Low-temperature CO oxidation over Pt/ β -MnO₂ catalyst

OTAKESHI NAGATA¹, AKIRA ODA^{1,2}, ATSUSHI

SATSUMA^{1,2} (1. Nagoya University, 2. ESICB)

9:15 AM - 9:30 AM

[1A02] Search for catalysts active for low temperature methane combustion with ozone toward suppression of methane-slip from car exhaust

OKazuki Kitagawa¹, Ryoichi Otomo¹, Yuichi Kamiya¹ (1.

Hokkaido University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1A03] Manipulation of oxidation activity of RuO₂ epitaxial layer using Mn-doped TiO₂ support

ORisa Ichihashi¹, Akira Oda^{1,2}, Yuta Yamamoto¹, Atsushi

Satsuma^{1,2} (1. Nagoya University, 2. ESICB)

9:45 AM - 10:00 AM

[1A04] Photo-redox system for NADH regeneration using rhodium nanoparticles and water-soluble zinc porphyrin

OTakayuki Katagiri¹, Masanobu Higashi¹, Yutaka Amao¹

(1. Osaka City University)

10:00 AM - 10:15 AM

Environmental chemistry

[1A05-08] Environmental chemistry(2)

Chair: Ryoichi Otomo (Hokkaido Univ.)

10:30 AM - 11:30 AM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[1A05] Low temperature three way catalysis by an application of an electric field

OYuki Natita¹, Ayaka Shigemoto¹, Yuki Omori¹, Takuma

Higo¹, Toru Uenishi², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Toyota Motors)

10:30 AM - 10:45 AM

[1A06] NO_x adsorption/desorption property of ZrO₂-based composite oxide

ODaiki Mochizuki¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki

Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

10:45 AM - 11:00 AM

[1A07] Development of PGM-free three-way catalyst-HC preferential oxidation activity and descriptors in Mn-based oxides-

OKeisuke Maruichi¹, Ryosuke Sakai¹, Kakuya Ueda¹,

Junya Oyama^{2,3}, Akira Oda^{1,3}, Atsushi Satsuma^{1,3} (1.

Nagoya University, 2. Kumamoto University, 3. ESICB)

11:00 AM - 11:15 AM

[1A08] NO oxidation activity of Pt catalysts supported on La-doped alumina

OKeigo Kurimoto¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki Haneda¹

(1. Nagoya Institute of Technology)

11:15 AM - 11:30 AM

Room-B

Functional materials

[1B08-13] Functional materials(1)

Chair: Tomoaki Takayama (Tokyo Inst. of Technology)

1:00 PM - 2:30 PM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[1B08] Synthesis of novel polyoxometalates containing sulphur as a hetero atom

OTadaharu Ueda¹, Naoki Yamasaki¹, Shuhei Ogo¹ (1.

Kochi University)

1:00 PM - 1:15 PM

[1B09] Analysis of electrochemical behavior of polyoxometalates

ONaoki Yamasaki¹, Shuhei Ogo¹, Tadaharu Ueda¹ (1.

Kochi University)

1:15 PM - 1:30 PM

[1B10] Synthesis of organic-inorganic hybrid layered silicate having unique interlayer properties

OKatsutoshi Yamamoto¹, Takuji Ikeda², Yukiko Otsu¹,

Yusuke Tsukamoto¹, Qing Ma¹ (1. Faculty of

Environmental Engineering, The University of Kitakyushu,

2. AIST Tohoku)

1:30 PM - 1:45 PM

[1B11] Synthesis mechanism of Fe-containing amorphous composite oxide by mechanochemical reaction

OKakeru Ninomiya¹, Maiko Nishibori¹, Ginpei Tanaka¹,

Ryota Osuga¹, Mizuho Yabushita¹, Sachiko Maki¹, Kiyoshi

Kanie¹, Atsushi Muramatsu¹ (1. Tohoku University)

1:45 PM - 2:00 PM

[1B12] Introduction of hierarchical structure into YNU-5 zeolite and its improved catalytic performance for hexane cracking

Liu Qing¹, Ryota Sugimoto¹, Satoshi Inagaki¹, OYoshihiro

Kubota¹ (1. Yokohama National University)

2:00 PM - 2:15 PM

[1B13] Surfactant effect on the synthesis of CON-type boroaluminosilicate zeolite and its MTO catalytic

performance

OMasato Sawada¹, Takeshi Matsumoto¹, Shuhei

Yasuda¹, Junko N. Kondo¹, Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Tech)

2:15 PM - 2:30 PM

Functional materials

[1B14-18] Functional materials(2)

Chair:Satoshi Inagaki(Yokohama National Univ.)

2:45 PM - 4:00 PM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[1B14] Development of a novel route for **TUN**-type zeolite synthesis and its catalytic properties

OYao Lu¹, Feiyu Qin¹, Yong Wang¹, Junko Nomura

Kondo¹, Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

[1B15] Methane oxidative conversion to lower olefin via methanol over metal-containing zeolite catalyst

OKengo Nakamura¹, Shuhei Yasuda¹, Takeshi

Matsumoto¹, Junko Nomura Kondo¹, Mizuho Yabushita², Ryota Osuga², Atsushi Muramatsu², Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Tech, 2. Tohoku University)

3:00 PM - 3:15 PM

[1B16] Synthesis of Ti₂O₃ from TiO₂ with different particle size and morphology

OAsako Iwamoro¹, Masanori Nagao¹, Ryoichi Otomo², Yuichi Kamiya² (1. Graduate School of Environmental

Science, Hokkaido University, 2. Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)

3:15 PM - 3:30 PM

[1B17] Development of highly loading amine-immobilized silica for solid CO₂ sorbent

OMiori Kataoka¹, Soichi Kikkawa^{1,2}, Seiji Yamazoe^{1,2,3}

(1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries (ESICB), Kyoto University, 3. Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (JST))

3:30 PM - 3:45 PM

[1B18] QM/MM ONIOM calculations for Methane to Ethylene Conversion inside Coinage-Metal Containig ZSM-5 zeolites

OKeigo OISHI¹, Takashi YUMURA¹ (1. Kyoto Institute of Technology)

3:45 PM - 4:00 PM

Room-E

Separation technology

[1E05-08] Separation technology

Chair:Shuhei Ogo(Kochi Univ.)

10:30 AM - 11:30 AM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E05] Separation of high pressure organic liquid through zeolite membranes

OMikihiro Nomura¹, Kazuki Kamata¹, Masahide

Matsuoka¹, Katsunori Ishii¹ (1. Shibaura Institute of Technology)

10:30 AM - 10:45 AM

[1E06] Synthesis of ethyl acetate by membrane reactor using AEI-type zeolite membrane

OYuma Sekine¹, Motomu Sakai², Masahiko Matsukata^{1,2,3}

(1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University, 3. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University)

10:45 AM - 11:00 AM

[1E07] Development of MIL-96 monolith for CO₂ adsorption and desorption

OHayata Hori¹, Motomu Sakai², Takaya Matsumoto³, Tsuyoshi Asano³, Masahiko Matsukata^{1,2,4} (1.

Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University, 3. ENEOS Corporation, 4. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University)

11:00 AM - 11:15 AM

[1E08] Investigation of dehydration performance from products of Fischer-Tropsch synthesis by ZSM-5 membrane

ONaoto Chihara¹, Motomu Sakai², Masahiko

Matsukata^{1,2,3} (1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University, 3. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University)

11:15 AM - 11:30 AM

Fine chemicals

[1E01-04] Fine chemicals

Chair:Kiyoshi Kanie(Tohoku Univ.)

9:15 AM - 10:15 AM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E01] Constructing photoredox system with platinum nanoparticles of pyruvate conversion to lactate and revealing the reaction mechanism
 OYu Kita¹, Masanobu Higashi¹, Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)
 9:15 AM - 9:30 AM

[1E02] Development of supported iridium catalysts for the synthesis of benzoxazoles via dehydrogenative or hydrogen transfer pathways
 Han Yu¹, OKenji Wada¹, Feng Qi¹ (1. Kagawa University)
 9:30 AM - 9:45 AM

[1E03] Preparation of silica supported Pt nanoparticles using immobilized platinum complex on silica
 OToshiki Nishitoba¹, Yusuke Ishizaka², Kazuhiro Matsumoto¹, Katsuhiko Takeuchi¹, Choi Jun-Chul^{1,2} (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba.)
 9:45 AM - 10:00 AM

[1E04] Scale-up of Amberlyst A26-Catalyzed Aldol Condensation of α -Tetralone with Benzaldehyde under Continuous-Flow Conditions
 OYasukazu Kobayashi¹, Yasuharu Morii³, Teruhiko Tanaka¹, Nagatoshi Koumura¹, Hajime Kawanami¹, Koichiro Masuda¹, Shun-ya Onozawa¹, Kazuhiko Sato¹, Shū Kobayashi^{2,1} (1. Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 3. EYELA)
 10:00 AM - 10:15 AM

Room-B

Utilization of biomass

[1B01-04] Utilization of biomass(1)
 Chair:Aritomo Yamaguchi(National Inst. of Advanced Industrial Science &Technology)
 9:00 AM - 10:00 AM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[1B01] Heterogeneous recombinant expression of phosphatidylglycerol-specific phospholipase C from actinomycete Amycolatopsis spNT115
 OKIYOTO KAJIYAMA¹, MEGUMI MATUI¹, DAISUKE SUGIMORI^{1,2} (1. Fukushima University Graduate School, 2. Fukushima University)
 9:00 AM - 9:15 AM

[1B02] Purification and characterization of degumming enzyme phosphatidate phosphatase
 OMegumi Matsui¹, Taisei Fujita¹, Yuka Sato², Daisuke Sugimori^{1,2} (1. Fukushima University Graduate School, 2. Fukushima University)
 9:15 AM - 9:30 AM

[1B03] Switching between methanol accumulation and cell growth by expression control of methanol dehydrogenase in methanotroph
 OHidehiro ITO¹, Kosei Yoshimori¹, Masahito Ishikawa², Katsutoshi Hori², Toshiaki Kamachi¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Nagoya University)
 9:30 AM - 9:45 AM

[1B04] Design of multifunctional catalyst for upgrading derived from copra
 OToshiya Tsunakawa¹, Eika W. Qian¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering)
 9:45 AM - 10:00 AM

Utilization of biomass

[1B05-07] Utilization of biomass(2)
 Chair:Weihua Qian(Tokyo Univ. of Agriculture and Technology)
 10:15 AM - 11:30 AM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[1B05] Highly efficient degradation of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by continuous flow processing in multiple solvent system
 OPengru Chen¹, Aritomo Yamaguchi¹, Naoki Mimura¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))
 10:15 AM - 10:30 AM

[1B06] Liquid-Phase Synthesis of New Hydrocarbon Biodiesel Fuel (HiBD) from animal fat and oil
 OHikaru Shimada¹, Tetsuya Hirakawa¹, Kenji Asami¹, Haruki Tani², Yayoi Murakami³, Kaoru Fujimoto³ (1. The University of Kitakyushu Asami Laboratory, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.)
 10:30 AM - 10:45 AM

[1B07] [Invited] Catalytic transformation of biomass into chemicals
 OAtsushi Fukuoka¹ (1. Hokkaido University)
 10:45 AM - 11:30 AM

Room-C

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[1C01-04] Hydrogen production/energy carriers/CCU(1)

Chair:Shigeo Satokawa(Seikei Univ.)

9:00 AM - 10:00 AM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[1C01] The effect of structure of Ru/ $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$ catalyst on low-temperature ammonia synthesis

OSae Doi¹, Yuta Tanaka¹, Kota Murakami¹, Kazuharu
Ito¹, Yuta Mizutani¹, Koki Saegusa¹, Takuma Higo¹,
Hideaki Tsuneki¹, Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ.)

9:00 AM - 9:15 AM

[1C02] Effect of heterocation doping in CeO_2 surface on the surface proton migration and its application for ammonia synthesis

ORyuku Maeda¹, Kota Murakami¹, Yuta Mizutani¹,
Takuma Higo¹, Hideaki Tsuneki¹, Yasushi Sekine¹ (1.
Waseda Univ.)

9:15 AM - 9:30 AM

[1C03] Simulation study of optimized operation condition in ammonia synthesis process applying renewable energy under wind speeds probability

ORyosuke Atsumi¹, Hideyuki Matsumoto² (1. National
Institute of Technology, Nagaoka College, 2. Tokyo
Institute of Technology)

9:30 AM - 9:45 AM

[1C04] Doping effect of alkaline metal elements on Co/MgO catalyst for NH_3 synthesis

OTomoko Shibata¹, Shin-ichiro Miyahara¹, Hiroshi
Yamada¹, Katsutoshi Sato², Katsutoshi Nagaoka¹ (1.
Nagoya University, 2. Kyoto University)

9:45 AM - 10:00 AM

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[1C05-09] Hydrogen production/energy carriers/CCU(2)

Chair:Shinya Hodoshima(Chiyoda Corp.)

10:15 AM - 11:30 AM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[1C05] Development of Ni catalysts supported on high- surface-area BaTiO_3 for ammonia decomposition

OHaruki Ishida¹, Hiroki Muroyama¹, Toshiaki Matsui¹,
Koichi Eguchi¹ (1. Kyoto University Graduate school of
engineering the Department of Energy and Hydrocarbon
Chemistry)

10:15 AM - 10:30 AM

[1C06] Mechanism of activity development of ruthenium- based catalysts for ammonia synthesis using ceria support with a large amount of cesium

OAyane Hori¹, Mami Osozawa¹, Kosuke Fukai¹, Minoru
Somiya¹, Kazumasa Oshima¹, Shigeo Satokawa¹ (1.
Seikei University)

10:30 AM - 10:45 AM

[1C07] Development of liquid synthetic fuel production technology from carbon dioxide Part 1

OMasaomi Amemiya¹, osamu sadakane¹, kenichi
okamoto¹, mitunori tabata¹ (1. JAPAN PETROLEUM
ENERGY CENTER)

10:45 AM - 11:00 AM

[1C08] Catalytic Property of Cobalt/Silica for CO_2 FT Synthesis

OShohei Harada¹, Shigeo Satokawa², Masaru Ogura¹
(1. The University of Tokyo, 2. Seikei University)

11:00 AM - 11:15 AM

[1C09] Effect of support material for CO_2 FT synthesis on Cobalt-based Catalyst

OKyohei Shitaba¹, Shohei Harada², Masaru Ogura²,
Shigeo Satokawa¹ (1. Seikei University, 2. The
University of Tokyo)

11:15 AM - 11:30 AM

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[1C10-13] Hydrogen production/energy carriers/CCU(3)

Chair:Yutaka Amao(Osaka City Univ.)

1:00 PM - 2:00 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[1C10] DFT calculation of CO adsorption over $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ catalyst

OMasahiro Yamaguchi¹, Kota Murakami¹, Yuta
Mizutani¹, Hiroshi Sampei¹, Atsushi Ishikawa², Yasushi
Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. National Institute for
Materials Science (NIMS))

1:00 PM - 1:15 PM

[1C11] Composite Oxides Based Non-Noble Metal for Oxygen Evolution Catalysts toward Water Electrolysis

OYuichi Hisa¹, Katsutoshi Sato², Hiroshi Yamada¹,
Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Nagoya University, 2. Kyoto
University)

1:15 PM - 1:30 PM

[1C12] Oxidative Coupling of Methane in Solid Oxide Electrolysis Cells

ORyuji Kikuchi¹, Shu Kodama¹, Naoya Fujiwara¹, Shohei
Tada² (1. Univ. of Tokyo, 2. Ibaraki Univ.)

1:30 PM - 1:45 PM

[1C13] Catalytic activity of brownmillerite Fe-Co oxide for electrochemical oxygen evolution reaction in neutral aqueous solution

OHiroyuki Okada¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

1:45 PM - 2:00 PM

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[1C14-18] Hydrogen production/energy carriers/CCU(4)

Chair:Katsutoshi Sato(Nagoya Univ.)

2:15 PM - 3:30 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[1C14] Development of a visible-light driven CO₂ reduction system by combining a biocatalyst and CuInS₂ photocathode

OTakumi Toyodome¹, Yutaka Amao^{1,2}, Masanobu Higashi² (1. Graduate School of Science, Osaka City University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University)

2:15 PM - 2:30 PM

[1C15] Substrate selectivity and isotope effects in CO₂ reduction catalyzed with formate dehydrogenase

ORyohei Sato¹, Masanobu Higashi¹, Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)

2:30 PM - 2:45 PM

[1C16] Synthesis of unsaturated dicarboxylic acid from carbon dioxide with enzyme

OMika Takeuchi¹, Masanobu Higashi¹, Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)

2:45 PM - 3:00 PM

[1C17] CO₂ adsorption/reduction cycle in the presence of oxygen by solid catalysts

OKenichi Shimizu¹, Shinta Miyazaki¹, Takashi Toyao¹, Zen Maeno¹ (1. Hokkaido University)

3:00 PM - 3:15 PM

[1C18] CeO₂-catalyzed synthesis of cyclic urea from CO₂-derived ethylenediamine carbamate

OHikari Terada¹, Jie Peng¹, Masazumi Tamura², Mizuho Yabushita¹, Ryotaro Fujii^{1,3}, Yoshinao Nakagawa¹, Keiichi Tomishige¹ (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, The Advanced Research Institute for Natural Science and Technology, Osaka City University, 3. Organic Materials Research Laboratory, Tosoh Corp.)

3:15 PM - 3:30 PM

Room-A

Interenational sess.

[1A09-10] Interenational sess.(1)

Chair:Toru Murayama(Tokyo Metropolitan Univ.)

1:00 PM - 2:00 PM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[1A09] [Invited] Dehydrogenative conversion of small molecules -from alcohol electrolysis to methane polymerization-

OHitoshi Ogiwara¹ (1. Saitama Univ.)

1:00 PM - 1:30 PM

[1A10] [Invited] Precise synthesis, characterization, and reactivity of multi-functional catalysts

OInsoo Ro¹ (1. Seoul National University of Science and Technology)

1:30 PM - 2:00 PM

Interenational sess.

[1A11-13] Interenational sess.(2)

Chair:Takuma Higo(Waseda Univ.)

2:15 PM - 3:00 PM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[1A11] Local structure of In-hydride species in zeolite and its reactivity for C₂H₆ dehydrogenation.

OShunsaku Yasumura¹, Takashi Toyao^{1,2}, Zen Maeno¹, Ken-ichi Shimizu^{1,2} (1. Institute for catalysis, Hokkaido University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries (ESICB), Kyoto University)

2:15 PM - 2:30 PM

[1A12] Highly efficient removal of ethylene at 0 °C over Au-Pt/zeolite

OMinyue Lin¹, Haifeng Wang¹, Tetsuya Shishido¹, Hiroki Miura¹, Masatake Haruta¹, Toru Murayama^{1,2} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Yantai University)

2:30 PM - 2:45 PM

[1A13] Catalytic reduction of NO to ammonia by CO-H₂O over metal oxide supported catalysts

OChaudhari Chaudhari Chandan¹, Keisuke Kobayashi¹, Yuichi Manaka^{1,2}, Tetsuya Nanba¹ (1. Fukushima Renewable Energy Inst., AIST, 2. Tokyo Inst. Tech.)

2:45 PM - 3:00 PM

Interenational sess.

[1A14-16] Interenational sess.(3)

Chair:Yasutaka Kuwahara(Osaka Univ.)

3:15 PM - 4:00 PM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[1A14] Low-temperature conversion of methane to

methanol using carbon nanotubes supported catalyst

OYingluo He¹, Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)

3:15 PM - 3:30 PM

[1A15] One-pot synthesis of HKUST-1 monolith for CO₂ adsorption

OMotomu Sakai¹, Hayata Hori², Ayaka Itoh³, Takaya Matsumoto⁴, Tsuyoshi Asano⁴, Masahiko Matsukata^{1,2,3,5}

(1. Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University, 2. Department of Applied Chemistry, Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, 3. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 4. ENEOS Corporation, 5. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University)

3:30 PM - 3:45 PM

[1A16] Zr doped Ni/CeO₂ prepared by Flame Spray Pyrolysis for CO₂ methanation

OKakeru Fujiwara¹, Syugo Kayano¹, Dai Yoshioka² (1. Yamagata University Graduate school of Chemistry and Chemical Engineering, 2. Yamagata University Department of Chemistry and Chemical Engineering)

3:45 PM - 4:00 PM

Poser sess. (odd no.)

Poster presentation

[Poster odd no.] Poster presentation

11:45 AM - 12:45 PM Poser sess. (odd no.) (Dojo-B/Hakodate Areana)

[P01] The Effect of Ionic Composition and pH of Injection Water on Wettability of Carbonate Rock Core in Low Salinity Water Flooding

OYuki TAKAOKA¹, Kazunori Abe¹ (1. Akita University)

[P03] Acid property of SiO₂-Al₂O₃ supported tungsten sulfide catalysts

OTakeyuki NOGAMI¹, Hiroki MIURA^{1,2,3}, Tetsuya SHISHIDO^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)

[P05] Analysis of sulfur compounds in diesel using by GC-SCD focusing on equimolar sensitivity characteristics

OYu Nagao¹, Riki Kitano¹, Yusuke Takemori¹, Tomoaki

Kondo¹, Rebecca Kelting², Pierre Giusti³, Marco Piparo³

(1. Shimadzu Corporation, Analysis & Measuring Instruments Division, Global Application Development Center, 2. Shimadzu Europa GmbH, 3. Total Refining and Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, International Joint Laboratory - iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization)

[P07 (オンライン発表)] Preliminary observation of aggregation in asphaltene and the constituent model molecules using Raman scattering

OTakeshi Morita¹, Masato Morimoto², Hideki Yamamoto³, Ryuzo Tanaka^{4,5}, Teruo Suzuki⁵ (1. Chiba University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Kansai University, 4. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 5. Japan Petroleum Energy Center)

[P09] Synthesis of MIL-53(Al) crystal using waste PET bottle and its phenol adsorption property

OKoki Sato¹, Hiroki Konno¹ (1. Toho University)

[P11] Effect of pore structure on adsorption characteristics of imidazolate complex

ODaiki Koizumi¹, Hiroki Konno¹ (1. Toho University)

[P13] Development of MFI-type zeolite for ethane dehydrogenation reaction

OTomoka Sumi¹, Koji Miyake¹, Yoshiaki Uchida¹, Norikazu Nishiyama¹ (1. Osaka University)

[P15] Dehydration of methylcyclohexane over In-added Pt catalyst

OYumu Kobayashi¹, Jyun Miura¹, Yasuharu Kanda¹ (1. Muroran Institute of Technology)

[P17] Fabrication of CoNx doped micro/mesoporous carbon and its ORR performance

OYasuhiro Shu¹, Miyake Koji¹, Yoshiaki Uchida¹, Norikazu Nishiyama¹ (1. Osaka University)

[P19] Preparation of Bamboo-derived Structured-cellulose and Its Application to Noble Composite Materials

OMisuzu Matsumoto¹, Hiroya Ishimaru¹, Takuya Yoshikawa¹, Motohiro Sato¹, Yuta Nakasaka¹, Akio Inoue², Takao Masuda¹ (1. Hokkaido University, 2. Kindai University)

[P21] Low-concentration CO₂ capture using solid-liquid phase change of amine solution

OKazushi Amamoto¹, Soichi Kikkawa^{1,2,3}, Yu Fujiki¹, Jun Hirayama^{1,2}, Gen Kato⁴, Hiroki Miura^{2,3,4}, Tetsuya Shishido^{2,3,4}, Seiji Yamazoe^{1,2,3,5} (1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, Kyoto University, 3. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 4. Department of Applied Chemistry for Environment, Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, 5. Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency)

[P23] Synthesis of Bio-Based Network Polymers by Acyclic Diene Metathesis Polymerization

OLance O' Hari P. GO¹, Mohamed Mehawed Abdellatif¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

[P25] Synthesis of Bio-Based Polyesters by Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Copolymerization

OMika Kojima¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

[P27] Synthesis of (arylimido)niobium(V) complexes containing anionic ancillary donor ligands and their use in catalysis for reaction with ethylene

ONonoka Nakashima¹, Koji Koide, Kotohiro Nomura¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

[P29] Polymerization of ethylene using mono and multi nuclear silver complexes

ONanako Kimura¹, Daisuke Takeuchi¹, Sayoko Ogura², Ayaka Takazawa², Masaki Kakiage², Takeshi Yamanobe², Hiroki Uehara² (1. Hirosaki University Graduate School of Science and Technology, 2. Gunma University Graduate School of Science and Technology)

[P31 (オンライン発表)] Photo-induced conversion of benzene to phenol with a zirconium complex

ORyo Nishikawa^{1,2}, Kou Sameshima^{1,2}, Takahiro Matsumoto^{1,2,3,4}, Seiji Ogo^{1,3,4} (1. Chemistry and Biochemistry Course, Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 2. Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency

(JST), 3. International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University, 4. Center for Small Molecule Energy, Kyushu University)

[P33 (オンライン発表)] Photo-Driven Oxidation of Saturated Hydrocarbons Catalyzed by a Ruthenium Complex

OGenta Nakamura^{1,2}, Takahiro Matsumoto^{1,2,3,4}, Kento Kimura^{1,2}, Tatsuya Nakano^{1,2}, Tsukasa Abe^{5,6}, Yoshihito Shiota^{5,6}, Kazunari Yoshizawa^{5,6}, Seiji Ogo^{1,3,4} (1. Chemistry and Biochemistry Course, Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 2. Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (JST), 3. International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University, 4. Center for Small Molecule Energy, Kyushu University, 5. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 6. Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), Japan Science and Technology Agency (JST))

[P35] Three-way catalytic performance of Cu catalysts supported on cerium– zirconium composite oxide

OKeiya Shinohara¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

Poster presentation

[Poster odd no.] Poster presentation

2:00 PM - 3:30 PM Poser sess. (odd no.) (Dojo-B/Hakodate Areana)

[P01] The Effect of Ionic Composition and pH of Injection Water on Wettability of Carbonate Rock Core in Low Salinity Water Flooding

OYuki TAKAOKA¹, Kazunori Abe¹ (1. Akita University)

[P03] Acid property of SiO₂-Al₂O₃ supported tungsten

- sulfide catalysts
 OTakeyuki NOGAMI¹, Hiroki MIURA^{1,2,3}, Tetsuya SHISHIDO^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)
- [P05] Analysis of sulfur compounds in diesel using by GC-SCD focusing on equimolar sensitivity characteristics
 OYu Nagao¹, Riki Kitano¹, Yusuke Takemori¹, Tomoaki Kondo¹, Rebecca Kelting², Pierre Giusti³, Marco Piparo³ (1. Shimadzu Corporation, Analysis & Measuring Instruments Division, Global Application Development Center, 2. Shimadzu Europa GmbH, 3. Total Refining and Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, International Joint Laboratory - iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization)
- [P07] Preliminary observation of aggregation in asphaltene and the constituent model molecules using Raman scattering
 OTakeshi Morita¹, Masato Morimoto², Hideki Yamamoto³, Ryuzo Tanaka^{4,5}, Teruo Suzuki⁵ (1. Chiba University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Kansai University, 4. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 5. Japan Petroleum Energy Center)
- [P09] Synthesis of MIL-53(Al) crystal using waste PET bottle and its phenol adsorption property
 OKoki Sato¹, Hiroki Konno¹ (1. Toho University)
- [P11] Effect of pore structure on adsorption characteristics of imidazolate complex
 ODaiki Koizumi¹, Hiroki Konno¹ (1. Toho University)
- [P13] Development of MFI-type zeolite for ethane dehydrogenation reaction
 OTomoka Sumi¹, Koji Miyake¹, Yoshiaki Uchida¹, Norikazu Nishiyama¹ (1. Osaka University)
- [P15] Dehydration of methylcyclohexane over In-added Pt catalyst
 OAyumu Kobayashi¹, Jun Miura¹, Yasuharu Kanda¹ (1. Muroran Institute of Technology)
- [P17] Fabrication of CoNx doped micro/mesoporous carbon and its ORR performance
 OYasuhiro Shu¹, Miyake Koji¹, Yoshiaki Uchida¹, Norikazu Nishiyama¹ (1. Osaka University)
- [P19] Preparation of Bamboo-derived Structured-cellulose and Its Application to Noble Composite Materials
 OMisuzu Matsumoto¹, Hiroya Ishimaru¹, Takuya Yoshikawa¹, Motohiro Sato¹, Yuta Nakasaka¹, Akio Inoue², Takao Masuda¹ (1. Hokkaido University, 2. Kindai University)
- [P21] Low-concentration CO₂ capture using solid-liquid phase change of amine solution
 OKazushi Amamoto¹, Soichi Kikkawa^{1,2,3}, Yu Fujiki¹, Jun Hirayama^{1,2}, Gen Kato⁴, Hiroki Miura^{2,3,4}, Tetsuya Shishido^{2,3,4}, Seiji Yamazoe^{1,2,3,5} (1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, Kyoto University, 3. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 4. Department of Applied Chemistry for Environment, Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, 5. Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency)
- [P23] Synthesis of Bio-Based Network Polymers by Acyclic Diene Metathesis Polymerization
 OLance O' Hari P. GO¹, Mohamed Mehawed Abdellatif¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)
- [P25] Synthesis of Bio-Based Polyesters by Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Copolymerization
 OMika Kojima¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)
- [P27] Synthesis of (arylimido)niobium(V) complexes containing anionic ancillary donor ligands and their use in catalysis for reaction with ethylene
 ONonoka Nakashima¹, Koji Koide, Kotohiro Nomura¹ (1. Tokyo Metropolitan University)
- [P29] Polymerization of ethylene using mono and multi nuclear silver complexes
 ONanako Kimura¹, Daisuke Takeuchi¹, Sayoko Ogura², Ayaka Takazawa², Masaki Kakiage², Takeshi Yamanobe², Hiroki Uehara² (1. Hirosaki University Graduate School of Science and Technology, 2. Gunma University Graduate School of Science and Technology)
- [P31] Photo-induced conversion of benzene to phenol with a zirconium complex
 ORyo Nishikawa^{1,2}, Kou Sameshima^{1,2}, Takahiro Matsumoto^{1,2,3,4}, Seiji Ogo^{1,3,4} (1. Chemistry and Biochemistry Course, Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 2. Precursory Research for Embryonic Science and

Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (JST), 3. International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University, 4. Center for Small Molecule Energy, Kyushu University)

[P33] Photo-Driven Oxidation of Saturated Hydrocarbons Catalyzed by a Ruthenium Complex

OGenta Nakamura^{1,2}, Takahiro Matsumoto^{1,2,3,4}, Kento Kimura^{1,2}, Tatsuya Nakano^{1,2}, Tsukasa Abe^{5,6}, Yoshihito Shiota^{5,6}, Kazunari Yoshizawa^{5,6}, Seiji Ogo^{1,3,4} (1.

Chemistry and Biochemistry Course, Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 2. Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (JST), 3. International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University, 4. Center for Small Molecule Energy, Kyushu University, 5. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 6. Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), Japan Science and Technology Agency (JST))

[P35] Three-way catalytic performance of Cu catalysts supported on cerium– zirconium composite oxide

OKeiya Shinohara¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki Haneda¹
(1. Nagoya Institute of Technology)

Special lecture

[1S4] Special lecture

Chair: Hiromi Matsunashi (Hokkaido University of Education)

Thu. Nov 11, 2021 5:00 PM - 6:00 PM Small Hall (3F Hakodate Citizen Hall)

[1S01] CCS demonstration test in Tomakomai and suitable CO₂ storage sites in Japan -our approach-

○Toshiaki Nakajima¹ (1. Japan CCS Co., Ltd.)

5:00 PM - 6:00 PM

苫小牧における CCS 実証試験と日本の CO₂ 貯留適地 ～当社の取組み～

日本 CCS 調査株式会社 ○代表取締役社長 なかしま としあき 中島 俊朗

概 要

経済産業省、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下、NEDO）は、CCS 技術の実用化を目指して、2012 年度より、北海道苫小牧市において、我が国初の CCS 大規模実証試験事業（以下、実証試験）を実施している。日本 CCS 調査株式会社は、NEDO より実証試験を受託して、その取り組みを現在実施中である。

CCS とは、英語の Carbon dioxide Capture and Storage の略であり、日本語では二酸化炭素回収・貯留と呼ばれる。CCS は、発電所等から排出される CO₂ を大気放散する前に回収し、地下深くの安定した地層に半永久的に貯留して隔離する技術である。CCS は CO₂ の大気中への放出を大量に削減できるため、省エネルギーや再生可能エネルギー等とともに有力な地球温暖化対策として期待されている。

実証試験は、2012 年度から 2015 年度までの 4 年間に、CO₂ を分離・回収・昇圧する設備の設計・建設、CO₂ 圧入のための坑井の掘削、監視（モニタリング）システムの設置、および監視項目に対する圧入前の基礎データの取得、海水・海洋生物等の事前調査等を実施した。2016 年 4 月に、苫小牧沖の海底下の地層へ年間 10 万 t 規模での CO₂ の圧入を開始、2019 年 11 月に CO₂ 累計圧入量の目標値 30 万トン達成し、圧入を停止した。CO₂ の圧入停止後も、貯留地点周辺地域における微小振動観測や海洋環境調査、圧入した CO₂ の挙動等の監視等を継続中である。

実証試験の主な成果としては、①実用プロジェクトと同等の設備構成で我が国として初となる CO₂ の分離・回収から貯留までの CCS 全体を一貫システムとして実証し、目標としていた CO₂ 累計圧入量 30 万トン達成したこと、②操業、監視を通じて

CCS が安全かつ安心できるシステムであることを確認したこと、③情報公開、社会的受容性の醸成活動を通じて、国内外に情報発信活動を継続的に実施したこと、④操業技術を獲得し、知見と残された課題を整理したこと、があげられる。これらの成果は国際的にも高く評価されている。

一方、この実証試験の成果を活かし CCS の社会実装に繋げていくためには、CO₂ を地中に安定して大量貯留できる貯留適地の確保が不可欠となる。当社は、2014 年度以降、経済産業省と環境省の共同事業「二酸化炭素貯留適地調査事業」を受託し調査を進めている。事業では大きな貯留ポテンシャルを有すると期待される海域において、2D・3D 弾性波探査データ、および既存坑井データ等を用いた地質解析を実施し、その貯留性能、遮蔽性能、地質構造の安定性および漏洩防止の観点から評価を実施している。今後、これらの調査から選定された貯留適地候補地点において経済性・社会的受容性等の調査を行い、総合的な観点から CO₂ 貯留に適している調査井掘削の候補地を 2023 年度頃までに 3 か所程度選定することを成果目標としている。

また、本講演ではあわせて現在、国が実施・検討中の CCUS 研究開発・実証関連事業および苫小牧地点での CCUS／カーボンリサイクル実証拠点化、最近の海外事情の動向についても簡単に紹介する。

Open lecture

[1S1] Open lecture

Chair:Nobuhiro Iwasa(Hokkaido Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 1:00 PM - 1:45 PM Small Hall (3F Hakodate Citizen Hall)

[1S1] The world heritage “Jomon prehistoric site in northern Japan”

Yuji Fukuda (Hakodate City Board of Education Cultural Property Division, Curator)

1:00 PM - 1:45 PM

1:00 PM - 1:45 PM (Thu. Nov 11, 2021 1:00 PM - 1:45 PM Small Hall)

[1S1] The world heritage “Jomon prehistoric site in northern Japan”

Yuji Fukuda (Hakodate City Board of Education Cultural Property Division, Curator)

2021年にユネスコ世界文化遺産に登録された「北海道・北東北の縄文遺跡群」の価値や魅力とともに、縄文文化が現代社会へ伝えるメッセージとはどのようなものか概観します。

Keywords: world heritage, UNESCO, Jomon archaeological sites

Open lecture

[1S2] Open lecture(2)

Chair: Kiyotaka Nakajima (Hokkaido Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 2:00 PM - 2:45 PM Small Hall (3F Hakodate Citizen Hall)

[1S2] What a chef can do

Koji Fukaya (Chef, Restrante Vasco)

2:00 PM - 2:45 PM

2:00 PM - 2:45 PM (Thu. Nov 11, 2021 2:00 PM - 2:45 PM Small Hall)

[1S2] What a chef can do

Koji Fukaya (Chef, Restrante Vasco)

函館から発祥の飲み食べ歩きイベント「バル街」は全国に広がりました。さらにはスペイン・バスク地方の料理人たちの連帯から生まれた催し「世界料理学会」を国内に根づかせるなど、函館では料理人の手によるまちづくりが進行中です。これらの仕掛け人で「レストラン バスク」のオーナーシェフ深谷宏治氏に、「料理人は社会のなかで何ができるのか」を存分に語っていただきます。

Keywords: chef, Bascu country, bar street

JPI president remarks

[1S3] JPI president remarks

Thu. Nov 11, 2021 4:20 PM - 5:00 PM Small Hall (3F Hakodate Citizen Hall)

[1S3] JPI president remarks

Takashi Matsushita (Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

4:55 PM - 5:00 PM

4:55 PM - 5:00 PM (Thu. Nov 11, 2021 4:20 PM - 5:00 PM Small Hall)

[1S3] JPI president remarks

Takashi Matsushita (Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Petroleomics

[1E09-14] Petroleomics(1)

Chair:Mitsunori Watabe(JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)

Thu. Nov 11, 2021 1:00 PM - 2:30 PM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E09] Statistical Reaction Analysis of Residue Desulfurization

○Yasuki Kansha¹, Shoma Kato¹, Koji Tsuji² (1. The University of Tokyo, 2. Japan Petroleum Energy Center)

1:00 PM - 1:15 PM

[1E10] Evaluation of deasphalted oil activity on RDS catalyst with different extraction ratio in SDA unit

○Masaya Kani¹, Koichi Sato¹, Manami Nakagawa¹, Koichi Matsushita¹, Marie Iwama¹, Ryo Kishida¹, Chikanori Nakaoka¹ (1. ENEOS Corporation)

1:15 PM - 1:30 PM

[1E11] Development of RDS catalyst system on pretreatment of heavy residue for RFCC feedstock (7) -Verification of RFCC reactivity on commercial unit-

○Koichi Matsushita¹, Masahiro Higashi¹, Masaya Kani¹, Ryo Kishida¹, Chikanori Nakaoka¹ (1. ENEOS Corporation)

1:30 PM - 1:45 PM

[1E12] RDS-RFCC total optimization

○Ryuzo Tanaka¹, Yoshifumi Hiramatsu¹, Kei Sakakura¹, Yuki Miura¹, Shingo Harada¹ (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

1:45 PM - 2:00 PM

[1E13] Development of RFCC reaction model by using molecular structure information(Final)

○Matsumoto Kotaro¹, Sase Kiyoshi¹, Kato Hiroshi¹ (1. Japan Petroleum Energy Center Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory)

2:00 PM - 2:15 PM

[1E14] Prediction of product composition using machine learning in catalytic cracking of polycyclic aromatic hydrocarbons

○Iori Shimada¹, Mitsumasa Osada¹, Hiroshi Fukunaga¹, Michihisa Koyama¹ (1. Shinshu University)

2:15 PM - 2:30 PM

重油直接脱硫装置における原料/製品情報からの反応性解析

(東京大*・JPEC**) 〇菅^{かんしや} 寂^{やすき} 樹^{かとう}・加藤^{しょうま} 匠^{つじ} 馬^{こうじ}・辻^{こうじ} 浩二^{**}

1. 緒言

ペトロリオミクス技術の発展に伴い原油や重質油に含まれる成分の組成や分子構造といった情報をフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置 (FT-ICR-MS) にて得ることができる。石油エネルギー技術センター (JPEC) では、分子構造を JACD (Juxtaposed Attributes for Chemical-structure Description) という表記法で表しまとめている¹⁾。

本研究では、JPEC にてまとめた重油直接脱硫装置 (RDS) の原料および生成油の組成と JACD で表記された全ての成分の分子構造をさらに整理するとともに、その整理された原料および生成油の情報から RDS で起る主な反応を解析し、分子構造が反応に与える影響を簡易に分析する方法を紹介する。

2. RDS の原料/生成油情報・JACD の整理

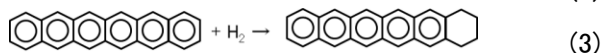
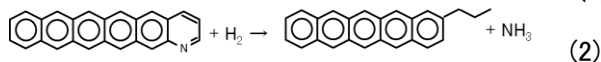
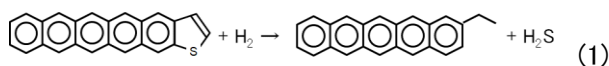
JACD で表記された全ての成分の分子構造を取り扱うのは難しい。そこで、次の仮定を置き簡略化した。

- 1) コア構造としてはベンゼン環、ナフテン環、チオフェン環、ピリジン環のみを環として扱う。硫黄原子 (S) を含む構造はチオフェン環として、窒素原子 (N) を含む構造はピリジン環とみなす。
- 2) コアの上限数は 2 とする。
- 3) 側鎖の配置は考慮しない。
- 4) 各コアの最大のナフテン環数は 3 とする。4 以上の場合は 3 に分類する。
- 5) 各成分の最大のチオフェン環数は 2 とする。3 以上のものは全て 2 に分類する。
- 6) 各成分の最大のピリジン環数は 1 とする。2 以上のものは全て 1 に分類する。
- 7) 各コアのベンゼン環数とナフテン環数の和の最大値は 5 とする。6 以上の場合はベンゼン環数 5 に分類する。

以上の仮定をもとに、各成分の分子構造を分類した。

3. RDS 内の反応

RDS 内で起こる反応は次の 3 反応式 (脱硫反応、脱窒素反応、核水添反応) のみで表されると仮定している。ここでは、ベンゼン環が 5 つで構成される成分を用いて、各反応式を表現している。



これらの反応には反応が起こる優先度を次のように設定する。

- 8) 核水添反応より他の 2 反応が優先的に起こる。

- 9) 窒素分と硫黄分を両方含む成分の場合は、脱硫反応が脱窒素反応よりも優先的に起こる。

以上の反応の優先度と分類した成分のデータより式 (4) のように反応を線形と仮定し、モデル化を行った。

$$y = Ax \quad (4)$$

このとき、 x は原料、 y は生成油の各成分の組成を表すベクトルである。 A は反応を表す行列である。

4. 反応特性

図 1 はシングルコアでの分子構造に基づく脱硫反応の反応性の違いを示している。縦軸が反応転化率、横軸がコアを構成するベンゼン環とナフテン環の数を表している。Sample 1 と 2 は性状の異なる原油であり、Sample 2 の方が重質で知られる。反応温度は 370°C である。図 1 を見てわかる通り、より重質な Sample 2 の方が Sample 1 と比較して、全体的に反応転化率が低い。また、ベンゼン環とナフテン環の数の和が大きくなるにつれて、反応転化率が低下して見ることが取れる。また、コアを構成する環構造においてナフテン環数が増えることによって反応性が向上していることが確認できる。

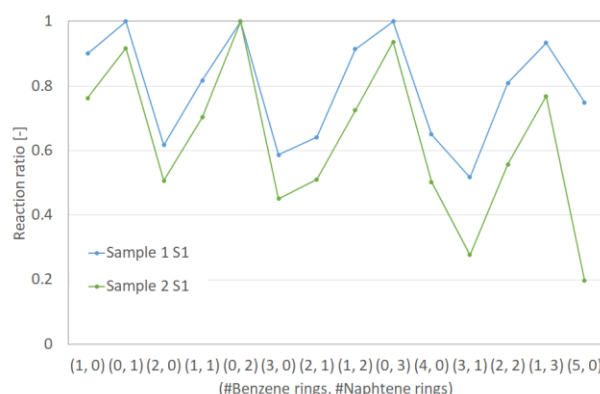


図 1. 分子構造に基づく脱硫反応の反応転化率

5. 結言

本検討では、データ数が膨大で分析が困難であった分子構造に基づいた RDS 内の反応を、装置の原料および生成油データを分類して、反応順序に優先度を設けて線形的に反応すると仮定することで、分子構造に基づく反応性の違いを導出する簡易分析手法の提案を行った。脱硫反応においては、コアを構成する環構造が反応に大きな影響を与えていることが示唆された。

謝辞

本研究は、経済産業省の委託(補助金)により JPEC が実施する技術開発事業の一環として行われました。

- 1) Nakamura T., えねるみくす, 96, 427 (2017).

RDS 触媒における抽出率の異なる DAO 反応性評価

(ENEOS) ○^{かにまさや}可児正也・^{さとうこういち}佐藤浩一・^{なかがわまなみ}中川真奈巳・^{まつしたこういち}松下康一・^{いわままりえ}岩間真理絵・^{きしだりょう}岸田 遼・^{なかおかちかのり}中岡哉徳

1. 緒言

高硫黄 C 重油基材であり今後余剰となる減圧残渣 (VR) を有効利用するため、VR 中のアスファルテンを溶剤脱れき (SDA) 装置にて抽出除去した脱れき油 (DAO) を重油脱硫 (RDS) 装置で処理し、重油接触分解 (RFCC) 装置で分解処理するアップグレーディング技術の開発を行っている。

一般的に RDS では脱硫触媒のメタル被毒を防止するために、前段に脱メタル触媒を配置している。新たに導入した hte 社製高速反応評価

(HTE) 装置¹⁾を用いて抽出率の異なる DAO の脱メタル触媒における反応性評価を行い、原料性状に応じた RDS 触媒システムについて検討した結果を報告する。

2. 実験

通常の RDS 原料である常圧残渣 (AR) と DAO の混合油を原料に用い、DAO は抽出率の違いにより従来 DAO (抽出率 Base%) と高抽出率 DAO (抽出率 Base+10%) の 2 種類を用いた。触媒には従来触媒 HDM-2 と高活性触媒 HDM-3 を HDM-2/HDM-2 と HDM-2/HDM-3 の 2 種類の組み合わせで用いた。温度 4 点の条件で HTE 装置による反応評価を実施し、生成油は XRF にて硫黄濃度および金属濃度 (V、Ni) を分析した。

また、原料油は GC-ICP-MS にて硫黄分および金属分の分子量分布を分析した。

3. 結果および考察

図 1 に HTE 装置での脱メタル反応性評価結果をアレニウスプロットとして示す。

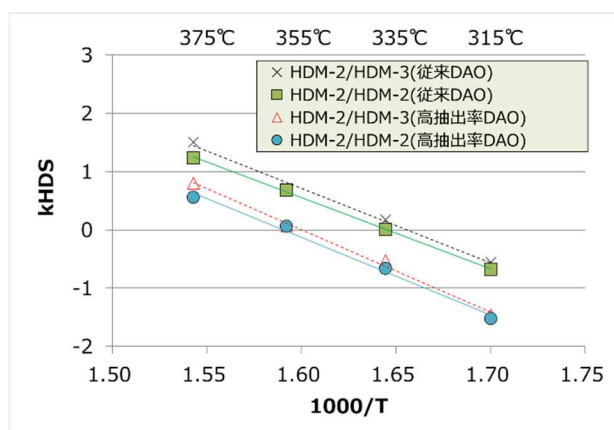


図 1 HTE 装置での脱メタル反応性評価結果

従来 DAO を用いた場合と比べ、高抽出率 DAO を用いると脱メタル反応性は大幅に低下し、その影響度は反応温度として約 20°C 分に相当した。一方、HDM-2 よりも高活性な HDM-3 を用いると、HDM-2 のみを使用した場合と比較し脱メタル反応性で約 4°C 活性が改善することが分かった。

そこで、原料油毎の脱メタル反応性の差異を考察するために、原料油中バナジウム化合物の分子量分布を測定した結果を図 2 に示す。高抽出 DAO の方がより分子量の大きいバナジウム化合物を含有していることが分かる。これは、SDA での抽出率を上げることにより、従来 DAO には抽出されなかったアスファルテン由来する分子サイズの大きいバナジウム化合物が DAO に抽出されたことを表している。これらの化合物は触媒上の活性点にアクセスしづらいことから、脱メタル反応性が低下したと考えられる。

以上より、高抽出率 DAO を RDS 装置の原料とするためには脱メタル反応性の向上が必要であり、高活性脱メタル触媒 HDM-3 を採用することで、後段の脱硫触媒へのメタルリークを抑制でき、高抽出率 DAO に対応した RDS 触媒システムを構築できることを見出した。

4. 謝辞

本発表の一部は、経済産業省の「高効率な石油精製技術に係る研究開発支援事業費補助金」の助成により行われたものである。ここに記し、謝意を表する。

- 1) 中岡、小林、可児、永易、松下、第 50 回石油・石油化学討論会、2C11 (2020)

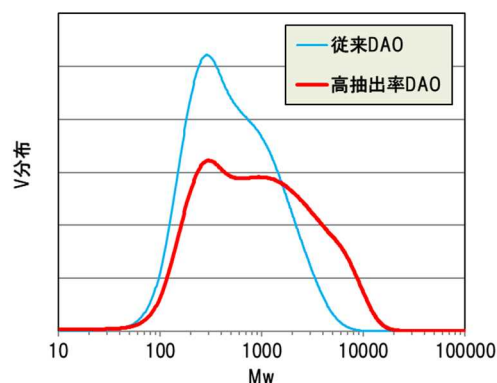


図 2 原料油中バナジウム化合物の分子量分布

重質残渣油の RFCC 原料化のための RDS 触媒システム開発（7）
－実機装置による RFCC 反応性の検証－

(ENEOS) ○^{まつしたこういち}松下康一・^{ひがしまさひろ}東正浩・^{かにまさや}可児正也・^{きしだりょう}岸田 遼・^{なかおかちかのり}中岡哉徳

1. 緒言

溶剤脱れき(SDA)装置は、減圧残渣(VR)から重油流動接触分解(RFCC)装置の原料となる留分を抽出することが可能であり、今後の重油余剰対策の有効なプロセスと期待される。その際、従来高硫黄 C 重油基材であった VR 留分を SDA 装置で脱れき油(DAO)に変換し、さらに RFCC の原料として使用できるよう、重油脱硫(RDS)装置において RFCC で不純物となる硫黄分、窒素分、メタル分を低減する必要がある。

既報¹⁾では、脱メタル触媒層の活性とメタル耐性のバランスを調整した複数の触媒を選定して組み合わせた、1 年間所望の活性を維持できるような DAO 処理に特化した触媒システムを構築し、実機検証したことを報告した。

本報では、開発した脱硫触媒システムの有効性を確認するため、ラボ装置での RFCC 反応性の比較および実機 RFCC 装置における性能検証を行った結果について報告する。

2. 検討方法

パイロット試験では、同一原料油を用いて、従来触媒システムによる 1 年運転可能な条件 (Base : S=0.7wt%)、1 年運転不可だが目標硫黄濃度採取条件 (Case1 : 同 0.4wt%)、開発触媒システムによる 1 年運転可能で目標硫黄濃度採取条件 (Case2 : 同 0.4wt%) を行い、脱硫油を採取した。これら 3 種の脱硫油を用いて ACE-MAT での RFCC 反応性評価を行った。

さらに、開発した触媒システムを実機 RDS 装置に充填した際の RFCC 装置の運転実績も比較検証した。

3. 結果・考察

既報¹⁾において、DAO は常圧残渣 (AR) と比較して重質であるにもかかわらず、反応性が高いメタル分が多いことから、脱メタル触媒の組合せの工夫により、DAO 処理に特化した触媒システムを報告した。その際、従来では使用できなかった高活性な脱硫触媒の使用が可能になり、高脱硫、高脱窒素が可能となっている。

そこで、後段にあたる RFCC 装置における効果を明確にするため、パイロット装置で脱硫油を調製し ACE-MAT 評価を行った。コーク生成量と転化率の関係を図 1 に示す。従来触媒システムで 1 年運転するため脱硫率を抑制した

際の脱硫油を用いた場合 (Base) に対し、開発触媒システムによる脱硫油 (Case2) では転化率が約 4% 向上した。また、1 年運転できないものの、従来触媒システムで開発触媒システムの時と同一硫黄濃度で運転した場合 (Case1) と比較しても、開発触媒システムの場合、転化率が約 0.5% 上回った。開発触媒システムによる窒素低減効果により RFCC 触媒の窒素被毒が抑制され、転化率が向上したと考察した。

さらに、開発触媒システムを実機 RDS 装置に充填した際の RDS 装置および RFCC 装置における性能を示す (表 1)。高硫黄濃度の原料油を処理したにもかかわらず、開発触媒システムでは脱硫活性・脱メタル活性の向上や窒素濃度の低減が可能となり、RFCC 性能が向上したことを実機においても検証できた。

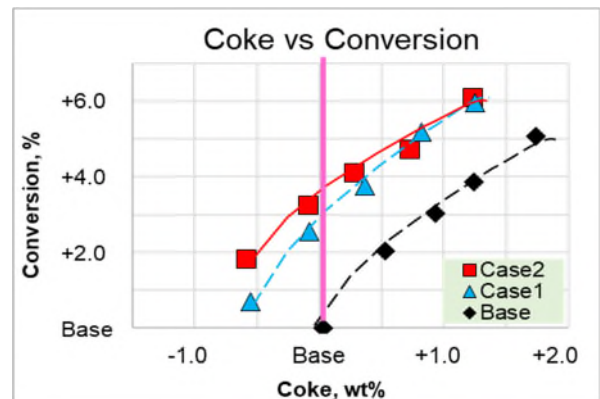


図 1 脱硫油の ACE-MAT 評価結果

表 1 RDS および RFCC の実機反応性比較

		技術開発前 代表値	技術開発後 代表値
RDS原料硫黄の濃度	wt%	Base	+1.0
RDS生成油			
脱硫率	%	83	87
脱メタル率	%	78	81
窒素濃度変化分	wtppm	Base	▼660
RFCC反応性			
転化率	%	Base	+1.9
ガソリン収率	%	Base	+1.6

4. 謝辞

本研究は、経済産業省の「高効率な石油精製技術に係る研究開発支援事業費補助金」の助成により行われたものであり、御礼申し上げます。

1) 松下、東、永易、中岡、第 50 回石油・石油化学討論会 (2020) 2C10

RDS/RFCC 全体最適処理技術開発(第5報)

(出光) ○田中隆三^{たなか りゅうぞう}, 平松義文^{ひらまつ よしふみ}, 坂倉圭^{さかくら けい}, 三浦裕紀^{みうら ゆうき}, 原田真吾^{はらだんご}

1. 緒言

石油の更なるノーブルユースを目的に技術開発を行い、重油直接脱硫装置（RDS）と重油流動接触分解装置（RFCC）の組合せシステムの最大活用・最大効率運転を目指した。具体的な開発項目は、① CFDを活用した固化・偏流回避技術、② RFCC 得率を極大にする RDS 触媒システム技術（最適な DSAR を RFCC に提供）、③ DSAR の分子組成に適合した RFCC 反応制御技術、である。本発表では、5 年間に亘って実施したこれらの技術開発を総括する。

2. 結果

2.1 CFD を活用した固化・偏流回避技術

目的に応じた 2 種類の CFD モデルを開発した。触媒形状と流動の関係を解明し、触媒グレーディングを評価するためのマイクロ SIM と、反応塔全体の流動状態・反応状態を予測し、固化・偏流の時間的な進展を評価するためのマクロ SIM である。

マイクロ SIM では、粒子法（MPS）と離散要素法（DEM）を組み合わせ、触媒形状を精緻に表現した。ガード触媒システムの選定においてマイクロ SIM も活用し、RDS 実装置を△T、△P とも問題無く 1 年間安定運転できた。マクロ SIM では、流体体積法（VOF）と DEM のカップリングにより、触媒層全体の流動状態・温度分布・圧力分布を表現した。

2.2 RFCC 得率を極大にする RDS 触媒システム技術

RFCC での分解に寄与する軽質分（1A・2A）を深脱し、RDS 触媒劣化を促進するボトム（PA・As）はスルーする、新たな RDS 触媒コンセプトを考案した。ベンチ原料油・生成油のペトロリオミクス解析により、開発コンセプトの実現性を確認した。

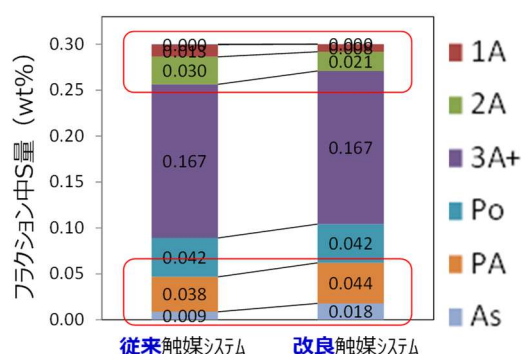


図 1. 開発コンセプト実現性の検証
(ベンチ生成油フラクションの硫黄量変化)

このコンセプトに基づいて触媒システムを構築し、実装置運転を行った。その結果、RFCC の分解性と RDS の劣化抑制を両立できることを実証した。

2.3 DSAR 分子組成に適合した RFCC 反応制御技術

JPEC による詳細組成構造解析結果（JACD 情報）に基づき、DSAR の分子サイズを実測評価する方法を考案した。DSAR に含まれる全ての分子（約 10 万）について主骨格の大きさを算出し、それに RFCC 触媒の細孔分布をフィットさせることで、ボトム分解率に優れた触媒を見出した。

JACD情報

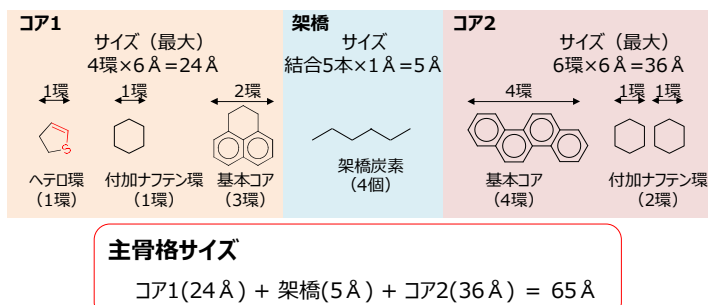


図 2. JACD 情報に基づく分子サイズの推算

また、RDS でのボトムスルーに対応するため、耐メタル性の向上を図ると共に、触媒活性点を制御してコーク選択性にも優れた触媒を選定し、実機運転で良好なパフォーマンスを確認した。

2.4 RDS/RFCC 全体最適処理の評価

以上の技術開発により、RDS・RFCC 両システムの優位性を引き出す運転を可能とし、RDS の安定運転と共に、RFCC のトータルゲインの向上と中間留分選択性の向上を実現し、開発目標を達成した。

表 1. 全体最適処理による RFCC 反応性改善効果

		RDS/RFCC 従来システム	RDS実証システム RFCC実証触媒
分解ガス	vol. %	Base	-0.1
C3	vol. %	Base	-1.0
C4	vol. %	Base	+0.1
分解ガソリン（～195℃）	vol. %	Base	+3.3
分解軽油（195～360℃）	vol. %	Base	-0.5
分解残油（360～℃）	vol. %	Base	-1.5
コーク	wt. %	Base	-0.2
トータルゲイン	vol. %	Base	+0.3

3. 謝辞

本研究は、経済産業省が実施する「高効率な石油精製技術に係る研究開発支援事業費補助金」事業の一環として行われたものである。

分子構造情報を活用した RFCC 反応モデルの構築（最終）

(JPEC) ○^{まつもとこうたろう}松本幸太郎、^{させきよし}佐瀬 潔、^{かとうひろし}加藤 洋

1. 緒言

JPEC では、ペトロリオミクス技術の活用により RFCC 装置内で生じている全体反応を分子レベルで明らかにし、高付加価値留分得率増産に繋がる基礎技術の確立に取り組んできた。前報¹⁾²⁾までの反応モデルを改良し、汎用性のある得率予測モデルを開発したので、その結果を報告する。

2. 実験：反応モデルの検討

原料油 3 種、反応温度 500～540℃、触媒/オイル比 5～8 の範囲でベンチ試験結果を行い、反応前後の JACD 部分構造存在量を解析することで、脂肪酸・側鎖・架橋・コア構造の分解反応モデル(反応モデル①)とコーク生成反応モデル(反応モデル②)を作成した。また、反応モデルから推定された生成物に沸点を割り当て、留分得率を計算した(図 1)。

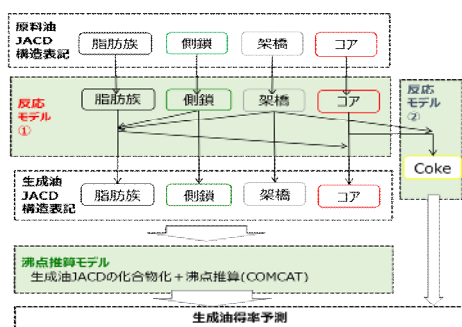


図 1 得率予測モデル全体と各モデル

3. 結果・考察

3-1. 反応モデル①

各条件における反応を解析した結果、脂肪酸・側鎖・架橋では分解反応、コア構造では主にナフテン環の分解・開環反応が起きていたことから、図 2 に示す分解反応パスを作成した。反応パスは反応条件に依らずほぼ同じであったことから、各条件(転嫁率)に応じて反応パス比率が変化する生成油各留分の組成・得率予測モデルを開発した。

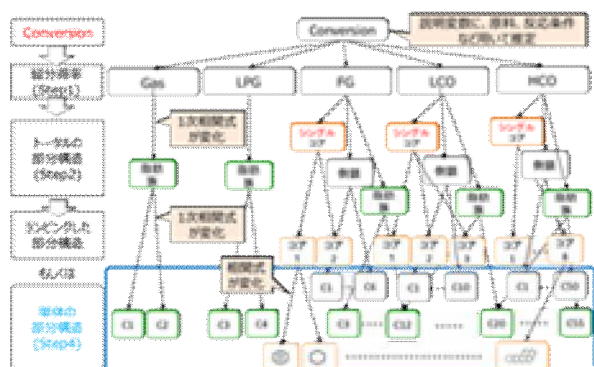


図 2 原料油・生成油の分解反応パス

その結果、得率予測精度は、原料油と反応条件固定のプロトモデル誤差率 5wt%以内から、汎用モデル 3wt%以内となり、誤差は改善された。

3-2. 反応モデル②

コーク生成量は原油由来の残炭素分、金属分などの一般性状と相関があることが知られているが、JPEC では新たなアプローチとしてコークの主成分がコア構造のモデルを検討してきた。本報では更なるモデルの予測精度・汎用性を改善するため、コア構造をシングル/ダブルコアと各環数に分けコアの挙動について詳細に検討した。その結果、RFCC 原料が重質(DSAR)な時は原料油の残炭に相当すると考えられる 8 環以上のダブルコアが主にコーク生成に寄与し、7 環以下は分解反応により HCO 留分より軽質化していること等が分かった(図 3)ことから、コーク生成モデルを改良した結果、誤差率 1wt%以内で予測出来るモデルまで開発することができた。

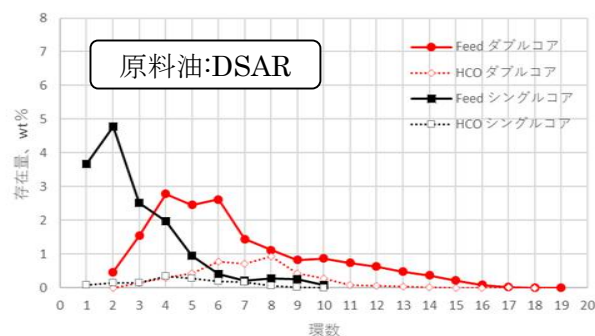


図 3 原料油・生成油のシングル/ダブルコア分布

4. まとめ

各種反応条件における RFCC 原料油/生成油の詳細組成構造解析結果に基づき汎用性のある RFCC 分子反応モデル及び同モデルに基づく得率予測モデルを開発した。特に分子レベルでコークの反応挙動を解析する手法は、今後の重質原料油の処理設計、RFCC 触媒開発等での活用が期待される。

謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の委託事業の一環として実施された。ここに記し、謝意を表する。

参考文献

- 1) 高橋ら, 第 49 回石油・石油化学討論会, 2C13(2019).
- 2) 松本ら, 第 50 回石油・石油化学討論会, 2C13(2020).

多環芳香族の接触分解反応における機械学習を用いた生成物組成予測

(信州大) ○嶋田 五百里・長田 光正・福長 博・古山 通久

1. 緒言

近年、機械学習を用いた固体触媒反応の生成物予測や触媒設計が活発に行われている¹⁾。これまでの研究は C1 化学等の比較的単純な反応系への適用例が多いが、重質油精製などの原料組成や反応機構が複雑な反応系への適用も期待される。本研究では、多環芳香族炭化水素の接触分解反応を対象とし、機械学習を用いた生成物組成予測に取り組んだ。この反応系では、多環芳香族は単独では非常に安定であるが、共存物質（パラフィンやナフテン）との相互作用により分解が進行することが示唆されている^{2,3)}。一方で、複雑な反応系の中から重要な相互作用を抽出することは困難であるため、その解決方法として機械学習の活用を検討した。

機械学習を用いた予測の課題として、予測精度と解釈可能性のトレードオフの関係が挙げられる。反応機構の解明や重要な因子の抽出に機械学習モデルを活用するためにはモデルの解釈可能性が高いことが求められるが、一般に解釈可能性の高いモデルは予測精度に劣る。そこで本研究では、解釈可能性の高い線形回帰を用いつつも、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングを行うことで予測精度の向上を試みた。

2. 解析

反応温度、接触時間、原料 (9-メチルアントラセン (3 環芳香族)、*n*-ヘキサデカン (パラフィン)、テトラリン (ナフテン)、トルエン (不活性物質)、9,10-ジヒドロアントラセン (反応中間体)) の混合比を変更して行った 62 点の接触分解反応データ^{2,3)}を解析対象とした。反応条件及び原料組成から特徴量を作成し、単環芳香族生成量を目的変数として、線形回帰 (LASSO) を用いた予測モデルを作成した。モデルの検証には 10-fold クロスバリデーションを用い、テストデータの二乗平均平方根誤差 (RMSE) 及び決定係数 (R^2) を比較した。

3. 結果および考察

本研究で考慮した特徴量を Table 1 に示す。基本特徴量 (反応温度、接触時間、各原料の入口濃度) に加え、原料間の相互作用を表現する濃度交差項を組み込んだ。さらに、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングとして、温度をアレニウス型 ($\exp(-E_a/RT)$) で表現する、反応速度項や微分反応器を仮定した濃度変化項を導入する、などを行い、物理化学的な情報を取り入れた特

Table 1 Descriptors used in model construction

Basic descriptors	
Temperature	T
Contact time	t
Feedstock concentration	$X_i (i = 1 - 5)$
Additional descriptors (Physics-based feature engineering)	
Concentration interaction	$X_i X_j (i, j = 1 - 5)$
Arrhenius type temperature	$\exp(-E_a/RT)$
Reaction rate	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i$
	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i X_j$
Concentration change	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i t$
	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i X_j t$

Table 2 RMSE and R^2 (mean $\pm$ SD) with different models

Model	RMSE	R^2
LASSO	0.796 $\pm$ 0.316	0.849 $\pm$ 0.497
Support vector regression	0.477 $\pm$ 0.283	0.956 $\pm$ 0.064
Random forest	0.581 $\pm$ 0.260	0.930 $\pm$ 0.106
Exhaustive model	0.448 $\pm$ 0.260	0.955 $\pm$ 0.183
Physics-based model	0.421 $\pm$ 0.217	0.966 $\pm$ 0.048

徴量を作成した。これを用いて、LASSO による線形回帰モデル (Physics-based model) を作成した。また、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングとの比較のため、基本特徴量のすべての組み合わせにおける 2 次及び 3 次の項を網羅的に足し合わせた LASSO 回帰モデル (Exhaustive model) も作成した。

作成したモデルの予測精度を、基本特徴量のみを用いた線形回帰 (LASSO) 及び非線形回帰 (サポートベクター回帰及びランダムフォレスト) と比較した。それぞれのモデルにおける RMSE 及び R^2 を Table 2 に示す。非線形回帰手法や Exhaustive model よりも Physics-based model の方が高い予測精度を達成した。さらに、Physics-based model では、影響の大きな特徴量として 3 環芳香族とナフテンとの 2 次反応速度や反応中間体の分解による濃度変化を表す項など、解釈可能な要素が選択される傾向があった。これらの結果より、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングによって解釈可能性と予測精度の高いモデル構築の可能性が示された。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 20K05207 及び (一財) 石油エネルギー技術センターの革新的石油精製技術のシーズ発掘事業の支援を受けた。

- 1) T. Toyao, Z. Maeno, S. Takakusagi, T. Kamachi, I. Takigawa, K. Shimizu, *ACS Catal.*, **10**, 2260 (2020).
- 2) I. Shimada, K. Takizawa, H. Fukunaga, N. Takahashi, T. Takatsuka, *Fuel*, **161**, 207 (2015).
- 3) 嶋田, ペトロテック, **40**, 81 (2017).

Petroleomics

[1E15-19] Petroleomics(2)

Chair:Chikanori Nakaoka(ENEOS Corp.)

Thu. Nov 11, 2021 2:45 PM - 4:00 PM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E15] Examination of compatibility evaluation method about crude oil using Multi Components Aggregation Model (MCAM) (Part2)

○Hashimoto Masumi¹, Tsuji Koji¹, Kato Hiroshi¹ (1. JapanEnergy Center (JPEC) Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory)

2:45 PM - 3:00 PM

[1E16] Petroleomics molecular aggregation model of asphaltene

○Masato Morimoto¹, Shinya Sato¹, Eri Fumoto¹, Takeshi Morita², Ryosuke Sekine³, Koji Harano³, Eiichi Nakamura³, Hideki Yamamoto⁴, Haruo Kumagai⁵, Ryuzo Tanaka^{6,7}, Teruo Suzuki⁷ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Chiba University, 3. The University of Tokyo, 4. Kansai University, 5. Hokkaido University, 6. Idemitsu Kosan Co. Ltd., 7. Japan Petroleum Energy Center)

3:00 PM - 3:15 PM

[1E17] Chemical analysis of fouling deposits in crude oil refineries

○Eri Fumoto¹, Toshihiro Kakinuma¹, Shinya Sato¹, Masato Morimoto¹, Toshimasa Takanohashi¹ (1. AIST)

3:15 PM - 3:30 PM

[1E18] Improving quantitativity of FT-ICR MS measurement using standard reagents

○Keita Katano¹, Teruo Suzuki¹, Hiroshi Kato¹ (1. Japan Petroleum Energy Center)

3:30 PM - 3:45 PM

[1E19] Conversion of tetralin into benzene derivatives over bifunctional catalyst

○Sayaka Sekino¹, Kazuki Nakajima¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

3:45 PM - 4:00 PM

多成分系凝集モデル(MCAM)による原油の混合特性評価手法の検討

(その2)

(JPEC) ○橋本益美、辻浩二、加藤洋

1. 緒言

非在来型原油や超重質原油を用いる様々な場面で原油の相溶性やアスファルテン(As)の凝集性に起因するスラッジ(析出物)生成が問題になると予想される。

前報告^{1,2)}では、6種類の重質原油に対して、2種類の軽質原油を 95~60Vol%混合した時のスラッジ析出挙動を検討し、原油の組合せや混合比率により析出挙動が異なることを報告した。また、JPEC が開発した多成分系凝集モデル(MCAM : Multi Components Aggregation Model)で混合原油のスラッジ析出量を予測した結果、軽質原油毎に固相閾値を設定することにより実測値と MCAM 予測値が概ね相関することが分かった。

本報告では、原油の組合せによりスラッジ析出挙動や固相閾値が異なる理由を解明したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

混合原油のスラッジはドライスラッジ試験(ISO10307-1)に従い測定を行い、相溶性は Wiehe らの手法³⁾に着目して評価を行った。また、MCAM による予測については、原油の分子組成から原子団寄与法による推算法(JKU-HSP)を用いてハンセン溶解度パラメータ(HSP)を求め⁴⁾、MCAM 解析により原油中の各分子の凝集度(Dagg)を算出し、Dagg の大きさにより原油中のスラッジ量を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 ドライスラッジ試験の評価結果

原油の組合せによりスラッジ析出挙動が異なる原因を検討するため、原油 A(API 12.4)及び E(API 20.1)に対して原油 α (API 40.1)と β (API 41.7)を 3~30Vol%混合した時のスラッジを測定した。その結果、前報では重質原油比率が増えるにつれスラッジ析出量が減少していた原油 E にも極大値があり、スラッジは油種の組合せに依らず同様の析出挙動を示すが、析出最大となる混合比率やその析出量は原油の組成や相溶性により変わることが示唆された。

3.2 相溶性を用いたスラッジ析出挙動の解明

前報告¹⁾で Wiehe パラメータ比(I_N / S_{BN})とスラッジ析出について相関は見られなかった。そこで、混合原油中の As 量の関係に着目して考察した。その結果、軽質原油割合が多い時は As 量は少ないが相溶性(I_N / S_{BN})が低いいため As は析出しやすいが、重質原油割合が増えてくると As 量が増えるが相溶性が高くなるため As 析出量は低下し、Wiehe パラメータと As 曲線が交わる所でスラッジ析出量が極大となること分かった(図 1)。

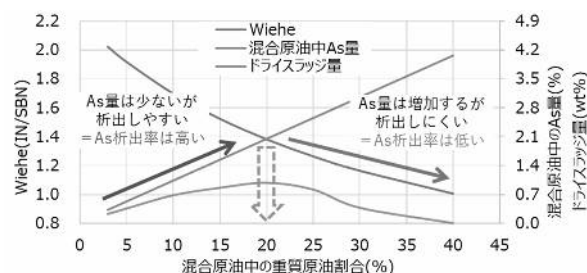


図 1 原油混合における Wiehe パラメータと As 量とスラッジ量の関係

3.3 MCAM の閾値が異なる原因の考察

MCAM の最適な閾値が異なる原因について HSP による考察を行った。各混合原油の As とその他成分について、それぞれの分子組成から求めた HSP 分布を図 2 に示す。原油を混合した場合、混合原油の平均 HSP との差が大きい分子からスラッジとして析出することから、HSP の大きい分子からその重量割合を合計し、ドライスラッジの実測値と一致する HSP 値を求めた結果、重質原油及びその混合比率は同じであっても軽質原油 α では $HSP \geq 22.31$ 、 β では $HSP \geq 20.90$ と一致せず、これが固相となる閾値が違う原因であることが示唆された。

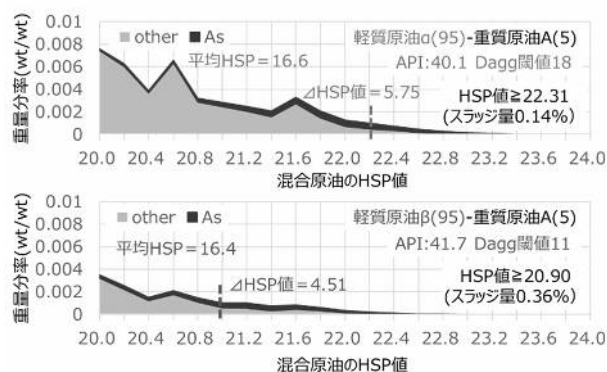


図 2 混合原油の HSP 値分布

謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の委託事業として実施された。ここに記し、謝意を表する。

参考文献

- 1) 橋本益美, 第 49 回石油・石油化学討論会 2C02, 2019
- 2) 橋本益美, 第 50 回石油・石油化学討論会 1C07, 2020
- 3) Irwin A. Wiehe, Raymond J. Kennedy, G. Dickakian, Energy Fuels, 2001, 15, 5, 1057-1058
- 4) 山本秀樹, 他, 平成 28 年度 JPEC フォーラム, ポスター No.8, 東京, 2016.5.11

アスファルテンのペトロリオミクス分子凝集体モデル

(産総研*・千葉大**・東京大***・関西大****・北海道大*****・出光*****・JPEC*****)

○森本 正人*・佐藤 信也*・麓 恵里*・森田 剛**・関根 良輔***・原野 幸治***

なかむら えいいち***・やまもと ひでき****・くまがい はるお*****・たなか りゅうぞう*****・すずき てるお*****

1. 緒言

石油に含まれるアスファルテンの分子凝集に起因する問題を解決するため、分子構造と凝集挙動の解明が求められている。本研究では、我々が実施した種々の分析結果と対応するアスファルテン凝集体モデルを構築した。

2. 実験と解析

既往の研究で用いたアスファルテン (CaAs) をカラム分画し¹⁾、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置 (FT-ICR MS) による詳細組成分析²⁾と平均分子構造解析³⁾を組み合わせ、分析値を満足するような 180 個のモデル分子を作成した⁴⁾。

レイリー散乱と小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により、各種溶媒中 10~100000 mg/L における CaAs 凝集体の凝集度 D_{agg} 、慣性半径 R_g 、分子量 M_w を導出した⁵⁻⁸⁾。各 D_{agg} (2、3、4、5) における M_w と R_g となる分子凝集体を、作成したモデル分子を用いた分子動力学 (MD) 計算を援用して作成した。ここで凝集体モデルに使用するモデル分子は、CaAs の数平均分子量 (M_n)、元素組成、芳香族炭素含有率 (f_a) を満足させるようにモンテカルロ法で抽出した。

CaAs をトルエン中 50 mg/L で分散した液滴を新規アモルファス炭素膜と接触させ、膜上に捕集された凝集体を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。TEM 像と対応する凝集体モデルを、上述の方法で作成した。

各モデル凝集体の R_g は、原子配置から計算した SAXS プロファイルを実験と同じ方法で解析 (Zimm 仮定) して決定した^{4,8)}。

3. 結果と考察

表 1 に各凝集体モデルの分子数、 M_w 、 M_n 、元素組成を示す。モデルの各値は CaAs 分析値と対応しており、妥当なモデル分子を選択したことが確認できる。図 1 に作成した分子凝集体モデルを示す。それぞれの回転楕円体に対して 3 方向からの視点で描画した。図中の色は異なる分子を視認するために着けたもので、同色であっても同一分子ではない。 $D_{agg}=2、3、4、5$ の条件で実験的に決定された R_g はそれぞれ 1.4、2.8、4.2、5.6 nm であるのに対し、対応す

表 1 CaAs と各モデルの分子数、 M_w 、 M_n 、元素組成

	CaAs	TEM	$D_{agg}=2$	$D_{agg}=3$	$D_{agg}=4$	$D_{agg}=5$
Number of molecules		5	7	24	46	73
M_w		2542	8002	26763	51462	84147
M_n	1280	490	1143	1115	1119	1153
Elemental composition		$C_{308}H_{165}N_5S$	$C_{538}H_{564}N_8S_{22}O_{10}$	$C_{1813}H_{1869}N_{25}S_{71}O_{31}$	$C_{3469}H_{3599}N_{47}O_{63}S_{140}V$	$C_{5649}H_{5907}N_{79}O_{103}S_{237}V$
C / wt%	81.3	89.1	80.7	81.3	80.9	80.6
H / wt%	7.2	6.8	7.1	7.0	7.0	7.1
N / wt%	1.3	2.9	1.4	1.3	1.3	1.3
S / wt%	8.3	1.3	8.8	8.5	8.7	9.0
O / wt%	1.9	0.0	2.0	1.9	2.0	2.0
V / wt%	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
f_a	0.52	0.69	0.55	0.56	0.55	0.54

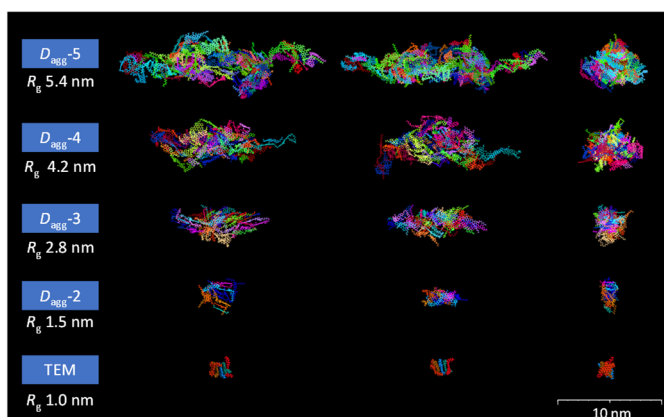


図 1 作成したアスファルテン分子凝集体モデル

る凝集体モデルの R_g はそれぞれ 1.5、2.8、4.2、5.4 nm であった。また TEM で観察された凝集体の大きさは約 2 nm であり、一次凝集体モデルの R_g が 1.0 nm である結果と対応する。実測に基づく凝集度、X 線散乱挙動、凝集体サイズを良く表現するアスファルテン分子凝集体モデルを作成できたと考えられる。

謝辞

本研究は経済産業省の委託により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として行われた。

- 1) 佐藤ら, 第 50 回石油・石油化学討論会, 1C11 (2020)
- 2) 片野ら, えねるみくす 96, 432 (2017)
- 3) 佐藤ら, 石油学会誌 40, 46 (1997)
- 4) 森本ら, 第 30 回日本エネルギー学会大会, P-1-01 (2021)
- 5) 森本ら, 第 50 回石炭科学会議, #11 (2013)
- 6) Morimoto, M., et al., Energy Fuels, 29, 2808 (2015)
- 7) 森本ら, 第 58 回石炭科学会議, 2-08 (2021)
- 8) Morimoto, M., et al., Energy Fuels, 29, 5737 (2015)

石油精製装置付着物の詳細分析

(産総研) ○ 麓 恵里・柿沼 敏弘・佐藤 信也・森本 正人・鷹 賢 利公

1. 緒言

石油精製装置熱交換器の付着物汚れは、熱効率の低下や装置トラブルを引き起こす要因となっている。汚れ予測や洗浄手法の最適化のためには、付着物汚れを把握する必要がある。そこで、本研究では、原油熱交換器の付着物の成分分析を行い、分子構造を解析した。

2. 実験

2.1. 試料 石油精製装置の原油熱交換器内部から回収された付着物 (A-1, B-1) を用いた。付着物は、トルエン不溶分 (TI)、ヘプタン不溶のアスファルテン (As)、ヘプタン可溶のマルテン (Ma) に溶剤分画した。

2.2. 分析および解析 TI の元素組成は、CHNS 元素分析および蛍光エックス線 (XRF) により測定し、無機物の構造は X 線回折 (XRD) により解析した。TI の熱分解試験は熱重量分析 (TG) と熱分解-ガスクロマトグラフ質量分析 (Py-GC/MS) により実施した。また、As の CHNS 元素分析、¹H 核磁気共鳴 (NMR) 水素分布測定、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 平均分子量測定¹⁾を実施し、Brown-Ladner 法に基づいて平均分子構造解析²⁾を行った。芳香族炭素割合³⁾は推算値を用いた。

3. 結果と考察

2 種類の付着物の溶剤分画の結果、80%以上が TI であった (Table 1)。As/Ma 重量比は原油⁴⁾と同程度であることから、付着物に含まれる As と Ma のほとんどは、残存した原油と考えられる。

付着物の主成分である TI には、有機物と無機物が含まれ、Fe と S が多い (Table 1)。XRD 測定の結果、硫化鉄 (FeS、FeS₂) が含まれることが判明した。また、TI の熱分解で S₈が検出されたことから、TI に含まれる約 30%の S は、硫化鉄、S₈、および有機硫黄化合物と考えられる。TI の H/C 比は、他の石油精製装置の原油熱交換器付着物⁵⁾よりも高いことから、結合水が含まれると考えられる。

TI の有機物は、溶剤に溶けない成分が多く、分析方法が限られる。そこで、As の平均分子構造解析を実施した。B-1-AS の S は非常に多いので、A-1-As と同程度の量と仮定して解析した。その結果、As の平均分子構造は、石油 As の平均分子構造²⁾と類似の構造であった (Fig. 1)。

Table 1 Composition of Deposits and Atomic Composition of TI

	A-1	B-1
Composition [wt%]		
Ma	17.7	14.9
As	0.2	0.4
TI	82.1	84.7
As/Ma [g/g]		
As/Ma [g/g]	0.011	0.025
Atomic composition of TI [wt%]		
C	24.2	6.3
H	2.5	1.2
N	0.2	0
S	30.8	28.7
O(diff)	6.5	25.1
Fe	34.6	25.5
Other ash	1.2	13.2
H/C of TI [mol/mol]		
H/C of TI [mol/mol]	1.22	2.32

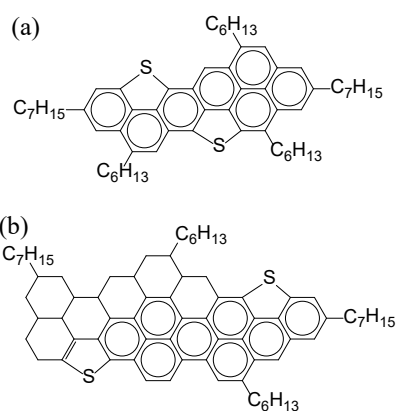


Fig. 1 Average molecular model of (a) A-1-As and (b) B-1-As

謝辞 本研究は公益社団法人化学工学会の高度生産システム検討委員会の支援を受けた。

- 1) Sato, S., *et al.*, *Energy Fuels*, **19**, 1991-1994 (2005).
- 2) 佐藤信也, ペトロテック, **33**, 581-588 (2010).
- 3) 松村明光, *et al.*, 日本エネルギー学会誌, **88**, 586-591 (2009).
- 4) 小口勝也, *et al.*, 石油学会誌, **24**, 260-264 (1981).
- 5) Chew, J., *et al.*, "Crude Oil Fouling," ed. by Coletti, F., *et al.*, Gulf Professional Publishing, Boston (2015), p. 95-178.

FT-ICR MS の標準試薬による定量性改善の検討

(JPEC) ^{かたのけいた}片野恵太、^{すずきてるお}鈴木昭雄、^{かとうひろし}加藤 洋

1. 緒言

フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (FT-ICR MS) は重質油成分の網羅的な分析を可能とする強力なツールであり、これまでに多くの重質油キャラクタリゼーションへの適用例が報告されている。JPEC は本技術をペトロリオミックスの要素技術とし、分子反応モデリングや物性推算といった応用技術開発に取り組んできた¹⁾。本報告では、常圧残油(AR)の FT-ICR MS データの定量性を向上するため、標準試薬を用いた感度補正検討を行い、得られたデータから推定した蒸留性状を蒸留実験と比較し本手法の効果を確認した。

2. 実験

AR を溶媒抽出とカラムクロマトグラフィーで分離し、飽和分(Sa)、3種の芳香族分(1A, 2A, 3A+)、極性、多環レジン(Po, PA)、アスファルテン(As)に分画した。FT-ICR MS 測定は、 m/z 100~1200 全体を高感度で検出するため、低分子量側と高分子量側の2領域に分けて行い、標準試薬で感度補正後に両データを連結してデータを作成した。標準試薬による感度補正は、既報²⁾に従いアルキル置換(C16)して合成した2~4環の芳香族分子をGPCで1~4置換体に単離した後等 mol 混合し、FT-ICR MS(solariX 12T, ブルカージャパン社製)で確認した。FT-ICR MS 結果の蒸留性状への変換は、対応状態原理に基づき分子式から沸点推算を行う式³⁾を用いて行い、FT-ICR MS から推定した蒸留性状と ASTM 法による蒸留結果の比較を行った。

3. 結果及び考察

図1上・中段に分画物1Aの低分子量・高分子量測定結果を示す。従来、高い沸点成分まで検出できるよう高分子量成分の検出に適した測定モードで測定を行ってきたが、この測定法では低分子量側の検出感度が著しく低下し、FT-ICR MS の蒸留性状推算値が ASTM 法による蒸留結果よりも低い値を示すことが分かった。

そこで、低分子量・高分子量の各測定モードでサンプルを分析し、両者を統合する方法について検討を行った。その結果、 m/z 425 を閾値として統合することが最適であることが分かった。また、定量性の更なる改善のため、標準試薬を用いて両測定モードにおける感度の適正化を行った。その結果得られた MS スペクトルを図1下段に、AR の各分画物で1Aと同様の処理をした時の FT-ICR MS データから推定される蒸留性状を図2に示す。

蒸留性状の推定に著しい改善傾向が確認できたことから、本手法の有用性が示された。今後、他の AR でも本手法を検証し、感度設定を最適化することにより更なる定量性の改善が期待される。

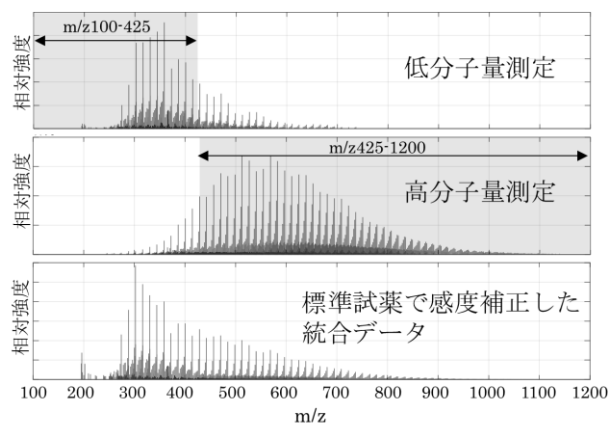


図1 分画物 1A の低・高分子量測定結果(上、中段)と標準試薬補正後の統合 MS スペクトル(下段)

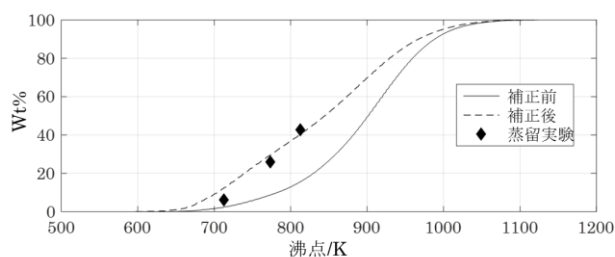


図2 FT-ICR MS データから推定した蒸留性状(補正前後)と蒸留実験の比較

4. まとめ

AR の FT-ICR MS 測定データの定量性を改善する新規補正手法を考案した。本手法で推定した蒸留性状は蒸留実験結果と良い一致を示し、データの定量性に大幅な改善が見られた。

5. 謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の委託事業「石油精製高付加価値化等技術開発事業」の一環として実施された。ここに記し、謝意を表する。

参考文献

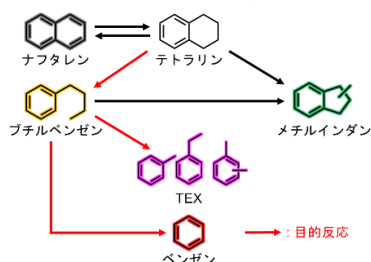
- 1) Katano, K. et al., *Energy Fuels*, 35, 13687–13699 (2021)
- 2) Francisco, M. et al., *Energy Fuels*, 25, 4600–4605 (2011)
- 3) 平成 30 年度 高効率な石油精製技術に係る研究開発事業 (委託事業) 成果報告書 (2018) .

二機能性触媒によるテトラリンのベンゼン誘導体への変換

せきのさやか なかじまかずき すがぬまさとし つじえつし かただなおのぶ
(鳥取大) ○関野紗矢香, 中島一樹, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸

1. 緒言

原油は蒸留, 分解, 改質によって各石油製品へ転換される. 減圧軽油の流動接触分解で副生する分解軽油(LCO)をベンゼン誘導体へ変換できれば, 化成品原料やガソリンに利用されるので石油の有効利用率が向上する. LCOに多く含まれるナフタレン環は担持Mo触媒による部分水素化でテトラリンに変換できる¹⁾. さらにテトラリンの開環によりプチルベンゼンを経てベンゼンおよびTEX (トルエン, エチルベンゼン, キシレン)が得られる(スキーム1). これまでに*BEAゼオライトが比較的高い活性を示すことを報告しているが, それでも450 °C, $W_{cat}/F_{tetralin} = 12 \text{ g h mol}^{-1}$ でベンゼン誘導体収率24%と充分ではなく, またメチルインダン選択率が高い²⁾. テトラリン中間体のカルベニウムカチオンに水素を効率よく付加させてベンゼン誘導体収率を向上させるために, *BEAゼオライトに水素化活性をもつ各金属を担持したところMo/*BEAが高いベンゼン誘導体収率を示した. 本研究ではMo担持量ならびに物理化学特性の触媒活性に与える影響を調べた.



スキーム1 テトラリン転換反応の反応経路

2. 実験

*BEAゼオライト($\text{Si}/\text{Al}_2 = 28$, HSZ-930NHA, 東ソー)にMo担持量が1-20 wt%となるように $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を水溶液中で含浸した. 蒸発乾固後に110 °Cで一晩乾燥し, 500 °Cで4 h空気焼成した. ミクロ細孔容積は N_2 吸着測定から算出し, 酸性質は NH_3 IRMS-TPD法で測定した. 固定床流通反応装置に触媒0.2 gを詰め, H_2 134 mmol h^{-1} 気流中で550 °Cで1 h前処理後, 全圧4 MPa, 450 °Cで水素/テトラリン mol比 = 8の混合物を $W_{cat}/F_{tetralin} = 12 \text{ g h mol}^{-1}$ で供給した. 液体生成物を氷温で回収し, FID-GCで分析した.

3. 結果および考察

図1にMoを担持した*BEAゼオライトのミクロ細孔容積とBrønsted酸量を示す. ミクロ細孔容積はMo担持量とともに減少した. Brønsted酸量は0-

1 wt%の間で著しく減少した後, 5 wt%まで増加した. これらのことから, 0-1 wt%では分散度の高いMo種がイオン交換サイトを被覆し, その後, 細孔を塞ぐサイズで新しいBrønsted酸点を持つMoクラスターが形成されたと推測される.

図2にテトラリン転換反応における2-5 hの平均転化率, 生成物収率を示す. 転化率は5-10 wt%で, ベンゼン誘導体収率は10 wt%で最も高かった.

*BEAゼオライトのBrønsted酸点上でテトラリンからカルベニウムカチオンが形成されるためにMoがなくても反応は進むものの, カルベニウムカチオンからメチルインダンへの異性化やナフタレンへの脱水素も進行するのに対し, 酸点近傍にMoクラスターが存在すると, Moクラスター上で水素分子が解離され生じたヒドリドがカルベニウムカチオンへ供与されるため, 開環反応の速度が上がり, ベンゼン誘導体収率と選択率が向上すると考えられる.

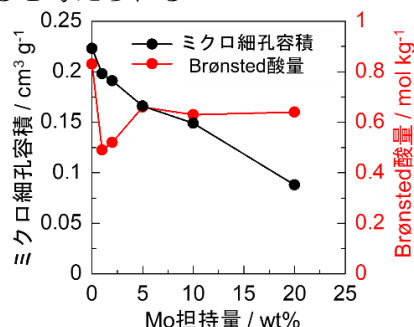


図1 Moを担持した*BEAゼオライトのミクロ細孔容積とBrønsted酸量

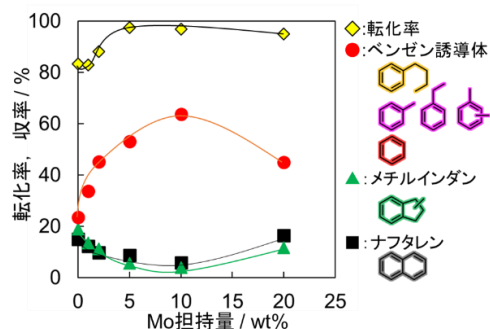


図2 テトラリン転換反応におけるMo担持量の影響 (流通時間2-5 hの平均転化率と収率)

謝辞 本研究の一部は石油学会の助成を受けた.

- 1) Pang, M. et al, *Appl. Catal. A: Gen.*, **490**, 146 (2015)
- 2) Nakajima, K. et al, *React. Chem. Eng.*, **5**, 1272 (2020)

Refining equipment

[1D01-04] Refining equipment(2)

Chair:Akira Miura(ENEOS Corp.)

Thu. Nov 11, 2021 9:10 AM - 10:30 AM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[1a0401-04-1add] Process Equipment Div. chief remarks

Katsuyoshi Uzawa (Cosmo Oil Co., Ltd.)

9:10 AM - 9:15 AM

[1D01] [Invited] Development of robotics technology for new plant operation and maintenance under digital twin environment

OSHIZUKA IKAWA¹ (1. Digital Transformation (DX) Division, Chiyoda Corporation)

9:15 AM - 9:45 AM

[1D02] Feasibility study for asset performance management system implementation.

OYOHEI MANABE¹ (1. Cosmo Oil Co.,Ltd.)

9:45 AM - 10:00 AM

[1D03] Digital twin for asset management

ORisa Koda¹, Dai Mizuno¹, Hidetoshi Aoki¹, Fumitaka Ono¹, Kazuki Yamamoto¹, Tatsuya Fujii¹, Jun Ikeda¹, Hideaki Tanaka¹ (1. ENEOS Corporation)

10:00 AM - 10:15 AM

[1D04] Advanced wide area gas monitoring system

OSeiichi Tsuduki¹ (1. KONICA MINOLTA, INC.)

10:15 AM - 10:30 AM

9:10 AM - 9:15 AM (Thu. Nov 11, 2021 9:10 AM - 10:30 AM Room-D)

[1a0401-04-1add] Process Equipment Div. chief remarks

Katsuyoshi Uzawa (Cosmo Oil Co., Ltd.)

デジタルツイン環境下での次世代プラント運転・ 保全分野におけるロボティクス技術の展開

(千代田化工建設デジタルトランスフォーメーション本部) ○井川 ^{いか} ^{しづか} 玄

1. はじめに

石油・化学プラント業界では、設備の高経年化や人材不足等への対応策として『スマート保安』（デジタル化）が業界で推進されており、今後、更に進展していくことを期待している。

しかし、今回のデジタル化での変革は従来の IT 導入等での効率化改善とは全く異なる。仮想プラントであるデジタルツインをベースにしたロボティクスを活用することで、プラント業界で長年大きな課題であった問題の解決をもたらすという、デジタルトランスフォーメーション(DX)が近い将来に実現されると予想している。

2. 石油・化学プラントでの現状課題とデジタル化

石油・化学プラントでは、設備の高経年化や保安人材の不足等の業界を渡っての課題解決を目指すべく、経済産業省・保安課が旗を振り、業界全体を渡ってのスマート保安(デジタル技術活用)に基づく『保安エコシステム』の構築を目指して推進を行ってきた。

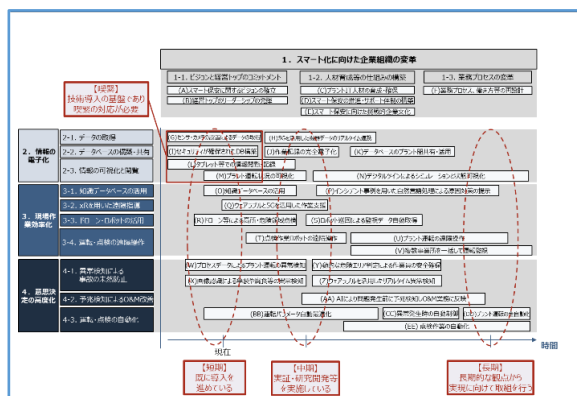


図-1：民のアクションプラン
(スマート保安技術の導入などの
共通テンプレート)

更に昨年、新たに『スマート保安官民協議会』が発足され、その下で更なるスマート保安推進に向けて、

官民アクションプランが策定された。特にスマート化の進捗を示す共通テンプレートが作成されたことが画期的であり、業界全体としてのスマート化が更に促進されるものと期待している。

3. プラントへのデジタル技術の活用

3.1 プラントへの AI/IoT 等のデジタル技術と高度なエンジニアリング技術の活用（エンジニアリングソリューション）

千代田化工は新たな AI 技術の一つである深層学習（ディープラーニング）のプラント分野での活用を進めてきた。特に AI とシミュレータの連携技術によるプラントへの活用等でプラント業界に多大な貢献が出来ると考えている。

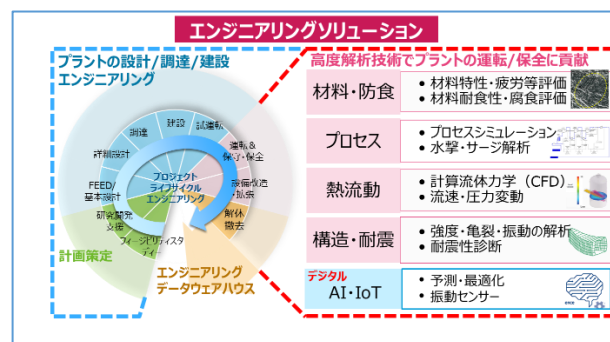


図-2：千代田化工建設の
エンジニアリングソリューション

プラントに AI やデジタル技術を活用する為には、高度なエンジニアリング技術が必須である。千代田化工はプラント EPC、つまり設計・調達・建設工事で培った総合エンジニアリング技術と、長年培ってきた様々な高度解析技術に、最新の AI・IoT・デジタル技術を融合することで、プラント状態を新たに『見える化』『数値化』することが可能になり、従来成し得なかったレベルでの『予測』『最適化』が出来るようになった。

3.2 IoT センサーフュージョン技術

プラントではベテランオペレーターが現場を巡回監視することで、その研ぎ澄まされた五感を働かせ、事前に異常を検知したりしている。従来はこのベテランオペレーターによる現場巡回監視に置き換えが可能な、計測器やセンサーがなかった。

しかし、千代田化工が提唱する IoT の一つであるセンサーフュージョン技術により、この壁を破り、ブレイクスルーを実現する時代が来たが、ロボティクス活用においても非常に重要な技術となり、今後急速に需要が高まると予想している。

4. 仮想プラント、デジタルツイン、CPS

4.1 3D 保安高度化プラットフォーム

千代田化工は、2017&2018 年度に、国内製油所殿の御協力の元、NEDO 委託事業を推進し、3D 保安高度化プラットフォームを構築した。3D プラントモデル上に全ての機器・配管・計器番号や検査箇所番号などを明示し保安・検査・機器図面などの既設データ管理システムと連携することで、プラントデータ統合を実現出来る事を実証した。

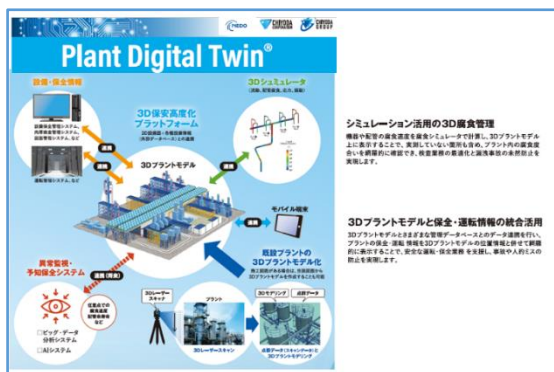


図-3：3D 保安高度化プラットフォーム
(NEDO 委託事業)

4.2 デジタルツイン環境下での次世代プラント操業

多くのプラントでは DCS や PLC での制御監視が行われ、かつプラント時系列データ収集システムでデータが収集されているが、それでも未だプラント全体の一部分のデータ収集にしか過ぎない。

データシート・設計関連図書・運転日誌・保全検査データなどのテキストや図面データも全てデジタル化されて統合されることも必須だからである。一方、現場指示計など画像読み取りからのオンラインデータ化してのデータ統合も必要となる。そして、それらの全データや情報を、(用途に合わせてコストミニマムでの)ハイブリッド 3 次元モデルを中心にして、オンライン化した一つのデータベースに統合化すること(Data Lake の構築)が求められる。

次に、統合データを AI が分析して予測や最適化での保安・保全・生産性の向上をもたらす。また AI 活用をするに当たり、実プラントからの操業運転データだけでは不足する場合(幅広い全運転ケースのデータが必要な為)には、シミュレータを適用して得ることが出来る膨大なデータを AI 学習に活用することも必要である。

一方、オペレーターによる現場での巡回監視を行う場合の高度支援では、前述した IoT の一つであるセンサーフュージョン技術での『見える化』がなされた現場監視データが、統合データベースに取り込まれる必要がある。

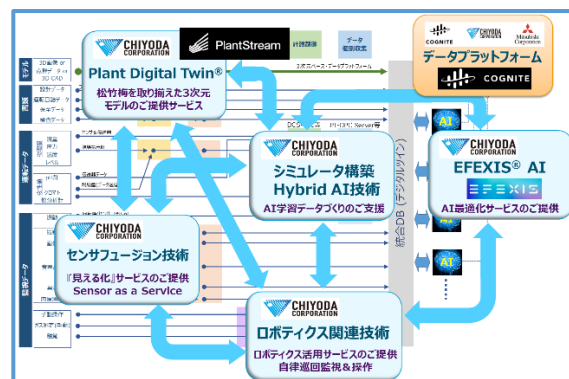


図-4：千代田化工が持つデジタル技術を活用した仮想プラント、デジタルツインの構築（例）

5. プラントにおけるロボティクス活用の可能性

5.1 プラント・ライフサイクルでのロボティクス活用

プラント操業(運転・保全)フェーズでは、日々の運転・保全での巡回点検での監視主体業務は、現場での全作業時間の大半を占めるであろう。また、プラント現場環境(配管や機器など)としては、(一部の仮設置物を除いて)原則として全てプラント設計

通りに常に固定されており、人のアクセス用にスペースも十分であるので、ロボットの自律移動に適した外部環境といえる。

なお、プラントでのロボティクス活用への要望としては、恒常的な作業に加え、プロセスの漏洩や火災などの緊急時に現場に急行してでの対応をも行うという、デュアルユース仕様となる。

5.2 京大とのプラントでのロボティクス活用検討

上記の経緯から、弊社は京都大学・松野研究室とプラントでのロボティクス活用での共同研究を進めてきた。長年京大松野研で研究開発を進めてきた災害時のレスキューロボットをプラント運転操業において、恒常的な自律巡回監視と、緊急時対応のデュアルユース活用を目指している。



図-5：京大とのプラントでのロボティクス活用検討

5.3 プラントでのロボティクス活用での技術課題

京大とのロボティクス活用に関する共同研究を進めていく中で、将来多くのプラントでロボティクスが一般的に自律巡回監視用に活用される為の技術課題を検討し、課題テーマとして大きく以下の3つにまとめた。

- ① ロボット本体のハードおよび操作コントロール
- ② (ロボットに搭載する) センシング技術
- ③ (ロボティクス活用の為の) 仮想デジタル環境

上記の①については、ロボットの外部環境認識とシステムとによる自律動作可能や、防爆・防水等の環境への対応、またバッテリー交換、複数ロボット連携等の研究開発が必要である。

次に②のロボットに搭載する前述した弊社センサーフュージョン技術をロボットに搭載していく必要がある。

最後の③では、ロボット自律巡回監視や操作、また緊急対応の為にも、前述した仮想プラントのデジタル環境(デジタルツイン)が構築 & 整備されていることが必須である。

前述した通り、様々なデジタル技術や新たなエンジニアリング技術を活用して構築した仮想プラント、デジタルツインが構築された環境下で、センサーフュージョン技術を搭載したロボットが、仮想プラントの AI からの指示を得て、リアルなプラントでの自律巡回監視や、現場操作(手動弁など)が可能になる。この時点で、ロボティクスを活用したデジタルツイン環境下での次世代プラント操業の実現に大きく近づくことになる。

6. プラントにおける長年の課題からの DX での脱却

多くのプラントは老朽化しており、新規投資でのデジタル化ハード増設、つまり IoT センサーの新設などは到底出来ないというプラント事業者の声が多い。老朽化したプラントでは、いつ、どこで、どんなトラブルが起こるか？は判らなく、全ての箇所に新規 IoT センサーを設置する事は困難とのことである。

しかし『デジタルツイン環境下におけるロボットによる自律巡回監視』を行う事で本課題の解決が可能と考えている。

従来は、新たな『固定』センサーを現場に多量に設置しなくとも、ベテランオペレーターの五感と経験による日々の巡回監視により、異常を察知 & 予知して対応出来ていたのである。よって、それを仮想プラント環境下でのロボティクス活用に置き換えれば、常に最新の IoT センサーフュージョン技術でプラントの安全を確保し、更にデジタルツイン上の AI との連携で運転・保全を最適化することが可能になる。

現在、スマートフォンは、世界中での多くの人に様々な使われ方をしているが、ハードとしてはシンプルで高性能・高信頼性を誇る。これと同様に、プラント自律巡回監視ロボットは、ロボット本体のハードとしての基本型が開発されれば、世界中のどこのプラントでもハードとしては共通で使えることになる。

そして、スマートフォンの価値を最大化しているのは、膨大な数にのぼる様々な用途目的でのアプリであり、

かつ通信でコネクタされるサイバー上の様々なデータやネットワークであるが、それはプラントで言えば、まさに仮想プラント、デジタルツインの『ソフト』としての充実に依存するものである。

一方、プラント事業者が望むのは、プラントでのロボット活用において、毎年世の中で新たなデジタル技術がリリースされる中で、ハード更新の為の莫大な費用の負担を無くしつつ、しかし常に最新のデジタル技術の恩恵を継続的に受けたいという願いがある。よってコンビナート周辺では、ロボット・リース事業を展開する新たなビジネスがあらわれるであろう。また単にロボットのリースのみならず、ロボットが行う作業(操業監視の一部や保全点検)自体を請け負う新たな企業の参入もあるかもしれない。

また前述したデジタルツイン環境も、千代田化工とし

ては『ソフト』としてのサブスクリプション型の使用契約とすることを考えている。よってユーザに提供するソフト技術は常に最新にアップデートされていることを約束するサービスとしていきたい。

つまりプラント事業者側としては、プラントの新たなデジタル化においては、従来からの現場機器やDCSシステム等のハード購入 & 使用での更新時期決定と、更新に掛かる莫大なコストや定修工事計画に悩まされることがなくなるという、新たな時代を迎える。つまりプラント業界のDXが起こると予想している。これは欧米を中心に近年検討が進められてきているプラント業界での制御監視システム周りでのオープン化への動きにより更に拍車が掛るものと考えている。なお、これはテスラ車が自動車業界に引き起こしたDXのプラント版ともいえるものである。

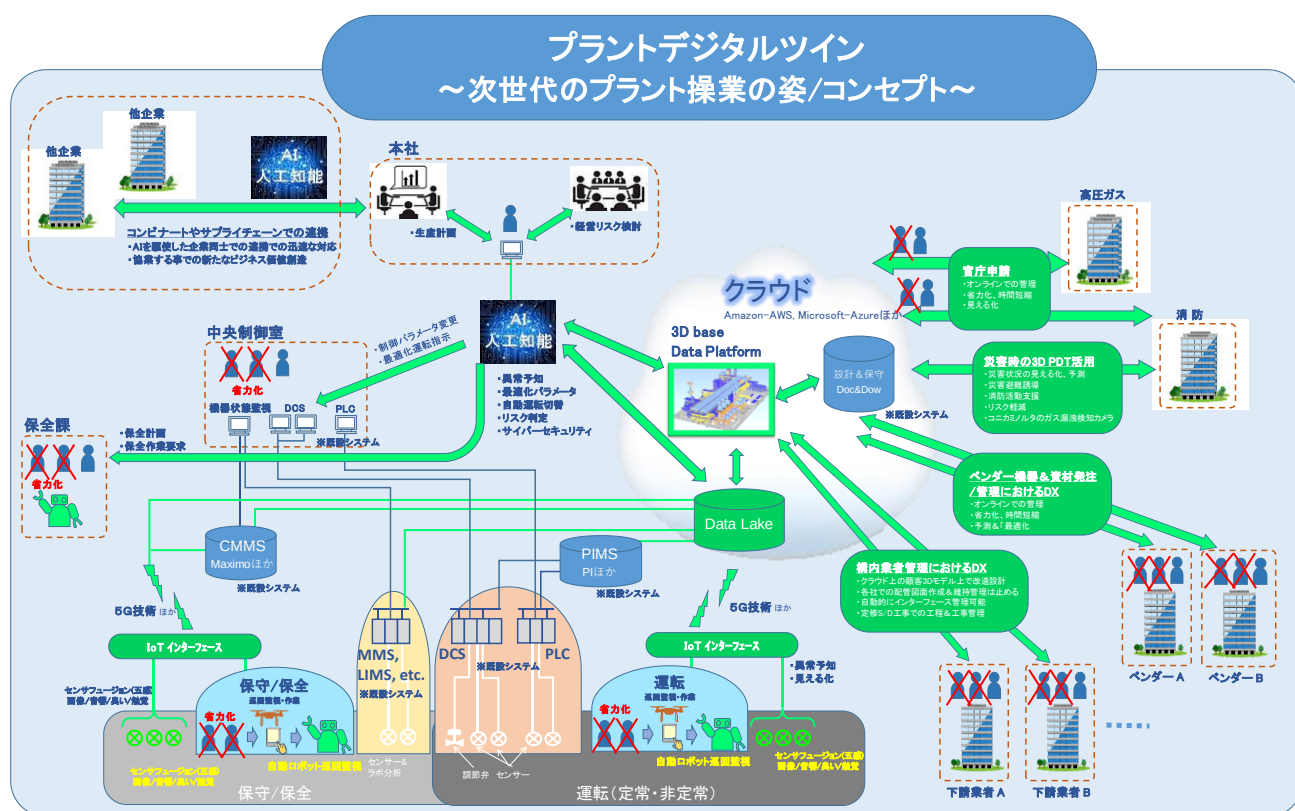


図-6：プラント・デジタル・ツインを実現した次世代プラント操業の姿

テスラ車のコンセプトは『ソフトのためにハードウェアがある概念』という斬新なものである。多くの機能をクラウド上でのソフトウェアのアップデートにより実装し、実車の買い替え = ハードウェアの入れ替えをしなくて

も、性能アップが図られるということである。よってテスラ車の車内操作ではハンドル、アクセル、ブレーキ以外の操作は、殆ど全てが約 A3 縦型のディスプレイ 1 つだけでの操作になる。

つまり、これがプラント業界においては、『ハード』である IoT センサーやケーブル、そしてシステムキャビネットをプラント内に『固定』設置することが原則であるという従来の常識(or 文化)が、ベテランオペレーターの代替となるロボットの運用に置き換わる。高度なセンサーを搭載し、仮想プラント、デジタルツイン上の AI ソフトにより操作されるロボットがプラント内を常に自由に動き回ること、従来の『固定されたハードから柔軟なソフト化』へと、プラント業界においても考え方が根底から大きく変わっていくものと考ええる。

7. おわりに

図-6 は、様々なデジタル技術を活用した次世代の石油化学プラント操業の姿はどういったものになるのかを示している。

デジタルツイン環境下でのロボティクスを活用した次世代プラント操業において、プラント事業者は下請け業者、各ベンダー、また官庁等の関連ステークホルダーとデジタルでの深い相互連携が一層進むであろう。また近い将来には従来コストセンターであったプラント各事業所が、カーボンニュートラルの流れも合間って、プロフィットセンターに変革していくことになると予想される。更にこうした DX 化が行われた企業グループ同士での新たなデジタルビジネスが醸成される流れとなり、次世代の Digital Economy が生まれてくものと予想している。

デジタルツインとは 2011 年頃に NASA が航空機等の保全の最適化等の目的で提言したものだが、真の狙いは PDCA サイクルを回す事にあるとのこと。つまりデジタルツイン上での膨大なトライアルを経て、その結果のデータ分析から、新たな航空機等の設計に反映していくということである。

つまりプラントでロボティクス活用が進む事で、プラント運転操業での現場での無人化が実現可能となるならば、プラントの基本設計概念そのものが大きく変わってくる。人間主体の現場オペレーションから、ロボティクス活用によるオペレーションを行うプラント設計になることは、プラント建設の為のコスト&スケジュールが大幅に削減可能になり、カーボンニュートラル時代に向けた画期的で新たなプラント建設の推進に拍車

が掛かるであろう。

これが、将来に向けたロボティクス活用による真のプラント DX への期待である。

参考文献

- 1) 資料 2-1 高圧ガス保安分野 スマート保安アクションプラン（案）

<https://www.meti.go.jp/press/2020/07/20200710009/20200710009.html>

- 2) 新認定事業者制度(スーパー認定事業者／自主保安高度化事業者)

https://www.meti.go.jp/policy/safety_security/industrial_safety/sangyo/hipregas/sp-nintei/

Asset Performance Management（APM）システム導入に向けた Feasibility Study

コスモ石油(株) 堺製油所 保全戦略課 真部 洋平

1. はじめに

当社では、製油所における運転パフォーマンス最大化、設備パフォーマンス最大化、稼働率向上を目的として、設備信頼性向上施策に取り組んできた。設備信頼性向上施策の近年の主な取り組みとして、設備管理領域の世界標準のツールとして評価されている Asset Performance Management (APM) システムの導入に向けた Feasibility Study (FS) を実施した。今回は、その FS を通して得られた APM 導入によるメリットや今後の可能性について紹介する。

2. FS 実施背景

当社では、2017 年度より保全業務 PDCA サイクルを確立するべく保全マネジメントシステム (EAM/CMMS の高度活用) を導入し、設備保全工事の基幹ツールとして活用を進めてきた(図 1 参照)。しかしながら、さらなる稼働率向上・コスト競争力強化を目指す中で、保全分析～保全戦略策定プロセスにおいて、リスク評価の客観性の担保、運転・保全データの分析等、膨大なデータのヒト・Excel による管理限界といった課題が存在していた。これら課題のソリューションとして期待される APM システムの導入効果を見極めるため、今回の FS を実施するに至った。

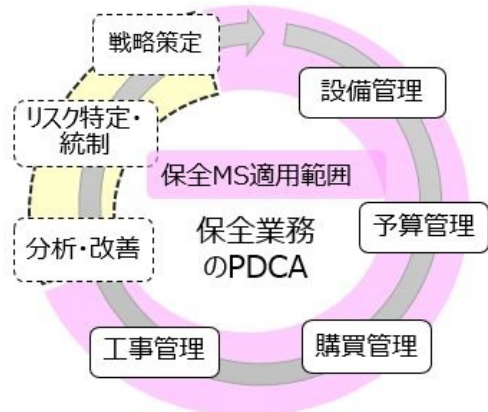


図1 保全業務のPDCAサイクル

3. APM による保全業務の改善効果

保全分析～保全戦略策定プロセスにおいて、APM により以下の改善効果が期待できる。

(1) 分析・改善

- 膨大な保全・運転データの自動連携
- 自社基準及び世界標準の技術情報参照による寿命評価精度向上

(2) リスク特定・統制

- 製油所内の全設備の一元管理
- システムによるリスク評価にて属人性排除

(3) 保全戦略策定

- リスクに応じた保全スコープの優先順位付け

また、今回の FS では図 2 に示す通り、一例として実際に起きた過去の不具合事例を基に APM 活用案の検証も行った。その結果、APM のリスク緩和策の管理や運転パラメータ監視等の機能により不具合発生リスク低減の可能性が示唆された。

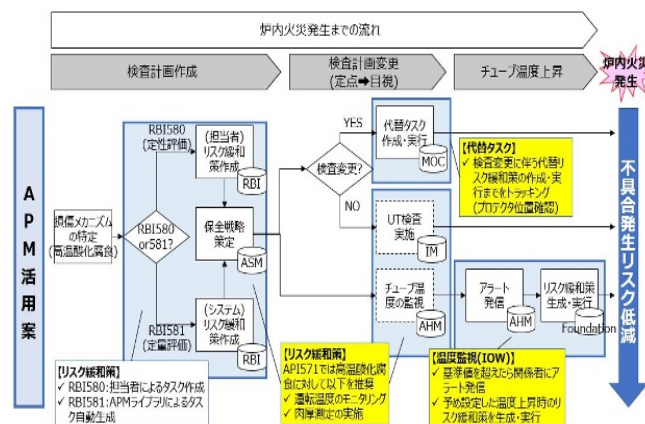


図2 不具合事例に対する APM 活用案

4. 今後の取り組み

今回の FS を通して、APM は保全分析～保全戦略プロセスにおける現状課題の改善に有効であり、結果として装置稼働率向上、コスト競争力強化、業務効率化等に繋がることが見えてきた。今後、当社製油所に順次展開を計画中である。

設備管理のためのデジタルツイン導入

(ENEOS 工務部) ○^{こうだ}甲田^{りさ} 梨沙・^{みずの}水野^{だい} 大・^{あおき}青木^{ひでとし} 秀肇・^{おの}小野^{ふみたか} 史貴・
^{やまもと}山本^{かずき} 和樹・^{ふじい}藤井^{たつや} 達也・^{いけだ}池田^{じゅん} 純・^{たなか}田中^{ひであき} 秀明

1. はじめに

昨今、石油精製プラントは、設備の老朽化、連続運転の長期化、また世代交代の難しさなどの厳しい環境におかれている。その中でも設備の信頼性を向上させる対策のひとつとして、当社ではデジタル技術の活用が有効と考え、幅広く検証・導入を行っている。

今般、この取り組みの一環で、情報連携の仕組みを検証しその有効性を確認したため、その内容について報告する。

2. 取り組みの概要

一般的な設備管理業務では、プラントの設計図書や検査・工事履歴、現在の運転情報などの様々なデータを用い、エンジニアが知識・経験に基づき総合的に判断し、補修計画等を立案している。しかしながら、手書き文書を含む膨大なデータの整理や、熟練エンジニアの技術伝承は非常に労力がかかり、抜本的な対策が急務となっていた。

これに対し、一連の業務に関わるデータをコンピュータ上で集約し、加えてデジタル技術を用いて知識・経験を形式知化することにより、設備管理業務の質を向上できると考えた。ENEOSではこれを設備管理のためのデジタルツインと定義し、様々なデジタル技術の検討を開始した。

そして、まずはデータの集約方法の立証のため、3D点群ビューワを用いた情報連携プラットフォーム(図1)のプロトタイプを構築し、検証を行った。



図1 情報連携プラットフォームのイメージ

3. プロトタイプ構築の流れ

プラントに関するデータは膨大であり、また業務も多岐に渡るが、その中で効率的に構築作業を行う

ため、主要業務シナリオの作成と関連データの洗い出しを行い、要件定義を行った。また、各種機能およびインターフェースの設計においてはデザインスプリントという手法を用い、ユーザーの評価を反映しながら改良を繰り返していくことで、使いやすさを高めていった。

4. 検証結果と考察

プロトタイプ構築後、全45個の業務シナリオを例に、ユーザーが実際にプラットフォームを操作し、その機能検証と有効性の評価を行った。その結果、業務効率化の面において文書検索機能等が有効であり、担当業務によっては1日1時間以上の削減が見込まれることがわかった。加えて、プラットフォーム、特に3D点群ビューワが「作業計画の精度向上」に有用であるという回答が評価者の8割以上から得られ(図2)、現場作業不備起因のトラブル削減へ寄与する可能性があることも確認できた。

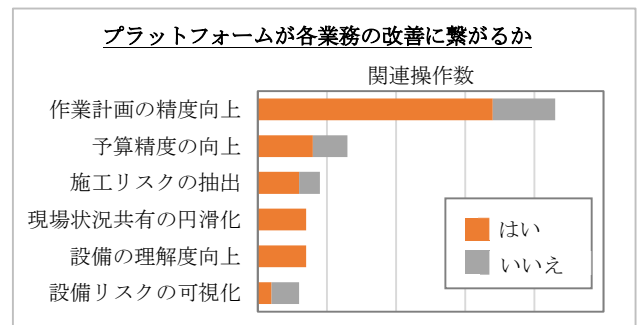


図2 アンケート結果

一方で、連携する文書のデジタル化、点群データ取得・維持にかかるコストや業務負荷の高さなども明らかになったため、今後はコスト削減や導入作業効率化のための技術革新を図る必要がある。

5. おわりに

本取り組みにより、情報連携プラットフォーム活用が設備管理業務の効率化ならびトラブル削減へ繋がることが明らかになった。今後は本格的な導入に向けてさらなる取り組みを進めていく。

また、設備の信頼性の追求には情報連携のみならず、それらのデータを活用した業務改善を図ることが重要であり、合わせて検討を行っていく。

広域ガス監視システムの高度化

(コニカミノルタ(株)) ○都築 齊一^{つづき せいいち}

1. 緒言

広域における可燃性ガスを可視化し常時監視する固定防爆システム「GMC1」について2015年に2019年には可搬性を有するポータブル機である「GMP01」についてなど、随時、報告を行ってきた。

今回、広域を監視できるシステムである「GMT1」の開発を行ったので報告する。併せて、広域監視による状態監視を行う上での課題を抽出し、対策案も検討したので報告する。

2. システム概要「GMT1」

従来の固定防爆仕様の「GMC1」、ポータブルタイプの「GMP01」に加え首振り機構を有するパンチルトタイプの「GMT1」をラインナップに加えた。

光学的な構成は従来機と同じものを採用することでこれまで蓄積してきた画像処理技術をそのまま活用できる仕様となっている。システムはカメラ部と制御Box、計器室など監視を行う部屋に設置する制御表示PCから構成されている。



図.1 ポータブル機「GMT1」外観

3. 特徴

従来の固定防爆機では、実績ベースで400m先のガス漏えいが可視化できるという特長はあるが設置後、アングルの変更が出来ず、監視範囲が限定されるという特徴があった。一方、IoT導入に向け、経済産

業省の旗振りで、危険エリアの見直しのガイドラインが出されるなど、非防爆機器の導入の流れが生まれつつある。そこで、非防爆対応ではあるものの、首振り機構を有する事で、より広域の監視を可能にするシステムの開発を行った。

監視エリアの設定については、カメラと設備の位置関係を念頭に置いて、だれでも簡単に設定できるよう、専用のU/Iを開発した。また、自動巡回しているカメラがどちらの方向を向いているのかを示す事も可能にし、カメラの映像と実際のプラントの状況を把握しやすくする工夫も施した。



図.2 カメラの撮影方向が分かり易いU/I

4. 状態監視を行う上での課題

これまで開発してきた、固定防爆システムの運用より、実施上での課題が明らかになった。

即ち、監視対象の異常について許容できないレベルが一義的に定義することが非常に難しいという事である。この原因の一つはプラント毎に異なる事情と、プラントの運転状態に応じて、判断基準が変化するためである。

5. 課題解決に向けて

上記課題に対する解決には、各プラントの特性や運転状態などの情報を状態監視するシステムにフィードバックするシステムを構築した。具体的には、システムが異常を発見したエリアを統計的に分類し、ユーザーとの会話を通じ、異常と判断する/しないを学習する仕組みを構築した。これにより、異常検知の感度を高めながら、過剰な検知を回避する事が可能となった。

Refining equipment

[1D05-08] Refining equipment(3)

Chair:Masahiro Hirako(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Thu. Nov 11, 2021 10:45 AM - 11:45 AM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[1D05] Introduction of condition monitoring system for rotating machines and utilization of FFT analysis tools

Oryoke kiyoto¹ (1. TOA OIL)

10:45 AM - 11:00 AM

[1D06] Introduction of electric reverse flow system (eHydroCOM System) as capacity adjustment of reciprocating compressor

Oshuji shinya¹ (1. Fuji Oil Co.)

11:00 AM - 11:15 AM

[1D07] Hig-capacity lithiumion rechargedble battery system and multiple power compensator

OTerumasa Sagawa¹ (1. TOSHIBA MITSUBISHI-ELECTRIC INDUSYRIAL SYSTEMS Corp.,)

11:15 AM - 11:30 AM

[1D08] Introduction of electric power receiving facilities renewal work

OKazunori Kawano¹, Hideyasu Shimizu¹ (1. Seibu Oil Co. Ltd.)

11:30 AM - 11:45 AM

回転機の状態監視システム導入とFFT解析ツールの活用

（東亜石油(株) 工事二課 機械係） ^{りょうけ} ^{きよと} ○領家 清人

1. 緒言

回転機の保全体系は状態監視・傾向管理技術の進歩と共に状態基準保全（CBM）が主流になっている。実際の状態監視はオペレーターの巡回点検に頼る部分が多い。しかし、人員の削減、熟練オペレーターの退職による世代交代等により、巡回点検による状態監視だけでは回転機の維持管理は難しく又、保全担当者による状況判断においても定量的な傾向管理が出来ていない為、程度の予測から、対策の計画実行が遅れ重故障トラブルが増加している。

近年、無線を使用した防爆センサーが数社から製品化されており、FFT解析機能まで付加されている。

今回は無線センサーの導入による回転機状態監視システムについて報告する。

2. 状態監視システム概要

回転機に設置したセンサーから、アクセスポイント経由で計器室の監視用PCへデータが送信される。受信したデータにはO/A値、温度の他にFFT解析に必要な波形データがあり、トレンドで傾向監視可能となる。

また機器別に閾値設定も可能である。図1にシステムイメージ、図2に監視画面を示す。

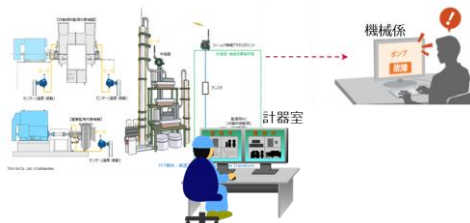


図1：システムイメージ

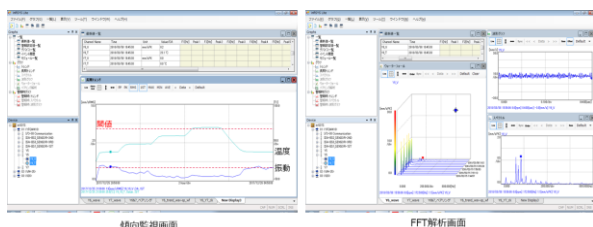


図2：監視画面

3. 状態監視システム導入の成果

五感による巡回点検と併用し、センサーによる状態監視（トレンド化）する事により、詳細な傾向管理が可能になり、定量的な判断が出来るようになった。

予備機のない片持ち遠心ポンプで異常を早期検知し、計画的に保全を実施した例を図3に示す。

巡回点検では異常を検知しておらず、「いつもと変わらない」との認識であったが、FFT解析による精密診断は、ミスアライメントと軸受不具合の振動波形が認められた。

生産計画で約1か月後に装置の稼働が下がりポンプを停止する事が可能であった為、運転課と情報共有し、傾向監視を継続し約1か月後の生産計画に合わせて機器を停止し、計画的に補修する事が出来た。

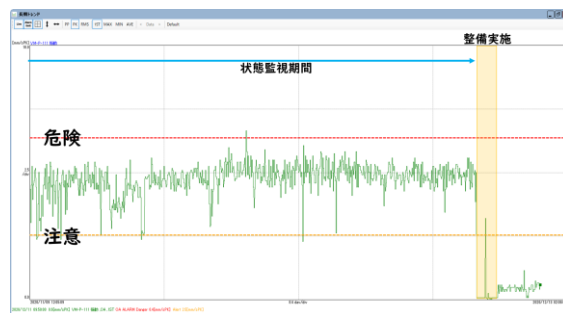


図3：振動トレンド

4. 結言

回転機状態監視システム導入による異常兆候の早期検知とFFT解析による異常判別から程度の予測等、判断と保全計画に有効である事が確認出来た。

今後はセンサーの導入数を増やし、また得られたデータを蓄積する事で故障予測に活用していき、回転機の維持管理向上を目指す。

往復動圧縮機の容量調整として電気式リバー スフロー方式（eHydroCOM System）の導入について

しんや しゅうじ
(富士石油(株)工務部設備課) ○新谷 修司

1. 緒言

既設往復動圧縮機の省エネ（電力消費量削減）を目的とし、電気式リバーフロー方式（eHydroCOM System）を国内で初めて採用した。導入から現在までの問題点とその対応を紹介する。

2. 電気式リバーフロー方式概要

1) 運転開始：2019年

2) ベンダー：ホルビガー

3) システム概要(図-1～3 参照)

- 本来、圧縮行程となる“C→C_r”間、逆流行程としてシリンダーに吸込まれたガスの一部を吸込みラインへ逆流させる
- 逆流行程中の任意のポジション“C_r”で、吸込み弁を閉じ、圧縮を開始し（C_r→D_r）シリンダー圧力が“D”に達すると吐出弁が開く
- C→C_r間は余分な圧縮はせず、“C_r”から必要量を圧縮することで省エネが可能となる

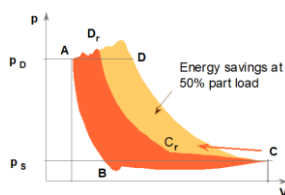


図-1 リバーフロー理論概要図

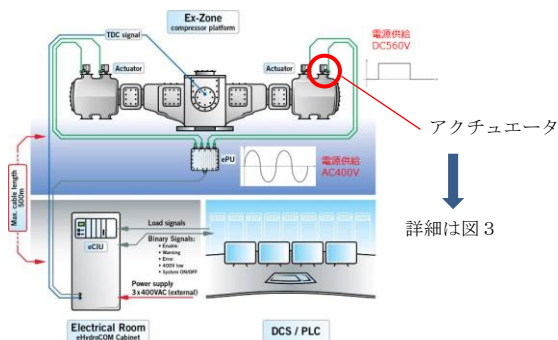


図-2 システムレイアウト

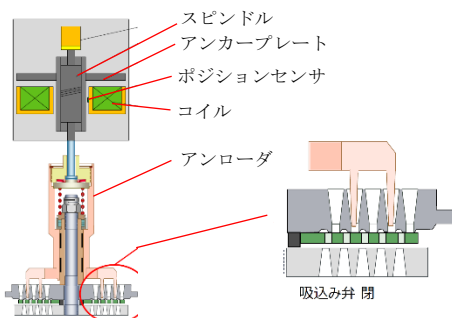


図-3 アクチュエータ概略図

3. 問題点と対策

1) アクチュエータのスピンドル摩耗(図-4 参照)

吸入弁スピンドル部に異常摩耗が発生した。アンローダとスピンドルが無潤滑の状態であり、かつスラッジが堆積しており、これが研磨剤のような働きをして摩耗に至った。対策としてアンローダ上部にスラッジ混入防止用のテフロンカバーを追加、また、スピンドルの接地面に摩耗防止用に潤滑材を塗布した。

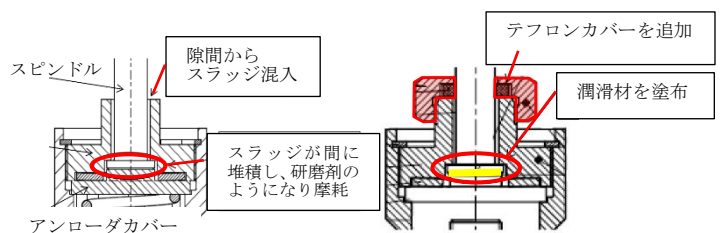


図-4 摩耗対策

2) アクチュエータの電子回路不良(図-5 参照)

部品交換後約 300 時間で位置信号ジャンプエラーが発生。調査の結果、半田接合部の接触不良がこの信号エラーを引き起こす可能性があることが分かった。対策としてプリント基板の設計変更を行い、ソフトシリコン層の追加及び半田方法を変更した。



図-5 電子回路改造

3) ゼロ点調整後に位置信号エラー(図-6 参照)

本装置はスピンドルの位置を常に計測しコイルの励磁力を調整して位置制御している。アクチュエータの脱着後のゼロ点調整したのち位置信号エラーが発生した。原因は内圧がないことでスピンドル押し上げ力が低下し、コイルの励磁力とのバランスが崩れ、スピンドルの位置信号にハンチングが発生した。対策としてチューニングを行い、位置信号制御感度を鈍くさせた。

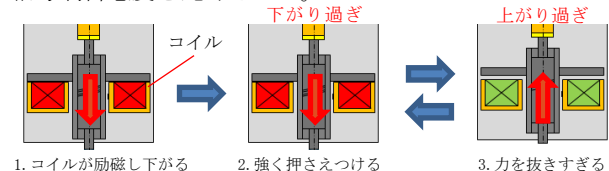


図-6 位置制御

4. 今後の目標

本装置の導入により省エネ効果は得られている。本稿に記した対策の効果を確認するとともに、メーカー協力のもと、より安定した連続運転を目指していきたい。

以上

大容量リチウムイオン蓄電池システム・高圧瞬停補償装置のご紹介

（東芝三菱電機産業システム株式会社 産業第一システム事業部

産業システムソリューション技術部 技術第五課） ^きがわ ^{てる}まさ 佐川 輝政

1. 緒言

国連にて採択された持続可能な開発目標（SDGs）は、近年、ビジネスを行う上で重要な指標となっています。この理念は、弊社が掲げる『グローバル社会の持続的な発展への貢献』とも符合しています。

弊社は、カーボンニュートラルな社会実現のため、エネルギーをより効率的に利用できる蓄電池応用製品として、MPC(Multiple Power Compensator)、UPS、および TMBCS(TMEIC Battery Control System)等を製造・販売しています。今回は、再生可能エネルギーの導入拡大に向けた電力需給の「調整力」として活用が期待されている大容量リチウムイオン蓄電池システムを御紹介します。

2. 製品概要

自然エネルギー由来の電力は、発電出力が不安定になるという弱点がありますが、蓄電池と組み合わせることにより解決できます。弊社では、大容量のリチウムイオン蓄電池システムを製品化しており、TMBCSと呼んでいます。

TMBCSは、システムの基本機器である、PCS、蓄電池、蓄電池制御装置と、それらの機器を組み込んだコンテナ（20 フィート）で構成されています。

また、TMBCSは、次の特長を持っています。

①大電力・大容量・高効率システム

- ・業界最高レベルのPCS変換効率98.5%（充放電平均）
- ・蓄電池容量50kWh～並列システムにて200MWhの大電力の充放電サポート

②マルチ電池コントロール

- ・異なる電池メーカーのリチウムイオン電池を接続可能

③大容量蓄電池最適制御

- ・蓄電池特性の違いによる充電率のアンバランス補正や出力補正機能搭載
- ・全体が機能停止することなく、安全に動作させるフォールトトレラン設計

④コンテナパッケージでの提供

- ・PCS、蓄電池、蓄電池制御装置を、コンテナパッケージで提供可能

3. 製品適用事例

代表的な適用例として以下を想定しています。

①ピークカット/ピークシフト

- ・契約電力料金、電力従量料金の削減

②太陽光発電（PV）等との併用

- ・発電電力の自家消費、災害/停電対策

③発電所出力抑制

- ・発電出力変動抑制/発電出力制御

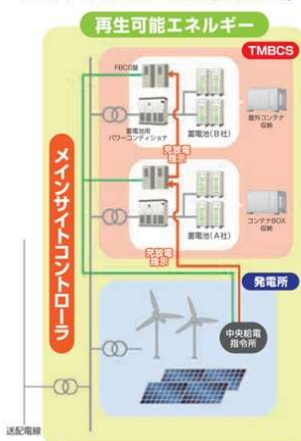
また、PCS 統合制御システム MSC(Main Site Controller)により、TMBCSを太陽光発電設備等と連携させ、電源システムの効率的な運用や災害/停電対策に活用できます。

4. 結び

本製品は、再生可能エネルギー発電所において、出力安定化に必須となるだけでなく、電力需給における「調整力」として、カーボンニュートラルな社会実現に貢献します。また、MPCやUPS等と組み合わせることにより、複合的な価値を提供していきます。

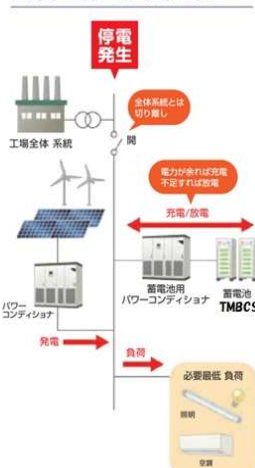
スマートPV用途

メインサイトコントローラとの組み合わせ例



TMBCS 用途

災害&停電対策用途



カーボンニュートラルに対応する TMEIC 製品群

受電設備更新工事の紹介

（西部石油株式会社 工務部計電課電気係） ○河野一憲^{かわのかずのり} しみずひでやす^{しみずひでやす} 清水秀康

1. はじめに

当社の受電設備は、1975 年の第Ⅲ期建設工事にて従来の 44kV から 110kV 受電へと更新後、約 40 年が経過していた。そのため高経年化対策として長期更新計画を策定し、製油所の運転を継続しながら更新準備/施工をすすめ、2020 年定期整備工事（SDM）の限られた期間内で受電設備系統の更新/切替工事を無事完遂した。その内容について紹介する。

2. 設備概要

当社の受電設備系統は、110kV 特別高圧開閉所（電力会社との接続遮断器や取引用計器/変成器、避雷器、断路器など）、受電変圧器（110/11kV 変圧器：35MVA ×2 台）、および それらを接続する構内電路（×2 条）の組合せによる 2 回線受電で構成される（図 1）。



図 1 受電設備配置図

- ①受電電圧：3φ3W 110kV 60Hz
- ②受電形態：2 回線受電(常用－予備)
- ③受電設備（110kV 特別高圧開閉所）
 - ・既設：屋内開放形開閉器（キュービクル形）
 - ・更新後：ガス絶縁開閉装置（GIS ユニット）
- ④変電設備（屋外油入変圧器）
 - ：110/11kV 受電変圧器（35MVA ×2 台）
- ⑤構内電路（地中埋設 約 1.5km ×2 回線）
 - ・既設：OF ケーブル（OFZE250sq）
 - ・更新後：CVT ケーブル（CVTSS250sq）

3. 更新工事の概要

3. 1 受電設備

既存設備は充電部が露出構造（気中絶縁）であるため、日常点検時の安全確保や SDM での清掃や絶縁測定には細心の注意が必要であった。更新後は安全面や信頼性および保守性等の観点から GIS ユニットの採用した。

3. 2 変電設備

既存変圧器の絶縁油は、低濃度の PCB を含有していたため、課電自然循環洗浄処理や加熱強制循環洗浄処理を検討したが、コスト面で優れる PCB 処理施設での焼却処理を採用した。

3. 3 構内電路

全国的に OF ケーブルを扱う技術者が激減している中で、不具合発生時の処置対応が困難な状況にある。

そのため、新規ケーブルは保守性、信頼性に優れる CVT ケーブルを採用した。新設ケーブル管路は基本的に既設ルートと並行して構内の主要道路下に埋設した。既設の埋設配管やトレンチ、配線ピットなどが交錯する箇所は、開削工事が困難であることから泥水式推進工法を採用した。

3. 4 更新工事工程

更新工事は長期となるため、2020 年 9 月のプラント停止時(SDM)での更新切替えを目指し 2018 年 4 月から着手した。新設変圧器の設置スペースを確保するために、事前にヤード内の機器の再配列、隣接建物の改造などを行い、当該工事によるプラント稼働（停止期間）への影響を最小限に抑えることができた。

また、電力会社側のケーブル更新工事（電力会社送電鉄塔から当社までの約 1.3km 区間）と施工時期をあわせることで作業効率や信頼性を高め、施工費用の削減を図った。

3. 5 切替工事期間の電力確保

新設受電設備系統への切替工事期間中も、構内の保安電力および出荷設備用の電力を賄う必要があった。そのため、市中の電力系統から仮設電力を別途引き込み、別系統の所内 3kV 発電設備とあわせて、必要な所内電力を確保した。

4. 終わりに

今回の受電設備更新工事は操業以来の大規模工事であったが、工期（短時間での更新切替え）や更新スペースなど、種々の制約の中で安全・工事品質を確保しながら無事に完遂することができた。

設計から施工に至るまでの協力会社、電力会社、関係者皆様のご協力に感謝するとともに、今後の安全・安定操業の継続を目指し、設備管理に取り組んでいきたい。

Refining equipment

[1D09-12] Refining equipment(4)

Chair:Dai Hisa(Fuji Oil Co., Ltd.)

Thu. Nov 11, 2021 1:00 PM - 2:00 PM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[1D09] Pier inspection by the structure panoramic inspection system "Tag Base 360"

○Tsuyoshi Ishida¹, Masaaki Narita¹, Harunobu Ichikawa¹ (1. ApplicoreMSIS Co., Ltd.)

1:00 PM - 1:15 PM

[1D10] Inquiring screening methods for CUI inspection

○Noriaki Okamoto¹ (1. Asset Inspection Section Yokkaichi Refinery Cosmo Oil Co., Ltd.)

1:15 PM - 1:30 PM

[1D11] Upgrading the Corrosion Resistance of the Existing CDU Overhead System

○Takahiro Andou¹ (1. Fuji Oil Company Sodegaura Refinery Maintenance Engineering Section Construction&Facility Maintenance Department)

1:30 PM - 1:45 PM

[1D12] Cases of thermal fatigue problems in boilers and countermeasures

○Junya Tanaka¹ (1. Engineering Design & Technical Office Technology and Engineering Center Idemitsu Kosan Co. Ltd.)

1:45 PM - 2:00 PM

構造物パノラマ点検システム「Tag Base 360」による栈橋点検

株式会社アプリコアMSIS ^{エムシス} ^{いしだ} ^{つよし} ^{なりた} ^{まさあき} ^{いちかわ} ^{はるのぶ}
 ○石田 剛、成田 真朗、市川 晴信

1. はじめに

栈橋などの海洋構造物の定期点検では、通常、目視点検を行い損傷部位の撮影及びその状況を記録する。このような点検における課題として、潮位や船の着栈による時間制限や損傷の見落とし、暗所作業など安全性の課題、技術者による損傷判断のばらつき等が挙げられる。

弊社では、これらの問題を解決するため、パノラマカメラを用いた新しい栈橋点検手法を開発した。本点検手法は、事前に作成した撮影計画に基づき、パノラマ写真を撮影し、撮影写真を登録した点検システムを使って机上で点検作業を行う。従来の目視点検作業をこの点検手法に置き換えることで、現場作業時間の短縮、安全性確保、全周囲写真という明確なエビデンスによる点検品質の向上を実現することができた。撮影方法は、船上撮影だけではなく、L字ロッドなど専用の撮影治具を用いることにより、撮影範囲の制限は発生するが、栈橋上からの撮影も可能である。

2. パノラマカメラ及び撮影作業

使用するパノラマカメラは、現場の環境に合わせて、3台のカメラより選択する。各カメラは、自社構築もしくは市販カメラを現場用にカスタマイズしている。また、全てWi-Fi接続によるリモートシャッターでLED照明を装備しており、暗所・狭隘部にも対応している。なお、撮影作業は、準備も含め2～3名程度の小人数で対応可能である。



写真-1 栈橋上における撮影作業



写真-2 高解像度カメラ(全周 1億 2000 万画素)による撮影



写真-3 栈橋上から支承部及び栈橋裏面の撮影

3. Tag Base 360 システム処理フロー

本システムは、図面、撮影写真、点検情報を一元的に管理できるシステムである、点検情報 DB は、様々な構造物に対応するためユーザー側で自由に設計できる。入力された損傷データは、任意の条件でデータ抽出が可能であるため、損傷状況の分析が容易となり修繕計画立案の素材としても活用できる。また、本システムは、パノラマ写真だけではなく、通常のデジタル写真も同じように管理できる。

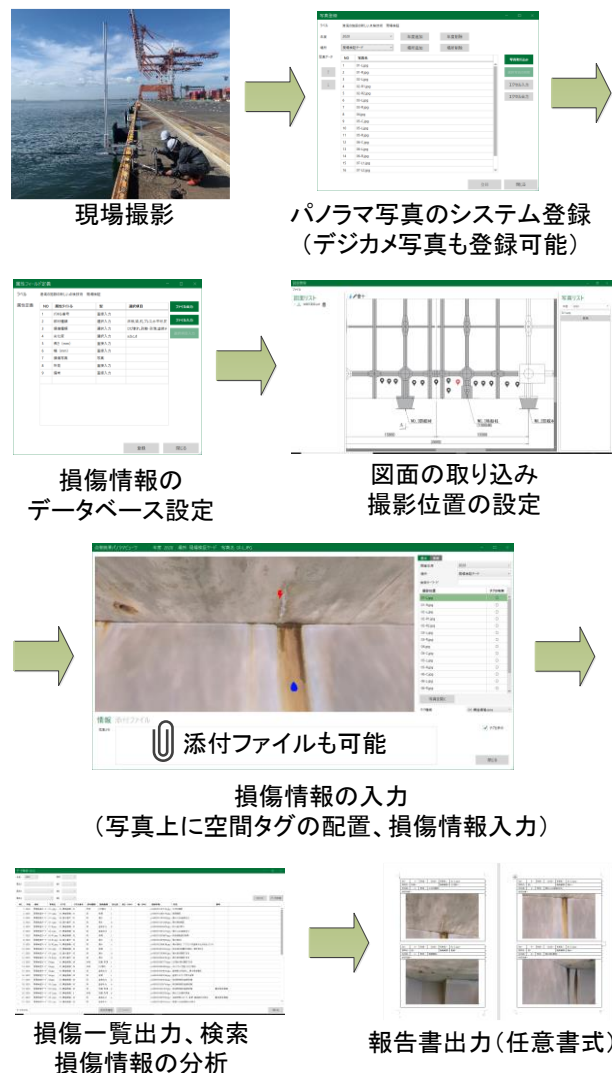


図-1 システムフロー

4. おわりに

本システムは、点検作業だけではなく、維持管理業務を含めた業務全体の効率化・改善に寄与し、港湾DXの推進、実現の一翼を担う役割を果たせると考える。また、今後、システムの拡張を図り、AIによる画像解析機能を導入する予定である。

CUI 検査に関するスクリーニング方法の探究

コスモ石油(株) 四日市製油所 設備検査課 おかものりあき 岡本憲明

1. はじめに

当初では 2008 年以降、保温材下の外面腐食(CUI : Corrosion Under Insulation)起因による不具合が多発してきたことから、2012 年より運転と保全が連携し同類不具合撲滅を目指す活動として CUI プロジェクトを発足した。

これまでの CUI 評価フローは、外観目視によるスクリーニング検査(1次検査)で保温の劣化が認められた箇所に対して、優先順位付けを行った後、保温解体後の目視や RT などの詳細点検(2次検査)を実施してきた。しかし近年、外観上は保温状態が良好であり優先順位を下げていた箇所での CUI 不具合が発生している。

そこで、外観から目視では分からない保温内部の状況を確認するスクリーニング手法として、中性子水分計および Lyft(パルス渦流探傷装置)を用いた検査の取り組み内容と、検査結果の評価により得られた知見について紹介する。

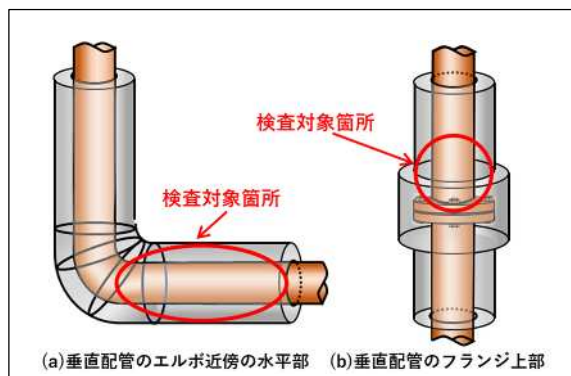


Fig.1 検査対象箇所図

2. 実験

検査箇所は外観上の保温状態が良好であるが、水分滞留部となる可能性がある垂直配管のエルボ近傍の水平部や、垂直配管フランジ上部などの構造不連続部を選定した。(Fig.1 参照)

検査方法は保温含有水分量の測定を行い、判定値以上の水分含有を認めた箇所に対して Lyft による配管減肉評価および保温解体後に目視検査を実施した。

3. 実験結果および考察

約 530 箇所に対して中性子水分計による検査を行った結果、11 箇所に判定値以上の水分含有を認め、その内 8 箇所に外面腐食の進行を認めた。

結果を分析すると、水分の含有を認めた箇所には、上部の構造物などから保温に雨水が集中滴下するなどの特徴がある事が分かった。また Lyft と目視検査による外面腐食結果を比較したところ、Lyft の方が減肉量を小さく検出される結果となり、Lyft で減肉を認めた際には詳細検査を行うべきと考える。

最後に本取組では、外観上は保温状態が良好箇所において、8 箇所の減肉箇所を抽出した結果より、従来の評価フローに当スクリーニング方法の知見を組み込む事で、スクリーニング検査や詳細検査の優先順位付け方法の更なる改善に活用でき、設備の信頼性向上に寄与すると考える。

常圧蒸留装置の塔頂系配管における材質検討

（富士石油（株）工務部工務技術課）^{あんどう たかひろ} ○安藤 貴紘

1. はじめに

常圧蒸留装置（以下、トッパーと記す）のメインタワー塔頂から拔出される蒸留ガスには、原油中の水分、塩化物および硫化物の他、精製過程で生成する塩化水素や硫化水素などの腐食性物質が含まれている。このため、メインタワー塔頂系においては、蒸留ガスの凝縮が始まる配管や熱交換器などの設備で強い酸性腐食環境となり、激しい腐食が発生する。当社のトッパーは、塔頂シェルの防食を目的として、ホットリフラックス方式を採用しており、ホットドラムのベーパーを空冷式熱交換器（以下、AFC と略す）へ送気する配管（以下、30B 配管と記す）で凝縮が起こるため、同配管が著しい腐食環境となる。図1に当社トッパーの概略フローを示す。

本稿では、30B 配管の更新工事に合わせて、材料対応による長寿命化を検討した事例について紹介する。

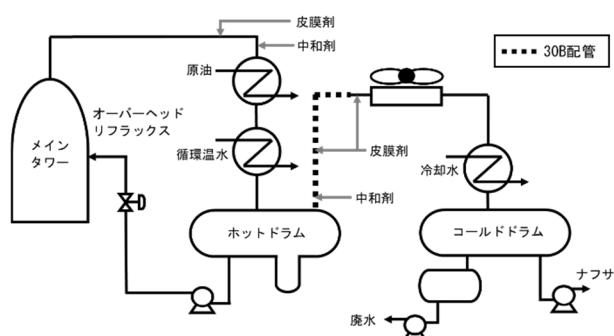


図1：ホットリフラックス方式による塔頂系概略フロー

2. 配管の腐食状況

30B 配管は炭素鋼（STPY400）を採用していた。同配管内の腐食環境における炭素鋼の耐食性は高くないため、インヒビター（中和剤および皮膜剤）の注入に加えて、近年は金属溶射による防食対策を実施していた。しかし、開放検査時に溶射皮膜の剥離、および配管底部における深い孔食状の減肉を認めたことから、金属溶射では期待する防食効果が得られなかった（図2、図3を参照）。このため、材質変更以外による防食対策は困難と判断した。



図2：溶射皮膜の剥離状況



図3：剥離箇所の腐食状況

3. 材質検討

トッパー塔頂系に存在する腐食物質は、塩酸、硫酸、アンモニウム塩および有機酸などである。これらの強酸性物質下で耐食性を有する材料として、ステンレス鋼（SUS316L）、チタン、NW0276（ハステロイC276）の3鋼種を選定し、比較評価した結果を表1に、各鋼種の評価結果概要を以下にそれぞれ示す。

なお、各鋼種の予想腐食速度については、使用環境におけるプロセスデータより、米国 OLI 社の腐食現象理論的予想シミュレータを用いて評価した。

- (1) SUS316L：低コストではあるがプロセス流体に塩素が存在しているため、塩化物応力腐食割れが懸念される。腐食速度としては、炭素鋼と比較して、1/40 倍に下がると推定される。
- (2) チタン：プロセス流体中に塩酸、硫酸などの非酸化性酸が存在するため腐食しやすく、腐食によって水素が発生する。その水素がチタン内部に拡散して水素化物を生成することで、水素脆化の発生が懸念される。さらに、材料費が高く、施工が難しいため、コスト高となる。
- (3) NW0276：チタンに次ぐ高コストではあるが、脆化や応力腐食割れなどの劣化・損傷の懸念がない。さらに、炭素鋼と比較して、腐食速度は1/1250 倍に下がると推定される。

表1：各種材料の評価表

材質	総合評価	耐食性	劣化/割れ	施工性	コスト
炭素鋼	△	×	△ (水素誘起割れ)	◎	◎
SUS316L	×	△	×	◎	○
チタン	×	○	×	△	×
NW0276 (ハステロイC276)	◎	◎	◎	◎	△

◎：優、○：良、△：可、×：不可

4. 対応およびまとめ

この検討結果を踏まえ、2021 年の定期修理工事にて、費用対効果に最も優れる NW0276 のクラッド鋼で 30B 配管を更新した。今後は 4 年後の 2025 年定期修理工事にて 30B 配管のマンホールを開放し、耐食性能を検証する。期待どおりの耐食性能が確認できれば、今回の実績を踏まえて、トッパー塔頂系の他部位でも使用環境を考慮したうえで、採用を検討したい。

産業用ボイラの熱疲労事例と信頼性向上のための取り組み

（出光興産株式会社生産技術センターエンジニアリング室）^{たなか}田中 ^{じゅんや}順也

1. 緒言

石油精製や石油化学で使用されている産業用ボイラは、事業所全体の装置稼働に係る重要設備だが、近年、経年劣化に伴う熱疲労割れの問題が顕在化しつつある。間接要因として、これらの装置は発停回数の比較的小さい連続運転ボイラであることから、これまで熱疲労の観点からの検査は優先度が低くなっていたことが挙げられた。

そこで、熱疲労割れトラブルの原因調査で得られた知見から、ボイラ各部の熱疲労に対する検査管理方針を策定したので報告する。

2. 事例概要

2. 1 管台と管寄せ溶接部の不具合事例

廃熱回収ボイラの火炉において、炭素鋼製の側壁蒸発器管の管台と管寄せの溶接部に割れが認められた（図1）。

割れ箇所の破面観察結果、疲労破面が確認された。また、FEMを用いた応力解析により、当該溶接部には、装置構造に起因して熱伸び拘束による過大な熱応力が作用することが明らかとなった。

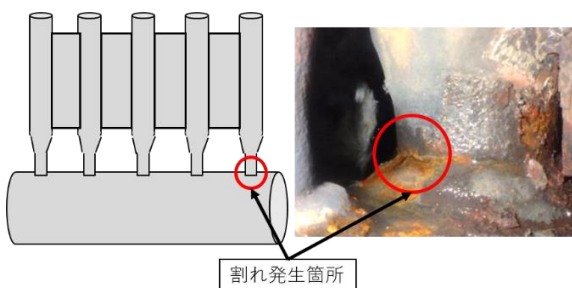


図1 管台溶接部の割れ

2. 2 タイプレート溶接部の熱疲労割れ

ボイラの3次過熱器管(3SH)に設置されている、過熱器管同士を接続しているタイプレートの溶接部において、割れが認められた（図2）。

当該事例も破面観察結果より疲労破面が観察され、FEMによる応力解析を実施した結果、チュ

ーブとタイプレートの熱伸び差により熱疲労割れに至る高応力が発生することがわかった。

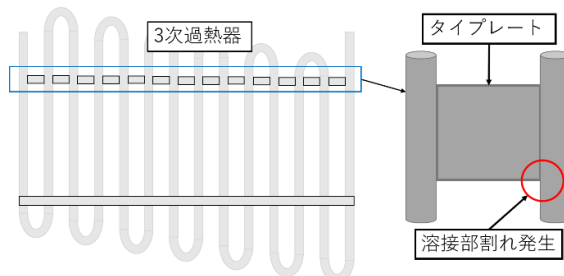


図2 3SHのタイプレート溶接部割れ箇所概略図

3. 熱疲労割れに対する検査方針の策定

これらの事例から、比較的小さい発停回数の連続運転ボイラにおいても、高い熱応力が発生する部位では経年的に疲労割れが問題になることがわかった。そこで、同様の熱疲労割れを抜けなく検査管理することを目的に次の取組みを行った。まず、事例部位と類似したボイラ各部の熱疲労の可能性部位を図面や現物確認及び業界の損傷事例から網羅的に抽出した。そして、各部の想定損傷シナリオを検討し、リスク評価の観点から発生緩和策（検査周期、検査方法、具体的検査箇所）を検討することで、部位ごとの検査方針を策定した。また、具体的な損傷箇所を例示集として集約し、対象の抜け防止を図った。さらに、ボイラの構造図面を基に、3Dモデルを作成することで、より具体的に対象部位を確認できるようにした。

4. まとめ

昨今の産業用ボイラの熱疲労割れ事例と教訓をもとに、ボイラの部位ごとの検査管理方針を策定した。今後は、本方針を社内全ボイラに適用して、装置毎に検査計画を確認していくことで、ボイラ設備の信頼性向上につなげていきたい。

Refining equipment

[1D13-15] Refining equipment(5)

Chair: Yasuhiro Kido(ENEOS Corp.)

Thu. Nov 11, 2021 2:15 PM - 3:00 PM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[1D13] Effective utilization of incident information in oil refinery

○Yoshitaka Ota¹ (1. COSMO OIL Co.,Ltd.)

2:15 PM - 2:30 PM

[1D14] Development of anticorrosion system by corrosion acceleration test

○Ogura Tsuyoshi¹, Kamaga Akira¹, Asami Hiroki², Matsuo Yuko², Nakagawa Takumi² (1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd., 2. National Institute of Technology, Tomakomai College)

2:30 PM - 2:45 PM

[1D15] The damage analysis of the storage tank's floating roof

○Tsuyoshi Ishii¹ (1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Tokuyama Complex Inspection &Reliability Section)

2:45 PM - 3:00 PM

製油所における事故事例情報の活用について

Effective utilization of incident information in oil refinery

(コスモ石油（株） 千葉製油所) おおた よしたか 大田 能孝

1. 背景

コスモ石油(株)千葉製油所(以後、当所)における過去10年の設備管理に起因する不具合件数は、装置の経年劣化の影響もあり、2012年度にピークに達していた。その後、各種施策(大規模CUI検査、検査記録の総点検、保安全管理の仕組み強化)で不具合件数は大幅に減少したが、2016年度以降は横ばいを推移してきた(図1参照)。

更なる不具合低減のためには新しい視点でのアプローチが必要と判断し、第三者機関である保安力向上センターによる安全文化評価に着目した。そこで課題があると評価された内容について所内で議論を重ねたところ「潜在的な不具合(*)に気づく感性」を磨く必要があるという結論に至った。その気づく感性を磨くための施策の一つとして、他社の事故事例の活用方法に関する新たな取り組みについて紹介する。

*表面化せずに未然に発見しづらい不具合のこと

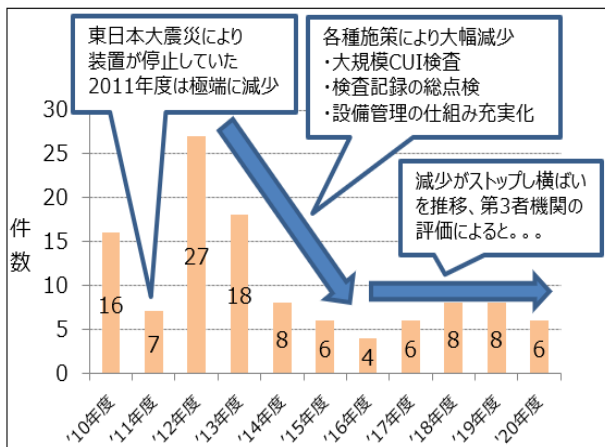


図 1. 当所設備管理起因の不具合件数

2. 課題分析

まず自社内部の不具合対策の取り組みを整理した結果、自社向けの不具合分析、水平展開、風化防止などの取り組みは充実していた一方で、他社の事故事例は周知型で水平展開調査などの行動にまでは至らず、活用する仕組みが不足していたことがわかった(表 1 の赤枠内参照)。

表 1. 不具合対策の取り組み

取り組み	目的	調査範囲	展開手法	展開時期	活用範囲
不具合管理DB	不具合対策	自社	DB蓄積メール等	事後型	全製油所
水平展開 700-アップ 会議	自社/他社 水平展開	自社/ 他社	会議体 議事録	事後型or 先行型	全製油所
ヒヤリハット	リスク 感度向上	自社	DB蓄積	事後型or 先行型	全製油所
設備700 イント レッスン	風化防止 若手教育	自社	掲示	事後型	全製油所
石連事故事例 事故検索システムDB	他社事例 の周知	他社	DB 周知	先行型	部署 限定

DB：データベース

3. 課題解決策

2項で抽出した課題を解決するために、潜在的な不具合の気づきを促す重点施策として、他社の事故事例を当所で活用するべく仕組みの見直しを行った。

(1) 会議でスクリーニング

保安管理部門は月に1回、不具合判定会議を開催し、収集した事故事例について設備管理部門と運転管理部門の助言を得て、情報共有や水平展開の要否を判断する。

(2) 事故事例の周知・対応

保安管理部門は、情報共有が必要な案件を所内に発信し、さらに各課で保安教育の一環として勉強会を開催する。また、水平展開を実施する担当部署は対応した結果を報告する。

(3) 規則の改定

所内規則に上記(1)(2)の内容を反映することで、手順と役務分担を明確化した。

4. まとめ

当所では不具合件数の減少を目的に、他社の事故事例から得た教訓を最大限に活用させるための検討を行った。現在開始したところで手探り状況ではあるが、徐々に浸透していることが実感される。所員の潜在的な不具合に気づく感性が磨かれ、1件でも多くの不具合減少に寄与するように今後も継続させていく。

腐食加速試験による防食システムの開発

(出光興産株式会社*・苫小牧工業高等専門学校**)

おぐら つよし かまが あきら あさみ ひろき まつお ゆうこ なかがわ たくみ
○小倉 剛*・釜賀 輝*・浅見 廣樹**・松尾 優子**・中川 拓己**

1. 概要

出光興産(株)北海道製油所(以下、当所)は外洋に面しており高い湿度と気中塩分濃度により厳しい外面腐食環境にある。このため耐食性の高い防食システムの選定が必要だが、実機での比較評価には多大な時間を要する。そこで苫小牧工業高等専門学校と産学官共同研究により当所の環境を再現した腐食加速試験方法を確立し、各種防食システムを評価した結果を報告する。

2. 腐食加速試験方法の確立

当所の高腐食環境を模擬し、簡易的かつ再現性の高い腐食加速試験法として図1に示すサイクル条件を確立した。

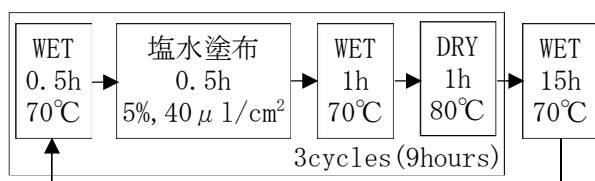


図1. 腐食加速試験サイクル条件

3. 腐食加速試験による結果

(1) 屋外暴露試験との比較

図2に同一試験片における屋外暴露試験と加速試験の比較を示す。試験片は炭素鋼に下塗りとして変性エポキシ樹脂、中上塗りにアクリル樹脂を塗装した塗装鋼材にクロスカットを入れたものをを用いた。この結果、加速試験3日後の状況は屋外暴露試験384日後と同等以上の発錆となった。

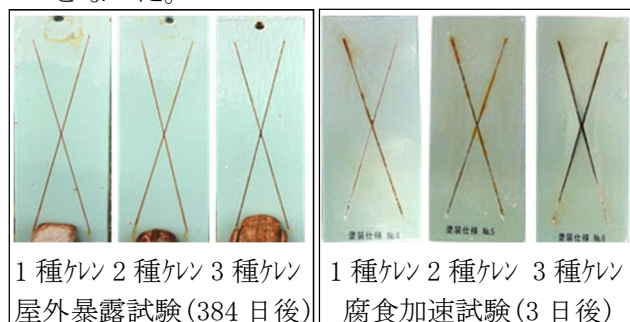


図2. 屋外暴露試験-腐食加速試験比較

(2) 素地調整の差による比較

図3に素地調整の異なる同一塗料の加速試験20日後の状況を示す。この結果、腐食状況は一般的な耐食性の順位通り1種→2種→3種ケレンの順に悪化し、本試験で、耐食性の有意差も示せることが分った。



図3. 腐食加速試験20日後腐食状況

(3) 各種塗料の加速試験結果

上記の結果、本加速試験の有効性が示せたため各種塗料の試験を行った。図4に加速試験20日後の状況を示す。この結果、各種塗料の優劣を見定めることができた。中でもD塗料【EML SABI シールド Zn (イーエスティージャパン社製)】は発錆が全く見られ無かった。



図4. 各種塗料腐食加速試験20日後腐食状況

4. まとめ

新たに確立した腐食加速試験により外面腐食における防食システムの優劣を短期間で評価することができるようになった。現在、種々の条件を変更し当所の外面腐食環境に最も適切な防食システムを評価中である。

特定屋外貯蔵タンクの浮き屋根（ポンツーン）損傷解析

（出光興産株式会社 徳山事業所 工務課*）○石井 剛*

1. 緒言

2003 年十勝沖地震の際に発生した浮き屋根式屋外タンク貯蔵所の全面火災を受け、一定規模以上の浮き屋根に対し耐震性や沈降防止の基準が強化されている。一方、近年の状況として、浮き屋根の浮き室内部に、長期使用に起因すると考えられる損傷事例、事故が散見されており、問題となっている。本報告では、開放検査中に浮き屋根（ポンツーン）に損傷（割れ）を確認した為、FEM 応力解析や材料分析を実施した結果、前回開放時の耐震性向上対策の溶接部の強化に加え、本タンク特有な工事であった、デッキ部の溶接工事に起因した損傷であることを解明した事例を紹介する。

2. タンク仕様と損傷部位

2. 1 タンク仕様

- ・型式：FRT（シングルデッキ）*アルミ屋根付
- ・浮き屋根材質、設計板厚：SS41、4.5 mm
- ・完成年月：1962 年 *使用年数=58 年
- ・前回開放検査：2012 年
- *浮き屋根構造強化、油種変更改造工事

2. 2 損傷部位と状況

今回の損傷部位は浮き屋根（ポンツーン）の内リムに認められ、磁粉探傷試験の結果、損傷（割れ）が確認された。また、当該タンクは、前回開放検査時に油種変更の改造工事を行っており、デッキ板の接液側にシール溶接を行っている特有な保全経歴があった。

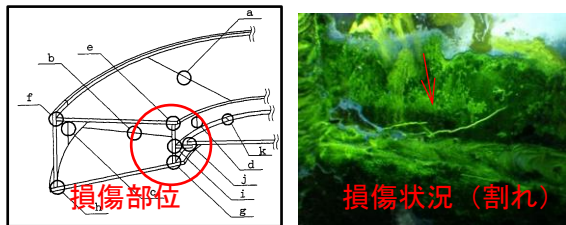


図 1. 浮き屋根損傷部位、状況

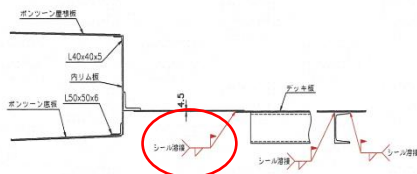


図 2. デッキ板のシール溶接図

3. FEM 応力解析結果および材料分析結果

3. 1 FEM 応力解析結果

前回開放時に実施した、デッキ板の接液側のシール溶接により、浮き室が中央へ引き込んだモデルを作成し、応力解析を実施した。内リムと仕切板接合部で降伏点相当の引張応力が発生している事が分かった。

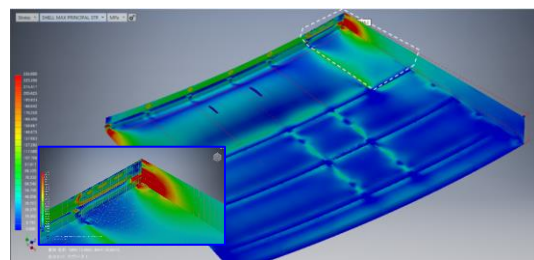


図 3. FEM 応力解析結果

3. 2 材料分析結果

損傷が認められた部位をサンプリングし、マクロ観察結果、ビーチマークが見られ、ミクロ観察ではストライエーション状の模様が観察された。いずれも、疲労破面の特徴である事が分かった。

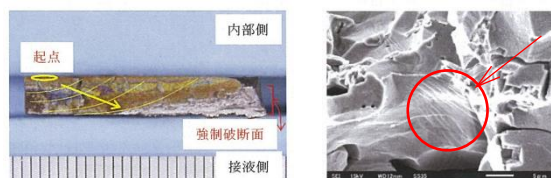


図 4. 材料分析結果（マクロ、ミクロ観察）

4. 考察

FEM 応力解析結果と材料分析の結果より、前回開放時（屋根板重ね全溶接部のシール溶接）の溶接入熱による歪みが起点（疲労強度の低下）となり、供用中の液面揺動による応力又は異常気象（地震等）による応力が影響し、ポンツーンの内リムに損傷（割れ）が発生したものと推定される。

5. 結言

国内の屋外タンク貯蔵所は、新設数が少なく既存タンクの維持管理が中心であり、全体的に老朽化が進んでいると言える。開放検査の度に溶接補修を繰り返している事もあり、疲労強度が低下しているタンクも考えられる。浮き屋根に多大な熱応力を加える場合は、応力緩和策等を十分に検討した対策が望ましい。

Refining equipment

[1D16-18] Refining equipment(6)

Chair:Katsunobu Hasegawa(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Thu. Nov 11, 2021 3:15 PM - 4:00 PM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[1D16] Tightening training of bolted flange connection for the worker established by JAMSEC (Japan Association of Maintenance and Service Contractors)

○Koji Kondo¹ (1. RAINNEXT Corporation.)

3:15 PM - 3:30 PM

[1D17] Construction using non-welding method in plant frame extension work under operation

○MANABU WADA¹, DAIKI SASOU¹, REN KAMIYAMA¹, HIDEAKI TAKAHASHI², TETSUO NOZAKI², SATOSHI KIKUTA² (1. Cosmo Engineering Co.,Ltd., 2. SENQICIA CORPORATION.)

3:30 PM - 3:45 PM

[1D18] About FISHBONE Gasket of a new gasket technology

Takaaki Nakahara¹, Yasushi Takehara², ○Toshio Yuminamochi³ (1. Taiyo Oil Co.,Ltd., 2. Taiyo Techno Service Co.,Ltd., 3. IDEN Co.,Ltd.)

3:45 PM - 4:00 PM

メンテナンス業界におけるフランジ締結技能向上の取組みについて

（レイズネクスト） こんどう こうじ
○近藤 康治

1. 緒言

フランジ締結作業はプラントメンテナンスにおいて非常に重要な作業であるが、その作業者の公的な資格はない。作業者の技能レベルの低下が危惧される中、2018年にHPI(日本高圧力技術協会)から「フランジ締結作業トレーニング指針」(HPI TR Z 110)が発行されて、フランジ締結教育を行う設備オーナーが増えてきている。一昨年の石油学会山形大会において弊社のフランジ締結教育の取り組みを紹介したところ、他の元請けとの連携に関するコメントをいただき、メンテナンスの業界団体である日本メンテナンス工業会(JAMSEC:以下、工業会)に「フランジ締結検討WG」を設立し、業界としての対応を検討してきた。昨年の同熊本大会では、弊社が行ったフランジ教育の状況を報告すると共に工業会のWG活動を紹介した。工業会のWGでは、フランジ締結作業向けに「フランジ締結技能講習制度」を策定し、今年度は「フランジ締結技能講習推進WG」として実施に向けた活動を行っている。本報では、工業会のフランジ締結技能講習の概要及びWGの活動を紹介する。

2. 工業会のフランジ締結技能講習制度の概要

打撃スパナでフランジからの漏えいを止める腕の良い作業員(職人さん)は素晴らしい技能をお持ちだと思うが、工業会の「フランジ締結技能講習」はこのような特別なスキルを磨き上げる教育ではなく、フランジ締結作業者が最低限知っておいて欲しい知識と技能の習得(ボトムアップ)を目的としている。この技能講習はメンテナンス業界で作り上げた標準化された教育プログラムであり、会員企業(傘下を含む)がどこでも同じ教育を受講できることをコンセプトに、そのポイントは以下の4つである。

- ①工業会の認定講師による技能講習
- ②業界で共創した資料による基礎教育(座学)
- ③B・S教材を用いた実技講習と技量確認
- ④受講証とシールの発行及び受講者の管理



図1 認定講師審査会の模擬技能講習状況



図2 基礎講習資料

フランジ締結技能講習は、基礎講習(約20分)と理解度テスト(10問)、B・S(ボルディング・シミュレータ)を用いた実技講習(約10分)及び技量確認(10分以内/人)で構成されている。教育は教える先生によりその効果が左右されるので、本制度では工業会が認定した講師に限定している。認定講師の要件は、フランジ締結に関する十分な知識・技量及び講師スキルを有し、所属する会員企業の推薦する者で、工業会が行う審査会(図1参照)をパスした者としている。認定後も工業会が行うスキルアップ行事への参加、及び技能講習の実績が5年後の認定講師更新の条件となる。基礎教育資料(図2参照)は、弊社の作業向け社内教育資料をベースに工業会WGでブラッシュアップしたものである。工業会のホームページの会員サイトにpptx版とナレーションを吹き込んだ動画版を公開している。実技講習で用いるB・SはBT Masterを用いているが、既に市場にあるD-BOLVISとMSTSについても適用拡大を計画している。受講証(有効期限5年)、シールの発行及びその受講者管理は認定講師の所属会社(技能講習実施会社)が責任を持って行うが、受講者の個人ID、受講日及び認定講師IDデータについては工業会事務局に送付し、事務局では受講者の個人ID及び認定講師の実績管理を行う。

3. 「フランジ締結技能講習推進WG」活動

WGにおいては、本技能講習を推進する為に、4つのテーマ(技能講習の準備、技能講習のフォロー、認知度アップ及び制度の維持管理・ブラッシュアップ)を持って活動を継続している。フランジ締結技能講習は、昨年からの試行を経て本年10月から開始の予定である。

4. 結言

フランジからの漏えい防止に対するメンテナンス業界の取組みとして、「フランジ締結技能講習制度」及びそれを支えるWG活動について紹介した。本制度がメンテナンス業界の標準となり、現場におけるフランジトラブル減少に貢献したい。

稼働中プラント架構増設工事における無溶接工法を用いた施工について

(コスモエンジニアリング(株)*・センクシア(株)**)

○和田学*・佐宗大樹*・神山連*

高橋秀明**・野崎哲夫**・菊田聡**

1. 緒言

稼働中のプラントにおける鉄骨架構増設工事において生火工事（溶接工事等）を制限されることが多い。また作業可の場合も可燃性ガス等の周辺環境対策のため養生に手間と時間がかかる。

本報告は三菱ガス化学(株)新潟工場にて 2020 年実施した設備増強における既設鉄骨架構増設（機器増設及びフロア拡張等）に伴い、品質を満足させた上で無溶接にて鉄骨架構増設工事を行うことの可能な設計・施工実績及び特性について報告する。

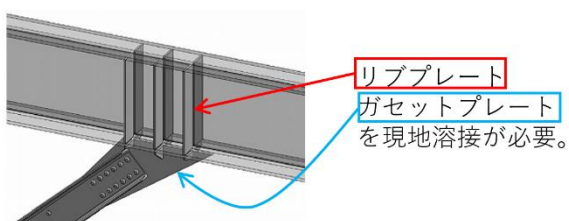
2. 実施内容

2.1 設計

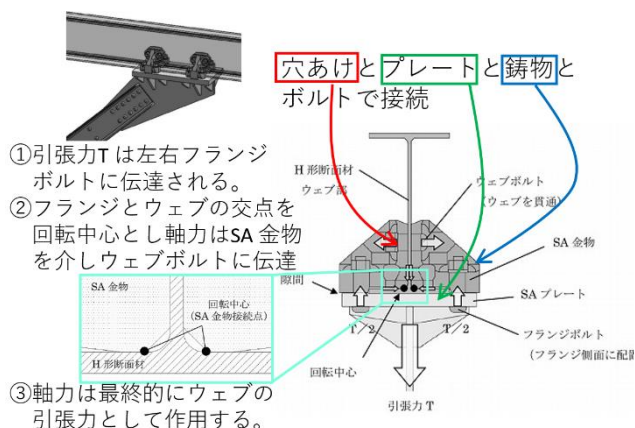
工法としてセンクシア無溶接耐震補強システムのスマートアタッチ工法（以降『SA 工法』とする）を採用した。SA 工法は耐震補強工法として建設技術審査証明を取得しているが、架構増設としての実績は無いため今回新たに適用検討した。

従来補強工法と SA 工法の内容は下記の通り。

1) 従来補強工法

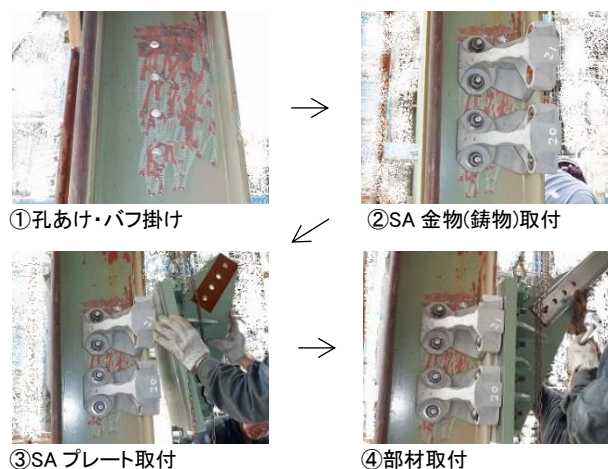


2) SA 工法(※全てに適用出来ず一部適用)



2.2 施工

従来補強工法に比べ SA 工法は既設鉄骨に対し必要な現地加工がウェブ面の孔あけ及び鋳物当たり面のバフ掛けのみであり、他は工場加工及び現地での組立作業となるため圧倒的に現地作業が少なくなる。SA 工法の取付抜粋は下記の通り。



実際の施工は、足場等をまとめて施工するため、箇所毎の比較は割り返しになるが、2 箇所当たりの実績比較は下記の通りとなった。

・従来工法：足場・火気養生・客先立会(火気作業前確認)・施工で 4 日間：12 工数

・SA 工法：足場・施工で 2 日間：6 工数

3. メリットデメリット

1) メリット：生火なし、短工期、熟練工不要

2) デメリット：接合可能条件が限定的(幅 124～305mmH 鋼フランジ面側のみ)、既設干渉物を避けると SA プレートが大型になる(重い)、SA プレートが高価(当たり面の加工が精密なため)

4. 考察

形状制限等で適用が限定的となるが、今後溶接熟練工が減っていくと考えられるため、トルク管理で施工管理可能な SA 工法は品質・工程・要員確保上優位であり、火気養生の簡易化も含め稼働中プラント工事に適していると考えられる。

ガスケット新技術である FISHBONE ガスケットについて

太陽石油株式会社*・太陽テクノサービス株式会社**・アイデン株式会社***

なかほらたかあき たけはらやすし ゆみなもちとしお
中原菅晃*・竹原泰志**・〇弓納持俊夫***

1. 緒言

フランジの熱変動とボルトの熱変動の時間差により、ガスケットが圧縮されたあと復元するまでの間にガスケット締付面圧が低下し漏れが発生する事例が報告されている。こうしたフランジへの対応策として、温度変化によるフランジ挙動に追随し高いシール状態を保持できる特殊な構造をもつ『FISHBONE ガスケット』を紹介する。

2. 構造とメカニズム

FISHBONE ガスケットの断面構造を図1に示す。FISHBONE ガスケットはその断面形状が魚の骨に似ていることから名付けられている。

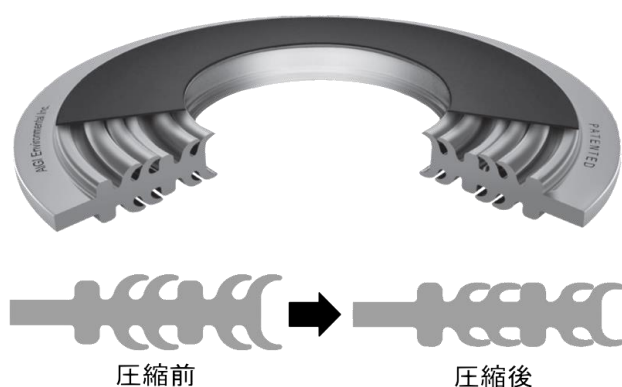


図1 FISHBONE ガスケットの構造

ガスケットを圧縮すると金属の骨（ボーン）と呼ばれる構造体が弾性復元エネルギーを貯めこんだ状態となり強い反発力が生まれる。この反発力がシール材をフランジ面に強く押し付けることにより熱変動によるガスケットの復元力を高めシール性を保つことができる。

CFET (Chevron Fugitive Emission Test) の漏れ試験データによる他ガスケットとの比較グラフを図2に示す。

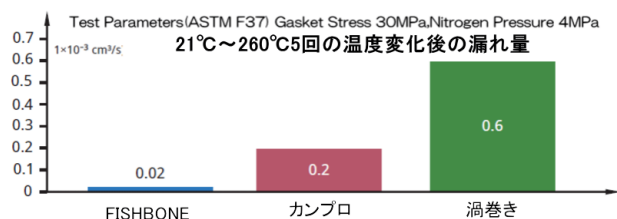


図2 ガスケット CFET 試験データ比較

3. 導入実績

2014年の発売以降、世界24カ国以上における多くの業界（石油、化学、製紙、製鉄等）で、様々な環境（高温、低温、高压等）、様々な流体（蒸気、石油製品、化学薬品、LNG等）において使用されている。特に温度・圧力変化の大きい部位等での漏洩リスクの低減、増し締め等の締付面圧保持作業の削減、大口径フランジでの作業性の向上、MTBFの大幅な延長など、非常に良好な結果が得られている。

また2019年8月より太陽石油株式会社四国事業所においても8基の熱交換器に実装し非常に良好な結果を得ており、状況を図3実装機器一覧および写真1に示す。

	使用機器	既設ガスケット	数量
2019	熱交換器	V#8592V-EEZXX V#8592V-GGZXX	1基
2020	熱交換器 配管フランジ	V8592V-EEZXX V#8592V-GGZXX V#8596V	5基
2021	熱交換器 配管フランジ	V6540H V8596V	2基

図3 太陽石油実装機器一覧



写真1

また2022年度の定期整備に合わせ10基の熱交換器に実装予定である。なお太陽石油株式会社四国事業所における使用状況等のご質問は下記にてお受けいたします。

太陽テクノサービス株式会社
愛媛県今治市菊間町種 4070 番地の 2
電話：0898-54-5820

メール：ys.takehara@mail.taiyooil.co.jp
担当：竹原泰志

Polymer, oligomer

[1F01-04] Polymer, oligomer(1)

Chair: Naoki Nakatani (Tokyo Metropolitan Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 9:00 AM - 10:00 AM Room-F (Stadio-B/Hakodate Areana)

[1F01] Synthesis of Bottle Brush Polymers by Stereospecific Ring Opening Metathesis Polymerization using (Arylimido)vanadium-Alkylidene Catalysts

○Sirilak Mekcham¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

9:00 AM - 9:15 AM

[1F02] Stereospecific Ring Opening Metathesis Polymerization of Cyclic Olefins by (Arylimido)vanadium-Alkylidene Catalysts Containing NHC Ligands

○Jrapa Suthala¹, Yuta Kawamoto¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

9:15 AM - 9:30 AM

[1F03] Synthesis and characterization of multiblock copolymers of norbornene/butadiene copolymers and polybutadiene by cross metathesis

○Riki Otsuka¹, Ryo Tanaka¹, Yuushou Nakayama¹, Takeshi Shiono¹ (1. Hiroshima University Graduate School of Advanced Science and Engineering)

9:30 AM - 9:45 AM

[1F04] Synthesis of Bio-Based Polymers by Acyclic Diene Metathesis Polymerization

○Kanoko Isami¹, Mohamed Mehawed Abdellatif¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

9:45 AM - 10:00 AM

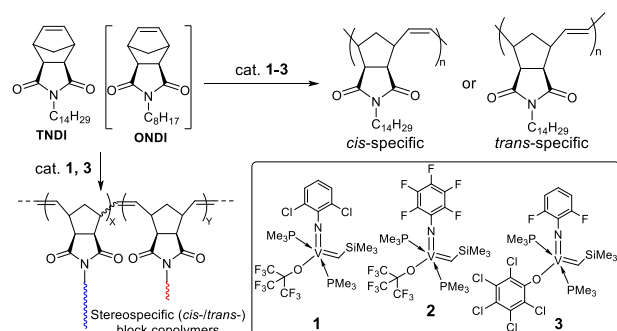
Synthesis of Bottle Brush Polymers by Stereospecific Ring Opening Metathesis Polymerization using (Arylimido)vanadium-Alkylidene Catalysts

(都立大院理) ○Sirilak Mekcham, and Kotohiro Nomura

1. Introduction

Living ring-opening metathesis polymerization (ROMP) has been known as an effective method for synthesis of advanced functional polymers.¹ The “grafting through” method by adopting the ROMP of norbornene macromonomers is one of the best approaches for synthesis of molecular brushes. However, there are several challenges such as difficulty in control of *cis*-/*trans*-olefinic double bonds, incomplete monomer conversion, and the catalyst decomposition (due to inferior thermal stability).

(Arylimido)vanadium-alkylidene catalysts² display their promising potentials in the ROMP of cyclic olefins, including the *cis*-specific (*Z* selective) ROMPs.^{2a-c,e} We herein present that these catalysts enable stereospecific (*Z*-/*E*-selective) synthesis of bottlebrush ROMP polymers (Scheme 1).



Scheme 1

2. Experimental

All experiments were carried out under a nitrogen atmosphere in a drybox. Molecular weights and molecular weight distributions of the resultant polymers were analyzed by GPC, whereas the microstructures were analyzed by NMR spectra.

3. Results and discussion

Although there have been no reports for ROMPs of norbornenes containing imide functionalities by group 5 catalysts, ROMPs of *exo*-*N*-tetradecyl-norbornene-2,3-dicarboximide (TNDI) using vanadium catalysts (1-3) enabled stereoselective synthesis of bottlebrush polymers with high catalytic activities (Table 1). Note that poly(TNDI)s containing 97-99 % *cis* olefinic double bonds have been attained by the fluorinated

alkoxide analogues, V(CHSiMe₃)(NAr)[OC(CF₃)₃](PMe₃)₂ [Ar = 2,6-Cl₂C₆H₃ (1), C₆F₅ (2)], whereas synthesis of *trans*-rich polymers (*trans* 91 %) was demonstrated by the perchloro-phenoxy analogues, V(CHSiMe₃)(N-2,6-F₂C₆H₃)(OC₆Cl₅)(PMe₃)₂ (3).

Importantly, the highly *cis*-specific (*Z* selective) living ROMPs by 1 could be achieved even at 50 °C and 80 °C (Table 1); the catalyst provides an efficient thermally robust method for stereospecific synthesis of bottlebrush ROMP polymers for the first time.

By adopting the living ROMP technique, the successful synthesis of bottlebrush block copolymers, [poly(TNDI)_x-*bl*-(ONDI)_y], has been demonstrated with high *cis*-stereospecificity (97-98 % *cis*) by using complex 1; complex 3 afforded highly *trans*-specific (90 %) block copolymers. Details will be introduced in the symposium.

Table 1. ROMPs of TNDI by vanadium catalysts.^a

cat.	PMe ₃ / eq.	temp. / °C	time / min	TON ^b	M _n ^c ×10 ⁻⁴	M _w /M _n ^c	<i>cis</i> ^d %
1 ^e	-	25	5	220	12.3	1.41	>99
2 ^e	-	25	5	240	8.22	1.17	97
3	-	25	1	489	21.7	1.45	9
1 ^f	-	50	3	473	21.3	2.31	98
1 ^g	20	50	1	27.7	5.06	1.15	
1 ^g	20	50	3	93.3	11.8	1.25	>99
1 ^g	20	50	5	127	19.0	1.26	
1 ^g	20	50	10	231	29.5	1.38	>99
1 ^g	20	50	15	329	35.8	1.45	
1	30	80	1	298	20.9	1.33	97
1	30	80	3	436	31.1	1.73	97

^aConditions: V 2.0 μmol, TNDI 1.0 mmol, benzene 2.0 mL.

^bTON = TNDI reacted (mmol)/V (mmol). ^cGPC data in THF vs PS stds. ^dEstimated by ¹H NMR spectra. ^eV 4.0 μmol, benzene 1.0 mL. ^fbenzene 1.0 mL. ^gV 4.0 μmol, benzene 4.0 mL.

- (1) Y. Chen, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *Tetrahedron* (report) **2018**, 74, 619.
 (2) a) X. Hou, K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4662. b) X. Hou, K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 138, 11840. c) K. Nomura, X. Hou, *Organometallics* **2017**, 36, 4103. d) S. Chaimongkolkunasin, K. Nomura, *Organometallics* **2018**, 37, 2064. e) K. Nomura, S. Chaimongkolkunasin, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 5840.

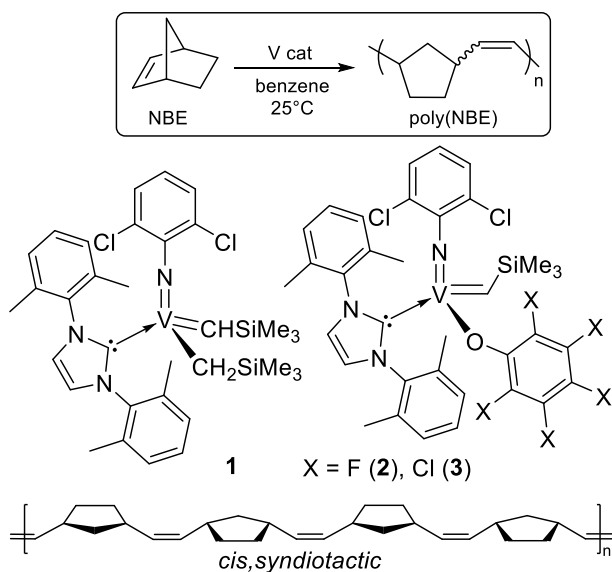
Stereospecific ring opening metathesis polymerization of cyclic olefins by (arylimido)vanadium alkylidene catalysts containing NHC ligands

(都立大院理) ○Jirapa Suthala, Yuta Kawamoto, and Kotohiro Nomura*

1. Introduction

(Arylimido)vanadium(V) alkylidene complexes containing anionic donor ligands are to exhibit from moderate to high catalytic activities in the ring opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclic olefins;¹⁻³ Z-specific ROMP was also demonstrated by the ligand modification.² N-heterocyclic carbene (NHC) ligands are known to stabilize high oxidation state organometallic complexes with early transition metals, as recently demonstrated by molybdenum- and tungsten-alkylidenes.⁴

Herein, we report on the synthesis of (arylimido)-vanadium(V) alkylidene NHC complexes containing fluorinated/chlorinated phenoxy ligand that exhibit high activity in the ROMP of norbornene (NBE) to afford *cis*-, syndiotactic polymers (**Scheme 1**).⁵



2. Experimental

All experiments were conducted under nitrogen atmosphere in the drybox. Molecular weights and molecular weight distributions of the resultant polymers were analyzed by GPC, and the microstructure was analyzed by NMR spectra.

3. Results and discussion

The (arylimido)vanadium(V)-alkyl, alkylidene complex (**1**) were prepared from the trialkyl analogues,

V(NAr)(CH₂SiMe₃)₃, via addition of the corresponding NHC, and the phenoxy alkylidene complexes, V(CHSiMe₃)(N-2,6-Cl₂C₆H₃)(OC₆X₅)(NHC) [X = F (**2**), Cl (**3**)], were prepared from the corresponding dialkyl complexes by treating with the NHC through α -hydrogen elimination. These catalysts were identified by NMR spectra and elemental analysis.

The result in ROMP of NBE using complexes **1-3** are summarized in **Table 1**. Complexes **2** and **3** exhibited *cis*-specific (*Z* selective, 98 % by **3**) ROMP of norbornene at 25 °C with turnover frequencies (TOFs) of 750,000 h⁻¹, and the resultant polymer possessed *syndiotactic* stereoregularity (estimated by ¹H NMR spectra after partial bromination).

In this symposium, we wish to report the details including factors affecting the *cis*-syndiospecific ROMPs of NBE and the other monomers.

Table 1. ROMP of NBE by using **1-3**.^a

cat.	additive ^b	time	yield	TOF ^c	<i>M</i> _n ^d	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n ^d	<i>cis</i> ^e
(μmol)		/ min	/ %	/ h ⁻¹	×10 ⁻⁴	<i>M</i> _n ^d	/ %
1 (5.0)	C ₆ F ₅ OH	3	>99	8500	30.5	2.75	90
1 (5.0)	C ₆ Cl ₅ OH	20	>99	1270	27.1	2.51	93
2 (0.5)	-	1	>99	254000	27.3	2.16	93
2 (0.3)	-	1	97	412000	47.2	2.26	93
2 (0.1)	-	1	59	750000	77.8	2.65	94
3 (0.5)	-	1	92	235000	18.4	1.82	96
3 (0.3)	-	1	81	344000	50.1	1.91	97
3 (0.1)	-	1	42	530000	56.6	2.16	98

^aConditions: NBE 200 mg (2.12 mmol), benzene 4.8 mL (initial NBE conc. 0.44 M). ^b1.0 equiv of C₆X₅OH was premixed in benzene at 25 °C (1 min). ^cTOF = TON/time. ^dGPC data in THF vs polystyrene standards. ^eNBE 100 mg (0.22 M). ^e*Cis* percentage (%) estimated by ¹H NMR spectra.

References

- (1) Nomura, K.; Hou, X. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 12.
- (2) Hou, X.; Nomura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4662; **2016**, 138, 11840.
- (3) Chaimongkolkunasin, S.; Nomura, K. *Organometallics* **2018**, 37, 2064.
- (4) Buchmeiser, M. R. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 14295.
- (5) Kawamoto, Y.; Elser, I.; Buchmeiser, M. R.; Nomura, K. *Organometallics* **2021**, 40, 2017.

ノルボルネン/ブタジエン共重合体とポリブタジエンの

クロスメタセシスによるマルチブロック共重合体の合成と物性評価

(広島大) ○大塚理輝・田中亮・中山祐正・塩野毅

1. 緒言

エチレンとノルボルネンからなる共重合体は Cyclic Olefin Copolymer (COC) と呼ばれ、低吸湿、高耐熱、高透明性といった特徴を持つ樹脂であるが、脆性の改善が求められている。以前当研究室ではノルボルネンとブタジエンやイソプレンとのランダム共重合体の合成し、ジエンが 1,4-挿入した共重合体を与えることを報告している。¹⁾ 本研究では、低ブタジエン含有率のノルボルネン/ブタジエン共重合体(P(NB/BD))を合成し、ポリブタジエン(PBD)とクロスメタセシスすることで、ポリノルボルネン(PNB)連鎖と PBD 連鎖からなるマルチブロック共重合体の合成を試みた。

2. 実験

原料の P(NB/BD)(ブタジエン含率 5.8 mol%)および PBD は文献に従って合成した.^{1),2)}クロスメタセシスは, P(NB/BD)($M_n = 6200$, $M_w/M_n = 3.9$)と PBD($M_n = 150000$, $M_w/M_n = 2.6$)各 0.5 g をクロロホルムに溶解し, グラブス第二世代触媒(5.5 μmol)を加え行った. 反応時間 10 分, 30 分, 1 時間, 3 時間, 6 時間, 24 時間でサンプリングし, GPC, NMR にて分析した.

3. 実験結果および考察

原料および得られたポリマーの GPC 曲線を **Figure 1** に示す。P(NB/BD)は正に、PBD は負にピークが検出された。反応生成物の GPC 曲線はそれぞれの原料に対応して正と負に現れた。時間の経過に伴い P(NB/BD)に対応するピークの高さは減少するとともに、PBD に対応するピークは強度の減少に伴い P(NB/BD)側に移動しており、P(NB/BD)と PBD の間でメタセシス反応が進行していることが分かった。

¹H NMR 測定の結果を **Figure 2** に示す. PBD のスペクトルには, *cis*-1,4 に由来するビニレン基のプロトンが 5.38 ppm に観測される. このピーク強度は反応時間の経過とともに減少し, *trans*-1,4 構造に帰属される 5.41 ppm のピークが増加した. また PBD のアリル位に由来する 2.0~2.1 ppm のピーク

クにおいても同様の変化が観測され、メタセシス反応の進行とともにブタジエン単位の幾何構造が *cis*-1,4 から *trans*-1,4 へと異性化することが分かった。

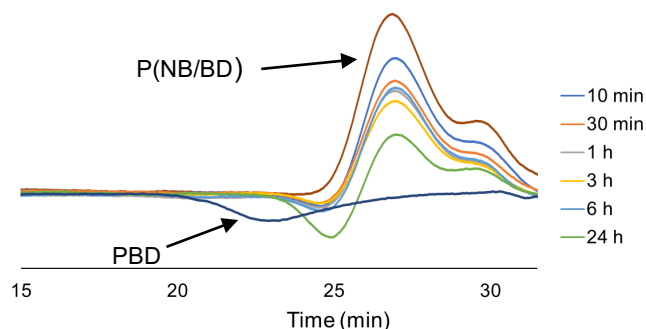


Figure 1. GPC curves of PBD and P(NB/BD) the reaction products (*o*-dichlorobenzene, 140 °C)

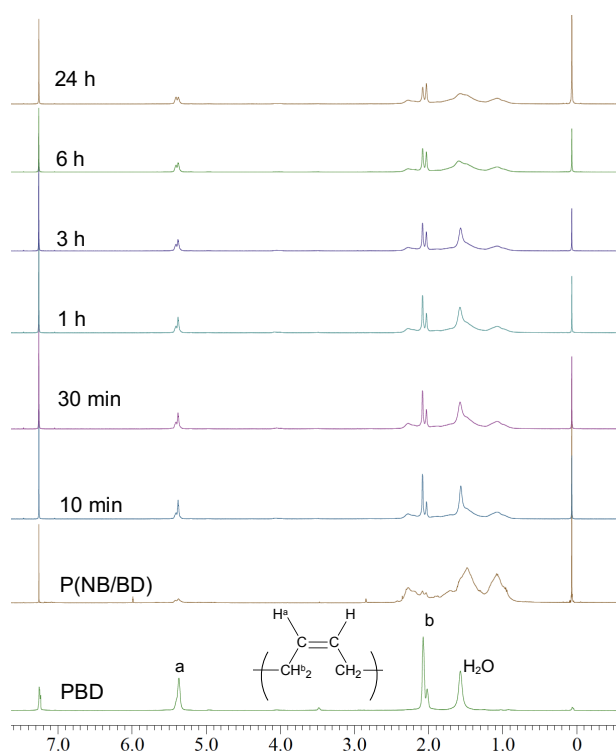


Figure 2. ^1H NMR spectra of PBD, P(NB/BD) and the reaction products (500 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$)

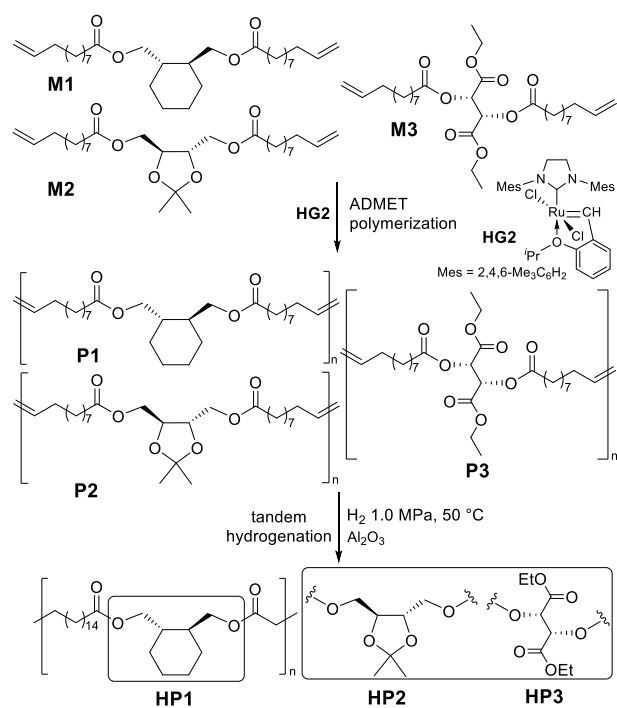
- 1) S. I. Chowdhury, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polymer*, **2020**, *187*, 122094.
- 2) Y. Hu, W. Dong, T. Masuda, *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, 2172.

非環式ジエンメタセシス重合による バイオベースポリマーの合成

(都立大院理) ○ いさみ あぶでるらていふ もはめつど めはうえど のむらことひろ
 (都立大院理) ○ 勇かのこ・Abdellatif Mohamed Mehawed・野村琴広

1. 緒言

豊富な非可食の植物資源から分解・再利用可能な高分子機能材料の創製は、従来の化石燃料から得られる高分子材料における懸案事項を払拭する重要課題と認識されている¹⁾。本発表では植物油由来の長鎖不飽和脂肪酸と光学活性ジオールから対称型の各種 α,ω -ジエンモノマー (**M1-M3**) を合成し、ADMET 重合²⁻⁴⁾による高分子量ポリマーの合成とつづく tandem 水素化を検討したので、その結果を紹介する (Scheme 1)。



Scheme 1

2. 実験

実験操作は、窒素雰囲気下グローブボックス中あるいは真空ガス置換設備を用いて行った。得られたポリマーは NMR による同定及び GPC による分子量・分子量分布測定を行った。

3. 結果および考察

3 種類の植物由来の光学活性ジオールと長鎖不飽和脂肪酸クロリドから 3 種類のモノマー (**M1-3**) を合成・同定した。Ru 触媒 (HG2) 存在下、モノマー **M1-3** の ADMET 重合により、比較的高分子量

で単峰性の分子量分布を有するポリマーが得られた (Table 1)。ポリマーの ¹H-NMR スペクトルより、反応前後で末端オレフィンに相当するシグナルが内部オレフィンに変化したこと、他のシグナルには大きな変化がみられないことから、ADMET 重合のみが進行したことを確認した。得られるポリマーの分子量は、重合時間や触媒量の影響を受けた。

さらに、得られたポリマーはいったん単離することなく、少量の Al₂O₃ を添加して 50 °C で水素化することで、飽和ポリマーを与えた。発表ではその詳細を報告する。

Table 1. ADMET Polymerization of **M1-3**.^a

monomer	cat / mol%	time / h	M_n^b	M_w/M_n^b
M1	2.0	3	15400	1.68
M1	2.0	6	16800	1.91
M1	2.0	24	18600	1.58
M1	1.0	24	18700	1.81
M1	0.5	24	19400	1.81
M2	2.0	3	14800	1.68
M2	2.0	6	15700	1.85
M2	2.0	24	21400	1.73
M2	1.0	24	23900	1.71
M2	0.5	24	25700	1.78
M3	2.0	3	12400	1.57
M3	2.0	6	22800	1.83
M3	1.0	24	11400	1.61
M3	0.5	24	9400	1.43

^aConditions: Ru cat. 2.0-0.5 mol%, monomer 0.65 mol in CHCl₃ 0.18 mL, 50 °C, H₂ 1.0 MPa, 24 h after addition of Al₂O₃. ^bGPC data in THF vs polystyrene standards.

References

- 1) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**, 5486–5505 (2021).
- 2) D. Le, C. Samart, S. Kongparakul, K. Nomura, *RSC Adv.*, **9**, 10245-10252 (2019).
- 3) K. Nomura, P. Chaijaroen, M. M. Abdellatif, *ACS Omega*, **5**, 18301-18312 (2020).
- 4) M. Kojima, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *Catalysts*, **11**, 1098-1106 (2021).

Polymer, oligomer

[1F05-07] Polymer, oligomer(2)

Chair: Toru Wada (Japan Advanced Inst. of Science & Technology)

Thu. Nov 11, 2021 10:15 AM - 11:30 AM Room-F (Stadio-B/Hakodate Arena)

[1F05] Copolymerization of tetrahydrofuran and alkanediol over *BEA zeolite.

○Risa Furuta¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

10:15 AM - 10:30 AM

[1F06] [Invited] Controlled polymerization of ethylene and conjugated dienes by transition metal catalysts.

○Daisuke Takeuchi¹ (1. Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University)

10:30 AM - 11:15 AM

[1F07] Copolymerization of ethylene with myrcene by half-titanocene catalysts

○Suphitchaya KITPHAITUN¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

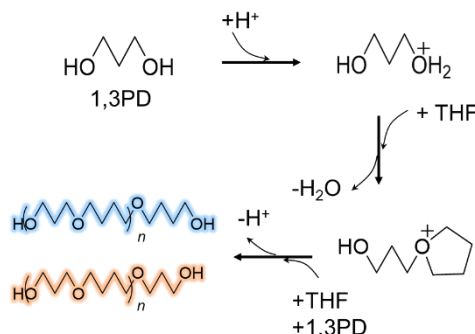
11:15 AM - 11:30 AM

*BEAゼオライトを触媒とするテトラヒドロフランとアルカンジオールの共重合

ふるた り さ すがぬまとし つじえつし かただなおのぶ
(鳥取大) ○古田理紗, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸

1. 緒言

ウレタン樹脂のポリオール部分には、テトラヒドロフラン(THF)の開環重合生成物であるポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMG) が用いられる。ポリエーテルポリオールは熱可塑性エラストマーや弾性繊維原料として使用されており、その構造によって種々の機能発現が期待される。そこでTHFと小分子アルカンジオールの共重合に関する基礎研究を開始した。今回は分子量から共重合の有無を識別するためTHFとはC原子数の異なる1,3-プロパンジオール(1,3PD)とTHFの共重合を行った (Scheme 1)。耐久性の高いアルミノシリケート固体酸に絞って触媒性能を比較した。



Scheme 1. THFと1,3PDの共重合の反応経路

2. 実験

NH₄-MWW (Si/Al₂=21), NH₄-ultrastableY (以後USY, Si/Al₂=11, Zeolyst), NH₄-MFI (Si/Al₂=22, 東ソー), NH₄-*BEA (Si/Al₂=28, 東ソー) ゼオライトは空气中550 °Cで4 h焼成しH型とした。アモルファスシリカアルミナ(以後ASA, Si/Al₂=11, 日揮触媒化成N631-L)はそのまま使用した。酸性質はアンモニアIRMS-TPD法¹⁾によって解析した。反応容器(70 mL)に触媒0.5 gを入れ、0.1 MPa N₂流中200 °Cで1 h前処理後、THF 9.2 g, 1,3PD 2.4 g, N₂ 0.25 MPaを加え、密封して120 °C, 800 rpmで40 h攪拌した。THF転化率, 1,3PD転化率は水素炎イオン化型検出器を備えたガスクロマトグラフで求めた。オリゴマーの分子量はゲル浸透クロマトグラフ(GPC)で求めた。

3. 結果および考察

図1に種々の固体酸触媒を用いた反応でのTHF転化率, 1,3PD転化率, THFと1,3PDの反応比率を示す。反応比率とは反応により減少したTHFと1,3PDのモル比で、量論的な共重合では1:1となるはずである。無触媒のブランク反応ではほぼTHFのみが反応

し、THF:1,3PD反応比率は40:1で、そのTHF転化率も高くはなかった。MWWではブランクとほぼ同様に、ASAとUSYでもTHFと1,3PDの転化率は低かった。また、ここまでの反応では生成物の数平均分子量(M_n)は125以下であった(表1)ことも、共重合が進行しなかったことを示す。MFIと*BEAではTHFと1,3PDの転化率が高く、反応比率は2:1だった。MFIでは生成物の M_n は249で、2分子のTHFと1分子の1,3PDの脱水縮合で停まったと考えられ(生成物の分子量は220となるはず)、重合が進行したとは言えない。一方、*BEAでの M_n は340であったことから、THF, 1,3PDの5分子以上の共重合が起きたと推測される。

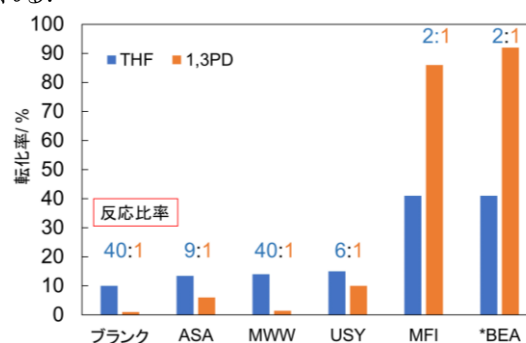


図1. 各触媒上でのTHF転化率, 1,3PD転化率, 反応比率 (THF:1,3PD)

表1. 細孔径, Brønsted酸点の量とその強度の指標 (平均NH₃脱離エンタルピー: ΔH), 反応による生成物の数平均分子量(M_n)

触媒	細孔径/ nm	酸量/ mol kg ⁻¹		M_n
		Brønsted	酸強度(ΔH)/ kJ mol ⁻¹	
ブランク	-	-	-	92
ASA	3.7	0.17	119	106
MWW	10-ring	0.37	141	119
USY	12-ring	0.42	122	125
MFI	10-ring	0.68	139	249
*BEA	12-ring	0.83	127	340

表1には細孔径並びにBrønsted酸点の量とその強度の指標 (平均NH₃脱離エンタルピー ΔH)を示す。MFI, *BEAにはあるレベル以上の強度を持つBrønsted酸点が多いため、1,3PDがプロトン化され、THFとの脱水縮合が進行しやすく、さらに、*BEAでは細孔径がMFIより大きいこと共重合がよく進行したと考えられる。これらのことから、分子量が大きいコポリマーを生成するためには、コポリマーが拡散できる大きな細孔が必要と推測される。

1) Katada, N., *Mol. Catal.*, **458**, 116 (2018)

遷移金属触媒によるエチレン・共役ジエンの 選択的重合

(弘前大院理工) ^{たけうち だいすけ} 竹内 大介

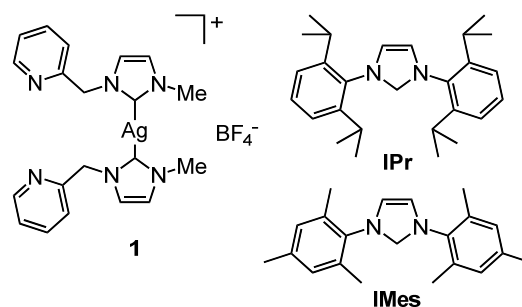
これまでに、エチレンや共役ジエンの重合に有効な様々な金属錯体触媒が見出されてきた。それにより、立体規則性の制御やリビング重合、各種モノマーとの共重合などが達成されている。我々はポリオレフィンを始めとする新しい高分子材料の開発を目指し、(1)パラジウム触媒によるオレフィンの異性化重合に有効な新しいモノマーの設計、(2)複数の金属同士の共同効果を利用する重合触媒の設計について検討を行ってきた。本講演では、特にエチレンおよび共役ジエンの重合に有効な新しい触媒に焦点を絞り、最近の研究成果を紹介する。

(1) NHC 銀錯体によるエチレン重合

エチレン重合には、様々な遷移金属が触媒として用いられてきた。特に、後周期遷移金属は酸素親和性が低く、Pd 触媒をはじめ、エチレンと様々な極性モノマーとの共重合に有効な触媒も知られている。第 11 族金属も低酸素親和性であり重合触媒として興味をもたれるが、従来エチレン重合触媒として用いられた例は限られていた。NHC 配位子を有する三核 Ag 錯体はその数少ない例であり、エチレン重合に中程度の活性を示すことが報告されている¹⁾。その重合機構は明らかにされていないが、Ag は一般的に一価・直線形の構造をとりやすいことから、複数の Ag 中心同士が共同的に働いている可能性も考えられる。そこで、様々な NHC 配位子を持つ Ag 錯体を用い、エチレン重合について検討を行った²⁾。

(NHC)Ag 錯体 (1) と修飾メチルアルミノキサラン (MMAO-3A) を組み合わせた触媒を用い ([1] = 20 mmol, [Al]/[Ag] = 150)、エチレン加圧下 (1 MPa)、トルエン中 (20 mL) 30 °C で 20 時間反応させたところ、活性は低いもののポリエチレンが得られた (activity: 0.103 g mmol Ag⁻¹ h⁻¹)。DSC 測定の結果、得られたポリエチレンの融点が 139 °C に観測され、超高分子量ポリエチレンであることが示唆された。IPr や IMes 配位子をもつ Ag 錯体もエチレン重合に有効であり、140 °C を超える融点をもつポリエチレンを与えた。(IMes)AgCl と Me₃Al との反応では、IMes 配位子が Ag から Al に移り、(IMes)AlMe₂Cl が生成していることが明らかとなった。さらに、(IMes)AlMe₃ 錯体と [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] との反応では、カチオン性 Al 錯体([(IMes)AlMe₂][B(C₆F₅)₄])が生成

していることも分かった。このことから、本重合では Al 錯体が真の活性種となっている可能性が示唆された。実際に、IMes と MMAO-3A ([IMes]:[Al] = 1:150) を組み合わせた触媒を用いてエチレン重合を検討したところ、Ag 錯体を用いた時と同様に、高い融点を示すポリエチレンが得られた。



(2) 多孔質ガラス担持触媒によるエチレン重合

超高分子量ポリエチレンの分子鎖を高配向させることで、高強度・高耐衝撃性を示すポリエチレン繊維となることが知られている。従来、超高分子量ポリエチレンの高配向化にはゲル紡糸が用いられてきたが、その際に大量の有機溶媒を必要とする点が問題であった。一方で、エチレン重合において、分子鎖が高配向化されたポリエチレン繊維を直接的に合成する検討も行われている。例えば、メソ多孔体に担持した触媒を用いたエチレン重合では、伸び切り鎖結晶に富んだ繊維状超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE) が得られることが報告されている³⁾。我々は、多孔質ガラスに担持したチタノセン (Cp₂TiCl₂) を触媒に用い、トルエン中でエチレン重合を行うことで、ガラス表面で繊維状の UHMW-PE が生成することを見出した。

Cp₂TiCl₂ を担持した孔径 50 nm の多孔質ガラス (PG50) に対してトルエンおよび MAO を加え、エチレン加圧下 (1 MPa) で 1 時間反応させたところ、ガラス表面にポリエチレンの生成が確認された。ポリエチレンの融点は 141 °C であり、UHMW-PE であることが示唆された。重合後のガラス断面の SEM 像では、ガラス内部から繊維状ポリエチレンがガラス外に直線的に伸びている様子が確認された (Fig. 1.)。しかし、この場合にはガラスから遊離したポリエチレンがトルエン中で生成しており、重合活性種が一部多孔質ガラス外に浸出していると考えられる。一

方で、助触媒として $t\text{Bu}_3\text{Al}/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ を用いた場合には、ガラスから遊離したポリエチレンはほとんど生成せず、ガラス表面に融点を 142°C にもつポリエチレンが生成した。重合後のガラス断面の SEM 像では、UHMW-PE に特徴的な繊維状 PE (繊維径 $36\text{--}77\text{ nm}$) が観察された (Fig. 1)。孔径 4 nm の多孔質ガラス (PG4) を用いて同様にエチレン重合を行った場合にもガラス表面にポリエチレンが生成したが、その融点は PG50 を用いた場合に比べて低かった (138°C)。また、ガラス断面の SEM 像では、節を多く含む繊維状 PE が観察され (繊維径 $32\text{--}50\text{ nm}$)、折り畳み結晶と非晶とが繊維状構造を形成していることが示唆された。

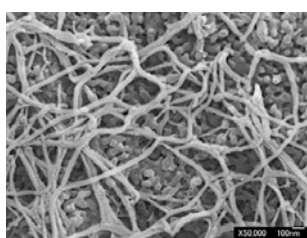


Fig. 1. SEM image of PE formed by Cp_2TiCl_2 supported on PG50.

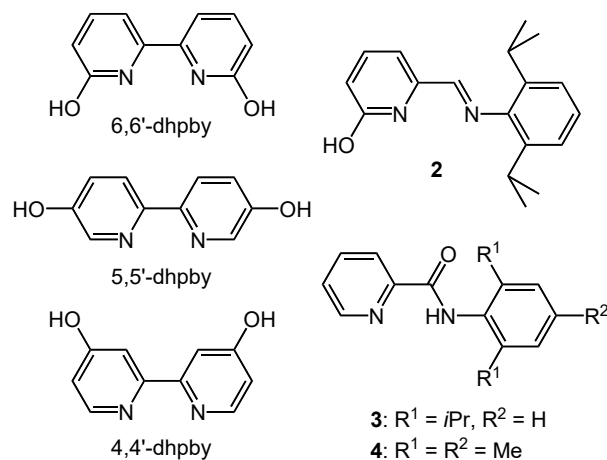
(3) ヒドロキシピリジン-希土類触媒によるイソブレン重合

我々はイソブレンや 1,3-ブタジエンの立体選択的重合に有効な金属触媒についても検討を行ってきた。これまでに、6,6'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジン (6,6'-dhbpy) Ni 錯体や Co 錯体と MAO を組み合わせた触媒系が、1,3-ブタジエンの *cis*-1,4-選択的重合を引き起こすことや、(6,6'-dhbpy)Ni 錯体と MAO、5-ノルボルネン-2-メチルアミンを組み合わせた触媒系が、従来例の非常に少ない 1,3-ブタジエンのイソタクチック-1,2-重合を起こすことを見出している。これらの場合には、反応中に配位子のヒドロキシ基上に Al 中心が導入され、これが活性や選択性に重要な役割を果たしていると考えられる。我々は、さらに類似の希土類触媒による重合へと展開をはかり、6,6'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジン (6,6'-dhbpy) やヒドロキシピリジルイミン、ピリジカルボキサミドを希土類アミドと組み合わせた触媒系が、イソブレンの 1,4 選択的重合に有効であることを見出した⁴⁾。

$\text{Nd}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3/6,6'\text{-dhbpy}/t\text{Bu}_3\text{Al}/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 系触媒はイソブレンの重合に高い活性を示し、1,4-選択性の高いポリマーを与えた (*cis*-1,4 = 91.5%)。6,6'-dhbpy を加えずに検討を行った場合にも重合は進行したが *cis*-1,4-選択性は低下した (*cis*-1,4 = 87.3%)。一方で、5,5'-dhbpy や 4,4'-dhbpy を用い

た触媒系も高い活性・*cis*-1,4-選択性を示した (*cis*-1,4 = 96.6% (5,5'-dhbpy), 92.6% (4,4'-dhbpy))。従って、ジヒドロキシビピリジンにおいてヒドロキシ基が窒素の近くに位置にすることは高活性・高選択性には必須ではない。ジヒドロキシビピリジンは、アニオン性配位子として Nd に配位していると考えられ、アルミニウムが酸素に配位することで Nd の求電子性を高めていることが、高い活性・選択性の鍵になっていると考えられる。

dhbpy の代わりにヒドロキシピリジルイミン(2)を用いた場合にも同程度の収率でポリマーが得られ、その 1,4-選択性は $\text{Nd}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$ のみを用いた場合に比べて高かった (1,4- = 91.4%,)。



N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-2-ピリジカルボキサミド(3)を用いた場合には、*cis*-1,4-選択性が 72.5 - 93.7% のポリマーが得られた。一方、*N*-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-ピリジカルボキサミド(4)を用いた場合は *cis*-1,4-選択性がより高いポリイソブレンが得られた (91.5 - 95.7%)、特に Y, Gd については La, Nd に比べて活性、*cis*-1,4-選択性が高く (Y: quant. yield (15 min) *cis*-1,4 = 95.7%, Gd: quant. yield (5 min) *cis*-1,4 = 94.3%)、金属のイオン半径が小さいほど、*cis*-1,4-選択性は高い値となった (La < Nd < Gd < Y)。これらの結果から、配位子と金属のイオン半径との適切なバランスが、高い *cis*-1,4-選択性に重要であると考えられる。

1) Jin, G.-X. et al. *Organometallics* **2006**, 25, 3565

2) 木村なな子・竹内大介・小倉沙代子・高澤彩香・攪上将規・山延健・上原宏樹、第 51 回石油・石油化学討論会 P29.

3) T. Aida, et al. *Science* **1999**, 285, 2113.

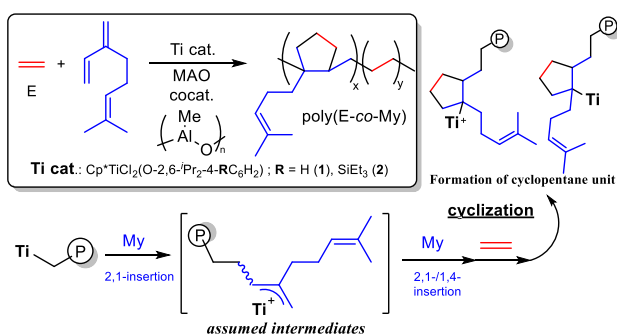
4) 渋谷堅斗・竹内大介・高野重永、第 51 回石油・石油化学討論会 1F09.

Copolymerization of Ethylene with Myrcene by Half-Titanocene Catalysts

(都立大院理) ○Suphitchaya Kitphaitun, and Kotohiro Nomura*

1. Introduction

Development of sustainable polymers from bio-renewable feedstocks has been considered as an important subject, and β -myrcene is a promising renewable monomer due to their natural abundance and their reactive conjugated 1,3-diene framework (like isoprene).¹ Half-titanocenes containing anionic donor ligands, $\text{Cp}^*\text{TiX}_2(\text{Y})$, are known to be the efficient catalysts for synthesis of new polymers by ethylene copolymerization, and the ligand modification plays an important role.² We thus herein present our results for synthesis of the random ethylene (E)/myrcene (My) copolymers by phenoxide-modified half-titanocenes $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-4-R-C}_6\text{H}_2)$ [$\text{R} = \text{H}$ (**1**), SiEt_3 (**2**)], in the presence of MAO cocatalyst (**Scheme 1**).⁴



2. Experimental

Ethylene copolymerizations were conducted in toluene in the presence of MAO white solid, prepared from commercially available sample [TMAO, Tosoh Finechem Co.]. Molecular weights and the distributions of the copolymers were analyzed by GPC and the microstructures were analyzed by NMR spectra.

3. Results and discussion

Table 1 summarizes the selected results in ethylene/My copolymerization by **1,2**-MAO catalyst systems under various conditions. The phenoxide-modified catalysts (**1**, **2**) showed remarkable catalytic activities, notably at high temperature (50 and 80 °C), and exhibited rather efficient My incorporation. The resultant polymers were high molecular weight poly(E-co-My)s which possess unimodal molecular weight distributions as well as composition. On the basis of

microstructural analysis, the resultant copolymer possessed cyclopentane units with My pendant arm ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$), formed by 2,1 or 1,4-My insertion and subsequent cyclization after ethylene insertion (**Scheme 1**). Importantly, the resultant poly(E-co-My)s exhibited promising tensile and elastic properties depending upon the My content (**Figure 1**). More details will be introduced in the symposium.

Table 1. Ethylene copolymerization with myrcene (My) by **1,2** – MAO catalysts.

cat.	My ^c (μmol)	temp / °C	activity ^d	M_n^e $\times 10^{-4}$	T_m (T_g) ^f / °C	My ^g / mol%
1 (0.5)	0.97	25	1690	7.17	59.5, (-8.4)	7.9
1 (0.5)	0.58	50	4160	8.33	82.3	2.6
1 (0.5) ^b	0.97	50	6100	16.8	75.5	3.5
1 (0.5)	0.97	50	3320	5.63	60.2, (-15.6)	7.1
1 (0.5)	1.46	50	3100	4.75	(-16.4)	9.9
2 (0.5)	0.97	25	1440	6.58	60.3, (-9.0)	7.7
2 (0.5)	0.97	50	4500	4.32	62.5, (-18.6)	6.7
2 (0.1)	0.97	80	6600	3.03	63.2, (-18.2)	5.3
2 (0.5)	1.46	50	2200	2.54	(-20.9)	10.9

^aConditions: total 30 mL, ethylene 4 atm, MAO 3.0 mmol, 10 min, ^bethylene 6 atm, ^cInitial monomer concentration. ^dActivity in kg polymer/mol-Ti·h. ^eGPC data in *o*-dichlorobenzene vs PS stds. ^fBy DSC thermograms. ^gMyrcene content (mol%) estimated by ¹H NMR spectra.

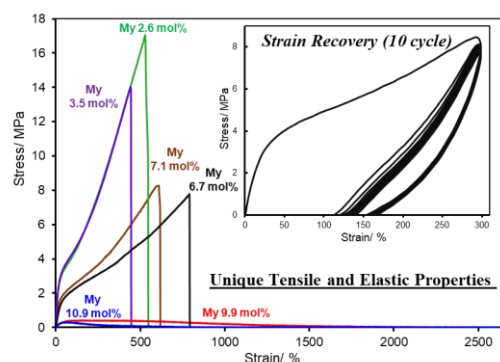


Figure 1. Stress–strain curves and plots of hysteresis experiments of 10 cycles at a strain of 300% for poly(ethylene-co-My)s.

References

- (1) D. E. Fagnani, J. L. Tami, G. Copley, M. N. Clemons, Y. D. Y. L. Getzler, A. J. McNeil, *ACS Macro Lett.*, **10**, 41 (2021)
- (2) K. Nomura, J. Liu, *Dalton Trans.*, **40**, 7666 (2011).
- (3) S. Kitphaitun, Q. Yan, K. Nomura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 23072 (2020).
- (4) Submitted for publication.

Polymer, oligomer

[1F08-12] Polymer, oligomer(3)

Chair: Kotohiro Nomura (Tokyo Metropolitan Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 1:00 PM - 3:00 PM Room-F (Stadio-B/Hakodate Areana)

[1F08] Cycloolefin copolymers bearing pendant fluorenyl groups with improved refractive index and low birefringence values

○Haobo Yuan¹, Ryo Tanaka¹, Yuushou Nakayama¹, Takeshi Shiono¹ (1. Hiroshima University)

1:00 PM - 1:15 PM

[1F09] Polymerization of conjugated diene by catalytic systems combining rare-earth amides and pyridine derivatives.

○Kento Shibuta¹, Daisuke Takeuchi¹, Shigenaga Takano² (1. Hirosaki University, 2. Bridgestone Corp.)

1:15 PM - 1:30 PM

[1F10] [Invited] Theoretical studies on XANES spectra and reaction mechanism of transition metal complex catalysts

○Naoki Nakatani¹ (1. Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University)

1:30 PM - 2:15 PM

[1F11] On the origin of active and selective nanostructures of Ziegler-Natta catalyst

○Toru Wada^{1,2}, Alessandro Piovano^{2,3}, Gentoku Takasao¹, Patchanee Chammingkwan^{1,2}, Elena Groppo^{3,2}, Minoru Terano^{1,2}, Toshiaki Taniike^{1,2} (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. DPI, 3. University of Torino)

2:30 PM - 2:45 PM

[1F12] Evaluation and upgrade on catalytic performance of solid MAO activated single-site catalysts

○Kazuki Ae¹, Ryo Tanaka¹, Yuushou Nakayama¹, Takeshi Shiono¹ (1. Hiroshima University Graduate School of Advanced Science and Engineering)

2:45 PM - 3:00 PM

Cycloolefin copolymers bearing pendant fluorenyl groups with improved refractive index and low birefringence values

(Hiroshima University) ○Haobo Yuan, Ryo Tanaka, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono

1. Introduction

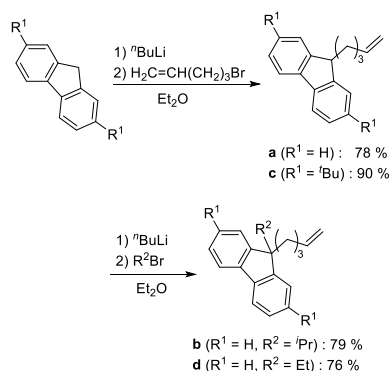
Cycloolefin copolymers (COCs), including norbornene (NB) based copolymers, have great potential for the application of optical lenses and films due to their high transparency, low moisture absorption, high heat resistance and low density. However, they usually have lower refractive index compared with other optical plastics containing heavy heteroatoms, which reduces their competitiveness.

Recent computational research predicted that the copolymers with fluorenyl functional groups would show both low birefringence and high refractive index.¹

In this report, we conducted copolymerization of NB with new alkenyl monomers bearing fluorenyl groups by using the (^tBuNSiMe₂Flu)TiMe₂ (**1**)-[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] catalytic system with 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol -treated tri-*n*-octylaluminum (Oct₃Al/BHT) as a scavenger, which catalyst system has been discovered to show a living manner for NB/ α -olefin copolymerization.²

2. Experimental

All operations were performed using the same techniques reported in the previous work.² The alkenyl monomers **a**, **b**, **c** and **d** were synthesized by



Scheme 1 Synthesis of alkenyl monomers bearing fluorenyl groups **a** to **d**.

the procedure shown in **Scheme 1**. The polymer films were made using a solvent cast procedure with CHCl₃ as a solvent.

3. Results and Discussion

Copolymerizations of NB with **a**, **b**, **c**, or **d** were conducted at 0 °C in toluene with a monomer feed ratio of 3.6/1.4 to 4.6/0.4. Copolymers with M_n values over 50000 and controllable fluorenyl group contents were obtained with total conversions of 88 to 100 %. The GPC curves of the obtained copolymers were shown in **Figure 1**. The comonomers with an alkyl substituent on the 9-position of fluorenyl groups (**b** and **d**) gave copolymers with narrower molecular weight distributions than unsubstituted comonomers (**a** and **c**).

The copolymers films were transparent and showed refractive index (up to 1.66) higher than the conventional COCs (about 1.54). Meanwhile, their birefringence values were low (down to $3 \times 10^{-12}/\text{Pa}$). Other thermal and optical properties of the copolymers will be discussed in the presentation.

- (1) T. Badur, C. Dams, N. Hampp, *Macromolecules*, **2018**, 51 (11), 4220-4228.
- (2) H. Yuan, T. Kida, H. Kim, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules*, **2020**, 53 (11), 4323-4329.

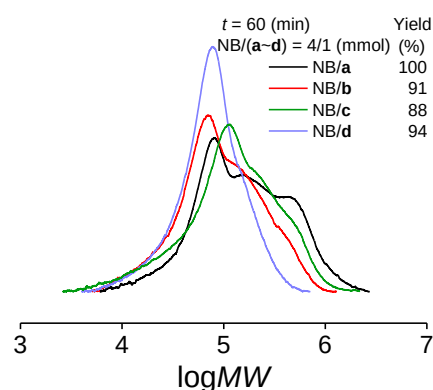


Figure 1 GPC curves of NB/(**a** ~ **d**) copolymers obtained by **1**-[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/(Oct₃Al/BHT).

希土類アミドとピリジン誘導体を組み合わせた触媒系による共役ジエン類の重合

(弘前大院理工*・株式会社ブリヂストン先端技術**)

○^{しぶた} 堅斗*・^{けんとう} 竹内 大介*・^{たけうち} 高野 重永**

1. 緒言

イソプレンや 1,3-ブタジエンの立体選択的重合に有効な様々な金属触媒が報告されてきている。特に、希土類錯体触媒は活性が高く、高 *cis*-1,4-選択性を示す例も多い。我々はこれまでに、ジヒドロキシピリジン (I) やヒドロキシピリジルイミン (II) と希土類アミド、^tBu₃Al 及び [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] を組み合わせた触媒系が、イソプレン、1,3-ブタジエンの *cis*-1,4-選択的な重合に有効であることを見出している¹。この場合、I や II は配位子として金属に配位しており、^tBu₃Al がアルキル化剤として働くと共に、I や II の酸素と相互作用することで、重合を促進していると考えられている (図 1)。本研究では、同様のアルミニウムの配位効果の期待

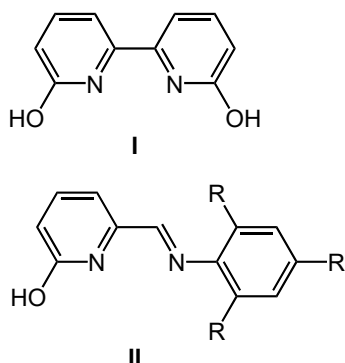
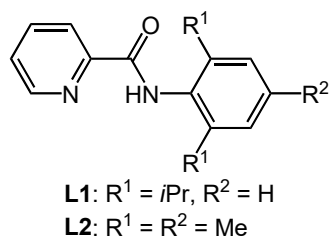


図 1 予想重合活性種

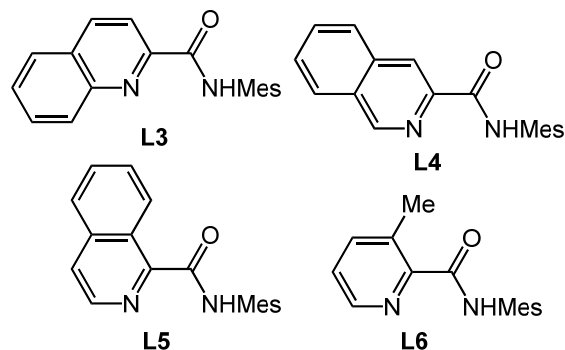
できる、カルボキサミド類 (L1-L5) と希土類アミドを組み合わせた触媒系を用い、共役ジエンの重合について検討を行った。

2. 結果と考察

Ln[N(TMS)₂]₃ (Ln=Y, La, Nd, Gd; 0.01 mmol) および L1-L5 (0.01 mmol) を含むトルエン溶液 (2 mL) に対して、^tBu₃Al (0.10 mmol) および [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (0.01 mmol) を順次加えることで触媒系を調製し、それに対してイソプレン (4.00 mmol) を加えて 40 °C で反応させることで、重合を検討した。N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-2-ピリジんカルボキサミド (L1) を用いた場合には、反応時間 1-3 時間で収率 63.5-100% でポリマ



ーが得られた。得られたポリマーの *cis*-1,4-選択性は 72.5 - 93.7% であった (La: 93.7%, Nd: 72.5%)。Ln[N(TMS)₂]₃ のみを用いた場合にも重合は進行し、その場合の方が全体的に活性は高かったが (反応時間 1-60 分で収率 84.0-100%)、*cis*-1,4-選択性は 71.6 - 91.0% であり、金属の種類によっては配位子の添加効果が確認された (La: 91.0%, Nd: 87.3%)。一方、N-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-ピリジんカルボキサミド (L2) を用いた場合は L1 を用いた場合に比べて *cis*-1,4-選択性は高く (91.5 - 95.7%)、特に Y, Gd については La, Nd に比べて活性、*cis*-1,4-選択性が高い値を示し (Y: quant. yield (15 min) *cis*-1,4 = 95.7%, Gd: quant. yield (5 min) *cis*-1,4 = 94.3%)、また *cis*-1,4-選択性は、金属のイオン半径が小さいほど、高い値となった (La < Nd < Gd < Y)。これらの結果から、配位子と金属のイオン半径との適切なバランスが高い *cis*-1,4-選択性に重要であると考えられる。



N-アリール基として 2,4,6-トリメチルフェニル基をもち、ピリジン部分の構造の異なるカルボキサミド (L3-L6) と Y[N(TMS)₂]₃ を組み合わせた触媒系についても重合を検討した。これらは L2 に比べて高い活性を示した (反応時間 20 秒-2 分で収率 28.9-52.6%)。また、いずれの場合も高い *cis*-1,4-選択性が確認された (L3: *cis*-1,4 = 94.6%, L4: *cis*-1,4 > 97.0%, L5: *cis*-1,4 > 92.2%)。

(1) 渋田堅斗・竹内大介・高野重永、第 70 回高分子討論会 2C12。

遷移金属錯体の XANES スペクトルシミュレーションと触媒反応解析

(都立大) ^{なかたに}○中谷 ^{なおき}直輝

1. 緒言

X 線吸収分光法(XAS)は、その高い元素分解能とターゲット原子周辺の局所的な構造情報が得られるという特徴があり、X 線回折(XRD)や核磁気共鳴分光法(NMR)と相補的な構造解析ツールとして利用されるようになってきた。特に、検出器や溶液セルの開発に伴って、最近では溶液中での *in situ* 測定なども報告されており、分子触媒の溶液中構造や反応中間体の解析への応用が進められている。^{1,2)}

特に、ターゲット原子の価電子状態に由来して現れる XAS の微細構造は XANES と呼ばれ、原子の酸化数や対称性、周辺原子との相互作用など、分子の特性を知る上で有益な情報を含んでいる。しかしながら、XANES の解析は、内殻励起状態の取り扱いが難しいことからスペクトルシミュレーションの研究が遅れており、現状では、研究者の経験に依るところが大きい。本講演では、励起状態計算手法として広く利用されている時間依存密度汎関数法(TDDFT)を遷移金属元素の XANES スペクトルの解析へ展開し、重合触媒として利用される Ti 錯体や V 錯体を例に、溶液内 XANES スペクトルの計算解析と、量子化学計算による反応解析から中間体の構造同定を行う、最先端の計算解析研究について紹介する。³⁾

2. 理論

エネルギー領域を限定した TDDFT 法(汎関数: ω B97XD)を用いて 5000 eV 以上の 1s 励起状態を 100 状態計算し、pseudo-Voigt 関数を使ったブロードニング処理を行うと、Fig. 1 に示すように実験スペクトルの形状を良く再現することが分かる。同様の計算条件を用いて、種々の Ti 錯体や V 錯体、および Al 助触媒存在下における反応活性種の XANES スペクトルを解析した。

3. 結果と考察

種々の V 錯体について XANES スペクトルを計算し、そのピーク位置を実験と比較すると、非常に良い

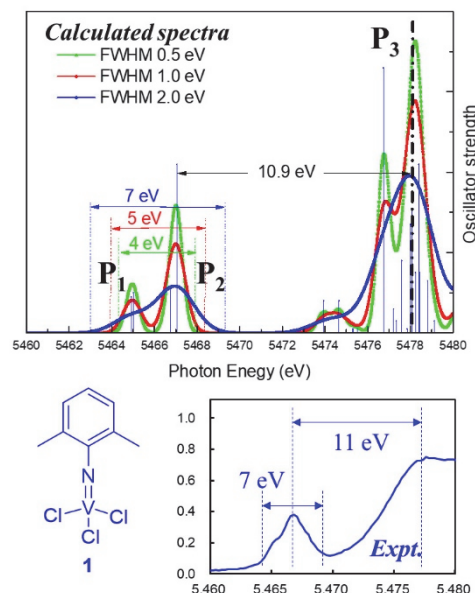


Fig. 1 Calculated and experimental XANES spectra of vanadium complex 1.

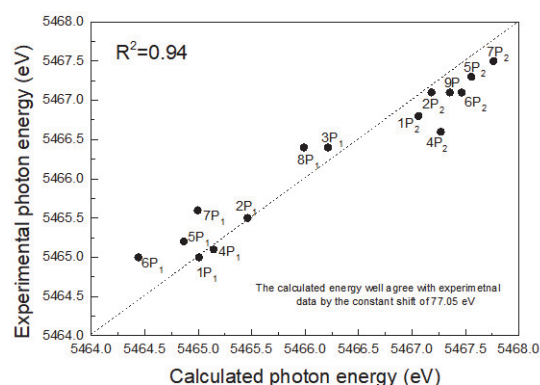


Fig. 2 Correlation between experimental and calculated peak energies.

相関関係が得られる(Fig. 2)。したがって、内殻軌道に由来する計算誤差はエネルギーに対する定数シフトによってほぼ排除することができる。また、V 錯体と Al 助触媒との反応によって生成し得る反応活性種を計算で予測し、XANES スペクトルを実験の *in situ* 測定と比較することで、反応活性種が V 錯体と Al 助触媒の複合錯体であることが示唆された。

- 1) H. Takaya, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 410 (2015).
- 2) K. Nomura, et al., *Organometallics*, **36**, 530 (2017).
- 3) J. Yi, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 674 (2020).

On the origin of active and selective nanostructures of Ziegler-Natta catalysts

(JAIST*・DPI**・UNITO***) ○Toru Wada*, **, Alessandro Piovano**, **, Gentoku Takasao*, Patchanee Chammingkwan*, **, Elena Groppo**, **, Minoru Terano*, **, Toshiaki Taniike*, **

1. Introduction

Ziegler-Natta catalysts (ZNC) exhibit high activity and stereoselectivity in the polymerization of α -olefins despite their relatively simple components (TiCl_4 , coordinating Lewis base organic compounds (donor), MgCl_2 support). It has been considered that the interactions among TiCl_4 , donor, and MgCl_2 surfaces account for the active and selective nanostructures. However, their details have been unclear due to the heterogeneity and complexity. This study attempts to understand the origin of the active and selective nanostructures during preparation of a typical high-performance ZNC using $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ as a starting material by means of multifaceted analysis techniques.

2. Experimental

The catalyst preparation [1] and sample (A–F) extraction protocols are shown in Figure 1. $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ powder was treated with TiCl_4 in the presence of di-*n*-butylphthalate (DBP, a typical donor), and after sufficient washing, the obtained powder was treated with TiCl_4 again. The extracted samples A–F were subjected to chemical composition analysis, ethylene/propylene polymerization tests, synchrotron X-ray total scattering, and various spectroscopies.

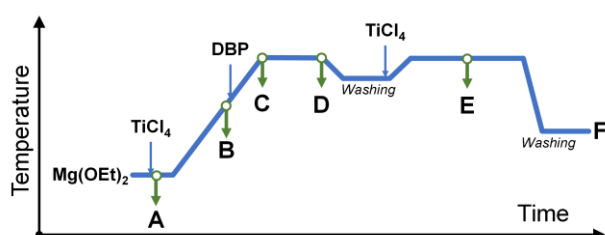


Figure 1. Catalyst preparation and sample extraction protocols.

3. Results and Discussion

Based on the multifaceted analyses, we visualize the evolution of catalysts (Figure 2 top). The polymerization activities of the extracted samples are also shown (Figure 2 bottom). (A,B) $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ quickly converts to MgCl_2 seeds upon contact with TiCl_4 , yielding $\text{TiCl}_x(\text{OEt})_{4-x}$ by-products, which efficiently polymerize ethylene but not propylene. (C)

The addition of DBP grows the MgCl_2 seeds with the preferential exposure of lateral surfaces, including those relevant for the catalysis; consequently, the catalyst becomes capable of isospecific polymerization for propylene. (D) The aging step completes the growth of MgCl_2 seeds and partially removes the by-products. (E) The secondly added TiCl_4 mostly chemisorbs on MgCl_2 surfaces while largely replacing the $\text{TiCl}_x(\text{OEt})_{4-x}$. Thus, the sample gains remarkable activity for propylene polymerization. (F) The aging allows a rearrangement of the species (MgCl_2 morphology, DBP dispersion, and the local structure of the Ti sites), thus further increasing the activity towards propylene polymerization.

The results of each analysis and how they are assembled to illustrate the evolution of catalysts will be presented.

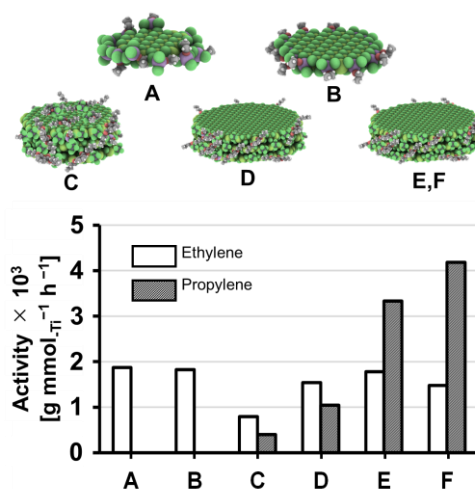


Figure 2. Top: Image for the evolution of catalysts. Bottom: The polymerization activities of the extracted samples for ethylene and propylene (monomer = 0.4 MPa, *n*-heptane = 300 mL, catalyst = ca. 10 mg, triethylaluminium = 10 mmol/L, Al/cyclohexylmethyldimethoxysilane (only for propylene polymerization) = 10 mol/mol).

Acknowledgments

The work of T. W., A. P., P. C., E. G., M. T., and T. T. forms part of the research programme of DPI (P.O. Box 902, 5600 AX Eindhoven, the Netherlands), project #802.

[1] US 4829037 (1982), Toho Titanium Co. Ltd., invs.: M. Terano, H. Soga, K. Kimura; *Chem. Abstr.*, **108**, 113156x (1988).

固体 MAO を助触媒とする シングルサイト触媒の性能評価と高性能化

(広島大院先進理工) ○ 阿江一樹・田中 亮・中山祐 正・塩野 毅

1. 緒言

メチルアルミキサン (MAO) はオレフィン重合におけるメタロセン錯体の助触媒として広く利用されている。MAO を加熱処理することで得られる固体 MAO (sMAO) は、活性化剤と担体の 2 つの機能を有した固体助触媒であり、工業的に有用な気相重合プロセスへの展開を可能にする。これらの助触媒は遷移金属錯体の配位子の 1 つをアニオンとして引き抜くことで活性種を形成させるため、助触媒のルイス酸性度は活性種の性質に影響を与えられていると考えられている。本研究では、オレフィン重合時における sMAO の助触媒能と sMAO 酸点の量並びにルイス酸性度との相関関係について調査した。

2. 試料

遷移金属錯体には、配位子を介して双性イオン型の活性種を形成し sMAO に直接担持される Ni 錯体 ($[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)(\text{Ph})(\text{Ph}_3)]$) とイオン対型の活性種を形成し担持される Ti 錯体 ($((t\text{-BuNSiMe}_2\text{Flu})\text{TiMe}_2)$ (**I**)) の 2 種類を使用した。また、sMAO は東ソーファインケム株式会社提供品を使用した。

3. 実験結果及び考察

一定量の sMAO に対して錯体量を変えて、エチレン重合を行った。重合結果を **Table 1** に示す。いずれの錯体においても、錯体量の増加に伴って、錯体あたりの活性は低下し、得られたポリエチレンの GPC 曲線は、低分子量側に移動するとともに、分子量分布は広がった。このように錯体量によって活性種の性質に違いが生まれることから、sMAO 表面にはルイス酸性度の異なる酸点が

存在していると考察した。

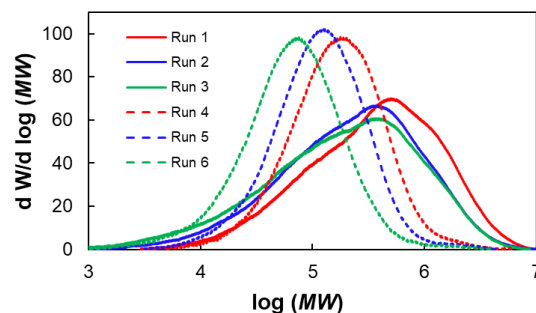


Fig 1. GPC elution

そこでアミン滴定によって sMAO 表面の酸強度分布を評価した。その結果、 H_0 (ハメットの酸度関数) が 4.8 以下の弱い酸点は 1.8 mmol/g, H_0 が -3.0 以下の強い酸点は 29 $\mu\text{mol/g}$ 存在することがわかった。

ここで、**I**/sMAO 系においては、 M_n が重合時間に比例し、エチレン重合がリビング的に進行していることを確認した。すなわち、**Run 4-6** における錯体量の増加に伴う M_n の低下は、成長反応速度の低下に起因している。また、ポリマー鎖数から、全ての錯体が sMAO によって活性化されていることがわかる。

以上のことから、錯体量の少ない時には、sMAO 表面の高ルイス酸性の酸点が優先的に活性種の形成に使われ高活性で高分子量体を与えるが、錯体量の増大に伴い、低ルイス酸性の酸点によっても活性種が形成され始め、低活性で低分子量体を与えるようになることを明らかにした。

Table 1. Polymerization of ethylene with Metal (Ni or Ti) complex activated by sMAO.

Run	Amount (μmol)	sMAO (g)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	Yield (g)	M_n^a $\times 10^5$ (g/mol)	M_w/M_n	A^b (Metal) $\times 10^2$	N^c (μmol)	Acid Point (μmol) ($H_0 = -3.0$)
1	1.0	0.34		0.60	1.2	5.9	24	5.0	9.9
2	5.0	0.34	40	0.94	0.67	7.5	7.5	14	9.9
3	10	0.37		0.59	0.43	11	2.4	14	11
4	1.0	0.13		0.12	0.99	2.5	4.8	1.2	3.8
5	5.0	0.12	r.t.	0.37	0.70	2.6	3.0	5.3	3.5
6	10	0.12		0.31	0.35	3.2	1.2	8.9	3.5

Polymerization conditions: toluene = 30 mL, ethylene = 1 atm, time = 15 min

^{a)} Determined by high temperature GPC and converted in terms of polyethylene using the calibration coefficient obtained from polyethylene standards. ^{b)} Activity(A) = kg-polymer/mol-Metal /h ^{c)} Numbers of polymer chains (N) were calculated from yields and M_n .

Polymer, oligomer

[1F13-16] Polymer, oligomer(4)

Chair:Takeshi Shiono(Hiroshima Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 3:00 PM - 4:00 PM Room-F (Stadio-B/Hakodate Areana)

[1F13] Development of hybrid catalysts supported on layered clay mineral applied for one-pot synthesis of polyethylene blend having different properties

○Yuki Narita¹, Yusuke Tanaka¹, Miru Hirahara¹, Hitoshi Ogihara¹, Hideki Kurokawa¹ (1. Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

3:00 PM - 3:15 PM

[1F14] Bottom-up synthesis of MgO-based Ziegler-Natta catalysts by spray-drying method and its application to the synthesis of ultra-high molecular weight polyethylene

○Tomohiro Ikeda¹, Toru Wada¹, Patchanee Chammingkwan¹, Toshiaki Taniike¹ (1. Japan advanced institute of science and technology)

3:15 PM - 3:30 PM

[1F15] Improving mechanical properties of graft-type nanocomposites using silane modified SiO₂ and reactive polypropylene prepared by a Ziegler-Natta catalyst

○Dongzhi Zhu¹, Eiji Kurahashi², Toru Wada¹, Patchanee Chammingkwan¹, Toshiaki Taniike¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Kojima Industries Corporation)

3:30 PM - 3:45 PM

[1F16] Copolymerization of ethylene with α -olefins containing hydroxy group using half-titanocene catalyst

○Ryoji Makino¹, Suphitchaya Kitphaitun¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

3:45 PM - 4:00 PM

異種ポリエチレンブレンドを one-pot 合成可能な 層状粘土鉱物担持 hybrid 触媒の開発

なりたゆうき たなかゆうすけ ひらはらみ る おぎはらひとし くろかわひでき
(埼玉大) ○成田勇輝, 田中祐輔, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹

1. 緒言

一般にポリエチレン（以下 PE）の分子量分布の拡大やポリマー鎖への分岐の導入は、成型加工性を向上させる。しかし、単一の錯体触媒で制御可能な PE の物性には制限がある。

当研究室では、助触媒機能を持つモンモリロナイト（以下 mont）を担体とした不均一系触媒の開発を行ってき

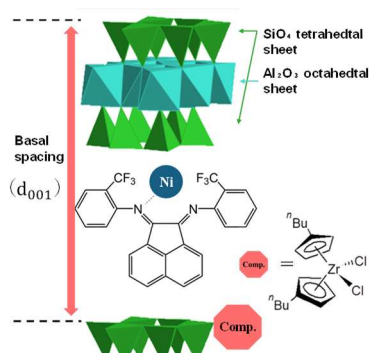


Fig. 1 hybrid 触媒の模式図

た¹⁾。本研究では、酸処理した mont の層間カチオンを Ni^{2+} に交換した後、層間に α -diimine 骨格を持つ（以下 DAAN）配位子をインターカレートし、担体表面に $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ （以下 BCZ）錯体を担持させた hybrid 触媒を調製した。低分子量 PE を生成する DAAN/Ni 錯体と、高分子量 PE を生成する BCZ 錯体によって、幅広い分子量分布を有する PE ブレンド（以下 PEB）の合成を試みた。

2. 実験

・ hybrid 触媒の調製

Ni^{2+} -酸処理 mont ($\text{Ni}^{2+}=214 \mu\text{mol g-mont}^{-1}$) に、DAAN 配位子の原料であるアセナフテンキノンと 2- CF_3 アニリンの CH_3CN 溶液を 90°C で 24 h 接触させた。その後 CH_3CN 、トルエン、 n -ヘキサンによる洗浄、減圧乾燥（室温、4 h）を経て層間固定化 DAAN/ Ni^{2+} -酸処理 mont（以下 DAAN/Sup.）触媒を得た。続いて、調製した層間固定化触媒を TIBA ($14 \text{ mmol g-mont}^{-1}$) で処理し、トルエンで洗浄後、BCZ/トルエン溶液を接触させ、再度トルエンで洗浄することで hybrid 触媒のトルエンスラリーを得た。

3. 結果および考察

単独触媒（Entries 1~3）と hybrid 触媒（Entries 4, 5）のエチレン単重合結果を Table 1 に、生成 PE の DSC 測定

Table 1 エチレン単重合結果

Entry ^a	Catalyst	Amount of BCZ / $\mu\text{mol g-mont}^{-1}$	Amount of DAAN Ligand / $\mu\text{mol g-mont}^{-1}$	Activity cat-base ^b	T_m / $^\circ\text{C}$
1	BCZ/Sup.	100	0	357	135.5
2	DAAN/Sup.	0	300	75	130.9
3	DAAN/Sup.	0	400	170	130.7
4	BCZ + DAAN/Sup.	100	300	114	133.3
5	BCZ + DAAN/Sup.	100	400	261	132.0

^aReaction conditions : Solvent 50 mL n -hexane, Ethylene pressure 0.7 MPa, Reaction time 1 h, Reaction temp. 50°C , Activator and Scavenger TIBA 1.0 mmol, Cat. loading 4 mg. ^bActivity : g-PE g-cat⁻¹ h⁻¹.

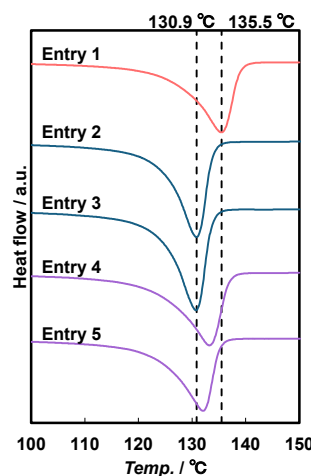


Fig. 2 DSC カード

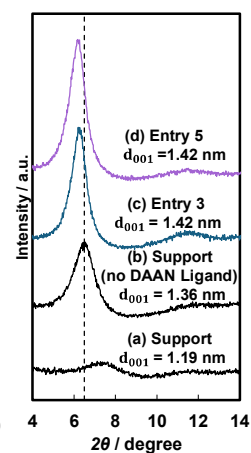


Fig. 3 XRD 測定結果

結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 に着目すると、単独触媒の T_m はそれぞれ 135.5°C （Entry 1）、 130.9°C （Entry 2）であった。対して、hybrid 触媒による PE の T_m はこれらの間の値を取ったことから、2 種類の PE に由来する PEB の生成が予測された。また、Entry 4 → 5 へ DAAN 配位子の接触量を増加させることで、DSC ピークが低融点側にシフトしたことから、配位子接触量の変更による PEB の組成の制御も可能と考えられる。

また、Fig. 3 は担体および触媒の (001) 面を観測した粉末 X 線回折の結果である。担体 Ni^{2+} -酸処理 mont (a) は、 CH_3CN 溶媒により膨潤し (b)、担体層間に DAAN 配位子がインターカレートすることで層間距離が 0.23 nm 拡大した (c)。その後、BCZ 錯体を担持した hybrid 触媒では底面間隔の拡大が見られないため (d)、BCZ 錯体は担体表面に担持されたと判断した。

1) 長谷川直紀, 渡辺健太, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹, 第 49 回石油・石油化学討論会(1F03)。

スプレードライ法を利用した MgO ナノ粒子由来 Ziegler-Natta 触媒のボトムアップ合成と超高分子量ポリエチレン合成への利用

(JAIST*) ^{いけだ ともしひろ}池田 智博*, ^{わだ とおる}和田 透*, ^{たにいけ としあき}チャミンクワン パッチャニー*, ^{たにいけ としあき}谷池 俊明*

1. 緒言

ポリオレフィン合成に広く用いられる不均一系 Ziegler-Natta 触媒 (ZNC) は、ナノメートルオーダーの基本構成単位 (触媒一次粒子) の凝集からなるマルチグレイン構造と呼ばれる粒子形態をとる。この多孔質な構造はモノマーや助触媒の拡散を通じて触媒性能と密接に関わっていると考えられている。しかし、現在主流である溶解析出法のような担体形成と触媒化が同時に進行するトップダウン的な調製法では、一次粒子の大きさや細孔容積等の複数の構造パラメーターを独立に制御することは困難であった。以前我々は、MgO ナノ粒子を TiCl₄ で処理することにより、内部構造を持たない MgO/MgCl₂/TiCl₄ コアシェル型の一次粒子 ZNC を報告した¹。本研究ではこれを拡張し、MgO ナノ粒子をスプレードライ法によって球状の凝集体に成形し、その後 TiCl₄ で処理する触媒調製法を提案する。MgO ナノ粒子を触媒一次粒子とすることで、マクロ粒子の形態をボトムアップ的に作り上げることができる。本触媒は超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) の合成においてコアシェル型一次粒子 ZNC よりも高い活性を示し、また、球状のポリマー粒子を生成した。

2. 実験

MgO ナノ粒子 (MgO NP, $d = 50$ nm) のメタノールスラリーからスプレードライ装置 (東京理科学器械、SD-1010) を用いて球状の凝集体 (S-MgO) を得た。S-MgO 0.5 g を 30 mL の TiCl₄ で 2 時間、136 °C で還流することで触媒を得た。対照試料であるコアシェル型一次粒子 ZNC (PA-Cat50)¹ は、凝集防止の目的で MgO NP を界面活性剤 (polyoxyethylene

alkylamine) で修飾した後、同様の条件で触媒化することで得た。調製した触媒を用いて UHMWPE を合成した ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 5$ mmol, heptane = 500 mL, 0.7 MPa, 70 °C, 2 h)。

3. 結果と考察

スプレードライ法を利用することにより、球状のマクロ粒子を得ることができた。供給する MgO スラリーの濃度を濃く ($4\text{--}160$ g L⁻¹) するにつれ、マクロ粒子の直径は一様に増大した ($d = 3.7$ to 4.7 μm)。UHMWPE 合成では、触媒化した S-MgO は PA-Cat50 に比べて約 1.6~2.2 倍の活性を示した。スプレードライによって分散性が改善されたため、触媒活性点を被毒する界面活性剤を利用する必要がなくなったためである。また、PA-Cat50 で得られたポリマー粒子は不定形な凝集体となったのに対し、S-MgO では球状のマクロ粒子 ($d = \text{ca. } 50\text{--}60$ μm) を得ることができた (Figure 1)。発表では得られた UHMWPE の性質の違いや、マルチグレイン構造が触媒性能に与えた影響も含めて議論する。

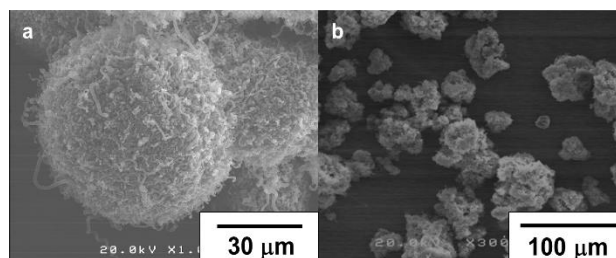


Figure 1. SEM image of UHMWPE obtained by a) catalyzed S-MgO-160, b) PA-Cat50.

- 1) Chamminkwan, P.; Bando, Y.; Terano, M.; Taniike, T., *Front. Chem.* **2018**, 6, 524, 1-11.

Table 1. Characteristics of catalyst samples and polymerization results

Sample name	Slurry conc. ^a (g L ⁻¹)	Support particle size (μm)	Support pore volume ^b (mL g ⁻¹)	Catalyst particle size (μm)	Activity (t-PE mol-Ti ⁻¹ h ⁻¹)	Polymer particle size (μm)
S-MgO-4	4	3.7	0.51	4.5	39 ± 1	51 ± 2
S-MgO-40	40	4.1	0.69	4.4	32 ± 3	53 ± 3
S-MgO-80	80	4.3	0.70	4.8	45 ± 1	59 ± 2
S-MgO-160	160	4.7	0.69	4.8	40 ± 3	52 ± 2
MgO NP	-	0.05	-	0.07	20	-

a) S-Cat-XX; XX indicates the slurry concentration fed to the spray dryer.

b) Determined by mercury intrusion porosimetry.

Improving mechanical properties of graft-type nanocomposites using silane modified SiO₂ and reactive polypropylene prepared by a Ziegler-Natta catalyst

(JAIST*, Kojima Ind. Corp.***) ○Dongzhi Zhu*, Eiji Kurahashi**, Toru Wada*, Patchanee Chammingkwan*, Toshiaki Taniike*

1. Introduction

Polypropylene (PP), one of the most representable commodity plastics, has been widely employed with a range of nanofillers to endow various functionalities. The main challenge in creating PP-based nanocomposites is to overcome the chemical inertness of PP, which leads to poor compatibility and weak interfacial bonding. In a previous study, we copolymerized propylene with octenyltrimethoxysilane (OTMS) to afford PP-OTMS having less than one methoxy group (-OMe) per polymer chain [1]. By melt mixing, PP-OTMS *in-situ* grafts onto silica nanoparticles (SiO₂) through reaction between -OMe and Si-OH, leading to improved dispersion and reinforcement. It is generally known that neat nanoparticles cannot avoid agglomeration during melt mixing. As the reaction between -OMe and Si-OH competes with the reaction with -OMe, the graft reaction becomes inefficient. In this study, SiO₂ was modified with silane coupling agents for better dispersion in order to achieve PP-OTMS/SiO₂ nanocomposites with further improved mechanical properties.

2. Experimental section

Trichlorohexylsilane, trichlorododecylsilane, and trichlorohexadecylsilane (donated as C6, C12, and C16) were used to modify SiO₂ as coupling agents. The amount of coupling agents was optimized not to consume all the Si-OH. PP-OTMS was synthesized by copolymerization of propylene with OTMS using a Ziegler-Natta catalyst having a diether as internal donor [1]. PP nanocomposites were prepared by melt mixing 3.6 g PP-OTMS with 5 wt% SiO₂ in Micro Compounder MC5 (Xplore).

3. Results and discussion

The tensile test results are shown in Table 1. Compared to HomoPP, the presence of -OMe (PP-OTMS) enhanced the mechanical properties due to the formation of cross-linkage through the reaction among -OMe groups. The SiO₂ addition slightly deteriorated the yield strength of HomoPP, but PP-OTMS/SiO₂ exhibited better Young's modulus and yield strength, which can be associated to better dispersion of SiO₂ and stronger interfacial connection due to *in-situ* grafting. The surface modification of SiO₂ further enhanced both the yield strength and Young's modulus. It was considered that the surface modification improved the initial dispersion of SiO₂, facilitating the grafting reaction between -OMe and remaining Si-OH, especially for longer alkyl groups.

Table 1. Tensile properties.

Sample	Yield strength (MPa)	Young's modulus (MPa)
HomoPP	32.0 ± 3.6	585 ± 18
HomoPP/SiO ₂	29.7 ± 0.4	617 ± 46
PP-OTMS	34.5 ± 1.0	616 ± 40
PP-OTMS/SiO ₂	36.0 ± 1.0	641 ± 40
PP-OTMS/C6-SiO ₂	36.8 ± 0.6	646 ± 85
PP-OTMS/C12-SiO ₂	37.6 ± 1.0	652 ± 41
PP-OTMS/C16-SiO ₂	37.9 ± 1.1	666 ± 82

Reference

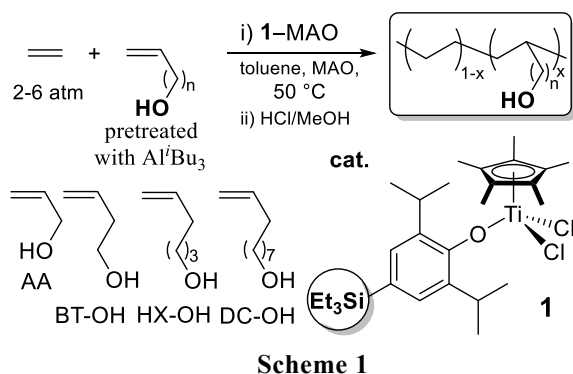
[1] E. Kurahashi, T. Wada, T. Nagai, P. Chammingkwan, M. Terano, T. Taniike, *Polymer*, 2018, 158, 46–52.

ハーフチタノセン触媒を用いるエチレンと
水酸基含有 α オレフィンとの共重合

(都立大院理) ○^{まきの}牧野 ^{りょうじ}亮司・Suphitchaya Kitphaitun・^{のむら}野村 ^{ことひろ}琴広

1. 緒言

極性官能基を有するポリオレフィン⁵は、表面特性や粘着性などに優れる高機能材料として注目を集めているが、前周期遷移金属の報告例は希少である¹⁻⁵。これらの重合は酸素と中心金属との強い相互作用により一般に低活性を示し、低分子量ポリマーを与える。当研究室で設計・創製した非架橋型のハーフチタノセン触媒⁶、特に錯体 **1** が 9-デセン-1-オール(DC-OH)や 5-ヘキセン-1-オール(HX-OH)とのエチレン共重合に高活性を示し、高分子量ポリマーを与えることを報告した⁷。本発表ではエチレンとメチレン鎖長の異なるアルケン-1-オールとの共重合を検討し、活性やモノマー挿入率へのモノマーの影響を検討した (Scheme 1)。



2. 実験

実験操作は窒素雰囲気下、グローブボックス内で行った。ハーフチタノセン錯体は既報により合成した。共重合は、触媒（トルエン溶液）、溶媒、及びメチルアルミノキサン（d-MAO, 東ソー・ファインケム TMAO より別途調製）存在下で行った。得られたポリマーは GPC、DSC、NMR 等各種測定を行った。

3. 結果および考察

共重合の結果の一部を **Table 1** にまとめた。エチレンと DC-OH や HX-OH との共重合では、高含量ポリマーの合成可能で、含量の増加に伴いポリマーの融点 (T_m) が低下した。一方、6 気圧下での BT-OH との共重合では、活性、 M_n が低下するものの T_m 値の変化はほぼ見られなかったものの、低エチレン圧下では含量が向上した。これは酸素と中心金属との強い相互作用の存在を示唆する。

AA との共重合では、エチレン圧を下げてても含量の変化はほぼ見られなかった。発表では結果の詳細を報告予定である。

Table 1. Ethylene (E) copolymerization with 9-decen-1-ol (DC-OH), 5-hexen-1-ol (HX-OH), 3-buten-1-ol (BT-OH), allyl alcohol (AA) by Cp*TiCl₂(O-2,6-*i*Pr₂-4-SiEt₃-C₆H₃)-MAO catalyst.^a

cat. (μmol)	comonomer (M) ^b	E / atm	activity ^c	M_n^d $\times 10^{-4}$	M_w / M_n^d	OH ^e / mol%	T_m^f / $^{\circ}\text{C}$
1 (0.01)	DC-OH (0.19)	6	320000	18.5	2.20	2.6	93.5
1 (0.01)	DC-OH (0.38)	6	96000	12.7	2.15	3.8	80.2
1 (0.05)	DC-OH (0.47)	6	64600	insoluble		5.9	68.0
1 (0.05)	DC-OH (0.76)	6	60000	insoluble		9.5	--
1 (0.01)	HX-OH (0.19)	6	133000	21.8	2.85	1.1	110
1 (0.01)	HX-OH (0.28)	6	68500	17.9	2.62	2.2	107
1 (0.05)	HX-OH (0.57)	6	39300	10.9	2.70	5.9	88.1
1 (0.05)	BT-OH (0.19)	6	26200	insoluble		0.4	125
1 (0.05)	BT-OH (0.47)	6	25400	54.3	3.2	0.6	120
1 (0.05)	BT-OH (0.57)	6	24300	31.3	4.9	0.6	120
1 (0.05)	BT-OH (0.66)	6	15000	23.1	4.7	0.7	119
1 (0.1)	BT-OH (0.76)	2	9120	3.2	2.20	3.7	93.7
1 (0.1)	AA (0.19)	6	10100	insoluble		0.3	134
1 (0.3)	AA (0.47)	6	3510	63.7	2.64	--	131
1 (0.3)	AA (0.57)	6	3440	58.0	3.9	--	131
1 (2.0)	AA (0.76)	2	390	5.93	1.67	0.6	127
1 (0.5)	AA (0.76)	6	1800	18.8	7.6	--	130

^aConditions: α -olefin-OH and toluene total 30 mL, MAO 3.0 mmol, 50 °C, 10 min, AlⁱBu₃ (1 equiv of OH). ^bInitial concentration in mmol/mL. ^cActivity in kg-polymer/mol-Ti·h. ^dGPC data in *o*-dichlorobenzene vs PS stds. ^eEstimated by ¹H NMR spectra. ^fBy DSC thermograms.

References

- 1 J. Imuta, N. Kashiwa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1176.
- 2 a) H. Hagihara, M. Murata, T. Uozumi, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 353. b) H. Hagihara, K. Tsuchihara, J. Sugiyama, K. Takeuchi, T. Shiono, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5145.
- 3 H. Terao, S. Ishii, M. Mitani, H. Tanaka, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17636.
- 4 X. H. Yang, C. R. Liu, C. Wang, X. L. Sun, Y. H. Guo, X. K. Wang, Z. Wang, Z. Xie, Y. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8099.
- 5 J. Chen, A. Motta, B. Wang, Y. Gao, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7030.
- 6 a) K. Nomura, *Dalton Trans.* **2009**, 8811 (2009). b) K. Nomura, J. Liu, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7666.
- 7 S. Kitphaitun, Q. Yan, K. Nomura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23072.

Environmental chemistry

[1A01-04] Environmental chemistry(1)

Chair: Masaaki Haneda (Nagoya Inst. of Technology)

Thu. Nov 11, 2021 9:15 AM - 10:15 AM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[1A01] Low-temperature CO oxidation over Pt/ β -MnO₂ catalyst

○TAKESHI NAGATA¹, AKIRA ODA^{1,2}, ATSUSHI SATSUMA^{1,2} (1. Nagoya University, 2. ESICB)

9:15 AM - 9:30 AM

[1A02] Search for catalysts active for low temperature methane combustion with ozone toward suppression of methane-slip from car exhaust

○Kazuki Kitagawa¹, Ryoichi Otomo¹, Yuichi Kamiya¹ (1. Hokkaido University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1A03] Manipulation of oxidation activity of RuO₂ epitaxial layer using Mn-doped TiO₂ support

○Risa Ichihashi¹, Akira Oda^{1,2}, Yuta Yamamoto¹, Atsushi Satsuma^{1,2} (1. Nagoya University, 2. ESICB)

9:45 AM - 10:00 AM

[1A04] Photo-redox system for NADH regeneration using rhodium nanoparticles and water-soluble zinc porphyrin

○Takayuki Katagiri¹, Masanobu Higashi¹, Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)

10:00 AM - 10:15 AM

β -MnO₂ 担持 Pt 触媒上での低温 CO 酸化

(名大*・京大触媒電池**) ○永田 武史*・織田 晃*,**・薩摩 篤*,**

1. 緒言

近年、自動車の燃費向上技術が発展した事により、車両からの排気ガスの温度が低下している^[1]。排気ガスは担持金属触媒によって浄化されているが、低温では金属に強く吸着した CO が原因で、排気ガスの浄化が抑制される^[2,3]。低温 CO 酸化触媒の一つとして、希少で高価な貴金属の原子効率を最大化した単原子触媒が近年注目されている。金属酸化物上で原子分散した金属原子は、独自の配位環境と電子状態から、ナノ粒子やクラスター状態の金属よりも高い活性を示している^[4,5]。Qiao らは Pt₁/FeO_x が 27 °C で Au/Fe₂O₃ よりも高い CO 酸化活性 (0.435 mol/h/g_{metal}) を示す事を報告している^[5]。FeO_x 上の高酸化状態の Pt は CO 被毒耐性を示した事から、低温 CO 酸化に対して有効な活性サイトである事が示された^[5]。

本研究では、低温 CO 酸化に有効な高酸化 Pt 触媒の担体として β -MnO₂ に着目した。PtO₂ と β -MnO₂ がルチル型構造をとる事から、 β -MnO₂ は Pt⁴⁺ を固定する担体に適していると予想される。 β -MnO₂ 担体を用いて 0 °C においても CO 酸化活性を示す Pt⁴⁺ の高酸化 Pt 単原子触媒を設計した。

2. 実験

2.1. 触媒調製

Hayashi らの報告^[6]を参考に、 β -MnO₂ (140 m²/g) を合成した。これに硝酸 Pt 水溶液を含浸した後、300 °C で大気焼成して、0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ を得た。

2.2. 試験条件

CO 酸化活性試験には固定床常圧流通反応装置を用いた。触媒 100 mg に対して、反応ガス(CO=0.3%, O₂=20%, balance Ar, 計 400 mL/min)流通下で行った。試験は 0, 25 °C で行い、反応開始から 2 h 後の定常状態における CO₂ 生成量から CO 酸化速度を算出した。

3. 実験および考察

0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ の STEM 像を Fig.1 に示す。 β -MnO₂ 上で原子状に孤立した Pt 単原子が観察された。この Pt 原子サイトの局所構造を XAFS により解析した。Pt-Pt 結合に由来する成分が観察されなかったことから、Pt は主に原子状で固定されていると解釈できる。Pt-O の配位数は 5.6 であった。この配位数は β -MnO₂ 表面の Mn-O の配位数^[7]と対応しており、 β -MnO₂ 上の Pt が表面 Mn と同様の配位環境で存在する事が示唆された。また、XANES の White line 強度ならびに XPS から得られた 74.8 eV(4f_{7/2}) と 78.1 eV(4f_{5/2}) の 2 つのピークのエネルギー位置から Pt 単原子は Pt⁴⁺ の状態で存在する事が分かった。

0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ の CO 酸化試験の結果を、代表的な文献値と共に Table 1 に示す。工業的な触媒担体である Al₂O₃ を使用した Pt₁/Al₂O₃ では 100 °C 以上

で CO 酸化活性が発現する^[4]。それ以下の温度では CO 被毒の為に、酸素の吸着が阻害され反応が抑制される。一方、0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ は 25 °C において、Pt₁/Al₂O₃^[4] の 200 °C における触媒活性よりも高い CO 酸化速度を示した。この CO 酸化速度は、Pt₁/FeO_x^[5] と比較しても、約 1.5 倍高いものであった。さらに、0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ は 0 °C という低温でも十分な CO 酸化活性を示した。これらの結果から明らかのように、本研究で調製した 0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ の低温 CO 酸化活性は極めて高い。キャラクターゼーションと速度論解析から、0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ の低温活性は β -MnO₂ 上の Pt 単原子が Pt⁴⁺ に酸化された状態である事から、CO 被毒耐性を示す事と、 β -MnO₂ からの高い酸素供給に起因する事が明らかとなった。

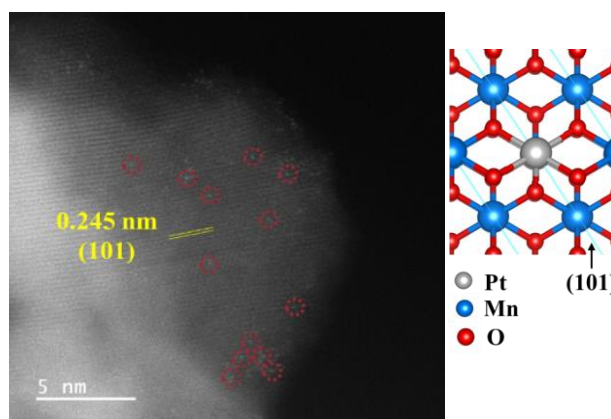


Fig.1 0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ の STEM 像

Table 1 CO 酸化試験

	Temp (°C)	Reaction rate (mol/h/g _{Pt})
0.2 wt% Pt/ β -MnO ₂	25	0.676
(Pt ₁ / β -MnO ₂)	0	0.206
Pt ₁ /Al ₂ O ₃ ^[4]	200	0.425
Pt ₁ /FeO _x ^[5]	27	0.435

[1]Nakanishi, Y. et al., *SAE Technical Paper*. 2019-01-1293 (2019).

[2]Zhang, N. et al., *Catal. Sci. Technol.* 9, 347-354 (2019).

[3]Peterson, E. et. al., *Nature Comm.* 5, 4885 (2014).

[4]Zhang, Z. et al., *Nature Comm.* 8, 16100 (2017).

[5] Qiao, B. et al., *Nature Chem.* 3, 634-641 (2011).

[6]Hayashi, E. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 141, 890-900 (2019).

[7]Chen, C. et. al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9, 17 (2017).

排ガスからのメタンスリップの抑制に向けたオゾンを酸化剤とする低温メタン燃焼触媒の探索

(北海道大) ^{きたがわ かずき} 北川 和輝・^{おおとも りょういち} 大友 亮一・^{かみや ゆういち} 神谷 裕一

1. 緒言

天然ガスの主成分である CH_4 は単位発熱量あたりの CO_2 排出量が少なく、また燃焼によって黒煙や SO_x を排出しないクリーンな燃料である。そのため CH_4 を燃料とする天然ガス自動車の普及が特に大型車を中心に進められている。しかし CH_4 は CO_2 の 25 倍の地球温暖化係数をもつため、産業利用や天然ガス自動車からの未燃焼 CH_4 の排出（メタンスリップ）は環境に大きな影響を及ぼす。そのため、排出ガス中の CH_4 濃度を低減することが強く求められる。 CH_4 は他のアルカンに比べて安定であり、 CH_4 燃焼には一般に高い温度を必要とするため、排ガス処理において低温で CH_4 燃焼を促進する触媒が求められる。従来の自動車排ガス触媒である Pt, Pd, Rh などは、 O_2 を酸化剤とする CH_4 燃焼に対して 400°C 以下ではほぼ活性を示さない。¹

低温での CH_4 燃焼を実現するために、強い酸化力を持つ O_3 を酸化剤とする CH_4 燃焼 (O_3 - CH_4 燃焼) が研究されている。Fe イオン交換 BEA 型ゼオライト触媒では 220°C で約 60%¹, Pd イオン交換ゼオライト 13X 触媒では 363°C で 68%~98% の CH_4 転化率が得られる² と報告されている。しかし、 O_3 - CH_4 燃焼に活性を示す触媒を系統的に探索した学術研究の報告例はない。本研究では、金属酸化物とゼオライトについて触媒探索を実施した。

2. 実験

O_3 - CH_4 燃焼は流通式反応装置を用いて行った。整粒した触媒 0.05 g を反応管に詰め、 O_2 100 ml/min で 0.5 h, 400°C 前処理を行った後に、 CH_4 0.1 ml/min (670 ppm) O_3 1.16 ml/min (8000 ppm), O_2 98.26 ml/min, N_2 49.9 ml/min の混合ガスを流通し O_3 - CH_4 燃焼を開始した。反応温度を 400°C から下げながら反応器出口ガスを FT-IR で分析し、触媒性能を評価した。

3. 実験結果および考察

今回検討した金属酸化物 (MO_x , $\text{M}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ce}$) の中で MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 は 150°C で CH_4 燃焼活性を示したが、その活性は低く、また反応温度を上げても 100% の CH_4 転化率は得られなかった。

一方、H⁺型ゼオライトは低温での O_3 - CH_4 燃焼に活性を示し、中でも H-BEA と H-MFI は特に高い触媒活性を示した。そこで H-BEA と H-MFI について、触媒活性に与えるゼオライトの型および Si/Al_2 比の影響を調べた (Fig. 1)。同じような Si/Al_2 を持つ H-BEA ($\text{Si}/\text{Al}_2=25$) と H-MFI ($\text{Si}/\text{Al}_2=24$) を反応温度 150°C で

比較すると、H-BEA の方が高い CH_4 転化率を示した。H-BEA について、より Si/Al_2 の低い H-BEA ($\text{Si}/\text{Al}_2=18$) は H-BEA ($\text{Si}/\text{Al}_2=25$) よりも低活性であった。これは過剰なブレンステッド酸点上での O_3 自己分解が、H-BEA ($\text{Si}/\text{Al}_2=18$) において特に促進されたためと考えた。

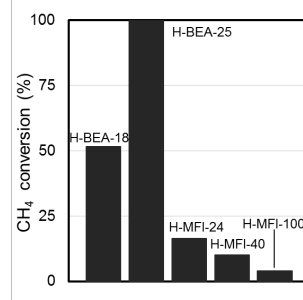


Figure 1 Catalytic activities of BEA-type and MFI-type zeolites for O_3 - CH_4 combustion at 150°C .

続いて Fe イオン交換 BEA の触媒特性を調べた (Fig. 2)。1 wt% の Fe^{2+} をイオン交換することで、 O_3 - CH_4 燃焼がより低温で進行するようになり、 50°C 付近から CH_4 燃焼が進行した。 CH_4 を流通しない条件で O_3 の自己分解反応の温度依存性を調べたところ、 80°C 付近から O_3 の自己分解反応が進行する H-BEA に対して、 Fe^{2+} イオン交換 BEA では 40°C 付近から活性が立ち上がった。 Fe^{2+} サイト上での O_3 の活性化がより低温で起きることが、 O_3 - CH_4 燃焼の低温化につながったと考えた。しかし Fe^{2+} イオン交換 BEA では反応温度を上げても CH_4 転化率は 100% に達せず、これは O_3 の自己分解反応が速すぎるためであり、この抑制が高性能触媒を開発するための鍵となる。

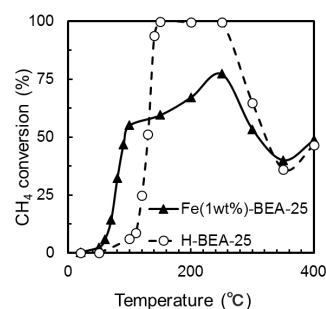


Figure 2 Light-off curve of CH_4 conversion for O_3 - CH_4 combustion over H-BEA and Fe-BEA.

本研究は、2021 年度に実施した自動車用内燃機関技術研究組合との共同研究事業の成果です。関係者各位に深く感謝の意を表します。

- 1) M. Keenan et al., *Top in Cataly*, 62, 351 (2019)
- 2) K. S. Hui et al., *Energy Environ. Sci.*, 3, 1092 (2010)

Mn 固溶 TiO₂ 担体を用いた RuO₂ エピタキシャル層の酸化活性制御

(名古屋大^{*1}・京大触媒電池^{*2}) ○^{いちはし}老橋 ^{りさ}里紗^{*1}・^{おだ あきら}織田 晃^{*1,*2}・^{やまもと ゆうた}山本 悠太^{*1},
^{さつま あつし}薩摩 篤^{*1,*2}

1. 緒言

優れた酸化還元活性を有する RuO₂ 表面は, CO 酸化¹⁾や N₂O 分解²⁾といった触媒反応に対して高い活性を示す. 近年では, ルチル結晶構造を有する担体表面上に RuO₂ を担持することで優れた触媒性能が発現することが見出され, RuO₂-担体間の相互作用に関心が高まっている. Lin らは, ルチル TiO₂ 表面上で RuO₂ がエピタキシャル成長することを直接観察し, それが N₂O 分解反応に対して高い活性を示すことを報告している²⁾. Li らは XPS 分光解析により, RuO₂-TiO₂ 間の電荷移動を定量的に評価し, 担持 RuO₂ の CO 酸化活性との相関を示した¹⁾. XPS の解析結果を基に, 担持 RuO₂ 層の厚みを単原子層にすることによって, 酸化活性を最大化できることを提案している.

本研究では, ルチル担体の組成が担持 RuO₂ の CO 酸化活性に及ぼす影響を調べた. 具体的には, Mn を固溶させたルチル TiO₂ を担体として用いた RuO₂ 担持触媒の調製, キャラクタリゼーション, CO 酸化活性評価を行った. Mn 固溶量の最適化により, RuO₂ 触媒ではほとんど例がない, 低温 CO 酸化活性が発現することを見出した.

2. 実験

2.1 触媒調製. ルチル TiO₂ に x wt% (x=1, 5, 10, 20, 30) の Mn(NO₃)₂ を担持し, 500 °C で大気焼成することで, Mn 固溶 TiO₂ を調製した. これにより, 最大 10 wt% 程度の Mn を固溶できる. 得られた固溶担体に 5 wt% の Ru(NO₃)₂ を担持し, 300 °C で 4 時間大気焼成することで RuO₂ 担持触媒を得た (RuO₂/r-xMnTiO₂ と称する). 比較のために, Mn フリー TiO₂ 担体を用いた試料調製も行った (RuO₂/r-TiO₂).

2.2 CO 酸化反応試験. 触媒 50 mg に対して, 300 °C で 1 h の O₂ 処理を行った. 次に, 室温に冷却し, 反応ガスを導入した (0.5% CO, 20% O₂, Ar balance, 計 50 mL/min). 出口ガスを CO/CO₂ 分析計によって計測し, 定常状態における CO 転化率を求めた.

3. 実験及び考察

Fig.1 に RuO₂/r-TiO₂ と RuO₂/r-10MnTiO₂ の HAADF-STEM 観察像を示す. どちらの試料においても, 格子縞上にコントラスト差が観察され,

RuO₂ エピタキシャル層の形成が確認された. これら触媒の CO 酸化活性評価を行った結果, RuO₂/r-TiO₂ は 50 °C で 20% の CO 転化率を示した一方, RuO₂/r-10MnTiO₂ は 25 °C でさえも 17%, 50 °C では 52% の CO 転化率を示した.

RuO₂/r-xMnTiO₂ が 50 °C で示す CO 転化率と Mn 固溶量との関係を Fig.2 に示す. Mn 固溶量の増加に伴い CO 転化率が向上し, Mn 固溶限界量近傍 (10 wt%) で飽和した. 本研究で観測された最大活性は既報の RuO₂ 担持触媒¹⁾と比較しても明らかに高く, ルチル担体組成の最適化によって RuO₂ エピタキシャル層の酸化活性を制御できることを明白に示している.

低温活性の向上要因を検討するため昇温水素還元法を行った. RuO₂/r-TiO₂ に比べ, RuO₂/r-10MnTiO₂ の還元性は高く, Mn 固溶によって酸素放出効率が向上することが明らかになった. これが低温 CO 酸化活性の要因であると考えられる.

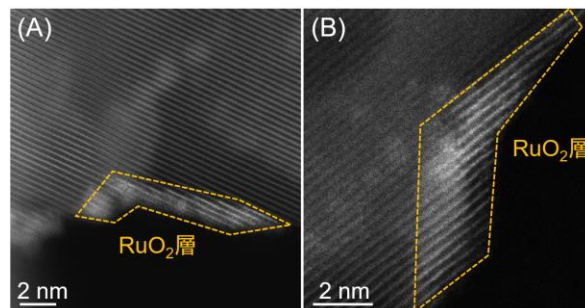


Fig.1 (A) RuO₂/r-TiO₂ と (B) RuO₂/r-xMnTiO₂ の HAADF-STEM 像.

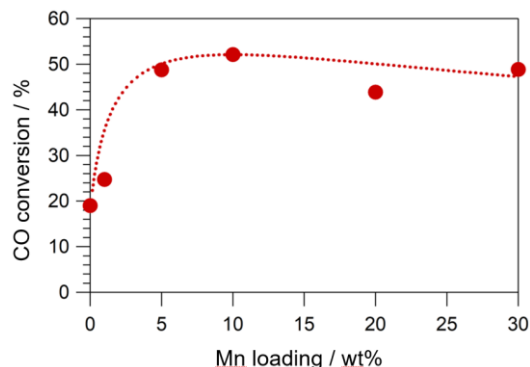


Fig.2 RuO₂/r-xMnTiO₂ が 50 °C で示す CO 転化率と Mn 固溶量との関係.

1) Li, H. et. al., ACS Catal., 8, 5526 (2018).

2) Lin, Q. et. al., J. Matter. Chem. A., 2, 5178 (2014).

ロジウム微粒子および水溶性亜鉛ポルフィリンを用いた NADH 再生のための光酸化還元系

(大阪市大) ^{かたぎり} 〇片桐 ^{たかゆき} 毅之・^{ひがし} 東 ^{まさのぶ} 正信・^{あま お} 天尾 ^{ゆたか} 豊

1. 緒言

酵素は常温・常圧など温和な条件下で優れた触媒作用や、反応基質に対する厳格な選択性を示す。そのため、食品分野や化学合成、医薬品など幅広い分野に用いられている。ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NAD⁺)は多くの酸化還元酵素の補酵素として機能する。この還元型(1,4-NADH)は、酵素を触媒として様々な基質を還元する。しかし、NADH は高価であり、工業的に利用するために NAD⁺ から 1,4-NADH への還元(再生)が望まれている。そのため、これまで光化学的手法など様々な 1,4-NADH 再生が試みられている。しかし多くの場合、NAD⁺ 還元では酵素不活性な 1,4-NADH 異性体(1,2-および 1,6-NADH)あるいは NAD 二量体が生成する。¹⁾ 本研究では、親水性高分子であるポリビニルピロリドン(PVP)で分散させたロジウム微粒子(Rh-PVP)が、NAD⁺の酵素活性を有する 1,4-NADH への選択的還元触媒活性を有することを見出したので報告する。

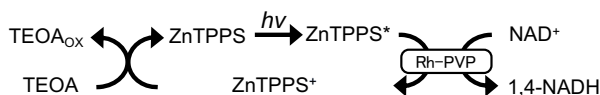
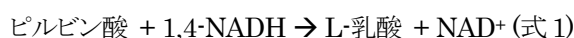


図1 Rh-PVP を触媒として用いた可視光駆動型 NAD⁺還元系

2. 実験

電子供与体としてトリエタノールアミン(TEOA; 0.2 M)、光増感剤として亜鉛テトラフェニルポルフィリンテトラスルホナート (ZnTPPS; 19 μM)、Rh-PVP (250 μM)、NAD⁺ (1.0 mM)を含む pH7.4 HEPES (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid)緩衝液をアルゴン雰囲気下において可視光を照射することにより、NAD⁺還元活性を評価した。また、式(1)に示す反応を触媒する乳酸脱水素酵素(LDH)を用い 1,4-NADH の生成を確認した(ピルビン酸 Na; 2.0 mM, LDH; 2.0 U)。1,4-NADH 濃度は 340 nm の吸光度 ($\epsilon_{340} = 6.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) 変化から求めた。



3. 結果および考察

TEOA、ZnTPPS、Rh-PVP および NAD⁺を含む反応

溶液に可視光照射した結果、340 nm を極大とする吸光度の増加が見られた。これは、NAD⁺が 1,4-NADH もしくは NAD 二量体に還元されたことを示唆している。次に、生成した NAD⁺還元体にピルビン酸および LDH を添加した結果、340 nm を極大とする吸光度が減少し、光照射前のスペクトルとほぼ一致した。これは、生成した NAD⁺還元体は酵素活性を有する 1,4-NADH であり、ピルビン酸から乳酸への反応での補酵素として作用したことを示している。また、反応溶液を HPLC を用いて分析した結果、1,2-および 1,6-NADH に由来するピークは確認されず、1,4-NADH に由来するピークのみが検出された(図2)。一方、Rh-PVP 非存在下での同様の反応では、340 nm を極大とする吸光度の上昇は見られたが、LDH および基質を添加した際には変化しなかった。これは NAD⁺が NAD 二量体へと還元されたことを意味している。つまり、Rh-PVP が 1,4-NADH 再生に有効な触媒であり、ZnTPPS と Rh-PVP を組み合わせることで光をエネルギー源として NAD⁺を 1,4-NADH へ位置選択的に還元することに成功した。

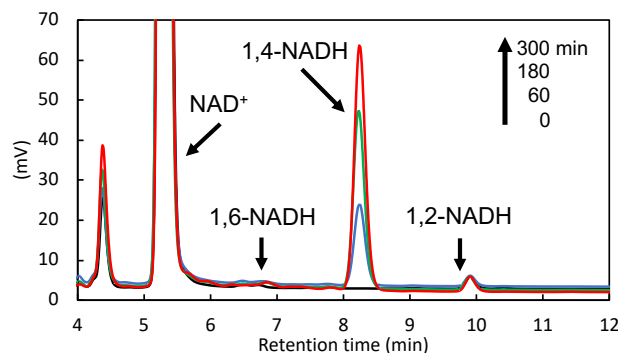
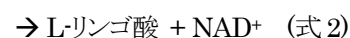


図2 光照射時間毎の反応溶液のクロマトグラム

さらに、可視光駆動型 NADH 再生系を利用し、式(2)に示す反応を触媒するリンゴ酸脱水素酵素(脱炭酸)を組み合わせ、可視光をエネルギー源とするピルビン酸への二酸化炭素付加反応を試みた。



可視光照射時間の増加に伴いリンゴ酸生成量が定常的に増加し、光照射 5 時間後のリンゴ酸への生成効率は 0.18 %であった。

1) T. Saba, *et al.*, *ACS Catal.*, **11**, 283 (2021).

Environmental chemistry

[1A05-08] Environmental chemistry(2)

Chair: Ryoichi Otomo (Hokkaido Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 10:30 AM - 11:30 AM Room-A (Room-A/Hakodate Arena)

[1A05] Low temperature three way catalysis by an application of an electric field

○Yuki Natita¹, Ayaka Shigemoto¹, Yuki Omori¹, Takuma Higo¹, Toru Uenishi², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Toyota Motors)

10:30 AM - 10:45 AM

[1A06] NO_x adsorption/desorption property of ZrO₂-based composite oxide

○Daiki Mochizuki¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

10:45 AM - 11:00 AM

[1A07] Development of PGM-free three-way catalyst-HC preferential oxidation activity and descriptors in Mn-based oxides-

○Keisuke Maruichi¹, Ryosuke Sakai¹, Kakuya Ueda¹, Junya Oyama^{2,3}, Akira Oda^{1,3}, Atsushi Satsuma^{1,3} (1. Nagoya University, 2. Kumamoto University, 3. ESICB)

11:00 AM - 11:15 AM

[1A08] NO oxidation activity of Pt catalysts supported on La-doped alumina

○Keigo Kurimoto¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

11:15 AM - 11:30 AM

電場印加による低温域での三元触媒性能の向上

(早稲田大学*・トヨタ自動車**) ○成田 優希*・重本 彩香*・大森 裕貴*・
比護 拓馬*・植西 徹**・関根 泰*

1. 緒言

自動車排ガスの低温化に伴い、三元触媒の低温域での活性向上が求められている。本研究では NO_x 還元反応に着目し、0.5wt%Pd/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ について電場印加と非印加で活性試験を行った。また $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NO-CO-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 雰囲気での活性試験、 O_2 分圧変化試験、*in-situ* DRIFTS 測定を行った。その結果、電場印加により低温域の三元触媒活性が向上した¹⁾。また電場 TWC 反応の主反応は $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 反応で、表面格子酸素による C_3H_6 の部分酸化が促進することで、高い NO 転化活性を示すことが分かった。

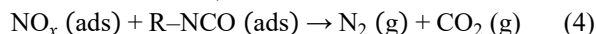
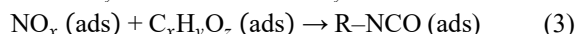
2. 実験

活性試験は固定床常圧流通式反応器を用いた。前処理は、773 K で 5 % O_2 を供給し 15 分間酸化処理した後、5 % H_2 を供給して 15 分間還元処理を行った。その後、電場非印加時と電場印加時に各々 338, 373, 398, 423, 448, 473, 498, 523 K で NO , C_3H_6 , CO の転化率と N_2 選択率を評価した。触媒層の上下に電極を接触させ直流電流を印加することで電場を形成した。また印加電流値は 1–6 mA で、オシロスコープによって応答電圧を測定した。ガスは全流量 200 mL min⁻¹ とし、 $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-CO-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (以下 TWC と示す), $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NO-CO-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ の 3 種類の雰囲気中で、それぞれ分圧を変化させて活性試験を行った。また $\text{NO-C}_3\text{H}_6$, NO-CO 雰囲気中で O_2 分圧変化試験を行った。さらに 573 K において全流量 100 mL min⁻¹ で 5 % O_2 で 15 分間酸化処理し、5 % H_2 で 15 分間還元処理した後、3000 ppm C_3H_6 を供給した時の *in-situ* DRIFTS 測定を 0.5wt% Pd/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ について行った。電場印加時は 373 K, 非印加時は 373, 448, 473 K で測定した。

3. 結果および考察

TWC 雰囲気での活性試験結果を Fig. 1 に示す。423–473 K の低温域で電場を印加することで NO , C_3H_6 , CO 転化率及び N_2 選択率が大幅に向上した。次に電場 TWC 反応の主反応を特定するため、電場印加、非印加時の $\text{NO-C}_3\text{H}_6$, NO-CO 雰囲気において活性試験を行った。その結果 $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 雰囲気の電場印加時における NO 転化率と N_2 選択率の挙動が TWC 雰囲気と類似したので、電場 TWC 反応のメインパスは $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 反応だと考えられる。また両雰囲気下で O_2 分圧変化試験を行った。電場非印加時の $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 雰囲気では、 O_2 濃度に対して NO 還元速度が負に依存した。一方電場印加時は O_2 濃度 0–1000 ppm で NO 還元速度は正に

依存した。したがって O_2 濃度 0–1000 ppm では O_2 を有効に用いた $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 反応が進行していると考えられる。このような NO_x 選択還元触媒反応 (HC-SCR) に関して、Burch らは式(1)–(4)のメカニズムで進むことを報告している²⁾。



HC-SCR では NO と炭化水素が O_2 によって酸化され、 NO_2 , NO_3 や $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ が生成する。その後硝酸塩は $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ により酸化され、R-NCO を介して N_2 が生成する。また HC-SCR において比護らは、Pd ペロブスカイト型触媒について触媒の格子酸素から生成する $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ のおかげで高い NO_x 還元活性を示すと報告している³⁾。そこで電場反応における表面格子酸素の影響を明らかにするため、*in-situ* DRIFTS 測定を行った。電場非印加時には acetates と carbonate のピークが観測された。つまり Pd/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ の表面格子酸素により C_3H_6 が酸化されたことが考えられる。一方電場印加時には、これらに加え C=O 振動のピークが観測された。反応雰囲気中に O_2 は存在しないので、電場を印加することで触媒の表面格子酸素による C_3H_6 の部分酸化が促進され、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ を形成することで高い NO 還元活性を示したと考える。

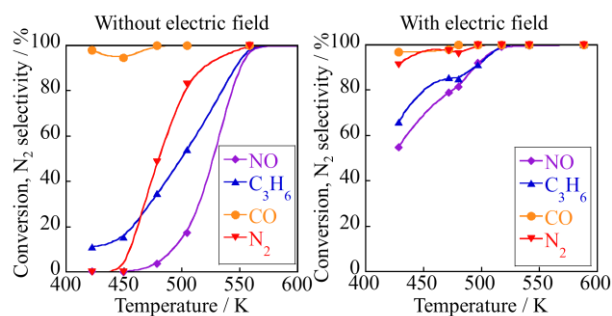


Fig. 1 NO , C_3H_6 and CO conversion and N_2 selectivity under $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-CO-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ reaction.

- 1) Y. Omori, A. Shigemoto, K. Sugihara, T. Higo, T. Uenishi, Y. Sekine, *Catal. Sci. Technol.*, **11** (2021) 4008–4011.
- 2) R. Burch *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **39** (2002) 283–303.
- 3) T. Higo *et al.*, *RSC Adv.*, **9** (2019), 22721–22728.

酸化ジルコニウム系複合酸化物の NO_x 吸放出特性(名古屋工大) 〇望月 大輝^{もちづき だいき}・西田 吉秀^{にしだ よしひで}・羽田 政明^{はねだ まさあき}

1. 緒言

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、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℃ 以下では低いため、低温で NO_x を吸着し、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¹⁾。本研究では、酸化ジルコニウムへの鉄添加を検討し、添加量の違いが NO_x 吸放出特性に与える影響を評価した。

2. 実験

共沈法により、0, 5, 10, 15, 20, 25, 30wt% 鉄-酸化ジルコニウム (Fe-ZrO₂) を調製した。試料のキャラクタリゼーションとして、XRD、BET 比表面積測定を行った。試料の NO_x 吸放出特性評価には、NO_x 計と FT-IR を用い、80℃ での吸着と昇温時 (< 500℃) の脱離挙動を測定した。

3. 結果と考察

XRD 分析では、鉄の添加によって酸化ジルコニウムの結晶構造が単斜晶から正方晶へ変化することが分かった (Fig. 1)。また、鉄添加量が 10~25wt% の範囲では、回折ピークが添加量とともに高角度側へシフトしたことから、鉄が酸化ジルコニウムへ固溶したことが示唆された。一方、鉄の添加量が 30wt% では、酸化鉄 (Fe₂O₃) 由来の回折ピークが観察されたことから、本試料における鉄の固溶限界は 25wt% であることが分かった。さらに、鉄の添加によって 101 面 (ca. 30.4°) の回折ピークから算出される結晶子径は 13.1 nm から 8.4 nm まで低下した。BET 比表面積は 25wt% までの鉄添加によって増加したことから、固溶化やそれに伴う結晶子径の低下が比表面積を向上させることが分かった。一方、30wt% 以上の鉄添加では比表面積が低下し、これは未固溶の鉄種が試料表面を被覆したためと推察した。

NO_x 吸放出測定では、鉄を酸化ジルコニウムへ最大量 (25wt%) 固溶させた試料が 80℃ にお

いて最も優れた NO_x 吸着量を示した (Fig. 2)。また、比表面積当たりの NO_x 吸着量は 5wt% Fe-ZrO₂ で最大となったことから、高い NO_x 吸着特性の発現には比表面積以外の要因があると考えられる。吸着 NO_x の脱離挙動は Fe 担持量によらず 150℃、350℃ と 400℃ に脱離ピークが観察され、高温域では NO₂ として脱離した。Fe 担持量が 10~25wt% においては NO_x 脱離挙動に顕著な違いは見られなかった。

以上の結果から、酸化ジルコニウムへ鉄を添加することで固溶体が形成し、比表面積が向上することで優れた NO_x 吸着特性が発現することが明らかになった。

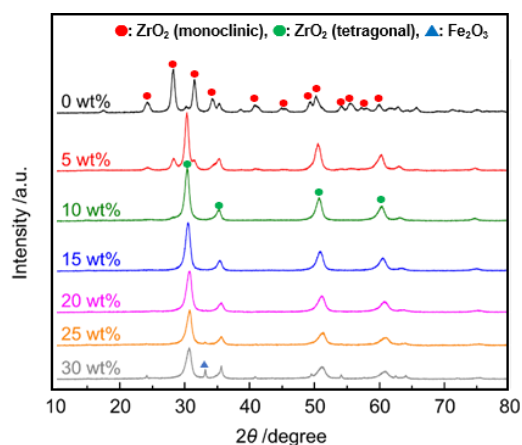


Fig. 1. XRD patterns of Fe-ZrO₂ with different Fe loading.

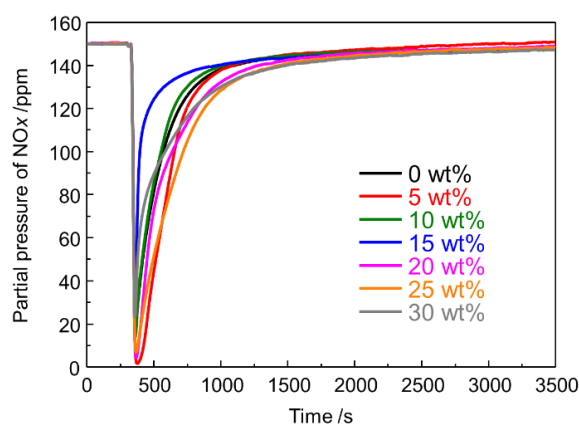


Fig. 2. NO_x adsorption profiles of Fe-ZrO₂ with different Fe loading. Conditions: NO=150ppm, O₂=10%, 100ml/min, 20mg

1) J. Szanyi et al., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 15793

PGM フリー三元触媒の開発

—マンガン複合酸化物における HC 優先酸化活性と制御因子—

(名古屋大^{*1}・熊本大^{*2}・京大触媒電池^{*3}) ○丸市 啓輔^{*1}・酒井 亮佑^{*1}・
植田 格弥^{*1}・大山 順也^{*2,*3}・織田 晃^{*1,*3}・薩摩 篤^{*1,*3}

CO 共存下での炭化水素(HC)優先酸化反応において様々な金属酸化物を調べたところ、Mn 酸化物が有望であった。更なる活性向上のために種々の異種金属を添加した。その中で Mg と Mn の複合酸化物は高い HC 優先酸化活性を示した。中でも、Mg が Mn_3O_4 に固溶した $MgMn_2O_4$ が活性相であった。

自動車三元触媒・複合酸化物・HC 優先酸化
satsuma@chembio.nagoya-u.ac.jp (薩摩篤)

1. 緒言

現在自動車三元触媒には高価な貴金属が用いられているため、安価な卑金属への代替が求められている。卑金属は HC 由来の含酸素炭化水素により被毒され、NO 還元活性が貴金属より劣る問題がある¹⁾。当研究室では前段の HC を酸化除去する $ZnCr_2O_4$ 、後段の CO により NO を還元する Cu/CeO_2 からなるタンデム型触媒を提案し、これは貴金属に匹敵する NO 還元活性を示した²⁾。しかし、HC 除去触媒には毒性の高い Cr が含まれるため、本研究では、Cr フリーな高活性 HC 除去触媒の開発を目的とした。

2. 実験

Mn 複合酸化物は全て逆共沈法で調製した。第二金属(X:Zr, Ba, Cu, Ni, Ca, Co, Zn, Mg, Fe)と Mn の比は全て 1:2 で合成した。以後触媒名は $X1Mn2$ と表記する。金属前駆体にはそれぞれの硝酸塩を用い、焼成温度は 500°C とした。多くの触媒は XRD により弱い α - Mn_2O_3 と Mn_3O_4 の回折パターンが確認された。触媒活性評価は、17.5 mg の触媒に対して、化学量論条件の反応ガス($NO = 1000$ ppm, $C_3H_6 = 1000$ ppm, $CO = 4000$ ppm, $O_2 = 6000$ ppm, Ar:balance, 計 60 ml/min)流通下、 $200 \sim 500^\circ\text{C}$ で行った。

3. 結果と考察

Mn 単一の酸化物は 250°C で、HC 転化率 21%, CO 転化率 43%であったが、Mg を添加すると HC 転化率 52%, CO 転化率 8%と HC 優先酸化活性が大きく向上した。更なる活性向上のため、Mg:Mn の比を 1:5~5:1 まで調整し、金属モル比の最適化を行った。Mg または Mn どちらかが多すぎると CO を優先酸化し、Mg:Mn=1:2 のとき HC 転化率 96%, CO 転化率 46%と最も優れた HC 優先酸化活性を示した(Fig. 1)。

$Mg1Mn2$ を前段、 $CuCo_2O_4$ を後段とするタンデム型触媒を試験したところ、従来の貴金属触媒、および Cr を用いた系を低温では上回る NO 還元活性を示し

た(Fig. 2)。

続いて活性相の特定を行った。XRD の結果より、Mg 比増大に伴い MgO が形成し、Mn 比が増大すると α - Mn_2O_3 と Mn_3O_4 の回折パターンが見られた。 $Mg1Mn2$ は XRD の回折線が小さく不明瞭であったため、焼成温度を $700, 900^\circ\text{C}$ と上昇させたところ、 $MgMn_2O_4$ の回折パターンが明瞭に見られた。また表面積当たりの反応速度は焼成温度を上げて変わらなかった。以上のことから Mg が Mn_3O_4 に固溶した $MgMn_2O_4$ ³⁾ が活性相であると結論付けた。

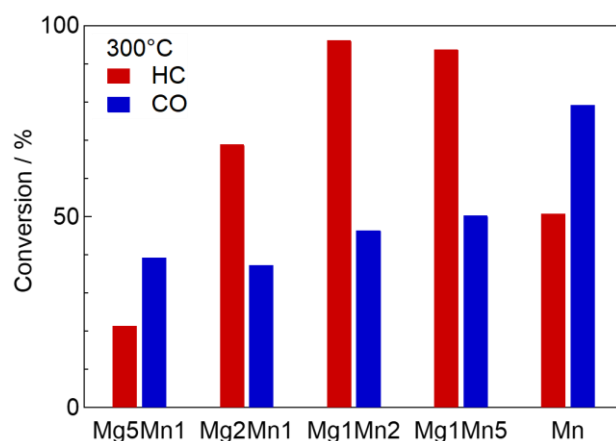


Fig. 1 Mg:Mn 比に対する 300°C での HC・CO 酸化活性

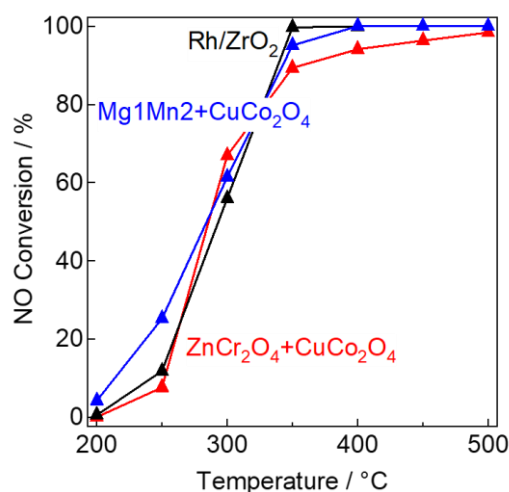


Fig. 2 タンデム型触媒の NO 還元活性

- 1) K. Ueda et al, *ACS Omega*, **2**, 3135 (2017).
- 2) K. Ueda et al, *ACS Catal*, **9**, 2866 (2019).
- 3) V. Soundharrajan et al, *ACS Energy Lett*, **3**, 1998 (2018).

La 添加アルミナに担持した白金触媒の NO 酸化活性

(名古屋工大) ○栗本 慶吾・西田 吉秀・羽田 政明

1. 緒言

ディーゼル車の排ガス浄化システムは多段で構成されており, 1 段目には NO を NO₂ へ酸化するためのディーゼル酸化触媒 (DOC) が搭載されている. 将来的な排ガス規制や環境保全の観点から DOC の高性能化が検討されており, Pt/Al₂O₃ にセリウム (Ce) を添加することで Pt ナノ粒子の凝集が抑制され, NO 酸化活性の低下が抑制されることが報告されている¹⁾. 我々はこれまでに Pt と Pd を複合化することで耐久性が向上することを報告しているが, 担体である γ -Al₂O₃ の劣化が顕著であった²⁾. 本研究では, 高い耐久性を有する DOC の開発に繋がる知見を得るため, ランタン (La) 添加アルミナ (La-Al₂O₃) に担持した Pt 触媒について, NO 酸化活性に対する熱処理の影響を詳細に検討した.

2. 実験

含浸法により Pt/La-Al₂O₃ を調製した. まず, γ -Al₂O₃ (Sasol 製) に La(NO₃)₃·6H₂O 水溶液を含浸させ, 乾燥後にこれを 600°C で焼成することにより La-Al₂O₃ を得た. 次に La-Al₂O₃ にジニトロジアミン Pt 溶液を含浸させ, 乾燥後にこれを 600°C で焼成することにより Pt/La-Al₂O₃ を得た. Pt と La の担持量はそれぞれ 3wt%, 5wt% とした. 比較サンプルとして同様の手法により Pt/Al₂O₃ も調製した. また得られた触媒の加速劣化処理として 1000°C 下において 200 h の焼成を行った.

触媒評価には固定床流通式反応装置を用いた. 50 mg の触媒に反応ガス (NO=150ppm, O₂=8%, CO₂=8%, H₂O=8%, 500ml/min) を流通させ, 50 °C 間隔で FT-IR を用いて出口ガス中の NO/NO₂ 濃度を計測した. キャラクター化として XRD, BET 比表面積, パルス法による分散度測定を行った.

3. 結果と考察

Fig. 1 に各サンプルの NO 酸化活性を示す. 加速劣化処理前 (fresh) では Pt/Al₂O₃ が Pt/La-Al₂O₃ よりも高い活性を示した. これらの BET 比表面積測定と XRD 分析では, La を添加することで触媒の比表面積が低下し, 担持された Pt ナノ粒子の結晶子径が増加したことから, 両サンプルの活性差は表面露出原子数の違いに由来すると考えられる. 一方, 加速劣化処理 (aged) により Pt/Al₂O₃ の活性は大きく低下 (250°C で -69.8%) したが, Pt/La-Al₂O₃ では活性の低下幅が小さく (250°C で -55.6%), 結果として Pt/Al₂O₃ よりも高い活性が得られた. さらに, Pt/Al₂O₃ の XRD 分析では Al₂O₃ の結晶相が γ から θ や α へ相転移していたが, Pt/La-Al₂O₃ では相転移が抑制されていることがわかった.

以上の結果から, La 添加は Pt/ γ -Al₂O₃ 触媒の熱耐久性向上に有効であり, 加速劣化処理後においても Al₂O₃ の相転移が抑制されるため高い NO 酸化活性が得られることが明らかになった.

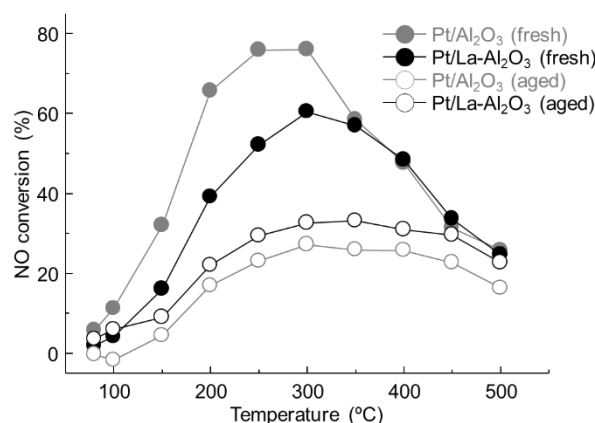


Fig. 1. Effect of La-doping to Pt/Al₂O₃ catalyst on the catalytic activity for NO oxidation.

1) Y. Chen et al., *Catal. Today*, **2019**, 327, 64

2) M. Haneda et al., *Appl. Catal. A*, **2014**, 475, 109

Functional materials

[1B08-13] Functional materials(1)

Chair:Tomoaki Takayama(Tokyo Inst. of Technology)

Thu. Nov 11, 2021 1:00 PM - 2:30 PM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[1B08] Synthesis of novel polyoxometalates containing sulphur as a hetero atom

○Tadaharu Ueda¹, Naoki Yamasaki¹, Shuhei Ogo¹ (1. Kochi University)

1:00 PM - 1:15 PM

[1B09] Analysis of electrochemical behavior of polyoxometalates

○Naoki Yamasaki¹, Shuhei Ogo¹, Tadaharu Ueda¹ (1. Kochi University)

1:15 PM - 1:30 PM

[1B10] Synthesis of organic-inorganic hybrid layered silicate having unique interlayer properties

○Katsutoshi Yamamoto¹, Takuji Ikeda², Yukiko Otsu¹, Yusuke Tsukamoto¹, Qing Ma¹ (1. Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, 2. AIST Tohoku)

1:30 PM - 1:45 PM

[1B11] Synthesis mechanism of Fe-containing amorphous composite oxide by mechanochemical reaction

○Kakeru Ninomiya¹, Maiko Nishibori¹, Ginpei Tanaka¹, Ryota Osuga¹, Mizuho Yabushita¹, Sachiko Maki¹, Kiyoshi Kanie¹, Atsushi Muramatsu¹ (1. Tohoku University)

1:45 PM - 2:00 PM

[1B12] Introduction of hierarchical structure into YNU-5 zeolite and its improved catalytic performance for hexane cracking

Liu Qing¹, Ryota Sugimoto¹, Satoshi Inagaki¹, ○Yoshihiro Kubota¹ (1. Yokohama National University)

2:00 PM - 2:15 PM

[1B13] Surfactant effect on the synthesis of CON-type boroaluminosilicate zeolite and its MTO catalytic performance

○Masato Sawada¹, Takeshi Matsumoto¹, Shuhei Yasuda¹, Junko N. Kondo¹, Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Tech)

2:15 PM - 2:30 PM

硫黄を中心原子として含む新規ポリオキシメタレートの合成

う え だ だ だ は る や ま さ き な お き お ご う し ゅ う へ い
(高知大)○上田忠治, 山崎直輝, 小河 脩平

1. 緒言

ポリオキシメタレート(POM)は、中心部分にあるリンやケイ素等と、骨格部分にあるタングステンやモリブデンが酸素を介して結合した巨大な金属酸化物クラスターである。POMは様々な化学的性質を示すので、幅広い分野において応用研究が展開されている。特に、脱硫反応などの触媒として用いられている。また、POMの骨格部分の一部に、他の金属イオンを導入することが可能(金属導入 POM)であり、導入した金属に応じて化学的性質は大きく変化する。これまで報告された金属導入 POM の多くは、中心原子としてリンやケイ素を含むものに限定されていた。触媒として金属導入 POM の汎用性を拡大するためにも、別の元素が中心元素として含まれる POM を開発する必要がある。これまでの研究で、硫黄を中心原子として含む POM($[\text{SM}_{12}\text{O}_{40}]^{12-}$, $[\text{S}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ (M=Mo, W))の合成法は、すでに知られている^{1,2)}。本研究では、 $[\text{SM}_{12}\text{O}_{40}]^{12-}$ および $[\text{S}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ から溶液の pH をコントロールして、骨格部分の一部が欠損した POM を中間体として合成し、その欠損部位に様々な金属を導入した新規な金属置換タングスト硫酸錯体の合成法の確立を行った。

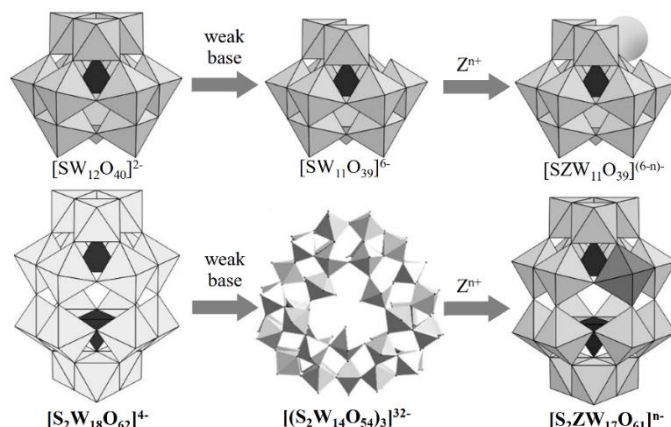
2. 結果と考察

既報の方法で $[\text{SW}_{12}\text{O}_{40}]^{12-}$ および $[\text{S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ を合成し、それを炭酸水素ナトリウムで処理するこ

とによって、骨格部分の一部が欠損した $[\text{SW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$ と $[(\text{S}_2\text{W}_{14}\text{O}_{54})_3]^{32-}$ をそれぞれ合成することに成功した。さらに、様々な金属イオンと $[\text{SW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$ と $[(\text{S}_2\text{W}_{14}\text{O}_{54})_3]^{32-}$ を反応させることによって、 $[\text{SZW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$, $[\text{S}_2\text{ZW}_{17}\text{O}_{61}]^{n-}$ (Z=Co, Cu, Ni, Mn, etc.)の合成単離に成功した (Scheme 1)。単結晶 X 線構造解析およびESI-MSによって新規 POM の構造を確認し、IR, Raman およびサイクリックボルタンメトリーによってキャラクタリゼーションを行った^{3,4)}。

謝辞：本研究は、JSPS 研究拠点形成事業「先進エネルギー材料を指向したポリオキシメタレート科学国際研究拠点」の支援を受けて行われた。

- 1) S. Himeno, M. Takamoto, M. Hoshiba, A. Higuchi, M. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2004, **77**, 519-524.
- 2) S. Himeno, H. Tatewaki, M. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2001, **74**, 1623-1628.
- 3) S. Azuma, T. Kadoguchi, Y. Eguchi, H. Hirabaru, H. Ota, M. Sadakane, K. Yanagisawa, T. Hasegawa, T. Ueda, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 2766-2770.
- 4) H. Hirabaru, D. Kawamoto, M. Ohnishi, H. Ota, M. Sadakane, K. Yanagisawa, T. Hasegawa, T. Ueda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, 682-689.



Scheme 1 Preparation Routes of Metal-substituted Tungstosulfates

ポリオキソメタレートの電気化学的酸化還元反応の解析

やまさきなおき おごうしゅうへい うえただだはる
(高知大)○山崎直輝・小河 脩平・上田忠治

1. 緒言

ポリオキソメタレート(POM)は、リン酸や硫酸とタングステン酸やモリブデン酸の縮合反応により生成される無機高分子錯体である。代表的な構造の一つに Keggin 型構造 $[XM_{12}O_{40}]^n$ ($X = S, P$ etc. $M = Mo, W$)が挙げられ、複雑な立体構造を有している。POM の特徴として、他の金属錯体と比較して高い酸化還元電位を有する点、塩酸や硫酸よりも高い酸性度を示す点、腐食性を示さない点等が特徴的である。これらの性質から、石油の脱硫触媒をはじめとして、様々な反応の触媒として利用されている。また、POM は、骨格部分の一部に他の遷移金属を導入することができ(金属導入 POM)、導入した金属に応じて化学的性質が変化する。多くの POM は、電気化学的酸化還元活性で、多段階かつ可逆な酸化還元挙動を示す。さらに、酸やアルカリ金属イオンなどの共存物質が存在すると、その酸化還元挙動が大きく変化することが知られている。特に、金属導入 POM に関しては、共存物質として有機分子が存在すると、導入した金属と有機分子との相互作用によって酸化還元挙動は大きく変化する。しかし、各金属導入 POM の酸化還元挙動に対して、どの有機分子が、どの程度影響を及ぼすのか詳細に解明されていない。そこで、本研究では、アセトニトリル中における 4 種の遷移金属導入 POM $[SMn^{III}W_{11}O_{39}]^{4-}$ ($SMnW_{11}$), $[SFe^{III}(OH)W_{11}O_{39}]^{4-}$ ($SFeW_{11}$), $[SCo^{II}W_{11}O_{39}]^{4-}$ ($SCoW_{11}$), $[SCe^{III}W_{11}O_{39}]^{3-}$ ($SCeW_{11}$)の電気化学的酸化還元挙動について、共存する有機分子の影響について詳細に調査した。

2. 結果・考察

支持電解質として 100 mM の $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ を含むアセトニトリル中における 4 つの遷移金属導入 POM($[SZW_{11}O_{39}]^n$ (SZW_{11}) ($Z = Mn, Fe(OH), Co, Ce$))のサイクリックボルタモグラム(CV)を Fig. 1 に示す。その結果、各金属導入 POM 中の導入金属に対応する酸化還元として、250 mV 付近に $Mn(II/III)$ 、-500 mV 付近に $Fe(III/II)$ 、1000 mV 付近に $Co(II/II)$ そして 200 mV 付近に $Ce(III/IV)$ に由来する酸化還元波が観測された。赤線と青線は、それぞれピリジン(py)と 1,10-フェナントロリン(phen)を添加した時の CV である。

$SMnW_{11}$ の場合、py の添加により酸化還元波がわずかに負電位側にシフトしたが、phen を添加した場合、酸化波は大きく正電位側にシフトした。これは py と $SMnW_{11}$ 中の Mn との配位結合力がそれほど大きくないが、phen と Mn との配位結合力が強いために酸化されにくくなったと考えられる。 $SFeW_{11}$ に関しては、py および phen とともに、正電位側に新たな還元波が現れ、対応する酸化波が負側にシフトした。これは、py および phen が Fe^{III} よりも Fe^{II} に配位しやすいため、還元されやすくなったと考えられる。 $SCoW_{11}$ の場合は、py を添加すると酸化還元波が大きく負側へとシフトし、phen を添加すると、酸化波が減少し、還元波が消失して観測されなくなった。Co は Fe や Mn と比較して py との配位結合力が強いいため、大きく変化したと考えられる。phen を添加すると沈殿が生じていたことから、POM から Co が脱離している可能性が考えられる。 $SCeW_{11}$ の場合は、py および phen を添加すると、観測される電流値が増加した。これは、希土類である Ce^{3+} のイオン半径の大きさと高い配位数から、溶液中では近接の POM と二量体を形成していると考えられており、有機分子の添加によって、単量体となったため、電流値が増加したと考えられる。

謝辞: 本研究は、JSPS 研究拠点形成事業「先進エネルギー材料を指向したポリオキソメタレート科学国際研究拠点」の支援を受けて行われた。

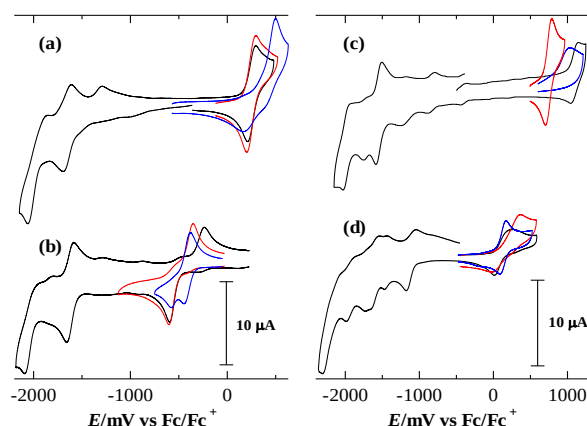


Fig. 1 Cyclic voltammograms of 0.5 mM (a) $[SMnW_{11}O_{39}]^{4-}$, (b) $[SFe(OH)W_{11}O_{39}]^{4-}$, (c) $[SCoW_{11}O_{39}]^{4-}$ and (d) $[SCeW_{11}O_{39}]^{3-}$ in CH_3CN containing 100 mM $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ in the absence (black line), in the presence of 10 mM pyridine (red line) or 0.5 mM 1,10-phenanthroline (blue line).

特異な層間特性を持つ有機－無機ハイブリッド型層状シリケートの開発

（北九市大*・産総研**）○山本勝俊*・池田卓史**・大津柚紀子*・塚本悠介*・馬 卿*

1. 緒言

シリケート材料の有機－無機ハイブリッド化は表面特性の制御のための有効な手段である。我々は末端型有機シランから結晶性有機－無機ハイブリッド型層状アルミノシリケートを合成したことを報告しているが、そのひとつ KCS-11 が特異な層間吸着特性を示したので報告する。

2. 実験

KCS-11 はメチルトリメトキシシランをケイ素源とし、既報¹に従い合成した。KCS-11 のエタノール処理は、KCS-11 をエタノールに分散させ、室温で 24 時間攪拌することにより行った。他の分散媒による処理も同様の手順、条件で行った。

3. 結果および考察

KCS-11 の窒素吸着等温線（Fig. 1a）は IUPAC の II 型を示し、細孔が存在しないことが示唆された。しかし窒素より大きな分子径を持つエタノールの蒸気吸着等温線（Fig. 1b）は I 型を示し、吸着挙動に違いが見られた。そこで KCS-11 をエタノール処理し、その前後の XRD を比較したところ、層間拡張に相当するピーク位置の変化が見られた（Fig. 2）。ここから、KCS-11 は低圧下でも構造変化しながらエタノール分子を層間に取り込み吸着する（所謂、breathing）と考えられた。メタノールやアセトン等、他の両親媒的な分子に対しても同様の層間拡張が見られたが、水あるいは *n*-ヘキサンで処理した場合には層間拡張は見られなかった。Breathing は MOF のような多孔性物質でも見られるが、層状化合物の breathing、さらには分子選択的な breathing は我々の知る限りこの KCS-11 が初めての例である。エタノールを層間導入した KCS-11 を X 線構造解析したところ、エチル基が層表面の疎水的なメチル基の方向に、ヒドロキシ基が親水的な $\text{Na}^+\text{-Al}^-$ 双極子の方向に向くようにエタノール分子が位置しており（Fig.3）、このことが分子選択的な吸着挙動と関係があると思われる。また、さらに興味深いことに 10% という低濃度エタノール水溶液で処理した場合にも層間拡張は見られ、親和性の高い水と混合したエタノール分子があたかも層間に抽出されるかのように KCS-11 に吸着することがわかった。

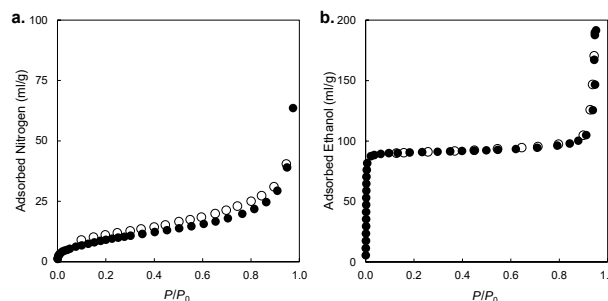


Fig. 1 KCS-11 の吸着脱離等温線.
a. 77 K での窒素吸着, b. 298 K でのエタノール吸着.

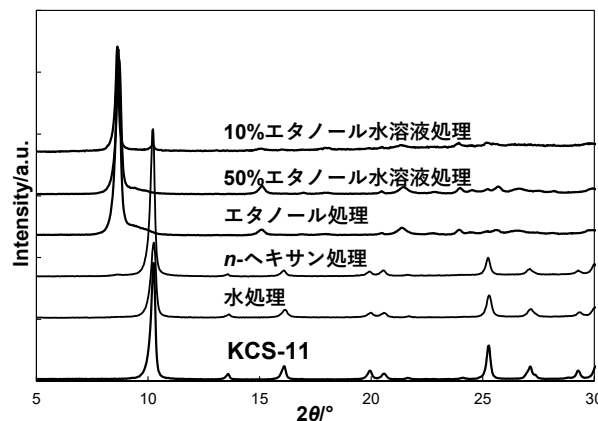


Fig. 2 いくつかの分散媒での処理前後の KCS-11 の XRD パターン.

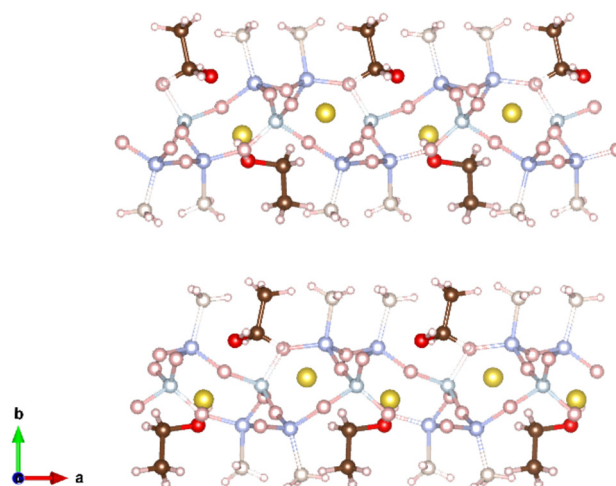


Fig. 3 X 線構造解析で決定したエタノールを吸着した KCS-11 の結晶構造.
VESTA により描画. KCS-11 骨格を淡色で、エタノール分子を濃色で表した.

本研究の一部は JSPS 科研費 JP16K14096 の助成を受けて行われた。
I. K. Yamamoto, T. Ikeda, Y. Tsukamoto, *Mater. Lett.* **288**, 129332 (2021).

メカノケミカル反応による Fe 含有非晶質複合酸化物 合成メカニズム

(東北大) ^{にのみや}二宮 ^{かける}翔・^{にしほり}西堀 ^{まい}麻衣子・^こ田中 ^{たなか}銀平・^{ぎんべい}大須賀 ^お遼太・^{りょうた}戴下 ^{やぶした}瑞帆・^{まき}真木 ^{さちこ}祥千子・^{かにえ}蟹江 ^{きよし}澄志・^{むらまつ}村松 ^{あつし}淳司

1. 緒言

メカノケミカル (MC) 反応は非晶質複合酸化物の合成に多く活用されており、これにより得られた非晶質複合酸化物をゼオライト合成に用いると、金属原子がゼオライト骨格中で均一に分散することが報告されている¹⁾。一方で、MC 反応による非晶質複合酸化物の合成メカニズムは、未だ十分に理解されていない。そこで本研究では、MC 反応にともなう非晶質複合酸化物の合成過程を理解することを目的とし、金属種 (Fe) の化学状態および局所構造変化を X 線吸収分光 (XAS) 法で追跡した。

2. 実験方法

SiO₂ (Aerosil 200V) と α -FeOOH を合計 3.0 g、Si/Fe 比が 30 となるよう混合し、ボールミル処理した。処理時間を変えることで反応進行度の異なる Si-Fe 非晶質複合酸化物を合成した。合成した試料は、X 線回折および XAS 測定 (SPRing-8 BL14B2、透過法) により評価した。

3. 結果と考察

合成した試料の X 線回折パターンから、フェームドシリカに由来するハローピークと α -FeOOH の回折線が確認できた。MC 反応時間によらない α -FeOOH の回折強度が減少したことから、非晶質化が進行したと考えられる。

Fe-K 吸収端 X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトルは MC 反応時間とともに変化し、7107 eV 付近のプレエッジピーク強度が顕著な増加傾向を示すことがわかった (Fig. 1)。プレエッジピークは d 軌道と関連した遷移であり、その強度は Fe3d 軌道と O2p 軌道の混成の大きさに依存する²⁾。 α -FeOOH のような FeO₆ 正八面体の場合、点群は O_h に帰属され、Fe3d と O2p は混成できない。一

方、SiO₂ 中に Fe が置換した FeO₄ 正四面体の場合、点群は T_d に帰属され、混成可能となる。したがって、プレエッジピーク強度は、MC 反応により Fe が SiO₂ 中にどの程度置換したかの尺度とみなせる。本研究 (図 1) で観察したプレエッジピークにおいて、24 h のピーク強度は 0 h と比べて増加しており、MC 反応により Fe が SiO₂ 中に固溶したと考えられる。

次に、MC 反応にともなう Fe 固容量の変化を検討するため、MC 反応時間 0 h (α -FeOOH) と 24 h から取得したスペクトルを基準として、フィッティングから 4 配位 Fe と 6 配位 Fe の割合を求めた (Fig. 2)。その結果、4 配位 Fe の割合は MC 反応時間に対して単調増加することがわかった。

Fe 近傍の動径構造関数 (RDF) を求めた結果 (Fig. 3)、MC 反応時間によらない Fe-O 結合距離が減少し、12 h 以降で一定となった。一方、Fe-O 結合の RDF 強度は 6 h まで減少したのち、増加に転じた。EXAFS 基本公式から、RDF 強度に寄与する因子として後方散乱因子、配位数、デバイワラー因子が挙げられる³⁾。Fe-O-Fe 結合に由来するピークが確認できないこと、さらに平均配位数が減少傾向にあることから、RDF 強度の増加は静的デバイワラー因子の減少に起因すると考えられる。このことは、MC 反応により非晶質化が進行する一方で、Fe 近傍の局所的構造歪みが緩和していくことを示唆する。

- 1) K. Yamamoto, S.E.B. Garcia, F. Saito, A. Muramatsu, *Chem. Lett.*, **35** (2006) 570.
- 2) T. Yamamoto, *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan*, **38** (2007) 45.
- 3) M. Newville, *Rev. Mineral. Geochem.*, **78** (2014) 45.

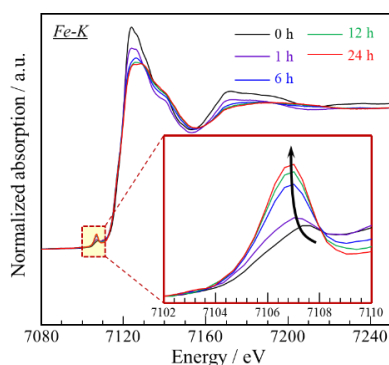


Fig. 1 Fe-K XAFS spectra of Si-Fe amorphous composite oxide.

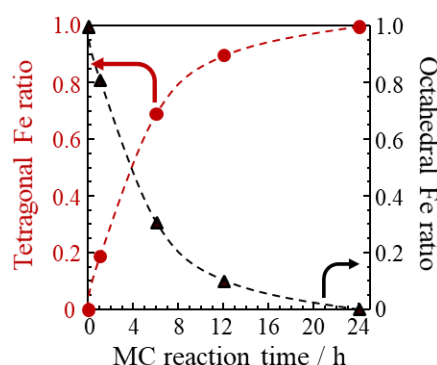


Fig. 2 Variation of tetragonal and octahedral Fe ratio with MC reaction time.

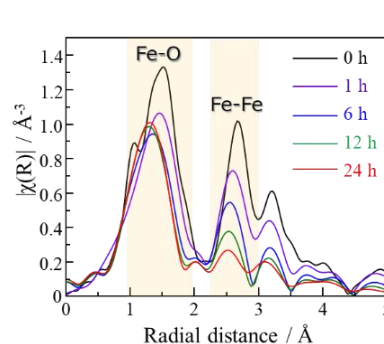


Fig. 3 RDF of Si-Fe amorphous composite oxide.

YNU-5 ゼオライトへの階層構造の導入と ヘキサンの接触分解に対する触媒性能の向上

(横浜国大) ^{りゅうちん}劉青・^{すぎもと}杉本遼太・^{いながき}稲垣怜史・^{くぼた}窪田好浩

1. 緒言

我々は最近、シンプルな第四級アンモニウムを有機の構造規定剤(OSDA)として、新規ゼオライト YNU-5(YFI 骨格)の合成に成功した[1]。12-12-8 員環の3次元細孔と独立した8員環ストレートチャンネルから成り、結晶化時のSi/Al比は約9である。適切な条件の硝酸処理によって、骨格の熱安定性向上を伴う脱Alが可能である[2]。脱Al体はdimethyl ether-to-olefin(DTO)反応やアルカンの接触分解触媒として有効であることが確かめられているが、炭素析出により失活しやすい傾向があり、改善が求められている。解決策の一つとしてナノ粒子化を試みたが、今のところ成功していない。そこで別の解決策として、触媒内の物質移動を促進するための粒子内メソ孔の形成による階層構造の構築を検討した[3]。その結果、塩基処理によって階層構造 YNU-5 を構築し、触媒性能を向上させることに成功したので報告する。

2. 実験

YNU-5の焼成体の塩基処理の典型的な手順を次に示す。YNU-5の焼成体(YFI_calと表記)1.0 gを0.2 mol L⁻¹ NaOH水溶液60 mLに懸濁させ、105°Cの油浴で加熱しながら1 h 攪拌した。混合物を氷冷、遠心分離後、残渣を水洗し、80°Cで一晩乾燥させた。得られた固体(回収率68~70%)をYFI-BTと呼ぶこととする。YFI-BT固体を0.35 mol L⁻¹または2.0 mol L⁻¹の硝酸水溶液中、130°Cのオイルバスを用いて24 h 加熱した。遠心分離、水洗後、80°C乾燥を経て得た固体をdeAl-[YFI-BT](x)と表記する。括弧内の値xは、ICP-AESによるSi/Al比の分析値である。触媒性能に対する階層構造の影響を知るために、通常のYNU-5も同じ条件下で脱Alし、deAl-YFI(x)を得た。

3. 結果と考察

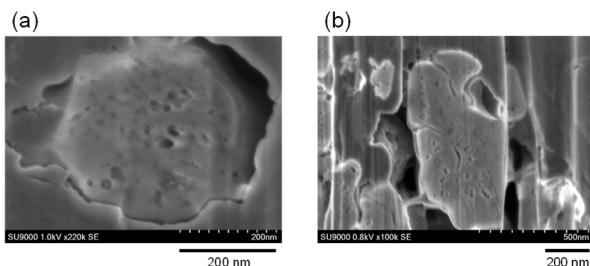


Fig. 1. FE-SEM images of YFI-BT showing the cross-sectional structures: examples of mesopore channels approximately (a) vertical to and (b) parallel to cross-sections.

YNU-5 サンプルは、塩基および酸処理後も高い結晶性を保ち、YFI 骨格に特徴的な粉末 XRD パターンを与えた。結晶形態とサイズはYFI-calとYFI-BTの間で違いが見られなかったが、Fig. 1のFE-SEM像は、メソ孔の存在を示唆している。また、窒素吸着等温線およびそれに基づく一連の解析によってもメソ孔の存在が明瞭に示された。さらにNH₃-TPDにより、塩基処理・酸処理を経ても酸点が損なわれていないことも明らかとなった。

固定床流通反応装置を用いたヘキサン接触分解の結果をFig. 2に示す。Fig. 2aのdeAl-YFI(35)の結果と比較し、deAl-[YFI-BT](35)では明らかに転化率が増加した(Fig. 2b)。階層構造によって、炭素析出が起こってもなお活性低下が抑制されることがわかった。YFI(75)およびdeAl-[YFI-BT](61)のレベルまで脱Alすると、いずれも炭素析出による活性低下が抑制された。この場合でも、階層構造がヘキサン転化率の向上に寄与していると考えている(Fig. 2c, 2d) [3]。

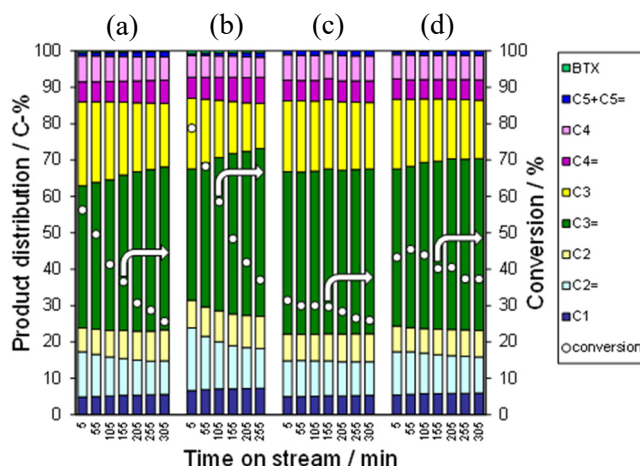


Fig. 2. Product distribution and conversion of hexane over (a) deAl-YFI(35), (b) deAl-[YFI-BT](35), (c) deAl-YFI(75) and (d) deAl-[YFI-BT](61). The number in the parentheses is Si/Al ratio.

Reaction conditions: catalyst, 100 mg; temperature, 550 °C; W/F, 19.6 g-cat h (mol-hexane)⁻¹; He gas flow rate, 40 cm³ (N.T.P.) min⁻¹.

4. 参考文献

- [1] N. Nakazawa, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Yoshida, Q. Han, S. Inagaki, Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017).
- [2] N. Nakazawa, Y. Yoshida, S. Inagaki, Y. Kubota, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66 (2019).
- [3] Q. Liu, R. Sugimoto, S. Inagaki, Y. Kubota, *Chem. Lett.*, **50**, 1725 (2021).

CON 型ゼオライトにおける界面活性剤の共存効果と MTO 触媒性能

(東京工業大*) ○澤田 真人*・松本 剛*・保田 修平*・
野村 淳子*・横井 俊之*

1. 緒言

石油系資源によらない低級オレフィンの製造プロセスとして Methanol-to-olefins (MTO) 反応が、その重要性を増して来ている。MTO 反応用の固体酸触媒として、小細孔または中細孔を有する CHA 型や MFI 型ゼオライト材料がよく検討されてきている。我々は、中細孔と大細孔の両方を有する CON 型ポロアルミノシリケート型ゼオライト (CIT-1) が、MTO 反応において高いプロピレン選択性を示すことを見出している¹⁾。さらに、カチオン性界面活性剤である臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) 存在下での水熱塩基処理により、粒子内メソ細孔形成に起因して分子拡散性が向上し、触媒寿命が長寿命化することを報告している²⁾。しかし、このようなポスト処理を含む多段階合成を必要としない、触媒の直接合成法の開発が望まれる。

本研究では、長い MTO 触媒寿命を有する CON 型ゼオライトの直接合成法の開発を目的に、界面活性剤を共存させた合成ゲルからの CON 型ゼオライトの合成と、その基礎物性および MTO 触媒特性に関して詳細に検討を行なった。

2. 実験

Cab-O-Sil (M7D, Si 源), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Al 源), H_3BO_3 (B 源), NaOH, N, N, N, -トリメチル(-)-cis-ミルタニルアンモニウムヒドロキシド, CTAB, および 2wt% CIT-1(seed)を含む合成ゲル (仕込み Si/Al 比 = 200, 313, 400, 500 or 600, Si/B 比 = 10) を調製し、170 °C, 7 日間水熱合成した。得られた試料をアンモニウムイオン交換した後、600 °C で焼成した。最終的に得られた試料の同定と基礎物性は、ICP-AES, XRD, SEM, 窒素吸着法, および TPD により測定した。

3. 実験結果および考察

合成ゲル中での CTAB の共存, 非共存に関わらず, 調製した全ての試料はいずれも CON 型骨格に特徴的な XRD パターンを示し, CON 型ゼオライト構造の形成を確認した。得られた CON 型ゼオライトの基礎物性測定結果においては, 合成ゲル中に CTAB を添加した試料において, 添加していない試料よりも外表面積が増大する傾向が確認され, 特にその効果は仕込 Si/Al 比が 400 の試料で顕著であることが判明した (Table 1)。そこで,

CTAB を添加した試料 (CIT-1_C_400) としていない試料 (CIT-1_400) の MTO 触媒特性を検証した (Fig. 1)。いずれも生成物分布に顕著な差異は無いものの, CIT-1_C_400 の方が CIT-1_400 よりも転化率の低下が遅く, 触媒寿命が長寿命化していることが確認された。これらの結果は, 触媒調製時の界面活性剤の共存が, 触媒の粒子形態と MTO 触媒特性に影響を及ぼすことを明確に示唆するものである。

当日は, 触媒の基礎物性と MTO 触媒特性に及ぼす界面活性剤効果の詳細に関して議論する。

Table 1. Physicochemical properties of CON-type zeolite catalyst

CIT-1_	Si/Al ^a	Si/B ^a	酸量 ^b	比表面積 ^c	ミクロ孔容積 ^c	外表面積 ^c
	—	—	/mmol g-cat ⁻¹	/m ² g ⁻¹	/cm ³ g ⁻¹	/m ² g ⁻¹
313	341	31	0.026	600	0.22	53
C_313 ^d	353	29	0.023	640	0.22	102
400	431	31	0.018	591	0.22	59
C_400 ^d	411	28	0.016	625	0.21	113
500	525	30	0.014	599	0.23	58
C_500 ^d	534	29	0.013	627	0.22	102

^a ICP-AES, ^b NH₃-TPD, ^c N₂ ads., ^d catalyst prepared from the gel containing CTAB

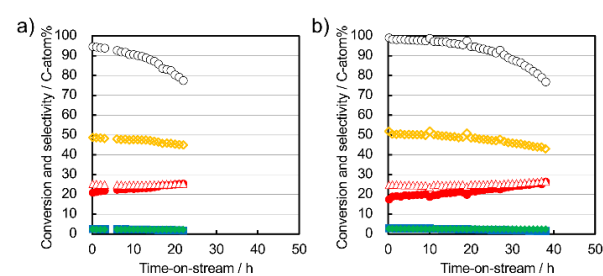


Fig. 1. MTO reaction over a) CIT-1_400 and b) CIT-1_C_400 (50 mg catalyst, 50 % MeOH diluted in N₂ (9.4 mL min⁻¹) WHSV = 15 h⁻¹, W/F = 2.1 g h mol⁻¹, 500 °C, ○: conversion, ■: C2=, ◇: C3=, ▲: C4=, ◆: C1-C4 paraffins, ●: C5s).

1) T. Yokoi *et al.*, *ACS Catal.*, **5**, 4268 (2015).

2) T. Yokoi *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 4293 (2020)

Functional materials

[1B14-18] Functional materials(2)

Chair:Satoshi Inagaki(Yokohama National Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 2:45 PM - 4:00 PM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[1B14] Development of a novel route for TUN-type zeolite synthesis and its catalytic properties

○Yao Lu¹, Feiyu Qin¹, Yong Wang¹, Junko Nomura Kondo¹, Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

[1B15] Methane oxidative conversion to lower olefin via methanol over metal-containing zeolite catalyst

○Kengo Nakamura¹, Shuhei Yasuda¹, Takeshi Matsumoto¹, Junko Nomura Kondo¹, Mizuho Yabushita², Ryota Osuga², Atsushi Muramatsu², Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Tech, 2. Tohoku University)

3:00 PM - 3:15 PM

[1B16] Synthesis of Ti_2O_3 from TiO_2 with different particle size and morphology

○Asako Iwamoro¹, Masanori Nagao¹, Ryoichi Otomo², Yuichi Kamiya² (1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 2. Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)

3:15 PM - 3:30 PM

[1B17] Development of highly loading amine-immobilized silica for solid CO_2 sorbent

○Miori Kataoka¹, Soichi Kikkawa^{1,2}, Seiji Yamazoe^{1,2,3} (1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries (ESICB), Kyoto University, 3. Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (JST))

3:30 PM - 3:45 PM

[1B18] QM/MM ONIOM calculations for Methane to Ethylene Conversion inside Coinage-Metal Containig ZSM-5 zeolites

○Keigo OISHI¹, Takashi YUMURA¹ (1. Kyoto Institute of Technology)

3:45 PM - 4:00 PM

TUN 型ゼオライトの新規合成法の開発と酸触媒反応特性

(東工大) 〇陸 遥^{りく よう}, Qin Feiyu, Wang Yong, 野村 淳子^{のむら じゅんこ}, 横井 俊之^{よこい としゆき}

1. 緒言

3 次元中細孔構造を有する TUN 型ゼオライト (TNU-9) は ZSM-5 (MFI) と構造が似ているため、様々な応用が期待されている。TNU-9 はアモルファス原料を用い、結晶化過程において MWW 型層状中間相を経由して合成される¹⁾。一方、アモルファス原料の代わりにゼオライトを合成出発原料とするゼオライト転換法が注目されており、結晶化時間の短縮化、有機構造規定剤 (OSDA) の使用量の低減化などが期待されている。本研究では、MWW 型ゼオライトである MCM-22 (Si/Al = 11 ~ 40) 及び ITQ-1 (Si/Al = ∞) を出発原料とした新規な TUN 型ゼオライトの合成を試み、その物性ならびに酸触媒性能を TNU-9 と比較した。

2. 実験

MWW 型 MCM-22 (Si/Al = 11 ~ 40) 及び ITQ-1 (Si/Al = ∞) は既報^{2), 3)}の合成条件に基づき 150 °C でそれぞれ 5 と 6 日間水熱処理により合成し、焼成したものを出発原料として用いた。また HS-40 又は Al(NO₃)₃・9H₂O を所要の Si/Al 比に達するように添加した。1,4-MPB (1,4-Bis(N-methylpyrrolidinium)butane) を OSDA とし、TNU-9 を種結晶として用いた。出発原料である MWW 型ゼオライトの Si/Al 比をはじめ、母ゲルの Si/Al 比、OSDA の量、Na の量、水の量、種結晶の量、水熱合成温度などの合成パラメータが TUN 型ゼオライトの結晶化に及ぼす影響を検討した。得られた TUN 型ゼオライト純相を TUN-mww(x) とする (x : MWW 型ゼオライトの Si/Al 比)。比較として TNU-9 を既報¹⁾に従い、アモルファス原料から 160 °C、14 日間の水熱処理により合成した。

TUN-mww(x) と TNU-9 の触媒性能評価は *n*-hexane の接触分解反応により行った。固定床流通式反応装置を用い、*n*-hexane の接触時間 (W/F) は 3.25 g-cat. h mol⁻¹ とした。反応は 500 ~ 600 °C で行い、生成物は GC-FID を用いて分析した。

3. 結果および考察

TNU-9 の結晶化過程において、水熱処理 7 日では MWW 型中間相 (Si/Al = 11.5)、14 日では TUN 相が得られた。それに対し、MCM-22 (Si/Al = 11) を出発原料とした場合、7 日間で純相の TUN-mww(11) の合成に成功した (Fig. 1)。TNU-9 と TUN-mww(11) の Si/Al 比はそれぞれ 14.2 と 14.6 であった。合成条件を精査した結果、出発原料の Si/Al 比、ゲルの Si/Al

比、水熱合成温度などの合成パラメータは TUN 型ゼオライトの生成に影響を及ぼすことが分かった。特に水熱合成温度の影響が大きく、160 °C では出発原料の一部が固体として残ってしまうが、170 °C では最短 5 日間、180 °C では最短 3 日間で純相の TUN-mww(11) を得ることができると分かった。各合成パラメータが及ぼす影響の詳細については当日報告する。

n-hexane 接触分解反応における初期活性を Fig. 2 に示す。TNU-9 と TUN-mww(11) は同程度の初期活性を持つことが分かった。以上より、MWW 型ゼオライトを合成原料にした新しい TUN 型ゼオライトの調製手法の開発に成功した。

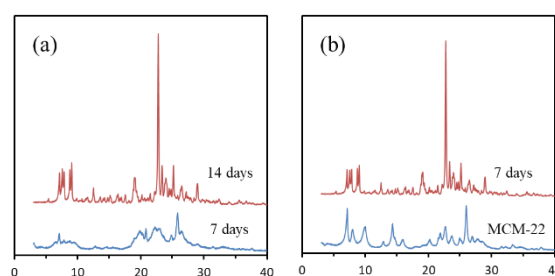


Fig. 1 XRD patterns of (a) TNU-9 samples after 7 and 14 days for hydrothermal treatment and (b) TUN-mww(11) obtained after 7 days for hydrothermal treatment.

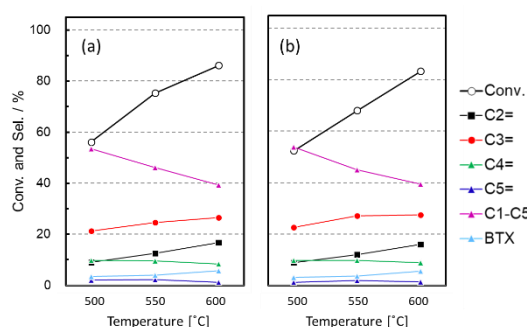


Fig. 2 Conversion and selectivities in *n*-hexane cracking reaction at first 5 min at 500, 550, and 600 °C, over (a) TNU-9 and (b) TUN-mww(11) zeolites.

- 1) S. B. Hong *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10870 (2007).
- 2) A. Corma *et al.*, *Zeolites*, **16**, 7 (1996).
- 3) M.A. Camblor *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 44-51 (1998)

メタン転換用ゼオライト触媒の開発 —メタノール経由型炭化水素合成—

(東京工業大*・東北大**) ○中村 研吾*・保田 修平*・松本 剛*
 のむら じゅんこ*・やぶした みずほ*・おおすが りょうた**・むらまつ あつし*・よこい としゆき*
 ・野村 淳子*・藪下 瑞帆**・大須賀 遼太**・村松 淳司**・横井 俊之*

1. 緒言

近年、メタンを直接メタノールへと変換する触媒プロセス (MTM 反応) が注目されている。しかし MTM 反応にはメタノールの過酸化に起因するメタノール生成量の頭打ちが問題点として指摘されている¹⁾。一方で、ゼオライトのブレンステッド酸点を活性種とする methanol to olefins (MTO) 反応はメタノールを基礎化学品である低級オレフィンに変換する反応である。本研究ではメタン活性種とブレンステッド酸点の両方を持つゼオライトを合成し、触媒として用いることで MTM 反応から MTO 反応を連続的に進行させることができるタンデム型ゼオライト触媒プロセスの開発を目的とした。また、我々は CHA 型ゼオライトの合成原料を変化させることで骨格内 Al 分布を制御できることを見出している^{2),3)}。本研究では骨格内 Al 分布が触媒活性に及ぼす影響⁴⁾についても併せて検討した。

2. 実験

本研究では有機構造規定材を用いずに合成した CHA 型ゼオライトを触媒として用いた。NaOH および KOH の混合水溶液に Si 源として CAB-O-SIL®M-5 を加えた合成ゲルを調製し、合成ゲルに種結晶となる CHA 型ゼオライトを加えて、150 °C で 2 日間水熱合成を行った (CHA-Am)。その後、アンモニウムイオン交換を行った後、Cu イオン交換によって Cu/CHA-Am を得た。また、Si 源として FAU 型ゼオライト (Si/Al = 15) を用いて、同様の水熱合成時間 (CHA-FAU) と処理を施すことで Cu/CHA-FAU を合成した。

CH₄ の部分酸化反応は、固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒を反応管に 100 mg 詰め、アルゴン流通下 500 °C で 1 時間前処理を行った後、反応温度 350 °C にて CH₄, N₂O, H₂O 混合ガス (P_{CH₄} = 0.4 atm, P_{N₂O} = 0.4 atm, P_{H₂O} = 0.08 atm, P_{Ar} = balance) を 25 ml min⁻¹ で供給し、反応を行った。生成ガスを GC-FID 及び GC-TCD にて分析した。

3. 結果と考察

X 線回折パターンより、得られた CHA-Am ならびに CHA-FAU はともに単相で CHA 型構造を有していた。Fig. 1 に調製した試料の ²⁹Si MAS NMR スペクトルを示す。波形分離の結果、Q⁴(2Al) / Q⁴(nAl) の値は CHA-Am では 0.31, CHA-FAU では 0.26 となった (Q⁴(nAl) = (Si(OSi)_{4-n}(OAl)_n)。すなわち、出発

原料によって CHA 型骨格内の Al 分布が異なっていることが分かった。Cu 導入後のサンプルの元素分析の結果より、Cu/CHA-Am は Si/Al = 3.27, Cu/Al = 0.04 であり、Cu/CHA-FAU は Si/Al = 3.46, Cu/Al = 0.03 であった。

Cu/CHA-Am および Cu/CHA-FAU を用いてメタン転換反応を実施した結果を Fig.2(a) に示す。流通時間 70 分以降の生成物分布が大きく異なっており、CHA-Am ではメタノールが主に生成されているのに対して CHA-FAU では低級オレフィンの生成が確認された。また GC-MS の結果(b)から、低級オレフィンを生成した触媒 (Cu/CHA-FAU) でのみ芳香族が確認されており、MTO 反応の進行が示唆された。本発表ではこれらの結果から、反応機構やより高い反応活性を示す金属種の選定などについて議論する。

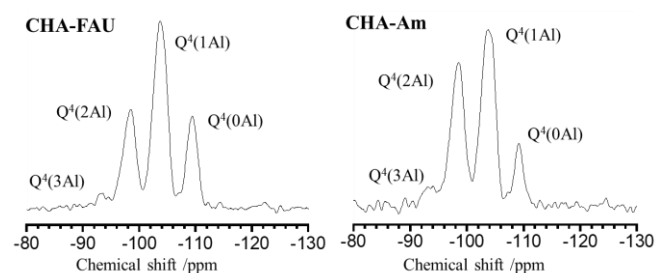


Fig. 1 ²⁹Si MAS NMR spectra of CHA-Am and CHA-FAU

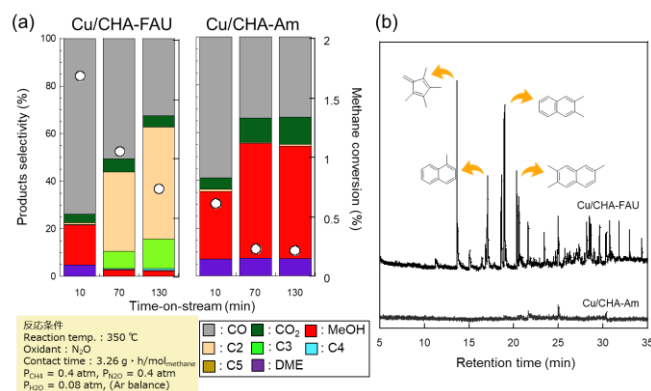


Fig.2 (a) Results of Catalytic conversion of methane over Cu/CHA-Am and Cu/CHA-FAU. (b) GC-MS spectra of catalyst after reaction.

- 1) A. A. Latimer et. al., *ACS Catalysis*, **8**, 6894 (2018).
- 2) T. Nishitoba et. al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 3914 (2018).
- 3) R. Gounder et. al., *Chem. Mater.*, **28**, 2236 (2016).
- 4) W. F. Schneider et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 6028 (2016).

粒子径および形態の異なる TiO_2 から合成した Ti_2O_3 の合成

（北海道大学大学院環境科学院*・地球環境科学研究所**）

いわたあさこ ながおまさのり おおともりょういち かみやゆういち

○岩本麻子*・長尾昌紀*・大友亮一**・神谷裕一**

1. 緒言

低原子価チタン酸化物 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の一種である Ti_2O_3 は 3 価チタンの酸化物であり、 TiO_2 とは異なる構造や物性を有する。従来、 Ti_2O_3 の合成法として、 H_2 や CaH_2 等を用いて TiO_2 を還元する方法が開発されているが、1000 °C 以上の高温を要すること、あるいは生成物中に異種元素の不純物が残留することなどの問題があった。

我々は、 TiH_2 を還元剤に用いてルチル型 TiO_2 を還元する合成法を開発している。¹ この方法では、従来法と比較すると低温で簡便な操作により Ti_2O_3 を合成することが可能であり、還元剤がチタン化合物であるため生成物中に異種元素の不純物が残留しない利点がある。また、ルチル型 TiO_2 の球状の粒子形態が保持されたまま、 Ti_2O_3 が生成する特徴があった。本研究では、この特徴を利用して、粒子形態の異なるルチル型 TiO_2 やアナタース型 TiO_2 を原料に用いた Ti_2O_3 の合成を検討した。

2. 実験

5 種の市販品 TiO_2 を原料として用い、粒子形態およびサイズを組合せそれぞれ Rod, Sphere-155, Sphere-60, Sphere-15, Sphere-5 と呼称する。 TiO_2 と TiH_2 を所定のモル比で摩砕混合し、前駆体を調製した。前駆体を真空排気下で 670 °C、24 時間加熱

保持をすることで Ti_2O_3 を合成した。得られた試料は、X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM)、窒素吸脱着測定等で評価した。

3. 結果と考察

TiO_2 原料それぞれに対して最適な $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ 仕込みモル比を検討した結果、Rod, Sphere-155, Sphere-60, Sphere-15, Sphere-5 ではそれぞれ 2.8, 2.8, 2.6, 2.1, 1.4 で最も単相に近い Ti_2O_3 が合成できた。主な結晶相がアナタース型であった Sphere-60 および Sphere-5 を用いた場合にも Ti_2O_3 が得られ、ルチル型以外の TiO_2 原料からも Ti_2O_3 を合成できることが確認できた。いずれの TiO_2 原料でも量論比 ($\text{TiO}_2/\text{TiH}_2=3.0$) より過剰の還元剤を要した。この理由として、 TiO_2 原料中のヒドロキシ基が加熱過程で縮合して発生した H_2O が還元剤の一部を酸化してしまうことが考えられた。 TiO_2 原料と合成した Ti_2O_3 について SEM 観察を実施したところ (Figure 1), Rod および Sphere-155 では、 TiO_2 原料の形態を保持した Ti_2O_3 が生成した。他 TiO_2 原料では、粒子径がやや拡大していたが、概ね形態の保持された Ti_2O_3 が生成した。

1) M. Nagao, S. Misu, J. Hirayama, R. Otomo, Y. Kamiya, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, **12**, 2539–2547 (2019)

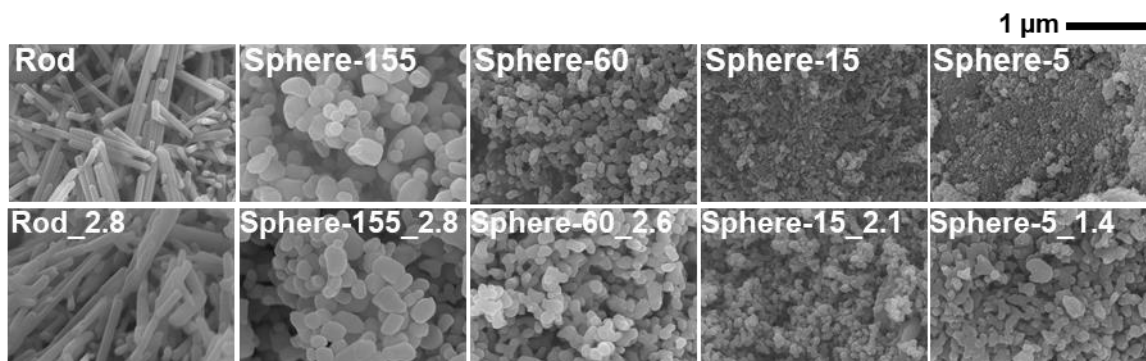


Figure 1 SEM images of (top) TiO_2 precursor and (bottom) Ti_2O_3 .

固体 CO₂ 吸収剤を志向したシリカ表面への高密度アミン修飾

○片岡 実織¹・吉川 聡一^{1,2}・山添 誠司^{1,2,3}
(都立大院理¹・京大 ESICB²・JST さきがけ³)

1. 緒言

大気中の CO₂ 濃度の低減は世界的に取り組むべき目標の 1 つであり、大気中からの CO₂ の直接回収(DAC)が注目されている。CO₂ の回収・貯留技術にはアミンなどの吸収剤を用いた化学吸収法が古くから検討されており、中でも固体表面に化学的にアミンを修飾した固体 CO₂ 吸収剤は回収・再生が容易である。また、大気中の水蒸気への耐性を有しており、DAC に有望な材料群である¹。本材料群ではアミノ基の CO₂ 吸収への利用効率や重量あたりの CO₂ 吸収量が重要な評価指標だが、アミノ基を高密度に修飾することで高いアミノ基利用効率を示すことが報告されている²。一方で、シリカ表面とシラン化剤の反応によりアミノ基を修飾する方法では、重量あたりの CO₂ 吸収量の向上には限界がある。本研究では、高いアミノ基利用効率で低濃度 CO₂ を吸収する固体吸収剤の開発を目的として、ゾル-ゲル法により高密度なクロロプロピル基を有するシリカを合成し、ジアミンのアルキル化により高密度なアミノ基を有するシリカ表面を設計した。

2. 実験

既報³を参考にゾル-ゲル法を用いてクロロプロピル基を有するシリカ(SiO₂-Cl)を調製した。得られた SiO₂-Cl と過剰量のエチレンジアミン(H₂N(CH₂)₂NH₂, EDA)をトルエン中で還流し、洗浄・乾燥させて EDA 修飾シリカ(SiO₂-EDA)を得た。試料の評価は元素分析、熱重量質量分析(TGA-MS)により行った。CO₂ 吸収特性は固定床流通式の反応装置を用いて評価した。0.1 g の SiO₂-EDA を N₂ 流通下、80 °C で前処理した後、400 ppm CO₂ 10 mL/min を流し、下流の赤外分光光度計により CO₂ 濃度を測定した。

3. 結果と考察

元素分析により SiO₂-Cl の C 含有量(18.83 mass%)を評価し、クロロプロピル基の修飾量は 5.2 mmol/g であり、原料のほとんどがシリカ中に固定されたことを確認した。さらに、N 含有量

(5.54 mass%)から SiO₂-EDA が 2.0 mmol/g の末端アミノ基を有しており、SiO₂-Cl の約 38 % のクロロプロピル基をアルキル化したことを確認した。Fig. 1 に SiO₂-EDA の昇温に伴う重量減少を示す。質量分析から、75 °C 付近の重量減少を H₂O 及び CO₂ の脱離に、240 °C 付近の重量減少をアミノ基を含む有機官能基の分解に帰属した。有機官能基が EDA の沸点(116 °C)より高温で分解したことから、EDA がアルキル化によりシリカ表面に化学的に固定されたこと、また、高い熱安定性を有することを示された。

Fig. 2 に SiO₂-EDA の CO₂ 吸収特性を示す。400 ppm CO₂ を 100 % の除去効率で 100 分間にわたって吸収した。また、末端アミンの利用効率は 10 % であった。以上より、低濃度 CO₂ を吸収できる固体吸収剤の合成に成功した。本手法は種々のアミンに汎用的に用いることができる。現在、アミノ基の CO₂ 吸収への利用効率を高めるため、修飾するアミンの種類やアミノ基密度の向上を検討している。

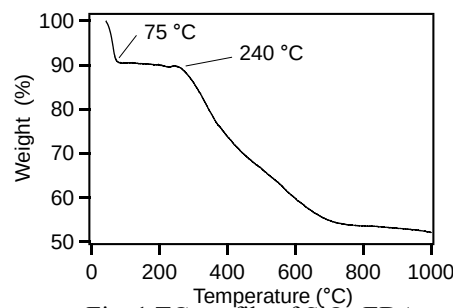


Fig. 1 TG profile of SiO₂-EDA.

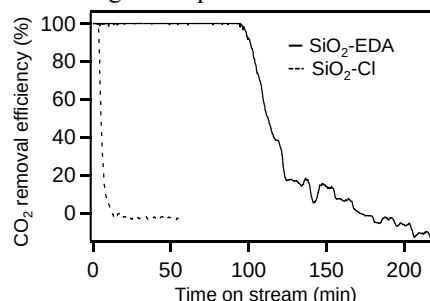


Fig. 2 Removal efficiency of 400 ppm CO₂ over SiO₂-EDA.

- 1) E. S. Sanz-Perez *et al.*, *Chem. Rev.* **116**, 11840 (2016).
- 2) N. Hiyoshi *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **84**, 357 (2005).
- 3) H. Miura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 1636 (2019).

QM/MM ONIOM 法を用いた貨幣金属含有 ZSM-5 による メタン-エチレン変換反応の探索

(京都工芸繊維大学) ^{おおいし けいご ゆむら たかし} 大石 圭悟・湯村 尚史

1. 緒言

メタンは工業的に化成品の出発原料として利用されるが、その変換には高いエネルギーを要する。このため、メタンを効率的に変換する触媒の開発が必須である。その有望な候補として銀含有 ZSM-5 ゼオライト (Ag-ZSM-5) が挙げられる。実際、NMR 測定によって Ag-ZSM-5 内部でのメタン-エチレン変換が調査され、エタンを経由した反応経路が提案されている¹⁾。しかし、その反応の詳細は明らかにされていない。そこで、本研究では QM/MM ONIOM 計算を用いて Ag-ZSM-5 内部でのメタン-エチレン変換反応を追跡した。さらに、銅および金を含有した ZSM-5 ゼオライト (Cu-ZSM-5 および Au-ZSM-5) についても同様に解析を行い、触媒活性を比較した。

2. 計算条件

QM/MM ONIOM 計算を用いて、2 分子のメタンを貨幣金属含有 ZSM-5 内部に順次導入し、その反応を追跡した。局所安定構造および遷移状態 (TS) のエネルギーを計算し、ポテンシャルエネルギー曲面を作成した。QM 計算に汎関数を M06L とした密度汎関数法計算を用いた。その際、貨幣金属に SDD 基底関数、他の原子に 6-31G (d,p) 基底関数を用いた。MM 計算の力場に Universal Force Field を適用した。

3. 計算結果および考察

ONIOM 計算によって得られた貨幣金属含有 ZSM-5 内部でのメタン-エチレン変換の反応経路を Scheme 1 に示す。この反応は大きく 3 段階に分けられる。まず、2 分子のメタンのそれぞれ 1 本の C-H 結合が TS1 および TS2 において逐次的に活性化され、ジメチル金属カチオン ($[M(CH_3)_2]^+$) が生成する。

この生成した 2 つのメチル基がカップリングすることでエタンを生成する (TS3)。その後、エタンの 2 本の C-H 結合が TS4 および TS5 において逐次的に開裂してエチレンが生成する。これら ZSM-5 内部での変換反応では、ゼオライト骨格に Brønsted 酸点が形成される Ag-ZSM-5 および Cu-ZSM-5 と、それが形成されない Au-ZSM-5 に分類される。この違いは貨幣金属と炭素との電気陰性度の差で理解できる。

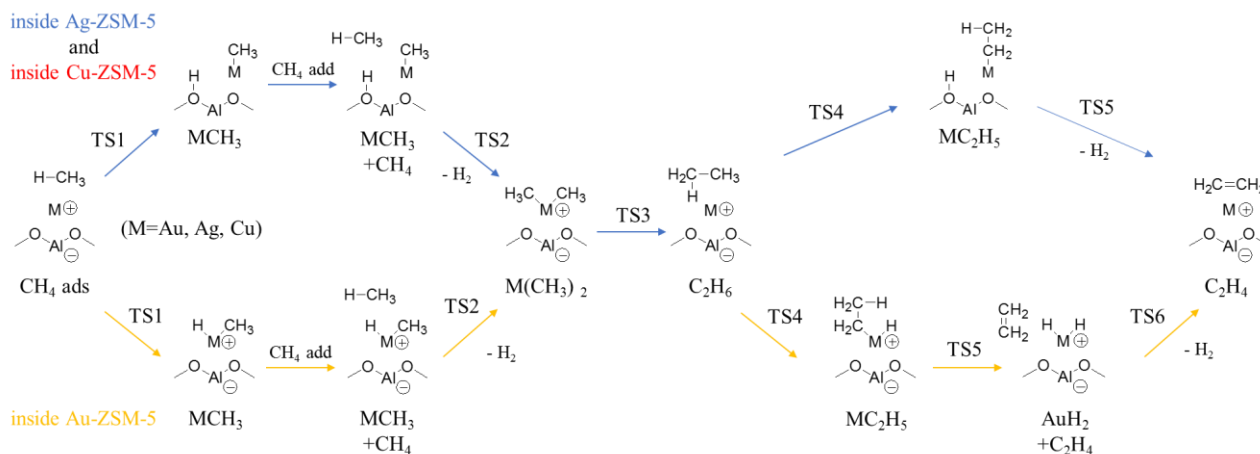
次に、初期状態を基準とした遷移状態の相対エネルギーに注目した (Table 1)。Table 1 より、Ag-ZSM-5 および Au-ZSM-5 のメタン-エチレン変換反応では 2 分子目のメタンの C-H 結合の開裂 (TS2) が律速段階であるが、Cu-ZSM-5 ではエタンの 2 本目の C-H 結合の開裂 (TS5) が律速段階であった。この律速段階での遷移状態のエネルギーの比較より、Cu-ZSM-5 がメタン-エチレン変換に最適な触媒であると考えられる。一方、エタンからエチレン生成までの遷移状態に注目すると、エタン-エチレン変換の触媒として Au-ZSM-5 が有効であるといえる。

Table 1. Relative Energies of TSs from the Initial State (Unit in kcal mol⁻¹).

	TS1	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6
Ag-ZSM-5	27.9	60.0	32.9	18.9	51.8	
Cu-ZSM-5	13.8	43.1	16.9	12.7	45.6	
Au-ZSM-5	-5.8	50.3	35.5	7.5	12.8	18.9

1) A. A. Gabrienko *et al.* *J. Phys. Chem. C*, **117**, 7690 (2013)

Scheme 1. Reaction Pathways of the Methane to Ethylene Conversions inside Coinage-Metal containing ZSM-5 zeolites (blue allow; Ag-ZSM-5, red allow; Cu-ZSM-5, yellow allow; Au-ZSM-5).



Separation technology

[1E05-08] Separation technology

Chair: Shuhei Ogo (Kochi Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 10:30 AM - 11:30 AM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E05] Separation of high pressure organic liquid through zeolite membranes

○Mikihiro Nomura¹, Kazuki Kamata¹, Masahide Matsuoka¹, Katsunori Ishii¹ (1. Shibaura Institute of Technology)

10:30 AM - 10:45 AM

[1E06] Synthesis of ethyl acetate by membrane reactor using AEI-type zeolite membrane

○Yuma Sekine¹, Motomu Sakai², Masahiko Matsukata^{1,2,3} (1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University, 3. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University)

10:45 AM - 11:00 AM

[1E07] Development of MIL-96 monolith for CO₂ adsorption and desorption

○Hayata Hori¹, Motomu Sakai², Takaya Matsumoto³, Tsuyoshi Asano³, Masahiko Matsukata^{1,2,4} (1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University, 3. ENEOS Corporation, 4. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University)

11:00 AM - 11:15 AM

[1E08] Investigation of dehydration performance from products of Fischer-Tropsch synthesis by ZSM-5 membrane

○Naoto Chihara¹, Motomu Sakai², Masahiko Matsukata^{1,2,3} (1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University, 3. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University)

11:15 AM - 11:30 AM

ゼオライト膜による有機液体高压透過分離

(芝浦工大)

○^{のむらみきひろ}野村幹弘, ^{かまたかずき}鎌田一輝, ^{まつおかまさひで}松岡正秀, ^{いしいかつり}石井克典

1. 緒言

逆浸透膜は、海水淡水化などで用いられている効率的な分離方法である。これまでは、高分子膜が開発されてきたが、近年、耐薬品性、耐圧性に優れた無機膜[1]も着目されてきている。近年、炭化水素の蒸留分離の置き換えを目的とし、炭化水素溶液の逆浸透分離が注目されてきている。しかし、ゼオライト膜を用いた有機液体透過分離は、ほとんど検討されていない。そこで、本研究の目的は、高压液体透過用 MFI ゼオライト膜の開発とした。有機液体と共に水系の高压液体透過試験も行った。

2. 実験

MFI膜は二次成長法により製膜した。多孔質基材上に種結晶をディップ法で2~3回塗布後、TMOS : TPABr : H₂O : NaOH = 1 : 0.2 : 200 : 0.07(mol mol⁻¹)の合成ゲルを用い、180°C20h水熱合成を行った。構造規定剤を除去するために500°Cで15h焼成を行った。有機溶液系による膜の液体透過試験性能評価は、10%~95%のMeOH/TOL混合用溶液を、操作圧力6.0 MPa、供給量10 mL min⁻¹にて行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に MeOH/TOL 高压透過試験における、MeOH 濃度依存性を示す。供給液の MeOH 濃度が 75%以上の時、全ての供給液において、透過液は MeOH 選択性を示し、最大で供給液組成が MeOH/TOL=95/5 の時、分離係数 39.8[-]を示した。MFI ゼオライトは疎水的であり、TOL の吸着性が高いと考えられる。そのため、分子径の小さい MeOH を優先的に透過することから、分子ふるいによって分離していると考えられる。供給液の MeOH 組成の上昇と共に透過流束は上昇した。透過流束の、最大は 0.794[kg m⁻² h⁻¹]であった。一方、MeOH 供給濃度が 75%未満では透過が観察されなかった。この場合、浸透圧が操作圧力以上になっていると考えられる。

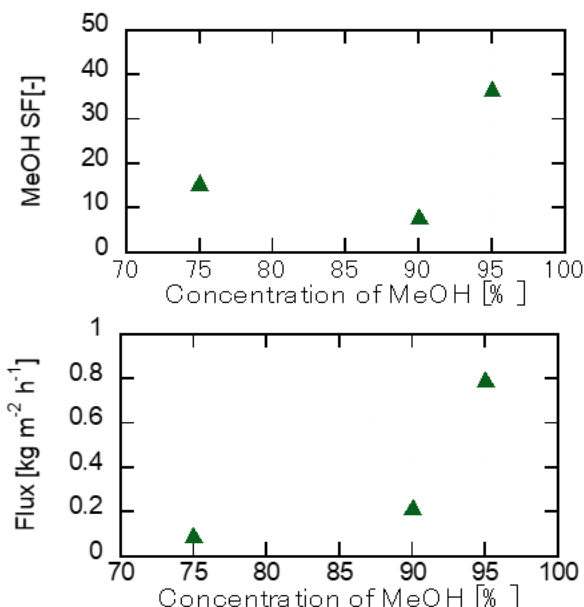


Fig. 1 Methanol separation factor and flux of methanol/toluene mixture through the MFI zeolite membrane

次に、500ppm のグルコースおよび、K⁺、Li⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺の硫化物・塩化物溶液を用いて高压液体透過試験を行った。すべてのイオンにおいて約 85%以上の高い阻止率を示した。また、硫化物イオン溶液より塩化物イオン溶液の阻止率が高い傾向にあった。一方、中性分子であるグルコールでは、阻止率は約 50%であった。この阻止率の違いは、膜の荷電の影響によるものだと考えられる。そこで、MFI 粉末のゼータ電位を測定したところ負電荷を有した。このことから、ゼオライト表面の水酸基などの負電荷により、イオンが阻止されたと考えられる。

以上、ゼオライト膜にて、分子ふるい性能により、有機液体高压透過分離が可能であることを示した。また、水系の分離では、表面荷電の影響により、イオンの阻止が可能であることがわかった。

[1] K. Ishii et al., Membranes, 9, (2019) 94

AEI 型ゼオライト膜を用いた 酢酸エチル合成膜反応器の開発

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)

○関根 悠真*・酒井 求**・松方 正彦* ** **

1. 緒言

溶剤や高分子材料などに利用されるエステルは一般にアルコールとカルボン酸の脱水縮合により生成される。この反応は可逆反応であり、生成物の収率は熱力学的な制約を受ける。代表的なエステルである酢酸エチルの工業的な生産では、回分式反応器にアルコールを過剰量添加して生成物が進行する方向に平衡を移動させることで収率を向上させているが、生成物の分離精製過程でエネルギー消費が大きいことが課題である。そこで反応器に比較的省エネルギーな分離プロセスである膜分離技術を導入した膜反応器により、反応系から水を連続的に除去することで平衡を移動させ、酢酸エチル収率の向上を省エネルギーに実現することが可能である。我々は分離膜として高い水の選択性と透過度が期待される AEI 型ゼオライト膜の合成と膜反応器による酢酸エチル合成を行い、膜の分離性能が生成物収率に与える影響について検討した。

2. 実験方法

まず二次成長法により、AEI 膜を合成するために AEI 粉末の合成を行った。合成した AEI 粉末を粉砕して得られた種結晶を α - Al_2O_3 支持体上に担持させ、合成ゲル組成比 $1.0\text{SiO}_2 : 0.010\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.1\text{Na}_2\text{O} : 0.50\text{Tetramethylpiperidinium hydroxide} : 29.2\text{H}_2\text{O}$ にて 433 K で 24 h、水熱合成を行うことで AEI 膜を合成した。得られた膜の性能評価として XRD、He、 SF_6 透過試験、水/酢酸浸透気化分離(PV)試験を行った。PV 試験では水/酢酸の等モル混合溶液を原料とし、膜温度 343 K として、AEI 膜の分離性能について検討した。次いで AEI 膜を用いた膜反応器試験による酢酸エチル合成を行った。363 K における平衡組成の原料を 0.1 ml min^{-1} で供給し、膜の外側に Amberlyst-15 を 0.2 g 程度充填させ、反応温度 363 K としてフロー条件における膜反応器試験を行った。

3. 結果および考察

上記の方法により合成した AEI 粉末および AEI 膜について、XRD にて AEI 構造を確認した。さらに He、 SF_6 透過試験を用いて膜が緻密であることを確認した。Fig.1 に焼成した AEI 膜を用いた水/酢酸等モル溶液に対する PV 試験結果を示す。PV 試験の結果、真空引き開始から 5.5 h 後で水の透過度が $1.23 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となり、水/酢酸の分離係数 145 を示した。これにより AEI 膜が高い水の選択性と

透過性を示すことを確認し、さらに AEI 型ゼオライトが酢酸水溶液に対してある程度の耐性を持つことを確認した。次いで Fig.2 に AEI 膜を用いた酢酸エチル合成膜反応器試験の結果を示す。AEI 膜を用いて試験を行った結果、原料組成と比較して酢酸エチル割合が増加し、酢酸エチル収率 75.3 % を達成、熱力学的平衡(69 %程度)を上回る酢酸エチル収率が得られた。また表 1 に示すように、3 cm の MOR 膜を用いた報告¹⁾と比較して、低い反応温度条件下で AEI 膜では高い脱水率と酢酸エチル収率が得られたことから、水の分離性能が優れた膜により生成物の収率が向上することを確認した。さらに 363 K における平衡定数を用いて分析を行った結果、AEI 膜を用いた膜反応器試験では非透過側で回収された溶液が平衡状態に達しておらず、今回の反応試験では脱水速度ではなく反応速度が律速であることが判明した。反応が完全に進行して平衡状態に達したと仮定した場合、酢酸エチル収率が 77.1 %まで向上することが示された。

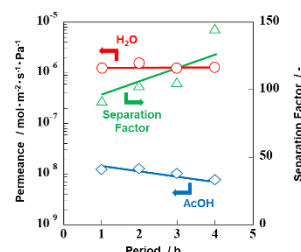


Fig.1 PV test result

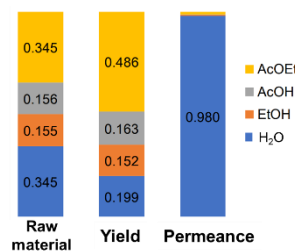


Fig.2 Membrane reactor test result

Table1 Results of membrane reactor with AEI & MOR membrane

Membrane	Reaction temperature / K	AcOEt yield / %	Dehydration percentage / %
AEI	363	75.3	60.3
MOR	403	71.7	21.4

4. 参考文献

1) 野中雄貴, “Na-MOR 膜を用いたメンブレンリアクターによる酢酸エステルのフロー合成修士論文”, 早稲田大学理工学術院 (2020).

CO₂ 吸脱着用 MIL-96 モノリスの開発

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・ENEOS 株式会社***・

早大理工総研****)

○堀 隼太*・酒井 求**・松本隆也***・朝野 剛***
 まつかたまさひこ
 ・松方正彦*, **, ****

1. 緒言

炭素循環型社会の実現に向けて CO₂ 吸着材の開発が必要とされており、その材料として金属イオンと有機配位子で構成され多孔質物質である金属有機構造体(Metal-organic framework, MOF)が注目されている。MOF は高い比表面積を持ち、金属イオンと有機配位子の組み合わせを変えることで、細孔構造や吸着特性を制御することが可能である。しかし、粉体である MOF を吸着材として用いると、飛散し、配管閉塞や圧力損失などが生じるため、吸着材として実用化するには MOF をペレットなどに形づくる賦形化技術の開発が必要である。これまで報告されている MOF の賦形化技術の研究報告例としては、ポリマー複合体¹⁾や MOF 含有ゲル²⁾などが挙げられるが、熱的安定性や機械的強度に課題があった。本研究では、あらかじめ形を持った金属酸化物モノリスを直接 MOF へ転換する手法を提案した。

今回、Al とトリメシジン酸(1,3,5-ベンゼントリカルボン酸)で構成され、高い CO₂ 吸着能が報告されている MIL-96 という MOF のモノリス合成の合成条件の検討を行った。

2. 実験方法

MIL-96 モノリスの原料には、有機配位子としてトリメシジン酸を、金属源として管状の α -Al₂O₃モノリスを用いた。まず 0.083 M トリメシジン酸溶液を調製した。このトリメシジン酸溶液中に、0~1.0 M HNO₃ 溶液になるように HNO₃ を加え、353 K で 80 分間加熱し合成溶液を調製した。その後、オートクレーブに α -Al₂O₃モノリスと調製した合成溶液を入れ、423 K で、1~7 日間水熱合成を行った。水熱合成終了後、冷却したオートクレーブから α -Al₂O₃モノリスを取り出し、水とエタノールの混合溶液で洗浄を行い、乾燥を経て MIL-96 モノリスを得た。得られた MIL-96 モノリスについて、XRD や定容法による CO₂ 吸着試験などのキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に合成前後の XRD パターンを示す。水熱合成後の α -Al₂O₃モノリス上に MIL-96 特有の回折線が見られた。このことから、合成溶液中に Al 源を加えることなく、形を保ったまま α -Al₂O₃を直接 MIL-96 に転換させることに成功した。

Fig. 2 に CO₂ 吸着試験結果を示す。合成前の

α -Al₂O₃モノリスは、CO₂ 吸着能を示さなかったが、合成した MIL-96 モノリスは CO₂ 吸着能を示した。また、HNO₃ を加えずに合成した MIL-96 モノリスは、CO₂ 吸着能を示さなかった。よって HNO₃ を加えて、Al の溶出を促進させることが MIL-96 モノリスの CO₂ 吸着能の発現に重要であることが示唆された。合成溶液組成や合成時間を検討した結果、トリメシジン酸 0.083 M、HNO₃ 0.5 M を合成溶液として、3 日間水熱合成を行うことで、供給圧力 100 kPa 付近での MIL-96 粉末の CO₂ 吸着量の約 68 %程度の吸着能を持つ MIL-96 モノリスの合成に成功した。

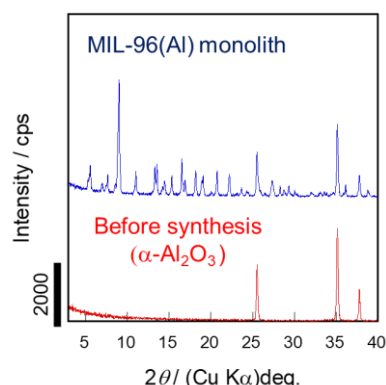


Fig. 1 XRD patterns before and after synthesis

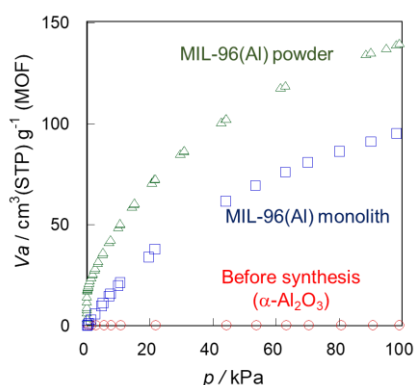


Fig. 2 CO₂ adsorption test

4. 参考文献

- 1) Y. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 5785-5788.
- 2) 山本ら、複合材料及びガス吸着材並びに複合材料の製造方法、WO2018/062504

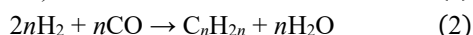
ZSM-5 膜による Fischer-Tropsch 合成 生成物脱水性能の検討

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)

○千原 直人*・酒井 求**・松方 正彦*, **, ***

1. 緒言

近年、パリ協定やSDGsによりCO₂排出削減が求められており、カーボンリサイクルが注目されている。カーボンリサイクルの1つの可能性として、CO₂を原料とした逆水性ガスシフト反応によりCOを製造し、水素と混合することで得られる合成ガスから燃料を製造することが挙げられる。この燃料製造の手法として、Fischer-Tropsch 合成 (FT 合成) がある。FT 合成では、以下の式で示されるように合成ガスからパラフィンやオレフィンが生成する。



本反応では、炭化水素と同時に生成する多量の水により、触媒の酸化劣化や原料の分圧低下による反応速度低下が起こることが知られている¹⁾。したがって、生成物の脱水は FT 合成による燃料製造プロセスの高効率化につながると考えられる。

我々は、FT 合成生成物からの脱水手法として、膜分離技術の応用を考えた。分離膜としては、高温高压に耐えうる耐久性をもち、かつ親水性をもつ膜としてゼオライトの一種である ZSM-5 膜を採用した。本研究では、水熱合成により合成した Na-ZSM-5 膜を用いて、反応条件下での FT 合成生成物からの脱水性能について検討した。

2. 実験方法

FT 合成で用いる触媒 Fe₃O₄/γ-Al₂O₃ は、原料として Fe(NO₃)₃・9H₂O およびγ-alumina を用い、沈殿法により調製した。固定床流通式反応器に組成 H₂/CO = 2/1 の合成ガスを 20 mL min⁻¹ で流通させ、533 K、0.9 MPa の条件で FT 合成の試験を行うことで、調製した触媒の活性を評価した。なお、反応前に 673 K、10 h の水素還元を行った。分離膜として使用する Na-ZSM-5 膜の合成は水熱合成法にて行った。膜の性能評価については、H₂O/CO₂、H₂O/H₂ 二成分蒸気透過分離試験 (H₂O 10 %, 533 K) により行った。最後に、FT 合成生成物を気体状態のまま高压で Na-ZSM-5 膜に供給することで、Na-ZSM-5 膜の脱水性能を検討した。その際、反応条件は活性試験時と同様とし、膜温度を 533 K、膜面積を 6.28×10⁻⁴ m² とした。また、管状支持体の内側に Sweep ガスとして Ar を 20 mL min⁻¹ で流通させた。

3. 結果および考察

まず、沈殿法により調製した触媒の FT 合成に対

する活性を評価するため、活性試験を行った。結果、計 4.5 h における CO の平均転化率は 38.3 % となった。Fig. 1 に活性試験全体での生成物分布を示す。これより連鎖成長確率 α を算出したところ、 $\alpha = 0.583$ となった。この触媒を用いて、FT 合成生成物からの水の透過分離試験を行った。反応の結果としては、CO の平均転化率が 38.5 %、連鎖成長確率が $\alpha = 0.589$ と活性試験時と同様の挙動を示した。Fig. 2 に Na-ZSM-5 膜への供給ガス (Feed)、透過側ガス (Permeate)、非透過側ガス (Retentate) の組成を示す。生成した H₂O 全体の 55.6 % を膜により除去したことで、H₂O の組成が Feed の 9.85 % から Permeate の 25.9 % へと増加した。その際、分離係数を算出すると、H₂O/H₂ = 2.9、H₂O/CO = 5.5、H₂O/CO₂ = 1.3、H₂O/HC = 5.7 となった。したがって、FT 合成反応条件下 (533 K、0.9 MPa)、また FT 合成生成物存在下においても Na-ZSM-5 膜が水透過選択性を有することが示された。

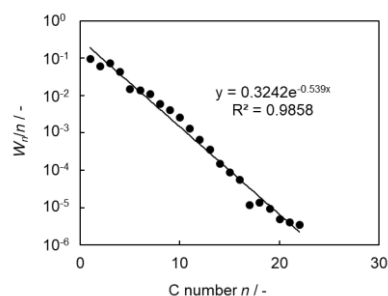


Fig. 1 Product distribution of FT reaction at 533 K, 0.9 MPa.

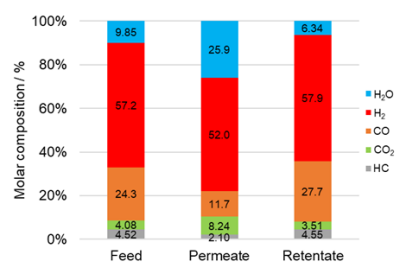


Fig. 2 Molar compositions for feed, permeate and retentate.

4. 参考文献

- 1) M.P. Rohde, G. Schaub, S. Khajavi, J.C. Jansen, and F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.*, **115** (2008) 123-136.

Fine chemicals

[1E01-04] Fine chemicals

Chair: Kiyoshi Kanie (Tohoku Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 9:15 AM - 10:15 AM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E01] Constructing photoredox system with platinum nanoparticles of pyruvate conversion to lactate and revealing the reaction mechanism

○Yu Kita¹, Masanobu Higashi¹, Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)

9:15 AM - 9:30 AM

[1E02] Development of supported iridium catalysts for the synthesis of benzoxazoles via dehydrogenative or hydrogen transfer pathways

Han Yu¹, OKenji Wada¹, Feng Qi¹ (1. Kagawa University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1E03] Preparation of silica supported Pt nanoparticles using immobilized platinum complex on silica

○Toshiki Nishitoba¹, Yusuke Ishizaka², Kazuhiro Matsumoto¹, Katsuhiko Takeuchi¹, Choi Jun-Chul^{1,2} (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba.)

9:45 AM - 10:00 AM

[1E04] Scale-up of Amberlyst A26-Catalyzed Aldol Condensation of α -Tetralone with Benzaldehyde under Continuous-Flow Conditions

○Yasukazu Kobayashi¹, Yasuharu Morii³, Teruhiko Tanaka¹, Nagatoshi Koumura¹, Hajime Kawanami¹, Koichiro Masuda¹, Shun-ya Onozawa¹, Kazuhiko Sato¹, Shū Kobayashi^{2,1} (1. Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 3. EYELA)

10:00 AM - 10:15 AM

白金微粒子を触媒とした ピルビン酸光還元系の構築および乳酸生成機構

(大阪市大) ○紀太^{き た} 悠・東^{ゆう ひがし} 正信・天尾^{まさのぶ あま お} 豊^{ゆたか}

1. 緒言

近年、環境問題の一つであるプラスチック汚染が生態系に深刻な影響を及ぼし、その解決策として生分解性高分子が注目されている。再生可能エネルギーである太陽光と地球温暖化の原因物質である CO_2 から生分解性高分子を合成することができれば、新たな CO_2 利用技術および生分解性高分子合成法の確立につながる。そこで本研究は、生分解性高分子の一つであるポリ乳酸を CO_2 と光エネルギーからピルビン酸、乳酸を経てポリ乳酸の合成を目的とした。本発表は、その過程の中のピルビン酸光還元に基づく乳酸生成に関する研究を報告する。ピルビン酸の光還元には、可視光駆動型水素発生系で用いられる可視光増感剤、電子伝達体およびポリビニルピロリドンで分散した白金ナノ微粒子 (Pt-PVP) からなる光酸化還元系¹⁾を適用した (図 1)。

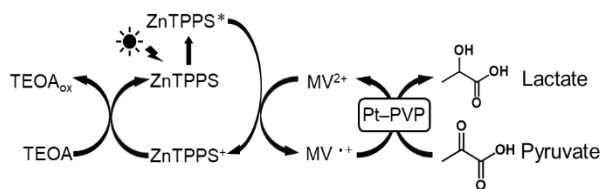


図 1. 電子供与体にトリエタノールアミン (TEOA), 可視光増感剤に亜鉛テトラフェニルポルフィリンテトラスルホナート (ZnTPPS), 電子伝達体にメチルビオローゲン (MV), 触媒に Pt-PVP を用いた可視光駆動型選択的ピルビン酸還元系

2. 実験

TEOA (0.20 M), ZnTPPS (17 μM), MV (1.0 mM), Pt-PVP (白金換算 ; 160 μM) およびピルビン酸 Na (0 ~10 mM) を含む反応溶液にハロゲンランプを光源に用い可視光を照射することで反応を開始した。原料であるピルビン酸および生成した乳酸はイオンクロマトグラフィーにより定量した。

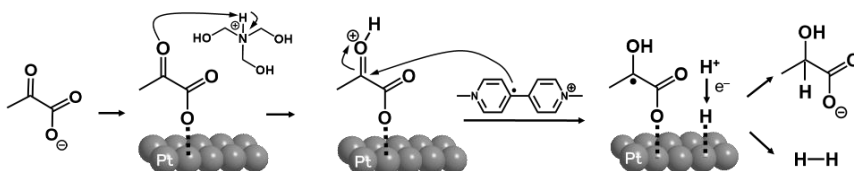


図 2. 推定乳酸生成機構

3. 結果と考察

TEOA, ZnTPPS, MV, Pt-PVP およびピルビン酸 Na (2 mM) を含む反応溶液に可視光を 24 時間照射した結果、光照射時間とともに定常的に乳酸が生成し、ピルビン酸の約 40%が乳酸へと還元された²⁾。

この反応系では、乳酸生成に加え水素生成が同時に進行し、水素は溶媒中のプロトンが白金に吸着して発生したと考えられる。乳酸および水素生成は競争的に進行しており、ピルビン酸初濃度を高くすることで水素生成を抑制し、乳酸生成のみ促進することに成功した。

次に、ピルビン酸光還元系に対する pH の影響を調べた。塩基性条件では乳酸および水素生成の両者ともが抑制された。これは乳酸および水素生成にはどちらもプロトンを必要とするため、プロトン濃度の低い塩基性条件では両者とも抑制されたと考えられる。これに対し酸性条件では、プロトン濃度が高いにも関わらず、水素生成は抑制され乳酸生成のみ促進された。この現象を明らかにするために、プロトン化された TEOA 濃度 ($[\text{TEOAH}^+]$) および乳酸生成の相関関係を調べた。その結果、 $[\text{TEOAH}^+]$ が高くなるにつれて乳酸生成が増加した。酸性条件下では TEOA の大部分が TEOAH^+ として存在しており、ピルビン酸のカルボニル基のプロトン化を促進することが示唆された。したがって、 $[\text{TEOAH}^+]$ の高い酸性条件では乳酸生成が促進されたと考える。

これらの結果を踏まえ、ピルビン酸光還元系に基づく乳酸生成機構を推定した (図 2)。

1) Y. Amao, *ChemCatChem*, **3**, 458 (2011) .

2) Y. Kita, Y. Amao, *New J. Chem.*, **45**, 11461 (2021) .

脱水素および水素移動型ベンゾオキサゾール合成に有効な担持イリジウム触媒の開発

(香川大院工*・香川大医**) 余涵*・〇和田健司**・馮旗*

1. 緒言

有機合成プロセスの環境負荷低減は、現代化学の重要な課題の一つである。我々はベンゾイミダゾール等の種々の含窒素有機化合物の脱水素型および水素移動型合成反応や、アンモニア水等のN-アルキル化反応に有効な、担持イリジウム触媒を開発した¹⁾。本研究では、2-アミノフェノールあるいは2-ニトロフェノールと、第一級アルコール間の反応によるベンゾオキサゾール類合成に対して、優れた活性を有する担持イリジウム触媒を開発したので、報告する²⁾。

2. 実験方法

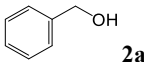
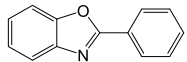
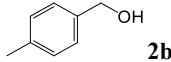
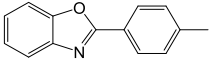
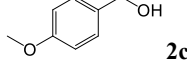
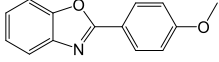
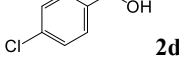
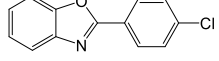
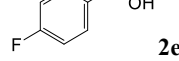
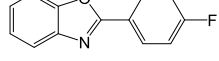
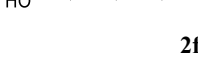
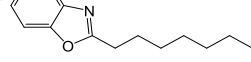
酸化チタン担持触媒は、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod; 1,5-cyclooctadiene) の THF 溶液に、触媒学会参照触媒 (JRC) 酸化チタン等の担体を含浸・乾燥後、水素気流中 500°C で 30 分間還元して調製した。触媒反応には Pyrex 製 Schlenk 管 (内容積 20 mL) を用いた。所定量の Ir 触媒、2-アミノフェノールあるいは2-ニトロフェノール、および第一級アルコールを加え、大気圧のアルゴン雰囲気下、冷却還流装置を備えたホットスターラーを用いて所定時間反応させた。生成物はカラムクロマトグラフィーで分離精製し、定性および定量分析は NMR, GC-MS, GC を用いて行った。

3. 実験結果および考察

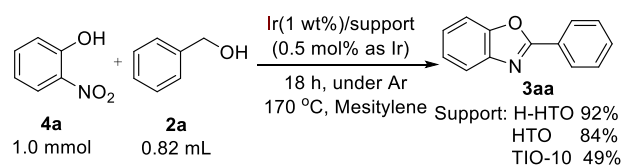
種々の金属酸化物担持イリジウム触媒存在下、2-アミノフェノール (**1a**) とベンジルアルコール (**2a**) 間の反応を検討したところ、特に酸化チタン担持イリジウム触媒が高活性を示した。触媒活性は、チタニア担体、イリジウム前駆体およびイリジウム担持量に依存し、特に $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod = 1,5-cyclooctadiene) をイリジウム前駆体とする JRC (触媒学会参照触媒) -TIO-10 担持触媒が最も高活性を示した。本触媒は多様な第一級アルコールに適用可能で、それぞれ対応するベンゾオキサゾールが良好な収率で得られた。また、本触媒は容易に回収・再利用可能であり、反応加熱時ろ過試験等の結果から不均一系触媒として機能してい

ることが示された。有効な触媒の表面には直径 2 nm 未満の高度に分散し容易に還元可能なイリジウム種が形成されており、優れた触媒活性の要因であると推察される。

Table 1. Scope of primary alcohols for the acceptor-less dehydrogenative synthesis of benzoxazoles.

$\text{1a} + \text{RCH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{170 } ^\circ\text{C, Mesitylene}]{\text{Ir(2 wt\%)/TIO-10 (1.0 mol\% as Ir), 20 h, under Ar}} \text{3a}$		
Substrate	Product	Yield (%)
 2a	 3aa	81
 2b	 3ab	68
 2c	 3ac	99
 2d	 3ad	90
 2e	 3ae	99
 2f	 3af	40

一方、2-ニトロフェノール (**4a**) を原料とする水素移動型反応には、層状チタン酸 (HTO) を担体前駆体として用いて調製したイリジウム触媒が特に有効であった。



- For example, K. Wada, H. Yu et al., Chin. Chem. Lett. 31, 605 (2020); H. Yu, K. Wada et al., Catal. Today 375, 410 (2021); H. Yu, K. Wada et al., ChemCatChem 13, 3588 (2021).
- H. Yu, K. Wada et al., J. Jpn. Petro. Inst. 64, 271 (2021).

シリカ固定化白金ジシリケート錯体を前駆体とした担持 Pt ナノ粒子の調製

(産総研*・筑波大**) ○西鳥羽 俊貴*・石坂 悠介**・松本 和弘*
 ・竹内 勝彦*・ちゅう じゅんちゆう*・ちゅう じゅんちゆう*

1. 緒言

担持 Pt ナノ粒子は、水素化反応、酸化反応などの触媒として幅広く利用されており、盛んに研究されている。金属担持触媒の調製では含浸法がよく用いられているが、非晶質担体上への担持を行う場合、担持金属種は多様な表面状態を取り、生成した Pt 種の均一化が困難だと言われている。¹⁾ 本研究では、白金ジシリケート錯体をシリカに固定化し、ここから担持白金ナノ粒子を調製することで、調製時の凝集や非晶質シリカ担体由来の不均一性の影響を取り除いた Pt ナノ粒子の調製を行い、その触媒特性を明らかにした。

2. 実験

白金ジシリケート錯体の合成、および担体であるフュームドシリカ Aerosil-200 への固定化は既報に従って行い、3wt%の白金を固定化したシリカ固定化白金ジシリケート錯体を調製した。²⁾ その後、酸素雰囲気下、所定温度で2時間処理し、シリカ担持 Pt ナノ粒子(3wt% Pt/Silica-A) を調製した。また、比較として 3wt%の $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 錯体を前駆体とし、含浸法により担持したシリカ担持 Pt ナノ粒子(3wt% Pt/Silica-B) の調製もおこなった。調製した Pt 粒子の粒子径、粒度分布を STEM 画像により、触媒活性をシクロオクテンの水素化反応により評価した。

3. 結果および考察

図1には 300℃で焼成したときの各試料の STEM 画像および粒度分布を示しており、どちらの試料においても Pt 粒子の生成が確認された。試料の粒子径を比較したところ、3wt%Pt/Silica-A は 3wt%Pt/Silica-B よりも平均粒子径が小さいことがわかった。これは、白金ジシリケート錯体を固定化することにより、焼成前段階においてあらかじめ Pt 種が高分散化されていたためだと考えられる。³⁾ Fig. 2 には 150、300、450℃で焼成・還元を行った試料のシクロオクテン

の水素化反応結果を示した。3wt% Pt/Silica-A は、焼成・還元温度にほとんど依存せず、90%以上の収率を示しており、3wt% Pt/Silica-B よりも高活性を示した。シクロオクテンの水素化活性は表面 Pt 粒子数に依存することが知られていることから、⁴⁾ 3wt% Pt/Silica-A の粒子径が小さいことが支持された。

これらの結果から、白金ジシリケート錯体固定化シリカを経由し、ナノ粒子担持シリカを調製することで、低温での Pt 種の粒子化や熱安定性の向上が実現されるものと期待される。当日発表では、これら高活性の要因についても報告する。

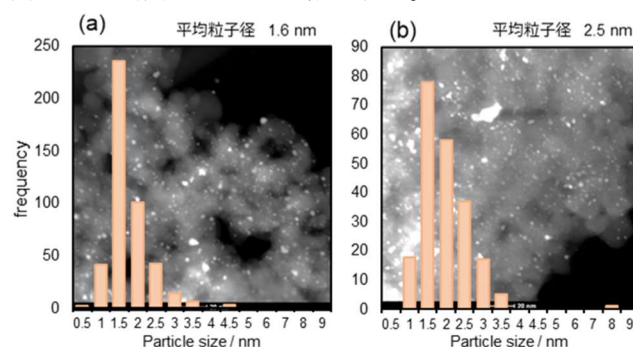


図1 Pt ナノ粒子担持シリカの STEM 像と粒度分布 (a) 3wt%Pt/Silica-A、(b) 3wt%Pt/Silica-B

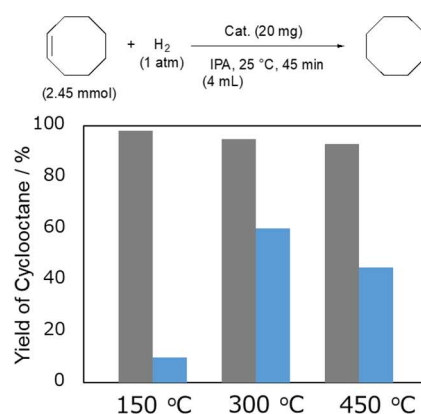


図2 シクロオクテン水素化活性と焼成・還元温度の関係
 ■: 3wt% Pt/Silica-A、■: 3wt% Pt/Silica-B

- 1) C. S. Ewing et al., *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 2503
- 2) Y. Ishizaka et al., *Chem. Eur. J.* 27 (2021) 12069
- 3) P. Laurent et al., *Dalton Trans.* 42 (2013) 238
- 4) M. Boudart et al., *J. Mol. Catal.* 30 (1985) 27

ベンチスケールレベルのフロー有機合成装置を用いた アルドール縮合反応の評価

(産総研*・東京理化学器械**・東京大***) の ^{こばやしやすかず}小林靖和*・^{もりいやすはる}森井康晴**・^{たなかてるひこ}田中輝彦*・
^{こうむらながとし}甲村長利*・^{かわなみはじめ}川波肇*・^{ますだこういちろう}増田光一郎*・^{おのざわしゅんや}小野澤俊也*・^{さとうかずひこ}佐藤一彦*・^{こばやししゅう}小林修*,***

1. 緒言

従来のバッチ法と比較して、フロー法は生産性が高く、かつ、廃棄物の排出が抑えられる点や操作性向上の利点があり、バッチ法からフロー法への代替が望まれる。共同研究先の東京大学小林研究室ではごく最近、連続フロー条件下でのアルドール縮合反応において、アンバーリスト A26 が触媒として高い活性と安定性を示すことを見出している¹⁾。本発表では、開発したベンチスケールレベルのフロー有機合成装置を用いて当該反応のスケールアップを検討した内容を発表する。また、バッチ反応とフロー反応において速度定数(k)と活性化エネルギー(Ea)を取得し、比較することで反応様式の違いを考察した。

2. 実験

市販の小型フロー装置（～10mL/min）および今回新たに開発した大型の固定床流通式反応装置（～100mL/min）を用いて反応を評価した。まず、小型装置には5gの、大型装置においては223gの洗浄したアンバーリスト A26 を触媒カラムに充填し、反応器に設置した。次にトルエン/エタノール(=9/1)溶媒を0.15 mL/min または 6.7 mL/min で流通させながら 60 °C に昇温した。温度が安定化した後に流通液を溶媒から α -tetralone (1a) と benzaldehyde (2a) を含む基質溶液(0.1 M)に切替え反応を開始した。触媒層内部は、熱電対を挿入して反応中の内部温度変化を常時記録した。反応後の基質と生成物(3a)の定量分析には、GC-FID を用いた。

フローとバッチの反応様式を議論するために、k と Ea の算出を行った。バッチ反応において、基質濃度 0.05 M を一定のまま、反応温度(40/50/60°C)と触媒使用量(2/5/10 g)を変化させて k を算出した。フロー反応において、基質濃度 0.05 M と触媒重量 5 g を一定のまま、反応温度(40/50/60°C)と基質溶液の流通速度(1.0/2.0/3.5/5.0 mL/min)を変化させて k を算出した。両様式において、Ea はアレニウスプロットにより算出した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、小型装置および大型装置を用いて得られた収率の経時変化を示す。反応装置の大小によらず、およそ 80% の安定した収率を得た。小型装置と大型装置の生産速度はそれぞれ 0.2 g/h と 8 g/h であった。反応中の内部温度変化をモニタリングした結果、装置によらず、 ± 2 °C 以内の温度分布と温度変動が得られた。これらの結果より、大型装置を用いたスケールアップ検討において、安定した温度制御のもと約 40 倍の生産速度が得られることを実証した。

Table 1 に得られた k と Ea を示す。両様式の Ea に大きな差異は見られなかった。一方、フロー反応の k 値はバッチ反応の 5.1-5.9 倍であった。このことから、バッチ反応と比較してフロー反応ではより効率的に反応が進行する優位性が示された。

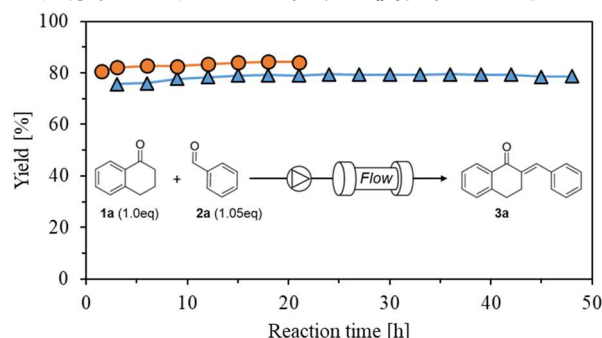


Fig. 1 収率の時間変化

△: 小型装置 (0.1 M, 0.15 mL/min, 60 °C, 5 g-cat)
○: 大型装置 (0.1 M, 6.7 mL/min, 60 °C, 223 g-cat)

Table 1. バッチとフローにおける k と Ea の比較

Temp [°C]	Batch mode		Flow mode	
	k [L ² /mol/kg/s]	Ea [kJ/mol]	k [L ² /mol/kg/s]	Ea [kJ/mol]
60	0.042	55.6	0.216	48.1
50	0.024		0.141	
40	0.012		0.071	

謝辞：この成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られた。

1) B. Laroche, Y. Saito, H. Ishitani and S. Kobayashi, Org. Process Res. Dev., 23(5), 961–967 (2019).

Utilization of biomass

[1B01-04] Utilization of biomass(1)

Chair: Aritomo Yamaguchi (National Inst. of Advanced Industrial Science & Technology)

Thu. Nov 11, 2021 9:00 AM - 10:00 AM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[1B01] Heterogeneous recombinant expression of phosphatidylglycerol-specific phospholipase C from actinomycete *Amicorhizoglyphis* spNT115

○KIYOTO KAJIYAMA¹, MEGUMI MATUI¹, DAISUKE SUGIMORI^{1,2} (1. Fukushima University Graduate School, 2. Fukushima University)

9:00 AM - 9:15 AM

[1B02] Purification and characterization of degumming enzyme phosphatidate phosphatase

○Megumi Matsui¹, Taisei Fujita¹, Yuka Sato², Daisuke Sugimori^{1,2} (1. Fukushima University Graduate School, 2. Fukushima University)

9:15 AM - 9:30 AM

[1B03] Switching between methanol accumulation and cell growth by expression control of methanol dehydrogenase in methanotroph

○Hidehiro ITO¹, Kosei Yoshimori¹, Masahito Ishikawa², Katsutoshi Hori², Toshiaki Kamachi¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Nagoya University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1B04] Design of multifunctional catalyst for upgrading derived from copra

○Toshiya Tsunakawa¹, Eika W. Qian¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering)

9:45 AM - 10:00 AM

放線菌 *Amycolatopsis* sp. NT115 由来ホスファチジルグリセロール特異的ホスホリパーゼ C の異種組換え発現検討

(*福大院・理工、**福大・理工) ○梶山 聖人^{*,}, 松井 萌^{*,}, 杉森 大助^{*,**}

1. 緒言

ホスホリパーゼ C (PLC) は、グリセロリン脂質のリン酸エステル結合を加水分解し、ジアシルグリセロール (DG) とホスホリル塩基を遊離する加水分解酵素である (Fig. 1). 放線菌や大腸菌の細胞膜には総リン脂質の約 10%以上のホスファチジルグリセロール (PG) が含まれている。したがって、それらバイオマスに PG 特異的 PLC (PG-PLC) を作用させることによりバイオディーゼル燃料 (BDF) 製造の原料となる DG を生産できる。そこで、PG-PLC の大量生産 (調製) を目指し、異種組換え発現検討を行った。

2. 実験

大腸菌および放線菌を用いて *Amycolatopsis* sp. NT115 株の PG-PLC 遺伝子の異種組換え発現を試みた。大腸菌発現では宿主 JM109, 発現ベクター pCold TF を用い、放線菌発現では宿主 *Streptomyces lividans*, 発現ベクター pUC 702 を用いて発現させた。さらに、精製を簡略化するため PG-PLC の C 末端に Ni キレート His6 タグを付加させた。

3. 結果

大腸菌発現では活性型の酵素の発現には至らなかった。放線菌発現では菌体内外に目的酵素が

生産され、菌体外に分泌生産された酵素は微弱ながら活性を示した (Fig. 2)。一方、菌体内可溶性画分を His-tag タンパク質精製用カラムクロマトグラフィーに供したところ、電気泳動的に単一バンドまで精製でき、PG-PLC が約 70 倍精製されたことを確認した。現在、精製 PG-PLC について酵素学的な諸特性解析を行っている。

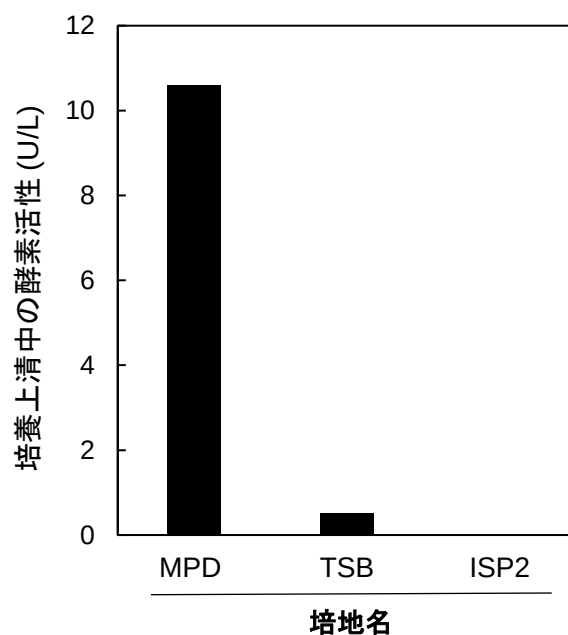


Fig. 2. Relationship between PG-PLC productivity and culture medium.

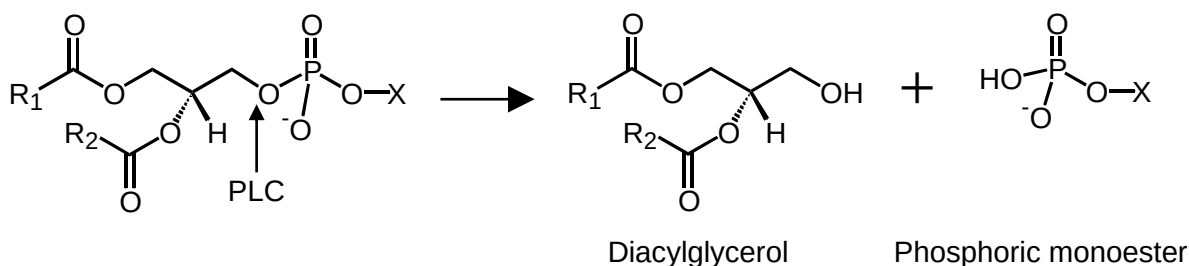


Fig. 1. Hydrolysis of phospholipid by PLC.

脱ガム酵素ホスファチジン酸ホスファターゼの精製と諸特性解析

(福大院・理工*・福大・理工**)

○松井 萌*・藤田 大勢*・佐藤 佑香**・杉森 大助**

1. 緒言

酵素脱ガム法は、従来の物理化学的脱ガム法と比べ低コストかつ低環境負荷であることから海外を中心に普及し始めている。しかし、既存脱ガム酵素はガム質の成分であるホスファチジン酸 (PA) を分解できないことから、PA を効率的に分解できる PA ホスファターゼ (PAP) の開発が強く求められている。また、PAP による PA の分解生成物はバイオディーゼル燃料 (BDF) 製造の原料となるジアシルグリセロール (DAG) であるため、PAP は産業上有用な酵素といえる (Fig. 1)。このような背景のもと、本研究では放線菌由来 PAP に着目し、本酵素の精製と諸特性解析を行った。

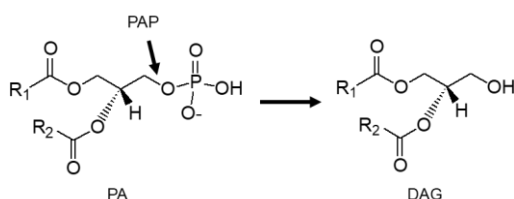


Fig. 1. Hydrolysis of PA by PAP.

2. 方法および結果

2.1 PAP 精製

研究室保有の放線菌ライブラリーのうち 112 株を対象にしたスクリーニングにより、培養上清に PAP を分泌生産する NT-119 株を取得した。NT-119 株の 16S rDNA 塩基配列解析の結果から、本菌株は *Amycolatopsis halotolerans* に近縁の新種 *Amycolatopsis* sp. と帰属された。NT-119 由来 PAP (PAP_{NT119}) の精製工程にパルミトイルセルロースアフィニティークロマトグラフィー (Pal-G) を導入することにより、PAP_{NT119} を電気泳動的に単一とな

るまで精製することに成功した (Fig. 2)。SDS-PAGE 分析の結果、PAP_{NT119} は分子質量 54 kDa のポリペプチド鎖からなる単量体酵素であると推定した。

2.2 諸特性解析

精製酵素サンプルを用いて PAP_{NT119} の諸特性解析を行った結果、PA に対して pH 6.5、45°C で最大活性を示した。基質特異性試験の結果、PA 以外の基質にはほとんど作用しないことから、本酵素は PA に特異的に作用する酵素である。また、PAP_{NT119} は透析によって失活し、10 μM MnCl₂ 添加によって活性が回復したことから、Mn²⁺ 要求性酵素であると考えられる。1 mM 金属塩を反応液に添加し、金属イオンによる影響を調べたところ、CaCl₂ および NaCl 存在下で活性が約 1.5 倍向上した。現在、精製酵素を用いてさらなる諸特性解析を進めている。

3. 総括

放線菌 *Amycolatopsis* sp. NT-119 由来分泌型 PAP (PAP_{NT119}) を精製し、諸特性解析を行った。PAP_{NT119} は Mn²⁺ 要求性、分子質量 54 kDa であり、pH 6.5、45°C で最大活性を示した。

PAP に関しては、これまでに真核生物由来膜結合型 PAP の報告例が多数ある一方で、原核生物由来分泌型は唯一 *Streptomyces mirabilis* A-2313 由来 PAP (PAP_{A2313}) が報告されているのみである¹⁾。PAP_{A2313} の分子質量は 15 kDa であり、Ca²⁺ 要求性であることなどから、放線菌由来分泌型 PAP としても PAP_{NT119} は新奇酵素で可能性が高いと結論づけた。

1) 東洋醸造株式会社, 新規なホスファチジン酸ホスファターゼの製造法, 特開昭 50-142780 (1975.11.17).

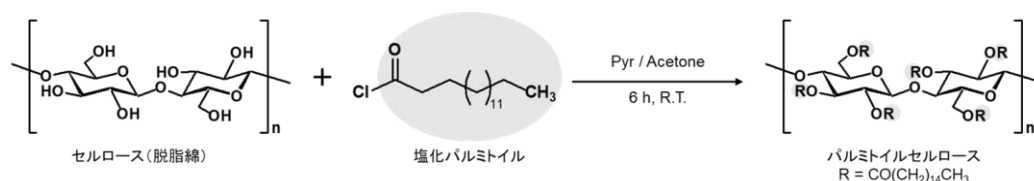


Fig. 2. Synthesis of palmitoyl cellulose (Pal-G).

メタン資化細菌中のメタノール脱水素酵素発現制御による メタン/メタノール変換

(東工大生命理工*・名大工**) ○伊藤栄紘^{いとうひでひろ}*・吉森孝成^{よしもりこうせい}*・石川聖人^{いしかわまさひと}**・堀克敏^{ほりかつとし}**・蒲池利章^{かまちとしあき}*

1. 緒言

化学品原料だけでなく次世代燃料源として注目されているメタノールは、工業的な製造に高温高压下、多段階の反応を必要とする。一方、メタンを代謝して生育するメタン資化細菌は、メタンをメタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸、二酸化炭素へと段階的に酸化する各種酵素を持つ。本研究では、メタノールを代謝する酵素であるメタノールデヒドロゲナーゼ (MDH) の発現を制御可能なメタン資化細菌を遺伝子工学手法で作成した。この菌体を用いて培地中の金属イオンの交換により MDH 発現を制御することで、メタノールの蓄積と菌体増殖の切替えを目指した (Fig.1)¹⁾。

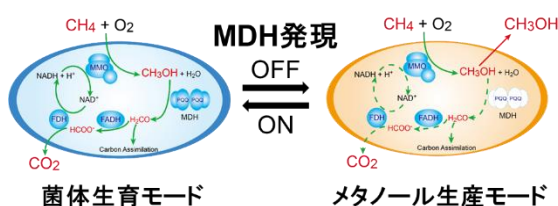


Fig. 1 Cell growth and methanol production induced in methanotrophs by switching methanol dehydrogenase gene expression.

2. 実験

メタン酸化細菌 *Methylosinus trichosporium* OB3b (以下 OB3b 株) を用いて、相同組換え法によりメインの MDH である *mxoF* 遺伝子を欠損させた変異株を構築した。この OB3b *mxoF* 遺伝子欠損株 (OB3b $\Delta mxoF$ 株) を、別の MDH である *XoxF* の発現条件である Ce^{3+} イオン含有培地に培養し、ゲノム DNA の PCR とウェスタンブロッティングを行った。さらに、培地中の金属イオンを菌体生育モード (Cu^{2+} イオン不含、 Ce^{3+} イオン含有) からメタノール生産モード (Cu^{2+} イオン含有、 Ce^{3+} イオン不含) へ切り替えて OB3b $\Delta mxoF$ 株を植え継ぎ、菌体の増殖と培地中のメタノール濃度を測定した。

3. 実験結果および考察

構築した OB3b $\Delta mxoF$ 株からゲノム DNA を抽出し、*mxoF* 遺伝子の周辺領域を PCR で増幅すると、野生 OB3b 株よりも短いアンプリコンが得られ、*mxoF* 遺伝子が欠損していることが確認できた。抗 *MxaF* 抗体を用いてウェスタンブロッティング解析を行ったところ、タンパク質レベルでの *MxaF* の欠損を確認した。

OB3b $\Delta mxoF$ 株の培地交換における Cu^{2+} および Ce^{3+} イオンの添加/除去により、菌体生育モードとメタノール生産モードのスイッチングを試みた (Fig. 2)。菌体生育モードで培養した OB3b $\Delta mxoF$ 株をメタノール生産モードの培地に植え継いだ場合、菌体増殖は低下し、時間経過と共に培地中にメタノールが蓄積した。その後回収した菌体を再度菌体生育モードに植え継いだ場合、わずかにメタノールが蓄積したが、菌体増殖に伴ってメタノールが消費され最初の状態と同程度まで菌体増殖が回復した。以上の結果から、OB3b $\Delta mxoF$ 株のメタノール脱水素酵素発現制御によるメタン/メタノール変換に成功した。

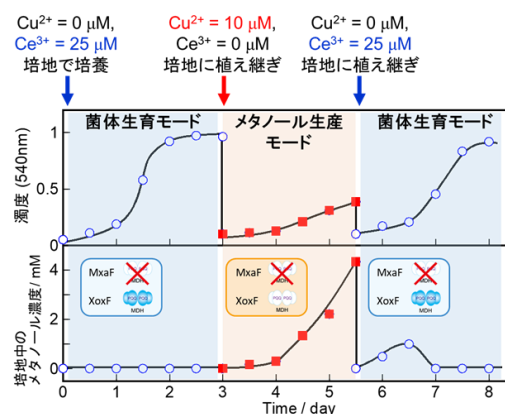


Fig. 2 OB3b $\Delta mxoF$ mutant switching between cell growth and methanol production conditions by modulating copper and cerium concentrations.

1) Ito, H.; Yoshimori, K.; Ishikawa, M.; Hori, K.; Kamachi, T., *Front. Microbiol.*, **2021**, Mar 22; 12, 639266

コブラ由来バイオオイルの水素化改質の多機能触媒の設計

(東京農工大学) ^{つなかわとしや} 綱川隼矢、^{せんえいか} 銭衛華

1. 緒言

ジェット燃料からの CO₂ 排出は地球温暖化を促進する要因の一つであり、これを受けて、航空業界は 2050 年までに CO₂ 排出量を半分にまで削減することを目指して掲げている。この目標を達成するためには、バイオジェット燃料の使用が必要不可欠である。そこで本研究では、近年ココナッツの生産での廃棄物であるコブラを水蒸気分解で製造したバイオオイル(Copra-BO)を改質するバイオジェット燃料製造法に着目した。Copra-BO には C₆-C₁₈ 炭化水素(20-30%)に加え、C₆-C₁₈ 遊離脂肪酸(40-50%)、含酸素化合物(10%程度)および少量のトリグリセリドが含まれている。Copra-BO をバイオジェット燃料に変換するために、脂肪酸の脱炭酸反応、含酸素化合物の水素化脱酸素反応および炭化水素の異性化とクラッキング反応が同時に起こる多機能触媒を設計する必要がある。そこで本発表では、アルカリ土類金属酸化物を ZSM-5 に担持し、さらに Pt を担持した多機能触媒を調製し、Copra-BO の改質を行った。

2. 実験

2.1. 触媒調製

多機能触媒は含浸法によって調製した。アルカリ土類金属硝酸塩水溶液を ZSM-5 に含浸させ、触媒 MeO/ZSM-5 触媒を調製した。さらに Pt を担持させ、Pt/MgO/ZSM-5 触媒を調製した。

2.2. 回分反応器による触媒性能評価

オートクレープによる Copra-BO の改質を、水素圧力 0-2 MPa、反応温度 300-340°C、反応時間 3-6 h で行った。Pt を含む触媒は、水素化還元(400°C、3 h)を行った。得られた気体生成物、液体生成物の分析を GC によって定性および定量した。

3. 結果および考察

Copra-BO の改質反応において、気体生成物として、C₁-C₅ 炭化水素、CO、CO₂ が、液体生成物として、C₅-C₁₈ 炭化水素が生成された。CO₂ の発生、C₆-C₁₈ 炭化水素の増加、脂肪酸の減少より、アルカリ土類金属酸化物での脂肪酸の脱炭酸が起こったことが示唆された。また、C₁-C₅ 炭化水素の生成より ZSM-5 による水素化クラッキングが起こったことがわかる。

Table 1 に各触媒および各反応条件での Copra-BO 中の脂肪酸の転化率(x_{FFA})、脂肪酸脱炭酸率(S_{DCO})、バイオジェット燃料留分である C₇-C₁₄ 炭化水素収率(Y_{JF})を示した。二機能触媒におけるアルカリ土類金属酸化物による影響では、MgO/ZSM-5 の S_{DCO} が最大であったが、 Y_{JF} は最も低い値となった(Entry 1-3)。反応条件について、触媒量(Entry 1, 4, 5)および反応時間(Entry 4, 8)を増加させたところ、 x_{FFA} 、 S_{DCO} 、 Y_{JF} が向上することがわかった。

水素圧力は 1 MPa の時、いずれのパラメータも最高値となった(Entry 4, 6, 7)。 S_{DCO} は 1 MPa の時より低くなった。これは、DCO より HDO が進みやすいことが考えられる。

次に三機能触媒を用いた Copra-BO の改質を行ったところ、二機能触媒の時と類似した生成物状態となった。二機能触媒との比較を行うと、 S_{DCO} と Y_{JF} が減少した。これは、Pt の含有による触媒中の MgO サイトと ZSM-5 の酸サイト割合の減少に起因していて、Pt が起こす反応が起こらなかった。しかし、反応中に生成されるコークが減少していることがわかった。そのため、Pt によるコーク抑制を見ることができた。

4. 結論

固体塩基/固体酸での二機能触媒では、Copra-BO 中の脂肪酸の脱炭酸率、炭素鎖の水素化クラッキングが起こっていることが確認できた。また、Pt の担持によってコーク生成が抑制されることがわかった。

Table 1 The result of test on diverse reaction condition.

Entry	Catalyst (supported by ZSM-5)	Reaction Condition			x_{FFA} [%]	S_{DCO} [%]	Y_{JF} [%]	w_{coke} [wt%]
		W_{cat} [g]	P_{H_2} [MPa]	t_{rea} [h]				
1	MgO	0.5	1	3	47.0	63.3	14.0	1.13
2	CaO	0.5	1	3	68.9	62.2	17.4	1.83
3	BaO	0.5	1	3	58.2	54.8	15.5	1.05
4	MgO	1	1	3	86.4	57.5	22.6	1.16
5	MgO	1.5	1	3	88.9	75.0	31.6	1.79
6	MgO	1	0	3	69.8	55.7	16.5	0.91
7	MgO	1	2	3	74.8	53.1	20.1	0.90
8	MgO	1	1	6	83.4	68.1	25.2	3.54
9	Pt, MgO	1	1	6	86.5	56.6	21.6	1.84

Utilization of biomass

[1B05-07] Utilization of biomass(2)

Chair: Weihua Qian(Tokyo Univ. of Agriculture and Technology)

Thu. Nov 11, 2021 10:15 AM - 11:30 AM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[1B05] Highly efficient degradation of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by continuous flow processing in multiple solvent system

○Pengru Chen¹, Aritomo Yamaguchi¹, Naoki Mimura¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

10:15 AM - 10:30 AM

[1B06] Liquid-Phase Synthesis of New Hydrocarbon Biodiesel Fuel (HiBD) from animal fat and oil

○Hikaru Shimada¹, Tetsuya Hirakawa¹, Kenji Asami¹, Haruki Tani², Yayoi Murakami³, Kaoru Fujimoto³ (1. The University of Kitakyushu Asami Laboratory, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.)

10:30 AM - 10:45 AM

[1B07] [Invited] Catalytic transformation of biomass into chemicals

○Atsushi Fukuoka¹ (1. Hokkaido University)

10:45 AM - 11:30 AM

Highly efficient degradation of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by continuous flow processing in multiple solvent system

(AIST) ○Pengru Chen • Aritomo Yamaguchi • Naoki Mimura

The synthesis of bio-based HMF is attractive because of its valuable market potentials. Here, we achieve the continuous formation of high selectivity and yield of HMF from fructose dehydration in a H₂O-1,4-dioxane (DIO)-methyl isobutyl ketone (MIBK) ternary solvent system over Amberlyst 70. The presence of DIO promotes the fructose conversion, and MIBK prevents the side reactions by extracting HMF from active aqueous phase.

Fructose dehydration • HMF • Solvent system
n.mimura@aist.go.jp (Naoki Mimura)

1. Introduction

Bio-based HMF, produced from acid-catalyzed dehydration of fructose (Fig. 1), has been identified as a versatile intermediate for clean fuels and degradable polymers.¹⁾ Production of HMF with high selectivity is challenging because of the high reactivity of its functional groups, causing concomitant side reactions under the evaluated reaction conditions. Solvents with high boiling point, such as dimethyl sulfoxide and gamma-valerolactone, are using to access high yield of HMF, leading to formidable energy consumption in downstream separation and distillation. Here, we perform an economical reaction system by using low boiling point solvents to continuously synthesize high selectivity of HMF from fructose dehydration.

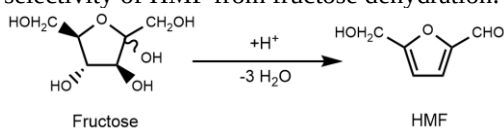


Fig. 1 Production of HMF from fructose dehydration.

2. Experimental method

The dehydration reaction was conducted in a flow reactor with Amberlyst 70 as the catalyst. The aqueous feed consisting of fructose and organic solvents were separately pumped to the reactor at certain flow ratio of two phases. A back-pressure regulator was installed to keep the reaction fluid in liquid state. Product sample was collected after the system reaching steady state and analyzed by HPLC and GC.

3. Results and Discussion

Fructose was successfully dehydrated to HMF over

Amberlyst 70 owing to its strong Brønsted acidity. Organic solvent present in the reaction mixture greatly affected the reaction performance. In the monophasic system with water miscible solvents, fructose conversion was above 90% and DIO gave higher yield of HMF than other solvents. FTIR analysis revealed the stabilization of HMF conformers in DIO. In addition, the rate constant gradually increased with the increase of DIO concentration. ATR-FTIR analysis of fructose in varying ratio of H₂O to DIO confirmed a blue shift of OH stretching vibration when increasing the amount of DIO, suggesting strengthened H-bond interactions which contributed to the increased dehydration rate.²⁾ However, the humins formation was significant in monophasic system. In contrast, biphasic system could minimize the side reactions by continuously extracting HMF from active aqueous phase. 94% carbon balance was achieved in H₂O/MIBK system ascribed to high partition coefficient of MIBK to HMF, whereas the fructose consumption rate was moderate with only 64% fructose conversion. Therefore, a H₂O/DIO/MIBK ternary system was performed in order to combine both benefits of monophasic and biphasic system. In this system, HMF with 93% selectivity was continuously produced at 90% fructose conversion (Fig. 2). We conclude that the presence of DIO and MIBK in the system simultaneously contributes to the facile fructose dehydration and inhibits the side reactions. In addition, the reaction system exhibited good stability even after 10 h.

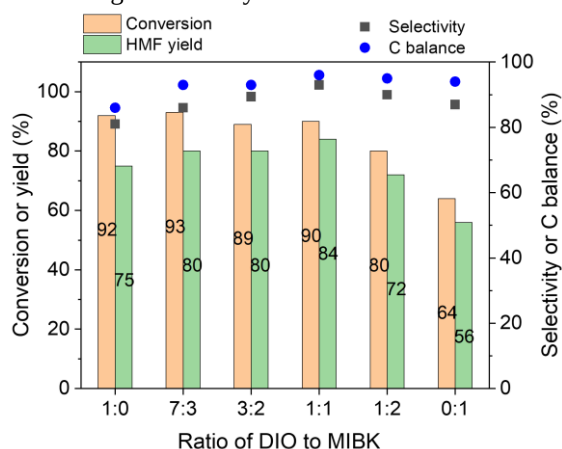


Fig. 2 Effect of the solvent system on fructose dehydration. Conditions: 0.3 M fructose, 0.5 g catalyst, 120 °C, 1:5 volume ratio of aqueous to organic phase (total 0.18 mL min⁻¹).

1) Q. Hou, *et al*, *Green Chem.*, **23**, 119 (2021)

2) T W. Walker, *et al*, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 617 (2018)

動植物性油脂からの新しい炭化水素系 バイオディーゼル燃料（HiBD）の液相合成

（北九州市立大*・環境エネルギー**・HiBD 研***）

しまだひかる^{*}、ひらかわてつや^{*}、あさみけんじ^{*}、たにはるき^{**}、むらかみやよい^{**}、ふじもとかおる^{***}
○島田光^{*}、平川哲也^{*}、朝見賢二^{*}、谷春樹^{**}、村上弥生^{**}、藤元 薫^{***}

1.緒言

石油の代替燃料としてバイオマス液体燃料の重要性が近年高まってきている。我々は副原料を用いずに油脂類に固体触媒を用いた接触分解によって脱炭酸反応することにより炭化水素を得るHiBD(High quality Bio Diesel)法という新しいバイオディーゼル製造法の開発を進めている。[1]

本研究では、液相中で反応を行うことでコークの析出による触媒の固着を抑制し、長時間反応可能でより高効率なHiBD製造方式を開発することを目的とした。まず、液相合成に適した触媒を検討するため、固定床や攪拌槽で高活性を示したものの炭素析出が著しかったハイドロタルサイト(HT)など数種の触媒を選び、従来型のMgO/SiO₂触媒[2]と比較検討した。次に好結果を与えたHTを用い、反応器形状や還流塔の設置など反応システムの改良を実施した。

2.実験

触媒の選定実験では、セミバッチ式装置を用い、触媒 10 g、廃食油 50 g を仕込み、温度 430 °C、キャリアガス He(50 ml/min)、攪拌機は 300-360 rpm で反応を行った。氷冷トラップで凝縮した液体生成物を分解油として回収し重量基準で収率を求めた。凝縮しない気体成分はオンラインのGC-FIDで炭化水素類を、GC-TCDでCO、CO₂を分析し、生成量を算出した。反応システムの改良においては、反応器形状の影響、還流塔の設置および充填量や還流塔冷却方式などを検討した。

3.結果と考察

触媒の選定実験では、MgO/SiO₂よりもHTおよび硫酸アルミニウムが高い分解油収率とディーゼル留分選択性を与えた。さらに反応後の触媒のTG分析結果から、HTは炭素析出量が最も少ないことが分かった。またHT触媒は酸価が0.5 mg-KOH/g-oilであり、バイオディーゼルのニート規格(0.5以下)を満たしている。脱炭酸反応に由来するCO₂の生成量が多かったことから、この触媒では脱炭酸反応が効率よく進行していることが明らかである。以上の結果より、液相スラリー反応の触媒としてはHT触媒が最も優れていると判断し、以下のシステム改良の検討に使用した。

システム改良においては、まず反応器の形状を検討し、液相の突沸トラブルに対応できるよう、液面から揮発した生成物の排出口までの距離を調整した。次に排出口の下流に還流塔を設置し、高沸点成分の十分な分解を進めた。さらに液充填量や還流温度などの最適化を行った。以上の改良を経て長時間連続運転試験を行った。Fig.1にCO、CO₂および生成油の酸価の経時変化を示す。また長時間試験を行うにあたっての反応条件の検討を行ったことで従来の液相合成より短時間で高収量の分解油を得るシステムを完成させた。しかし、長時間運転をする際に初期の昇温過程において突沸が発生した。反応時間3hまでの急激な変動は、反応初期の一時的な流出量の増大の影響である。この部分を除いてみると、MgO/SiO₂触媒ではCO₂生成量が急速に減少し、これに対応して酸価の著しい上昇が観察された。これは、脂肪酸からの脱炭酸反応に対する触媒活性が低下したことを示す。これに対してHT触媒では、CO₂生成量の低下は緩やかであり、酸価の上昇速度もMgO/SiO₂触媒よりもはるかに遅かった。この結果から、HT触媒の方が従来型のMgO/SiO₂触媒よりも長寿命化であることが明らかとなった。

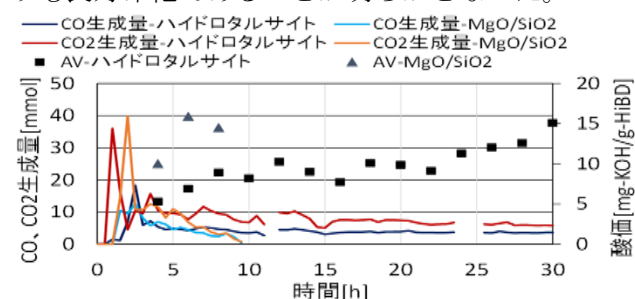


Fig.1 CO,CO₂生成量と酸価の経時変化

4.結論

液相スラリー反応用の触媒としてはHT触媒が最も優れているということを見出し、長時間反応を行うシステムを完成することができた。

5.引用文献

- [1] H. Tani, et al., Catal. Today, 164, 410 (2011).
- [2] N. Paweesuda et al., J. Jpn. Inst. Energy, 94, 1393 (2015).

触媒によるバイオマス資源の化学品への変換

(北海道大) 福岡 淳

1. 緒言

バイオマスは再生可能エネルギーの中で唯一の有機化合物からなる資源である。その中でも資源量が多く、食料と競合しない木質及び海洋バイオマスの利用は、脱炭素化に資すると期待されている（図 1）。木質バイオマスの主成分はグルコースの高分子であるセルロース、5～6 糖の高分子であるヘミセルロース、そして芳香族高分子であるリグニンである。このうち、最も資源量が多いセルロース部分を分解して単量体に変換できれば、様々な化学品を合成することができる[1,2]。しかし、セルロースは水素結合に基づく強固な結晶構造（図 2）をもち一般的な溶媒に不溶であり分解が困難である。さらに、高温・強酸条件下で加水分解を行うと、生成するグルコースの逐次反応が容易に進行して副生成物を与え選択性が低下する。

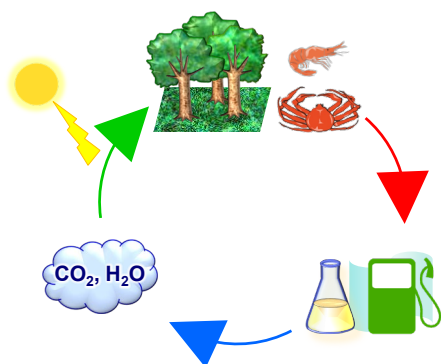


図 1. バイオマスを利用した炭素循環

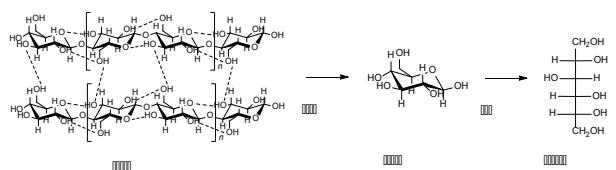


図 2. セルロースの構造と加水分解水素化によるソルビトール合成

酵素や硫酸を用いる既存のセルロース分解法は、反応速度・選択性・分離プロセス等で難点があり経済的なプロセスの確立はなされていない。一方、固体触媒は反応後の生成物との分離が容易であり、かつ反応条件の適用範囲が広いという利点をもつにもかかわらず、ほとんど検討されてこなかった。以上の背景から、固体触媒を基軸とする方法によりバイオマスを選択的に分解して基

幹化学品を合成することを研究目的とした。

2. 固体触媒によるセルロースの加水分解水素化

我々はまずセルロースの加水分解水素化によるソルビトールの合成に取り組んだ。本法では、セルロースの加水分解で生成したグルコースを反応系中で直ちに水素化し、化学的に安定な糖アルコール（ソルビトール）に変換するため、選択性の向上が期待できる（図 2）。ソルビトールは、プラスチックモノマーや緑内障治療薬として重要なイソソルビドなどの化学品原料になる。

その結果、白金やルテニウムなどの担持金属触媒上でセルロースの加水分解水素化反応が進行し、ソルビトールが収率よく得られることを見いだした[3]。この反応には固体基質と固体触媒の衝突が必要で、このような反応は進行しないと長年信じられていたが、我々はこの常識を覆し固体触媒でも反応が進行することを示した。この成果は、世界初の固体触媒によるセルロース分解であることから国内外で注目を集めるとともに、各地で同様の研究が行われるきっかけとなった。

次に、動力学的な検討を行い、担持金属触媒が水素化だけでなくセルロースの加水分解反応も促進することを明らかにした[4]。これにより、固体触媒がセルロースを加水分解できることを初めて実証した。この詳細を調べ、触媒担体の一つである活性炭にも加水分解活性があることを解明した[5]。この加水分解活性と高い耐水性が、活性炭の担体として優れている理由である。

さらに我々は、固体触媒として結晶性アルミノケイ酸塩の一つであるベータゼオライトを用い、疎水性の酸点を形成させると、ソルビトールをイソソルビドに効率的に変換できることを見いだした（図 3）[6]。従って、図 2 と図 3 を併せてセルロースから実用化学品であるイソソルビドまで固体触媒により一貫して導くことができた。

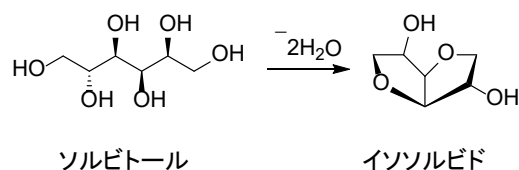


図 3. ソルビトールの分子内脱水によるイソソルビドへの変換

3. 弱酸点を持つ炭素触媒によるセルロースの加水分解

セルロースの加水分解水素化ではソルビトールなどの糖アルコールが生成するが、加水分解で反応を止められればグルコースが得られる。グルコースは各種有用化合物の原料となり、例えば発酵によるエタノールは燃料となるが、乳酸や5-ヒドロキシメチルフフルフルールはバイオポリマーの原料となる。加水分解水素化反応で得た知見から、我々は活性炭を触媒に用いればセルロースを加水分解してグルコースを合成できるのではないかと推測した。炭素を触媒にすることができれば、経済性や元素戦略の観点からも望ましい。しかし、グルコース合成はソルビトール合成よりも格段に難しい。そこで我々は、グルコースを高収率で合成するためには、固体触媒と固体基質間の接触を高めて加水分解速度を最大化することが重要であると考え、活性炭とセルロースを一緒にボールミル処理する前処理方法を考案した。この前処理を用いることにより、反応は20分で完結し、グルコース収率88%を達成した(図4) [7]。ありふれた活性炭により糖を高収率かつ短時間で合成できることから、従来法に比べて圧倒的な優位性があり、多くのメディアに取り上げられた。動力学的な検討を行った結果、この前処理により触媒と基質が強制的に接触させられるため、加水分解速度が13倍に向上し、むしろ均一系触媒よりも遥かに活性を高められることが分かった。

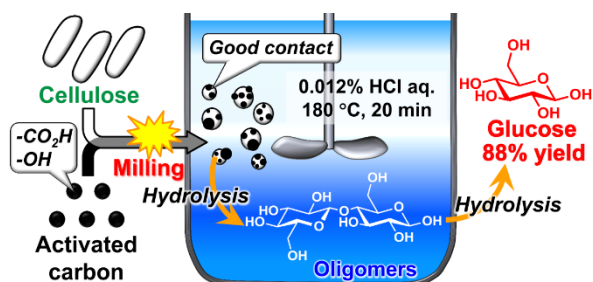


図4. 混合粉碎法を用いたセルロース加水分解

次に、セルロースの活性炭表面への吸着過程と加水分解過程からなる反応機構を解明した(図5) [8]。まず吸着に関し、活性炭の芳香族表面がセルロースをCH- π 水素結合により吸着することを示した。この時、水分子が疎水性表面から離れて自由度が増す疎水性相互作用が働くため、エントロピーが増大する。このエントロピー変化は一般的な吸着と対照的であり、温度を問わずセルロースの吸着を有利にする。次に、加水分解過程について、弱酸であるカルボキシル基が活性点であり、フェノール性水酸基が隣接すると特に高い活性を示すことを明らかにした。これは、フェノール性水酸基がセルロースと水素結合を形成するこ

とにより、隣接するカルボキシル基がグリコシド結合を攻撃する頻度が増加するためである。従来の研究ではセルロースを人工的に加水分解するためには強酸性が必要とされていたが、疎水性による吸着と弱酸を組み合わせればセルロースを加水分解できるという独創的な触媒設計指針を提示した。

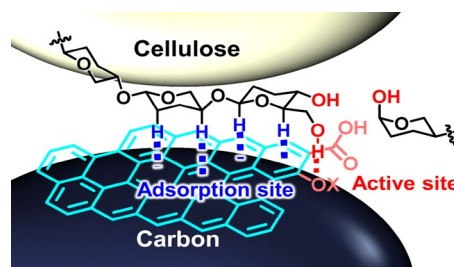


図5. 炭素表面の触媒反応機構

次に、実際の木質バイオマスを効率的に加水分解するための触媒系を構築した。木質バイオマスと純粋なセルロースとの決定的な相違は、加水分解反応後に触媒にリグニンが混入し、活性炭触媒が再使用できないことである。これは固体触媒共通の問題である。そこで、我々は活性炭の触媒機能をもとに、基質である木質バイオマス自身やリグニンを空気酸化する新規触媒調製法を考案した(図6) [9]。つまり、木質を高温で処理すると、炭化してセルロースの吸着点である芳香族が生成する。さらに、空気中の酸素に酸化されて活性点である弱酸点が付与される。本法では、反応後に触媒にリグニンが混ざっても、その混合物を同様に空気酸化すればリグニン部分も含めて触媒となり、触媒の循環が可能となる。これは、一般的な固体触媒を再使用するためには混入物を除去しなければならないことと真逆である。

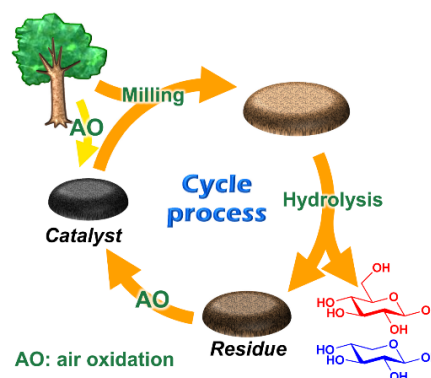


図6. 木質バイオマスの分解プロセス

この自己完結・循環型プロセスにより、木質バイオマスのセルロース部分からグルコースを、ヘミセルロース部分からキシロースを収率75%以

上で合成することに成功した。これは酵素法に匹敵する収率である。さらに、本法は外部から活性炭の供給を必要としないため、触媒コストは低く抑えられ、しかも廃棄物をほとんど発生しないという利点をもつ。

これまではセルロースをグルコースまで完全に加水分解する反応の開発を行ってきたが、次にセロオリゴ糖の合成を目標とした。セルロースのグリコシド結合を部分的に加水分解して得られる水溶性セロオリゴ糖は、微量でも植物に対してバイオスティミュラントとして作用し、病害耐性や成長を促進することが知られている。従って、農業において農薬や肥料の使用量を減らすことが可能となる。しかし、高機能を示す 3~6 量体のものを効率的に合成する方法がないため、これらは非常に高価（500~2000 円/mg）であり、応用研究は進んでいない。そこで、我々は炭素触媒とセルロースという低コスト材料から付加価値の高い水溶性セロオリゴ糖（3~6 糖）を合成することを試みた。

既に混合ボールミル処理したセルロース／空気酸化炭素触媒を加水分解すると、セロオリゴ糖が得られることが分かっていたが、バッチ式の反応では生成したセロオリゴ糖が系中に留まり続けるため逐次分解を抑制しきれず、高収率を維持したまま分子量分布を制御することは難しい。そこで、セロオリゴ糖の鎖長制御と高収率化を同時に達成するため、セミフロー式の反応法を開発した。空気酸化炭素触媒とセルロースを混合ミル処理後に反応管に充填し、水を流通させながら温度を上昇させていくと、150 °C 付近から加水分解が始まり、生成したセロオリゴ糖は水に溶けるため速やかに系外に排出された。空間速度や反応温度を変化させることにより、オリゴ糖の分子量分布を変えられ、6 量体をピークとする 3 量体以上のセロオリゴ糖を収率 70% で合成することができた（図 7）[10]。セロオリゴ糖合成については、工業プロセス化の観点からリン酸によるセルロース加水分解の系も比較検討している[11]。これらの手法で得られた水溶性オリゴ糖について、現在、共同研究先の企業が圃場試験によりバイオスティミュラントとしての評価を行っている。

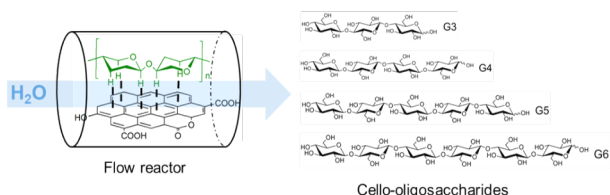


図 7. セミフロー反応系によるセルロースからセロオリゴ糖の合成

4. キチンの選択的解重合と有機窒素化合物の合成

キチンはバイオマスの中でセルロースに次ぐ第二の資源量を誇り、エビやカニの甲羅に大量に含まれている。キチンは *N*-アセチルグルコサミン（NAG）が β -1,4-グリコシド結合によって多数連結した高分子である（図 8）。NAG は、セルロースと似た構造をもつが、グルコースの 2 位の水酸基がアセトアミド基に置き換わったアミノ糖であり、窒素原子を含むことが大きな特徴である。キチンから NAG を合成できれば様々な有機窒素化合物への変換が期待できる。現在、有機窒素化合物の合成における工業的な窒素源は、大量の炭素排出を伴うハーバー・ボッシュ法で製造したアンモニアである。一方、キチンを原料にすれば炭素が循環するとともに、アンモニアを経由しないため窒素も循環可能となる（図 1）。

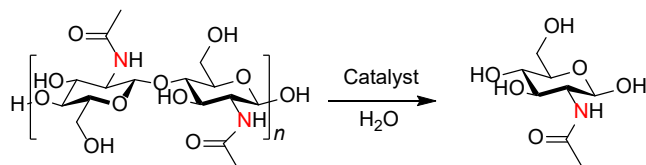


図 8. キチン加水分解による *N*-アセチルグルコサミンの合成

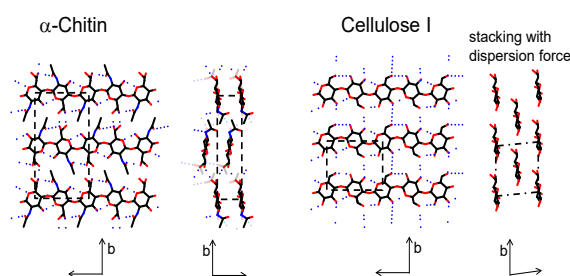


図 9. キチンとセルロースの構造

しかし、キチンは分子内・分子間の多数の水素結合を含んだ三次元的な結晶構造をもつため、セルロース以上に分解が困難である（図 9）。また、加水分解して単糖の NAG にすると 1 位にヘミアセタール基を持つため、反応性が高く容易に分解する。さらにキチン特有の問題もある。それは、キチンから NAG を合成するために加水分解の条件を適用すると、グリコシド結合だけでなく、アミド結合も加水分解を受けてしまうことである。アミノ基が遊離すれば副反応を誘発し、触媒毒にもなり、しかも NAG に比べて付加価値が低下する。このように選択的な分解が困難であることから、キチンはその 99% が利用されずに廃棄されており、研究もごく限られている。たとえば酵素によるキチン分解では数~10 日程度の長時間が必要である。キチンの分解法として濃塩酸を用いる方法もあるが、キチンに対して大過剰量（基質/触

媒比 < 0.01) の濃塩酸を必要とすることが問題である。従って、反応が短時間で完了し、かつ触媒条件で機能する反応系の開発が望まれている。

このような状況を鑑み、新規かつ選択的なキチン分解法の開発に取り組むこととした。我々は、ボールミルと硫酸を用いたメカノカタリシスによりキチンのグリコシド結合のみを選択的に切断することを着想した。実際にキチンに触媒量の硫酸を含浸しボールミル処理を行うと、アミド基を完全に保持したままグリコシド結合が切断できることを見だし、NAG を 61% 収率で合成することに成功した [12,13]。大量の濃塩酸と酵素を用いる工業法の収率 (32%) を大きく上回っている。次にキチン加水分解機構を検討した。まず、本反応は熱反応ではなく、メカノカタリシスによるものであることを明らかにし、さらにボールミルのマクロな力が分子レベルでグリコシド結合を選択的に活性化し、プロトン化と引き続く結合開裂の両方を促進することを示した (図 10) [12]。これはメカノカタリシスという現象一般の理解に繋がる重要な知見である。

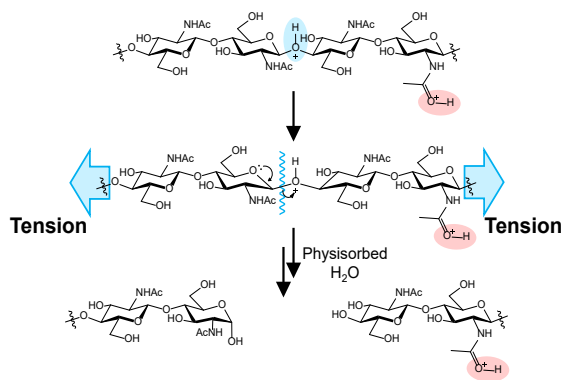


図 10. メカノキヤタリシスによるキチンの加水分解

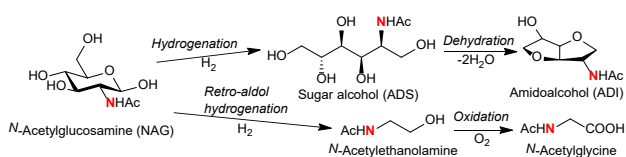


図 11. NAG からの有機窒素化合物の合成

我々はさらに、NAG からの有機窒素化合物の合成に取り組んだ(図 11)。まず、NAG を糖アルコール(ADS)に選択的に変換できる触媒系を考案し[13]、大量に合成・単離する方法を確立した。次いで、得られた糖アルコールを酸触媒により脱水することにより二環縮合アミドアルコール(ADI)を合成した[14]。この剛直な構造を持つ化合物は、高い耐熱性と機械強度を持つポリウレタンやポリアミドのモノマー前駆体として期待される。また、NAG のアミド基の電子的な性質を

利用して C-C 結合を位置選択的に切断できる触媒系を構築し、多くの用途を持つモノエタノールアミンと標準アミノ酸であるグリシンの誘導体を合成することに成功した。

5. 結言

以上のように、我々は再生可能資源である木質および海洋バイオマスの利用という観点からセルロースとキッチンの触媒変換に取り組み、化学品合成のための新触媒の開発、反応機構の解明、反応プロセスの開拓および誘導体合成を達成してきた。今後は反応プロセスの実用化を目指して研究を進めていきたい。

文献

1. H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Green Chem.*, **15**, 1740-1763 (2013).
2. A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Acc. Chem. Res.*, **51**, 761-768 (2018).
3. A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5161-5163 (2006).
4. H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P. L. Dhepe, K. Kasai, K. Hara, A. Fukuoka, *Green Chem.*, **13**, 326-333 (2011).
5. H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, **3**, 440-443 (2010).
6. H. Kobayashi, H. Yokoyama, B. Feng, A. Fukuoka, *Green Chem.*, **17**, 2732-2735 (2015).
7. H. Kobayashi, M. Yabushita, T. Komanoya, K. Hara, I. Fujita, A. Fukuoka, *ACS Catal.*, **3**, 581-587 (2013).
8. M. Yabushita, H. Kobayashi, J. Hasegawa, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, **7**, 1443-1450 (2014).
9. H. Kobayashi, H. Kaiki, A. Shrotri, K. Techikawara, A. Fukuoka, *Chem. Sci.*, **7**, 692-696 (2016).
10. P. Chen, A. Shrotri, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, **12**, 2576-2580 (2019).
11. J. Hirayama, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 273-278 (2020).
12. M. Yabushita, H. Kobayashi, K. Kuroki, S. Ito, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, **8**, 3760-3763 (2015).
13. H. Kobayashi, K. Techikawara, A. Fukuoka, *Green Chem.*, **19**, 3350-3356 (2017).
14. T. Sagawa, K. Kobayashi, C. Murata, Y. Shichibu, K. Konishi, A. Fukuoka, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 14883-14888 (2019).

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[1C01-04] Hydrogen production/energy carriers/CCU(1)

Chair:Shigeo Satokawa(Seikei Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 9:00 AM - 10:00 AM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[1C01] The effect of structure of Ru/ $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$ catalyst on low-temperature ammonia synthesis

○Sae Doi¹, Yuta Tanaka¹, Kota Murakami¹, Kazuharu Ito¹, Yuta Mizutani¹, Koki Saegusa¹, Takuma Higo¹, Hideaki Tsuneki¹, Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ.)

9:00 AM - 9:15 AM

[1C02] Effect of heterocation doping in CeO_2 surface on the surface proton migration and its application for ammonia synthesis

○Ryuku Maeda¹, Kota Murakami¹, Yuta Mizutani¹, Takuma Higo¹, Hideaki Tsuneki¹, Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ.)

9:15 AM - 9:30 AM

[1C03] Simulation study of optimized operation condition in ammonia synthesis process applying renewable energy under wind speeds probability

○Ryosuke Atsumi¹, Hideyuki Matsumoto² (1. National Institute of Technology, Nagaoka College, 2. Tokyo Institute of Technology)

9:30 AM - 9:45 AM

[1C04] Doping effect of alkaline metal elements on Co/MgO catalyst for NH_3 synthesis

○Tomoko Shibata¹, Shin-ichiro Miyahara¹, Hiroshi Yamada¹, Katsutoshi Sato², Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Nagoya University, 2. Kyoto University)

9:45 AM - 10:00 AM

Ru/Sr_{1-x}Ba_xZrO₃ 触媒の担体組成比変化と電場アンモニア合成への影響

(早稲田大) 〇土井 咲英・田中 雄太・村上 洸太・伊東 一陽・水谷 優太・七種 紘規・比護 拓馬・常木 英昭・関根 泰

1. 緒言

アンモニア(NH₃)は水素含有率が高くカーボンフリーな点から、水素キャリアとして注目が集まっている。しかし、NH₃の合成には高温高压条件が必要であり、再エネを利用したオンサイト・オンデマンドでの水素キャリア合成としては、反応の低温化が期待される。そこで我々は、反応場に電場を印加して低温での反応を促進する電場触媒反応を用い、NH₃合成の低温化を目指してきた¹⁻⁴⁾。これまでに、電場印加により担体表面上を伝導するプロトンがN₂の解離を促進すること、特異なN₂H中間体の生成エネルギーが反応速度を決めることを示してきた。本検討では、ペロブスカイト型酸化物担体(Sr_{1-x}Ba_xZrO₃)の組成を制御し、NH₃合成速度の向上を目指すとともに、その組成変化が担体のプロトン供与能へ与える影響についてDFT計算による検討を行った。

2. 実験⁵⁾

Sr_{1-x}Ba_xZrO₃ 担体のプロトン供与能を評価するためにDFT計算を行った。DFT計算では、Sr_{1-x}Ba_xZrO₃の表面酸素に水素原子を吸着させ、その吸着エネルギーを評価した。パッケージはVASP5.4.1を使用し、汎関数はGGA-PBE、カットオフエネルギーは400 eV、k点メッシュは(111)とした。スラブは、結晶構造解析で観測された対称性を持つようなバルクを準備したのち、最安定面で切断することで構築した。

5.0wt%Ru/Sr_{1-x}Ba_xZrO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.5)を触媒として用いた。装置は常圧固定床流通式反応器を用い、試験前にN₂:H₂=1:3 (240 SCCM), 723 K, 2 hの条件で還元処理を行ったのち、触媒層の両端に電極を設置し6.0 mAの直流電流を印加した。反応速度は無電場のときにN₂の解離が直接進行しない473 Kで評価した。

3. 結果および考察⁵⁾

DFT計算によりSr_{1-x}Ba_xZrO₃担体への水素の吸着エネルギーを評価した結果をFig. 1に示す。結果、担体組成がSr²⁺の25%をBa²⁺で置換した場合に格子酸素への水素原子の吸着エネルギーが減少、つまりプロトン供与能が向上することが確認された。また、Bader電荷解析や状態密度計算の結果から、微量のBa²⁺置換により酸化物表面が歪み、Ba²⁺周りの表面酸素の電子状態が電子リッチな状態に変化したことにより水素原子の吸着エネルギーが減少し、プロトン供与能が向上したと考えられる。

活性試験の結果をFig. 2に示す。活性試験でもSr²⁺を微量のBa²⁺で置換した際に電場NH₃合成速度が向上することが確認され、DFT計算による予測を

実験側からも裏付けることができた。このとき、Ba²⁺はペロブスカイト構造のAサイトに任意の割合で固溶していること、担体組成の変化にかかわらずRu粒子径、担体の表面積、Ruの電子状態は大きく変化していないことを確認している。

本検討の結果から、担体表面上のプロトンが関与する触媒反応において、担体への異種カチオンドーピングにより触媒性能を制御できること、また、その触媒性能がDFT計算によって予測できることを明らかにした。

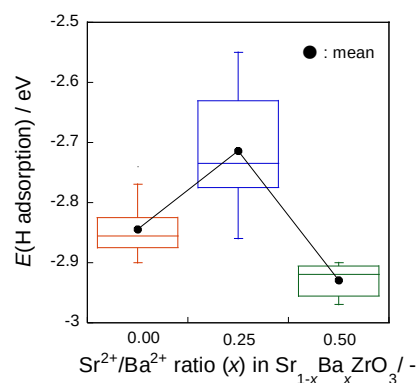


Fig. 1 Sr_{1-x}Ba_xZrO₃の格子酸素への水素原子吸着エネルギー変化

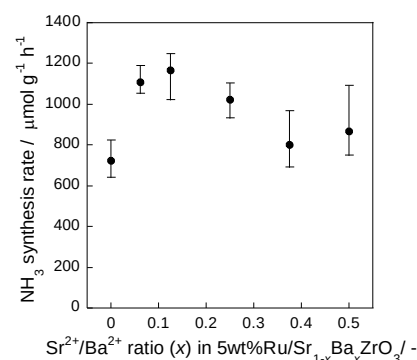


Fig. 2 活性試験 (5.0wt%Ru/Sr_{1-x}Ba_xZrO₃, N₂:H₂=1:3, 240 SCCM, 473 K, 0.1 MPa, 6.0 mA).

- 1) R. Manabe *et al.*, *Chem. Sci.*, **8**, 5434-5439 (2017).
- 2) K. Murakami *et al.*, *Catal. Today*, **3**, 271-275 (2018).
- 3) K. Murakami *et al.*, *Catal. Today*, **351**, 119-124 (2020).
- 4) K. Murakami *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **151**, 064708 (2019).
- 5) Y. Tanaka *et al.*, *RSC Adv.*, **11**, 7621-7626 (2021).

CeO₂ 表面上の水素吸着・移動における ヘテロカチオンドーピング効果の検討と 電場アンモニア合成への応用

(早稲田大学) ○前田 竜 騎・村上 洸 太・水谷 優 太・比護 拓 馬・
常木 英 昭・関根 泰

1. 緒言

金属酸化物表面における水素原子の吸着・移動は炭化水素の脱水素、CO₂ の還元、NH₃ 合成等の様々な触媒反応において重要である¹⁾。さらに、我々は直流電場の印加によって活性化される吸着種由来の表面水素原子の移動(表面プロトンクス)を利用して低温域で触媒反応を促進することに成功してきた²⁾。一般的に CeO₂ は NH₃ 合成や自動車触媒等多くの触媒反応の担体として用いられている。また既往の報告から、CeO₂ への異種カチオンドーピングが担体の様々な化学的性質が変化させることが確認されている^{2,3)}。本研究では CeO₂ に異種カチオンをドーピングし、水素吸着エネルギーの傾向を DFT 計算と XPS 測定によって調べた。そして電場 NH₃ 合成反応をモデル反応として担体への異種カチオンドーピングが触媒反応に与える効果について検討した。

2. 実験

DFT 計算は(VASP 5.4.4)を用いて行い、式 1 より各ドーパントの水素吸着エネルギーを算出した。

$$E_{\text{ad}} = E(\text{slab with H}) - E(\text{slab without H}) - 1/2E(\text{H}_2) \quad (1)$$

また、XPS 測定では担体上の O1s, C1s を測定し、式 2 より酸化物表面水酸基の比率を算出した。

$$OH_{\text{ratio}} = \frac{(\text{Area of OH+O-O-O-C=O in O1s}) - \frac{RSFO_{1s}}{RSFC_{1s}} (\text{Area of C-O-O-C=O in C1s})}{\text{Area of O}_{\text{lat}} \text{ in O1s}} \quad (2)$$

活性試験は錯体重合法で調製した CeO₂, Ce_{0.9}M_{0.1}O_{2-δ} (M: Al, Sr, Y, Zr) に、活性金属として 5wt% の Fe を液相還元法で担持した触媒を用い、常圧固定床流通式反応器に触媒 0.1 g を充填して行った。還元処理を反応条件で行った後、全流量 240 mL min⁻¹ (N₂:H₂=1:3)、印加電流 6 mA の条件で 400 K における NH₃ 合成速度を測定した。生成した NH₃ は純水でトラップし、イオンクロマトグラフを用いて定量分析した。

3. 結果及び考察

DFT 計算で各ドーパントにおける酸化物表面への水素吸着エネルギーを算出したところ、ドーパントのイオン半径が小さくなるにつれて水素吸着が有利となることが分かった。これはドーパントのイオン半径が小さくなると担体構造に空間の余裕が生じ、吸着が有利な構造を取りやすくなったためだと考え

る。また、XPS 測定を行ったところ、イオン半径が小さいドーパントほど表面水酸基の比率が高く、水素原子の吸着が有利であると分かった。以上から、水素原子の吸着がイオン半径によって制御されることが理論計算と実験の双方から示された。続いて、電場 NH₃ 合成反応によりカチオンドーピングの効果を検討した。本反応では活性金属-担体-気相の界面で担体上を伝導しているプロトンが活性金属上の N₂ と結合することで N₂H 中間体を形成し、N₂ の解離が促進される。そのため、プロトンの伝導性と量が反応において重要な鍵を担っている。結果より、水素吸着エネルギーとアンモニア合成活性の間に火山型の傾向が観測された(Fig. 1)。イオン半径が大きいと水素吸着が弱くプロトンの伝導が有利であるが、水素の被覆率が小さいため、生成物は少ない。一方でイオン半径が小さいと水素吸着が強く被覆率は大きい、プロトンの伝導は制限され、結果的に反応性も低下する。このトレードオフによって特定のイオン半径の時に活性が最大となり、ドーパントのイオン半径とアンモニア合成活性の間に火山型の傾向が見られたと考える。

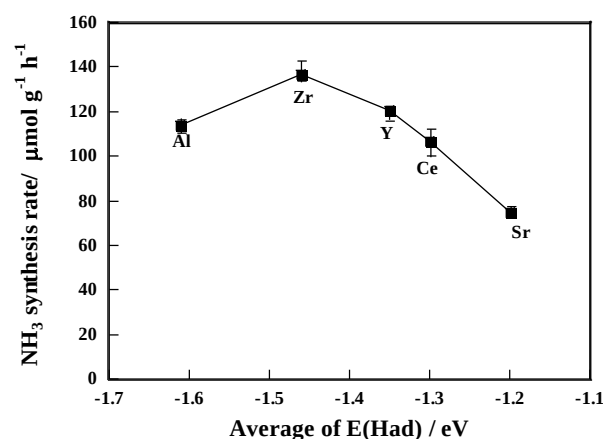


Fig. 1 Correlation between H adsorption energy and NH₃ synthesis rate (standardized at 1W)⁴⁾.

- 1) Y. Hisai *et al.*, *Chem. Commun.*, **57**, 5737-5749 (2021).
- 2) M. Wang *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **427**, 130987 (2022).
- 3) K. Murakami *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 22852-22863 (2020).
- 3) K. Murakami *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 4509-4516 (2021).

風速出現確率を考慮した再生可能エネルギー利用型 アンモニア合成プロセスにおける最適操作条件の シミュレーション検討

(長岡高専)^{あつみりょうすけ}*熱海 良 輔,(東工大)^{まつもとひでゆき}松本秀行

1. 緒言

アンモニア(NH₃)は、水素重量密度が高く、貯蔵・可搬性能が高いため、有望な水素キャリアである。再エネ由来水素を利用する NH₃ 製造プロセスでは、バッファタンクを設置することで、再エネ発電量の変動に伴う水素流量の変動を吸収することができるが、タンクコストによる設備コストの増大が予想できる。このため、プロセスの設備コストを低下させるためには、水素変動に伴う NH₃ 合成反応器操作が必要であると考えた。しかし、変動操作下で NH₃ 合成反応器がどのような挙動を示すのか、明確化されていない。

再エネ発電量の変動がプロセスに与える影響を評価するには、反応器のダイナミックシミュレータの開発が不可欠である。本研究では、風力発電システムに接続した NH₃ 合成反応器を想定して、風況と反応器操作条件に対する反応器性能の変化を評価したので報告する。

2. シミュレーションモデル

2.1 風速データの合成

風速の出現確率は一般に、Weibull 分布に従う。以下の Weibull 分布の累積分布関数

$$F(x) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{x}{\alpha} \right)^\beta \right\}$$

から逆関数法により風況データを合成した。ただし、風速 x [m/s]、尺度パラメータ α 、Weibull 係数 β である。風力タービンのカットアウト風速は、25 m/s であるとした。

2.2 ダイナミックシミュレーションモデル

反応器の支配方程式を以下に示す。

$$\frac{\partial T}{\partial z} \Sigma F_i C_{p,i} + \frac{\partial T}{\partial t} S \rho_{bed} C_{bed} = r \Delta H_r + U A_h \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$\frac{dF_i}{dt} = rS$$

ただし、温度 T 、層高 z 、時間 t として、成分 i の定圧モル熱容量 $C_{p,i}$ 、触媒層断面積 S 、触媒層密度 ρ_{bed} 、触媒層熱容量 C_{bed} 、反応速度 r 、反応熱 ΔH_r 、総括伝熱係数 U 、層高あたりの伝熱面積 A_h である。反応速度に Hougen-Watson 式を適用し、上記の偏微分方程式を差分法により解いた。反応器はシェルチューブ型反応器を仮定し、直径 20.6 mm、層高 2.0m として計算した。

3. 結果と考察

Weibull 分布について、尺度パラメータ 1.0 として 1h の風況データを合成した。平均風速に対するチューブ 1 本あたりの NH₃ 製造量を以下の図に示す。この結果から、風速が大きくなるほど、カットアウト風速の影響が大きくなり、風速に対する製造量変化の割合が低下したと考えた。

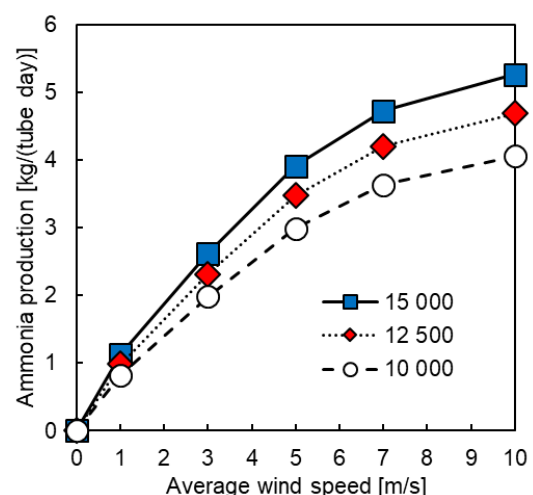


図 平均風速に対する日産 NH₃ 製造量の変化
操作圧力 7.0 MPa、H₂/N₂ 比 = 3.0,
GHSV = 10 000 ~ 15 000 h⁻¹

*Email to r-atsumi@nagaoka-ct.ac.jp

NH₃ 合成用 Co/MgO 触媒へのアルカリ金属添加効果の検討

(名古屋大*・京都大**)

○柴田 智子*・宮原 伸一郎*・山田 博史*・佐藤 勝俊**・永岡 勝俊*

1. 緒言

化石資源の枯渇などのエネルギー問題の解決には、再生可能エネルギーとそこから製造される H₂ の利用が不可欠である。そのため、H₂ をエネルギー貯蔵媒体(エネルギーキャリア)に転換し、安全かつ効率的に貯蔵・輸送する技術の開発が行われている。

NH₃ は常温、10 気圧程度で容易に液化が可能であり、多量に H₂ を貯蔵できる。その上、分解、燃焼させた場合にも CO₂ を排出しない。そこで、我々は NH₃ をエネルギーキャリアとして利用するため、温和な条件下で NH₃ を合成できる高活性な触媒の開発を行っている。これまでに我々は、NH₃ 合成に高い活性を示す Co@BaO/MgO を開発した。¹⁾ この触媒は高温で H₂ 還元することで、Ba を電子供与性の強い BaO に変化させることが高活性を示す要因の一つであるが、さらに触媒活性を向上させるには NH₃ 合成の律速段階である窒素の三重結合の切断を促進するために、より電子供与性の強い助触媒を組み合わせることが有効であると考えられる。そこで、今回は、より電子供与性の強いアルカリ金属の酸化物に注目して、添加効果の検討を行った。

2. 実験

KOH 水溶液に MgO を入れ、攪拌、乾燥し、大気雰囲気下で 500、あるいは 700℃で焼成し担体を得た。ここにコバルト(II)アセチルアセトナート二水和物を前駆体として、20 wt% の Co を担体に含浸し、その後、Ar 流通下で加熱処理を行い、Co/KMgO を得た。

NH₃ 合成には固定床流通式の反応装置を用いた。前処理として加熱雰囲気下で H₂ (60 mL min⁻¹) 還元を行い、N₂ (30 mL min⁻¹) と H₂ (90 mL min⁻¹) の混合ガスを触媒層(触媒充填量 0.1 g)へ反応圧力 1.0 MPa で導入した(空間速度 72 L h⁻¹ g⁻¹)。生成した NH₃ を硫酸でトラップし、電気伝導率の変化によって生成量を定量した。

3. 結果と考察

前回、K の添加効果を検討した際に、触媒調製中及び還元中に高温での熱処理により、K が減少していた。そこで、K を有効に利用するために、担体をそれぞれ 500 °C、700 °C で焼成した Co/K_{0.01}Mg_{0.99}O_x を調製し、担体焼成温度の影響を検討した。

K を添加していない 20 wt%Co/MgO と、上記の二種の触媒について NH₃ 収率を比較したところ、K の添加効果が確認された他、焼成温度は低い方が高い活性を示した(Fig. 1)。XRF により K の含有量を測定すると、高温での熱処理により K が減少しており、担体焼成温度を下げることで K 含有量の減少量を抑えることができた(Table 1)。また、Table 1 より、焼成温度を下げたことで

比表面積も大きくなった。これらの要因により、500 °C で担体を焼成した Co/K_{0.01}Mg_{0.99}O_x で活性が向上したと考えられる。担体 500 °C 焼成触媒の還元温度を下げ、長時間還元することで、さらに活性は向上した(Fig. 2)。

当日は K 以外のアルカリ金属の添加効果についても発表する予定である。

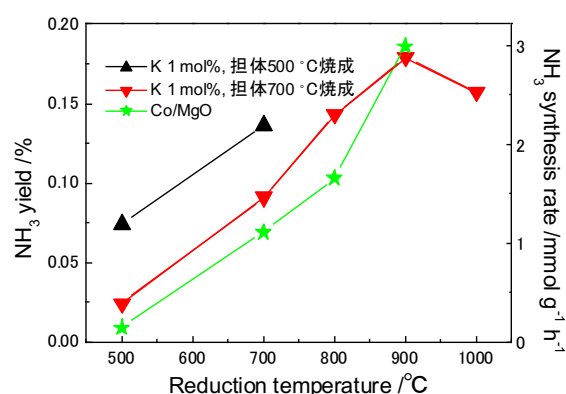


Fig. 1. K 添加及び担体焼成温度の活性への影響。(還元処理: 1 h; 反応温度: 400 °C)

Table 1. Co/ K_{0.01}Mg_{0.99}O_x 比表面積及び K 含有量。

担体焼成温度	触媒の状態	比表面積 (m ² g ⁻¹)	K ₂ O (mol%)
700 °C	反応前	-	0.15
	700 °C, 1 h 還元後	39.2	0.085
500 °C	反応前	-	0.56
	700 °C, 1 h 還元後	55.9	0.13

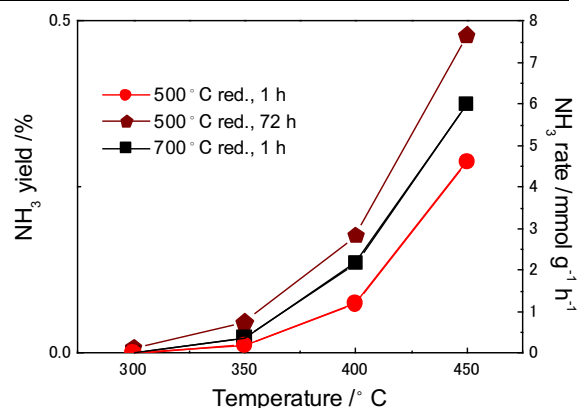


Fig. 2. Co/K_{0.01}Mg_{0.99}O_x の還元温度の活性への影響。(担体焼成温度: 500 °C)

1) ACS Catal. (2021) in-press

ChemRxiv DOI: 10.26434/chemrxiv.14101949.v1

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[1C05-09] Hydrogen production/energy carriers/CCU(2)

Chair:Shinya Hodoshima(Chiyoda Corp.)

Thu. Nov 11, 2021 10:15 AM - 11:30 AM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[1C05] Development of Ni catalysts supported on high-surface-area BaTiO₃ for ammonia decomposition

○Haruki Ishida¹, Hiroki Muroyama¹, Toshiaki Matsui¹, Koichi Eguchi¹ (1. Kyoto University Graduate school of engineering the Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry)

10:15 AM - 10:30 AM

[1C06] Mechanism of activity development of ruthenium-based catalysts for ammonia synthesis using ceria support with a large amount of cesium

○Ayane Hori¹, Mami Osozawa¹, Kosuke Fukai¹, Minoru Somiya¹, Kazumasa Oshima¹, Shigeo Satokawa¹ (1. Seikei University)

10:30 AM - 10:45 AM

[1C07] Development of liquid synthetic fuel production technology from carbon dioxide Part 1

○Masaomi Amemiya¹, osamu sadakane¹, kenichi okamoto¹, mitunori tabata¹ (1. JAPAN PETROLEUM ENERGY CENTER)

10:45 AM - 11:00 AM

[1C08] Catalytic Property of Cobalt/Silica for CO₂ FT Synthesis

○Shohei Harada¹, Shigeo Satokawa², Masaru Ogura¹ (1. The University of Tokyo, 2. Seikei University)

11:00 AM - 11:15 AM

[1C09] Effect of support material for CO₂ FT synthesis on Cobalt-based Catalyst

○Kyohei Shitaba¹, Shohei Harada², Masaru Ogura², Shigeo Satokawa¹ (1. Seikei University, 2. The University of Tokyo)

11:15 AM - 11:30 AM

アンモニア分解のための高表面積 BaTiO₃担持 Ni 触媒の開発

(京都大) ○石田 晴起・室山 広樹・松井 敏明・江口 浩一

1. 緒言

水素製造のためのアンモニア分解触媒は主に金属種と担体から構成され、担体の表面積の拡大は金属種の分散度を向上し、活性点の数を増加させる上で重要である。これまでに当研究室で開発された触媒の中で BaTiO₃ 担持 Ni 触媒が比較的高いアンモニア分解活性を示すことがわかっている¹⁾。しかし、BaTiO₃ を一般的な手法である固相法で調製する場合、高温での焼成を必要とし、焼結による表面積の低下が避けられない。そこで本研究では高表面積 BaTiO₃ を担体とした担持 Ni 触媒を調製し、アンモニア分解活性を評価した。

2. 実験

高表面積 BaTiO₃ 担持 Ni 触媒は先行研究^{2,3)}に基づいて BaTiO₃ コロイドと Ni(OH)₂ コロイドから調製した。アルゴン雰囲気下で等モル量の金属 Ba と Ti(OCH(CH₃)₂)₄ をベンジルアルコール内で溶解・混合し、オートクレーブを用いて 200 °C、48 h で反応させた。生成物の洗浄後、2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)酢酸により表面修飾を施し BaTiO₃ コロイドとしてエタノール中に分散させた。Ni(OH)₂ コロイド溶液は NiCl₂·6H₂O をエタノールに溶解し、アクリル酸とプロピレンオキシドを加えることで調製した。得られた溶液を乾燥させたのち、BaTiO₃ コロイドを含むエタノール中に再分散させた。エタノールと等体積の水を加え、80 °C で加熱し、ゲル化した。得られたゲルに超臨界乾燥を施すことでエアロゲルの触媒 Ni/BaTiO₃(CA)を得た。また、固相法で調製した BaTiO₃ 及び上記と同様に調製した BaTiO₃ のみのエアロゲルにそれぞれ含浸法で Ni を担持させ、Ni/BaTiO₃(IS)、(IA)を得た。Ni/BaTiO₃(IS)、(IA)については Ni 担持量を 10 wt.%とし、Ni/BaTiO₃ (CA)については ICP 発光分析により担持量を求めた。調製した触媒について 350–750 °C でアンモニア分解活性試験を行った。また、TEM により、触媒の微構造を観察した。

3. 結果と考察

Ni/BaTiO₃(CA)に対して Ni 担持量を求めるために ICP 発光分析を行った結果、8.5 wt.%であった。一方で、Ti と Ba の組成比はおおよそ 2:1 であった。触媒調製過程の試料についても同様に分析したところ、コロイドの調製に使用したカルボン酸によって、Ba のみが多量に溶出していたことが明らかとなった。Fig. 1 に Ni/BaTiO₃(CA)の 500 °C で還元処理を行った後の TEM 像を示す。2–5 nm 程度の Ni 粒子が確

認された。BaTiO₃ コロイドと Ni(OH)₂ コロイドを液相中に均一に分散させた状態からゲル化させる方法で調製することで、Ni 粒子が高分散に担持されたと考えられる。Fig. 2 にアンモニア分解活性試験の結果を示す。Ni/BaTiO₃(CA)は Ni 粒子が高分散に担持された結果、他の触媒と比較して低温域で高いアンモニア分解活性を示した。一方で、600 °C 以上の温度域では転化率の伸びが抑制された。これは凝集により細孔が閉じ、アンモニアと接触できる Ni 粒子の数が減少したためと考えられる。

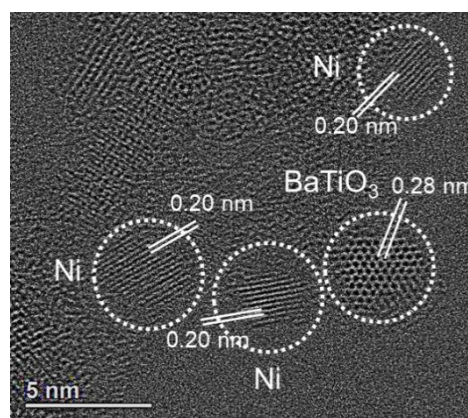


Fig. 1 TEM image of Ni/BaTiO₃(CA) sample reduced at 500 °C.

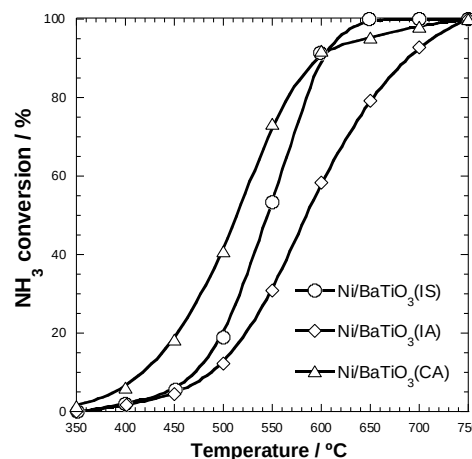


Fig. 2 NH₃ conversion of NH₃ decomposition reaction over Ni/BaTiO₃ samples. S.V. = 9000 L kg⁻¹ h⁻¹.

本研究は JSPS 科研費 JP20K05584 の助成を受けたものです

- 1) K. Okura *et al.*, *RSC Adv.*, **8**, 32102 (2018)
- 2) F. Rechberger *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 6823 (2014)
- 3) N. Tarutani *et al.*, *Chem. Mater.*, **31**, 322 (2019)

多量のセシウムを導入したセリアを担体とした

アンモニア合成用ルテニウム系触媒の活性発現メカニズム

(成蹊大¹⁾) 堀 文音・遅沢 菜実・深井 公輔・宗宮 穰・大島 一真・里川 重夫

1. 緒言

アンモニアは常温での液化が可能、高い水素含有率、分解時に CO_2 を排出しないといった特長からエネルギーキャリア候補として注目されている。オンサイトでアンモニアを合成するためには低温低圧下で反応を促進できる触媒が求められる。従来の Ru 系触媒では、アルカリ金属を助触媒として活性金属の担持後に少量添加することで反応が促進されると報告されている¹⁾。

これまでに担体であるセリア(CeO_2)に多量の硝酸セシウムを先に添加してからルテニウム(Ru)を担持した触媒(2 wt.%Ru/Cs-CeO₂ 触媒(Cs/Ce=0.35))が、ベンチマーク触媒である Cs-Ru/MgO 触媒に比べてアンモニア生成速度が 4 倍になったことを報告した²⁾。そこで本研究では、活性発現機構を検討するため *in-situ* FT-IR 法による吸着 CO 種の分析や、XPS による活性試験前後の触媒表面の化学組成分析などを行った。

2. 実験

担体の原料には第一稀元素化学工業製の $\text{Ce}(\text{OH})_3$ を用い、空气中 400 °C で 5 h 焼成して CeO_2 を得た。Cs(NO₃)₃ 水溶液中で CeO_2 粉末を 2 h 攪拌後、減圧乾固し、110 °C で 20 h 乾燥させた。その後、得られた粉末を、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ の THF 溶液中加入して常温で攪拌および減圧乾固し、60 °C で 20 h 乾燥させて 2 wt.%Ru/Cs-CeO₂ 触媒(Cs/Ce=0.35)を得た。活性試験は常圧固定層流通式反応装置を用いた。内径 6 mm の石英管に触媒 0.1 g を充填した。Ar 気流中 400 °C で 1 h 熱処理した後、10% H_2 /Ar 気流中 400 °C で 1 h 還元処理した。活性試験は H_2 (45 mL min⁻¹) と N_2 (15 mL min⁻¹) を流通させ、200~400 °C で行い、出口ガスを H_2SO_4 水溶液 (1 mM、400 mL) で捕集し、電気伝導度の変化から NH_3 生成速度を算出した。透過型の FT-IR セルを使用し、サンプル約 80 mg をディスク成型してセットした後、前処理として Ar 気流中 400 °C で 1 h 熱処理し、 H_2 気流中 400 °C で 1 h 還元処理した。そして 2%CO/He 混合ガスをセル内を通し、その後セル内を真空排気した。測定は 60 °C の真空下で行った。

3. 結果および考察

活性試験の結果、先に Cs を添加した Ru/Cs-CeO₂ の 350 °C での NH_3 生成速度は 4.62 mmol h⁻¹ g-cat⁻¹ と高く、

Cs を含まない Ru/CeO₂ の同条件での NH_3 生成速度(0.32 mmol h⁻¹ g-cat⁻¹)や、Ru 担持後に後から Cs を添加した Cs-Ru/CeO₂ の NH_3 生成速度(2.11 mmol h⁻¹ g-cat⁻¹)に比べて高いことを確認した。このような効果は Cs を先に添加することで Cs の Ru に対する電子供与効果がより一層高められたからと考えた。

Ru/CeO₂、Cs-Ru/CeO₂、Ru/Cs-CeO₂ 触媒の 1800~2300 cm⁻¹ 領域の FT-IR スペクトルを Fig. 1 に示す。Ru/CeO₂ には、1982、2056、2120 cm⁻¹ の 3 つの主要なピークが見られた。これらは Ru に化学吸着した CO 種に由来するものと報告されている³⁾。2120 cm⁻¹ および 2092 cm⁻¹ の高波数側のピークは、十分に還元されていない Ru に直線的に吸着した CO の振動に帰属されている。Cs を添加した触媒は、これらのピークが低波数側にシフトした。特に、Ru/Cs-CeO₂ 触媒の吸着 CO ピーク位置は、低波数側へのシフトが最も大きかった。吸着 CO ピークの低波数側へのシフトは、Cs による Ru への電子供与効果によると考えられる。加えて、先に Cs を添加した後に Ru を担持させる調製法では、Cs 添加による電子供与効果がより大きくなったと考えられ、これが NH_3 生成速度の向上につながったものと考えた。

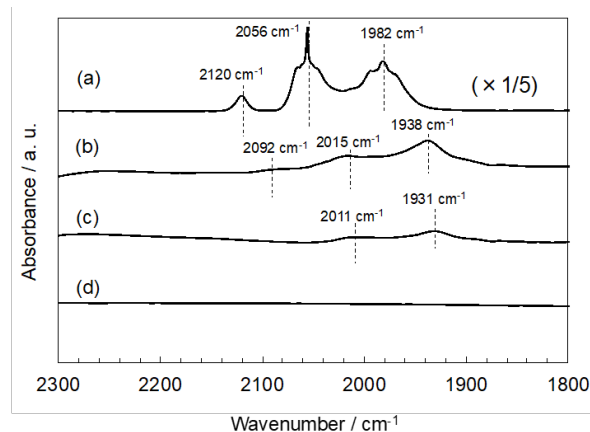


Fig. 1 FT-IR spectra of adsorbed CO species on the (a) Ru/CeO₂, (b) Cs-Ru/CeO₂, (c) Ru/Cs-CeO₂, and (d) CeO₂ at 60 °C under vacuum condition.

- 1) Aika, K., Hori, H., Ozaki, A., *J. Catal.*, **27**, 424 (1972).
- 2) 堀文音, 遅沢菜実, 深井公輔, 宗宮穰, 大島一真, 里川重夫, 第 50 回石油・石油化学討論会予, 熊本 2020, 1F01.
- 3) Gonzalez-A, E., Rangel, R., Solís-Garcia, A., Venezia, A. M., Zepeda, T. A., *Mol. Catal.*, **493**, 111086 (2020).

二酸化炭素からの液体合成燃料製造技術開発 第一報

(石油エネルギー技術センター)○雨宮 あめみや まさおみ さだかね おさむ おかもと けんいち たばた みつりのり
正臣・定兼 修・岡本 憲一・田畑 光紀

1. 緒言

2015 年に採択された「パリ協定」に基づく我が国の地球温暖化に対する取り組みとして、2020 年 10 月に「2050 年までに実質カーボンニュートラル (CN) を目指す」との方針が表明され、この目標達成のため二酸化炭素 (CO₂) 削減が急務となった。

CO₂ の大きな排出源の一つである工場等においては、次世代技術の普及による更なる高効率化や再生可能エネルギーの利用拡大、そして CO₂ 回収、貯留、利用の推進が重要である。一方、自動車、航空機、船舶、産業用車両等移動排出源では液体化石燃料が使用されており CN を目指す上では、液体化石燃料の使用量削減等、燃料の脱炭素化が必要である。液体燃料はエネルギー密度が高く、可搬性に優れており、高密度のエネルギーを必要とし、電動化、水素化が難しい大型車、船舶、航空機に今後も一定量が使用されると考えられている。そのため、これら輸送用燃料として使用される液体燃料の脱炭素化が求められている。Table1 に 2013 年に自動車、航空機、船舶に使用された液体燃料量と今後の需要変動要因をまとめた。将来の液体燃料需要量は様々な要因で変動するが、本研究では 2013 年を基準として 30% 程度の需要が残ると仮定し、2050 年における液体燃料需要量を約 2800 万 KL と推算した。

我々は液体燃料の脱炭素化を目的とし、CO₂ からの液体燃料製造技術に関する研究～実証レベルまでの俯瞰的な技術動向について調査を行った。本報告では、その調査結果をもとに CO₂ を原料とした液体合成燃料一貫製造プロセスおよび今後の技術開発の方向性と課題について報告する。

Table1 2013 年液体燃料使用量と需要変動要因

液体燃料需要	2013年 (基準)	2050年の液体燃料需要の変動要因
自動車 (ガソリン、軽油)	7,865万KL	BEV導入量および燃費向上
航空	559万KL	市場成長率および燃費向上
船舶	702万KL	市場成長率および水素船導入

2. 原料 CO₂ の循環について

Fig.1 に液体合成燃料製造時の CO₂ の流れを示した。原料となる CO₂ は工場等からの排出物からの回収及び大気からの直接回収 (Direct Air Capture: DAC) とするが、現状は工場等からの排

ガス利用を想定している。この CO₂ を原料として再生可能エネルギーを活用し、FT (Fischer-Tropsch) 反応の原料となる合成ガス (CO+H₂) を製造する。

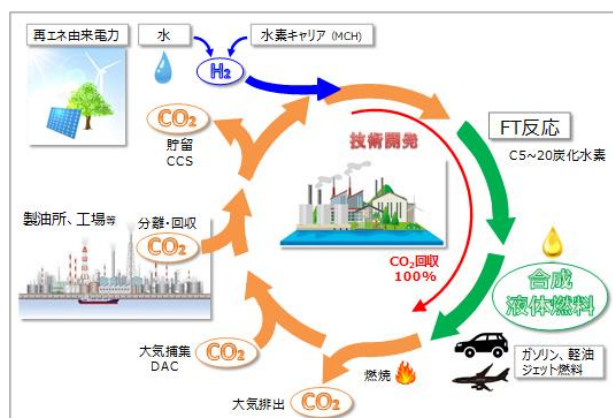


Fig1 液体合成燃料製造における CO₂ の流れ

3. 液体合成燃料一貫製造プロセス

Fig.2 に液体合成燃料一貫製造プロセスの概念図を示した。合成ガス製造には電解プロセスを、液体燃料合成には FT 反応プロセスを採用した。合成ガス製造では、水と CO₂ を別々に電解するプロセスと同時に行う共電解プロセスについて検討を行う。また、FT 反応プロセスでは、軽質ガス生成及び WAX 生成を制御する選択性制御技術および CO₂ から直接液体燃料を合成する FT 触媒の開発を行う。

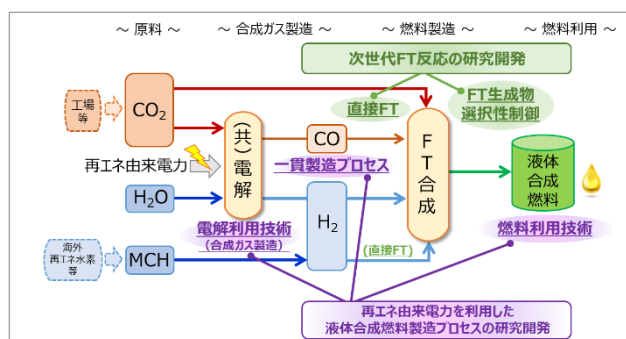


Fig2 液体合成燃料一貫製造プロセス

4. 謝辞

本調査は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業として行った。ここに謝意を表する。

CO₂ 直接 FT 合成におけるコバルト/シリカの触媒特性

(東京大*・成蹊大**) ○原田 梢平*・里川 重夫**・小倉 賢*

1. 緒言

カーボンニュートラル実現に向けて、CO₂ 水素化による燃料油合成技術が注目されている。¹⁾ここではコバルト系触媒を用いたフィッシャー・トロプシュ(FT)合成が有用であるが、原料を CO₂ とした CO₂ 直接 FT 合成の場合、メタンが主生成物であることが知られている。²⁾コバルト系触媒にアルカリ金属であるカリウムを添加することで、CO₂ 直接 FT 合成生成物の C₂₊ 選択性が向上することが報告されている^{3), 4)}が、カリウム添加効果の詳細は明らかになっていない。本研究では、CO₂ 直接 FT 合成における C₂₊ 選択性向上を目指し、カリウム添加したコバルト/シリカ(K-Co/SiO₂)の触媒特性を調べた。

2. 実験

シリカ担体(CARiACT Q-10, 富士シリシア)上に硝酸コバルト(II)六水和物を既報⁴⁾に従い含浸担持した。カリウム源には硝酸カリウムを用いた。

CO₂ 直接 FT 合成に対する活性評価は高圧固定層流通式反応器を用いて実施した。触媒 300 mg を反応管に充填し、水素還元を 350 °C、2 h、0.1 MPa で実施した。反応ガス(CO₂/H₂/N₂=1/3/1) を 300 °C、1.0 MPa で流通し、転化率が安定した 5 h 経過後を目安に、出口ガス組成を GC-TCD および GC-FID を用いて分析し、触媒活性を評価した。

カリウム添加効果は、FT-IR、H₂-TPR、XPS を用い分析した。FT-IR では、既報²⁾に倣い、反応温度で CO、CO₂ をそれぞれ吸着させた際のスペクトルを測定した。

3. 結果および考察

CO₂ 転化率と生成物選択性を Table 1 に示す。Co/SiO₂ を触媒として用いた場合、メタン選択率が 90%程度となり既報²⁾と同様にメタンが主生成物であることが確認できた。一方、K-Co/SiO₂ を触媒として用いると、メタン選択率が 60%程度まで減少し、CO 選択率および C₂₊ 選択率が増加した。

CO または CO₂ をプローブ分子とした FT-IR スペクトルを Fig. 1 に示す。500 °C で水素還元後、6 Torr の CO あるいは CO₂ を導入し、排気後測定したものである。Fig. 1(a)に示されたように

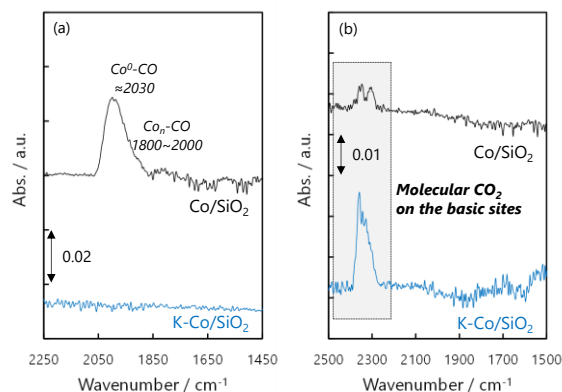
Co/SiO₂ では金属 Co に吸着した CO に由来する吸収が 2030 cm⁻¹ 付近に確認されたのに対し、K-Co/SiO₂ では確認されなかった。また、Fig. 1(b)に示されたように Co/SiO₂ では吸着 CO₂ に由来する吸収は確認されなかったのに対し、K-Co/SiO₂ では 2350 cm⁻¹ 付近に分子状 CO₂ の吸着に由来する吸収が確認された。以上ならびに H₂-TPR、XPS の結果から、K-Co/SiO₂ は、反応中にコバルトの酸化状態が保たれることで、C₂₊ 選択率が増加したことが考えられる。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業として行った。ここに謝意を表する。

Table 1 CO₂ conversion and the product selectivity.

Sample	CO ₂ conversion / %	CO selectivity / %	Hydrocarbon selectivity / %		
			CH ₄	C ₂ ~C ₄	C ₅ + others
Co/SiO ₂	21.7	10.1	91.1	1.3	7.6
K-Co/SiO ₂	15.8	30.7	56.4	27.1	16.5

Fig. 1 FT-IR spectra of (a) adsorbed CO and (b) CO₂ on Co/SiO₂ and K-Co/SiO₂ catalysts.

- 1) 里川重夫, ペトロテック, **44(4)**, 262 (2021).
- 2) Visconti, C. G., Lietti, L., Tronconi, E., Forzatti, P., Zennaro, R., Finocchio, E., *Appl. Catal. A-GEN.*, **355**, 61 (2009).
- 3) Owen, R. E., O'Byrne, J. P., Mattia, D., Plucinski, P., Pascu, S. I., Jones, M. D., *Chem. Commun.*, **49**, 11683 (2013).
- 4) Iloy, R. A., Jalama, K., *Catalysts*, **9**, 807 (2019).

CO₂ 直接 FT 合成のためのコバルト系触媒の担体材料の効果

(成蹊大*・東京大**) ○下羽 恭平*・原田 梢平**・小倉 賢**・里川 重夫*

1. 緒言

化石燃料由来の CO₂ の排出量削減に向けて、CO₂ の回収利用(CCU)技術の開発が盛んに行われている。再生可能エネルギー由来の水素を用いて CO₂ から長鎖炭化水素を合成する方法は、カーボンニュートラル液体合成燃料を製造する方法として注目されている¹⁾。合成ガスから燃料油を合成する技術としてコバルトまたは鉄系触媒を用いたフィッシャー・トロプシュ(FT)合成法が知られているが、原料に CO₂ を用いた場合、コバルト系触媒では特に反応性が低く、生成物はほとんどメタンであることが報告されている²⁾。本研究では、コバルト系触媒が CO₂ 直接 FT 合成反応の性能向上(主に C₂₊ 選択性の向上)を目指し、これまでほとんど検討されていなかった、担体材料がコバルト系触媒上での CO₂ 水素化反応に与える影響について検討した。また、助触媒成分としての効果が報告されているアルカリの添加効果³⁾に関しても合わせて検討した。

2. 実験

コバルト原料には硝酸コバルト(II)六水和物を用いた。担体にはチタニア(P25, 日本アエロジル)、シリカ(CARiACT Q-10, 富士シリシア化学)、水酸化セリウム(第一稀元素化学工業)、非晶質ジルコニア(NND, 第一稀元素化学工業)、ペーマイト(Catapal-B, Sasol)、マグネシア(JRC-MGO-4, 触媒学会)をそれぞれ 400℃で2時間焼成したものを用いた。硝酸コバルト(II)六水和物に少量のイオン交換水を加え、各担体を湿式含浸法で含浸した。コバルトと担体の混合比は重量比で 1:4 とした。得られたサンプルを 110℃の恒温槽内で一晩乾燥した後、得られた粉末を 400℃で2時間焼成したものを触媒として用いた。硝酸コバルト(II)六水和物を乾燥、焼成したコバルト 100%の触媒も調製した。

活性試験はPID社製高圧固定層流通式反応器を用いた。内径 9 mm φ の反応管に触媒 300 mg (100%Co 触媒は SiC で 20wt%に希釈)を石英砂 5 g と混合して充填した。水素還元処理は H₂/N₂=1/4 ガスを 50 mL min⁻¹ で流通させ 350℃、2 h 行った。安定化処理として反応ガス(CO₂/H₂/N₂=1/3/1)を 30 mL min⁻¹ で 1.0 MPa、300℃、5 h 流通させた。その後、圧力は 1.0 MPa に維持したまま反応ガス流量を 120 mL min⁻¹、反応温度を 300℃として触媒活性を評価した。出口ガス組成はGC-TCD及びGC-FIDにより分析し、CO₂ 転化率と CO、メタン、C₂₊ 選択性を算出した。

3. 結果および考察

各触媒の CO₂ 転化率および生成物選択性を Fig. 1

に示す。黒線は CO₂ 転化率を、棒グラフは生成物選択率を示している。Co/ZrO₂ と Co/TiO₂ は 100%Co の 3 倍以上の CO₂ 転化率を示したが生成物のほとんどはメタンだった。一方で、Co/CeO₂ は 100%Co と同等の CO₂ 転化率かつ約 1.8 倍の C₂₊ 選択性を示した。この結果からセリアは CO₂ 直接 FT 合成反応において有望な担体材料だと考えられる。Co/SiO₂ や Co/Al₂O₃ は、CO 選択率は比較的高いものの C₂₊ 選択性は低かった。また Co/MgO の場合、転化率は低いもののメタン選択性は低かった。

Co/CeO₂ の C₂₊ 選択性をさらに向上させることを目指して、助触媒成分としてカリウムを添加した触媒 K-Co/CeO₂ を調製した。活性試験の結果、カリウム担持量を増加させると CO₂ 転化率が低下するが、メタン選択率が抑制される傾向が確認された。また、K(1 wt.%)Co/CeO₂ が最も高い C₂₊ 選択性と液体生成物収率を示した。このとき得られた液体は上層と下層に分離していた。液体のほとんどを占める下層からは、水のほかにアセトンや低級アルコールが確認でき、上層からは主に C₁₆ から C₂₃ の直鎖炭化水素が確認できた。

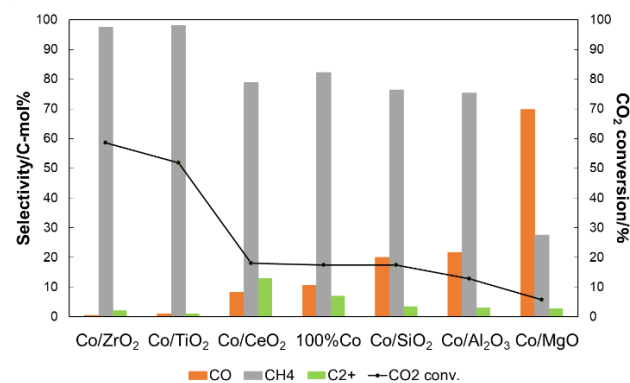


Fig. 1 CO₂ conversion and product selectivity over various cobalt catalysts.

謝辞

本研究は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業として行った。ここに謝意を表する。

- 1) 里川重夫, ペトロテック, **44**(4), 262 (2021).
- 2) Yao, Y., Hildebrandt, D., Glasser, D., Liu, X., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 11061 (2010).
- 3) Owen, R. E., O'Byrne, J., Mattia, D., Plucinski, P., Pascu, S. I., Jones, M. D., *Chem. Commun.*, **49**, 11683 (2013).

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[1C10-13] Hydrogen production/energy carriers/CCU(3)

Chair:Yutaka Amao(Osaka City Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 1:00 PM - 2:00 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[1C10] DFT calculation of CO adsorption over $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ catalyst

○Masahiro Yamaguchi¹, Kota Murakami¹, Yuta Mizutani¹, Hiroshi Sampei¹, Atsushi Ishikawa², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. National Institute for Materials Science (NIMS))

1:00 PM - 1:15 PM

[1C11] Composite Oxides Based Non-Noble Metal for Oxygen Evolution Catalysts toward Water Electrolysis

○Yuichi Hisa¹, Katsutoshi Sato², Hiroshi Yamada¹, Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Nagoya University, 2. Kyoto University)

1:15 PM - 1:30 PM

[1C12] Oxidative Coupling of Methane in Solid Oxide Electrolysis Cells

○Ryuji Kikuchi¹, Shu Kodama¹, Naoya Fujiwara¹, Shohei Tada² (1. Univ. of Tokyo, 2. Ibaraki Univ.)

1:30 PM - 1:45 PM

[1C13] Catalytic activity of brownmillerite Fe-Co oxide for electrochemical oxygen evolution reaction in neutral aqueous solution

○Hiroyuki Okada¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

1:45 PM - 2:00 PM

Ce_{1-x}M_xO_{2-δ}上の遷移金属原子への CO 吸着の理論化学的検討

(早稲田大学*, (国研)物質・材料研究機構**) ○山口 正浩*, 村上 洸太*,
みずたに ゆうた, さんべい ひろし, いしかわ あつし, せきね やすし
水谷 優太, 三瓶 大志*, 石川 敦之**, 関根 泰*

1. 緒言

SAC(単原子触媒)は活性金属の不飽和さと均一さにより CO 酸化を始めとした数々の反応で高い活性と選択性を示す.¹⁾ SAC では活性点となる担持金属が担体と接しているため、担持金属についてその種類だけではなく担体との相互作用も活性を議論する上で重要である。

そこで本研究では、異種カチオンをドーブした CeO₂ を担体とした SAC モデルの性質とそれへの CO 吸着の挙動を検討した。CeO₂ はドーブによって性質を容易に制御できることが知られている。²⁾ そのため、異種カチオンを変えていった時の単原子金属の担体への吸着エネルギーの変化、CO 吸着エネルギーの変化を単原子遷移金属毎(Fe, Co, Ni)に DFT 計算を行い、SAC の性質と CO 吸着エネルギーについて制御因子を明らかにした。

2. 計算条件

本研究では VASP5.4.4 を用いて DFT 計算を行い、電子構造計算には PAW 法を用いた。交換汎関数は PBE、カットオフエネルギーは 400 eV としスピン分極を考慮して計算した。k 点メッシュを Monkhorst-Pack 法を用いて CeO₂ バルクモデルでは (5×5×5)、Ce_{1-x}M_xO_{2-δ}スラブモデルでは(1×1×1)で区切り、その Smearing には Gaussian smearing を用いた。また DFT+U 法を用い、Ce4f 軌道の U パラメータを 5.0 eV とした。bcc-Fe, hcp-Co, fcc-Ni のバルクとスラブモデルにも Monkhorst-Pack 法を用いて 0.04 Å⁻¹ で逆格子空間をサンプリングし、σ = 0.2 とした一次 Methfessel-Paxton 法を Smearing 手法として適用した。構造最適化計算のエネルギー収束の閾値は 10⁻⁵ eV とした。また、ファンデルワールス分散力を考慮するために Grimme の DFT-D3 法を使用した。CeO₂(111) のスラブモデルは (4×4) のスーパーセルについて O-Ce-O 構造を 3 層重ね、z 軸方向に 20 Å の真空層を挿入し構成した。全てのスラブモデルに関して構造最適化の間、最下層の O-Ce-O のみ固定した。異種カチオン M のドーブは、CeO₂(111)スーパーセル最上層の 2 つの Ce を 2 価カチオン(Ca, Sr, Ba), 3 価カチオン(Al, Ga, Sc, Y, La), 4 価カチオン(Hf, Zr)に置換することで表現した³⁾。

3. 結果および考察

まず、異種カチオンのドーブおよび単原子金属種(Fe, Co, Ni)が CeO₂ 表面上での単原子金属の吸着エ

ネルギー $E(\text{Metal}_{\text{ad}})$ に及ぼす影響を調べた。結果から異種カチオン毎の吸着傾向に関しては、小さいイオン半径であるほど全ての単原子金属の吸着に対して $E(\text{Metal}_{\text{ad}})$ を低下させることが分かった。また単原子金属毎の吸着傾向に関しては、単原子金属の好酸素性が大きいほど $E(\text{Metal}_{\text{ad}})$ が低下すると予測された。実際に金属スラブモデル上での酸素原子の吸着エネルギーの序列と $E(\text{Metal}_{\text{ad}})$ の傾向は一致した。

次に Ce_{1-x}M_xO_{2-δ}表面上の単原子金属 Me₁ に吸着した一酸化炭素の吸着エネルギー $E(\text{CO}_{\text{ad}})$ を調べた。Fig. 1 に異種カチオン種によって分類した単原子金属の吸着エネルギーと一酸化炭素の吸着エネルギーの関係を示す。結果から $E(\text{Metal}_{\text{ad}})$ と $E(\text{CO}_{\text{ad}})$ は負の相関関係にあり、単原子金属が担体に強く吸着すればするほど、単原子金属を変えた際の $E(\text{CO}_{\text{ad}})$ の差が小さくなることがわかった。また、 $E(\text{CO}_{\text{ad}})$ は $E(\text{Metal}_{\text{ad}})$ と同じ支配因子で制御できることがわかった。

以上より SAC の性質と CO 吸着エネルギーは異種カチオンの半径と単原子遷移金属の好酸素性で制御できることがわかった。

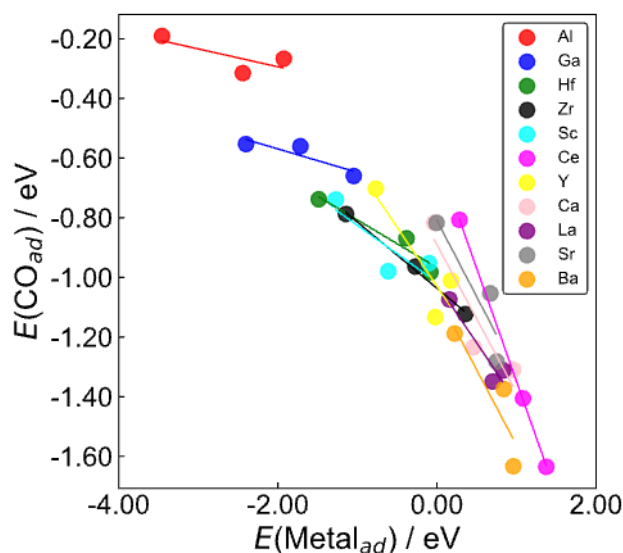


Fig. 1. Correlation between $E(\text{Metal}_{\text{ad}})$ and $E(\text{CO}_{\text{ad}})$ classified by heterocations

- 1) B. Qiao *et al.*, *Nat. Chem.*, **3**, 634 (2011); T. N. Ye *et al.*, *Nat. Commun.*, **11**, 1020 (2020).
- 2) R. Sakai *et al.*, *ACS Omega*, **5**(12), 6846 (2020).
- 3) K. Murakami *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 4509 (2021).

水電解用酸素発生極触媒の開発に向けた非貴金属系複合酸化物の検討

(名古屋大*・京都大-ESICB**) ○日佐雄一*・佐藤勝俊**・山田博史*・永岡勝俊*

1. 緒言

近年、化石資源の枯渇に対する懸念から、太陽、風力等の再生可能エネルギーを用いて水を電気分解し、エネルギー媒体である水素を製造するプロセス($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$)が注目されている。その中で、変動の激しい再生可能エネルギーの入力に対応できる Polymer Electrolyte Membrane (PEM) 水電解が注目を集めている。水の電気分解反応は、Oxygen Evolution Reaction (OER) と Hydrogen Evolution Reaction (HER) の2つからなり、OER は HER より反応電子数が多いことから、プロセスの律速となっている。OER に対しては触媒として貴金属である Ir が主に使用されているが、希少かつ高コストであるため非貴金属触媒の開発が求められている。また、PEM 水電解では電解質としてスルホン酸基を有する高分子膜を用いるため、耐酸性が求められる。そこで本研究では、強酸性雰囲気中でコバルト-チタン酸化物(Co_2TiO_x)が優れた性能を示したことから、 Co_2TiO_x について検討し、強酸性電解質中で高い活性を示す新規酸素発生極触媒の開発を目的とした。

2. 実験

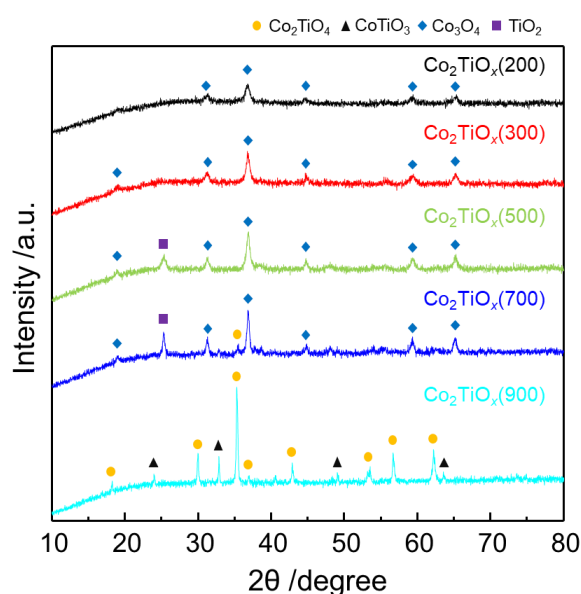
Co と Ti のモル比が 2:1 になるように、前駆体である $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 TiCl_3 を H_2O と攪拌し、pH が 8.5 になるまで KOH を滴下した。一晚攪拌後、pH がおよそ 7 になるまで、吸引濾過で洗浄を行った。80 °C で一晚乾燥後、Air 流通下、種々の温度で 6 時間焼成を行うことにより、 Co_2TiO_x を調製した。

電極触媒の活性測定装置として三電極系セルを、電解液として 0.5 M H_2SO_4 aq. を使用し、本測定を行った。

3. 結果及び考察

Co_2TiO_x の OER 活性に対する焼成温度の影響を検討した。 Co_2TiO_x の XRD パターン測定の結果を Figure 1 に示す。括弧内の数字は焼成温度を示す。Figure 1 より、200, 300 °C では TiO_2 のピークが確認できず、焼成温度が高くなるにつれて、結晶化が進み、900 °C では Co との複合酸化物に変化したことが分かった。Table 1 より、200, 300 °C は同程度の比表

面積を示し、300~900 °C では焼成温度が低いほど、比表面積が大きくなる測定結果となった。OER 活性の比較をしたところ (Figure 2), 300 °C で焼成した触媒が最も高い活性を示した。キャラクターゼーションの結果から、比表面積と、 Co_2TiO_x の焼結度合いが活性に大きく影響することが明らかとなった。

Figure 1. Co_2TiO_x の XRD パターン.Table 1. Co_2TiO_x の比表面積.

	200 °C	300 °C	500 °C	700 °C	900 °C
比表面積 [m ² g ⁻¹]	146	145	64.5	31.2	< 0.1

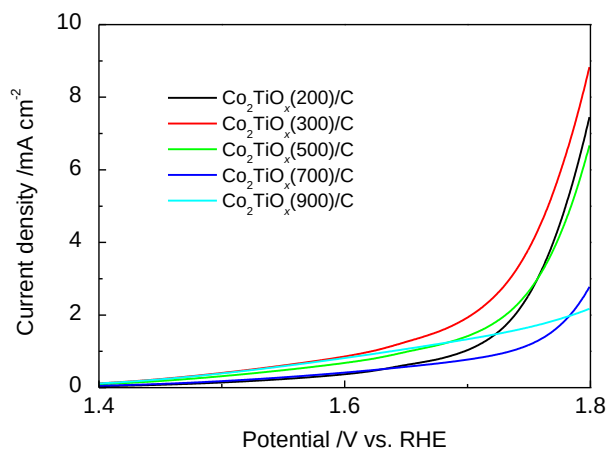


Figure 2. OER 活性の比較.

固体酸化物電解質を用いた電解セルによるメタンの酸化のカップリング反応

(東京大)〇菊地 隆司・兒玉 周・藤原 直也・(茨城大)多田 昌平

1. 緒言

天然ガスは安価で豊富なエネルギー源としてシェールガス革命を機に注目を集めている。天然ガスの主成分であるメタンやエタンの利用は、従来は燃料としての利用が中心で、熱エネルギーに変換されることが多い¹⁾。これらを化学品の原料とする場合は、メタンやエタンを水素と CO の混合ガスに一度変換してから、高圧条件など厳しい反応条件で液体燃料など他の物質に変換している。本研究では、メタンの酸化のカップリング反応 (OCM) により、エタンやエチレンに直接変換する固体酸化物型電解セルの開発を目的とした。

2. 実験

固体酸化物型電解セル装置図を Fig. 1 に示す。アノードに用いた(La,Sr)TiO₃ (LST)は、Pechini 法により調製した²⁾。La および Sr の硝酸塩とチタンテトライソプロポキシドを化学量論比で混合し、2 倍量のクエン酸、8 倍量のエチレングリコールと共に 80°C で攪拌し、150°C で重合後、250°C でゲル化させ、1200°C で焼成することで LST 粉末を得た。LST の Ti の一部を Al で置換した LST 粉末 (LST-Al) も調製した。これらの粉末にポリエチレングリコールを加えてペースト状にし、スクリーン印刷法により 8mol% イットリア安定化ジルコニア (YSZ、φ 20 mm) に塗布し、1150°C で 5 時間焼成し電極とした。カソードは Pt ペーストを塗布し 900°C で 2 時間焼成して調製した。OCM 反応はメタン 35 mL/min、窒素 15 mL/min の原料ガスをアノードに供給し、電流密度を 0~50 mA/cm² の範囲で変化させてカソード側から酸素をアノードに供給し、実施した。出口ガスは、マイクロ GC (Agilent Technologies 490 Micro GC) により行い、ブランク値に開回路状態での値を用いた。

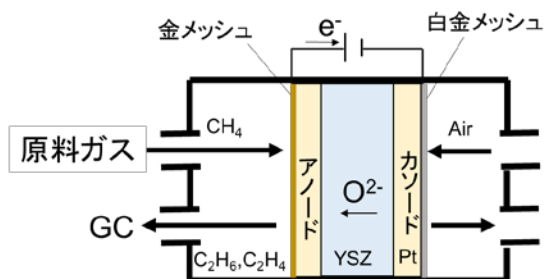


Fig. 1 A schematic image of a solid oxide electrolysis cell reactor for oxidative coupling of methane.

3. 結果および考察

OCM 反応において、LST をアノード触媒として用いた場合、750°C から 850°C の温度範囲で、電解質経由で酸素種を供給した場合の C2+C3 選択性は、すべての反応温度で、気相の酸素分子で供給した場合よりも大きくなった²⁾。反応温度が低い場合は選択性の差が大きく、電解質経由で供給した酸素種はメタンからメチルラジカル種の生成を促進するものと推察している³⁾。さらに電解質経由の酸素種の効果を検討するために、LST-Al アノードを用いた OCM 反応における C2+C3 選択率と反応温度の関係を Fig. 2 に示す。LST アノードと比較して、Ti の一部を Al で置換した LST-Al アノード (①) では、C2+C3 選択率が高くなった。これはアノード中の酸素種がより安定になったためだと考えられる。さらに Al 置換量を増やした LST-Al アノード (②) では、800°C 以上では C2+C3 選択率が若干低下するものの、800°C 以下の温度では C2+C3 選択率の大きな増加がみられた。

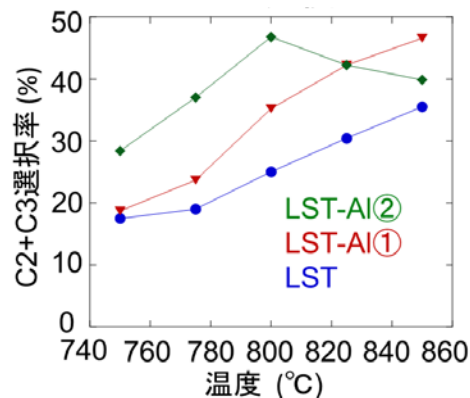


Fig. 2 Selectivity to C2 and C3 products in OCM reaction at a constant current load of 11.7 mA cm⁻² over pristine LST and Al-doped LST anodes as a function of reaction temperature.

謝辞：本研究は、2020 年度 JKA 補助事業の助成を受けたものである。

1) G. Centi, E.A. Quadrelli, S. Perathoner, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1711-1731 (2013)

2) 菊地隆司、兒玉周、藤原直也、多田昌平、第 127 回触媒討論会、2P26、千葉（オンライン）、2021.3.16-17

3) W. Wiyaratn, W. Appamana, S. Charojrochkul, S. Kaewkuekool, S. Assabumrungrat, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1819-1823 (2012)

中性水溶液中でのブラウンミラーライト型Fe-Co系酸化物の電気化学的酸素発生に対する触媒活性

おかだ ひろゆき つじ えつし すがぬま さとし かただ なおのぶ
(鳥大工) ○岡田 拓之, 辻 悦司, 菅沼 学史, 片田 直伸

1. 緒言

水中での CO_2 の電気化学的還元反応 (CO_2RR) は、対反応である酸素発生反応 (OER) の過電圧が大きいため OER 触媒を必要とする。塩基性では CO_2 が炭酸塩となり、酸性では競合する水素生成反応が有利なため、 CO_2RR には中性が適している。ところが OER は塩基性で効率良く進行し、ペロブスカイト (PV) 型酸化物に代表される OER 触媒の多くは中性では失活する¹。本研究では、PV の酸素を欠陥させた構造に相当する結晶構造を持ち、塩基性での OER に対し高活性なブラウンミラーライト (BM) 型 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 1.25$)² が中性においても高活性で、 $x = 1.25$ としたときに特に安定性が高いことを見出した。

2. 実験

既報²を参考に各金属の硝酸塩とクエン酸を用い液相ゲル化法で BM 型 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ (以後 B-CFC- x , $0 \leq x \leq 1.25$) と PV 型 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (P-SFC-1), $\text{LaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (P-LFC-1) を合成し温度 800 °C で焼成した。B-CFC-1.25 は 600 °C でも焼成した (B-CFC-1.25-600)。得られた試料、導電性助剤 (酸処理アセチレンカーボンブラック)、中和済み 5 % Nafion® 分散液をエタノールに分散させ触媒インクを調製した。これを塗布した回転ディスク電極もしくはカーボンシート電極を作用極 (触媒量 : 0.2 mg cm^{-2})、Pt コイルもしくは Pt 板を対極、 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (satd.) を参照電極として用いた三電極式セルで電気化学測定をおこなった。OER 活性はリニアスイープボルタノメトリー (LSV)、安定性は 4.7 mA cm^{-2} での定電流測定により評価した。なお、電解液には $0.6 \text{ M Na}_2\text{SO}_4\text{aq.}$ と $0.4 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4\text{aq.}$ を混合し NaOH で pH を 7 にしたものを用いた。

3. 結果および考察

XRD より B-CFC- x は BM 型、P-SFC-1 と P-LFC-1 は PV 型の単相を有していた。SEM より粒子径は 600 °C で焼成した B-CFC-1.25-600 では約 50 nm、800 °C 焼成ではすべて約 200 nm だった。

Fig. 1 に 1 mV s^{-1} での LSV を示す。Co 量が同じで結晶構造の異なる B-CFC-1 と P-SFC-1, P-LFC-1 を比較すると、B-CFC-1 は OER に起因する電流密度の立ち上がり電位が最も低電位側で、等電位では電流密度が最も大きかった。B-CFC- x では x (Co 量) が増加するほど過電圧が低下し、 $x = 1.25$ で最も低い過電圧 (最も高い活性) を示した。B-CFC-1.25-600 (Fig. 1 青線) では 800 °C 焼成試料よりも電流密度が高く、これは低温での焼成により粒子が小さく保たれたためと考えられる。

Fig. 2 に 4.7 mA cm^{-2} の定電流を印加し続けたときの過電圧を示す。B-CFC-1 は 24 h で過電圧が約 700 mV 増加 (活性が低下) したのに対し、B-CFC-1.25 は焼成温度によらず非常に安定な過電圧 (安定な活性) を示した。B-CFC-1, -1.25 について EDX により定電流測定前後の元素組成を調べたところ、どちらの試料においても Co と Fe の比率は変化せず、Ca のみが減少していた。

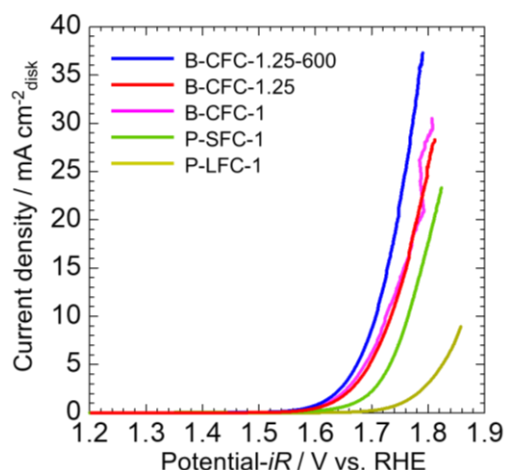


Fig. 1 Linear sweep voltammogram of P-LFC-1, P-SFC-1, B-CFC-1, B-CFC-1.25 and B-CFC-1.25-600.

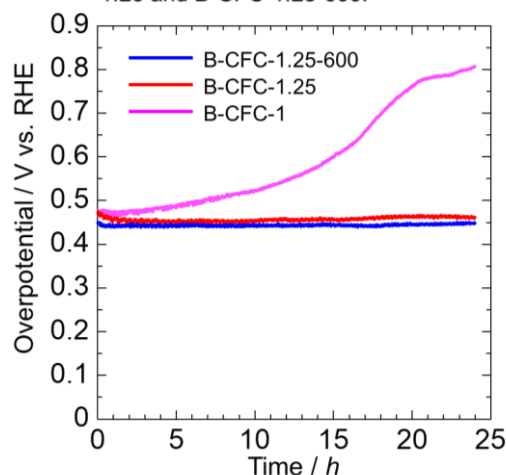


Fig. 2 Overpotential vs time plot of B-CFC-1, B-CFC-1.25 and B-CFC-1.25-600 with an applied constant current density of 4.7 mA cm^{-2} for 24 h.

- 1) B. Han et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 22576, (2015).
- 2) E. Tsuji et al., *ChemSusChem*, **10**, 2864, (2017).

謝辞 本研究の一部は、A-STEP トライアウト (JPMJTM20FS)、北海道大学触媒科学研究所共同利用・共同研究 (20B1036) および (公財) 高橋産業経済研究財団の助成を受けて行った。

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[1C14-18] Hydrogen production/energy carriers/CCU(4)

Chair:Katsutoshi Sato(Nagoya Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 2:15 PM - 3:30 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[1C14] Development of a visible-light driven CO₂ reduction system by combining a biocatalyst and CuInS₂ photocathode

○Takumi Toyodome¹, Yutaka Amao^{1,2}, Masanobu Higashi² (1. Graduate School of Science, Osaka City University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University)

2:15 PM - 2:30 PM

[1C15] Substrate selectivity and isotope effects in CO₂ reduction catalyzed with formate dehydrogenase

○Ryohei Sato¹, Masanobu Higashi¹, Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)

2:30 PM - 2:45 PM

[1C16] Synthesis of unsaturated dicarboxylic acid from carbon dioxide with enzyme

○Mika Takeuchi¹, Masanobu Higashi¹, Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)

2:45 PM - 3:00 PM

[1C17] CO₂ adsorption/reduction cycle in the presence of oxygen by solid catalysts

○Kenichi Shimizu¹, Shinta Miyazaki¹, Takashi Toyao¹, Zen Maeno¹ (1. Hokkaido University)

3:00 PM - 3:15 PM

[1C18] CeO₂-catalyzed synthesis of cyclic urea from CO₂-derived ethylenediamine carbamate

○Hikari Terada¹, Jie Peng¹, Masazumi Tamura², Mizuho Yabushita¹, Ryotaro Fujii^{1,3}, Yoshinao Nakagawa¹, Keiichi Tomishige¹ (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, The Advanced Research Institute for Natural Science and Technology, Osaka City University, 3. Organic Materials Research Laboratory, Tosoh Corp.)

3:15 PM - 3:30 PM

CuInS₂ 光カソードと生体触媒を組み合わせた 可視光応答型 CO₂ 還元系の構築

(大阪市大)○豊留^{とよどめ} 拓弥^{たくみ}・天尾^{あまお} 豊^{ゆたか}・東^{ひがし} 正信^{まさのぶ}

1. 緒言

CO₂ の多量な排出は地球温暖化の一因であり、CO や HCOOH といった高エネルギー物質に還元する技術の確立が求められている。その中で、太陽光を利用し半導体光触媒を用いた CO₂ 還元が注目されており、Ga₂O₃¹⁾や NaTaO₃²⁾などの金属酸化物が報告されている。しかし、これらはバンドギャップ 3.0 eV 以上と太陽光でも割合の小さい紫外光を利用している。また、水溶液中では H⁺の還元が CO₂ の還元よりも優先的に進行するため、選択的に CO₂ 還元可能な系の構築が望まれている。そこで本研究では、可視光応答可能な水分解用光カソード³⁾として利用されている CuInS₂に着目し、電子伝達体メチルビオローゲン(MV)および生体触媒ギ酸脱水素酵素(FDH)と組み合わせて、可視光照射下において CO₂ から選択的にギ酸生成可能な系の構築を試みた。

2. 実験

CuInS₂ 光カソードは既報⁴⁾を参考に電析により Mo 基板上に Cu と In を順に堆積させ、H₂S 雰囲気下にて 520 °C、30 分間焼成することで得た。その後、10% KCN 水溶液で 2 分間エッチング処理することで Cu_xS を除去した⁴⁾。さらに、CuInS₂ 表面上にケミカルバス法⁴⁾により 75 °C、3 分間で CdS を製膜した。CO₂ 還元ではナフィオン膜で仕切った 2 室型セルに CO₂ フローさせた HEPES (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid) 緩衝液(100 mM, pH 7.0)を用いた。CdS/CuInS₂ 光カソード側に MV(10 mM)および FDH(20U : 38.5 nmol)を添加し、0.21 V_{RHE} 印加条件下において可視光($\lambda > 400$ nm)を照射した。生成したギ酸は 1 時間毎にカソード側の溶液を採取し、イオンクロマトグラフを用いて定量した。

3. 結果と考察

電子伝達体 MV の有無における CdS/CuInS₂ 光カソードの光電気化学特性を評価した(図 1)。MV 無添加の場合、わずかにカソード光電流が観測されたものの(-0.65 mA cm⁻², at 0.35 V_{RHE})、MV を添加することで明確に光電流が増加した(-8.9 mA cm⁻², at 0.35 V_{RHE})。これは MV が光電極上で還元されていることが考えられる。また、0.21 V_{RHE} 印加下では水素がほとんど生成しなかった(59.4 nmol for 1h, ファラデー効率: 0.36%)ことから、

光電極上で MV の還元が選択的に進行していると考えられる。この光電極の光電変換効率(IPCE)は 80% (-0.5 V_{Ag/AgCl}, at 700 nm)であり、既報⁵⁾(7.5%)より高かった。また、光吸収と IPCE スペクトルの立ち上がりがほぼ一致していることから、MV の還元は CuInS₂ のバンドギャップ励起により進行していると考えられる。

CO₂ 還元反応の結果、FDH 無添加の場合においてもギ酸がわずかに生成したが(46 nmol for 6 h)、FDH を添加することでその生成量は顕著に増加した(274 nmol, 図 2)。この生成量の差は添加した FDH 量(38.5 nmol)より多かったことから、光電極系において FDH は安定に触媒として機能していると考えられる。これらの結果から、CdS/CuInS₂ 光カソード上で光還元されて生成した MV 陽イオンラジカルが FDH に電子を渡すことで、FDH 内で CO₂ がギ酸に還元されたと結論した。

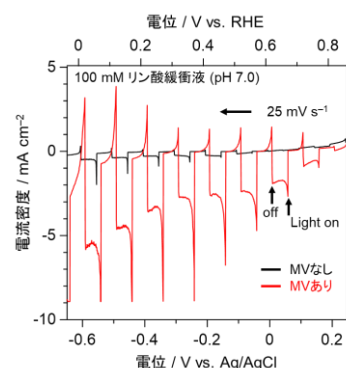


図 1. CuInS₂ 光カソードの光電流-電位曲線

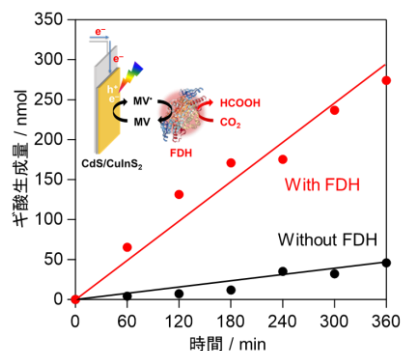


図 2. 可視光照射下におけるギ酸生成量の経時変化

- 1) K. Teramura et al., *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 346
- 2) H. Nakanishi et al., *ChemSusChem*, 2017, **10**, 112
- 3) J. Zhao et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 11808
- 4) S. M. Lee et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6662
- 5) F. Amano et al., *Electrochemistry*, 2011, **79**, 804

ギ酸脱水素酵素が触媒する CO₂ 還元反応における 基質選択性と同位体効果

(大阪市大) ○佐藤^{さとう} 涼平^{りょうへい}・東^{ひがし} 正信^{まさのぶ}・天尾^{あまお} 豊^{ゆたか}

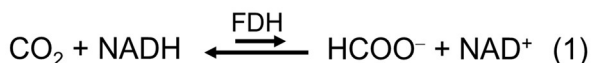
1. 緒言

近年, 世界では CO₂ 増加による地球温暖化などの環境問題や化石燃料の枯渇などのエネルギー問題が注目されている. これらを背景に当研究室では CO₂ を還元し, 資源・燃料に変換する研究を進めている. CO₂ を資源・燃料に変換する反応の一つとして, ギ酸脱水素酵素(FDH)が触媒する CO₂ のギ酸への還元がある. これまでに FDH による CO₂ 還元反応に対して人工補酵素の開発や速度論解析が進めてきた¹⁾. しかし, FDH 内でどのような過程で CO₂ がギ酸に還元されているかは明らかになっていない. 先行研究において FDH は炭酸種(CO₂ 分子, HCO₃⁻または CO₃²⁻)の中でも CO₂ 分子のみを還元していることが示唆されている. 一方で, HCO₃⁻が系中に多く存在すると CO₂ 還元反応が抑制されることも明らかになっている²⁾.

本研究では補酵素として NADH を用いた FDH による CO₂ 還元反応における pH 依存性, HCO₃⁻や CO₃²⁻の反応への効果について検討した. また, 重水素化された NADH(NADH-d)を用いて CO₂ 還元反応に対する同位体効果についても検討した.

2. 実験

FDH の触媒作用によって CO₂ は還元されギ酸となり, NADH は酸化され NAD⁺となる(式(1)). この反応に伴い NADH (吸収極大 340 nm)の吸光度が変化するため, 吸光度の減少からギ酸生成量を見積もることができる. この手法により FDH の単位時間あたりの CO₂ 還元活性を評価した. 実験手順は, NADH を含む GTA 緩衝液に炭酸源である NaHCO₃ を溶解させ, FDH を混合することで反応を開始させた. GTA 緩衝液 (3,3-dimethylglutaric acid, 2-amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol, 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol)は広域緩衝液(pH 3.5~10)であり, この緩衝液を様々な pH での反応に用いることで, pH ごとに緩衝液を変更する必要がなくなるため緩衝液の種類による影響を排除することができる.



3. 結果と考察

先行研究において HCO₃⁻の存在率の増加とともに CO₂ 還元反応が抑制されたことから, HCO₃⁻の競争阻害効果の有無について調べた(図 1). 反応溶液中の HCO₃⁻濃度を 20~50 mM に固定し FDH の活性を比較すると, いずれの条件の場合も CO₂ 分子初濃度の上昇とともに見かけのギ酸生成速度(v)は増大したが, HCO₃⁻濃度との相関は見られなかった. ゆえに HCO₃⁻は FDH に対する競争阻害剤として機能していないことが考えられる.

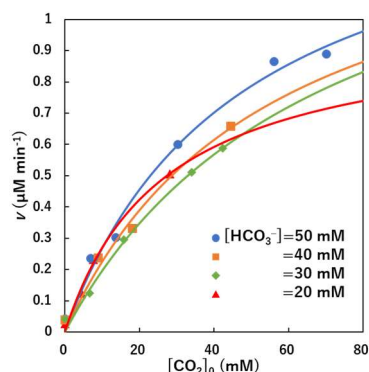


図 1. CO₂ 還元反応における HCO₃⁻の影響

また, 補酵素として NADH-d あるいは NADH を用いた条件での FDH の活性を比較した(図 2). 図 2 に示すように, NADH-d を用いた場合に見かけのギ酸生成量([HCOO⁻]_{app})が大幅に抑制された. これは, FDH による CO₂ 還元反応において NADH のヒドリド種が CO₂ へ攻撃する過程が見かけのギ酸生成量に影響しているためと考えられる.

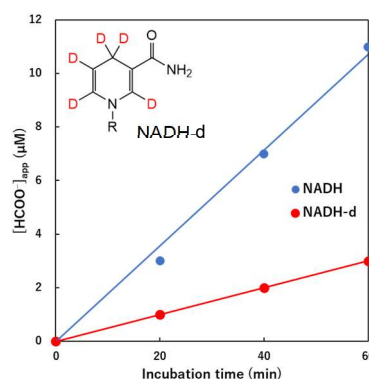


図 2. NADH と NADH-d の比較

- 1) Y. Amai, *Chem. Lett.*, (2017), **46**, 780.
- 2) R. Sato, Y. Amai, *New J. Chem.*, (2020), **44**, 11922.

二酸化炭素を原料とした生体触媒の利用による 不飽和ジカルボン酸の合成

(大阪市大) ○^{たけうち}竹内 ^み未佳・^か東 ^{ひがし}正信・^{まさのぶ}天尾 ^{あま お}豊 ^{ゆたか}

1. 緒言

繊維強化プラスチックの一つである不飽和ポリエステル樹脂は耐水性や耐熱性、成形性などの性能バランスに極めて優れた素材である。しかし、工業的合成では、不飽和ポリエステル樹脂の原料であるフマル酸は石油資源から合成されており、持続可能な社会実現の観点からは、より環境に配慮したフマル酸生成法の構築が求められている。また、低炭素社会実現の観点から、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素を有効活用するための取り組みが進められている。これらの背景より本研究では、リンゴ酸脱水素酵素(脱炭酸; MDH)を用いて二酸化炭素をピルビン酸に固定しリンゴ酸を経て、フマル酸加水酵素(FUM)により不飽和ジカルボン酸であるフマル酸を生成する系の構築に成功したので報告する(図1)。

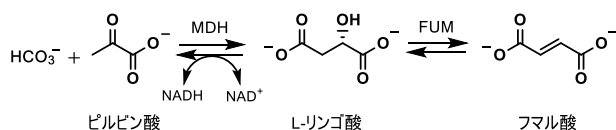


図1 MDHとFUMを用いたピルビン酸からL-リンゴ酸を中間体としたフマル酸生成系

2. 実験

ピルビン酸 (5 mM)、炭酸水素ナトリウム (100 mM)、金属補因子である塩化マグネシウム (10 mM)、NADH (5 mM) を含む pH 7.0 HEPES (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid) 緩衝液に、MDH (0.70 U) および FUM (0.50 U) を添加し、30.5 °C の恒温槽中で反応させた。生成した L-リンゴ酸とフマル酸はイオンクロマトグラフにより定量した。

3. 結果と考察

MDH を用いたピルビン酸の炭酸固定化反応において、炭酸水素イオン濃度が反応に影響を与えることが報告されている¹⁾。そこで、反応に対する炭酸水素イオン濃度について検討した。10 mM 炭酸水素イオンを用いたときの反応時間 120 分における L-リンゴ酸生成濃度は 0.54 mM、ピルビン酸に対する変

換率は 11 %であった。これに対して、100 mM 炭酸水素イオンの場合、生成濃度は 2.1 mM で変換率は 42 %まで向上した。L-リンゴ酸生成向上の原因の一つとして副反応である乳酸生成が抑制されたことがあげられる。

次に、FUM を用いた L-リンゴ酸の脱水反応について検討した。L-リンゴ酸 1 mM に対し FUM (0.50 U) を添加して 60 分反応させた結果、フマル酸は 0.25 mM 生成し、基質変換率は 25 %であった。

これら二つの反応を組み合わせ（図 1）、ピルビン酸から L-リンゴ酸を経てフマル酸を生成する系の構築を試みた。その結果、反応時間とともにフマル酸が生成した（図 2）。反応時間 120 分で中間体の L-リンゴ酸およびフマル酸の生成濃度はそれぞれ 1.9 および 0.1 mM となった。出発物質であるピルビン酸に対するフマル酸への変換率は 2 %であった。しかし、この結果は出発物質を L-リンゴ酸とした場合のフマル酸への変換率 25 %と比較して低いことがわかる。変換率が低下した原因としては、2 つの反応を連結した際の反応初期条件の影響が可能性の一つとして考えられる。

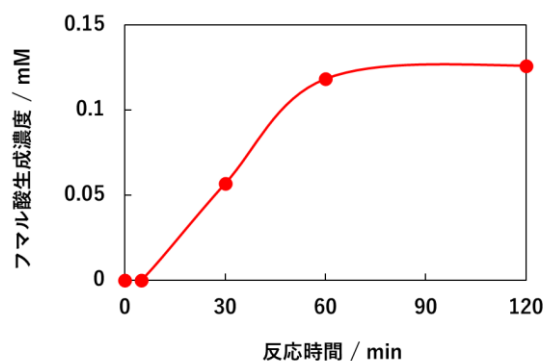


図2 フマル酸生成量の経時変化

このように、機能の異なる生体触媒を用いたピルビン酸への二酸化炭素固定と中間体である L-リンゴ酸の脱水により、合成が困難な分子内不飽和結合をもつ有用なフマル酸の合成法を見出した。

- 1) Y. Morimoto, K. Honda, X. Ye, K. Okano, H. Ohtake, *J. Biosci. Bioeng.*, **117**, 147 (2014).

固体触媒を用いた酸素共存下における CO₂ 吸蔵・還元サイクル

(北大触媒研) ○ しみず けんいち みやざき しんた とや お たかし まえの ぜん
清水 研一・宮崎 真太・鳥屋尾 隆・前野 禅

1. 緒言

大気中や排ガス中の CO₂ を分離回収し、水素化反応により CO や CH₄ へ再資源化する技術(Carbon capture and reduction (CCR))が注目されている。これまでに CO₂ 吸蔵能・水素化能を併せ持つ二元機能触媒を用いた二段階型 CCR が検討されているが、その多くは CH₄ 生成を目的としており¹⁾、高選択的に CO を生成する例は少ない²⁾。本研究では、Pt と Na を Al₂O₃ 上に担持した触媒が、二段階型 CCR による選択的 CO 生成反応に有効であることを見出した。担持するアルカリ・アルカリ土類金属が生成物選択性に与える影響についても考察する。

2. 実験

γ -Al₂O₃ 上に種々のアルカリ・アルカリ土類金属の硝酸塩を含浸担持・焼成した後、Pt(NH₃)₄(OH)を担持し、焼成することで触媒を調製した。触媒の構造解析は、STEM, EDX, CO 吸着により行った。CCR は触媒を H₂ 気流下、350℃ で還元した後、O₂ と CO₂ を含むガス(1% CO₂+10% O₂/N₂)と H₂ ガス(5% H₂/N₂)を交互に流通させ、出口ガスに含まれる CO 及び CH₄ を IR ガスセルにより定量分析した。

3. 結果と考察

種々のアルカリ・アルカリ土類金属と貴金属を Al₂O₃ に担持した触媒を検討した結果、Na と Pt を担持した触媒(Pt-Na/Al₂O₃)が最も優れた選択性(93%)で CO を生成した(Fig. 1)。Pt/Al₂O₃ を触媒に用いると CO₂ 吸蔵量が大きく低下し、CH₄ が主生成物として得られた。また、Na の代わりに Mg を用いた Pt-Na/Al₂O₃ でも、高い CO 選択性は見られない。Na は CO₂ 吸蔵サイトとして機能するだけでなく、Pt 上での選択水素化にも影響を与えていることが示唆された。

H₂ 処理後の Pt-Na/Al₂O₃ の構造解析を STEM, EDX で行った結果、Na が Pt ナノ粒子表面を修飾していることが示唆された(Fig. 2)。Pt-Mg/Al₂O₃ ではこのような修飾構造は見られなかった。また、*in situ* FTIR 測定により CCR 中の触媒表面種を観測したところ、Pt/Al₂O₃ 及び Pt-Mg/Al₂O₃ では Pt 上に吸着した CO が水素化反応中に観測された。一方、Pt-Mg/Al₂O₃ の場合、吸着 CO 種はほとんど検出されなかった(Fig. 3)。Na により修飾された Pt ナノ粒子上では生成した CO の吸着が阻害され、CH₄ への逐次水素化が抑制されたと考えられる。

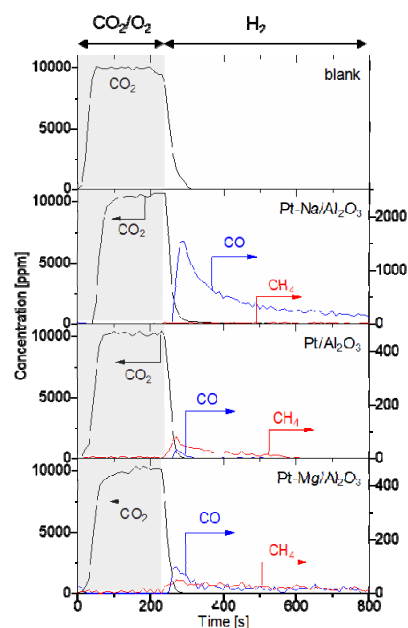


Fig. 1 Concentration profiles of CO₂ and reduction products (CO and CH₄) during CCR.

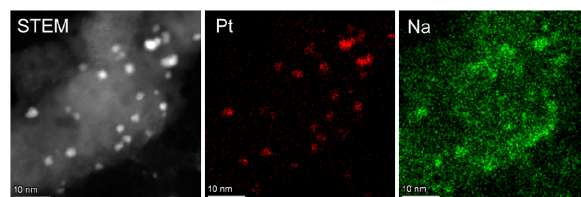


Fig. 2 STEM image and elemental mapping for Pt-Na/Al₂O₃

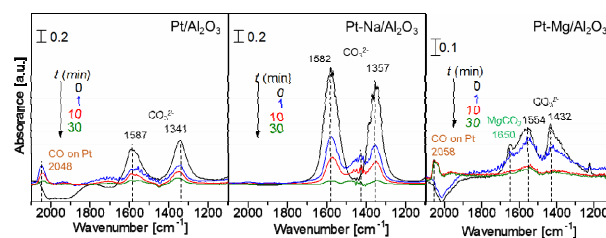


Fig. 3 *In situ* FTIR spectroscopy for surface species on supported Pt catalysts during CCR.

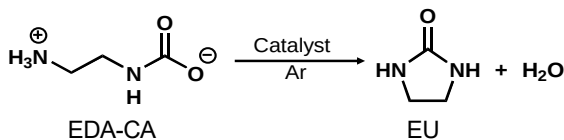
- 1) (a) 今川, 酒井, 馬場, 田中, 第126回触媒討論会 A, 1H06 (2020) (b) F. Kosaka, Y. Liu, S. Chen, T. Mochizuki, H. Takagi, A. Urakawa, K. Kuramoto, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 9, 3452 (2021).
- 2) L. F. Bobadilla, J. M. Riesco-García, G. Penelás-Pérez, A. Urakawa. *J. CO₂ Util.*, 14, 106 (2016)

CeO₂ 触媒を用いた CO₂ 由来のエチレンジアミンカーバメートからの環状尿素化合物合成

(東北大院工¹・大阪市大²・東ソー³) ○寺田 ひかり¹・彭 潔¹・田村 正純²・藪下 瑞帆¹・藤井 亮太郎³・中川 善直¹・富重 圭一¹

1. 緒言

CO₂ は温室効果ガスの主原因とされる一方で、安価かつ豊富に存在する C1 資源と見なすことができる。そのため、CO₂ 排出量の削減方法として CO₂ を有用化学品に直接変換する方法が注目されている。従来、医薬品原料等として有用な環状尿素化合物である 2-イミダゾリジノン (EU) の合成には、有毒なホスゲンが使用され、塩を大量に副生する。一方、無害な CO₂ を利用する方法は、副生物が水のみであり有望である。しかし、CO₂ からの直接 EU 合成^[1]には高圧 CO₂ が必要であり、また、CO₂ 回収の観点では、CO₂ をエチレンジアミン (EDA) に化学的に吸着させて生成したエチレンジアミンカーバメート (EDA-CA) から CO₂ を脱離・圧縮するプロセスが必要になる。そこで本研究では、低圧 CO₂ で合成可能な EDA-CA から不均一系触媒を用いて EU を合成する方法 (Scheme 1) の開発を目的とした。



Scheme 1 EU synthesis from EDA-CA

2. 実験

触媒は 873 K (SiO₂ は 773 K)、3 h で焼成して調製した。反応は高圧回分式反応装置を用いて行った。触媒および EDA-CA、溶媒、攪拌子を反応器に投入した後、Ar 1.0 MPa を封入し、昇温完了時を反応時間 0 h として反応を行った。反応条件の詳細については結果に併記した。生成物の分析には GC-FID、GC-MS (EI および CI) を用いた。

3. 実験結果および考察

様々な金属酸化物を触媒に用いて活性試験を行った (Figure 1)。CeO₂、ZrO₂、TiO₂ で活性が見られ、CeO₂ が最も高い EU 収率を示した。他の触媒では転化率が約 50% であったが、EU は生成しなかった。これは、高温で EDA-CA が EDA と CO₂ に分解したものと推察された。本結果より、CeO₂ が本反応に有効な触媒であることが分かった。

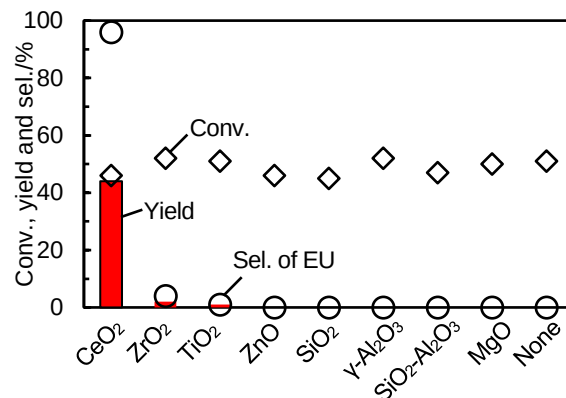


Figure 1 Catalyst screening for the EU synthesis from EDA-CA. Reaction conditions: catalyst 0.5 mmol (based on metal), EDA-CA 1.04 g (9.8 mmol), 2-propanol 10 mL, 413 K, 24 h, Ar 1 MPa (at r.t.).

CeO₂ を触媒として用いて、反応溶媒の影響を調べた (Table 1)。アルコール溶媒では、高転化率・高収率で EU が得られた (Entries 1-4)。中でも 2-プロパノールは EDA-CA への溶解性が高く、適量の 2-プロパノールでは EDA-CA の分解の抑制に有効であった。373 - 473 K の温度域で反応温度依存性と経時変化を検討した。全ての反応温度において、収率は反応時間とともに増加した。433 K 以上の高温では平衡制約により収率が低下し、413 K, 24 h にて最高収率 83% を得た。

Table 1 Solvent effect on the EU synthesis from EDA-CA on CeO₂

Entry	Solvent	Conv. ^a /%	Sel. ^a /%			Yield ^a /%
			EU	EDA	Others	
1	Methanol	95	85	14	1	81
2	Ethanol	84	>99	<1	<1	84
3	1-Propanol	82	>99	<1	<1	82
4	2-Propanol	83	>99	<1	<1	83
5	Acetonitrile	82	96	<1	4	79
6	NMP	62	94	6	<1	58
7	THF	35	>99	<1	<1	35

Reaction conditions: CeO₂ 0.34 g (2.0 mmol), EDA-CA 2.08 g (19.6 mmol), solvent 15 mL, 413 K, 24 h, Ar 1 MPa (at r.t.). ^a EDA-CA based. Others: Solvent-derived compounds.

4. 参考文献

[1] M. Tamura, K. Noro, M. Honda, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Green Chem.*, 2013, **15**, 1567-1577.

Interenational sess.

[1A09-10] Interenational sess.(1)

Chair: Toru Murayama (Tokyo Metropolitan Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 1:00 PM - 2:00 PM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[1A09] [Invited] Dehydrogenative conversion of small molecules -from alcohol electrolysis to methane polymerization-

○Hitoshi Ogihara¹ (1. Saitama Univ.)

1:00 PM - 1:30 PM

[1A10] [Invited] Precise synthesis, characterization, and reactivity of multi-functional catalysts

○Insoo Ro¹ (1. Seoul National University of Science and Technology)

1:30 PM - 2:00 PM

Dehydrogenative conversion of small molecules – from alcohol electrolysis to methane polymerization

(Saitama Univ.) ○ Hitoshi Ogihara

1. Introduction

The conversions of small molecules to value-added chemicals are important processes in the chemical industry. This presentation will show several dehydrogenative conversions processes. One is the electrolysis of lower alcohols. We have developed electrolysis systems for the conversion of lower alcohols into esters, aldehydes, and acetals.^{1,2)} The feature of the system is to use membrane electrode assembly (MEA) as an electrolysis unit. As shown in Fig. 1, alcohols converted into esters, aldehydes, and acetals on the anode. Then, proton and electron transfer through a proton-exchange membrane (PEM) and an external circuit, respectively. Finally, the proton and electron are recombined on the cathode to generate hydrogen. The electrolysis using MEA can be a sustainable process for upgrading alcohols to chemicals because it can use renewable electricity and does not require chemical reagents (e. g., oxidants and electrolytes).

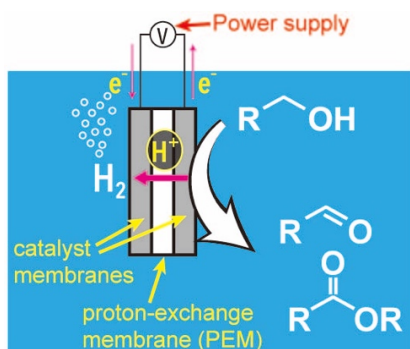


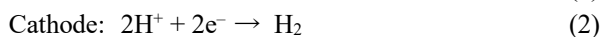
Fig. 1 Schematic diagram of electrolysis of alcohols using an MEA unit

Furthermore, we also studied the direct conversion of methane (CH_4) to C2 hydrocarbons and aromatics. CH_4 is expected to be used to produce essential chemicals, and recent developments in shale gas extraction technology are also supporting the use of natural gas in the chemical industry. However, CH_4 , which is the main component of natural gas, is highly stable due to its strong C–H bond and symmetric molecular structure, making it difficult to convert it into useful chemicals. In this presentation, some approaches to activate CH_4 molecules are reported.

2. Results and Discussion

2.1 Electrolysis of alcohols using an MEA unit

We have proposed processes to convert alcohols into chemicals via the dehydrogenative electrolysis using an MEA device. One example is the electrolysis of methanol (CH_3OH). We found that the electrolysis of pure CH_3OH using the MEA device selectively produced methyl formate,¹⁾ which is an important intermediate in the production of essential chemicals. The methyl formate and hydrogen are directly formed from CH_3OH according to Eqs 1 and 2. The average formation rate of methyl formate was $930 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ and a turnover frequency was 468 h^{-1} . The productivity of methyl formate via pure CH_3OH electrolysis was comparable to previously reported systems such as heterogeneous catalysts and photocatalysts.



Next, we focused on ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). The electrolysis of ethanol showed different behavior from CH_3OH electrolysis. In the electrolysis of pure $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, the main product was 1,1-diethoxyethane (DEE).²⁾ The formation scheme is shown in Fig. 2. Unlike CH_3OH , the electrochemical reaction of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ is mainly produced acetaldehyde as follows:



where a Pt/C acted as an electrocatalyst, then, acetaldehyde is converted into DEE with the aid of PEM (Nafion, in this study). Nafion is known as a strong acid catalyst so that the Nafion promotes the following acetalization reaction.

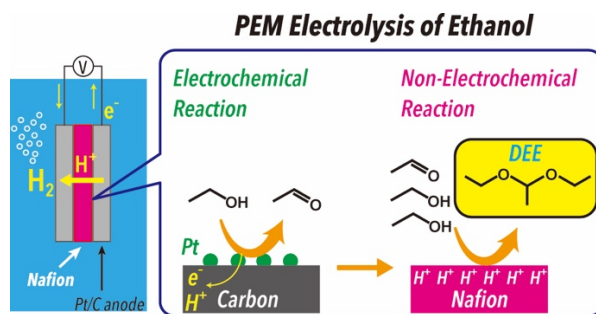


Fig. 2 Electrolysis of ethanol to form DEE.

DEE was produced at high faradaic efficiency (78 %) via the sequential electrochemical and nonelectrochemical reactions. The DEE formation rate was higher than that of previous reported systems.

So far, MEA has been widely used in the field of fuel cells and water electrolysis. Our work proposed that the MEA can be used as the electrolysis unit for upgrading alcohols into value-added chemicals (e.g., esters, aldehydes, and acetals).

2.2 Dehydrogenative polymerization of CH₄

Catalytic decomposition of CH₄ is a reaction that produces CO_x-free hydrogen.



We investigated the catalytic activity Pd-M alloy on the decomposition of CH₄ and found that Pd-Au and Pd-Si alloys promoted not only the decomposition of CH₄ but also coupling of CH₄ to produce C₂ hydrocarbons.^{3,4)}



Although the selectivity for C₂ hydrocarbons was not so high (~2%), this is the first report that valuable C₂ hydrocarbons can be co-produced during the decomposition of CH₄ to produce CO_x-free hydrogen.

In addition to the catalytic process, we proposed a new radical route to activate CH₄.⁵⁾ CH₄ is so stable molecule that it cannot be activated without catalysts even at high temperatures. As shown in Table 1, CH₄ was not converted at 800 °C in the absence of catalysts. In contrast, ethane (C₂H₆) is more reactive than CH₄; therefore, C₂H₆ was dehydrogenated into C₂H₄ and C₆H₆ etc. In such a case, CH₄ is expected to be an inert gas; however, mixtures of CH₄/C₂H₆ and of Ar/C₂H₆ showed different pyrolysis behaviors; the addition of CH₄ increased the formation of propylene, propane and toluene. To reveal the activation process of CH₄, we used ¹³C-labeled CH₄. Mass spectrometry analysis showed that carbon contained in

CH₄ was incorporated into the pyrolysis products. We assumed that CH₄ was attacked by radical species generated from pyrolysis of C₂H₆ and was converted into methyl radicals (Fig. 3). The CH₄-derived methyl radicals were incorporated into pyrolysis products via radical reactions.

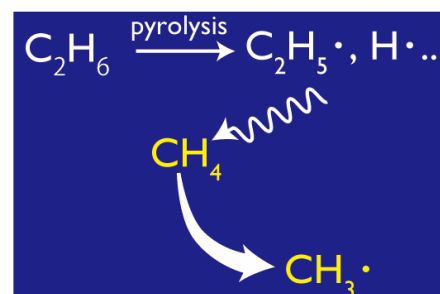


Fig. 3 Schematic diagram of CH₄ activation by radicals generated from the pyrolysis of C₂H₆.

3. Acknowledgement

This work was supported by JSPS KAKENHI (Grant Number 16K18287, 18K04832, and 21H01710), JST CREST (Grant Number JPMJCR15P4), the technology development project carried out in Japan Petroleum Energy Center (JPEC) under the commission of the Ministry of Economy, Trade and Industry (METI), and Tonen General Sekiyu Research/Development Encouragement & Scholarship Foundation.

References:

- 1) R. Kishi, H. Ogihara, M. Yoshida-Hirahara, K. Shibamura, I. Yamanaka, H. Kurokawa, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2020**, 8, 11532–11540.
- 2) D. Kawaguchi, H. Ogihara, H. Kurokawa, *ChenSusChem*, in press.
- 3) H. Ogihara, N. Imai, M. Yoshida-Hirahara, H. Kurokawa, *Chem. Lett.*, **2020**, 49, 236-239.
- 4) H. Ogihara, N. Imai, H. Kurokawa, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, 45, 33612-33622.
- 5) H. Ogihara, H. Tajima, H. Kurokawa, *React. Chem. Eng.*, **2020**, 48, 1145-1147.

Table 1 dehydrogenative conversion of CH₄, C₂H₆, and CH₄/C₂H₆. T = 1073 K, catalyst mass = 0 g.

reactant gas	yield / μmol h ⁻¹								conv. / %	
	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₈	C ₁₀ H ₈	CH ₄	C ₂ H ₆
CH ₄	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n/a
Ar/C ₂ H ₆	13027	303	2	113	192	0.9	2	10	n/a	90.6
CH ₄ /C ₂ H ₆	13611	266	24	595	125	3	2	4	-0.7	85.0

Precise Synthesis, Characterization, and Reactivity of Multi-functional Catalysts

Seoul National University of Science and Technology

Insoo Ro *

1. Introduction

Beyond the maximized atomic efficiencies and cost savings, atomically dispersed catalysts have attracted great attention in recent years due to the uniformity in active sites and careful regulation over local environments of active sites. Thus, it is interesting to investigate how the dispersed active site-support environment can be precisely engineered to control catalytic reactivity. In this work, we demonstrate control over the local coordination environment of atomically dispersed Rh on Al_2O_3 through a systematic tuning of interactions between Rh and ReO_x or WO_x species. Through this precise engineering of the local environment of atomically dispersed Rh species on an oxide support, it is shown that the local environment of the active site are significantly influenced, which in turn control ethylene hydroformylation reactivity. Whereas ReO_x were atomically dispersed on Al_2O_3 regardless of Re loading, the structure of WO_x on Al_2O_3 varied (atomically dispersed WO_x , polystungstate monolayer, to monoclinic WO_3 crystallites) by changing W loading, which influences the intrinsic reaction kinetics.

2. Experimental

Supported atomically dispersed Rh catalysts were prepared by a strong electrostatic adsorption method. Catalysts were characterized by a range of techniques, including UV-Vis and Raman spectroscopy, CO probe molecule infrared (IR), and transmission electron microscopy to understand the local structure and Rh charge state.

3. Results and Discussion

Figure 1 (a) and (b,c) show representative image of the $\text{Rh}/\text{ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ and corresponding line scan intensity analysis of the two selected dimers, respectively. The difference in scattering intensity of Rh and Re species due to their different atomic mass (intensity $\propto Z^{1.5-2}$, where Z represents atomic number) evidences the formation of Rh-ReO_x atomically dispersed site pairs in $\text{Rh}/\text{ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$.

For ethylene hydroformylation, the propanal formation was greatly enhanced over $\text{Rh}/\text{ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Rh}/\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ relative to $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, resulting in the higher selectivity toward propanal up to 63%. Interestingly, the selectivity toward propanal substantially changed depending on WO_x structure nearby dispersed Rh species. When Rh were localized with atomically dispersed WO_x ($\text{Rh}/1\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$), the selectivity toward propanal is the higher

(63%) than Rh on bare Al_2O_3 ($\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 22%), a polystungstate monolayer ($\text{Rh}/2\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$, 43%) and monoclinic WO_3 crystallites ($\text{Rh}/8$ and $25\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$, 50%).

Kinetic experiments revealed that $\text{Rh}/\text{ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Rh}/\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ have higher CO reaction orders relative to $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, indicating a decrease in the CO binding energy on Rh in Rh-ReO_x and Rh-WO_x co-localized structures, which was further evidence by CO temperature program desorption (TPD) characterization. This suggests that the promoted reactivity for $\text{Rh}/\text{ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Rh}/\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ was primarily due to an increase in the concentration of vacant sites under reaction conditions. As shown in Figure 2, the CO reaction orders increased and became positive over $\text{Rh}/1$ and $3\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$, potentially suggesting that C_2H_4 adsorbed on atomically dispersed WO_x reacts with CO on nearby dispersed Rh. Two classes of active sites consisting of Rh and WO_x with an atomic intimacy allow a cooperative bifunctional mechanism when Rh is coordinated with atomically dispersed WO_x , consistent with previous report studies reporting atomically dispersed WO_x as active sites for olefin metathesis.

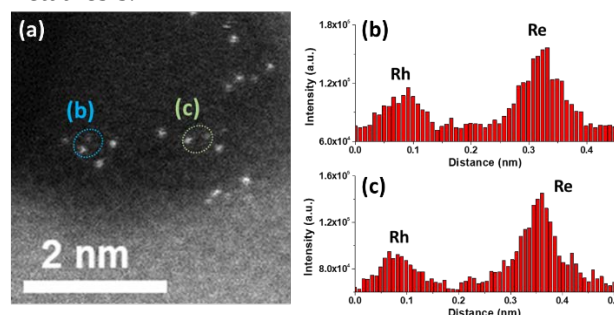


Figure 1. (a) HAADF STEM image of $\text{Rh}/\text{ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$. (b,c) Corresponding line scan intensity analysis of the two selected dimers shown in (a).

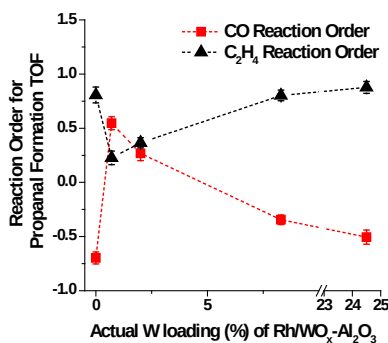


Figure 2. CO and C_2H_4 reaction orders for propanal formation TOF as a function of actual W loading of $\text{Rh}/\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Interenational sess.

[1A11-13] Interenational sess.(2)

Chair:Takuma Higo(Waseda Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 2:15 PM - 3:00 PM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[1A11] Local structure of In-hydride species in zeolite and its reactivity for C₂H₆ dehydrogenation.

○Shunsaku Yasumura¹, Takashi Toyao^{1,2}, Zen Maeno¹, Ken-ichi Shimizu^{1,2} (1. Institute for catalysis, Hokkaido University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries (ESICB), Kyoto University)

2:15 PM - 2:30 PM

[1A12] Highly efficient removal of ethylene at 0 °C over Au-Pt/zeolite

○Minyue Lin¹, Haifeng Wang¹, Tetsuya Shishido¹, Hiroki Miura¹, Masatake Haruta¹, Toru Murayama^{1,2} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Yantai University)

2:30 PM - 2:45 PM

[1A13] Catalytic reduction of NO to ammonia by CO-H₂O over metal oxide supported catalysts

○Chaudhari Chaudhari Chandan¹, Keisuke Kobayashi¹, Yuichi Manaka^{1,2}, Tetsuya Nanba¹ (1. Fukushima Renewable Energy Inst., AIST, 2. Tokyo Inst. Tech.)

2:45 PM - 3:00 PM

Local structure of In-hydride species in zeolite and its reactivity for C₂H₆ dehydrogenation

(Institute for catalysis, Hokkaido University* · Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries (ESICB), Kyoto University**)○Shunsaku Yasumura*, Takashi Toyao*,**, Zen Maeno*, Ken-ichi Shimizu*,**

1. Introduction

Hydrides in/on solid materials have attracted significant attention in many research fields, including energy engineering, electrochemistry, and catalysis. Research on the synthesis, characterization, and catalytic function of the isolated surface hydrides is an attractive but formidable task.¹ In this study, in-situ IR and DFT calculation were carried out to find the formation of isolated In-hydride species in indium-exchanged CHA zeolite (In-CHA).² The catalytic ability of In-CHA on C₂H₆ non-oxidative dehydrogenation was examined, resulting in superior selectivity (96 %) and low coke formation during a long-term reaction (90h). By the combination of kinetic analysis and transition state (TS) calculation, it was elucidated that its catalytic performance was originated from the formation of not mono-hydride ([InH]²⁺) but di-hydride species ([InH₂]⁺) as active sites.

2. Experimental

In₂O₃ supported on the proton-type CHA (In₂O₃/CHA) was synthesized through impregnation of In(NO₃)₃·nH₂O (Kanto Chemical Co., Inc.) in the NH₄⁺-type CHA zeolite (Tosoh, SiO₂/Al₂O₃ = 22.3), followed by drying in an oven and calcination under air for 1 h at 773 K. Afterward, the reductive solid-state ion-exchange reaction of In₂O₃/CHA was conducted in the presence of H₂ at 773 K. For IR spectroscopic experiments, the In-CHA disk was prepared in-situ in a quartz reactor from a self-supported disk of In₂O₃/CHA. DFT calculations were performed using the Vienna ab initio simulation package (VASP) with a periodic boundary condition under the Kohn–Sham formulation.

3. Result and Discussion

The in-situ IR measurement of In-CHA treated with H₂ at 773 K (In-CHA(H₂)) was performed. The IR spectrum of In-CHA(H₂) exhibited a band with a maximum at 1720 cm⁻¹ (Figure 1a) arising from In–H stretching vibrations (ν(In–H)). This band remained unchanged even at 473 K. After H–D exchange reaction with D₂ at 373 K, ν(In–H) decreased and disappeared at 473 K. ν(In–H) appeared again by the following exposure to H₂ at 473 K. The gas-phase products were also analyzed by mass spectrometry during the H–D exchange reaction with an increase in the temperature from 313 to 473 K. The reaction of In-CHA(H₂) with D₂ afforded a positive peak for m/z = 3 with a negative peak for m/z = 4 around 373–473 K (Figure 1b), while a peak for m/z = 2 was hardly observed. A control experiment using proton-type CHA (H-CHA) instead of In-CHA (H₂-treated H-CHA with D₂) was conducted where no peak was observed for all signals,

supporting the occurrence of an H–D exchange reaction between In-hydrides and D₂.

In-CHA exhibited high selectivity (96 %) and durability for the nonoxidative ethane dehydrogenation without cofeeding of H₂. The activity and selectivity of In-CHA were maintained for at least 90 h, and the catalyst was reusable without loss of its efficiency. Based on the results of kinetic analysis and TS calculations, the formation of [InH₂]⁺ as active sites is responsible for the durable reaction due to the less formation of Bronsted acid sites and carbenium cations. More detailed reaction mechanisms and the relationship with the local structure of In-hydride species will be discussed

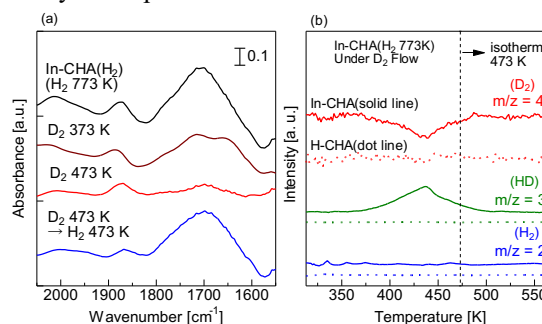


Figure 1 (a) FTIR spectra of In-CHA after H₂ treatment at 773 K (In-CHA(H₂)) and H–D exchange reactions. (b) Mass profiles for m/z = 2, 3, and 4 during H–D exchange reaction of In-CHA(H₂) (solid line) or H-CHA(H₂) (dot line) with D₂.

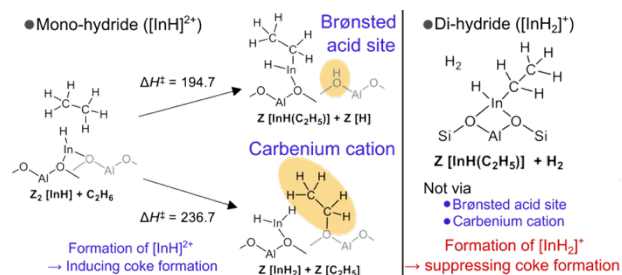


Figure 2 Reaction scheme of non-oxidative dehydrogenation of C₂H₆ on indium mono-hydride ([InH]²⁺) and di-hydride ([InH₂]⁺) species in zeolite.

References

- 1 C. Copéret, D. P. Estes, K. Larmier and K. Searles, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 8463.
- 2 Z. Maeno, S. Yasumura, X. Wu, M. Huang, C. Liu, T. Toyao and K. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 4820.

Highly efficient removal of ethylene at 0 °C over Au-Pt/zeolite

(¹Tokyo Metropolitan University, ²Yantai University)

○Mingyue Lin^{*1}, Haifeng Wang^{*1}, Tetsuya Shishido^{*1}, Hiroki Miura^{*1},
Masatake Haruta^{*1}, Toru Murayama^{*1,2}

1. Introduction

Ethylene (C₂H₄) released from the plants could fasten the mature and deterioration of fresh fruits and vegetables even at low temperatures since it is a natural gaseous plant hormone. To prolong the storage time of the fresh plants during the transportation, removing trace amounts of C₂H₄ is important, and selective catalytic oxidation of C₂H₄ to CO₂ is an ideal method.¹ However, almost all of the reported catalysts would be deactivated due to the water adsorption, usually within 1 h. Therefore, it is necessary to develop a more effective material with a high C₂H₄ removal efficiency and long-term stability at low temperatures (0~5 °C).

Here, we report an Au-Pt/zeolite (ZHM20) with a highly active C₂H₄ removal efficiency (81%) and long-term stability (40 h) for C₂H₄ elimination at 0 °C.

2. Experimental

Mordenite 20 (ZHM20, SiO₂/Al₂O₃=18.3) provided by the Catalysis Society of Japan was used as the support. The loading amount of nanoparticles was prepared as 1wt%. Sol immobilization method² was applied to prepare ZHM20, Pt/ZHM20, Au/ZHM20, and Au_xPt_y/ZHM20 (*x* and *y* represent the molar ratio of Au and Pt, respectively) and they were calcined at 500 °C for 2 h before being used.

A fixed-bed flow reactor was used to conduct the C₂H₄ removal test. The sample (0.2 g) was firstly pretreated at 150 °C for 2 h under N₂ with a flow rate of 50 mL min⁻¹ before being evaluated under the reactant gas that contained 50 ppm C₂H₄, 20% O₂, and N₂ balance with a total flow rate of 10 mL min⁻¹. The inlet and outlet concentrations of C₂H₄ and CO₂ were analyzed by an online 490 Micro GC system (Agilent) for calculating the removal efficiency of C₂H₄ and the yield of CO₂.

3. Results and Discussion

As shown in Figure 1, the initial C₂H₄ removal efficiency over ZHM20 was 100% at 0 °C and it reached the maximum adsorption capacity after flowing 11 h of 50 ppm C₂H₄. The removal efficiency curves of Pt/ZHM20 and Au/ZHM20 were U-shaped. Initially, the removal efficiency was 100% and it decreased to 19% and 15% after 10 h-on-stream over Pt/ZHM20 and Au/ZHM20, respectively, which was the same with that observed from ZHM20, suggesting that this step might be owing to the adsorption of C₂H₄ on ZHM20. Then, the C₂H₄ removal efficiency increased until reaching the steady-state of 56% on Pt/ZHM20 and 45% on Au/ZHM20. Au₅₄Pt₄₆/ZHM20 also showed a U-shape removal efficiency curve, but the turning point time of 3.5 h was much shorter than the other two. Moreover, the C₂H₄ removal efficiency of Au₅₄Pt₄₆/ZHM20 at the steady-state was 81% and it lasted for as long as 40 h. According to the electronic state analysis, Au₅₄Pt₄₆/ZHM20 possessed electron-deficient Pt species and electron-rich Au species, which might be helpful for the faster adsorption and transformation of C₂H₄ on Au₅₄Pt₄₆ NPs than that on Au NPs and Pt NPs.

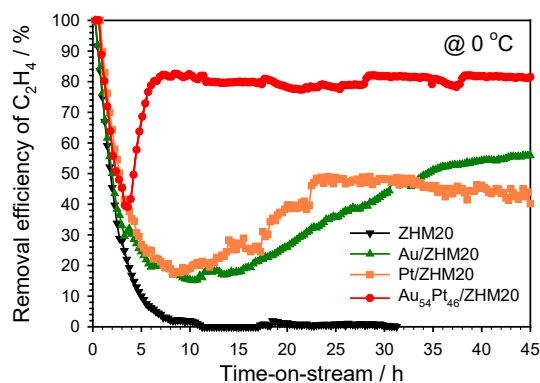


Figure 1. The removal efficiency of C₂H₄ with time-on-stream over ZHM20, Au/ZHM20, Pt/ZHM20, and Au₅₄Pt₄₆/ZHM20 at 0 °C.

- 1) C. Jiang, K. Hara, A. Fukuoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52(24), 6265 (2013)
- 2) H. Miura, Y. Tanaka, K. Nakahara, Y. Hachiya, K. Endo, T. Shishido, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 130(21), 6244 (2018)

Catalytic reduction of NO to ammonia by H₂ or CO-H₂O over metal oxide supported catalyst.

(FREA¹, TIT₂) O.C. Chaudhari,¹ K. Kobayashi,¹ Y. Manaka^{1,2*} T. Nanba¹

1.Introduction

Ammonia is an important N-containing chemical which is used as fertilizer, starting material for heterocycles sthe synthesis and carbon-free fuel. Ammonia is synthesized industrially by Haber-Bosch method with high energy consumption. Ammonia synthesis from air pollutant NO is an attractive alternative to reduce the concentration of NO. Several reductants such as hydrocarbon, H₂ or CO-H₂O have reported for the transformation of NO to NH₃. Recently, our group developed Pt/TiO₂ catalyst for ammonia synthesis on NO-CO-H₂O reaction.¹ However, the activity of Pt/TiO₂ was not studied for NO-H₂ reaction. In this study, we investigated and optimized the catalytic activity of Pt/TiO₂ for NH₃ synthesis. Furthermore, the activity of Cu/CeO₂ catalyst at lower temperature (>200 °C) investigated for NO-CO-H₂O reaction.

2. Experimental

Supported metal catalysts were prepared by an incipient wetness method with different Pt or Cu precursors. TiO₂ or CeO₂ support was prepared by sol-gel method using different conditions. All catalysts were characterized by BET and CO adsorption. The catalytic activity was measured by a fixed-bed flow reactor. For NO-H₂ reaction, the feed gas was composed of 0.1 % NO, 0.3% H₂ ppm with dilution by Ar. For NO-CO-H₂O reaction, the feed gas was composed of 0.1 % NO, 0.3% CO and 1% H₂O ppm with dilution by Ar. The total flow was set to 250 mL/min. The product gases were analyzed online Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography.

3. Results and Discussion

Initially, we synthesized Pt/TiO₂ catalyst using different precursor such as (NH₃)₄Pt(NO₃)₂, (NH₃)₄Pt(Cl)₂, (NH₃)₄Pt(OH)₂ and H₂PtCl₆ and tested for NO-H₂ reaction. All precursors showed full conversion (100 %) of NO. The catalytic activity of all four precursors for ammonia selectivity was almost

similar at lower temperature (100 °C-150 °C). When the temperature increased to 230 °C, H₂PtCl₄ showed superiority (99 %) for the synthesis of ammonia (Fig.1). Later, we investigated the effect of reduction temperature using different temperatures (400 °C, 500 °C and 600 °C). When Pt/TiO₂ catalyst prepared from H₂PtCl₄ precursor reduced at 400 °C, high yield of ammonia (98.9%) was obtained at 230 °C.

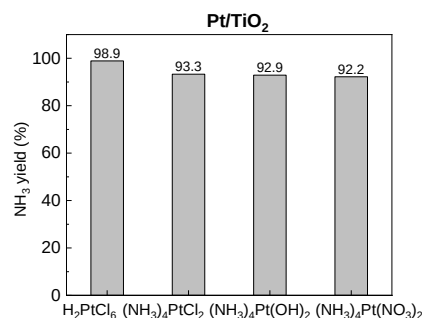


Fig. 1. The activity of Different Pt catalysts at 230 °C

For NO-CO-H₂O reaction, we examined Cu/CeO₂ catalysts prepared from different precursors at 150 °C. The catalyst prepared from Cu(NO₃)₂ precursor showed higher yield (72%) than other precursors.

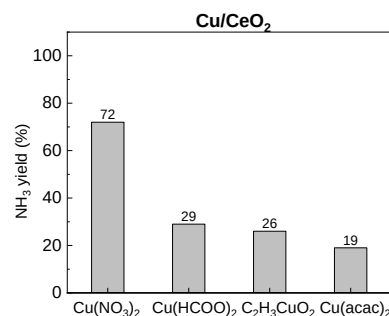


Fig. 2. The activity of Different Pt catalysts at 150 °C

In summary, Pt/TiO₂ prepared from H₂PtCl₆ found to be an active catalyst for ammonia synthesis over NO-H₂ reaction. In NO-CO-H₂O reaction, Cu/CeO₂ catalyst showed high activity for ammonia synthesis.

¹K. Kobayashi, R. Atsumi, Y. Manaka, H. Matsumoto, T. Nanba, *Catal. Sci. Technol.*, **9**, 289 (2019).

Interenational sess.

[1A14-16] Interenational sess.(3)

Chair:Yasutaka Kuwahara(Osaka Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 3:15 PM - 4:00 PM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[1A14] Low-temperature conversion of methane to methanol using carbon nanotubes supported catalyst

○Yingluo He¹, Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)

3:15 PM - 3:30 PM

[1A15] One-pot synthesis of HKUST-1 monolith for CO₂ adsorption

○Motomu Sakai¹, Hayata Hori², Ayaka Itoh³, Takaya Matsumoto⁴, Tsuyoshi Asano⁴, Masahiko Matsukata^{1,2,3,5} (1. Research Organization for Nano &Life Innovation, Waseda University, 2. Department of Applied Chemistry, Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, 3. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 4. ENEOS Corporation, 5. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University)

3:30 PM - 3:45 PM

[1A16] Zr doped Ni/CeO₂ prepared by Flame Spray Pyrolysis for CO₂ methanation

○Kakeru Fujiwara¹, Syugo Kayano¹, Dai Yoshioka² (1. Yamagata University Graduate school of Chemistry and Chemical Engineering, 2. Yamagata University Department of Chemistry and Chemical Engineering)

3:45 PM - 4:00 PM

Low-temperature conversion of methane to methanol using carbon nanotubes supported catalyst

(University of Toyama) ○Yingluo He, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

Conversion of methane to methanol is performed by a two-step process under harsh reaction conditions in industry. The direct synthesis process of methanol from partial oxidation of methane has been studied for a few decades. However, it remains one of the considerable challenges in the sector of methane utilization.¹⁾ Herein, we report carbon nanotubes (CNTs) supported palladium-gold (Pd-Au) nanoparticles catalyst for this direct synthesis, which shows outstanding methanol selectivity and productivity at low temperature.^{2), 3)}

2. Experimental

2.1 Catalyst preparation

Commercial CNTs were pretreated by various acids to modify its surface properties. The supported Pd-Au catalysts were prepared by an incipient wetness impregnation method. The Pd and Au amount were 2.5 % wt respectively without explain.

2.2 Catalyst characterization

XRD, XPS, H₂-TPR, CO-PULSE, FE-SEM, HR-TEM measurements were performed to analyze the physical and chemical properties of our catalysts.

2.3 Catalytic tests

Catalyst tests for direct synthesis of methanol from methane were accomplished in a stainless-steel autoclave. The motor was vigorously stirred at 1200 rpm, the temperature was raised to 50 °C to start the reaction at the same time. After the 30 min reaction, the vessel was cooled by ice (< 10 °C), to avoid volatilization of the products.

3. Results and Discussion

The carbon materials such as carbon nanotubes (CNTs), activated carbon (AC), and reduced graphene oxide (rGO) are employed as the catalyst

support, and the palladium-gold (Pd-Au) nanoparticles are used as active center. By using oxygen/hydrogen mixture as oxidant in the direct synthesis, it is found that Pd-Au/CNTs catalyst shows outstanding methanol selectivity and productivity.

Table 1 Catalytic performance with different carbon supported Pd-Au nanoparticles catalyst

Catalyst	Total product (mmol/kg _{cat.})	MeOH Selectivity (%)	TON of MeOH ^b
Pd-Au/rGO	33.2	54.2	76.5
Pd-Au/AC	156.0	65.6	435.1
Pd-Au/CNTs	190.1	73.2	591.7
Pd-Au/CNTs-a	149.5	71.2	452.6
Pd-Au/CNTs-n	98.0	90.0	375.0

a: Reaction conditions: Time 30 min; Temp. 50 °C; Solvent H₂O 10 mL; Catalyst weight 30 mg; Feed gas CH₄/O₂/H₂/Ar; Total pressure 3.3 MPa.

b: mmoles of MeOH formed by per mole Pd metal.

Compared with the Pd-Au/CNTs, the Pd-Au/CNTs-n catalyst with a treatment of nitric acid on the CNTs support enhances the methanol selectivity obviously (Table 1), due to the changed surface oxygen species on the supports. In addition, our characterization results reveal that a weak interaction between Pd-Au nanoparticles and CNTs support is in favor of methanol productivity and selectivity.

This work offers a simple and effective strategy to directly synthesize methanol from methane partial oxidation under the mild conditions.

1) Hammond C, Forde M. M, Ab Rahim M. H, et al.; *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **51**, 5129 (2012).

2) He Y, Luan C, et al.; *Catalysis Today*, **339**, 48 (2020).

3) He Y, Liang J, et al.; *Catalysis Today*, **352**, 104 (2020).

One-pot synthesis of HKUST-1 monolith for CO₂ adsorption

CO₂ 吸着用 HKUST-1 モノリスのワンポット合成

(早大ナノ・ライフ*・早大先進理工**・ENEOS 株式会社***・早大理工総研****)

○酒井 求*・堀隼太**・伊藤綾香**・松本隆也***・朝野 剛***・松方正彦*, **, ****

1. Introduction

Metal-organic-framework (MOF) is drawn attention as CO₂ adsorbent. Shape forming technology for powdery MOF is required in order to generate objects of millimetric dimensions with enough mechanical resistance for application in industry¹⁾. In this study, alumina tube and Cu cube were used as the metal source for MOF preparation and a part of them was directly converted into MOF monoliths. The preparation method of MOF monolith and its adsorption property were investigated.

2. Experimental

Two types of monoliths containing MOFs, HKUST-1 and MIL-96, were prepared. HNO₃, trimesic acid (TMA), and porous α -alumina tube were used as raw materials for MIL-96 preparation. Porous Cu cube was used for HKUST-1 preparation instead of α -alumina tube. Either alumina tube or Cu cube was placed into the aqueous solution of HNO₃ and TMA, and then hydrothermally treated by using glass-lined autoclave. The effect of these preparation conditions on the preparation of MOF monolith was studied.

MIL-96 powder was synthesized according to the literature²⁾ as reference material. HKUST-1 powder (Basolite C-300) was purchased from Sigma-aldrich.

CO₂ adsorption properties of prepared MOF powder and monoliths were measured by volumetric adsorption method (Belsorp-MAX, microtracBEL).

3. Results and discussion

The concentrations of HNO₃ and TMA and the conditions of hydrothermal treatment were widely changed. By the optimization of synthesis conditions, the contents of MIL-96 and HKUST-1 in monoliths increased up to 6.0 and 32 wt%, respectively.

Fig. 1 shows the morphological features of raw materials of metal sources and monoliths synthesized. The surface of alumina tube was fully covered with

MIL-96 crystals and the color of alumina tube changed to yellow. The surface of Cu cube was converted to HKUST-1 as well.

Fig. 2 shows the isotherms of CO₂ on MIL-96 and HKUST-1 monoliths and powders at 298 K. The adsorbed amount of CO₂ at 100 kPa on MIL-96 monoliths and powder were 140 and 95 cm³(STP) g⁻¹, respectively. HKUST-1 powder and monolith showed almost the same values of the CO₂ adsorbed amount, 99 cm³(STP) g⁻¹.

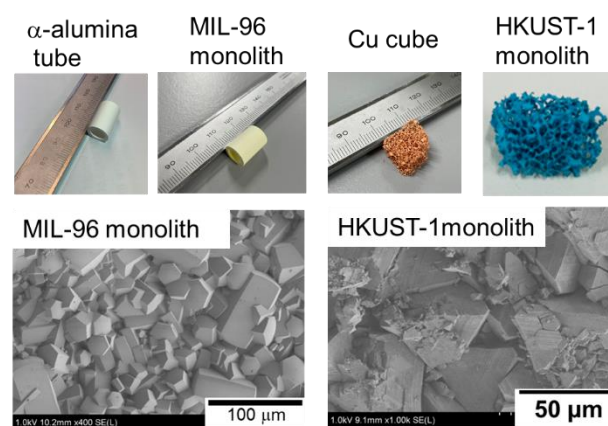


Fig. 1 Typical photo and FE-SEM images of α -alumina, MIL-96 monolith, Cu cube and HKUST-1 monolith.

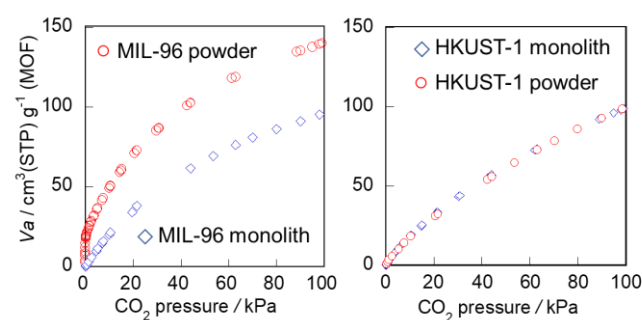


Fig. 2 CO₂ isotherms on MIL-96 and HKUST-1 at 298 K.

References

- 1) Bazer-Bachi, D., *et al.*, *Powder Technol.*, **255** (2014) 52-29.
- 2) Benoit, V. *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **6** (2018) 2081-2090.

Zr doped Ni/CeO₂ prepared by Flame spray pyrolysis for CO₂ methanation

(Yamagata University) Kakeru Fujiwara*, Syugo Kayano and Dai Yoshioka

1. Introduction

Utilization of CO₂ by converting it into CH₄ is sought because it reduces CO₂ emission to the environment and stores H₂ produced by renewable energies. So far, for this reaction, Ru supported on CeO₂ is one of the most active catalyst but its utilization is limited due to the cost of Ru. Alternatively, Ni has attracted the interest but it suffers from the low activity at low temperature (< 250 °C) compared to Ru catalysts. To address the issue, high Ni loading with keeping the size small is promising approach for maximizing the Ni surface area. Here, we successfully prepared highly-loaded NiO (60 wt% as Ni) on CeO₂ nanoparticles by flame spray pyrolysis (FSP). Furthermore, the effect of Zr doping to the Ni/CeO₂ catalyst for CO₂ methanation was investigated.

2. Experimental

Ni (60wt%) supported on Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0 and 0.1) was prepared by an FSP reactor [1]. Appropriate amount of Ni (II) acetate tetrahydrate (Wako, purity > 98.0%), Zr 2-ethylhexanoate in mineral spirits (Wako, 11.7-12.3% as Zr) and Ce (III) 2-ethylhexanoate, 49% in 2-ethylhexanoic acid (Alfa Aesar, Ce: 12%) were mixed with a mixture (1: 1) of 2-ethylhexanoic acid (Sigma-Aldrich, purity > 99%): methanol (Wako, Reagent Grade) to be the total metal concentration (Ni + Zr + Ce) of 0.2 M. The precursor solution was fed to the two-fluid spray nozzle at 3 mL min⁻¹, dispersed to a fine spray by 5 L_{STP} min⁻¹ of O₂ dispersant (technical grade). The spray was evaporated and combusted by a premixed CH₄/O₂ plot flame (1.5 L_{STP} min⁻¹/3.2 L_{STP} min⁻¹) to form particles. The particles were collected on a glass-fiber filter by a vacuum pump (Busch SV1040C). Also, 20 and 60 wt% of Ni was deposited on FSP-made pure CeO₂ by an impregnation method. Before the characterization and activity tests, all the catalysts were reduced in 5%H₂-Ar at 500°C for 1 h.

Catalytic activity was evaluated using a fixed bed reactor. The catalyst (100 mg) and SiC powder (400 mg) were filled into a quartz tube (inner/outer diameters of 6/8 mm). The catalyst was reduced at 500 °C for 1 h in 5% H₂-Ar (100 mL_{STP} min⁻¹), and subsequently, a reactant gas (CO₂/H₂/N₂ = 1/4/1) was fed to the catalyst at 60 mL_{STP} min⁻¹. The composition of the product was measured by a gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector.

3. Results and discussion

PXRD pattern of all the catalysts shows the peaks of fluorite CeO₂ at 28° and 33°. In the absence of Zr, the peak positions were identical while the Zr doping

shifts the peaks to the higher diffraction angle. Additionally, the peaks of monoclinic and tetragonal ZrO₂ were not detected. These facts indicate the preferable Zr doping to the CeO₂ lattice. EDX mapping (not shown) exhibited the size of Ni in FSP-made 60Ni/CeO₂ and 60Ni/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ was small (10-20 nm), despite the high Ni content (60 wt%).

Figure 2 shows the activity of FSP-made and wet-made catalysts for CO₂ methanation. The conversion of FSP-made 60Ni/CeO₂ was higher than that of wet-made ones. Notably, the Zr doing by FSP significantly enhanced the catalytic activity. In addition, by-product (CO) was not detected for all the tests. In conclusion, highly active and selective catalyst was developed by simultaneously achieving high Ni content (60wt%), small Ni size (10-20 nm) and Zr doping to CeO₂ by FSP.

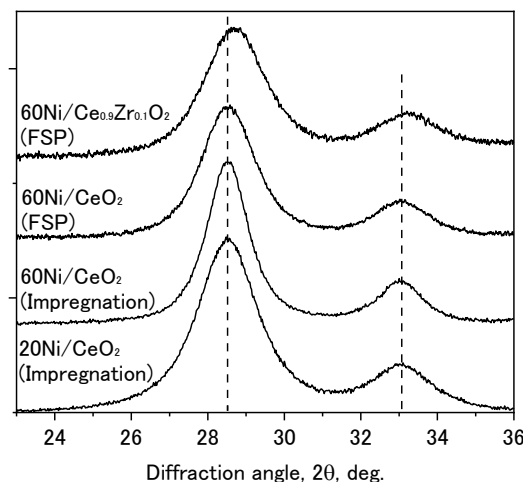


Fig. 1 PXRD patterns of FSP-made Ni/Ce_{1-x}Zr_xO₂ and wet-made Ni/CeO₂ particles

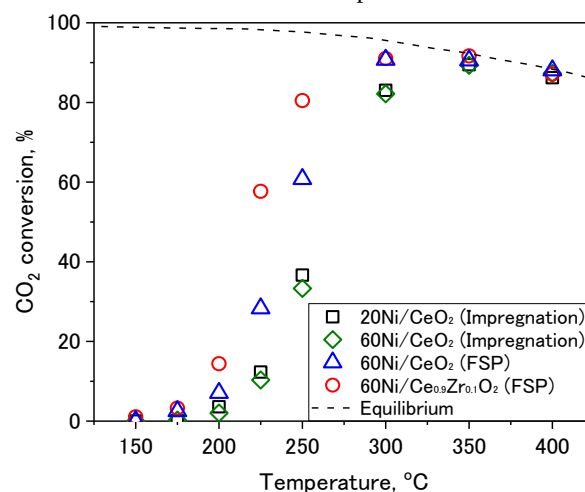


Fig. 2 Catalytic activity of FSP-made and wet-made catalysts for CO₂ methanation.

References

1. Fujiwara, K.; Tada, S.; Homma, T.; Sasaki, H.; Nishijima, M.; Kikuchi, R., *AIChE J.* **2019**, 65, e16717.

Poster presentation

[Poster odd no.] Poster presentation

QA on Day 1 will be an odd number.

Thu. Nov 11, 2021 11:45 AM - 12:45 PM Poser sess. (odd no.) (Dojo-B/Hakodate Areana)

- [P01] The Effect of Ionic Composition and pH of Injection Water on Wettability of Carbonate Rock Core in Low Salinity Water Flooding
○Yuki TAKAOKA¹, Kazunori Abe¹ (1. Akita University)
- [P03] Acid property of SiO₂-Al₂O₃ supported tungsten sulfide catalysts
○Takeyuki NOGAMI¹, Hiroki MIURA^{1,2,3}, Tetsuya SHISHIDO^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)
- [P05] Analysis of sulfur compounds in diesel using by GC-SCD focusing on equimolar sensitivity characteristics
○Yu Nagao¹, Riki Kitano¹, Yusuke Takemori¹, Tomoaki Kondo¹, Rebecca Kelting², Pierre Giusti³, Marco Piparo³ (1. Shimadzu Corporation, Analysis & Measuring Instruments Division, Global Application Development Center, 2. Shimadzu Europa GmbH, 3. Total Refining and Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, International Joint Laboratory - iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization)
- [P07 (オンライン発表)] Preliminary observation of aggregation in asphaltene and the constituent model molecules using Raman scattering
○Takeshi Morita¹, Masato Morimoto², Hideki Yamamoto³, Ryuzo Tanaka^{4,5}, Teruo Suzuki⁵ (1. Chiba University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Kansai University, 4. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 5. Japan Petroleum Energy Center)
- [P09] Synthesis of MIL-53(Al) crystal using waste PET bottle and its phenol adsorption property
○Koki Sato¹, Hiroki Konno¹ (1. Toho University)
- [P11] Effect of pore structure on adsorption characteristics of imidazolate complex
○Daiki Koizumi¹, Hiroki Konno¹ (1. Toho University)
- [P13] Development of MFI-type zeolite for ethane dehydrogenation reaction
○Tomoka Sumi¹, Koji Miyake¹, Yoshiaki Uchida¹, Norikazu Nishiyama¹ (1. Osaka University)
- [P15] Dehydration of methylcyclohexane over In-added Pt catalyst
○Ayumu Kobayashi¹, Jyun Miura¹, Yasuharu Kanda¹ (1. Muroran Institute of Technology)
- [P17] Fabrication of CoNx doped micro/mesoporous carbon and its ORR performance

- [P19] ○Yasuhiro Shu¹, Miyake Koji¹, Yoshiaki Uchida¹, Norikazu Nisiyama¹ (1. Osaka University)
Preparation of Bamboo-derived Structured-cellulose and Its Application to Noble Composite Materials
 ○Misuzu Matsumoto¹, Hiroya Ishimaru¹, Takuya Yoshikawa¹, Motohiro Sato¹, Yuta Nakasaka¹, Akio Inoue², Takao Masuda¹ (1. Hokkaido University, 2. Kindai University)
- [P21] **Low-concentration CO₂ capture using solid-liquid phase change of amine solution**
 ○Kazushi Amamoto¹, Soichi Kikkawa^{1,2,3}, Yu Fujiki¹, Jun Hirayama^{1,2}, Gen Kato⁴, Hiroki Miura^{2,3,4}, Tetsuya Shishido^{2,3,4}, Seiji Yamazoe^{1,2,3,5} (1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, Kyoto University, 3. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 4. Department of Applied Chemistry for Environment, Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, 5. Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency)
- [P23] **Synthesis of Bio-Based Network Polymers by Acyclic Diene Metathesis Polymerization**
 ○Lance O' Hari P. GO¹, Mohamed Mehawed Abdellatif¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)
- [P25] **Synthesis of Bio-Based Polyesters by Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Copolymerization**
 ○Mika Kojima¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)
- [P27] **Synthesis of (arylimido)niobium(V) complexes containing anionic ancillary donor ligands and their use in catalysis for reaction with ethylene**
 ○Nonoka Nakashima¹, Koji Koide, Kotohiro Nomura¹ (1. Tokyo Metropolitan University)
- [P29] **Polymerization of ethylene using mono and multi nuclear silver complexes**
 ○Nanako Kimura¹, Daisuke Takeuchi¹, Sayoko Ogura², Ayaka Takazawa², Masaki Kakiage², Takeshi Yamanobe², Hiroki Uehara² (1. Hirosaki University Graduate School of Science and Technology, 2. Gunma University Graduate School of Science and Technology)
- [P31 (オンライン発表)] **Photo-induced conversion of benzene to phenol with a zirconium complex**
 ○Ryo Nishikawa^{1,2}, Kou Sameshima^{1,2}, Takahiro Matsumoto^{1,2,3,4}, Seiji Ogo^{1,3,4} (1. Chemistry and Biochemistry Course, Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 2. Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (JST), 3. International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University, 4. Center for Small Molecule Energy, Kyushu University)

[P33 (オンライン発表)] Photo-Driven Oxidation of Saturated Hydrocarbons
Catalyzed by a Ruthenium Complex

○Genta Nakamura^{1,2}, Takahiro Matsumoto^{1,2,3,4}, Kento Kimura^{1,2}, Tatsuya Nakano^{1,2}, Tsukasa Abe^{5,6}, Yoshihito Shiota^{5,6}, Kazunari Yoshizawa^{5,6}, Seiji Ogo^{1,3,4} (1. Chemistry and Biochemistry Course, Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 2. Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (JST), 3. International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University, 4. Center for Small Molecule Energy, Kyushu University, 5. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 6. Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), Japan Science and Technology Agency (JST))

[P35] Three-way catalytic performance of Cu catalysts supported on cerium– zirconium composite oxide

○Keiya Shinohara¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

低塩分濃度水攻法における圧入水の塩構成及び pH が炭酸塩岩コアの濡れ性及び圧力挙動に与える影響

(秋田大学大学院国際資源学研究科*) ○高岡 由貴*, 阿部 一徳*

石油増進回収法の一つである低塩分濃度水攻法 (LSWF: Low Salinity Water Flooding) は、砂岩及び炭酸塩岩双方の貯留層において最大 20%程度の増油効果が報告されている。増油メカニズムの一つとして貯留岩表面の濡れ性改質が挙げられているが、炭酸塩岩表面においては水相中イオンの吸脱着や溶解反応が同時に起こるため、表面改質プロセスには不明瞭な点も多い。そのため、水相成分と岩石表面に焦点を絞り、濡れ性改質効果との相関関係を検討する必要がある。炭酸塩岩の濡れ性変化は、塩水中の二価の陽イオンや硫酸イオンの影響を大きく受けると推測されるため、塩水の組成が炭酸塩岩の濡れ性改質に与える影響を評価することが重要である。さらに、LSWF の掃攻試験

において、低塩分濃度水圧入時、差圧の上昇と模擬貯留層の有効浸透率の低下が報告されている。砂岩を対象とした先行研究では、圧入水の pH を低下させることで、急激な圧入圧力の上昇と浸透率の低下を抑制することが示されているが、炭酸塩岩における圧力挙動に関しては検討段階である。したがって本研究では、炭酸塩岩を対象とした際の圧入塩水のイオン組成と pH に着目した。掃攻試験では、圧入する塩水のイオン組成や pH を調整し、それぞれの増油効果と圧力挙動の評価を行った。また、同様の塩水を用いた際の相対浸透率測定及びゼータ電位測定を行い、岩石表面の濡れ性変化や微細粒子の移動に関する検討を行った。

シリカ-アルミナ担持硫化物触媒の酸性質

(都立大院都市環境 1*, 都立大水素社会構築セ 2**, 京大 ESICB3***)

○野上^{のがみ} 健幸^{たけゆき}1*, 三浦^{みうら} 大樹^{ひろき}1*2**3*** 宍戸^{ししど} 哲也^{てつや}1*2**3***

最近，金属硫化物の特徴的な酸性質やその発現機構について報告がなされている．しかし，金属硫化物の酸性質については，未だ不明な点が多い．本研究では，様々な $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を有する $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ を担体とした $\text{WO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{WS}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を調製し，その構造と酸性質の相関について検討をおこなった．

$\text{WO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒は，含浸法により調製し，空气中 773 K で焼成することにより得た．得られた $\text{WO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を 3% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 流通下，773 K で硫化し， $\text{WS}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を得た．触媒の活性は，パルス反応装置，流通型反

応装置によるクメンのクラッキングにより評価した．触媒の構造解析は XRD，XPS によって行い，酸性質の評価は，Pyridine 吸着 IR， NH_3 -TPD により行った．

XRD と XPS の結果から，担体の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比によって WO_3 の担持状態が変化すること，硫化によって構造と W の電子状態が変化することが分かった．触媒の活性は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に大きく影響を受け，硫化による大きな活性の低下はなかった．クメンのクラッキングにおける失活挙動の違いから，硫化によって酸強度の異なる新たな酸点の形成が示唆された．

GC-SCD 法による等モル感度特性を利用した軽油中硫黄化合物の分析

(株式会社島津製作所*, Shimadzu Europa GmbH**, Total Research & Technology Gonfreville***) ○長尾優*, 北野理基*, 武守佑典*, 近藤友明*, Kelting Rebecca**, Marco Piparo***, Pierre Giusti***

石油化学製品において硫黄濃度の管理は重要であり、軽油やガソリンなどに含まれる硫黄総量は脱硫工程を経ることで、10ppm 以下の微量で管理されています。微小な硫黄化合物を測定する有効な分析法として、GC による化学発光硫黄検出器 (SCD) を用いた手法が挙げられます。SCD は硫黄化合物に対して、その硫黄原子の数に比例した感度応答をする (等モル感度特性) ため、石油化学製品に含まれる微小かつ多種の硫黄化合物を定性せずとも、その含有する硫黄量を定量することが可能です。本研究では

Nexis SCD-2030 システムにより、硫黄数の異なる硫黄化合物への等モル感度特性を調べたところ、分子内硫黄数が 1, 2, 3 の硫黄化合物に対して硫黄数に比例した感度が確認できました。また、石油化学製品に代表的な 7 種の硫黄化学種をヘキサン、軽油にそれぞれ溶解し測定したところ、等モル感度特性 RRF は 75~120% となり、繰り返し面積再現性は RSD<4% でした。SCD は多量の炭化水素マトリクスの影響下においても極めて選択的に硫黄化合物を検出でき、等モル感度特性を保つことが分かりました。

ラマン散乱測定によるアスファルテン および構成分子を模したモデル分子の凝集状態観察の試み

(千葉大学*, 産業技術総合研究所**, 関西大学***, 出光興産****, 石油エネルギー技術センター*****)

○森田 剛*, 森本 正人**, 山本 秀樹***, 田中 隆三****, *****, 鈴木 昭雄*****

ラマン散乱は、古典的には分子内分極率のゆらぎにより、輻射として入射光(レイリー光)波長からずれた散乱光が生じる現象である。スペクトロスコープとして、分子内の特定部位の振動状態や相互作用に関する情報を弁別しながら取得できる。本研究はこの観点で、アスファルテン、および、構成分子を模し特別に化学合成されたモデル分子に対して、トルエン溶液中でのラマン散乱測定を行い、凝集状態の直接的観測を行った。測定には、ファイバー型の高感度分光器と励起レーザーを用い、励起波長は 785 nm とし蛍光の影響を

軽減して実施した。測定時間を 1 秒露光 30 回サイクルとすることで高 S/N でシグナルを得ることができた。初期的観測の結果、アスファルテンでは、G バンドと D1 バンドを良好な S/N で得ることができた。G バンドと D1 バンドは、それぞれ、多体凝集した芳香族部分の炭素 sp^2 伸縮振動、および、凝集せずランダム構造を有する芳香族部分に帰属される。今後、モデル化合物を含め、装置構築を経て、高温高压下でラマン散乱測定を実施することで、アスファルテン凝集に関するより詳細な知見が得られるものと期待される。

使用済 PET ボトルの MIL-53(Al) へのワンポット変換と 水中フェノール吸着特性評価

(東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻) ○佐藤 宏基, 今野 大輝

金属有機構造体の一種でアルミニウムイオンとテレフタル酸の配位結合で合成される MIL-53(Al)は、高比表面積と耐加水分解性を持つため、液相吸着剤として可能性を有している。一方、国内の使用済み PET ボトルは、繊維化やフィルム化によるマテリアルリサイクルが主流であり、ケミカルリサイクルによる循環利用例は少ない。そこで本研究では、PET ボトルの加水分解 (≒テレフタル酸へのモノマー化) および MIL-53(Al)への結晶成長を同時に行うワンポット合成と、そのようにして得られた PET 由来 MIL-53(Al)の吸着特性を評価した。水熱合成条件と焼成条件の適切な条

件を見出したことで、試薬テレフタル酸由来の MIL-53(Al)と同等の BET 比表面積を有する PET 由来 MIL-53(Al)を得られた。さらに水環境汚染モデル物質としてフェノールに対する吸着特性を確認したところ、おおよそ同等の吸着容量を示す結果となった。また得られた吸着等温線の解析から、*Langmuir* 吸着モデルに適應することが確認でき、これは MIL-53(Al)がミクロ孔を有する多孔性材料であることから、水中フェノールは MIL-53(Al)細孔内へ吸着されていることが示唆された。

本研究の一部は、JSPS 科研費、および公益財団法人 JKA の助成を受けて実施されました。

イミダゾレート錯体のガソリンベーパー吸着特性に与える 細孔構造の影響

(東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻) ○小泉 大生, 今野 大輝

ガソリンベーパーは大気汚染を招く VOC の一種であり、欧米を中心に厳しい排出抑制が行われている。自動車用ガソリンベーパー回収剤には活性炭が用いられているが、吸着容量や選択性の観点から、より高性能な吸着剤の登場が期待されている。一方で Metal-Organic Frameworks (MOFs) は次世代の多孔性材料として注目を集めている。本研究では、MOFs の中でもイミダゾレート錯体の ZIF-8 (細孔径 0.34 nm, SOD 型, $S_{\text{BET}} = 1650 \text{ m}^2/\text{g}$) と MAF-6 (細孔径 0.74 nm, RHO 型, $S_{\text{BET}} = 1100 \text{ m}^2/\text{g}$) に焦点を当て、炭化水素蒸気に対する吸着特性を評価し、細孔構造の影響を明らかにした。

n-Hexane を吸着質とした場合、ZIF-8 と MAF-6 の各吸着量は BET 比表面積におよそ比例する結果となった。一方 Cyclohexane の場合は、MAF-6 が高い吸着量を示した。また Cyclohexane 吸着における速度解析を実施したところ、ZIF-8 を吸着剤とした場合は擬一次モデルに、MAF-6 の場合は擬二次モデルに、それぞれ適合する結果となった。つまり ZIF-8 の場合は表面吸着が、そして MAF-6 の場合は細孔内拡散が、それぞれ律速段階であることが示唆された。このように MOFs の細孔構造は、炭化水素吸着量と吸着現象における律速段階に影響を与えることが明らかになった。

エタン脱水素化反応に向けた MFI 型ゼオライトの開発

(大阪大) ○鷲見知香、三宅浩史、内田幸明、西山憲和

BTX (Benzene, Toluene, Xylene)は、基礎化学製品の原料として、非常に需要の高い物質である。現行では、石油資源由来のナフサの熱分解により製造されているが、石油資源の枯渇の懸念から、天然ガスの利用が注目されている。天然ガスに含まれる成分の中でも特に、エタンから BTX を直接得る触媒の合成の開発が盛んに行われている。

エタンの脱水素芳香族化反応の触媒の一つとして、ゼオライトが挙げられる。近年、エタンを BTX へ転換する触媒の開発として、 Zn^{2+} でイオン交換した MFI 型ゼオライト ($\text{Zn-}[\text{Al}]\text{-MFI}$)が

有用であることが報告されている。しかし、この触媒は、酸強度が強く、コークの生成速度が大きいため、細孔閉塞によって急速な失活を引き起こすことが問題点として挙げられる。

そこで、本研究では、コーキング抑制に有効とされている固体塩基の MgO を担持した触媒 $\text{MgO/Zn-}[\text{Al}]\text{-MFI}$ を調製し、エタンの脱水素芳香族化反応における触媒寿命の向上について調べた。その結果、 MgO を担持することにより、エタン転化率および BTX の収率の低下が抑制され、触媒寿命が向上することがわかった。

In 添加 Pt 触媒によるメチルシクロヘキサン脱水素反応

(室蘭工大) ○小林歩夢, 三浦潤, 神田康晴

次世代のエネルギーとして水素が期待されているが、その貯蔵・輸送方法が課題となっている。この方法として、トルエン-メチルシクロヘキサン(MCH)系による有機ハイドライド法に注目した。本研究では、高性能な MCH 脱水素触媒の開発のため、Pt/Al₂O₃ 触媒の MCH 脱水素活性に与える In の添加効果について検討した。

In の添加により、活性の安定性とトルエンの選択率が向上した。また、1wt%の Pt に対する In 添加量の最適値は、0.8wt%であることが分かった。さらに、非担持の Pt 粉末と SiO₂ を物理混合した触媒は、Pt 粉末のみと同等の活性を示した。一方、

Pt 粉末に In₂O₃ を混合した触媒では、Pt 粉末の 2 倍程度の活性が得られた。これより、In 添加による高活性の発現には、Pt と In₂O₃ の界面が重要であるといえる。

In 添加 Pt/Al₂O₃ 触媒のキャラクタリゼーションより、In の添加により Pt 粒子の凝集は確認されず、Pt は負に帯電することが明らかとなった。これより、負に帯電した Pt が、活性の安定性と生成物選択性に重要な役目を果たしたと判断した。

以上のことから、In₂O₃ 修飾された粒子径の小さな Pt が負に帯電することで、高い活性と安定性に加え、優れた生成物選択性を示したと考えた。

CoNx を含有したミクロ/メソポーラスカーボンの合成とその ORR 性能

(大阪大) ○周安博、三宅浩史、内田幸明、西山憲和

近年、持続循環可能社会の実現に向けた次世代のエネルギーデバイスとして、水素と酸素を原料とした燃料電池が大きな注目を浴びている。現在、燃料電池の電極には白金を用いた触媒が使用されているが、その希少性とコストの高さが問題となっている。そのため、安価かつ高効率な代替触媒の開発が求められている。代替触媒として、コバルト/窒素 (CoNx) 種を含有した炭素材料が有効であると考えられている。

当該触媒では、CoNx 種を高分散かつ選択的に形成させることで触媒界面を増大できるため、触媒作用の向上に適した解決法であると考えられる。しかし、高分散 CoNx 種含有触媒を作る際

の問題点となるのが、合成時の金属粒子の凝集による触媒性能の低下である。

そこで、本研究では Co 含有イオン液体の導入による高分散 CoNx 含有メソポーラスカーボンの合成を試みた。イオン液体と界面活性剤の相互作用を用いることで、合成時の金属粒子の凝集の抑制を可能にした。得られたサンプルに対して、窒素脱着吸着測定、PXRD 測定及び透過型電子顕微鏡観察を行い、特性評価を行った。また、この触媒を用いて塩基溶液中における触媒性能を測定した結果、高い触媒性能と白金触媒より優れた耐久性を示した。

竹からの固体セルロース単離と樹脂複合材への利用

(北海道大*, 近畿大**) ○松本美涼*, 石丸裕也*
吉川琢也*, 佐藤太裕*, 中坂佑太*, 井上昭夫**, 増田隆夫*

竹は構造力学的に最適化されたセルロース繊維配列を持つため¹⁾, 他の草本類と比べ高強度である。竹に合成樹脂を含浸することで腐朽劣化を抑えられるため, 構造物としての利用可能性がある。樹脂充填率の増加により, その複合効果の向上が期待される。当研究室では, オルガノソルブ処理による木質・草本系バイオマスの成分分離技術を開発している。本研究では同法を応用し, 竹に含まれるリグニンとヘミセルロースの分離を制御し, 回収した竹由来セルロースに合成樹脂を含浸させることで, 新素材の創製を検討した。

まず回分反応器を用い, セルロース単離の処理

条件を最適化した。回収したセルロースは, リグニン・ヘミセルロースの分離によりメソ孔が形成された。また, 未処理竹と比較して熱分解に伴う吸熱ピーク温度が上昇し, 熱安定性が向上した。単離処理により, セルロースの結晶化度が向上したためと考えられる。次に, 単離処理後の竹片に樹脂液を含浸させ, 樹脂複合材を作製した。単離後竹片の樹脂充填率は, 未処理竹と比較し大幅に増加した。単離処理により生じたメソ孔にも樹脂が含浸されたためと考えられる。[謝辞] 本研究は科研費(JP18KT0037)の助成を受けたものである。

1) M.Sato *et al.*, *PLoS One*, 12 (2017)

アミン溶液の固液相変化を利用した低濃度 CO₂ 回収システム

(都立大院理¹, 京大 ESICB², 都立大 ReHES³, 都立大院都市環境⁴, JST さきがけ⁵)

○天本 和志¹, 吉川 聡一^{1,2,3}, 藤木 裕宇¹, 平山 純^{1,2}, 加藤 玄⁴, 三浦 大樹^{2,3,4},

穴戸 哲也^{2,3,4}, 山添 誠司^{1,2,3,5}

化石燃料に依存した我々の生活を維持するためには、大気中の CO₂ を直接回収する (DAC) システムの確立が課題である。工業排ガスなど比較的高濃度の CO₂ の回収にはモノエタノールアミン (MEA) を代表とするアミン水溶液が検討されているが、平衡の制約を受けるため、低濃度 CO₂ に対する吸収効率は低い。本研究では、固体の析出を利用した固液相変化によって低濃度 CO₂ の吸収し、低温で効率よく放出できる DAC システムの開発を検討した。

アミン 1 mmol の DMSO 溶液に室温で 400ppm の CO₂ (75 mL min⁻¹) を流通した。CO₂ の脱離は N₂

流通下、60 °C で評価した。オンラインの赤外分光光度計により下流の CO₂ 濃度の経時変化を定量した。従来型の MEA 溶液では、400ppm CO₂ の除去効率が 2 h で 90% 以下に低下するのに対し、本研究の固液相変化システムでは 13 h にわたり高い除去率 (>90%) を維持し、用いたアミンと等量の CO₂ を吸収した。また、吸収した CO₂ と等量の CO₂ を 60 °C で放出し、吸収・放出を 5 回にわたって繰り返しても顕著な性能の低下は認められなかった。このように、大流量の低濃度 CO₂ を高効率で吸収・放出する DAC システムの構築をアミン溶液の固液相変化によって達成した。

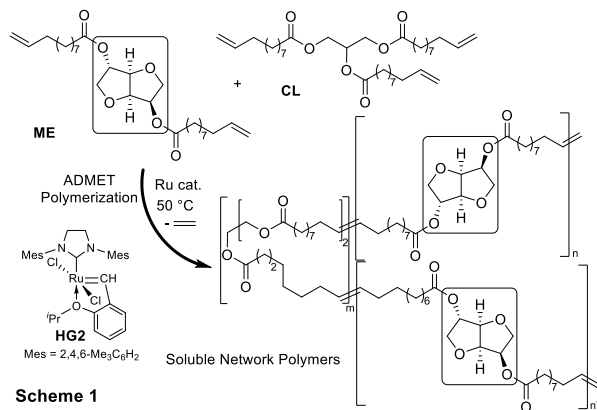
Synthesis of bio-based network polymers by acyclic diene metathesis polymerization

(都立大院理) ○Lance O. P. Go, Mohamed M. Abdellatif, Kotohiro Nomura

Development of bio-based advanced polymers derived from natural abundant non-edible plant resources attracts considerable attention.¹ Previous work on tandem acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization of dianhydro-*D*-glucityl bis(undec-10-enoate) (**ME**) using Ru catalyst (**HG2**) and subsequent hydrogenation yielded rather high molecular weight polymers.² In order to develop more advanced materials, we prepared the network polymers in the presence of tri-arm cross linkers (**Scheme 1**).³

Upon presence of glycerol based cross-linker (**CL**), the ADMET polymerization of **ME** by **HG2** afforded high molecular weight polymers with unimodal molecular weight distributions; both the M_n values and the distributions were affected by the conditions. The results have shown that using 5 mol % of the **CL** results in formation of an organo-gel while 1-2.5 mol % of the **CL** produces a soluble network polymer. This soluble network polymer, after hydrogenation, showed an increase in ultimate strain and toughness compared to the linear

polymers. More details will be presented in the symposium.

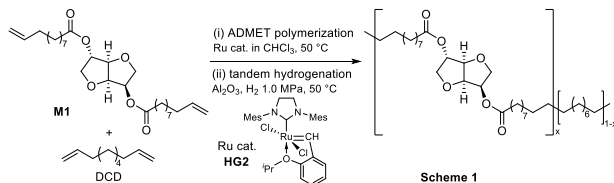


- (1) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, **9**, 5486-5505.
- (2) K. Nomura, P. Chaijaroen, M.M. Abdellatif. *ACS Omega*, 2020, **5**, 18301-18312.
- (3) D. Le, C. Samart, S. Kongparakul, K. Nomura. *RSC Adv.*, 2019, **9**, 10245-10252.

非環式ジエンメタセシス (ADMET) 共重合による バイオベースポリエステルの合成

(都立大理工) ○小嶋美華, 野村琴広

非可食の植物資源からリサイクル可能な高分子機能材料の創製は、従来の化学品合成の代替となる重要な基礎技術であると認識されている¹⁾。当研究室で提案された穏和な条件下での非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合とつづく tandem 水素化によるポリエステルの合成法²⁾に従い、本研究では植物油と糖化合物から誘導される対称型の α,ω -ジエン (M1) と各種 α,ω -ジエンとの共重合体の合成に取り組んだ (Scheme 1)。



M1 と DCD (1,9-decadiene) の共重合を各種モル比で検討しても、単峰性の分子量分布を有する比較的高分子ポリマーが得られた。得られるポリマーの分子量は Ru 錯体量や重合時間の影響を受け、重合途中に溶媒置換を行うことで分子量が増加した³⁾。重合後の反応溶液に少量のアルミナを添加し、水素化を行った。水素化後のポリマーの融点は単一で、直鎖ジエンの割合を高めると上昇し、融点が 100°C を超える共重合体が得られた。

References

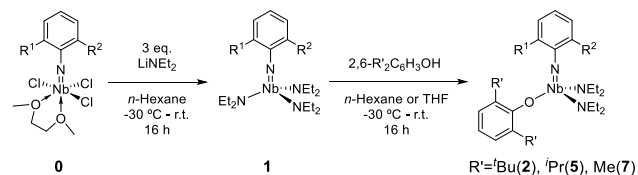
- 1) K. Nomura, N.W. B Awang, *ACS Sustainable Chem Eng.*, **9**, 5485 (2021).
- 2) K. Nomura, Chaijaoroen.P., Abdellatif, M. M., *ACS Omega*, **5**, 18301(2020).
- 3) M. Kojima, M. M. Abdellatif, K. Nomura *Catalysts*, **11**, 1098 (2021).

フェノキシ配位子を有する芳香族イミド配位ニオブ錯体の合成とエチレンとの反応

(都立大院理) ○中島 野乃香, 小出 晃士, 野村 琴広

ニオブ触媒はジエンや2 置換アセチレン¹⁾の重合等, 他の遷移金属触媒にみられない特徴を示すことから, その分子触媒の開発は興味深い研究対象である. 当研究室ではオレフィン重合や二量化に高性能を発現するバナジウム触媒を報告した背景から, 配位不飽和4 配位型ニオブ錯体に注目した^{2,3)}. しかし, ニオブ錯体は中心金属への強い溶媒配位故にバナジウムと同一のトリクロリド錯体を出発化合物とする経路では, 合成可能な錯体が限定される³⁾. トリス (ジメチルアミド) 錯体からの錯体合成では⁴⁾, 出発錯体が単離困難で, 使用できるイミド配位子が限定される. 今回, トリス (ジエチルアミド) 錯体を出発錯体とする新たな配位不飽和ニオブ錯体の合成ルートを

開拓し, フェノールとの反応で各種フェノキシ配位子を有する各種イミド新規錯体を合成したので, エチレン重合の結果も含めて報告する.



Scheme 1. ニオブ錯体の合成経路

References

- 1) a) K. Nomura et al., *Organometallics* **35**, 2773 (2016);
b) K. Nomura et al., *Macromolecules* **53**, 5266 (2020).
- 2) K. Nomura et al., *Organometallics*, **39**, 3742 (2020).
- 3) K. Nomura et al., *ACS Omega*, **3**, 6166 (2018).
- 4) K. Nomura et al., *Organometallics* **38**, 1544 (2019).

単核および複核 NHC 銀錯体によるエチレン重合

(弘前大*, 群馬大**) ○木村なな子*, 竹内大介*

小倉沙代子**, 高澤彩香**, 攪上将規**, 山延健**, 上原宏樹**

エチレン重合には様々な遷移金属が触媒として用いられてきた。NHC 配位子を持つ三核 Ag 錯体は、エチレン重合に中程度の活性を示すことが報告されているがその重合の詳細は明らかではない。本研究では、種々の NHC 配位子をもつ銀錯体を用いてエチレンの重合を行い、重合の詳細を明らかにすることを目指し検討を行った。

ピリジルメチル基をもつ NHC 銀錯体/MAO を用いたエチレン重合では、高融点のポリエチレンが得られた ($T_m = 141.4^\circ\text{C}$)。得られたポリエチレンのモルフォロジーは cob-web で、超高分子量ポリエチレンの可能性が示唆された。一方で、

複核銀錯体を用いると、高融点のポリエチレンが同様に得られた ($T_m = 140.8^\circ\text{C}$) が、そのモルフォロジーは単核銀錯体を用いた場合とは異なっていた。NHC と MAO を組み合わせた触媒系を用いた場合にも高融点を示すポリエチレンが得られたことから、活性種は NHC 銀錯体ではなく、NHC 配位子が有機アルミニウムに移動した、NHC アルミニウム錯体であることが示唆された。実際に (NHC) 銀錯体と Me_3Al との反応で、NHC アルミニウム錯体が生成することが NMR により確かめられた。

有機ジルコニウム錯体によるベンゼンからのフェノール合成

(九大院工¹, JST さきがけ², WPI-I2CNER³)

○西川諒^{1,2}, 鮫島皓^{1,2}, 松本崇弘^{1,2}, 小江 誠司^{1,3}

フェノールは、フェノール樹脂の原料やエポキシ樹脂の原料となるビスフェノール A の合成に使用されるなど、種々多様な化成品の原料として汎用性の高い化合物である。現在、フェノールの工業的な製造にはクメン法が用いられているが、反応効率の低さや副生成物の課題から代替プロセスの開発が求められている。本研究では、触媒として有機ジルコニウム錯体 $[\text{Zr}^{\text{IV}}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\text{Cl})_2(\mu\text{-O})]$ (1) を用い、酸素と光エネルギーを利用することで、副生成物が生成しないフェノールの合成反応を新規に開発した (図 1)。速度論的考察では、重ベンゼンを用いた際の速度論的

同位体効果は観測されず、また、置換基効果を調べたところ、ハメットプロットの傾きは非常に小さい値しか得られていない。すなわち、反応の律速段階には水素原子引き抜きや求電子過程が含まれないことが明らかとなった。

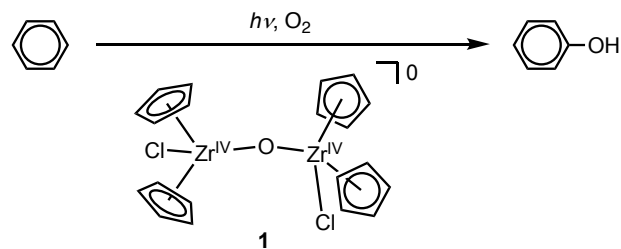


図 1. Zr 錯体によるベンゼンの光酸化反応

均一系ルテニウム錯体による飽和炭化水素の光変換反応

(九大院工¹, JST さきがけ², WPI-I2CNER³, 九大先導研⁴, JST-CREST⁵)

○中村玄太^{1,2}, 松本崇弘^{1,2,3}, 木村健人^{1,2}, 中野龍也^{1,2}, 阿部司^{4,5},
塩田淑仁^{4,5}, 吉澤一成^{4,5}, 小江誠司^{1,3}

近年、メタンは再生可能資源であるバイオマスから製造可能となったことから、環境資源問題の観点からも、有効利用法の開発が求められている。本研究では、均一系触媒である新規 bis(μ -oxo)二核 Ru^{IV} 錯体 $[\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ (**1**) を用いてメタンの光駆動型直接酸化を達成した(図1)。錯体 **1** は、水中で $[\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ と酸素を反応させることで容易に得られる。紫外光透過窓付き耐圧反応容器に、錯体 **1** の水溶液、メタン(4 MPa)、および酸素(2 MPa)を添加し、5 時間、紫外光照射 (250-385 nm) を行ったところ、反応

後にメタノールとホルムアルデヒドが生成していることを明らかにした。

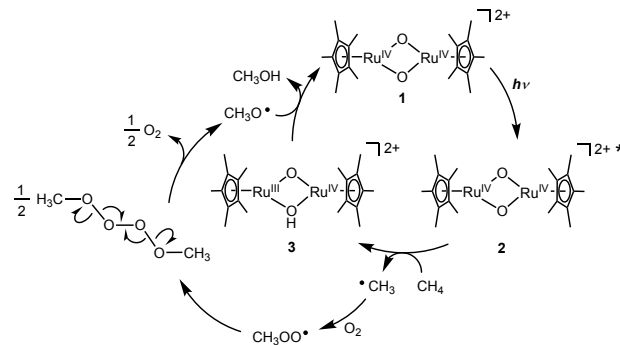


図1. 提案するメタン酸化反応メカニズム

セリアージルコニア複合酸化物に担持した銅触媒の三元触媒活性

(名古屋工大) ○篠原 慧也, 西田 吉秀, 羽田 政明

自動車用三元触媒には、必須成分として貴金属が使用される。しかし貴金属は希少元素のため、高コスト、資源の枯渇などが問題となっており、その代替材料である貴金属フリーな三元触媒の開発が求められている。本研究では、高活性な非貴金属系三元触媒の開発を目的に、NO 還元活性を示す Cu に着目し、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ への Cu 添加効果を検討した。また種々のキャラクタリゼーションにより、触媒活性種としての Cu の状態を明らかにするための検討を行った。

水熱法、共沈法、含浸法を用いて触媒調製を行ったところ、共沈法で得られたサンプルが最も高い NO 還元活性を示すことが分かった。そこで共

沈法を用い Cu 担持量と Ce/Zr 比の最適化を行ったところ、5wt% Cu-CZ (1:1)が最も優れた NO 還元活性を示した。 H_2 -TPR 測定から、Ce/Zr 比により Cu 種の還元特性が異なること、特に Cu-CZ の水素消費量は Cu/Zr よりも多く、Cu と相互作用を持つ Ce 種が還元されていることが示唆された。また、Ce を含まない Cu-Zr は低活性であることから、Cu-CZ の高い NO 還元活性は、Cu-CZ 相互作用を持つ界面サイトに由来し、粒子径や比表面積の制御が触媒活性向上に有効であると結論した。

Poster presentation

[Poster odd no.] Poster presentation

Thu. Nov 11, 2021 2:00 PM - 3:30 PM Poser sess. (odd no.) (Dojo-B/Hakodate Areana)

- [P01] The Effect of Ionic Composition and pH of Injection Water on Wettability of Carbonate Rock Core in Low Salinity Water Flooding
 ○Yuki TAKAOKA¹, Kazunori Abe¹ (1. Akita University)
- [P03] Acid property of SiO₂-Al₂O₃ supported tungsten sulfide catalysts
 ○Takeyuki NOGAMI¹, Hiroki MIURA^{1,2,3}, Tetsuya SHISHIDO^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)
- [P05] Analysis of sulfur compounds in diesel using by GC-SCD focusing on equimolar sensitivity characteristics
 ○Yu Nagao¹, Riki Kitano¹, Yusuke Takemori¹, Tomoaki Kondo¹, Rebecca Kelting², Pierre Giusti³, Marco Piparo³ (1. Shimadzu Corporation, Analysis & Measuring Instruments Division, Global Application Development Center, 2. Shimadzu Europa GmbH, 3. Total Refining and Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, International Joint Laboratory - iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization)
- [P07] Preliminary observation of aggregation in asphaltene and the constituent model molecules using Raman scattering
 ○Takeshi Morita¹, Masato Morimoto², Hideki Yamamoto³, Ryuzo Tanaka^{4,5}, Teruo Suzuki⁵ (1. Chiba University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Kansai University, 4. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 5. Japan Petroleum Energy Center)
- [P09] Synthesis of MIL-53(Al) crystal using waste PET bottle and its phenol adsorption property
 ○Koki Sato¹, Hiroki Konno¹ (1. Toho University)
- [P11] Effect of pore structure on adsorption characteristics of imidazolate complex
 ○Daiki Koizumi¹, Hiroki Konno¹ (1. Toho University)
- [P13] Development of MFI-type zeolite for ethane dehydrogenation reaction
 ○Tomoka Sumi¹, Koji Miyake¹, Yoshiaki Uchida¹, Norikazu Nishiyama¹ (1. Osaka University)
- [P15] Dehydration of methylcyclohexane over In-added Pt catalyst
 ○Ayumu Kobayashi¹, Jyun Miura¹, Yasuharu Kanda¹ (1. Muroran Institute of Technology)
- [P17] Fabrication of CoNx doped micro/mesoporous carbon and its ORR performance
 ○Yasuhiro Shu¹, Miyake Koji¹, Yoshiaki Uchida¹, Norikazu Nishiyama¹ (1. Osaka University)
- [P19] Preparation of Bamboo-derived Structured-cellulose and Its Application to Noble Composite Materials
 ○Misuzu Matsumoto¹, Hiroya Ishimaru¹, Takuya Yoshikawa¹, Motohiro Sato¹, Yuta Nakasaka¹, Akio Inoue², Takao Masuda¹ (1. Hokkaido University, 2. Kindai University)
- [P21] Low-concentration CO₂ capture using solid-liquid phase change of amine solution
 ○Kazushi Amamoto¹, Soichi Kikkawa^{1,2,3}, Yu Fujiki¹, Jun Hirayama^{1,2}, Gen Kato⁴, Hiroki Miura^{2,3,4}, Tetsuya Shishido^{2,3,4}, Seiji Yamazoe^{1,2,3,5} (1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, Kyoto University, 3. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 4.

Department of Applied Chemistry for Environment, Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, 5. Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency)

[P23] Synthesis of Bio-Based Network Polymers by Acyclic Diene Metathesis Polymerization

○Lance O' Hari P. GO¹, Mohamed Mehawed Abdellatif¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

[P25] Synthesis of Bio-Based Polyesters by Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Copolymerization

○Mika Kojima¹, KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

[P27] Synthesis of (arylimido)niobium(V) complexes containing anionic ancillary donor ligands and their use in catalysis for reaction with ethylene

○Nonoka Nakashima¹, Koji Koide, Kotohiro Nomura¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

[P29] Polymerization of ethylene using mono and multi nuclear silver complexes

○Nanako Kimura¹, Daisuke Takeuchi¹, Sayoko Ogura², Ayaka Takazawa², Masaki Kakiage², Takeshi Yamanobe², Hiroki Uehara² (1. Hirosaki University Graduate School of Science and Technology, 2. Gunma University Graduate School of Science and Technology)

[P31] Photo-induced conversion of benzene to phenol with a zirconium complex

○Ryo Nishikawa^{1,2}, Kou Sameshima^{1,2}, Takahiro Matsumoto^{1,2,3,4}, Seiji Ogo^{1,3,4} (1. Chemistry and Biochemistry Course, Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 2. Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (JST), 3. International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University, 4. Center for Small Molecule Energy, Kyushu University)

[P33] Photo-Driven Oxidation of Saturated Hydrocarbons Catalyzed by a Ruthenium Complex

○Genta Nakamura^{1,2}, Takahiro Matsumoto^{1,2,3,4}, Kento Kimura^{1,2}, Tatsuya Nakano^{1,2}, Tsukasa Abe^{5,6}, Yoshihito Shiota^{5,6}, Kazunari Yoshizawa^{5,6}, Seiji Ogo^{1,3,4} (1. Chemistry and Biochemistry Course, Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 2. Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (JST), 3. International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University, 4. Center for Small Molecule Energy, Kyushu University, 5. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 6. Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), Japan Science and Technology Agency (JST))

[P35] Three-way catalytic performance of Cu catalysts supported on cerium–zirconium composite oxide

○Keiya Shinohara¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

低塩分濃度水攻法における圧入水の塩構成及び pH が炭酸塩岩コアの濡れ性及び圧力挙動に与える影響

(秋田大学大学院国際資源学研究科*) ○高岡 由貴*, 阿部 一徳*

石油増進回収法の一つである低塩分濃度水攻法 (LSWF: Low Salinity Water Flooding) は、砂岩及び炭酸塩岩双方の貯留層において最大 20%程度の増油効果が報告されている。増油メカニズムの一つとして貯留岩表面の濡れ性改質が挙げられているが、炭酸塩岩表面においては水相中イオンの吸脱着や溶解反応が同時に起こるため、表面改質プロセスには不明瞭な点も多い。そのため、水相成分と岩石表面に焦点を絞り、濡れ性改質効果との相関関係を検討する必要がある。炭酸塩岩の濡れ性変化は、塩水中の二価の陽イオンや硫酸イオンの影響を大きく受けると推測されるため、塩水の組成が炭酸塩岩の濡れ性改質に与える影響を評価することが重要である。さらに、LSWF の掃攻試験

において、低塩分濃度水圧入時、差圧の上昇と模擬貯留層の有効浸透率の低下が報告されている。砂岩を対象とした先行研究では、圧入水の pH を低下させることで、急激な圧入圧力の上昇と浸透率の低下を抑制することが示されているが、炭酸塩岩における圧力挙動に関しては検討段階である。したがって本研究では、炭酸塩岩を対象とした際の圧入塩水のイオン組成と pH に着目した。掃攻試験では、圧入する塩水のイオン組成や pH を調整し、それぞれの増油効果と圧力挙動の評価を行った。また、同様の塩水を用いた際の相対浸透率測定及びゼータ電位測定を行い、岩石表面の濡れ性変化や微細粒子の移動に関する検討を行った。

シリカ-アルミナ担持硫化物触媒の酸性質

(都立大院都市環境 1*, 都立大水素社会構築セ 2**, 京大 ESICB3***)

○野上^{のがみ} 健幸^{たけゆき}1*, 三浦^{みうら} 大樹^{ひろき}1*2**3*** 宍戸^{ししど} 哲也^{てつや}1*2**3***

最近，金属硫化物の特徴的な酸性質やその発現機構について報告がなされている．しかし，金属硫化物の酸性質については，未だ不明な点が多い．本研究では，様々な $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を有する $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ を担体とした $\text{WO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{WS}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を調製し，その構造と酸性質の相関について検討をおこなった．

$\text{WO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒は，含浸法により調製し，空气中 773 K で焼成することにより得た．得られた $\text{WO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を 3% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 流通下，773 K で硫化し， $\text{WS}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を得た．触媒の活性は，パルス反応装置，流通型反

応装置によるクメンのクラッキングにより評価した．触媒の構造解析は XRD, XPS によって行い，酸性質の評価は，Pyridine 吸着 IR, $\text{NH}_3\text{-TPD}$ により行った．

XRD と XPS の結果から，担体の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比によって WO_3 の担持状態が変化すること，硫化によって構造と W の電子状態が変化することが分かった．触媒の活性は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に大きく影響を受け，硫化による大きな活性の低下はなかった．クメンのクラッキングにおける失活挙動の違いから，硫化によって酸強度の異なる新たな酸点の形成が示唆された．

GC-SCD 法による等モル感度特性を利用した軽油中硫黄化合物の分析

(株式会社島津製作所*, Shimadzu Europa GmbH**, Total Research & Technology Gonfreville***) ○長尾優*, 北野理基*, 武守佑典*, 近藤友明*, Kelting Rebecca**, Marco Piparo***, Pierre Giusti***

石油化学製品において硫黄濃度の管理は重要であり、軽油やガソリンなどに含まれる硫黄総量は脱硫工程を経ることで、10ppm 以下の微量で管理されています。微小な硫黄化合物を測定する有効な分析法として、GC による化学発光硫黄検出器 (SCD) を用いた手法が挙げられます。SCD は硫黄化合物に対して、その硫黄原子の数に比例した感度応答をする (等モル感度特性) ため、石油化学製品に含まれる微小かつ多種の硫黄化合物を定性せずとも、その含有する硫黄量を定量することが可能です。本研究では

Nexis SCD-2030 システムにより、硫黄数の異なる硫黄化合物への等モル感度特性を調べたところ、分子内硫黄数が 1, 2, 3 の硫黄化合物に対して硫黄数に比例した感度が確認できました。また、石油化学製品に代表的な 7 種の硫黄化学種をヘキサン、軽油にそれぞれ溶解し測定したところ、等モル感度特性 RRF は 75~120% となり、繰り返し面積再現性は RSD<4% でした。SCD は多量の炭化水素マトリクスの影響下においても極めて選択的に硫黄化合物を検出でき、等モル感度特性を保つことが分かりました。

ラマン散乱測定によるアスファルテン および構成分子を模したモデル分子の凝集状態観察の試み

(千葉大学*, 産業技術総合研究所**, 関西大学***, 出光興産****, 石油エネルギー技術センター*****)

○森田 剛*, 森本 正人**, 山本 秀樹***, 田中 隆三****, *****, 鈴木 昭雄*****

ラマン散乱は、古典的には分子内分極率のゆらぎにより、輻射として入射光(レイリー光)波長からずれた散乱光が生じる現象である。スペクトロスコープとして、分子内の特定部位の振動状態や相互作用に関する情報を弁別しながら取得できる。本研究はこの観点で、アスファルテン、および、構成分子を模し特別に化学合成されたモデル分子に対して、トルエン溶液中でのラマン散乱測定を行い、凝集状態の直接的観測を行った。測定には、ファイバー型の高感度分光器と励起レーザーを用い、励起波長は 785 nm とし蛍光の影響を

軽減して実施した。測定時間を 1 秒露光 30 回サイクルとすることで高 S/N でシグナルを得ることができた。初期的観測の結果、アスファルテンでは、G バンドと D1 バンドを良好な S/N で得ることができた。G バンドと D1 バンドは、それぞれ、多体凝集した芳香族部分の炭素 sp^2 伸縮振動、および、凝集せずランダム構造を有する芳香族部分に帰属される。今後、モデル化合物を含め、装置構築を経て、高温高压下でラマン散乱測定を実施することで、アスファルテン凝集に関するより詳細な知見が得られるものと期待される。

使用済 PET ボトルの MIL-53(Al) へのワンポット変換と 水中フェノール吸着特性評価

(東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻) ○佐藤 宏基, 今野 大輝

金属有機構造体の一種でアルミニウムイオンとテレフタル酸の配位結合で合成される MIL-53(Al)は、高比表面積と耐加水分解性を持つため、液相吸着剤として可能性を有している。一方、国内の使用済み PET ボトルは、繊維化やフィルム化によるマテリアルリサイクルが主流であり、ケミカルリサイクルによる循環利用例は少ない。そこで本研究では、PET ボトルの加水分解 (≒テレフタル酸へのモノマー化) および MIL-53(Al)への結晶成長を同時に行うワンポット合成と、そのようにして得られた PET 由来 MIL-53(Al)の吸着特性を評価した。水熱合成条件と焼成条件の適切な条

件を見出したことで、試薬テレフタル酸由来の MIL-53(Al)と同等の BET 比表面積を有する PET 由来 MIL-53(Al)を得られた。さらに水環境汚染モデル物質としてフェノールに対する吸着特性を確認したところ、おおよそ同等の吸着容量を示す結果となった。また得られた吸着等温線の解析から、*Langmuir* 吸着モデルに適應することが確認でき、これは MIL-53(Al)がミクロ孔を有する多孔性材料であることから、水中フェノールは MIL-53(Al)細孔内へ吸着されていることが示唆された。

本研究の一部は、JSPS 科研費、および公益財団法人 JKA の助成を受けて実施されました。

イミダゾレート錯体のガソリンベーパー吸着特性に与える 細孔構造の影響

(東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻) ○小泉 大生, 今野 大輝

ガソリンベーパーは大気汚染を招く VOC の一種であり、欧米を中心に厳しい排出抑制が行われている。自動車用ガソリンベーパー回収剤には活性炭が用いられているが、吸着容量や選択性の観点から、より高性能な吸着剤の登場が期待されている。一方で Metal-Organic Frameworks (MOFs) は次世代の多孔性材料として注目を集めている。本研究では、MOFs の中でもイミダゾレート錯体の ZIF-8 (細孔径 0.34 nm, SOD 型, $S_{\text{BET}} = 1650 \text{ m}^2/\text{g}$) と MAF-6 (細孔径 0.74 nm, RHO 型, $S_{\text{BET}} = 1100 \text{ m}^2/\text{g}$) に焦点を当て、炭化水素蒸気に対する吸着特性を評価し、細孔構造の影響を明らかにした。

n-Hexane を吸着質とした場合、ZIF-8 と MAF-6 の各吸着量は BET 比表面積におよそ比例する結果となった。一方 Cyclohexane の場合は、MAF-6 が高い吸着量を示した。また Cyclohexane 吸着における速度解析を実施したところ、ZIF-8 を吸着剤とした場合は擬一次モデルに、MAF-6 の場合は擬二次モデルに、それぞれ適合する結果となった。つまり ZIF-8 の場合は表面吸着が、そして MAF-6 の場合は細孔内拡散が、それぞれ律速段階であることが示唆された。このように MOFs の細孔構造は、炭化水素吸着量と吸着現象における律速段階に影響を与えることが明らかになった。

エタン脱水素化反応に向けた MFI 型ゼオライトの開発

(大阪大) ○鷺見知香、三宅浩史、内田幸明、西山憲和

BTX (Benzene, Toluene, Xylene)は、基礎化学製品の原料として、非常に需要の高い物質である。現行では、石油資源由来のナフサの熱分解により製造されているが、石油資源の枯渇の懸念から、天然ガスの利用が注目されている。天然ガスに含まれる成分の中でも特に、エタンから BTX を直接得る触媒の合成の開発が盛んに行われている。

エタンの脱水素芳香族化反応の触媒の一つとして、ゼオライトが挙げられる。近年、エタンを BTX へ転換する触媒の開発として、 Zn^{2+} でイオン交換した MFI 型ゼオライト ($\text{Zn}[\text{Al}]\text{-MFI}$)が

有用であることが報告されている。しかし、この触媒は、酸強度が強く、コークの生成速度が大きいため、細孔閉塞によって急速な失活を引き起こすことが問題点として挙げられる。

そこで、本研究では、コーキング抑制に有効とされている固体塩基の MgO を担持した触媒 $\text{MgO}/\text{Zn}[\text{Al}]\text{-MFI}$ を調製し、エタンの脱水素芳香族化反応における触媒寿命の向上について調べた。その結果、 MgO を担持することにより、エタン転化率および BTX の収率の低下が抑制され、触媒寿命が向上することがわかった。

In 添加 Pt 触媒によるメチルシクロヘキサン脱水素反応

(室蘭工大) ○小林歩夢, 三浦潤, 神田康晴

次世代のエネルギーとして水素が期待されているが、その貯蔵・輸送方法が課題となっている。この方法として、トルエン-メチルシクロヘキサン(MCH)系による有機ハイドライド法に注目した。本研究では、高性能な MCH 脱水素触媒の開発のため、Pt/Al₂O₃ 触媒の MCH 脱水素活性に与える In の添加効果について検討した。

In の添加により、活性の安定性とトルエンの選択率が向上した。また、1wt%の Pt に対する In 添加量の最適値は、0.8wt%であることが分かった。さらに、非担持の Pt 粉末と SiO₂ を物理混合した触媒は、Pt 粉末のみと同等の活性を示した。一方、

Pt 粉末に In₂O₃ を混合した触媒では、Pt 粉末の 2 倍程度の活性が得られた。これより、In 添加による高活性の発現には、Pt と In₂O₃ の界面が重要であるといえる。

In 添加 Pt/Al₂O₃ 触媒のキャラクタリゼーションより、In の添加により Pt 粒子の凝集は確認されず、Pt は負に帯電することが明らかとなった。これより、負に帯電した Pt が、活性の安定性と生成物選択性に重要な役目を果たしたと判断した。

以上のことから、In₂O₃ 修飾された粒子径の小さな Pt が負に帯電することで、高い活性と安定性に加え、優れた生成物選択性を示したと考えた。

CoNx を含有したミクロ/メソポーラスカーボンの合成とその ORR 性能

(大阪大) ○周安博、三宅浩史、内田幸明、西山憲和

近年、持続循環可能社会の実現に向けた次世代のエネルギーデバイスとして、水素と酸素を原料とした燃料電池が大きな注目を浴びている。現在、燃料電池の電極には白金を用いた触媒が使用されているが、その希少性とコストの高さが問題となっている。そのため、安価かつ高効率な代替触媒の開発が求められている。代替触媒として、コバルト/窒素 (CoNx) 種を含有した炭素材料が有効であると考えられている。

当該触媒では、CoNx 種を高分散かつ選択的に形成させることで触媒界面を増大できるため、触媒作用の向上に適した解決法であると考えられる。しかし、高分散 CoNx 種含有触媒を作る際

の問題点となるのが、合成時の金属粒子の凝集による触媒性能の低下である。

そこで、本研究では Co 含有イオン液体の導入による高分散 CoNx 含有メソポーラスカーボンの合成を試みた。イオン液体と界面活性剤の相互作用を用いることで、合成時の金属粒子の凝集の抑制を可能にした。得られたサンプルに対して、窒素脱着吸着測定、PXRD 測定及び透過型電子顕微鏡観察を行い、特性評価を行った。また、この触媒を用いて塩基溶液中における触媒性能を測定した結果、高い触媒性能と白金触媒より優れた耐久性を示した。

竹からの固体セルロース単離と樹脂複合材への利用

(北海道大*, 近畿大**) ○松本美涼*, 石丸裕也*
吉川琢也*, 佐藤太裕*, 中坂佑太*, 井上昭夫**, 増田隆夫*

竹は構造力学的に最適化されたセルロース繊維配列を持つため¹⁾, 他の草本類と比べ高強度である。竹に合成樹脂を含浸することで腐朽劣化を抑えられるため, 構造物としての利用可能性がある。樹脂充填率の増加により, その複合効果の向上が期待される。当研究室では, オルガノソルブ処理による木質・草本系バイオマスの成分分離技術を開発している。本研究では同法を応用し, 竹に含まれるリグニンとヘミセルロースの分離を制御し, 回収した竹由来セルロースに合成樹脂を含浸させることで, 新素材の創製を検討した。

まず回分反応器を用い, セルロース単離の処理

条件を最適化した。回収したセルロースは, リグニン・ヘミセルロースの分離によりメソ孔が形成された。また, 未処理竹と比較して熱分解に伴う吸熱ピーク温度が上昇し, 熱安定性が向上した。単離処理により, セルロースの結晶化度が向上したためと考えられる。次に, 単離処理後の竹片に樹脂液を含浸させ, 樹脂複合材を作製した。単離後竹片の樹脂充填率は, 未処理竹と比較し大幅に増加した。単離処理により生じたメソ孔にも樹脂が含浸されたためと考えられる。[謝辞] 本研究は科研費(JP18KT0037)の助成を受けたものである。

1) M.Sato *et al.*, *PLoS One*, 12 (2017)

アミン溶液の固液相変化を利用した低濃度 CO₂ 回収システム

(都立大院理¹, 京大 ESICB², 都立大 ReHES³, 都立大院都市環境⁴, JST さきがけ⁵)

○天本 和志¹, 吉川 聡一^{1,2,3}, 藤木 裕宇¹, 平山 純^{1,2}, 加藤 玄⁴, 三浦 大樹^{2,3,4},

穴戸 哲也^{2,3,4}, 山添 誠司^{1,2,3,5}

化石燃料に依存した我々の生活を維持するためには、大気中の CO₂ を直接回収する (DAC) システムの確立が課題である。工業排ガスなど比較的高濃度の CO₂ の回収にはモノエタノールアミン (MEA) を代表とするアミン水溶液が検討されているが、平衡の制約を受けるため、低濃度 CO₂ に対する吸収効率は低い。本研究では、固体の析出を利用した固液相変化によって低濃度 CO₂ の吸収し、低温で効率よく放出できる DAC システムの開発を検討した。

アミン 1 mmol の DMSO 溶液に室温で 400ppm の CO₂ (75 mL min⁻¹) を流通した。CO₂ の脱離は N₂

流通下、60 °C で評価した。オンラインの赤外分光光度計により下流の CO₂ 濃度の経時変化を定量した。従来型の MEA 溶液では、400ppm CO₂ の除去効率が 2 h で 90% 以下に低下するのに対し、本研究の固液相変化システムでは 13 h にわたり高い除去率 (>90%) を維持し、用いたアミンと等量の CO₂ を吸収した。また、吸収した CO₂ と等量の CO₂ を 60 °C で放出し、吸収・放出を 5 回にわたって繰り返しても顕著な性能の低下は認められなかった。このように、大流量の低濃度 CO₂ を高効率で吸収・放出する DAC システムの構築をアミン溶液の固液相変化によって達成した。

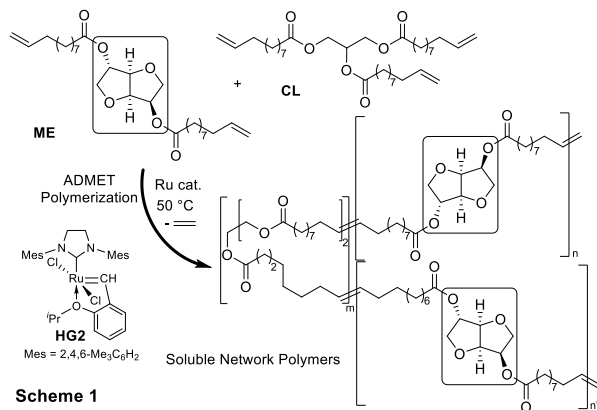
Synthesis of bio-based network polymers by acyclic diene metathesis polymerization

(都立大院理) ○Lance O. P. Go, Mohamed M. Abdellatif, Kotohiro Nomura

Development of bio-based advanced polymers derived from natural abundant non-edible plant resources attracts considerable attention.¹ Previous work on tandem acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization of dianhydro-*D*-glucityl bis(undec-10-enoate) (**ME**) using Ru catalyst (**HG2**) and subsequent hydrogenation yielded rather high molecular weight polymers.² In order to develop more advanced materials, we prepared the network polymers in the presence of tri-arm cross linkers (**Scheme 1**).³

Upon presence of glycerol based cross-linker (**CL**), the ADMET polymerization of **ME** by **HG2** afforded high molecular weight polymers with unimodal molecular weight distributions; both the M_n values and the distributions were affected by the conditions. The results have shown that using 5 mol % of the **CL** results in formation of an organo-gel while 1-2.5 mol % of the **CL** produces a soluble network polymer. This soluble network polymer, after hydrogenation, showed an increase in ultimate strain and toughness compared to the linear

polymers. More details will be presented in the symposium.



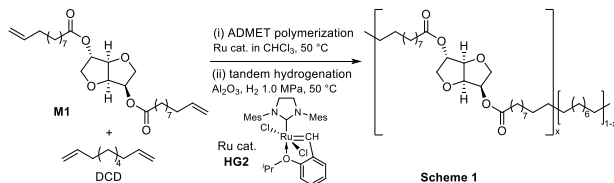
Scheme 1

- (1) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, **9**, 5486-5505.
- (2) K. Nomura, P. Chaijaroen, M.M. Abdellatif. *ACS Omega*, 2020, **5**, 18301-18312.
- (3) D. Le, C. Samart, S. Kongparakul, K. Nomura. *RSC Adv.*, 2019, **9**, 10245-10252.

非環式ジエンメタセシス (ADMET) 共重合による バイオベースポリエステルの合成

(都立大院理) ○小嶋美華, 野村琴広

非可食の植物資源からリサイクル可能な高分子機能材料の創製は、従来の化学品合成の代替となる重要な基礎技術であると認識されている¹⁾。当研究室で提案された穏和な条件下での非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合とつづく tandem 水素化によるポリエステルの合成法²⁾に従い、本研究では植物油と糖化合物から誘導される対称型の α,ω -ジエン (M1) と各種 α,ω -ジエンとの共重合体の合成に取り組んだ (Scheme 1)。



M1 と DCD (1,9-decadiene) の共重合を各種モル比で検討しても、単峰性の分子量分布を有する比較的高分子ポリマーが得られた。得られるポリマーの分子量は Ru 錯体量や重合時間の影響を受け、重合途中に溶媒置換を行うことで分子量が増加した³⁾。重合後の反応溶液に少量のアルミナを添加し、水素化を行った。水素化後のポリマーの融点は単一で、直鎖ジエンの割合を高めると上昇し、融点が 100 °C を超える共重合体が得られた。

References

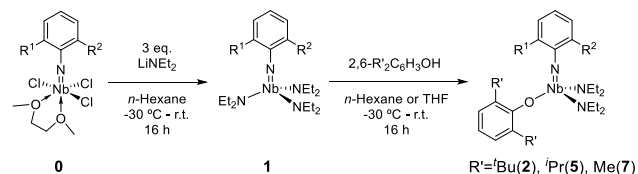
- 1) K. Nomura, N.W. B Awang, *ACS Sustainable Chem Eng.*, **9**, 5485 (2021).
- 2) K. Nomura, Chaijaoroen.P., Abdellatif, M. M., *ACS Omega*, **5**, 18301(2020).
- 3) M. Kojima, M. M. Abdellatif, K. Nomura *Catalysts*, **11**, 1098 (2021).

フェノキシ配位子を有する芳香族イミド配位ニオブ錯体の合成とエチレンとの反応

(都立大院理) ○中島 野乃香, 小出 晃士, 野村 琴広

ニオブ触媒はジエンや2 置換アセチレン¹⁾の重合等, 他の遷移金属触媒にみられない特徴を示すことから, その分子触媒の開発は興味深い研究対象である. 当研究室ではオレフィン重合や二量化に高性能を発現するバナジウム触媒を報告した背景から, 配位不飽和4 配位型ニオブ錯体に注目した^{2,3)}. しかし, ニオブ錯体は中心金属への強い溶媒配位故にバナジウムと同一のトリクロリド錯体を出発化合物とする経路では, 合成可能な錯体が限定される³⁾. トリス (ジメチルアミド) 錯体からの錯体合成では⁴⁾, 出発錯体が単離困難で, 使用できるイミド配位子が限定される. 今回, トリス (ジエチルアミド) 錯体を出発錯体とする新たな配位不飽和ニオブ錯体の合成ルートを

開拓し, フェノールとの反応で各種フェノキシ配位子を有する各種イミド新規錯体を合成したので, エチレン重合の結果も含めて報告する.



Scheme 1. ニオブ錯体の合成経路

References

- 1) a) K. Nomura et al., *Organometallics* **35**, 2773 (2016);
b) K. Nomura et al., *Macromolecules* **53**, 5266 (2020).
- 2) K. Nomura et al., *Organometallics*, **39**, 3742 (2020).
- 3) K. Nomura et al., *ACS Omega*, **3**, 6166 (2018).
- 4) K. Nomura et al., *Organometallics* **38**, 1544 (2019).

単核および複核 NHC 銀錯体によるエチレン重合

(弘前大*, 群馬大**) ○木村なな子*, 竹内大介*

小倉沙代子**, 高澤彩香**, 攪上将規**, 山延健**, 上原宏樹**

エチレン重合には様々な遷移金属が触媒として用いられてきた。NHC 配位子を持つ三核 Ag 錯体は、エチレン重合に中程度の活性を示すことが報告されているがその重合の詳細は明らかではない。本研究では、種々の NHC 配位子をもつ銀錯体を用いてエチレンの重合を行い、重合の詳細を明らかにすることを目指し検討を行った。

ピリジルメチル基をもつ NHC 銀錯体/MAO を用いたエチレン重合では、高融点のポリエチレンが得られた ($T_m = 141.4^\circ\text{C}$)。得られたポリエチレンのモルフォロジーは cob-web で、超高分子量ポリエチレンの可能性が示唆された。一方で、

複核銀錯体を用いると、高融点のポリエチレンが同様に得られた ($T_m = 140.8^\circ\text{C}$) が、そのモルフォロジーは単核銀錯体を用いた場合とは異なっていた。NHC と MAO を組み合わせた触媒系を用いた場合にも高融点を示すポリエチレンが得られたことから、活性種は NHC 銀錯体ではなく、NHC 配位子が有機アルミニウムに移動した、NHC アルミニウム錯体であることが示唆された。実際に (NHC) 銀錯体と Me_3Al との反応で、NHC アルミニウム錯体が生成することが NMR により確かめられた。

有機ジルコニウム錯体によるベンゼンからのフェノール合成

(九大院工¹, JST さきがけ², WPI-I2CNER³)

○西川諒^{1,2}, 鮫島皓^{1,2}, 松本崇弘^{1,2}, 小江 誠司^{1,3}

フェノールは、フェノール樹脂の原料やエポキシ樹脂の原料となるビスフェノール A の合成に使用されるなど、種々多様な化成品の原料として汎用性の高い化合物である。現在、フェノールの工業的な製造にはクメン法が用いられているが、反応効率の低さや副生成物の課題から代替プロセスの開発が求められている。本研究では、触媒として有機ジルコニウム錯体 $[\text{Zr}^{\text{IV}}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\text{Cl})_2(\mu\text{-O})]$ (**1**) を用い、酸素と光エネルギーを利用することで、副生成物が生成しないフェノールの合成反応を新規に開発した (図 1)。速度論的考察では、重ベンゼンを用いた際

の速度論的考察では、重ベンゼンを用いた際の速度論的

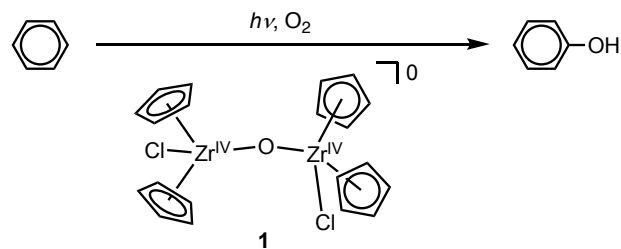


図 1. Zr 錯体によるベンゼンの光酸化反応

均一系ルテニウム錯体による飽和炭化水素の光変換反応

(九大院工¹, JST さきがけ², WPI-I2CNER³, 九大先導研⁴, JST-CREST⁵)

○中村玄太^{1,2}, 松本崇弘^{1,2,3}, 木村健人^{1,2}, 中野龍也^{1,2}, 阿部司^{4,5},
塩田淑仁^{4,5}, 吉澤一成^{4,5}, 小江誠司^{1,3}

近年、メタンは再生可能資源であるバイオマスから製造可能となったことから、環境資源問題の観点からも、有効利用法の開発が求められている。本研究では、均一系触媒である新規 bis(μ -oxo)二核 Ru^{IV} 錯体 $[\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ (**1**) を用いてメタンの光駆動型直接酸化を達成した (図 1)。錯体 **1** は、水中で $[\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ と酸素を反応させることで容易に得られる。紫外光透過窓付き耐圧反応容器に、錯体 **1** の水溶液、メタン(4 MPa)、および酸素(2 MPa)を添加し、5 時間、紫外光照射 (250-385 nm) を行ったところ、反応

後にメタノールとホルムアルデヒドが生成していることを明らかにした。

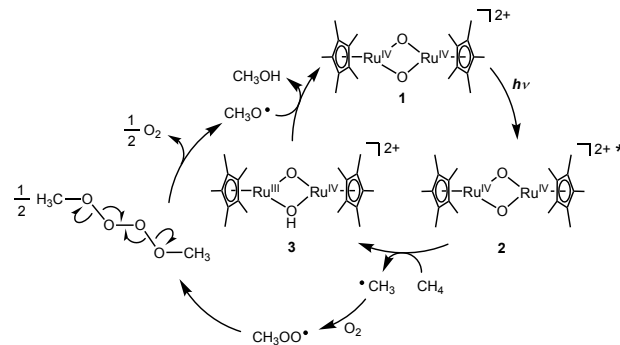


図 1. 提案するメタン酸化反応メカニズム

セリアージルコニア複合酸化物に担持した銅触媒の三元触媒活性

(名古屋工大) ○篠原 慧也, 西田 吉秀, 羽田 政明

自動車用三元触媒には、必須成分として貴金属が使用される。しかし貴金属は希少元素のため、高コスト、資源の枯渇などが問題となっており、その代替材料である貴金属フリーな三元触媒の開発が求められている。本研究では、高活性な非貴金属系三元触媒の開発を目的に、NO 還元活性を示す Cu に着目し、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ への Cu 添加効果を検討した。また種々のキャラクタリゼーションにより、触媒活性種としての Cu の状態を明らかにするための検討を行った。

水熱法、共沈法、含浸法を用いて触媒調製を行ったところ、共沈法で得られたサンプルが最も高い NO 還元活性を示すことが分かった。そこで共

沈法を用い Cu 担持量と Ce/Zr 比の最適化を行ったところ、5wt% Cu-CZ (1:1)が最も優れた NO 還元活性を示した。 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 測定から、Ce/Zr 比により Cu 種の還元特性が異なること、特に Cu-CZ の水素消費量は Cu/Zr よりも多く、Cu と相互作用を持つ Ce 種が還元されていることが示唆された。また、Ce を含まない Cu-Zr は低活性であることから、Cu-CZ の高い NO 還元活性は、Cu-CZ 相互作用を持つ界面サイトに由来し、粒子径や比表面積の制御が触媒活性向上に有効であると結論した。