Thu. Oct 27, 2022

1F

Special lecture

[1c0101-01] Special lecture

Chair:Soichiro Yamada(Mitsubishi Chemical Corp.)
5:00 PM - 6:00 PM 1F (Acty Hall)

[1S01] The siginificance and the potential of Japanese wine industries: considering the global situation

○Miyuki Katori[1] （1. Research Prof. of Shinshu University/Chief Director of Japan Vineyard Association）

5:00 PM - 6:00 PM

Open lecture

[1c01-1300] Public seminar

Chair:Yasushi Murakami(Shinshu Univ.)
1:00 PM - 2:30 PM 1F (Acty Hall)

[市民講座1] Public seminar

細野　聡 （セイコーエプソン(株) 執行役員 技術開発本部副本部長）

1:00 PM - 1:30 PM

[市民講座2] Public seminar

陰山　恭男 （(株)Uホールディングス SDGs推進室長）

1:30 PM - 2:00 PM

[市民講座3] Public seminar

春日　秀之 （hide kasuga GROUP 代表）

2:00 PM - 2:30 PM

JPI president remarks

[1S0] JPI president remarks

4:30 PM - 5:00 PM 1F (Acty Hall)

[1S0] JPI president remarks

4:55 PM - 5:00 PM

Room-B

Natural resource exploitation

[1B07-1B10] Natural resource exploitation (1)

Chair:Takaaki Uetani(INPEX Corp.)
1:00 PM - 2:30 PM Room-B (12C Conf. room)

[1B07] [Invited] Scales of time and space in sequence stratigraphy

○Koichi Hoyanagi[1] （1. Shinshu University）

1:00 PM - 1:45 PM

[1B08] Development of induced-seismicity prediction model using joint element - application to carbon dioxide sequestration -

○Koki Katayama[1], Kenji Furui[1], Kimikazu Tsusaka[2] （1. Waseda University, 2. INPEX Corp.）

1:45 PM - 2:00 PM

[1B09] Evaluation of Permeability for Multi-Component Packed Beds Containing Swellable Polymer Particles

○MIZUHO IDO[1], Furui Kenji[1] （1. WASEDA University）

2:00 PM - 2:15 PM

[1B10] Modeling and flow simulation of a volcanic reservoir: Application of multiple uncertainty analysis for decision making

○Yusuke Takai[1], Shinichi Koshi[1], Takefumi Shibuya[1], Ryo Yuasa[1], Ryo Wakizono[1] （1. Japan Petroleum Exploration Co., Ltd.）

2:15 PM - 2:30 PM

Natural resource exploitation

[1B11-1B15] Natural resource exploitation (2)

Chair:Hiroyuki Nakagawa(Japan Petroleum Exploation Co., Ltd.)
2:45 PM - 4:00 PM Room-B (12C Conf. room)

[1B11] Evaluation of roughness due to calcite dissolution in crude oil/brine/rock system: Implications for low salinity water flooding

○Yueqi Wang[1], Xingjuan Hao[1], Yogarajah Elakneswaran[1], Takeshi Hasegawa[1] （1. Hokkaido University）

2:45 PM - 3:00 PM

[1B12] Agile uncertainty evaluation for field development with multiple high quality history matched models using cloud computing

○DAIKI WATANABE[1], YUTA TOSUJI[1], HIROTATSU YAMABE[2] （1. JX Nippon Oil &Gas Exploration Corporation, 2. Schlumberger）

3:00 PM - 3:15 PM

[1B13] Study on improvement of shale permeability by chemical

○Ryu Okamoto[1], Yuichi Sugai[1], Ronald Nguele[1], Takehiro Esaki[1] （1. Kyushu University）

3:15 PM - 3:30 PM

[1B14] Study on enhanced oil recovery using nano-emulsion

○Masakazu Hayama[1], Ronald Nguele[1], Yuichi Sugai[1],

©The Japan Petroleum Institute

Takehiro Esaki[1] (1. Kyushu University)

3:30 PM - 3:45 PM

[1B15] Next generation MEOR (in situ Oil to Gas) Technology

○Haruo Maeda[1], Konomi Suda[1], Masayuki Ikarashi[2], Hiroki Iwama[2], Hideyuki Tamaki[1], Susumu Sakata[1], Daisuke Mayumi[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. INPEX Corporation)

3:45 PM - 4:00 PM

Fri. Oct 28, 2022

Room-B

Natural resource exploitation

[2B01-2B04] Natural resource exploitation (3)

Chair:Masanori Kurihara(Waseda Univ.)
9:00 AM - 10:00 AM Room-B (12C Conf. room)

[2B01] Trial of automated cuttings description based on image recognition

○Yuta Mizutani[1], Takuya Harada[1], Takashi Nanjo[2], Takuya Ishimaru[2], Yoshitami Fujisawa[3], Shota Inoue[3], Hirotaka Sakai[3], Kenta Watanabe[3] (1. JX Nippon Oil &Gas Exploration Corporation, 2. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, 3. ITOCHU Techno-Solutions Corporation)

9:00 AM - 9:15 AM

[2B02] Numerical methods using Deep Neural Network in airborne electromagnetic exploration

○Takumi Ueda[1], Tamaki Nishino[1], Kengo Nakanishi[1] (1. Waseda University)

9:15 AM - 9:30 AM

[2B03] Development of wellbore stability analysis model cosidering discontinuity in shale formations

○Sata Tetsu[1], Furui Kenji[2] (1. Waseda University, 2. Graduate School of Creative Science and Engineering, Waseda University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2B04] Transition of Environmental and Social Management Measures, and Initiatives as a Business Operator

Taiki Inoshita[1], ○Ryohei Anzai[1], Yasuaki Kigushi[1] (1. INPEX Corporation)

9:45 AM - 10:00 AM

Natural resource exploitation

[2B05-2B09] Natural resource exploitation (4)

Chair:Tomoyuki Suzuki(JX Nippon Oil &Gas Exploration Corp.)
10:15 AM - 11:30 AM Room-B (12C Conf. room)

[2B05] A quantitative approach to evaluate the effect of temperature and homogenizing conditions on crude oil emulsion stability

○Xingjuan Hao[1], Mai Shimokawara[2], Yoshitake Kato[2], Ryuta Kitamura[2], Yogarajah Elakneswaran[1] (1. Hokkaido University, 2. JOGMEC)

10:15 AM - 10:30 AM

[2B06] Influence of inorganic solids on the formation and stability of crude oil emulsions as a function of temperature history

○TOKIMA HATTORI[1], Xingjuan Hao[1], Yoshitake Kato[2], Mai Shimokawara[2], Ryuta Kitamura[2], Yogarajah Elakneswaran[1] (1. Hokkaido University, 2. JOGMEC)

10:30 AM - 10:45 AM

[2B07] MIC cases and immersion tests of metals in industrial water of LNG reciving plant

○Toshiyuki Sunaba[1], Hirotaka Mizukami[1], Satoshi Wakai[3], Yasuyuki Miyano[2] (1. INPEX Corpoiration, 2. Akita University, 3. JAMSTEC)

10:45 AM - 11:00 AM

[2B08] Crisis management at INPEX

○Atsuhiro MOROE[1], Takahiro TERANISHI[1], Masaki INOUE[1] (1. INPEX CORPORATION)

11:00 AM - 11:15 AM

[2B09] Considering history of Japan's oil development industry

○Masaru Ihara[1] (1. JOGMEC)

11:15 AM - 11:30 AM

Room-D

Test analysis/refining process

[2D07-2D09] Test analysis/refining process

Chair:Masaomi Amemiya(Japan Petroleum Energy Center)
10:45 AM - 11:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[2D07] GC analysis of trace impuriteis in alternate fuel gases using on-line sampling with thermal desorption

○Katsura Sekiguchi[1], Sadao Nakamura[1] (1. Agilent Technologies Japan, Ltd.)

10:45 AM - 11:00 AM

[2D08] Slective hydrodesulfurization over rhodium phosphide catalyst

©The Japan Petroleum Institute

○Yasuharu Kanda[1], Ami Miyamoto[1] (1. Muroran Institute of Technology)

11:00 AM - 11:15 AM

[2D09] Analysis of sulfurization behavior for HDS catalysts with XAFS

○Yusuke Matsumoto[1], Risa Fujino[1], Kazunari Tagawa[1], Hiroyuki Seki[1], Takeharu Sugiyama[2], Hisahiro Einaga[2], Takeshi Kubota[3] (1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd., 2. Kyushu University, 3. Shimane University)

11:15 AM - 11:30 AM

Heavy oil

[2D10-2D13] Heavy oil (1)

Chair:Koichi Matsushita(ENEOS Corp.)
1:00 PM - 2:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D10] Development of High Performance Catalyst for Residue Hydro demetallization

○Kenji Yamane[1], Hiroshi Shintaku[1], Yusuke Matsumoto[1] (1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)

1:00 PM - 1:15 PM

[2D11] Improvement of desulfurization activity by pre-add saturated fatty acids prior to active metal addition

○Soichiro Tokitsu[1], Kazuyuki Komori[1], Hikaru Yamada[1], Masaaki Haneda[2] (1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology)

1:15 PM - 1:30 PM

[2D12] Effect of phosphorus and zinc on alumina support used in hydrodesulfurization catalyst

○Hikaru Yamada[1], Kazuyuki Komori[1], Masaaki Haneda[2] (1. Cosmo Oil Co., Ltd. , 2. Nagoya Institute of Technology)

1:30 PM - 1:45 PM

[2D13] Development of residue hydrodesulfurization catalysts with zinc-titanium or zinc-boron additions

○Shin-ya Suzuki[1], Hikaru Yamada[1], Kazuyuki Komori[1], Masaaki Haneda[2] (1. COSMO Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology)

1:45 PM - 2:00 PM

Heavy oil

[2D14-2D16] Heavy oil (2)

Chair:Yasuharu Kanda(Muroran Inst. of Technology)
2:15 PM - 3:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D14] Effect of hydrothermal treatment of alumina support on hydrodesulfurization catalytic activity

○Shunsuke Takahashi[1], Hikaru Yamada[1], Shin-ya Suzuki[1], Kazuyuki Komori[1], Masaaki Haneda[2] (1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology)

2:15 PM - 2:30 PM

[2D15] Optimization of physical properties of guard catalysts in cracked heavy oil hydrodesulfurization unit

○DAISUKE USUI[1], TSUBASA SEKINE[1], KOJI TSUJI[1] (1. Cosmo Oil Co., Ltd)

2:30 PM - 2:45 PM

[2D16] Constructed a method for estimating catalyst performance of Hydrodesulfurization unit

○Tsubasa Sekine[1], Usui Daisuke[1], Koji Tsuji[1] (1. Cosmo Oil Co.,Ltd. ResearchDevelopment Center)

2:45 PM - 3:00 PM

Petroleomics

[2D17-2D22] Petroleomics

Chair:Shigeki Nagamatsu(JEPLAN, Inc.)
3:15 PM - 4:45 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D17] Development of technologies to reduce CO2 emissions from refineries

○Hiroshi Kato[1], Kiyoshi Sase[1], Teruo Suzuki[1], Kotaro Matsumoto[1], Keita Katano[1] (1. Japan Petroleum Energy Center)

3:15 PM - 3:30 PM

[2D18] Development of machine-learning model to predict crude oil molecular information for CDU real-time optimization (Part 1)

○Jumpei Yoshizuka[1], Hiroaki Taniwaki[1], Masumi Hashimoto[2], Kotaro Matsumoto[2], Hiroshi Kato[2], Hiromasa Kaneko[3] (1. Meiji University Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, 2. Japan Petroleum Energy Center (JPEC) Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory, 3. Meiji University Department of Applied Chemistry, School of Science and Technology)

3:30 PM - 3:45 PM

[2D19] Improving accuracy of estimated distillation curve with FT-ICR MS data

○Keita Katano[1], Teruo Suzuki[1], Kotaro Matsumoto[1], Hiroshi Kato[1] (1. Japan Petroleum Energy Center)

3:45 PM - 4:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

[2D20] Development of model for analysis of fouling in heat exchanger by co-processing of renewable feeds (part1)

○Kiyoshi Sase[1], Teruo Suzuki[1], Hiroshi Kato[1] (1. Japan Petroleum Energy Center Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory)

4:00 PM - 4:15 PM

[2D21] Average molecular structure analysis of fouling deposits in crude oil refineries

○Eri Fumoto[1], Toshihiro Kakinuma[1], Shinya Sato[1], Masato Morimoto[1], Toshimasa Takanohashi[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

4:15 PM - 4:30 PM

[2D22] Hierarchical structure analysis of foulant using scattering methods

○Takeshi Morita[1], Eri Fumoto[2], Masato Morimoto[2], Ryuzo Tanaka[3,4], Teruo Suzuki[4] (1. Chiba University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 4. Japan Petroleum Energy Center)

4:30 PM - 4:45 PM

Thu. Oct 27, 2022

Room-D

Refining equipment

[1D01-1D04] Refining equipment (1)

Chair:Hidetaka Kitazawa(Cosmo Oil Co., Ltd.)
9:25 AM - 10:30 AM Room-D (12D Conf. room)

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

9:25 AM - 9:30 AM

[1D01] Improvement of the Safety Competency Assessment method

○Miho Nakajima[1] (1. ENEOS Corporation)

9:30 AM - 9:45 AM

[1D02] Reduction of work hours through work style reform

○Yosuke Sakuta[1] (1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Inspection &Reliability Section Hokkaido Refinery)

9:45 AM - 10:00 AM

[1D03] Creation of a safety information platform applying AI analysis technology

○Mitsuru Uchida[1], Jun Akimoto[1], Hiroyuki Nakamura[1], Takao Nozaki[1] (1. Japan Petroleum Energy Center)

10:00 AM - 10:15 AM

[1D04] Advanced broad gas monitoring system

○Seiichi Tsuduki[1] (1. KONICA MINOLTA, INC.)

10:15 AM - 10:30 AM

Refining equipment

[1D05-1D07] Refining equipment (2)

Chair:Tomoyuki Makishita(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)
10:45 AM - 11:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[1D05] Rotating Equipment trial example of prediction / diagnosis / predictive maintenance solution by digital twin analysis

○Hidetaka Kitazawa[1], Suguru Tachikawa[1] (1. Cosmo Oil Co., Ltd.)

10:45 AM - 11:00 AM

[1D06] Introduction of AI-based failure prediction system for process and mechanical failures

○Takuya Ikeda[1], Shohei Imaoka[1] (1. TAIYO OIL CO.,LTD Shikoku Operations Refining Department)

11:00 AM - 11:15 AM

[1D07] Computational fluid dynamics simulation of feedstock diffusion at the inlet of a trickle bed reactor

○Shin-ya Suzuki[1], Kenta Natsuhara[1], Kazuyuki Komori[1] (1. COSMO Oil Co., Ltd.)

11:15 AM - 11:30 AM

Refining equipment

[1D08-1D13] Refining equipment (3)

Chair:Toshiaki Mashiko(ENEOS Corp.)
1:00 PM - 2:30 PM Room-D (12D Conf. room)

[1D08] Case study on creep damage in welded part of boiler super heater tubes

○Nagata Yohei[1] (1. Cosmo Oil Co., Ltd. Chiba Refinery Asset Inspection Section)

1:00 PM - 1:15 PM

[1D09] Effectiveness of pipe screening tests using drones

kazutoshi inagaki[1], ○Hirotoshi Fujigaki[2] (1. Cosmo Oil Co.,Ltd Yokkaichi Refinery, 2. Non-Destructive Inspection Company Ltd. (NDIC))

1:15 PM - 1:30 PM

[1D10] Utilization of data mining technology for planning of CUI inspection

○Shota Murakami[1], Keisuke Fujimoto[2] (1. Marifu Refinery, ENEOS Corp., 2. Central Technical Reserch Laboratory, ENEOS Corp.)

©The Japan Petroleum Institute

1:30 PM - 1:45 PM

[1D11] A case study; Localized external corrosion atmospheric tank bottom plate and application of inspection methods

○Mitsuru Nakamura[1], Hiroki Tsuruoka[1] (1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Chiba Complex Inspection &Reliability Section)

1:45 PM - 2:00 PM

[1D12] Immersion UT technology for heat exchangers and boiler tubes (FREND system)

○Satoru FUJITA[1], Masashi KOBATAKE[1] (1. RAIZNEXT Corp.)

2:00 PM - 2:15 PM

[1D13] Utilizing API standards for inspection to improve reliability of equipment

○Hiroki Ishikawa[1], Yoichi Ishizaki[1] (1. Idemitsu Kosan, Co., Ltd.)

2:15 PM - 2:30 PM

Refining equipment

[1D14-1D18] Refining equipment (4)

Chair:Akira Kamagaya(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)
2:45 PM - 4:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[1D14] Effect of flow on the wall thinning of the reactor effluent piping of hydrodesulfurization equipment

○Kenta Natsuhara[1], Shinya Suzuki[1], Kazuyuki Komori[1] (1. Cosmo Oil Co., Ltd.)

2:45 PM - 3:00 PM

[1D15] Outline of needle coke

○Takashi Oyama[1] (1. ENEOS Co. Refining &Manufacturing Dept)

3:00 PM - 3:15 PM

[1D16] Introduction of TMEIC Self Commutated rectifier

Kazuo ikarashi[1], ○Tohru FUKIAGE[1] (1. ToshibaMitsubishi-electric industrial systems corp.,)

3:15 PM - 3:30 PM

[1D17] Carbon neutralization of energy by fuel ammonia

○Toshiyuki Suda[1] (1. IHI Corporation)

3:30 PM - 3:45 PM

[1D18] New energy-saving challenges using new materials

○Kaori Matsumoto[1] (1. Emertging Development Dept. Group 2, ENEOS Corp.)

3:45 PM - 4:00 PM

Fri. Oct 28, 2022

Room-D

Refining equipment

[2D01-2D06] Refining equipment (4)

Chair:Satoru Okamoto(ENEOS Corp.)
9:00 AM - 10:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[2D01] Improvement of multi-point thermometer of CCR regeneration tower

○makoto kawamoto[1] (1. Seibu Oil Company Limited)

9:00 AM - 9:15 AM

[2D02] Introduction of a cold water tower renewal project using the uninterrupted water supply method during operation

○Shuta Tanaka[1], Yuuji Kitano[1] (1. Fuji Oil Company)

9:15 AM - 9:30 AM

[2D03] Application of high-performance insulation material and its installation method

○Kentarou Toyouchi[1], Takashi Motojima[1], Shinya Sasaki[1], Soji Tomono[2] (1. Cosmo Engineering Co., Ltd., 2. NICHIAS Corp.)

9:30 AM - 9:45 AM

[2D04] Upgrading Tube Skin Thermocouple for Improved Furnace Monitoring

○YUYA Kondo[1] (1. Fuji Oil Company,Ltd.)

9:45 AM - 10:00 AM

[2D05] Application of Kammprofile gasket to CSL type heat exchanger

○Shu Hasegawa[1] (1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Hokkaido Refinery Engineering &Maintenance Section)

10:00 AM - 10:15 AM

[2D06] Seismic retrofitting of the control room. ~Non welding method to reinforce with bolts.~

○kyosuke Miyabe[1] (1. TOA OIL CO., LTD. ENGINEERING Division)

10:15 AM - 10:30 AM

Room-F

General petrochemistry

[2F08-2F11] General petrochemistry (1)

©The Japan Petroleum Institute

Chair:Ken Motokura(Yokohama National Univ.)
1:00 PM - 2:00 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F08] Acetaldehyde Synthesis from Ethanol Using Gallium-based Catalysts
○Kento Norii[1], Kojiro Fuku[1], Naoki Ikenaga[1] (1. Kansai University)
1:00 PM - 1:15 PM

[2F09] Catalytic cracking of linear paraffin in the presence of hydrogen using various zeolite catalysts
○Yasumitsu Shimura[1], Keisuke Nishimura[1], Takuya Kitagawa[1], Satoshi Inagaki[1], Yoshihiro Kubota[1] (1. Yokohama National University)
1:15 PM - 1:30 PM

[2F10] Selective oxidation of methacrolein over strong-acid modified Fe_2O_3 with high surface area
○Shogo Sawada[1], Mitsuru Kan-no[2], Wataru Ninomoya[2], Ryoichi Otomo[1], Yuichi Kamiya[1] (1. Hokkaido University, 2. Mitsubishi Chemical)
1:30 PM - 1:45 PM

[2F11] Selective hydrogenation of nitriles to primary amines over nickel carbide nanoparticle catalysts
○Sho Yamaguchi[1], Daiki Kiyohira[1], Takato Mitsudome[1], Tomoo Mizugaki[1] (1. Osaka University)
1:45 PM - 2:00 PM

General petrochemistry

[2F12-2F14] General petrochemistry (2)

Chair:Yuichi Manaka(National Inst. of Advanced Industrial Science &Technology)
2:15 PM - 3:00 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F12] Selective hydrogenation of nitriles over zirconia-supported palladium catalysts
○KISHIMOTO MASAAKI[1], NISHIDA YOSHIHIDE[1], HANEDA MASAAKI[1] (1. Nagoya Institute of Technology)
2:15 PM - 2:30 PM

[2F13] Development of supported iridium catalysts for the synthesis of N-containing chemicals utilizing SMSI effects
○Kenji Wada[1], Han Yu[1], Qi Feng[1] (1. Kagawa University)
2:30 PM - 2:45 PM

[2F14] Influence analysis of bacterial plasmid conjugal transfer under flow condition
○Ryujin Watanabe[1], Kazuhiro Takeda[1] (1. Shizuoka University)
2:45 PM - 3:00 PM

Room-E

Polymer, oligomer

[2E01-2E05] Polymer, oligomer

Chair:Toru Wada(Japan Advanced Inst. of Science &Technology)
9:00 AM - 10:15 AM Room-E (12E Conf. room)

[2E01] Synthesis of Biobased Aliphatic Polyesters with Optically Active Diol Moieties by Acyclic Diene Metathesis Polymerization
○Kanoko Isami[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan University)
9:00 AM - 9:15 AM

[2E02] Synthesis of Biobased Polyesters by Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization with Molybdenum-Alkylidene Catalyst
○Mika Kojima[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan University)
9:15 AM - 9:30 AM

[2E03] Synthesis and characterization of multi-block copolymers by cross metathesis of norbornene/butadiene copolymers and partially hydrogenated polyconjugated diene
○Riki Otsuka[1], Ryo Tanaka[1], Yuushou Nakayama[1], Takeshi Shiono[1] (1. Hiroshima University Graduate School of Advanced Science and Engineering)
9:30 AM - 9:45 AM

[2E04] Bio-jet fuel production by oligomerization of butenes using heterogeneous catalysts consisting of nickel complex/$EtAlCl_2$
Itsuki Kamisaka[1], Shingo Haruta[1], Minoru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], ○Hideki Kurokawa[1] (1. Saitama University)
9:45 AM - 10:00 AM

[2E05] Development of hybrid ethylene-polymerization catalyst by immobilizing metallocene/late transition-metal complexes on montmorillonite
○Yusuke Tanaka[1], Kazuhiro Yamamoto[2], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] (1. Saitama University, 2. Japan polychem Corp.)
10:00 AM - 10:15 AM

Polymer, oligomer

©The Japan Petroleum Institute

[2E06-2E07] Polymer, oligomer (2)

Chair:Kotohiro Nomura(Tokyo Metropolitan Univ.)
10:30 AM - 11:30 AM Room-E (12E Conf. room)

[2E06] Relationship between molecular structure of internal donors and catalytic performance: Impact of alkyl groups of phthalates

○Mostafa Khoshsefat[1,2], Patchanee Chammingkwan[1,2], Minoru Terano[1,2], Toshiaki Taniike[1,2] (1. Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. DPI)

10:30 AM - 10:45 AM

[2E07] [Invited] Development of living coordination-polymerization catalysts and its application for tailor-made cyclic-olefin copolymers

○Takeshi SHIONO[1] (1. Hiroshima University)

10:45 AM - 11:30 AM

Polymer, oligomer

[2E08-2E10] Polymer, oligomer (3)

Chair:Toshiyuki Oshiki(Okayama Univ.)
1:00 PM - 2:15 PM Room-E (12E Conf. room)

[2E08] Synthesis and properties of ethylene/norbornene gradient copolymers by ansa-fluorenylamidodimethyltitanium complex

○Taichi Usabayashi[1], Ryo Tanaka[1], Yuushou Nakayama[1], Takeshi Shiono[1] (1. Hiroshima University)

1:00 PM - 1:15 PM

[2E09] Titanium catalyzed transesterification of methyl-10-undecenoate and aliphatic polyesters for chemical recycling

○Yuriko Ohki[1], Tomoyuki Aoki, Yohei Ogiwara[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan Univresity, Faculty of science, Department of Chemistry)

1:15 PM - 1:30 PM

[2E10] [Invited] Catalytic pyrolysis of polyolefin towards combination with petroleum refinery

○Naonobu Katada[1], Yuya Kawatani[1], Hiroki Masuda[1], Satoshi Suganuma[1], Etsushi Tsuji[1] (1. Tottori University)

1:30 PM - 2:15 PM

Polymer, oligomer

[2E11-2E14] Polymer, oligomer (4)

Chair:Takeshi Shiono(Hiroshima Univ.)
2:45 PM - 3:45 PM Room-E (12E Conf. room)

[2E11] Non-empirical structure determination of Ziegler-Natta catalyst nano structure using machine learning potential

○Hiroki Chikuma[1], Gentoku Takasao[1], Jörg Behler[2], Toshiaki Taniike[1] (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Georg August University of Göttinge)

2:45 PM - 3:00 PM

[2E12] ^{183}W NMR measurements of homogeneous tungsten precatalysts for ring-opening metathesis polymerization

○Toshiyuki Oshiki[1], Hiroto Nagai[1], Kousuke Sano[1], Hiroyuki Koshino[2], Takanori Komatsu[3], Hitomi Mutou[3] (1. Okayama University, 2. RIKEN, 3. JEOL Ltd.)

3:00 PM - 3:15 PM

[2E13] Structural Investigation on Methylaluminoxane by X-ray Total Scattering

○Toru Wada[1], Patchanee Chammingkwan[1], Toshiaki Taniike[1] (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

3:15 PM - 3:30 PM

[2E14] Mechanistic studies on syndiospecific styrene polymerization using half-titanocene catalyst through solution XAFS analysis

○Ryuske Iwase[1], itsuki izawa, souichi kikkawa[1], seiji yamazoe[1], kotohiro nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

3:30 PM - 3:45 PM

Thu. Oct 27, 2022

Room-F

Mercury removal

[1F01-1F03] Mercury removal (1)

Chair:Hiroyuki Yamaura(Ehime Univ.)
9:30 AM - 10:30 AM Room-F (13A Conf. room)

[1F01] Development of lithium recovery process from seawater and brines

○Kazuharu Yoshizuka[1] (1. The University of Kitakyushu)

9:30 AM - 10:00 AM

[1F02] Change of the international oil market

○Ikuo Hamabayashi[1] (1. Petroleum Association of Japan)

10:00 AM - 10:15 AM

[1F03] Mercury waste management from oil and natural

©The Japan Petroleum Institute

gas industry in Southeast Asian countries

○Hiroki Iwase[1] (1. Nomura Kohsan Co.,Ltd.)

10:15 AM - 10:30 AM

Mercury removal

[1F04-1F06] Mercury removal (2)

Chair:Ikuo Hamabayashi(Petroleum Assoc. of Japan)
10:45 AM - 11:30 AM Room-F (13A Conf. room)

[1F04] Influence of surface functional groups on the adsorption of mercury in petroleum

○Hiroyuki Yamaura[1], Yuki Nakanishi[1], Syuhei Yamaguchi[1], Hidenori Yahiro[1], Masataka Ikushima[2], Yoshihiro Ikushima[2] (1. Ehime University, 2. IH Technology Co., Ltd.)

10:45 AM - 11:00 AM

[1F05] Study of mercury adsorption on activated carbon in water

○Kosuke Takahashi[1], Hiroyuki Yamaura[1], Syuhei Yamaguchi[1], Hidenori Yahiro[1] (1. Ehime University)

11:00 AM - 11:15 AM

[1F06] Development of simple and highly functional GTL experimental equipment using mercury containing biomass as a raw material

○kenji ikushima[1], Hiroyuki Yamaura[2], Hidenori Yahiro Yahiro[2], Tsutomu Sato[3], Naoki Murashita[3], Kota Ito[3] (1. IH Technology Co., Ltd, 2. Ehime University, 3. GL Sciences Inc.)

11:15 AM - 11:30 AM

Fri. Oct 28, 2022

Room-F

C1 chemistry

[2F15-2F19] C1 chemistry

Chair:Naoki Ikenaga(Kansai Univ.)
3:15 PM - 4:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F15] Investigation of high performance catalysts for low temperature selective ethane dehydrogenation in the presence of steam

○Masaki Sato[1], Kosuke Watanabe[1], Takuma Higo[1], Hideaki Tsuneki[1], Shun Maeda[2], Kunihide Hashimoto[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ., 2. Kubota Corp.)

3:15 PM - 3:30 PM

[2F16] Direct synthesis of gasoline-ranged olefins from syngas over a Na promoted Fe@Na-ZSM-5 capsule catalyst

○Xu Sun[1], Yingluo He[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] (1. University of Toyama)

3:30 PM - 3:45 PM

[2F17] Electrochemical reduction of CO_2 to multi-carbon products using copper-based catalysts

○Wenhang Wang[1], Yingluo He[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] (1. University of Toyama)

3:45 PM - 4:00 PM

[2F18] Low Temperature Oxidative Coupling of CH_4 over Cerium Oxide Based Catalyst

○Ellen Gustiasih Maulidanti[1], Masashi Awaji[1], Riko Osaki[1], Kenji Asami[1] (1. The University of Kitakyushu)

4:00 PM - 4:15 PM

[2F19] Methanethiol synthesis from CO by Mo sulfide catalysts: improvement of methanethiol yield

○Ryo Watanabe[1], Natsu Oba[1], Hiroshi Akama[1], Kazumasa Oshima[2], Masahiro Kishida[2], Priyanka Verma[1], Choji Fukuhara[1] (1. Shizuoka University, 2. Kyushu University)

4:15 PM - 4:30 PM

Thu. Oct 27, 2022

Room-E

Oxidation

[1E01-1E03] Oxidation

Chair:Shoji Iguchi(Kyoto Univ.)
9:30 AM - 10:15 AM Room-E (12E Conf. room)

[1E01] Design and catalyst characterization of Ir oxide monolayer and Ir composite oxide sub-nano particle on rutile TiO_2

○kodai watanabe[1], oda akira[1], sawabe kyoichi[1], satsuma atsushi[1] (1. Nagoya University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1E02] Surface-coating effects on catalyst properties of crystalline Mo_3VO_x particles

○Tomohiro Okakura[1], Kosuke Shimoda[2], Satoshi Ishikawa[1], Wataru Ueda[1] (1. Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University, 2. Institute for Catalysis, Hokkaido University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1E03] Catalytic propane ammoxidation over crystalline Mo-V oxides coated with metal oxides

○Kosuke Shimoda[1], Tomohiro Okakura[2], Satoshi Ishikawa[2], Takashi Toyao[1], Ken-ichi Shimizu[1], Wataru Ueda[2] (1. Institute for Catalysis, Hokkaido

©The Japan Petroleum Institute

University, 2. Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University)
10:00 AM - 10:15 AM

Environmental chemistry

[1E04-1E07] Environmental chemistry

Chair:Masaru Ogura(The Univ. of Tokyo)
10:30 AM - 11:30 AM Room-E (12E Conf. room)

[1E04] Mechanistic investigation of the low-temperature NO_x reduction reaction under the application of an electric field
○Chihiro Ukai[1], Ayaka Shigemoto[1], Takuma Higo[1], Yuki Narita[1], Toru Uenishi[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ., 2. Toyota Motor)
10:30 AM - 10:45 AM

[1E05] Low-temperature CO oxidation observed at Ni-decorated RuO_2 epitaxial layer
○Risa Ichihashi[1], Akira Oda[1], Yuta Yamamoto[1], Kyoichi Sawabe[1], Atsushi Satsuma[1] (1. Nagoya University)
10:45 AM - 11:00 AM

[1E06] Development of platinum-base metal composite catalyst for exhaust purification under oxygen-rich conditions
○Kosuke Morijiri[1], Katsutoshi Sato[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Nagaoka[1] (1. Nagoya University)
11:00 AM - 11:15 AM

[1E07] Gas diffusion and reaction in the catalyst pore
○Ren Kato[1], Katsutoshi Sato[1], Katsutoshi Nagaoka[1], Hiroshi Yamada[1], Yohei Kinoshita[2], Takahiro Hayashi[2] (1. Nagoya University, 2. Toyota Motor Corp.)
11:15 AM - 11:30 AM

Functional materials

[1E08-1E11] Functional materials (1)

Chair:Ryota Osuga(Tohoku Univ.)
1:00 PM - 2:00 PM Room-E (12E Conf. room)

[1E08] Theoretical chemical investigation of the proton adsorption properties of Keggin-type polyacids and their governing factors
○Hiromu Akiyama[1], Hiroshi Sampei[1], Masahiro Yamaguchi[1], Chinami Takashima[1], Hiromi Nakai[1], Shuhei Ogo[2], Tadaharu Ueda[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ., 2. Kochi Univ.)
1:00 PM - 1:15 PM

[1E09] Investigation on degradation mechanism of amine on SiO_2 support during CO_2 adsorption-desorption process.
○Kodai Tanaka[1], Hajime Hojyo[1], Hisahiro Einaga[1] (1. Kyushu university)
1:15 PM - 1:30 PM

[1E10] Formation of spherical zirconia particles via thermal treatment of zirconium alkoxides in 1,4-butanediol
○Shinji Iwamoto[1], Hitomi Igarashi[1], Tetsuya Kojima[1], Fuya Sugiyama[1] (1. Gunma University)
1:30 PM - 1:45 PM

[1E11] Synthesis of MFI zeolite-encapsulated metal NPs by dry gel conversion method and its application for catalytic reactions
○Misaki Endoh[1], Nodoka Nakatani[1], Ye Jianan, Kentaro Kimura[1], Hiroyasu Fujitsuka[2], Teruoki Tago[1] (1. Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2. Department of Chemical Engineering, Kyoto University)
1:45 PM - 2:00 PM

Functional materials

[1a0512-16] Functional materials (2)

Chair:Satoshi Inagaki(Yokohama National Univ.)
2:15 PM - 3:30 PM Room-E (12E Conf. room)

[1E12] Direct synthesis of Ru-containing MFI zeolite and its catalytic activity for methane oxidative conversion
○Muyuan Yu[1], Shuhei Yasuda[2], Toshiki Kaseguma[1], Takeshi Matsumoto[2], Junko N Kondo[2], Toshiyuki Yokoi[2] (1. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)
2:15 PM - 2:30 PM

[1E13] Synthesis of Cr-containing MFI zeolite and its catalytic activity
○Toshiki Kaseguma[1], Shuhei Yasuda[1], Muyuan Yu[1], Junko N. Kondo[1], Toshiyuki Yokoi[1] (1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)
2:30 PM - 2:45 PM

[1E14] Synthesis of zeolites with Al pair sites and evaluation of ion-exchange properties for Sr^{2+} cations
○Yoshiyasu Imanishi[1], Mizuho Yabushita[1], Ryota Osuga[1], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1] (1. Tohoku university, 2. Tokyo Institute of Technology)
2:45 PM - 3:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

[1E15] Impact of acid treatment on titanosilicate with different preparation methods and its catalytic properties

○Shunsuke Yamada[1], Shuhei Yasuda[1], Takeshi Matsumoto[1], Junko N Kondo[1], Yoshihiro Kon[2], Toshiyuki Yokoi[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST))

3:00 PM - 3:15 PM

[1E16] Investigation on the surfactant effect on the syntheses and properties of various 8-membered ring zeolites

○Masafumi Kamidate[1], Yuuta Iga[1], Masato Sawada[1], Takeshi Matsumoto[1], Shuhei Yasuda[1], Junko N. Kondo[1], Toshiyuki Yokoi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

3:15 PM - 3:30 PM

Room-B

Utilization of biomass

[1B01-1B03] Utilization of biomass (1)

Chair:Kiyotaka Nakajima(Hokkaido Univ.)
9:30 AM - 10:15 AM Room-B (12C Conf. room)

[1B01] Acrylic acid synthesis from lactic acid catalyzed by K-type zeolite

○Ikuya Watanabe[1], Kazuya Imamura[1], Ayumu Onda[1] (1. Kochi Univ.)

9:30 AM - 9:45 AM

[1B02] Sodium containing hydroxyapatite catalyst for dehydration reaction of lactic acid into acrylic acid

○Momoka Inui[1], Yuki Matsuura[1], Shuhei Ogo[1], Kazuya Imamura[1], Ayumu Onda[1] (1. Kochi University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1B03] Analysis of specific acid sites on WO_3/Al_2O_3 catalyst for gas-phase dehydrogenation of glycerol

○RYUICHI KANAI[1,2], Fuyuki Yagi[1], Hiroki Miura[2], Tetsuya Shishido[2] (1. Chiyoda Corporation, 2. Tokyo Metropolitan University)

10:00 AM - 10:15 AM

Utilization of biomass

[1B04-1B06] Utilization of biomass (2)

Chair:Ayumu Onda(Kochi Univ.)
10:30 AM - 11:15 AM Room-B (12C Conf. room)

[1B04] Alkaline earths titanate mixed metal oxides for sugar conversion

○Daniele Padovan[1], Hideki Kato[2], Kiyotaka Nakajima[1,3] (1. Institute for Catalysis (ICAT), Hokkaido University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, 3. MIRAI, JST)

10:30 AM - 10:45 AM

[1B05] Development of Zn-supported ZSM-5 catalyst for selective synthesis of *p*-xylene from isobutanol -effect of modification of acid sites located on external surface of zeolite-

○Taisuke Kojima[1], Taiju Sakanushi[1], Takaaki Furuya[2], Kentarou Kimura[1], hiroyasu fujitsuka[3], teruoki tago[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Nippon steel engineering, 3. Kyoto university)

10:45 AM - 11:00 AM

[1B06] Solvolysis of benzyl phenyl ether in aqueous ethanol solution with a flowing system

○Kenkichi Taniguchi[1], Etty Nurlia Kusumawati[1], Hidetaka Nanao[1], Osamu Sato[2], Aritomo Yamaguchi[2], Masayuki Shirai[1,2] (1. Graduate School of Science and Engineering, Iwate University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

11:00 AM - 11:15 AM

Fri. Oct 28, 2022

Room-B

Utilization of biomass

[2B10-2B11] Utilization of biomass (3)

Chair:Tetsuya Fukunaga(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)
1:00 PM - 2:00 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B10] [Invited] Co-processing of biomass resources in catalytic cracking process – Reaction analysis with experiments and machine learning –

○Iori Shimada[1] (1. Shinshu University)

1:00 PM - 1:45 PM

[2B11] Effect of adding triglyceride in the catalytic cracking reaction of bio-oil

○Yoko Tanaka[1], Mitsumasa Osada[1], Hiroshi Fukunaga[1], Nobuhide Takahashi[1], Iori Shimada[1] (1. Shinshu University)

1:45 PM - 2:00 PM

Utilization of biomass

[2B12-2B15] Utilization of biomass (4)

Chair:Hiroyuki Imai(The Univ. of Kitakyushu)

©The Japan Petroleum Institute

2:15 PM - 3:15 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B12] Effect of reaction conditions on the formation of cyclic compounds in the jet-fuel production through decarboxy decomposition of triglycerides

○Ryota Sano[1], Kenji Asami[1], Haruki Tani[2], Yayoi Murakami[3], Kaoru Fujimoto[3] (1. The University of Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.)

2:15 PM - 2:30 PM

[2B13] Design of multifunctional catalyst for biojet fuels production from coconut oil

○Toshiya Tsunakawa[1], Kenji Kamiya[1], Eika W. Qian.[1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering)

2:30 PM - 2:45 PM

[2B14] Development of carbon-supported Cu catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol under relatively low hydrogen pressure

○Hiroyasu Fujitsuka[1], Taku Hiraoka[1], Yuki Yamaguchi[1], Teruoki Tago[2], Motoaki Kawase[1] (1. Kyoto University, 2. Tokyo Institute of Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

[2B15] Hydrogenation of methoxyphenol using supported metal catalysts in supercritical carbon dioxide

○Aritomo Yamaguchi[1], Yuka Murakami[1], Norihito Hiyoshi[1] (1. AIST)

3:00 PM - 3:15 PM

Utilization of biomass

[2B16-2B19] Utilization of biomass (5)

Chair:Hiroyasu Fujitusuka(Kyoto Univ.)
3:30 PM - 4:30 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B16] Investigation of reaction pathways in the hydrogenolysis of xylose using in-situ hydrogen generated from Fe particles and water during the reaction

○Kota Matsubara[1], Ryoga Higuchi[1], Keita Taniya[1], Chiaki Ogino[1], Yuichi Ichihashi[1], Satoru Nishiyama[1] (1. Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University)

3:30 PM - 3:45 PM

[2B17] Oxidative esterification of acetal-protected HMF to dimethyl 2,5-furandicarboxylate using a nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst.

○Jan Wiesfeld[1], Kiyotaka Nakajima[1] (1. Hokkaido university)

3:45 PM - 4:00 PM

[2B18] Sustainable catalytic transesterification of polyesters using heterogeneous TiO_2-supported MoO_x catalyst

○S. M. A. Hakim Siddiki[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan)

4:00 PM - 4:15 PM

[2B19] Polymer composite of plant-based linear and cross-linked polyesters with cellulose nanofibers and their mechanical properties

○Yuichi Matsumoto Matsumoto[1], Kotohiro Nomura[1], Lance O'Hari P Go[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

4:15 PM - 4:30 PM

Thu. Oct 27, 2022

Room-A

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A01-1A04] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon (1)recycle

Chair:Hideshi Iki(ENEOS Corp.)
9:30 AM - 10:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[1A01] Reverse water gas shift reaction over Pt-MoO_x catalysts under electric field at low temperature

○Keidai Tomozawa[1], Tadaharu Ueda[1], Shuhei Ogo[1] (1. Kochi University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1A02] Reverse water gas shift reaction over supported Fe catalysts under electric field at low temperature

○Masaki Yamaoka[1], Tadaharu Ueda[1], Shuhei Ogo[1] (1. Kochi University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1A03] Pt/CeO_2 catalysts prepared by flame spray pyrolysis for reverse water-gas shift reaction

○Kakeru Fujiwara[1], Hiroshi Inoue[1] (1. Yamagata University)

10:00 AM - 10:15 AM

[1A04] Effect of crystal structure of copper-zinc

©The Japan Petroleum Institute

catalyst for reverse water gas shift reaction

○Takayuki Furukawa[1], Shinnosuke Sekizawa[1], Akihide Yanagita[1], Keigo Tashiro[1], Shigeo Satokawa[1] (1. Seikei University)

10:15 AM - 10:30 AM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A05-1A07] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon (2) recycle

Chair:Masakazu Sasaki(Toyo Engineering Corp.)
10:45 AM - 11:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[1A05] Evaluation of the effects of applied voltage and external heating on CH_4 dry reforming using plasma-catalyst

○Kenji Kamiya[1], Nobusuke Kobayashi[2], Masanori Yumura[3], Terunobu Nakajo[3], Takashi Suzuki[3], Yoshinori Itaya[2], Akira Suami[2], Eika W. Qian[1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology, 2. Gifu University, 3. Dept. of Energy and Environmental Technology, Technology Research Center, Sumitomo Heavy Industries, Ltd.)

10:45 AM - 11:00 AM

[1A06] Inhibitory effect of trace impurities on the catalytic activity in autothermal reforming of methanol

○Katsutoshi Nomoto[1], 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)

11:00 AM - 11:15 AM

[1A07] CO_2 reforming reaction of ethanol using $CuCeO_2ZrO_2$ and $CuCeO_2TiO_2$ composite catalysts prepared by sol-gel method

○Naoya Inoue[1], Yuuki Hatooka[1], Tadanori Hashimoto[1], ATSUSHI Ishihara Ishihara[1] (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

11:15 AM - 11:30 AM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A08-1A11] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (3)

Chair:Takuma Higo(Waseda Univ.)
1:00 PM - 2:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A08] Study of aromatic hydrocarbons production in direct FT synthesis reaction using sodium iron catalyst

○Chiharu Kaida Kaida[1], Osami Yamamoto[1], Kaito Nishioka[1], Hideaki Sumi[1], Ken Hanayama[1], Daishi Yasuda[1] (1. Honda R&D Co., Ltd.)

1:00 PM - 1:15 PM

[1A09] Effect of reduction conditions on the synthesis of lower olefins from CO2 over iron catalyst supported on active carbon

○Hibiki Yasumura[1], Ryosuke Oshikata[1], Kenji Asami[1] (1. The University of Kitakyushu)

1:15 PM - 1:30 PM

[1A10] Influence of carbon supports on the synthesis of lower olefins from CO_2 over iron catalyst

○Ryosuke Oshikata[1], Kenji Asami[1] (1. The University of Kitakyushu)

1:30 PM - 1:45 PM

[1A11] Investigation of reaction behavior for Al_2O_3 supported Ru catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis

○Masatoshi Toyoda[1], Katsutoshi Sato[1], Md. Shahajahan Kutubi[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Nagaoka[1] (1. Nagoya University)

1:45 PM - 2:00 PM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A12-1A14] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (4)

2:15 PM - 3:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A12] Doping effect of alkaline metal elements on Co/MgO catalyst for NH_3 synthesis (3)

○Tomoko Shibata[1], Shin-ichiro Miyahara[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Sato[1], Katsutoshi Nagaoka[1] (1. Nagoya University)

2:15 PM - 2:30 PM

[1A13] Development of the industrial waste supported Ru catalysts for Ammonia decomposition

○Ryousuke Narukawa[1], Naohiro Shimoda[1], Shigeru Sugiyama[1] (1. Tokushima University)

2:30 PM - 2:45 PM

[1A14] Application of non-conventional catalysis to ammonia decomposition

○Yukino Ofuchi[1], Sae Doi[1], Kenta Mitarai[2], Ken Kawabe[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ., 2. Yammar HD)

2:45 PM - 3:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A15-1A17] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (5)

Chair:Katsutoshi Sato(Nagoya Univ.)
3:15 PM - 4:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A15] Investigation of CeO_2 surface proton conduction in an H_2 atmosphere using an adsorption equilibrium model

○Yoshiki Koshizuka[1], Taku Matsuda[1], Hideaki Tsuneki[1], Norby Truls[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ., 2. Oslo Univ.)

3:15 PM - 3:30 PM

[1A16] Investigation on the electronic state of Ni in the methane steam reforming reaction using Ni-doped YSZ catalysts

○Jun Sasaki[1], Kaho Nagakawa[1], Hiroshi Sampei[1], Naoya Mori[2], Takashi Oyama[2], Hideto Sato[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ., 2. Murata Corp.)

3:30 PM - 3:45 PM

[1A17] Development of zeolite-encapsulated Ni NPs catalyst with high durability under high temperature steam atmosphere and its application to ethanol steam reforming reaction

○Tsuki Yokosawa[1], Sirintra Arayawate[1], Hiroyasu Fujitsuka[2], Kentaro Kimura[1], Teruoki Tago[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University)

3:45 PM - 4:00 PM

Fri. Oct 28, 2022

Room-A

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A01-2A04] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (6)

Chair:Kazuhiro Takanabe(The Univ. of Tokyo)
9:00 AM - 10:15 AM Room-A (12A Conf. room)

[2A01] [Invited] Future prospects of renewables and hydrocarbons

○Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ.)

9:00 AM - 9:30 AM

[2A02] Doping effect of 13 and 14 group elements to Co/CeO_2 catalysts for CO_2 hydrogenation

○Yasuhiro Araya[1], Katsutoshi Sato[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Nagaoka[1] (1. Nagoya University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2A03] Self-processing methanation: A novel route of CO_2 methanation without heating

○Choji Fukuhara[1], Hiroshi Akama[2], Kentaro Uchida[3], Priyanka Verma[2], Ryo Watanabe[1] (1. Shizuoka University, 2. Shizuoka University, Faculty of engineering, 3. Shizuoka University, Graduate school of engineering)

9:45 AM - 10:00 AM

[2A04] Influence of preparation conditions on the activity of supported Ru catalyst for CO2 methanation

○Tsuyoshi Sanda[1], Yoshihide Nishida[1], Masaaki Haneda[1] (1. Nagoya Institute of Technology)

10:00 AM - 10:15 AM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A05-2A08] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (7)

Chair:Satoshi Suganuma(Tottori Univ.)
10:30 AM - 11:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[2A05] Hydrogen Formation from Hot Spring Gas in Hokkaido

○Masaya Arai[1], Hirotoshi Sakagami[1], Noriyasu Okazaki[1], Masato Kida[1], Hirotsugu Minami[1], Kazuto Ohmori[2], Keiichi Hayashi[2], Takahiro Suzuki[2] (1. Kitami Institute of Technology, 2. Hokkaido Research Organization)

10:30 AM - 10:45 AM

[2A06] Direct methane reforming reaction – The role of alumina in iron-based catalysts –

○Yohei Sakurai[1], Koichiro Iwama[2], Noriyasu Okazaki[3] (1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program, 3. Kitami Institute of Technology,Department of Bio-Environmental Chemistry)

10:45 AM - 11:00 AM

[2A07] Direct methane reforming reaction – Utilization of biomethane–

○Sho Fukushima[1], Kouichiro Iwama[2], Noriyasu Okazaki[3] (1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, , 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program, 3. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program)

11:00 AM - 11:15 AM

[2A08] Direct methane reforming reaction – Effect of coexisting gas–

©The Japan Petroleum Institute

○Rei Satoh[1], Kouichiro Iwama[2], Noriyasu Okazaki[3]
（1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program,, 3. Kitami Institute of Technology, Department of Bio-Environmental Chemistry）
11:15 AM - 11:30 AM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A09-2A12] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (8)

Chair:Yutaka Amao(Osaka Metropolitan Univ.)
1:00 PM - 2:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A09] Design of Pt_1Co single atom alloy with high Pt mass activity for toluene hydrogenation reaction
○Takahisa Fujita[1], Akira Oda[1], Yuta Yamamoto[1], kyoichi sawabe[1], atsushi satsuma[1]（1. Nagoya university）
1:00 PM - 1:15 PM

[2A10] Carbon dioxide solid adsorbent properties under an electrostatic field
○Takumi Masuda[1], Kouki Saegusa[1], Kenshin Chishima[1], Hiroshi Sampei[1], Kota Murakami[1], Yasushi Sekine[1]（1. Waseda Univ.）
1:15 PM - 1:30 PM

[2A11] Catalyst development for carbon capturing from plasma processed gas of CO_2
○Daisuke Murata[1], Manabu Miyamoto[1], Yasunori Oumi[1], Shigeyuki Uemiya[1], Tsutomu Imai[1], Shinji Kambara[1]（1. Gifu University）
1:30 PM - 1:45 PM

[2A12] Photo-assisted chemical looping for CO_2 reduction using Pt-supported molybdenum suboxide.
○Taku Kishimura[1], Kazuki Kusu[1], Yasutaka Kuwahara[1,2], Hiromi Yamashita[1]（1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. JST PRESTO）
1:45 PM - 2:00 PM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A13-2A17] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (9)

Chair:Kakeru Fujiwara(Yamagata Univ.)
2:15 PM - 3:30 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A13] Synthesis of CaO-based composite oxides from iron &steel making slags and their applications in CO_2 capture
○Yasutaka Kuwahara[1,2], Aiko Hanaki[1], Hiromi Yamashita[1]（1. Osaka University, 2. JST PRESTO）
2:15 PM - 2:30 PM

[2A14] Effect of Cr addition to PdAg binary alloy catalysts on hydrogen production from formic acid
○Tatsuya Fujita[1], Kohsuke Mori[1], Hiromi Yamashita[1]（1. Graduate School of Engineering, Osaka University,）
2:30 PM - 2:45 PM

[2A15] Formic Acid Synthesis by CO_2 Hydrogenation using Pd Nanoparticle Catalyst modified with GaO_x
○Kohsuke MORI[1], Hiroto Hata[1], Hiromi Yamashita[1]（1. Osaka University）
2:45 PM - 3:00 PM

[2A16] Fluoride-catalyzed Synthesis of Formic Acid and Methanol from CO_2 and Waste Silicon
○Ken Motokura[1,2], Kaiki Nakao[2], Chihiro Nakagawa[2], Yuichi Manaka[3,2]（1. Yokohama National University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）
3:00 PM - 3:15 PM

[2A17] Eco-friendly synthesis of polyurethane raw materials from 1 atmosphere of CO_2
○Katsuhiko Takeuchi Takeuchi[1], Ming-Yu Chen[1], Hiroki Koizumi[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Norihisa Fukaya[1], Yoong-Kee Choe[1], Shinji Shigeyasu[2], Seiji Matsumoto[2], Satoshi Hamura[2], Jun-Chul Choi[1]（1. AIST, 2. Tosoh Corporation）
3:15 PM - 3:30 PM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A18-2A21] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (10)

Chair:Keigo Tashiro(Seikei Univ.)
3:45 PM - 4:45 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A18] Feasibility Study of DME Synthesis Process Using Waste Gas as Feedstock and CO2 Reduction
○Shinsei Shiotani[1], Kazuhiro Takeda[1], Kaoru Takeishi[1]（1. Shizuoka University）
3:45 PM - 4:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

[2A19] Development of visible light-driven synthesis system from carbon dioxide to produce unsaturated dicarboxylic acid

○Mika Takeuchi[1], Masanobu Higashi[2], Yutaka Amao[1,2] (1. Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis (Recap), Osaka Metropolitan University)

4:00 PM - 4:15 PM

[2A20] One-pot synthesis of ingredients of biodegradable polymer from CO_2 and acetone using bio/visible-light absorption dye

○Yu Kita[1], Masanobu Higashi[2], Yutaka Amao[2] (1. Graduate School of Science, Osaka City University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University)

4:15 PM - 4:30 PM

[2A21] Development of the photochemical CO2 fixation reaction on the aromatic amine

○Kyosuke Gomi[1], Takeshi Matsumoto[1], Shuhei Yasuda[1], Junko N. Kondo[1], Toshiyuki Yokoi[1] (1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)

4:30 PM - 4:45 PM

Thu. Oct 27, 2022

Room-F

Interenational sess.

[1F07] Interenational sess. (1)

Chair:Shinya Furukawa(Hokkaido Univ.)
1:00 PM - 1:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[1F07] [Invited] Nano-metal phosphides as green sustainable hydrogenation catalysts

○Takato Mitsudome[1,2] (1. Osaka University, 2. PRESTO)

1:00 PM - 1:30 PM

Interenational sess.

[1F08-1F11] Interenational sess. (2)

Chair:Shun Nishimura(National Inst. of Advanced Industrial Science &Technology)
1:30 PM - 2:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[1F08] Protection strategy for selective oxidative esterification of HMF-dimethylacetal to dimethylfuran-2,5-dicarboxylate with Au/CeO_2

○Nirupama Sheet[1], Jan J. Wiesfeld[1], Atsushi Fukuoka[1], Kiyotaka Nakajima[1] (1. Institute for Catalysis, Hokkaido University)

1:30 PM - 1:45 PM

[1F09] Stereospecific ring opening metathesis polymerization of cyclic olefins by vanadium-alkylidene catalysts containing N-heterocyclic carbene ligands

○Jirapa Suthala[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

1:45 PM - 2:00 PM

[1F10] Synthesis of bio-based network polymers by acyclic diene metathesis polymerization

○Lance O'Hari P. Go[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

2:00 PM - 2:15 PM

[1F11] Conversion of *N*-acetylglucosamine derived from marine biomass chitin over ion-exchanged montmorillonite

○Kiyoyuki Yamazaki[1], Norihito Hiyoshi[1], Aritomo Yamaguchi[1] (1. The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST))

2:15 PM - 2:30 PM

Interenational sess.

[1F12-1F14] Interenational sess. (3)

Chair:Yasutaka Kuwahara(Osaka Univ.)
2:45 PM - 3:45 PM Room-F (13A Conf. room)

[1F12] [Invited] Low-dimensional assembling of iron-aqua complexes for designing post-TiO_2

○Yusuke Ide[1] (1. National Institute for Materials Science, International Center for Materials Nanoarchitectonics)

2:45 PM - 3:15 PM

[1F13] Development of thermally stable highly dispersed supported polyoxometalate cesium salts

○Takaaki Suzuki[1], Tomohiro Yabe[1], Keiju Wachi[1], Kentaro Yonesato[1], Kosuke Suzuki[1], Kazuya Yamaguchi[1] (1. the University of Tokyo)

3:15 PM - 3:30 PM

[1F14] Crystalline Zr_3SO_9 oxides with superior acid catalytic property to the conventional sulfated zirconia

○Meilin Tao[1], Satoshi Ishikawa[1], Takuji Ikeda[2], Shunsaku Yasumura[3], Yuan Jing[3], Takashi Toyao[3], Ken-ichi Shimizu[3], Hiromi Matsuhashi[4], Wataru Ueda[1] (1.

©The Japan Petroleum Institute

Kanagawa University, 2. Research Institute for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 3. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 4. Hokkaido University of Education)

3:30 PM - 3:45 PM

Fri. Oct 28, 2022

Room-F

Interenational sess.

[2F01-2F04] Interenational sess. (4)

Chair:Naohiro Shimoda(Tokushima Univ.)
9:00 AM - 10:00 AM Room-F (13A Conf. room)

[2F01] CeO_2-supported bimetallic Ni-Ag catalyst for ammonia synthesis from NO-CO-H_2O

Chandan Chaudhari[1], ○Yuichi Manaka[1,2], Tetsuya Nanba[1] (1. Fukushima Renewable Energy Institute, AIST, 2. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology)

9:00 AM - 9:15 AM

[2F02] Plasmon-assisted hydrogenation and dehydrogenation reactions of noble metal nanoparticles

○Priyanka Verma[1], Kohsuke Mori[2], Yasutaka Kuwahara[2], Ryo Watanabe[1], Hiromi Yamashita[2], Choji Fukuhara[1] (1. Shizuoka University, 2. Osaka University)

9:15 AM - 9:30 AM

[2F03] Effect of Ca addition on the catalytic activity of $BaTiO_3$ for oxidative coupling of methane

○Rongguang Gan[1], Yoshihide Nishida[1], Massaki Haneda[1] (1. Nagoya Institute of Technology)

9:30 AM - 9:45 AM

[2F04] CO_2 hydrogenation reaction over Pd-containing MWW zeolite catalyst

○Willie Yang[1], Shuhei Yasuda[1], Sridharan Balu[2], Muyuan Yu[1], Toshiki Kaseguma[1], Toshiyuki Yokoi[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. National Taipei University of Technology)

9:45 AM - 10:00 AM

Interenational sess.

[2F05-2F07] Interenational sess. (5)

Chair:Ryo Watanabe(Shizuoka Univ.)
10:15 AM - 11:15 AM Room-F (13A Conf. room)

[2F05] Direct synthesis of carbamates as polyurethane raw materials from low-concentration of CO_2 equivalent to thermal power plant exhaust gas

○Hiroki Koizumi[1], Katsuhiko Takeuchi[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Norihisa Fukaya[1], Kazuhiko Sato[1], Masahito Uchida[2], Seiji Matsumoto[2], Satoshi Hamura[2], Jun-Chul Choi[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology , 2. Tosoh Corporation)

10:15 AM - 10:30 AM

[2F06] Design of efficient catalyst for higher alcohols synthesis via CO_2 hydrogenation

○Minghui Zhao[1], Nozomi Kawamoto[1], Kenji Kamiya[1], Eika W. Qian[1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

10:30 AM - 10:45 AM

[2F07] [Invited] Oxidative coupling of methane over alkaline tungstate catalysts

○Kazuhiro Takanabe[1] (1. The University of Tokyo)

10:45 AM - 11:15 AM

Thu. Oct 27, 2022

Poser sess. room-A (P01-P08)

Poster presentation

[P01-P08] Poster sess. A

10:00 AM - 4:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08) (12G Conf. room)

[P01] Catalytic oligomerization of isobutyl alcohol to jet fuels over dealuminated zeolite Beta

○Xiaoyu Guo[1], Yingluo He[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] (1. University of Toyama)

[P02] Effect of P addition on activity of Ru catalyst for C_2H_2 selective hydrogenation

○Mana Murakami[1], Yasuharu Kanda[1] (1. Muroran Institute of Technology)

[P03] Methylcyclohexane dehydrogenation activity of Ca added Pt catalyst

○Ayumu Kobayashi[1], Yasuharu Kanda[1] (1. Muroran institute of technology)

[P04] Gas-phase Oxidation of Benzene over Cu Catalyst Loaded on Molded MFI Type Zeolite

○Xindong Yin[1], Shuhei Miyamoto[1], Masaya Morimoto[1], Keita Taniya[1], Yuichi Ichihashi[1], Satoru Nishiyama[1] (1. Catalytic Reaction Engineering Group,Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University)

©The Japan Petroleum Institute

[P05] Chemical recycling of aliphatic polyesters by transesteirifcation using homogeneous Lews acd catalysts
○Youshu Jiang[1], Yohei Ogiwara[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

[P06] Synthesis of half-titanocene catalysts for efficient synthesis of cyclic olefin copolymers
○Taiga Fujioka[1], Jiahao Gao[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

[P07] Synthesis of New Bio-Based Polyolefins by Ethylene Copolymerization with Camphene by Nonbridged Half-Titanocene Catalysts
○Tomu Watanabe[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

[P08] Regioselective oligomerization of ω-siloxy-α-olefins using a zirconium complex : synthesis of novel ester-based lubricant precursors
○Kazuma Okada[1], Akihiko Ishii[1], Norio Nakata[1] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University ）

Poster sess. room-B (P09-P15)

Poster presentation

[P09-P15] Poster sess. B

10:00 AM - 4:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15) (12H Conf. room)

[P09] Mechanistic study of Ni_2P catalyzed dehydrogenative coupling of methane
Rattanawalee Rattanawan[1], Min Gao[1], Shoji Iguchi[2], Ichiro Yamanaka[2], ○Jun-ya Hasegawa[1] （1. Hokkaido University, 2. Tokyo Institute of Technology）

[P10] Machine Learning-Aided Catalyst Modification in Oxidative Coupling of Methane by Addition of Promoter Element
○Shun Nishimura[1], Junya Ohyama[2], Xinyue Li[1], Itsuki Miyazato[3], Toshiaki Taniike[1], Keisuke Takahashi[3] （1. JAIST, 2. Kumamoto University, 3. Hokkaido University）

[P11] Development of low-temperature methanol synthesis process from CO_2
○Ayaka Miura[1], Kenji Nakao[1], Noriyuki Yamane[1], Fei Chen[2], Noritatsu Tsubaki[2] （1. Nippon Steel Corp., 2. University of Toyama）

[P12] Gas-phase hydrogenation of CO_2 over supported iron-based catalysts.
○Misuzu Komuro[1], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University）

[P13] Mechanism of foaming phenomena during pre-heating in the liquid phase synthesis of bio-jet fuel form triglycerides
○Shimada Hikaru[1], Kenji Asami[1], Haruki Tani[2], Yayoi Murakami[3], Kaoru Fujimoto[3] （1. Asami Laboratory, The University of Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.）

[P14] Optimization of reaction conditions with machine learning in woody biomass solvolysis using vegetable oil solvent
○Emi Fukutani[1], Mitsumasa Osada[1], Hiroshi Fukunaga[1], Nobuhide Takahashi[1], Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

[P15] Efficient prediction of jet fraction yield and optimal condition using machine learning in catalytic cracking of vegetable oils
○Yuzuki Katayama[1], Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

Fri. Oct 28, 2022

Poser sess. room-A (P01-P08)

Poster presentation

[2a07-0900] Poster sess. A

9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08) (12G Conf. room)

[P01] Catalytic oligomerization of isobutyl alcohol to jet fuels over dealuminated zeolite Beta
○Xiaoyu Guo[1], Yingluo He[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

[P02] Effect of P addition on activity of Ru catalyst for C_2H_2 selective hydrogenation
○Mana Murakami[1], Yasuharu Kanda[1] （1. Muroran Institute of Technology）

[P03] Methylcyclohexane dehydrogenation activity of Ca added Pt catalyst
○Ayumu Kobayashi[1], Yasuharu Kanda[1] （1. Muroran institute of technology）

[P04] Gas-phase Oxidation of Benzene over Cu Catalyst Loaded on Molded MFI Type Zeolite
○Xindong Yin[1], Shuhei Miyamoto[1], Masaya Morimoto[1], Keita Taniya[1], Yuichi Ichihashi[1], Satoru Nishiyama[1] （1. Catalytic Reaction Engineering Group,Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of

©The Japan Petroleum Institute

Engineering, Kobe University）

[P05] Chemical recycling of aliphatic polyesters by transesteirifcation using homogeneous Lews acd catalysts

○Youshu Jiang[1], Yohei Ogiwara[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

[P06] Synthesis of half-titanocene catalysts for efficient synthesis of cyclic olefin copolymers

○Taiga Fujioka[1], Jiahao Gao[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

[P07] Synthesis of New Bio-Based Polyolefins by Ethylene Copolymerization with Camphene by Nonbridged Half-Titanocene Catalysts

○Tomu Watanabe[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

[P08] Regioselective oligomerization of ω-siloxy-α-olefins using a zirconium complex : synthesis of novel ester-based lubricant precursors

○Kazuma Okada[1], Akihiko Ishii[1], Norio Nakata[1] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University ）

Poster sess. room-B (P09-P15)

Poster presentation

[2a08-0900] Poster sess. B

9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15) (12H Conf. room)

[P09] Mechanistic study of Ni_2P catalyzed dehydrogenative coupling of methane

Rattanawalee Rattanawan[1], Min Gao[1], Shoji Iguchi[2], Ichiro Yamanaka[2], ○Jun-ya Hasegawa[1] （1. Hokkaido University, 2. Tokyo Institute of Technology）

[P10] Machine Learning-Aided Catalyst Modification in Oxidative Coupling of Methane by Addition of Promoter Element

○Shun Nishimura[1], Junya Ohyama[2], Xinyue Li[1], Itsuki Miyazato[3], Toshiaki Taniike[1], Keisuke Takahashi[3] （1. JAIST, 2. Kumamoto University, 3. Hokkaido University）

[P11] Development of low-temperature methanol synthesis process from CO_2

○Ayaka Miura[1], Kenji Nakao[1], Noriyuki Yamane[1], Fei Chen[2], Noritatsu Tsubaki[2] （1. Nippon Steel Corp., 2. University of Toyama）

[P12] Gas-phase hydrogenation of CO_2 over supported iron-based catalysts.

○Misuzu Komuro[1], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University）

[P13] Mechanism of foaming phenomena during pre-heating in the liquid phase synthesis of bio-jet fuel form triglycerides

○Shimada Hikaru[1], Kenji Asami[1], Haruki Tani[2], Yayoi Murakami[3], Kaoru Fujimoto[3] （1. Asami Laboratory, The University of Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.）

[P14] Optimization of reaction conditions with machine learning in woody biomass solvolysis using vegetable oil solvent

○Emi Fukutani[1], Mitsumasa Osada[1], Hiroshi Fukunaga[1], Nobuhide Takahashi[1], Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

[P15] Efficient prediction of jet fraction yield and optimal condition using machine learning in catalytic cracking of vegetable oils

○Yuzuki Katayama[1], Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

Thu. Oct 27, 2022

Room-C

Hydrogenation/dehydrogenation

[1C12-1C17] dehydrogenation

Chair:Yasunori Oumi(Gifu Univ.)

2:30 PM - 4:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[1C12] Development of noble metal nanoparticles encapsulated ZSM-5 zeolite catalysts for highly efficient production of light olefins by low-temperature cracking of naphtha

○NODOKA NAKATANI[1], Rikako Nakatani[1], Hiroyasu Fujitsuka[2], Kentaro Kimura[1], Teruoki Tago[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University）

2:30 PM - 2:45 PM

[1C13] Synthesis of zeolite catalysts for dehydrogenation of light alkanes

○Hiroyuki Imai[1], Ryu Noguchi[1], Akihiro Oshima[1] （1. The University of Kitakyushu）

2:45 PM - 3:00 PM

[1C14] Catalytic dehydrogenations of ethane and propane in which activity improves with carbon deposition

○Shigeru Sugiyama[1], Akihiko Koizumi[1], Takahisa

©The Japan Petroleum Institute

Iwaki[1], Naohiro Shimoda[1], Yuki Kato[2], Wataru Ninomiya[2] (1. Tokushima University, 2. Mitsubishi Chemical Co.)

3:00 PM - 3:15 PM

[1C15] Low-temperature catalytice dehydrogenation of propane under electric field

○Koki Sumiyoshi[1], Tadaharu Ueda[1], Shuhei Ogo[1] (1. Kochi University)

3:15 PM - 3:30 PM

[1C16] Development of supported Pt catalysts promoting dehydrogenation of cyclic C5 compounds to form cyclopentadiene

○Ryuichi Ukita[1], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] (1. Saitama University)

3:30 PM - 3:45 PM

[1C17] Hydrogenolysis of methylcyclopentane over Ir/silica catalysts

○Satoshi INAGAKI[1], Yuki MAEKAWA[1], Rikuto WAKATSUKI[1], Yoshihiro KUBOTA[1] (1. YOKOHAMA National University)

3:45 PM - 4:00 PM

Fri. Oct 28, 2022

Room-C

Methane reaction catalysts

[2C01-2C04] Methane reaction catalysts (1)

Chair:Wataru Ueda(Kanagawa Univ.)
9:00 AM - 10:15 AM Room-C (12B Conf. room)

[2C01] [Invited] Considering the survival of oil industries in a turbulent environment such as climate change and decarbonization

○Masaru Ihara[1] (1. JOGMEC)

9:00 AM - 9:30 AM

[2C02] Liquid metal indium catalyst for dehydrogenative conversion of methane

○Shoji Iguchi[1], Yuta Nishikawa[1], Ayumi Nakaya[1], Ayako Suzuki[1], Kiyotaka Asakura[2], Ichiro Yamanaka[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Hokkaido University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2C03] Dehydrogenative coupling of methane on Pt catalysts

○Hitoshi Ogihara[1], Tatsuki Tomono[1], Riku Takamura[1], Hideki Kurokawa[1] (1. Saitama University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2C04] *Rooted* catalysis centre for long-term stable carbon dioxide reforming of methane

○Shusaku Shoji[8], Xiaobo Peng[9], Ryo Watanabe[4], Yuta Yamamoto[5], Tomoharu Tokunaga[5], Ayako Hashimoto[1,7], Shigenori Ueda[1], Choji Fukuhara[4], Masahiro Miyauchi[2], Takeshi Fujita[3], Hideki Abe[1,6] (1. National Institute for Materials Science, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. Kochi University of Technology, 4. Shizuoka University, 5. Nagoya University, 6. Sitama University, 7. Tsukuba University, 8. Cornell University, 9. Fuzhou University)

10:00 AM - 10:15 AM

Methane reaction catalysts

[2C05-2C08] Methane reaction catalysts (2)

Chair:Hitoshi Ogihara(Saitama Univ.)
10:30 AM - 11:30 AM Room-C (12B Conf. room)

[2C05] *In-situ* STEM observation of Ni/SiO_2 catalysts during dry reforming of methane

○Tomokazu Yamamoto[1], Youichirou Kamawi[1], Junko Matsuda[1], Osamu Nakagoe[2], Koki Urita[2], Syo Matsumura[3] (1. Kyushu University, 2. Nagasaki University, 3. Kurume College)

10:30 AM - 10:45 AM

[2C06] Computational Screening of Bimetallic Alloys for Methane Activation

○Takashi Kamachi[1], Masataka Yoshida[2], Yuta Tsuji[3], Kazunari Yoshizawa[3] (1. Fukuoka Institute of Technology, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. Kyushu University)

10:45 AM - 11:00 AM

[2C07] Propane dehydrogenation over metal hydrides

○Zen Maeno[1], Shunsaku Yasumura[2], Xiaoming Hu[2], Takashi Toyao[2], Ken-ichi Shimizu[2] (1. Kogakuin University, 2. Hokkaido University)

11:00 AM - 11:15 AM

[2C08] Low-temperature oxidation of methane using platinum oxide catalyst and synthesis of hydrogen cyanide using an alumina-supported platinum catalyst

○Atsushi Takagaki[1], Tatsuya Yamasaki[1], Yuta Tsuji[1], Kazunari Yoshizawa[1], Junko Matsuda[1], Tatsumi Ishihara[1], Kyoko Bando[2], Tetsuya Shishido[3] (1. Kyushu University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Tokyo

©The Japan Petroleum Institute

Metropolitan University)
11:15 AM - 11:30 AM

Methane reaction catalysts

[2C09-2C12] Methane reaction catalysts (3)

Chair:Tetsuya Shishido(Tokyo Metropolitan Univ.)
1:00 PM - 2:15 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C09] [Invited] Designing methane oxidation catalysts via catalysts informatics
○Keisuke Takahashi[1] (1. Hokkaido University)
1:00 PM - 1:30 PM

[2C10] Data-driven catalyst discoveries based on high-throughput experimentation -Implementation in oxidative coupling of methane-
○Toshiaki Taniik[1] (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, Graduate School of Advanced Science and Technology)
1:30 PM - 1:45 PM

[2C11] Low-temperature oxidative coupling of methane over Ce-MFI-supported metal catalysts
○Ryota Osuga[1], Atsushi Neya[1], Motohiro Yoshida[1], Mizuho Yabushita[1], Shuhei Yasuda[2], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1] (1. Tohoku University, 2. Tokyo Institute of Technology)
1:45 PM - 2:00 PM

[2C12] Development of Cu zeolite catalysts for direct oxidation of methane to methanol and investigation of catalytic reaction mechanism
○Junya Ohyama[1], Yuka Tsuchimura[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1], Shun Nishimura[2], Keisuke Takahashi[3] (1. Kumamoto University, 2. Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), 3. Hokkaido University)
2:00 PM - 2:15 PM

Methane reaction catalysts

[2C13-2C17] Methane reaction catalysts (4)

Chair:Tomohiro Yabe(The Univ. of Tokyo)
2:30 PM - 3:45 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C13] Investigation of active site structure in Cu-CHA for direct synthesis of methanol from methane
○Yuka Tsuchimura[1], Junya Ohyama[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1] (1. Kumamoto University)
2:30 PM - 2:45 PM

[2C14] Design and synthesis of zeolite catalyst for production of hydrocarbons from methane via methanol
Kengo Nakamura[1], Peipei Xiao[1], Shuhei Yasuda[1], Takeshi Matsumoto[1], Ryota Osuga[2], Mizuho Yabushita[2], Atsushi Muramatsu[2], ○Toshiyuki Yokoi[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Tohoku University)
2:45 PM - 3:00 PM

[2C15] Direct oxidation of methane into formaldehyde over metal phosphate catalysts
○Keigo Kamata[1], Aoi Matsuda[1], Haruka Tateno[1], Kazuhiko Obara[1], Michikazu Hara[1] (1. Tokyo Institute of Technology)
3:00 PM - 3:15 PM

[2C16] Partial Oxidation of Methane to Oxygenates by Oxygen Transfer at Palladium and Ruthenium Bimetal Oxide
Zhao Ming[1], Song Yang[1], Higashikubo Daiki[1], Moriyama Masanaru[1], Imai Hiroyuki[1], Bando Kyoko[2], Takagaki Atushi[3], ○Xiaohong Li[1] (1. Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology , 3. Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University)
3:15 PM - 3:30 PM

[2C17] Selective oxidation of methane to formaldehyde over supported Cu-W catalyst
○Hiroki Iwai[1], Junya Ohyama[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1] (1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University)
3:30 PM - 3:45 PM

Methane reaction catalysts

[2C18-C21] Methane reaction catalysts (5)

Chair:Junya Ohyama(Kumamoto Univ.)
4:00 PM - 5:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C18] Selective methane oxidation catalyzed by supported iron oxide subnanoclusters prepared from a diiron-introduced polyoxometalate precursor
○Tomohiro Yabe[1], Keiju Wachi[1], Takaaki Suzuki[1], Kentaro Yonesato[1], Kosuke Suzuki[1], Kazuya Yamaguchi[1] (1. The University of Tokyo)
4:00 PM - 4:15 PM

[2C19] Oxidative Reforming of Methane over Zeolite-Supported Metal Catalysts
○Hirokazu Kobayashi[1,2], Lingcong Li[2], Kazuya Kato[2,3],

©The Japan Petroleum Institute

Atsushi Fukuoka[2,3] (1. Komaba Institute for Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, 2. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 3. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University)

4:15 PM - 4:30 PM

[2C20] Influence of Al atoms' distance contained in Co/MFI zeolite on methylation of benzene with methane

○Etsushi Tsuji[1], Nobuki Ozawa[2], Keigo Kanehara[1], Hitoshi Matsubara[1], Akiho Otsuka[1], Satoshi Suganuma[1], Momoji Kubo[2], Naonobu Katada[1] (1. Tottori University, 2. Tohoku University)

4:30 PM - 4:45 PM

[2C21] Enhancement of selectivity and rate of methylation of benzene with methane on Co/MFI catalyst by controls of gas phase composition

○Taiga Sakamoto[1], Akiho Otsuka[1], Hitoshi Matsubara[1], Etsushi Tsuji[1], Satoshi Suganuma[1], Naonobu Katada[1] (1. Tottori University)

4:45 PM - 5:00 PM

Thu. Oct 27, 2022

Room-C

Plastic recycle

[1C01-1C05] Plastic recycle (1)

Chair:Atsushi Ishihara(Mie Univ.)
9:30 AM - 10:45 AM Room-C (12B Conf. room)

[1C01] Alkaline earth addition to Ni catalyst for catalytic phenol refroming from pyrolysis gas

○Kazumasa Oshima[1], Akihide Yanagita[2], Keigo Tashiro[2], Masahiro Kishida[1], Shigeo Satokawa[2] (1. Kyushu University, 2. Seikei University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1C02] Conversion of plastic pyrolysis gas over zeolite catalyst

○Masataka Sakamoto[1], Keigo Tashiro[1], Kazumasa Oshima[2], Masahiro Kishida[2], Shigeo Satokawa[1] (1. Seikei University, 2. kyushu University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1C03] Recovery of terephthalic acid derivatives by thermal decomposition of PET with PVC

○Akihiro Yoshida[1], Takumi Motomiya[1], Shogo Kumagai[2], Yasuo Nakatsuka[3], Ryuichi Takasawa[4], Yoshiyuki Toyooka[4], Toshiaki Yoshioka[2] (1. Hirosaki University, 2. Tohoku University, 3. ENEOS Corp., 4. Japan Petroleum Energy Center)

10:00 AM - 10:15 AM

[1C04] Effects of plastic-type on the pyrolytic interactions during co-pyrolysis of vacuum residue and plastics

Shogo Kumagai[1], Ryo Kusumi[1], Borjigin Siqingaowa[1], Yuko Saito[1], Tomohito Kameda[1], Akihiro Yoshida[2], Yasuo Nakatsuka[3], Ryuichi Takasawa[4], Yoshiyuki Toyooka[4], ○Toshiaki Yoshioka[1] (1. Tohoku University, 2. Hirosaki University, 3. ENEOS, 4. Japan Petroleum Energy Center)

10:15 AM - 10:30 AM

[1C05] Recent study on reaction mechanism of co-pyrolysis of vacuum residue and mixed plastics

○Ryuichi Takasawa[1], Yoshiyuki Toyooka[1], Toshiaki Yoshioka[2], Shogo Kumagai[2], Akihiro Yoshida[3], Yasuo Nakatsuka[4] (1. JAPAN PETROLEUM ENERGY CENTER, 2. Tohoku University, 3. Hirosaki University, 4. ENEOS)

10:30 AM - 10:45 AM

Plastic recycle

[1C06-1C07] Plastic recycle (2)

Chair:Masahiko Matsukata(Waseda Univ.)
11:00 AM - 12:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[1C06] [Invited] Life cycle thinking on the role of oil refineries in a society towards carbon neutrality

○Yasunori Kikuchi[1] (1. Institute for Future Initiatives, The University of Tokyo)

11:00 AM - 11:30 AM

[1C07] NEDO project on chemical recycling of plastics

○Masahiko Matsukata[1] (1. Waseda University)

11:30 AM - 12:00 PM

Plastic recycle

[1C08-1C11] Plastic recycle (3)

Chair:Shigetaka Fujii(Chiyoda Corp.)
1:15 PM - 2:15 PM Room-C (12B Conf. room)

[1C08] Effect of zeolite type on catalytic cracking of low-density polyethylene catalyzed by gel skeletal reinforcement silica-zeolite hierarchical catalysts

○Koudai Mizuno[1], Tadanori Hashimoto[1], ATSUSHI Ishihara Ishihara[1] (1. Graduate School of

©The Japan Petroleum Institute

Engineering, Mie University）

1:15 PM - 1:30 PM

[1C09] Catalytic decomposition of polypropylene in *n*-cetane

○Mahiro Matsushita[1], Tohru Kamo[2], Motomu Sakai[2], 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）

1:30 PM - 1:45 PM

[1C10] Catalytic decomposition of polyethylene in *n*-cetane over zeolite catalyst

○Eri Miura[1], Tohru Kamo[2], Motomu Sakai[2], 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）

1:45 PM - 2:00 PM

[1C11] Effects of coexisting substances on the catalytic pyrolysis of polyolefins

○Hiroki Masuda[1], Yuya Kawatani[1], Satoshi Suganuma[1], Etsushi Tsuji[1], Naonobu Katada[1] （1. Tottori University）

2:00 PM - 2:15 PM

©The Japan Petroleum Institute

Special lecture

[1c0101-01] Special lecture

Chair:Soichiro Yamada(Mitsubishi Chemical Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 5:00 PM - 6:00 PM 1F (Acty Hall)

[1S01] The siginificance and the potential of Japanese wine industries: considering the global situation

○Miyuki Katori[1] (1. Research Prof. of Shinshu University/Chief Director of Japan Vineyard Association)

5:00 PM - 6:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

日本でワインを造る意義と可能性
～世界の動きを見据えて

（かとりみゆき）
（信州大学特任教授）○鹿取みゆき

1. 緒言

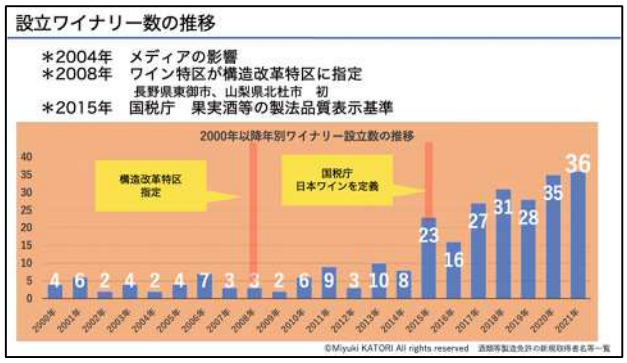
日本のワイン産業はかつてないほどの活況を呈しており、今や日本国内でワイナリーがないのは、佐賀県だけになった。ワイン造りそのものに大きな変化が生まれ、日本で生産されるワイン自体の品質が向上したことが背景にあり、産業自体の構造にも変化が生まれている。近年、大きく変化する世界の動向にワイン生産自体も影響を受けている。そうした状況の中、日本のワイン産業が今後も持続的な発展を続けるために、今すぐに取り組むべき課題を抽出し、課題解決に乗り出すことが重要である。

2. 日本ワイン産業の活性化

日本のワイン産業はここ 10 数年活況を呈している。日本全国のワイナリーの[1]数は 2014 年以降、205 軒も増加し、その数は 2021 年末時点で 440 軒に達しようとしている（グラフ1）。

全国ワイナリー数の推移：2016 年以降は国税庁の数字、それ以前は筆者の調査を元に作成。右肩あがりに増加を続けている。

根本的な背景については、後述するが、この増加に加速度がついたのには、2回の契機があった。1つは 2007 年より、2つの市がワイン特区として構造改革特区に指定されたこと、さらには 2015 年、国税庁が「果実酒等の製品品質表示基準」（通称ラベルの表示ルール）を策定し、17 年に施行したことである。年ごとに設立されたワイナリー数の推移からも、この傾向がうかがえる（グラフ2）。前者は、ワイナリー設立のハードルを下げ、後者はできたワインの販売を支援した。言い換えれば、ワイン造りのスタートとゴールの両方が制度的に支援されたことになる。



年ごとの設立ワイナリー数の推移：2008 年、2015 年を境に増加傾向に変化が見られる。2014 年以降は国税庁が発表している酒類等製造免許の新規取得者名等一覧をから推察。それ以前は筆者の調査による。

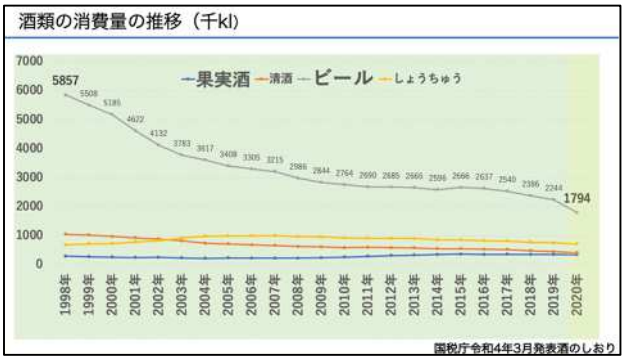
特に後者の表示基準では、「日本ワインは日本の生ブドウを日本で醸造したものを日本ワインとする」という定義が公的に定められた。また同時に日本ワインは、日本ワインであることのラベル表示が義務化された。言い換えれば、ラベルに日本ワインと記されていないものは、すべて海外原料をしようとしていることになる。国税庁によるこの制度は、日本ワイン産業に大きな変化をもたらした。当時市場では、日本ワインと国産ワインという言葉が混同して使われていた。後者は日本ワイナリー協会が独自の自主基準で定めていた言葉で、日本ワインと海外原料を使ったワインの両方を指す。裏ラベルに原料表記がされていないものも多く、大半の消費者は日本のブドウで造られたワインだと思い込み、購入していた。2015

[1] ワイナリー：国税庁では、ワイナリーを国産か否かにかかわらずブドウを原料とした果実酒を製造する免許を取得している醸造場としている。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

年の国税庁の策定によって（施行は 2017 年）、日本ワインの定義は明解になり、結果的にこの制度は、国内外に日本ワインの存在をアピールし、日本のワイン産業を後押しした。また日本ワインの生産量、ワイナリー数、各都道府県別に日本ワインの生産量、使用品種などが国税庁によって、明らかにされるようになった。

日本の酒の消費量は減少の一途を辿っている。こうしたなか唯一微量ながらも上昇傾向を続けているのがワインである。[2]さらに果実酒の中でも、その比率を伸ばしているのが日本ワインである（グラフ3）。果実酒の中で日本ワインが占める割合はわずか5%と、いまだ極めてその比率は小さいが、その比率は 2014 年に比べると 3.5%から 5%に増加している。



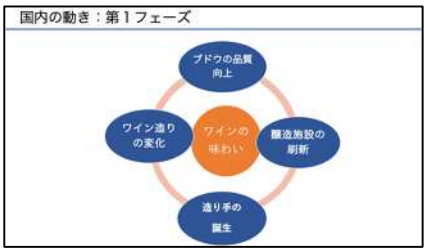
酒類の消費量推移：日本産酒類の中では、ビールや清酒の消費減少は著しい。ビールは-70%、清酒は-47%の落ち込みである。こうしたなか唯一微量ながらも上昇傾向を続けているのが果実酒である。出典：国税庁令和 4 年度酒のしおり

3. 活性化の根本的要因 ― 日本のワイン造りの変化と品質の向上

3.1. 日本ワインの品質向上

しかし、日本ワイン産業がこのように活発化したのには、こうした制度的な後押し以前に、根本的なワイン造り自体に変化があったことがある。一つには日本ワインの品質向上であり、そして、日本ワインの品質の向上する同時期に、顕在化し出していた地域におけるニーズが指摘できる。

日本ワインの品質向上の背景について記していく。まず指摘すべきは、原料となるブドウの品質の向上である。この兆しは 1980 年台に生まれていた。規格外品のブドウでワインを造るのではなく、そもそもワインを造るために、ブドウを育てるということが一部のワイナリーによって始まった。しかし実際にこうした傾向が本格化したのは 2000 年台に入ってからのことであった。半ば自己実現のために、少しでも上質な、自分の思い描くワインを造りたいという情熱を持ってワイン産業に参入する、技術者というより、日本の匠にも似ている「造り手」とも言えるクラスターが生まれ始めたのである。こうした人々の中には、海外の大学、研修機関など、インターネットなどで知識をつけ、さらには醸造技術を身につける人も多い。彼らが立ち上げた新規の極小規模ワイナリーの成功もあり、ブドウ自体を見直す動きが大手メーカーにも広がっていった。ワイン用ブドウ栽培農家も、ワインを造るためにブドウを育てるという意識を持つようになった。また同時期には、醸造施設も刷新されていった。少量のブドウを醸造するための、温度コントロール付きの小さな発酵タンク、除梗器、果汁やワインに負担をかけないポンプなど、最新の醸造機器などが普及していったのである。原料ブドウが変わり、醸造施設が変わり、醸造する人が変われば、当然の結果としてワインの品質も向上し続けている。



原料ブドウ自体の品質向上、醸造施設の刷新、造り手と呼ばれるクラスター誕生によりワイン造りが変化。

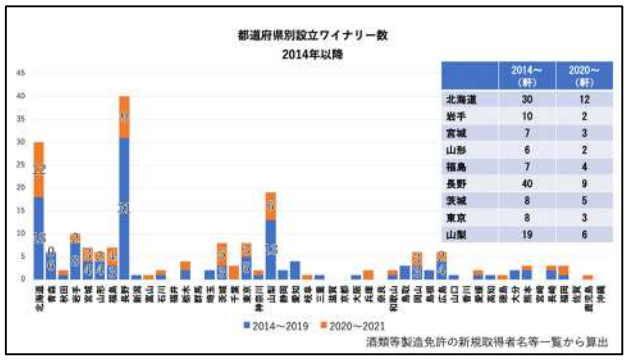
[2] この表は、果実酒の消費量の動向を表しているが、果実酒のほぼ大半がワインであるので、ワインの消費としている。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

こうして、品質が向上した日本ワインとその造り手たちは、それまで全国では無名に近い存在だった市町村の名の知名度を上げることに貢献した。これが地方において、顕在化していたニーズとも合致した。当時、地方では、農業者の高齢化、後継者不足により、離農も進み、耕作放棄地が増加していた。耕作放棄地は、4 割が中山間地（農業がしやすい平地ではなく、山あいの傾斜地）である。ワイそのため地方行政は、ワイン用ブドウを付加価値農産物として捉えるようになり、市町村の中には、ワイン用ブドウ栽培の多面的な支援に力を入れるとことも現れた。ワイン用ブドウと言われているものは、基本的にはヨーロッパ原産のブドウになる。これらの品種は平地より、扇状地の際の傾斜地や山間の土地が適している。つまりワイン用ブドウの栽培をすることで、耕作放棄地の減少に貢献することができた。長野県高山村の農政担当者は、「ワイン用ブドウ園は観光資源となり得ることがわかりました。ワイン用ブドウの開園は、耕作放棄地の解消、人口の増加だけではない、さまざまな副産物をもたらした」と語っている。

4. 日本ワインの産業構造

日本でのワイン生産は明治時代初期に山梨県で始まったという説が主流である。そして今も、日本ワインの生産量、ワイナリー数も1位は山梨県である。しかし、日本ワイン産業の発展とともに、日本ワイン産業自体にも変化が生まれている。2000 年台の初めでは、日本のワイナリーの半分以上は山梨にあり、他の都道府県にはほとんどワイナリーが存在しなかった。しかし、冒頭で述べた特区制度、ラベルの表示ルールの策定も影響し、長野県や北海道を中心にワイナリーの増加傾向が著しくなった。特に最近では、この2道県以外でもワイナリー設立つの動きが見られ、2022 年の秋には、日本全国ワイナリーがないのは佐賀県だけになっている。



	2014～（軒）	2020～（軒）
北海道	30	12
岩手	10	2
宮城	7	3
山形	6	2
福島	7	4
長野	40	9
茨城	8	5
東京	8	3
山梨	19	6

都道府県別設立ワイナリー数（2014 年以降）：長野県と北海道が抜きんでて多い。国税庁が発表している酒類等製造免許の新規取得者名等一覧から算出した。

5. ワインに関わる世界の変化

2010 年代の後半以降、ワインに関わる世界の情勢は激動的なほど変化を遂げつつあり、ワイン造りそのものも、多大な影響を受けざるを得ない。特に大きな影響を与えていることとしては、①気候変動②SDGs の動き③消費者における健康志向の高まり④食やワインの嗜好の変化が挙げられる。

5.1. 気候変動

地球全体に深刻な影響を与えている気候変動は、世界のワイン産業を震撼させている。ワイン用ブドウの糖度は必要以上に上昇し、できるワインの味わいにも変化が見られる。多くの研究者が気候変動や地球温暖化のワイン造りへのさまざまな影響を述べ、このままの傾向が続いていくことへの警鐘を鳴らしている。気候変動、温度上昇の影響を懸念し、世界各地では、栽培品種の開発と見直し、産地の見直しが世界各地で行われている。

5.2. SDGs の流れ

またこうした変化を、少しでも緩和することも目的の一つとして SDGs の流れもワイン業界へ大きな影響を与えている。環境への負荷を少しでも減らしたワイン造りを目指そうという考えの広まりである。EU 委員会が、有機農法の比率を2030年までに 30%にしようという目標を掲げたこと（日本政府は2050年までに 30%に上げるいう目標を「みどりの食糧システム政策」で掲げている）などもこうした動きの現れである。

5.3. 消費者の健康志向の高まり

そして、消費者の健康志向の高まりも、環境に配慮したワイン造りへの動きとは無関係ではない。環境への配慮

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

は自然回帰への考え方にも繋がり、消費者を健康へ志向へと向かわせており、飲まれるワイン自体にも変化をもたらした。

5.4.　食とワインの嗜好の変化

最近は食の嗜好の変化の影響を受けて、白赤いずれも、低アルコールで、色合いが薄いワインが好まれる傾向がある。特に白ワインについては香り高いワインが好まれるようになっている。

6.　日本でワインを造る意義とその課題

6.1.　日本でワインを造る意義

前述のように、ワイン用ブドウは、各地での耕作放棄地の解消に役立っており、こうした傾向は今後も変わらない。ワイン用ブドウの栽培に適している土地は、まだ日本各地に点在しており、日本の農業の未来を考えると、適地を見極めた上で、耕作放棄地を開墾し、栽培に取り組み、農地に戻していくことには意義があると考える。

さらにワイン用ブドウ栽培に続く、ワイン造りも、なかなか解決策の見つからない地方経済の衰退に歯止めをかける一助となる可能性を持っている。地方に移り住み、その土地を生かそうとする、昨今のワインの造り手たちの考え方は、都会に暮らし人々に共感を呼び、造り手たちのファンが生まれている。地域によっては、その土地のワインと造り手が原動力となり、援農の新たな形を生み出し、関係人口を創出している。

狭義でも広義でも地産地消を進めることは、上記の耕作放棄地の解消とともにSDGsの観点からも、大きな意義を持っている。遠く海外から冷蔵状態でワインを持ってくるよりも、輸送距離を少しでも小さくしたほうが、二酸化炭素の排出量は軽減できるはずだ。

6.2.　日本のワイン用ブドウ栽培の抱える課題

今後の日本ワイン産業の持続的な発展を考えると、そこには大きな課題を抱えている。日本ワイン産業は、その根幹でもあるワイン用ブドウ栽培の基盤が脆弱なのである。

例えば、適地適作についても、今まではその検証が不十分であったことが指摘できる。世界のワイン産地では、気候変動に対応するために、品種の見直し、開発を進めているが、日本ではこうした取り組みがかなり遅れている。翻って日本では、品種評価は経験則に頼っており、品種特性についての科学的データの蓄積が欠如している。

加えて最も深刻なのが、植えるブドウの苗木の供給体制である。ワイン用ブドウは1万種類あるとされているが、日本の苗木商が供給できるのはわずか66品種に過ぎない。加えて海外で開発されている新たな品種の導入もできていない。世界では、各品種のクローンの研究も進み、ブドウを植える際には、クローンを検討するようになっているが、これも立ち遅れている。つまり適地適作を進める上での選択肢が決定的に少ないのである。

そして現在の日本では、新たなクローンや品種の輸入は、零細企業とも言える小規模の生産者が独自に行っており、輸入されたクローンを、一般的なワイン用ブドウ農家やワイナリーがアクセスすることもできない。またワイン用ブドウの栽培では、ウイルスに罹患していない苗を植えることが重要だが、今の日本ではシステマティックなウイルスチェック体制が存在していない。さらに長年にわたって、ワイン産業は醸造にばかり目を向けてきたために、ワイン用ブドウに関する知見の蓄積は少ない。

このように挙げていくと、この20年間ほど、急速に発展してきた日本ワイン産業の根幹は盤石とはいえず、今、その基盤を立て直す必要がある。すなわち、これらの課題に本腰を入れて取り組むことが急務である。

しかしながら、そうしたワイン用ブドウを支える基盤を確立し、栽培を最適化することができれば、日本ワインはさらなる発展を続けていくことができると考えている。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Open lecture

[1c01-1300] Public seminar

Chair:Yasushi Murakami(Shinshu Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:30 PM 1F (Acty Hall)

[市民講座1] Public seminar

細野　聡 （セイコーエプソン(株) 執行役員 技術開発本部副本部長）

1:00 PM - 1:30 PM

[市民講座2] Public seminar

陰山　恭男 （(株)Uホールディングス SDGs推進室長）

1:30 PM - 2:00 PM

[市民講座3] Public seminar

春日　秀之 （hide kasuga GROUP 代表）

2:00 PM - 2:30 PM

©The Japan Petroleum Institute

1:00 PM - 1:30 PM（Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:30 PM 1F)

[市民講座1] Public seminar

細野　聡（セイコーエプソン(株) 執行役員 技術開発本部副本部長）

2021年に改定したセイコーエプソンの環境方針「環境ビジョン2050」の概要説明とともに，環境ビジョン2050における原油・金属などの枯渇性資源の消費ゼロに向けた弊社の取り組みを紹介します。

1:30 PM - 2:00 PM（Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:30 PM 1F)

[市民講座2] Public seminar

陰山　恭男（(株)Uホールディングス SDGs推進室長）

森林資源循環活用と地域活性を実現する地域特性に整合させた小規模バイオマス発電計画（発電は事業目的ではなく計画理念実現の手段），および太陽光発電と水素吸蔵合金によるZEB（Net Zero Energy Building）の実績を紹介します。

2:00 PM - 2:30 PM（Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:30 PM 1F)

[市民講座3] Public seminar

春日　秀之（hide kasuga GROUP 代表）

「人が作りだした素材は人の手で自然に還す」をテーマに，環境調和型素材をベースに産学官連携による日本の素材，技術，街，芸術，教育，再生が融合したサーキュラー・エコノミー・コンソーシアム「グリーン・コンポジット・ヒルズ by hide k 1896」をご紹介します。

©The Japan Petroleum Institute

JPI president remarks

[1S0] JPI president remarks

Thu. Oct 27, 2022 4:30 PM - 5:00 PM 1F (Acty Hall)

[1S0] JPI president remarks

4:55 PM - 5:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

4:55 PM - 5:00 PM (Thu. Oct 27, 2022 4:30 PM - 5:00 PM 1F)

[1SO] JPI president remarks

©The Japan Petroleum Institute

Natural resource exploitation

[1B07-1B10] Natural resource exploitation (1)

Chair:Takaaki Uetani(INPEX Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:30 PM Room-B (12C Conf. room)

[1B07] [Invited] Scales of time and space in sequence stratigraphy

○Koichi Hoyanagi[1] （1. Shinshu University）

1:00 PM - 1:45 PM

[1B08] Development of induced-seismicity prediction model using joint element - application to carbon dioxide sequestration -

○Koki Katayama[1], Kenji Furui[1], Kimikazu Tsusaka[2] （1. Waseda University, 2. INPEX Corp.）

1:45 PM - 2:00 PM

[1B09] Evaluation of Permeability for Multi-Component Packed Beds Containing Swellable Polymer Particles

○MIZUHO IDO[1], Furui Kenji[1] （1. WASEDA University ）

2:00 PM - 2:15 PM

[1B10] Modeling and flow simulation of a volcanic reservoir: Application of multiple uncertainty analysis for decision making

○Yusuke Takai[1], Shinichi Koshi[1], Takefumi Shibuya[1], Ryo Yuasa[1], Ryo Wakizono[1] （1. Japan Petroleum Exploration Co., Ltd.）

2:15 PM - 2:30 PM

©The Japan Petroleum Institute

シーケンス層序学における時間空間スケール

Scales of time and space in sequence stratigraphy

（信州大学）○保柳康一（ほやなぎ こういち）

はじめに

1970 年代から 1990 年代にかけて，地質学分野の中で堆積物と堆積岩を扱う堆積学，堆積地質学は大きな学問的進展をみた．それは，堆積相解析からシーケンス層序学への歩みである．

地球科学全体では 1960 年代にプレートテクトニクス理論が成立して，パラダイムの転換を果たしていた．同時期に堆積物の研究では海洋からの情報によって，深海底に堆積する砂層であるタービダイトの運搬・堆積機構が解明され，それが堆積相解析へとつながっていった．これら 2 つのパラダイム転換の端緒を作ったのは，コロンビア大学ラモント地球観測所の海洋地質学者である Heezen 博士であった．海洋の音波探査などの地球物理的情報と海洋から得られた地層そのものの研究との融合がこのパラダイム転換をつくったといえる．1968 年にグローマー・チェレンジャー号によって始まった海洋科学掘削は，プレートテクトニクスを証明し，海洋の連続的な掘削コア採取による年代層序の高精度化など 20 世紀末から 21 世紀初頭の地球科学の黄金期を作った．

震探層序学からシーケンス層序学へ

地震波を用いた震探断面は大露頭全体を覆う程度（空間的に約 10 m）の解像度であるとされる（例えば Mial, 1990）．一方，地層を肉眼で観察する際は，露頭の高さはせいぜい 10 m 程度であり，掘削によって得られるコアも 10 m 単位であることが多い．すなわち，震探断面上では露頭全体もしくは掘削されたコア全体の情報が一つの反射面として認識されていることになる．さらに，上下方向の空間的隔離は，地質学では時間となる．海底扇状地など堆積速度の速いところでも 1m/1000 年程度なので，震探断面の時間的解像度は数万年程度となる．

シーケンス層序学は，震探断面の反射面を時間面として捉えた 1970 年代のサイスミック〈震探〉層序学から発展して，1980 年代に Peter Vail や Henry Posamentier などによって成立した．1 サイクルの相対的海水準変動がつくる海退-海進-海退によって形成された上下 2 つの不整合面（シーケンス境界）とその間の地層のパッケージを堆積シーケンスとして 1 つの単位とする．このように層序単位を相対的海水準変動の 1 サイクルに対応して設定する．一方，相対的海水準変動は，テクトニックな地盤の上下変動とユースタティックな海水準変動との和からなるので，テクトニクスと汎世界的海水準変動を地層から議論することが可能になる．この考え方を用いて，三畳紀以降の汎世界的海水準変動曲線が 1987 年に発表されている（Haq et al., 1987）．しかし，この海水準変動曲線が示す海水準変動の 1 サイクルは 50 万年から数百万年で，私たちが知る氷河性海水準変動曲線（例えば，Lisiecki and Raymo, 2005）が示す数万年から 10 万年周期とは異なるものである．

海水準変動の階層性と堆積シーケンスの特徴

Vail（1991）は海水準変動には 6 の異なる周期からなるオーダーが存在するとした（表）．

表　ユースタシーのオーダーとその周期とその主な成因（保柳ほか，2006）

オーダー		周期	原因
低次	第1次	50 m. y. 以上	大陸の分裂 ･収束による海洋容積変化
	第2次	3 - 50 m. y.	プレート運動速度変化による海洋容積変化
	第3次	0.5 - 3 m.y.	気候変動による海水量の変化？ 詳細不明
	第4次	50 k.y. - 0.5 m.y.	ミランコヴィッチ ･サイクルによる気候変動にともなう海水量の変動
	第5次	30 - 80 k.y.	
高次	第6次	10 - 30 k.y.	

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

このうち，Posamentier and Vail (1988)が示した堆積シーケンスと海水準変動は震探断面や地質図作成のための調査に基づく断面図から得られる第3次オーダーと呼ばれるものである．一方，詳細な地質調査や掘削コアを用いてシーケンス層序学解析をおこなうと第6～4次周期にあたる1～50万年周期の堆積シーケンスが見出され，氷河性海水準変動との関連を議論することが出来る．相対的海水準変動をつくっている堆積盆地のテクトニックな沈降は，基本的に一定で直線的である．したがって，数万年間に100 m以上の上昇・降下を繰り返す氷河性海水準変動に対して，堆積盆沈降速度が影響を持つことはない．例えば，シーケンス境界形成時期は，第3次オーダでは沈降速度の影響により海水準低下期になるが，4次より高次ではその影響がなく海水準の最も低い時期になる．このように，シーケンス層序学で紹介されている第3次オーダーの理論が氷河性海水準変動が成因の堆積シーケンスに適応出来ないことがある．

震探断面とコア解析の対比

氷河性海水準変動がつくる数万年周期の堆積シーケンスは，より長い周期の堆積シーケンスに内包される．露頭，コアの解析で見出された数万年周期の高次堆積シーケンスを広域的に追跡するためには，これを地質断面図や震探断面に位置づけ，第3次オーダー堆積シーケンスと対比しなければならない．掘削コアを用いた場合，震探断面は縦軸が往復走時で示されており，コア深度との対比には地層の地震波速度（Vp）による変換が必要となる．コア中にある様々な不連続面から，シーケンス境界（不整合面）や海進面を見出し，さらに震探断面の反射波列端の解析からこれらの面を識別して時間と深度の変換をおこない両者を対比することになる．しかし，両者は震探断面の解像度と深度変換の際の前提などが影響してかなり困難である．それでも，シーケンス層序学的な解析に進むかどうかにかかわらず，岩相や年代を決定するためにはコアなど地層の採取が必要で，さらにその結果の面的な広がりを知るためには，広域的な像を提供する震探断面との対比は必須である．その精度を上げるためにも，シーケンス層序学的に解釈されたコア中の不連続面と震探断面中の反射面を間違いなく対比することが重要である．異なった面との対比を避けるためにも，コアと震探断面のシーケンス層序学による解析は有用である．

まとめ

様々な解析をおこなう上で，スケールの異なる情報を総合化する必要がどの分野でも生じる．シーケンス層序学では，堆積シーケンスを形成する周期によってシーケンス境界の形成時期が異なるなど，スケールの違いによる差異が生じることも留意しなければならない．

また，シーケンス層序学は，相対的海水準変動という広域的な要因による記録が地層中に残されていることを示し，震探断面など広域的な地層イメージとコアなどとして実際に得られた地層との橋渡しを提供した．地下のより正確な理解は，資源探鉱においての基礎である．その理解のためにもシーケンス層序学の概念は重要である．

文献

Haq, et al.,1987, Science, 235, 1156-1167.

保柳ほか, 2006, フィールドジオロジー 4, シーケンス層序と水中火山岩, 共立出版, 180p.

Lisiecki and Raymo, 2005, Paleoceanography, 20.

Mial,1990, Principles of Sedimentary Basin Analysis, Springer-Verlag, 668p.

Posamentier and Vail, 1988, SEPM, Spec. publ., 42, 155-181.

Vail et al., 1991, Cycles and Events in Stratigraphy, Springer-Verlag, 617-659.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ジョイント要素を用いた誘発地震予測モデルの開発

（早稲田大学*・株式会社 INPEX**）○片山 滉基（かたやま こうき）*・古井 健二（ふるい けんじ）*・津坂 仁和（つさか きみかず）**

1. 緒言

CCS に対する懸念材料の一つとして、CO_2 地下圧入による誘発地震の発生が挙げられる。本研究では、地盤の初期地圧や断層の力学的特性を考慮した三次元有限要素法（FEM）誘発地震予測モデルを開発した。2013 年に米国 Decatur CCS プロジェクトで観測された微小振動データを解析し、モデルの妥当性を検証した。

2. 研究手法

2.1 三次元 FEM 誘発地震予測モデル

本研究では汎用の FEM モデルに 2 物体の接触/剥離/破壊を模擬することができるジョイント要素 [1]を導入し、誘発地震予測モデルを開発した。FEM モデルでは、初期地圧から岩盤の初期ひずみを算出し、圧入層の孔隙圧変化による周辺岩盤の応力変化を計算している。ジョイント要素（断層）の破壊条件はクーロンの破壊基準を使用し、ジョイントの剛性から破壊後の滑り量を計算した。また、円盤型き裂開口・滑り変位の解析解と比較することでモデルの妥当性を検証した。

2.2 Case Study（Decatur CCS プロジェクト）

Case Study では、Kaven らの先行研究 [2]を基に、FEM モデル構築に必要な貯留層性状や断層の位置や傾斜角・走向などのパラメータ、CO_2圧入量を設定した。まず、岩盤の初期応力状態における断層の安定性から断層のせん断強度を決定した。次に、CO_2圧入量から推定される貯留層の孔隙圧変化量を計算し、孔隙圧変化による荷重を岩盤に負荷し、断層の破壊判定と滑り変位計算を行った。推定されるマグニチュードの大きさは FEM モデルで算出された断層の滑り量を基に計算した。また、貯留層圧力変化が断層へ伝播する場合と、圧力変化は完全に遮断される場合の 2 つのケースを比較し、誘発地震のリスク評価を行った。

3. 結果および考察

初期応力条件での断層の安定性から断層のせん断強度を 33.75 psi と設定した。図 1 は断層面の相対変位を示すが、貯留層の孔隙圧を 400 psi 上昇させたケース（図 1a）では断層面で比較的大きな滑り変位を生じることが分かった。FEM モデルで計算された断層の相対変位から予想されるマグニチュードは Mw=-0.52 と推定された。解析対象深度の断層で報告されている微小振動の大きさは Mw=-1.13~1.26 の間 [2]であったので、本研究で開発された誘発地震予測モデルの計算結果の妥当性を確認できた。次に、貯留層の孔隙圧変化が断層へ伝播したケース（図 1b）を解析した結果、予想される地震の大きさは Mw=-0.06 と増加した。この結果より、断層へ CO_2 が流入した場合より大きな誘発地震が発生することが示唆された。

a）断層の孔隙圧変化なし　b）断層の孔隙圧変化あり

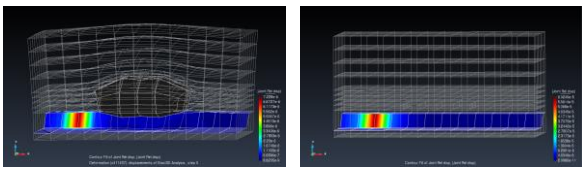


図 1 断層の相対変位

1） G. Beer. 1985. An Isoparametric Joint/Interface Element for Finite Element Analysis. International Journal for Numerical Methods in Engineering.

2） J. O. Kaven, S. H. Hickman, A. F. McGarr, and W. L. Ellsworth. 2015. Surface Monitoring of Microseismicity at the Decatur, Illinois, CO_2 Sequestration Demonstration Site. Seismological Research Letters.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

膨潤性ポリマー粒子を含む多成分粒子孔隙体の浸透率評価

（早稲田大学）○井戸（いど） 瑞歩（みずほ）・古井（ふるい） 健二（けんじ）

1. 緒言

シェール開発では、岩盤へ複数のフラクチャーを効率的に発生させるため、フラクチャーを一時的に閉塞させる Diverting Agent（DA）とよばれる粒状物質が圧入流体に添加される。近年、水溶性樹脂の一種であるブテンジオールビニルアルコールコポリマー(BVOH)が、北米 Permian 盆地などのフィールドで適用され、良好な結果が報告されている（Ikebata, 2022）。本研究では、円柱形に成形した BVOH ペレットと球形ガラスビーズを混合し、DA のフラクチャー閉塞現象における BVOH 粒子の膨潤性や吸着性の影響について評価を行った。

2. 研究手法

まず、BVOH ペレットとガラスビーズの混合試料を容器に詰め、質量を測定し、容器の容積、試料の比重から混合体の孔隙率を測定した。鈴木ら（1984）の多成分系粒子の空間率推定モデルを用いて、ペレット・ガラスビーズ混合体の孔隙率を算出した。実験で測定された孔隙率とモデルによる計算値を比較し、ペレットを含有した孔隙体にも鈴木らのモデルが適用可能であることを確認した。

次に、アクリル製変水位試験装置を用いて透水試験を行った。試験装置にペレット・ガラスビーズ混合試料を設置し、溶液が透過する様子をビデオカメラで撮影し、透過時間から浸透率を測定した。透水試験では、グアーガムの添加量を調整し粘度の異なる 2 種類の溶液を用意し、BVOH ペレットを含む水準では試料を溶液に浸し膨潤させた状態で透水試験を行った。

修正コゼニー・カルマンの式を用いて比表面積と孔隙率から混合体の浸透率を算出し、透水試験より測定された浸透率の値と比較し、ペレット粒子の膨潤・吸着の影響を評価した。

3. 結果および考察

透水実験で測定された浸透率は、孔隙率と正の相関関係があり、比表面積とは負の相関関係が見られることが分かり、修正コゼニー・カルマンの式から予測される結果と一致した。粘度が低い溶液では、実験値とモデルによる推定値との差が大きくなる傾向があり、データのばらつきの大きさは孔隙率と相関が見られたため、実験中の透過速度が大きくなると実験誤差の原因として表れていることが考えられる。一方で、グアーガムを添加した高粘性溶液では、透過速度は小さくなり、実験値とモデルの推定値の差は小さくなることが分かった。

DA 試料が BVOH ペレットを含有している場合、ペレットの膨潤度が大きくなると、孔隙率と浸透率はともに小さくなる結果となった。これは、ペレットに使用されている BVOH 樹脂の膨潤により、流体の流路である孔隙が閉塞されたためであると考えられる。

また、グアーガム添加の有無の水準を比較すると、グアーガムを添加した時の方が浸透率の変化率は大きい結果となり、グアーガムの存在がペレット膨潤による孔隙の閉塞に影響を与えることが明らかとなった。

1. Ikebata, K., et al. 2022. Design and Analysis of Improved Swelling and Degradable Diverting Agent for Multistage Hydraulic Fracturing. SPE Prod & Oper 37: 414–430. doi: https://doi.org/10.2118/209784-PA

2. 鈴木道隆・八木章・渡辺球夫・大島敏男、1984、3 成分球形粒子ランダム充填層の空間率の推定

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

貯留層モデリング：
追加開発意思決定のための複合的不確実性評価

(石油資源開発)○高居 勇佑, 古志 真一, 渋谷 岳史, 湯淺 亮, 脇園 遼

1. 緒言

油ガス田開発において、プロジェクト価値最大化のために、油ガス貯留層挙動の理解に基づいて作成された貯留層モデルを用いて将来予測を行い、開発計画策定を行う。貯留層モデル作成のために取得できるデータは限られるため、各パラメータの不確実性を取り入れた複数の具現像を作成し、将来予測の振れ幅を示すことが意思決定において重要となる。

当社ガス田において、近年掘削した坑井の生産挙動から貯留層の不均質性・不確実性が従来の想定よりも高いことが示唆された。そこで、これまで着目していた岩相分布の不均質性に加え、貯留層のあらゆる不確実性を取り込むことを目指し、貯留層モデル作成のワークフロー更新を実施した。

2. 適用手法

貯留層の複雑さや不確実性を考慮に入れるため、新たに複合的不確実性評価を導入した。この手法では貯留層モデルを構成する種々のパラメータの不確実性を一括して取り込み、複数の具現像を作成する。ワークフローを作成するために必要なポイントは以下である。

①貯留層イメージに基づくベースモデル作成
②各パラメータの不確実性を把握
③振れ幅に基づき網羅的・効率的にモデルを作成する
④実測値とマッチするモデルの抽出

これらのうち、③ではラテン超方格サンプリングにより各パラメータの振れ幅を網羅的にカバーしつつ、効率的に複数具現像を作成することができ、従来と比べ、モデル作成時間の短縮を実現した。④では目的関数を用いて誤差評価を行い、生産実績とモデル計算値のマッチングが良好な具現像を抽出した。

以上の手法により各パラメータの不確実性を網羅し、生産実績を再現できる貯留層モデルを複数個抽出できた。

3. 結果

従来法では岩相分布のみに着目していたのに対し、今回貯留層の複数の解釈・可能性を取り込んだことで、表現できる不確実性の幅が増え、追加開発の意思決定を合理的にすることができるようになった。従来 1 具現像を得るのに数ヶ月要していたが、新規ワークフローにより数 10 具現像を数ヶ月で作成できるようになり評価を効率的に進めることに貢献した。

謝辞

本稿の公表を許可した石油資源開発(株)に謝意を表する。

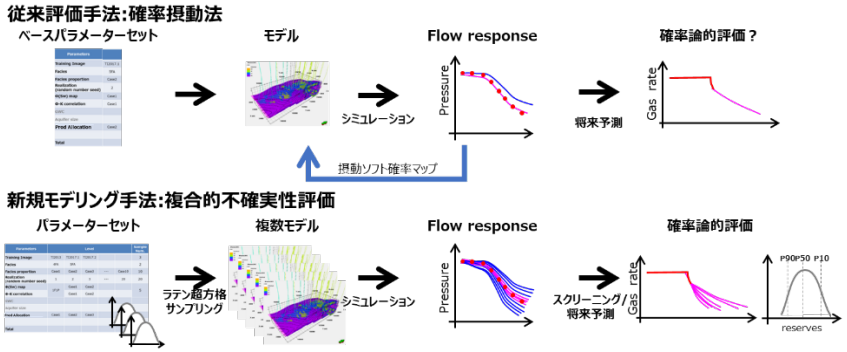


図.今回新たに作成したワークフロー概略図

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Natural resource exploitation

[1B11-1B15] Natural resource exploitation (2)

Chair:Hiroyuki Nakagawa(Japan Petroleum Exploation Co., Ltd.)
Thu. Oct 27, 2022 2:45 PM - 4:00 PM Room-B (12C Conf. room)

[1B11] Evaluation of roughness due to calcite dissolution in crude oil/brine/rock system: Implications for low salinity water flooding

○Yueqi Wang[1], Xingjuan Hao[1], Yogarajah Elakneswaran[1], Takeshi Hasegawa[1] （1. Hokkaido University）

2:45 PM - 3:00 PM

[1B12] Agile uncertainty evaluation for field development with multiple high quality history matched models using cloud computing

○DAIKI WATANABE[1], YUTA TOSUJI[1], HIROTATSU YAMABE[2] （1. JX Nippon Oil &Gas Exploration Corporation, 2. Schlumberger）

3:00 PM - 3:15 PM

[1B13] Study on improvement of shale permeability by chemical

○Ryu Okamoto[1], Yuichi Sugai[1], Ronald Nguele[1], Takehiro Esaki[1] （1. Kyushu University）

3:15 PM - 3:30 PM

[1B14] Study on enhanced oil recovery using nano-emulsion

○Masakazu Hayama[1], Ronald Nguele[1], Yuichi Sugai[1], Takehiro Esaki[1] （1. Kyushu University）

3:30 PM - 3:45 PM

[1B15] Next generation MEOR (in situ Oil to Gas) Technology

○Haruo Maeda[1], Konomi Suda[1], Masayuki Ikarashi[2], Hiroki Iwama[2], Hideyuki Tamaki[1], Susumu Sakata[1], Daisuke Mayumi[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. INPEX Corporation）

3:45 PM - 4:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

Evaluation of roughness due to calcite dissolution in crude oil/brine/rock system: Implications for low salinity water flooding

(Hokkaido University*) ○Yueqi Wang* ・Xingjuan Hao* ・Takeshi Hasegawa* ・Yogarajah Elakneswaran*

1. Introduction

Low salinity water flooding (LSWF) has been considered as a cost-effective and environmentally friendly technique for enhanced oil recovery (EOR) in carbonate reservoirs. Changes in surface roughness and oil-brine-rock interactions play an important role in the contact angle and thus wettability alteration in LSWF. In this study, atomic force microscopy (AFM) was used to measure the surface roughness of calcite in high and low salinity water. Moreover, the contact angle of the calcite in the brines was measured. Finally, influence surface roughness caused by calcite dissolution in LSWF on the contact angle was evaluated.

2. Materials and methods

A high salinity (HS) water was prepared with 1 mol/L NaCl and 0.01 mol/L $CaCl_2$. A 100 times dilution of HS water was selected as a low salinity (LS) water. The calcite base was immersed in the brines and equilibrated for 24 h before the measurement of surface roughness by AFM. The same base, which was used in AFM measurement, was used to measure the contact angle in the brines in order to evaluate the roughness on contact angle. A crude oil with acid number of 1.84 mg KOH/g was used in the contact angle measurement which was recorded when there was negligible change in the measured data. PHREEQC was used to analysis the calcite dissolution in the brines.

3. Results and Discussion

The surface roughness variation due to calcite dissolution in HS and LS brines are shown in Fig. 1 and Fig. 2. The surface roughness increased significantly in LS (from 5.12 nm to 24.02 nm) as clearly seen in AFM images as well. This indicates that the calcite dissolution is higher in LS as compared to HS brine. The experimental results were confirmed by PHREEQC calculations where a twofold dissolution was obtained in LS comparing to HS. The measured contact angle of calcite surface after dissolution in the brines is shown in Fig. 3. The higher surface roughness induced by the dissolution of calcite in LS shows a lower contact angle. For example, a contact angle of 96.5° was observed in LS whereas HS gives 122.7°. This confirms that surface roughness variation due to calcite dissolution impacts the contact angle changes and thus wettability alteration in LSWF. The influence of pH and calcium concentration on surface roughness and contact angle was also evaluated.

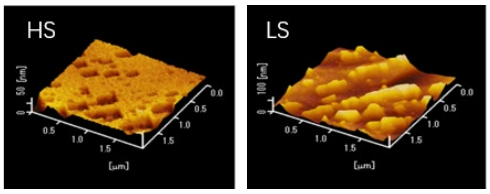


Fig.1. AFM image of calcite surface in HS and LS

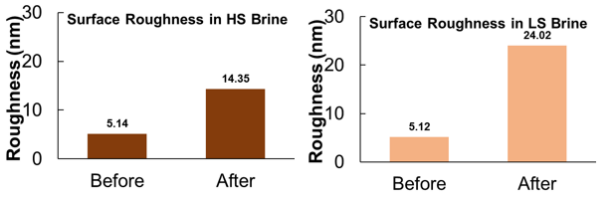


Fig.2. Change of calcite surface roughness in HS and LS

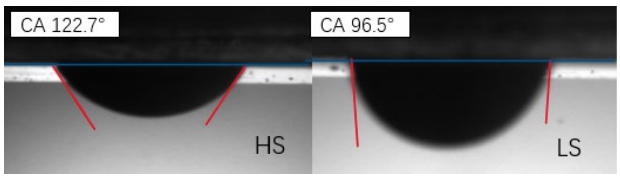


Fig.3. Contact angle in HS and LS

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Cloud computing を用いた 複数のヒストリーマッチングモデルの作成と不確実性評価

（JX 石油開発*・Schlumberger**）○渡辺（わたなべ） 大輝（だいき）*・塔筋（とうすじ） 雄太（ゆうた）*・山邉（やまべ） 浩立（ひろたつ）**

1. 緒言

巨額の投資金額が伴う追加開発プロジェクトにおいて、期待される追加生産量の不確実性を定量的に評価することは、適切な意思決定を行う上で特に重要である。過去の生産履歴を再現したモデル（以下、HM モデル）による貯留層シミュレーションで生産予測することが一般的であるが、ヒストリーマッチング作業は逆解析である性質上 HM モデルは多数存在し、生産予測結果は用いる HM モデルに左右される。しかしながら、コンピューター性能やスタディ期間の制限などを背景に、数個の代表 HM モデルで生産予測をすることも多く、不確実性の評価が十分でない可能性が懸念される。この問題を解決するため、Schlumberger 社のクラウドサービス DELFI の適用を試みた。本発表では、評価ワークフローを中心に、不確実性評価スタディの概要を報告する。

2. 手法

Schlumberger 社の提供する DELFI では、クラウド上に存在する HPC（High Performance Computing）や豊富なシミュレーターライセンスを利用できる。そのため、1 ケース辺りの計算時間の短縮化、複数ケースの並行計算が可能となり、HM 作業時間の大幅な短縮が期待される。また、DELFI 上では同社が提供する様々なソフトウェアが利用できる。この特徴を最大限に活用し、以下の 3 つにより更なる作業の短縮化を図った。

（ア）INTERSECT（高性能シミュレーター）による効率的な数値計算

（イ）Petrel を用いた Preprocessing（ケース作成、不確実要素の変数化）

（ウ）MEPO（最適化ソフトウェア）を用いた自動 HM・Postprocessing（相関表、可視化）

なお、MEPO による自動 HM では進化的戦略(Evolution Strategy)を用いた。

変数は、相対浸透率曲線のエンドポイントと曲率、岩石圧縮率、OWC、帯水層の大きさ、断層の導通性などの合計 25 個を用いた。また、OOIP、ならびに、砂の連続性を変化させた 3 つの地質モデルを作成し、地質モデルの不確実性も一部考慮している。これら 3 つの地質モデルを基に HM を実施する 3 つのベース貯留層モデルを作成し、目的関数（各坑井での計算値と実績値の誤差）を最小化するように変数を調整した。自動 HM の結果、3 か月という短期間で、各地質モデルにて目的関数が十分小さい 30 個の HM モデルを得ることに成功し、最終的に合計 90 個の HM モデルを生産予測に用いた。

3. 結果

各変数の不確実性範囲について、事前分布、ならびに、HM の結果得られた事後分布を確認した。圧力挙動に大きな影響を与える変数（例えば、生産井近傍の断層の導通性）については、HM 前と比較し不確実性範囲が狭まっているのが確認できた。

また、90 個の HM モデルで、a）追加開発なし、b）追加開発実施、の 2 ケースの生産量を予測した。Fig. 1 に示すように、各ケースの生産予測結果の不確実性、ならびに、追加開発投資による増産量の不確実性が確率論的に評価された。本スタディで適用した評価手法は、クラウド技術を用いて不確実性評価が効率化された一例と捉えており、他フィールドでの評価作業にも適用可能だと考えている。

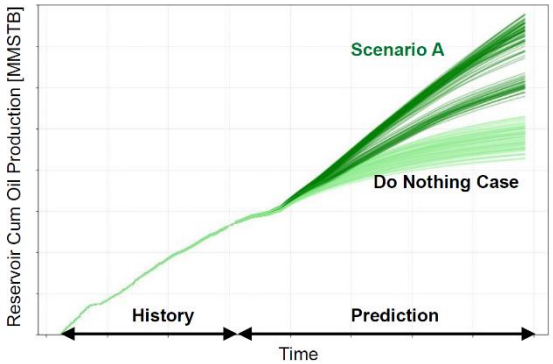


Fig. 1. Cum. Oil Production by 90 HM model

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ケミカルによるシェールの浸透性改善に関する検討

（九州大学*）○岡本 隆*・菅井 裕一*・ンゲレ ロナルド*・江崎 丈裕*

1. 緒　言

近年注目を集めるシェールガスは、回収困難な超低浸透性の頁岩層中に賦存しているが、水平坑井掘削技術および水圧破砕技術の発達によりガスの回収が可能となった。しかしながら生産減退率が高く、回収率も約 20 %に留まると言われており、回収率の向上が課題である。一般に、シェールガスの生産においては、適時水圧破砕が繰り返されて頁岩層の浸透性が維持されるが、水の大量消費、化学物質による地下水の汚染、ならびに誘発地震などのリスクが指摘されている。本研究では、頁岩層の浸透性維持・向上のためのよりマイルドな方法としてケミカルの利用に着目し、化学処理による頁岩の浸透性の改善を検討した。

2. 実　験

先行研究の結果から、頁岩の溶解に有効なケミカルとしてギ酸を選定した。本研究では、宮城県石巻産の頁岩コアに対して、ギ酸による溶解前後のマトリクスとフラクチャーの浸透率の変化をそれぞれ測定した。

まず、ギ酸による頁岩マトリクスの浸透性の改善を想定して、ギ酸（1 mol/L）に浸漬した頁岩コア（φ=25.1 mm, L=60 mm）の浸漬前後の浸透率の比較実験を行なった。続いて、水圧破砕により頁岩層に形成されるフラクチャー部分の浸透性改善を想定した実験として、頁岩コア（φ=44.5 mm, L=70 mm）を流体が流れる方向に沿って切断し、切断面同士を合わせて作製した模擬フラクチャーコア内にギ酸（1 mol/L）を流通させ、その前後の浸透率の比較実験を行なった。

3. 結果及び考察

マトリクスの浸透率比較実験は、3 本のコアを対象に行なった。図 1 に、その結果を示す。

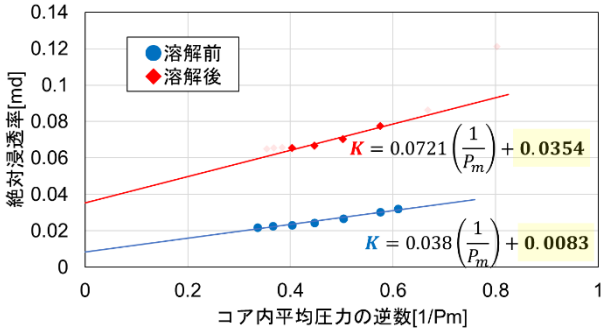


図 1 ギ酸浸漬前後の頁岩コアの絶対浸透率

本実験においては、測定に使用した空気の圧入圧力に応じてみかけの絶対浸透率が変化するため、このみかけの絶対浸透率を直線近似した際の切片にあたる Klinkenberg 浸透率を用いて比較した。図 1 のように、ギ酸浸漬後のコアの Klinkenberg 浸透率は浸漬前の約 4.4 倍に増加した。さらに、その他 2 つのコアも 3.3 倍、1.9 倍に改善され、ギ酸による溶解が頁岩マトリクスの浸透性向上に有効であることが示された。

続いて、模擬フラクチャーコアの浸透性改善実験の結果を図 2 に示す。本実験では、開口幅が異なる模擬フラクチャーコア内に水、ギ酸、水の順に流通させ、ギ酸流通前後の水圧入時の浸透率を比較した。

図のように、2 つのコアとも絶対浸透率は約 2 倍に改善されており、ギ酸による溶解がフラクチャーの浸透性改善にも有効であると示された。(1)を見ると、ギ酸圧入開始直後に浸透率が急激に低下しているが、これは、ギ酸と頁岩の反応によって発生したガスがフラクチャー内にガス相を生成したことで、見かけの浸透率が下がったためと推察された。(2)では、ギ酸から再び水の圧入に切り替えた際に浸透率が低下しているが、これはギ酸濃度の低下に伴い生じた沈殿によるものと推察された。

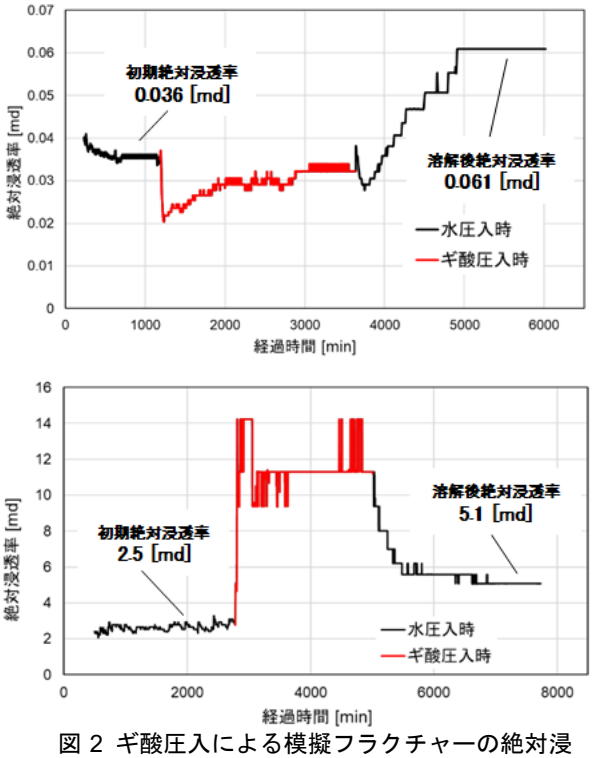


図 2 ギ酸圧入による模擬フラクチャーの絶対浸透率の変化　（上：(1)、下：(2)）

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ナノエマルションを用いた石油増進回収技術に関する検討

（九州大）○葉山理一（はやまま さかず）, Nguele R, 菅井裕一（すがい ゆういち）, 江崎丈裕（えさき たけひろ）

1. 背景・目的

エマルションを用いた石油増進回収（Enhanced Oil Recovery, EOR）では、水溶液中に油が微粒子状で分散しているエマルションを、優先流路が形成された油層に圧入することで採油増進を図る。エマルション中に無数に分散している油滴が油層内の優先流路を塞ぐことで浸透率の不均質性が改善され、掃攻効率が向上する。この手法では、エマルションを調製する際に界面活性剤などの化学薬剤を使用するため、経済性や油層内における安定性が課題である。これらの課題を解決するためには、界面活性剤ではなく固体微粒子のみを用いて調製したエマルションであるピッカリングエマルション（Pickering Emulsion, PE）が有効であると考えた。本研究では、イオン交換水、シリカナノ粒子、軽質鉱油を用いてPE を調製し、その EOR 適用性を実験的に検討した。

2. 実験方法

調製した PE の安定性を評価するために、PE を常温常圧下で 2 週間保管し、外観の観察および光学顕微鏡による観察を行った。また、光学顕微鏡を用いて撮影した画像データをもとに PE 中に分散している油滴の粒度分布を測定した。

次に、PE の油に対する界面特性を評価するために、3 種類の試料溶液（PE、PE を調製する際に用いたシリカナノ流体（Si-NF）、イオン交換水（DI））と重質鉱油との間の界面張力を測定した。

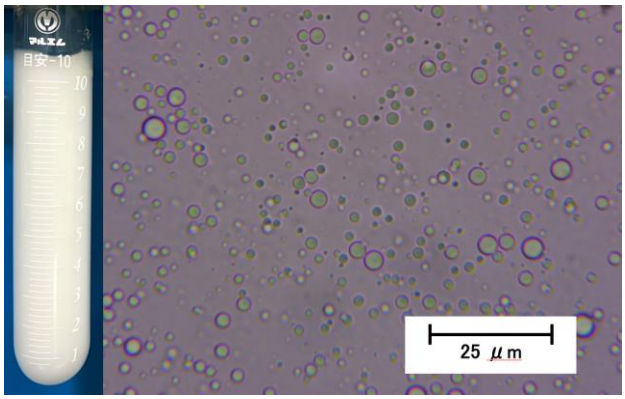


図 1. 本研究で調製した PE(写真左)と
光学顕微鏡で撮影した PE(写真右)

3. 結果・考察

PE 中に分散している油滴の粒度分布の経時変化を図 2 に示す。平均粒径は調製直後では 1.33 μm、1 日経過後では 0.96 μm、7 日経過後では 0.53 μm と小さくなっており、これは PE 中に分散していた粒径の大きな油滴が時間の経過とともに密度差により生じた浮力で浮上し消失したことを意味する。この浮上により、ピーク粒径が時間の経過とともに小さな粒径側にシフトした。油層内の孔隙はおおよそ数ミクロンであるため、PE による優先流路の閉塞効果は時間の経過とともに小さくなると考えられる。

試料溶液と重質鉱油との間の界面張力の測定結果を図 3 に示す。PE に関しては調製後時間をおいて複数回測定した。PE の界面張力は時間の経過とともに少しずつ小さくなるものの、Si-NF や DI よりも大きいことがわかった。また、この値は界面活性剤を用いて調整された従来のエマルションよりも大きい値である。しかし、エマルションによる EOR の主たる採油増進機構は浸透率の不均質性の改善であるため、界面張力が改善されなかったことによる原油回収率の低下は軽微であると考えられる。

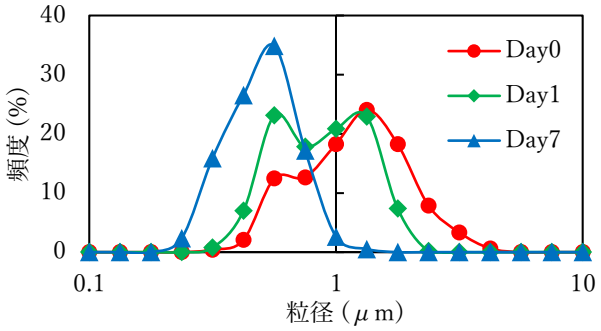


図 2. PE の粒度分布の経時変化

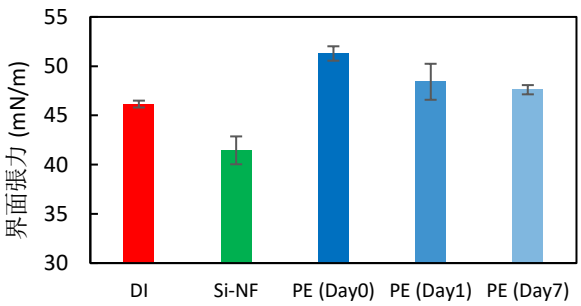


図 3. 試料溶液と重質鉱油との間の界面張力

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

次世代 MEOR（原位置原油分解メタン生成）技術の開発

（産総研*・INPEX**）○前田治男*・須田好*・五十嵐雅之**・岩間弘樹**・玉木秀幸*・坂田将*・眞弓大介*

1. はじめに

2050 年カーボンニュートラルの実現に向けて、石油・ガス業界には逆風が吹き荒れている。一方で、水素や再生可能エネルギー利用への完全移行に至るまでの今後数十年間は、化石燃料、その中でも石炭や石油と比べると低環境負荷の天然ガスの利用は上昇傾向（石炭、石油利用からガス利用へのシフト）となるであろうと考えられている。我々は、特に開発生産が終焉を迎えた油田の回収困難な残存原油を、地下油層で得られた微生物（メタン菌単独）と安価な栄養源を圧入することにより地下原位置にて原油を効率よく分解しメタン（天然ガスの主成分）に変換、貯蔵、生産する手法を高圧培養実験により確立したので「次世代 MEOR 技術」として紹介する。

2. 実験及び評価手法

山形県新堀油田の油層から、嫌気的に採取した流体試料（常在微生物を含む油層水）、さらには、秋田県八橋油田から、同じく嫌気的に採取した流体試料（常在微生物を含む油層水と原油）を用い、地下油層と同温度・同圧力(55℃、5MPa)条件下で砂粒充填による孔隙模擬環境を設定したシリンダー容器により、種々の条件下での培養実験を行い、メタン生成量及び原油組成さらには微生物叢の変化を調査した。さらに当該培養実験系のうちメタン生成が活性化した系では、原油分解メタン生成に関わる微生物を特定するため数代にわたる継代培養を実施し、当該系に培養集積された微生物群のメタゲノム解析、メタトランスクリプトーム解析等を行い原油分解メタン生成における代謝経路、関与微生物の評価を実施した。

3. 成果

栄養源添加培養系では、反応当初は油層水自体に含有する酢酸からのメタン生成、さらには培養後約4か月経過した時点から原油分解とみられるメタン生成が観測された。当該メタン生成は、培養後の原油組成を比較した結果、既に参考文献（1）（2）等で報告したように、トルエン分に加え、新たに長鎖の直鎖アルカンも分解され、微生物分解に由来するメタン生成と確認された。 すなわち、適切な栄養源を添加する事で、原油分解によるメタン生成反応を促進することが示された。一方、同様の実験条件で砂粒充填系と非充填系とを比較してみると、砂粒充填系のみ原油分解メタン生成が確認され、当該メタン生成反応には孔隙環境が有利な条件であることも再確認された。さらに数代にわたる継代培養系に培養集積された微生物を対象として、メタゲノム解析やメタトランスクリプトーム解析に代表されるいわゆるメタオミクス解析により、メタン生成古細菌である *Ca. Methanoliparum* が原油を分解し直接メタンを生成しているとの新たな結果を得た。すなわち原油分解メタン生成には、我々が国内小規模油田である新堀油田の油層内において採取した古細菌が、原油を分解し、直接メタンの生成に寄与していることが明らかとなった。

4. まとめ

地下高温高圧下孔隙環境を模擬した培養実験により、新堀油田から得られたメタン生成古細菌が単独で原油を分解し、メタン生成を誘起することが実証された。従来、微生物による原油分解メタン生成は原油を分解する細菌類とメタン生成古細菌の共生反応によるものと考えられており、今般、原油を分解し直接メタンを生成することが可能なメタン生成菌の存在を明らかにしたことは画期的な成果と考えられる。これにより、当該 MEOR プロジェクトにおける微生物の利用取り扱いが飛躍的に容易となり、残存原油のメタン変換によるガス回収の商業化が将来的に視野に入るものと期待される。

参考文献

(1)「Methanogenic crude oil degradation induced by an exogenous microbial community and nutrient injections」, K. Suda et al, J. Pet. Sci. Eng. 201, 108458. 1-8 (2021)

(2)「原油を分解するメタン生成菌を発見」,眞弓大介他, 日本微生物生態学会 第34回大会一般発表 (2021)

(3)「微生物原油分解 EOR フィールドパイロットに向けて」, 岩間弘樹他 石油技術協会誌 第 83 巻第 6 号 (2018)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Natural resource exploitation

[2B01-2B04] Natural resource exploitation (3)

Chair:Masanori Kurihara(Waseda Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:00 AM Room-B (12C Conf. room)

[2B01] Trial of automated cuttings description based on image recognition

○Yuta Mizutani[1], Takuya Harada[1], Takashi Nanjo[2], Takuya Ishimaru[2], Yoshitami Fujisawa[3], Shota Inoue[3], Hirotaka Sakai[3], Kenta Watanabe[3] (1. JX Nippon Oil &Gas Exploration Corporation, 2. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, 3. ITOCHU Techno-Solutions Corporation)

9:00 AM - 9:15 AM

[2B02] Numerical methods using Deep Neural Network in airborne electromagnetic exploration

○Takumi Ueda[1], Tamaki Nishino[1], Kengo Nakanishi[1] (1. Waseda University)

9:15 AM - 9:30 AM

[2B03] Development of wellbore stability analysis model cosidering discontinuity in shale formations

○Sata Tetsu[1], Furui Kenji[2] (1. Waseda University, 2. Graduate School of Creative Science and Engineering, Waseda University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2B04] Transition of Environmental and Social Management Measures, and Initiatives as a Business Operator

Taiki Inoshita[1], ○Ryohei Anzai[1], Yasuaki Kigushi[1] (1. INPEX Corporation)

9:45 AM - 10:00 AM

©The Japan Petroleum Institute

AI 画像認識技術によるカッティングス記載自動化の試み

（JX 石油開発*・JOGMEC**・CTC***）○水谷（みずたに） 雄太（ゆうた）*・原田（はらだ） 拓哉（たくや）*・南條（なんじょう） 貴志（たかし）**・
石丸（いしまる） 卓也（たくや）**・藤澤（ふじさわ） 好民（よしたみ）***・井上（いのうえ） 翔太（しょうた）***・酒井（さかい） 博隆（ひろたか）***・渡辺（わたなべ） 健太（けんた）***

1. 緒言

坑井現場では、掘削時の岩片（カッティングス）を顕微鏡で観察し、その特徴をレポートでまとめる「カッティングス記載」作業がある。凡例と見比べて記載内容を決めるが、技術者の目と感覚に依るところが大きく、レポート内容は属人的なものとなっている。また、技術者は非常に多忙であり、空き時間を見つけて本作業を進めているのが現状である。本発表では、上記二点の課題意識から、属人性の低減および作業効率化を目指し、画像認識技術によってカッティングス記載業務の自動化を試みた。

2. 手法

本検討では画像認識技術を適用するため、視覚から判断できるカッティングス記載項目の自動化を試みた。具体的には、カッティングスの顕微鏡画像を入力として、岩相（岩石種の割合）、色調（各岩石種の色）、粒度（砂岩粒子の大きさ）、淘汰度（粒度のそろい具合）、球形度（砂岩粒子の形状がどれだけ球形か）および円磨度（砂岩粒子の角がどれだけ丸まっているか）の 6 項目の自動評価を試みた。

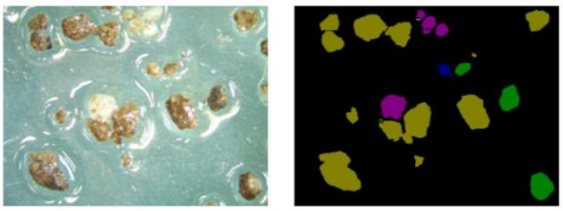
評価手順としては、まず、顕微鏡画像中の岩片、粒子の形状を高分解能に抽出し、どの岩石種に対応するかクラス分類する（図 1）。今回は、セマンティックセグメンテーションと呼ばれる深層学習による画像認識技術を採用し、岩片の抽出およびクラス分類を行った。このクラス分類結果に対して、画像解析、統計処理等を適用すれば、上記 6 項目が評価できる。例えば、岩石種ごとに画像中に占める面積を算出し、その割合を計算すれば、その結果が岩相評価結果となる。

3. 成果と課題

前項のアルゴリズムをもとに、岩相評価など 6 項目を自動評価できるソフトウェアを開発した。ただし、本ソフトウェアを用いた岩相評価結果と実際のカッティングスレポートを比較すると、評価結果に乖離があった。その原因の一つとして、画像中の岩片を岩石種に応じてクラス分類する深層学習モデルに用いた教師データが挙げられる。本検討では、5 名の技術者が教師データを作成したが、技術者間で評価が分かれる粒子もあり、データセットとして整合していない可能性が示唆された。

評価結果の精度に関する課題はあるが、本ツールの運用法としては、業務支援ツールとして活用することが一つ考えられる。具体的には、本ツールで簡易的に評価し、技術者が QC した上でレポートを作成するという作業フローである。当初課題であった業務効率化、属人性の低減につき、改善が期待できるだろう。

図 1 ：（左）入力する顕微鏡画像、
（右）各粒子を岩石種に応じて分類した結果
黒：背景、紫：石英粒子、黄：砂岩、
緑：シルト岩



謝辞
本事業は JOGMEC「石油天然ガス開発事業におけるデジタル技術適用に関する研究支援事業」の補助を受け、実施いたしました。記して感謝申し上げます。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

電磁探査における深層ニューラルネットワークを用いた逆解析の適用可能性

（早稲田大学 創造理工学部*）○上田匠(うえだたくみ)*，西野玉城(にしのたまき)*，中西賢吾(なかにしけんご)*

1. 研究概要

空中電磁探査法（Airborne EM : AEM）は，空中からヘリコプターなどを用いて，地下情報を含む電磁場を測定する電磁探査法である．通常，観測データに対して正則化非線形最小二乗法などの逆解析によって地下比抵抗構造を推定するが，データ数が多いため解析には時間を要し，また，悪条件問題のため初期モデル依存などの課題がある。本研究では深層学習の一種を用いた電磁探査の逆解析手法 [1)]を開発し，国内の地熱地帯における AEM 探査の解析に適用して評価を行った。

2. 観測データと深層学習による解析

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)による AEM データ [1)]に対して，深層学習解析コード [2)]を開発して逆解析を実施した。電磁探査の観測データと飛行高度を未知数（既知変数）とし，地下比抵抗値を目的変数（未知変数）としたネットワークモデルを構築した。本研究ではネットワークモデルとして DNN と CNN を結合させたモデルを実装している。また，教師データとしては，乱数を用いて様々な比抵抗値の地下構造を 40000 データセット用意し AEM に対応した人口データを生成し学習に利用した。テストデータに対する損失関数が十分減少することを確認した上で，北海道登別地域で JOGMEC が取得した AEM データに対して逆解析を適用した。

3. 結果と考察

図 1 に，JOGMEC が取得した AEM データ（北海道・登別地域）に対する，本研究で開発した DNN+CNN 及び既存手法 [1)]の逆解析結果を示す。解析結果断面の下端（黒点線）は電磁応答の浸透深度の目安とされる探査深度(Depth of Investigation, DoI）である。

地表から 200m程度までは 500Ωm以上の高比抵抗領域が広がり，その下部には 200Ωm程度の低比抵抗部が存在しているという構造が，DNN+CNN 及び既存手法のいずれでも同様の傾向として確認できる。DNN+CNN による解析は，学習時間を含めても既存の非線形最小二乗法よりも数10～100倍以上高速であり，初期モデルにも依存しない。よって，多量の観測データを扱う AEM の逆解析手法として有効であると考えられる。

謝辞

AEM データの利用と解析結果の発表を了承いただいた JOGMEC に御礼申し上げます。

1) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構（2017）: 平成 28 年度「地熱資源ポテンシャル調査のための広域空中物理探査」業務報告書
2) 西野玉城・上田匠（2021）: 深層ニューラルネットワークを用いた周波数領域空中電磁探査データ逆解析の改良と実装，公益社団法人物理探査学会学術講演会講演論文集, 145, 17–20.

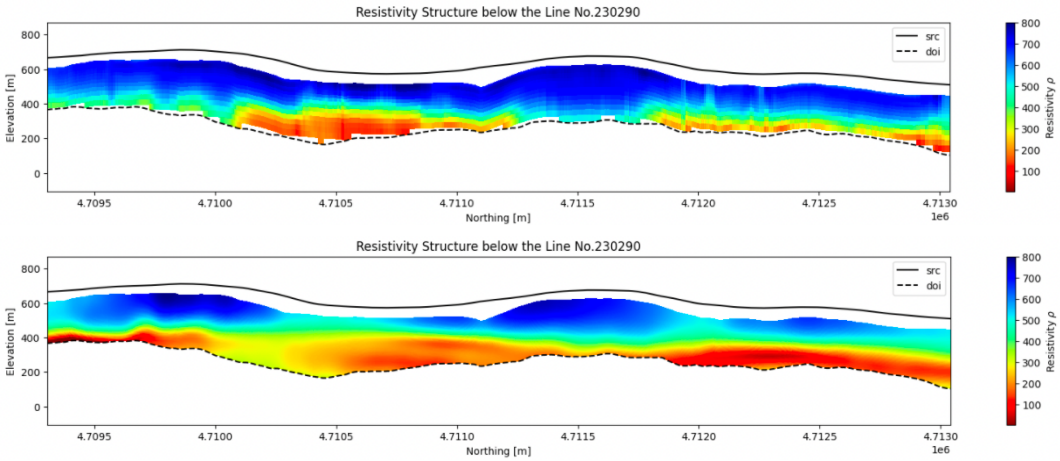


図 1 JOGMEC による AEM データに対する逆解析結果（上）開発した DNN+CNN（下）既存の非線形最小二乗法

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

頁岩層の不連続面分布を考慮した坑井安定性解析モデルの開発

（早稲田大学*）○佐田 哲*・古井 健二*

1. 緒言

頁岩層の掘削では、坑壁崩壊や逸泥などの掘削障害が数多く報告されており、頁岩に含有される節理や層理、き裂といった弱面の分布や力学的特性が坑壁安定性に大きな影響を与えることが指摘されている（山本,2000）。本研究では、層理面を有する岩盤についてクラックテンソル理論を用いて等価連続体へ置換し、有限要素法モデルによる坑井安定性解析を行い、様々な応力状態、クラックの走向・傾斜において、安全に掘削するための泥水比重条件について検討を行った。

2. 研究手法

2.1 クラックテンソル法を用いた三次元有限要素法モデル

Oda ら（1984）は、力学的弱面が均質に分布する岩盤について、巨視的な応力とひずみの関係から、弱面を有する岩盤を等価な異方性弾性体として定式化するクラックテンソル法を提案した。

本研究では、クラックテンソルを導入した応力ひずみ関係式を汎用の有限要素法プログラムへ導入し、坑井周辺の応力や変位の計算と岩盤の破壊判定を行うモデルを開発した。き裂を含む岩石の一軸圧縮試験の解析解と比較することで、数値モデルの妥当性を確認した。

2.2 最適泥水圧の検討

貯留層内に、任意の方向の層理面が一様に分布し、解析領域の中心に坑井が位置すると仮定しモデルを設定した。岩石の基質部と層理面には、内部摩擦角やせん断強度などの破壊判定で使用される力学的パラメータを個別に設定し、坑壁の表面には泥水圧による荷重を負荷し、岩石の破壊を生じる最小泥水圧の大きさを算出した。また、弱面の傾斜を 0～90 度、走向を 0～360 度の間で変化させ、最小泥水圧がどのように変化するかについて考察した。

3. 結論および考察

層理面の傾斜を 0～90 度に変化させ、走向を 0 度に固定した場合の最小泥水圧を図 1 に示す。傾斜角が 0～30 度までは岩石の基質部で破壊を生じたため、最小泥水圧は一定の値となっている。層理面の傾斜角が 40～90 度のケースでは、傾斜が大きくなるにつれて層理面で破壊が起こりやすくなり、最小泥水圧の値が大きくなることが分かった。一軸圧縮試験の解析解では、軸荷重方向に対してき裂の傾斜角が 60 度付近のとき、破壊に必要となる軸荷重の値が最小となることが知られている。しかし、坑壁の安定性解析においては、坑壁周辺の応力集中の影響で岩石破壊が発生する場所が層理面の走行や傾斜で複雑に変化するため、傾斜角が大きくなるにつれて、坑壁の安定性が低下する結果となった。これらの結果より、層理面の傾斜・走向は坑井周辺の岩石の安定性に大きな影響を与えることと、地圧の大きさや層理面の幾何学的特性の組み合わせで最適な泥水圧が変化することが示唆された。

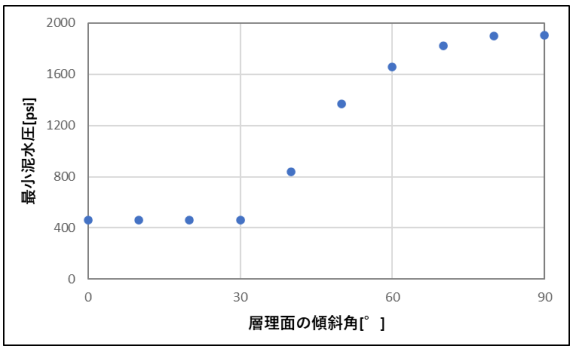


図 1 層理面の傾斜角と最小泥水圧の関係

1) 山本晃司、2000、石油開発における孔壁不安定に対する取り組み、石油技術協会誌.
2) Masanobu Oda、1984、Similarity rule of crack geometry in statistically homogeneous rock masses、Mechanics of Materials 3.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

環境社会管理の変遷及び資源開発事業者としての取組み

(株式会社 INPEX)○安齋竜平・井下太貴・木櫛安哲

1. はじめに

環境問題は、産業革命以降の経済や社会の急速な発展に伴う局所的な環境汚染から、酸性雨、熱帯雨林減少、気候変動、海洋汚染といった地球的規模の環境問題へと変遷している。これに伴い、環境政策も、特定の排出源に対して排出基準を定めて遵守を義務付ける直接規制的手法から、事業者の自主的取組みを推進する施策手法に変遷している。特に、地球的規模の環境問題への対応においては、事業者による自主的取組みが重要な要素と認識されており、昨今の SDGs、ESG 投資、TCFD や TNFD 等の非財務情報開示の潮流を生み出していると言える。

係る状況下、石油・天然ガス開発事業者としての環境社会管理の取組みについて紹介する。

2. コーポレートにおける環境社会管理

当社では、環境安全方針を上位文書とする HSE マネジメントシステム（以下、HSE MS）を構築している。コーポレートにおける環境社会管理については、この HSE MS の下、方針に基づいたコーポレート環境目標を設定し、この目標達成のためのコーポレート環境管理計画を策定し、実行することで全社的な環境社会管理を推進している。

当社は、日本、オーストラリア、インドネシア、UAE、米国でオペレータ事業を展開しており、事業のフェーズ、立地環境、適用される環境法規制も異なる。したがい、各事業拠点で特定された環境リスクと共に、当社における全社的な環境に関する重要課題（マテリアリティ）を勘案の上、各事業拠点の環境担当と密に協議・連携し、全社的な目標や計画を策定し、実行している。

3. プロジェクトにおける環境社会管理

当社の各プロジェクトでは、コーポレートの HSE MS の要求事項に従う形でプロジェクトの HSE MS を構築し、これを運用している。HSE MS の構成要素のうち、リスク管理はプロジェクトの HSE を推進する上で重要な要素であり、環境社会管理においても同様である。

プロジェクトにおける環境社会のリスク管理手法としては、ENVID（Environmental Impact / Risk Identification）や環境社会影響評価（以下、ESIA）がある。特に、新規開発プロジェクトでは、ESIA の実施を求められるが、当社では、事業実施国における ESIA 法制度の要求事項のみならず、当社が自主基準としている IFC Performance Standards の要求事項も考慮した ESIA を実施し、本影響評価結果に基づき、環境面や社会面の管理計画、並びにモニタリング計画を策定、実行している。

上述のとおり、当社は、日本国内のみならず、海外においてもオペレータ事業を展開しているが、海外においては、従来からの大気、水質、騒音、廃棄物等の環境面に関する管理だけでなく、生態系や生物多様性、さらに、場合によっては少数民族等についても十分な配慮が必要となる。

また、既存プロジェクトにおいても、操業に伴う環境リスクを定期的に特定、分析及び評価し、対応状況をレビューしており、これら一連の活動を管理計画に含めて管理している。

4. 地球環境課題への対応を見据えた管理へ

上述のとおり、当社では、事業活動に伴う環境面や社会面への負の影響の回避・低減に努めてきているが、今後は、ミティゲーションヒエラルキーに基づき、正の影響（ポジティブインパクト）の創出にも注力していく必要があると考えている。また、気候変動、生物多様性、水リスク等の地球環境課題に適切に対応するために、当社事業における「リスクと機会」を特定し、全社的な取組みを推進することで、資源開発事業者として、持続可能な開発に資することを目的としている。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Natural resource exploitation

[2B05-2B09] Natural resource exploitation (4)

Chair:Tomoyuki Suzuki(JX Nippon Oil &Gas Exploration Corp.)

Fri. Oct 28, 2022 10:15 AM - 11:30 AM Room-B (12C Conf. room)

[2B05] A quantitative approach to evaluate the effect of temperature and homogenizing conditions on crude oil emulsion stability

○Xingjuan Hao[1], Mai Shimokawara[2], Yoshitake Kato[2], Ryuta Kitamura[2], Yogarajah Elakneswaran[1] （1. Hokkaido University, 2. JOGMEC）

10:15 AM - 10:30 AM

[2B06] Influence of inorganic solids on the formation and stability of crude oil emulsions as a function of temperature history

○TOKIMA HATTORI[1], Xingjuan Hao[1], Yoshitake Kato[2], Mai Shimokawara[2], Ryuta Kitamura[2], Yogarajah Elakneswaran[1] （1. Hokkaido University, 2. JOGMEC）

10:30 AM - 10:45 AM

[2B07] MIC cases and immersion tests of metals in industrial water of LNG reciving plant

○Toshiyuki Sunaba[1], Hirotaka Mizukami[1], Satoshi Wakai[3], Yasuyuki Miyano[2] （1. INPEX Corpoiration, 2. Akita University, 3. JAMSTEC）

10:45 AM - 11:00 AM

[2B08] Crisis management at INPEX

○Atsuhiro MOROE[1], Takahiro TERANISHI[1], Masaki INOUE[1] （1. INPEX CORPORATION）

11:00 AM - 11:15 AM

[2B09] Considering history of Japan's oil development industry

○Masaru Ihara[1] （1. JOGMEC）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

A quantitative approach to evaluate the effect of temperature and homogenizing conditions on crude oil emulsion stability

(Hokkaido University* ・ JOGMEC**) ○Xingjuan Hao* ・ Mai Shimokawara** ・ Yoshitake Kato** ・ Ryuta Kitamura** ・ Yogarajah Elakneswaran*

1. Introduction

Water-in-oil (W/O) emulsion is highly undesirable in petroleum industry as it can cause pressure drop, pump malfunctions, enhanced corrosion of processing equipment, production capacity decrease, overused consumption of transportation energy, and cleanup difficulties. Many studies were carried out to analyze factors affecting crude oil emulsion stability. However, most studies were limited to ideal model oil. Few studies have evaluated emulsion stability quantitatively as well. There is still a lack of understanding on crude oil emulsion stability and influencing factors. In this study, the effect of temperature and homogenizing conditions on emulsion stability was quantitatively evaluated for different kinds of crude oils.

2. Experimental

Four types of crude oils (Oil A, Oil B, Oil C, and Oil D) with different properties and de-ionized (DI) water were used. Crude oil emulsion was prepared at oil volume ratio of 10%. The emulsion was formed by homogenizing crude oil with DI water under different conditions including temperature, homogenizing speed, and homogenization time. Thereafter, the samples were allowed to rest at the corresponding temperature for 24 h, and then the resolved water was separated by centrifugation at the speed of 10,000 rpm for 5 minutes. The volume of resolved water was measured for evaluating emulsion stability quantitatively. Moreover, the W/O emulsions obtained after centrifugation were observed by microscopy.

3. Results and Discussion

The stability of crude oil emulsion was significantly affected by temperature and homogenizing conditions, which can cause the amount of resolved water in oil emulsion systems (Fig.1.). It means that the lower percentage of Resolved water indicates the higher crude oil emulsion stability. With increasing the temperature (20℃~50℃), the stability of emulsion formed by different oils changed in different trends, which was considered due to the changes of interfacial tension and crude oil viscosity. The interfacial tension changes mainly depend on crude oil properties, especially total acid number (TAN) and total base number (TBN). It should be noted that increasing homogenizing speed produced more external energy for emulsion formation and consequently its stability. Fig. 2 shows Oil A W/O emulsions formed at different homogenizing speeds. Higher external energy contributed to more emulsion particles formed and stabilized.

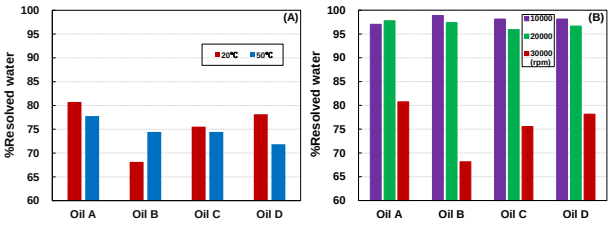


Fig.1. Variation of %Resolved water in different systems with condition changes. (A) temperature; (B) homogenizing speed

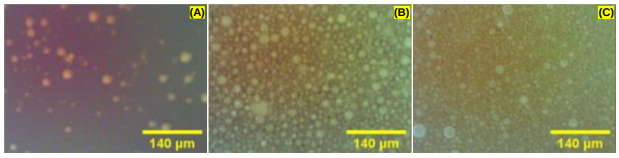


Fig.2. Micrographs of W/O emulsion obtained after centrifugation formed by Oil A at different homogenizing speeds. (A) 10,000 rpm; (B) 20,000rpm; (C) 30,000 rpm

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

保管温度の変化に伴う無機粒子の存在下における原油エマルジョンの生成と安定性

（北海道大学*・JOGMEC**）○服部秋真*・Xingjuan. Hao*

加藤是威**・下河原麻衣**・北村龍太**・Yogarajah. Elakneswaran*

1. 緒言

日本では安定供給を目的とした国家による原油備蓄が行われている。そんな原油備蓄における課題の一つに原油―水系エマルジョンの生成がある。この現象はタンク内に洗浄水が混入することや移送時に原油が攪拌されること等を原因としており、備蓄原油の有効体積の低下、圧力変化等による設備損傷の一因となる。これらへの対策のためエマルジョン生成に関わる因子の理解が必要である。エマルジョンは pH、イオン強度、温度など様々な要因に左右されることが報告されており[1]、岩石鉱物由来等の無機粒子の存在がエマルジョンの安定化に大きな役割を果たすことも知られている。本研究では無機粒子の存在に着目し、粒子が原油表面に吸着することによって、エマルジョンに与える影響を評価した。

2. 実験

2.1 試料

本研究では原油と溶液の体積割合を 1:9 として作成したエマルジョンを使用した。無機粒子として Kaolinite と Calcite の 2 種類を用いた。

2.2 実験方法

作成したエマルジョンを対象に遠心分離試験を行うことにより、エマルジョン層の高さ及び分離水の体積を評価した。エマルジョン生成後の温度条件の変更(20℃, 50℃)、無機粒子(Kaolinite, Calcite)の添加による計 4 種類のエマルジョン生成量の時間経過に伴う変化を調査した。さらにこれら実験結果をもとに、分散層の凝集速度定数 k を導入し、エマルジョン層の時間変化のモデリングを行った。

2.3 モデル概要

提案されているエマルジョン層に含まれる分散相である溶液の流出に注目した下記の微分方程式[2]を本実験の条件へ適応させ、モデリングを行った。

$$\frac{dM_w}{dt} = m_{w,out}$$

$$m_{w,out} = kAh\emptyset(t)\rho \cdots (*)$$

M_w：時間 t でのエマルジョン層中の分散水質量
$m_{w,out}$：エマルジョン層から排出される水の質量流量
k：エマルジョン層中の溶液の凝集速度定数
A：エマルジョン層の断面積
h：エマルジョン層の高さ
$\emptyset$：エマルジョン層中の含水率
ρ：溶液の密度

上式を解き、t=0 における高さを 1 とした時間 t におけるエマルジョン層の無次元高さを算出した。

3. 実験結果及び考察

各時点におけるエマルジョン層の高さについて実験値とモデルによる計算値を Figure1 に示す。エマルジョン生成後間もない時点ではモデルと実験値の乖離が大きくなっている。本モデルではエマルジョン層の崩壊のみに注目した方程式を用いたが、早期段階ではエマルジョンの崩壊と追加生成が並行して生じているためにこの乖離が生まれたと考えられ、モデルの改良が必要である。定数 k を除く変数はすべて実験値であり、それらの値を基に、フィッティングによって凝集速度定数を決定している。この定数は Figure1 においてモデルの傾きを決定する大きな要因である。また式(*)よりこの値が大きいほどエマルジョンの脆弱性が高いことが示唆される。したがって凝集速度定数の増加を伴う、つまりグラフの傾きが大きくなる温度上昇及び、Kaolinite の添加はそれぞれ原油の粘性の低下、分散層の凝集促進により、エマルジョンの不安定化に寄与していると考察した。対して正の表面電荷を持つ Calcite の添加は原油-水界面への吸着により、エマルジョンを安定化させる要因になると結論付けた。

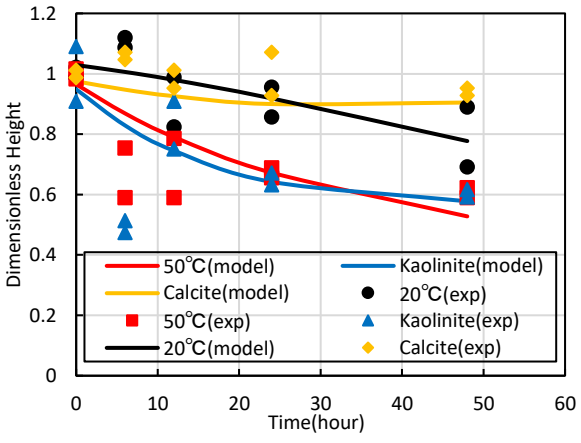


Figure1. 時間経過によるエマルジョン生成量の変化

1) A. Sadia et al. 石油技術協会誌, 86, 423-424 (2021)
2)Michaela K. McGurn, et al. The Canadian journal of chemical engineering (2017)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

LNG 基地における工業用水で発生した微生物誘起腐食事例と浸漬試験

（INPEX*, 秋田大**, JAMSTEC***） ○砂場敏行（すなばとしゆき）*, 水上裕貴（みずかみひろたか）*, 宮野泰征（みやのやすゆき）**, 若井暁（わかいさとし）***

1. 緒言

LNG 受入れ基地の工業用水設備系において，炭素鋼やステンレス鋼に腐食が発生した．腐食が発生した環境条件や腐食の形態から MIC(微生物誘起腐食)と推定された．本発表では，腐食事例と実機で行った浸漬試験を報告する．

2. 腐食事例

Fig. 1 に示す SUS403(16Cr-0Ni)製の弁体と鋳鉄(FCD-S)製の弁箱で構成された逆止弁では，SUS403 ではすき間腐食が， FCD-S に局部及び全面腐食が発生した．その他，炭素鋼製熱交換器では局部腐食が，ステンレス製熱交換器ではすき間腐食が生じた．

Fig.1 逆止弁腐食状況(左: SUS403，右: FCD-S)

工業用水は河川水由来で, 塩化物イオン 30 ppm, pH7.4, 導電率 20 mS/m と一般的な工業用水の基準を満たした淡水であり，ステンレス系材料では腐食が生じないマイルドな環境である．しかし，工業用水系の設備は 40 ℃程度で微生物が繁殖しやすい温度域であった．そこで，工業用水系の腐食模擬と腐食機構の解析を目的とした現場での長期浸漬試験を行った．

3. 浸漬試験

試験材として FCD-S, 亜鉛メッキ鋼板, SS400, SUS(403，304，316) を用いた．試験片は板状(20×50 mm)とし 600 番まで湿式研磨した．試験片は工業用水の受水ピット水面より 1.5 m 以深に浸漬した．また，一部材料においては腐食電位測定も実施した．浸漬後 1，3，6，14，22 ヶ月経過後に試験片を回収, ASTM G1-03 に準拠し腐食生成物を除去し，重量測定および表面観察を実施した．また，別途試験片表面に付着した微生物を回収し DNA を指標とした群集構造解析を行った．

4. 浸漬試験結果及び考察

浸漬期間 22 ヶ月での腐食速度は，FCD-S および SS400 ともに全面腐食速度が 0.1 mm/y 強であり，特段高い値とはならなかった．また SUS403 では Fig. 2 および 3 に示す激しい局部腐食が認されており，実機での腐食が再現された．孔食内部の腐食形態は一様ではなく，異なる腐食形態が観察された．これら腐食形態の違いが微生物による腐食かは特定できなかったが，孔食内部における硫黄(S)の濃縮が EPMA 分析より確認されたことから SRB(硫酸塩還元菌)等の微生物が関与したと推察される．

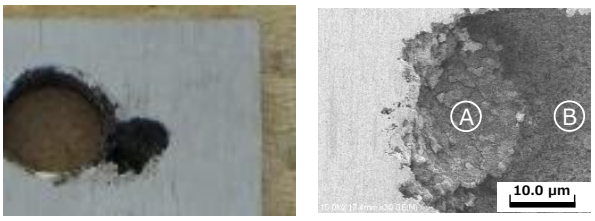


Fig. 2 浸漬 6 ヶ月後の SUS403 表面と SEM 像

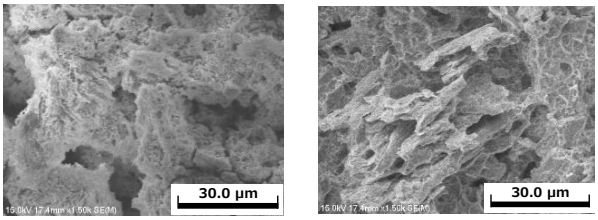


Fig. 3 局部腐食内部の SEM 像(左: Ⓐ，右: Ⓑ)

FCD-S や SS400 の微生物群集構造解析から，鉄酸化能を持つ *Dechloromonas* 属細菌が環境水より多く検出された. また, 局部腐食した SUS403 と目立った腐食が無かった SUS304 とでは異なる微生物群集構造が確認された．

5. まとめ

- 実機プラントの工業用水に炭素鋼およびステンレス鋼の長期浸漬試験を実施し，実際の MIC を再現された．
- SUS403 の孔食内部では SRB 等によると推定される硫黄の濃縮と SUS304 と異なる群集構造が確認された．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

INPEX における危機管理の取り組みについて

（株式会社 INPEX　HSE ユニット）○諸江功裕・寺西孝裕・井上正喜

1. はじめに

株式会社 INPEX は、エネルギーの開発・生産・供給を持続的な形で実現するため、豪州やアブダビ、新潟など世界 20 数か国で探鉱・開発・生産プロジェクト等各種事業を展開している。近年の気候変動問題や低炭素社会への移行という経済社会の大きな変化の波が押し寄せる中、業務の中核であった石油・天然ガス上流事業に加えて CC(U)S や水素等新たな事業分野に取り組んでいる。この中でも、引き続き事業の安全確保及び環境保全が最優先との姿勢のもと、全社一丸となって HSE の取り組みに取り組んでいる。本発表では、安全確保及び環境保全を達成するため当社がどのように危機管理に取り組んでいるか紹介する。

2. 石油業界の危機管理の取り組み

2010 年のメキシコ湾原油流出事故を契機として、業界団体の IPIECA と IOGP は、業界 19 社協力のもと Joint Industry Program を立ち上げた。当社も参画したこの取り組みの中では、事故の教訓を踏まえて再発防止や効果的な対応の知見が整理され、Good Practice Guidelines や Technical Reports が発行された。特に緊急時対応の枠組みについては、米国由来の緊急時対応の仕組みである Incident Command System（ICS）が事故対応上非常に有効に機能したことを受け、業界標準として、各社が ICS を踏まえた緊急時対応の仕組みを導入することが推奨された。

3. INPEX の危機管理体制

上記で紹介した国際的な取り組みを踏まえ、当社でも ICS を取り入れた危機管理体制を準備している。当社では HSE マネジメントシステムを整備して Health、Safety 及び Environment に関して各事業体を管理している。危機管理も HSE が所掌しており、「緊急時対応要領」という文書を整備して各事業体が取り組むべき要求事項を取りまとめている。各事業所はその要求事項に基づき、事業所の特性に応じた緊急時対応文書を整備している。当社危機管理の代表的な特徴として①Tiered Response、また上記②ICS によるオールハザードアプローチが挙げられるため、特にこれらの内容について紹介する。また各種緊急時対応文書の策定や定期的な訓練の実施、COVID-19 対応や 2019 年の台風 19 号といった当社における取り組み・実対応についても、その内容を紹介する。

4. 新たな脅威への備えの強化

2021 年に米コロニアルパイプラインがサイバー攻撃を受けて操業が停止したように、サイバー空間からの攻撃による操業停止については、エネルギー業界もその標的の一つとなっている。当社ではこうした事象を危機管理上の新たな脅威と捉えて万が一の備えを強化しており、こうした取り組みについて内容を紹介する。

当社ではエネルギーの安定供給という社会的使命を果たすため、引き続き危機管理の強化についても積極的に取り組んでいく。（了）

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

2B09 日本の石油開発産業史を考える

Considering history of Japan's oil development industry

（石油天然ガス・金属鉱物資源機構） ○伊原　賢（いはら　まさる）

日本書紀に「天智7年（668年）、越の国（現在の新潟県）からもえる水・もえる土が近江大津宮に献上された」とある。その後、石油が実際に燃料やエネルギー源として認識され、活用され始めたのは、19 世紀後半以降となる。電灯が普及する 20 世紀初頭ころには、製造産業の工業化が進み、エネルギー源が石炭利用の蒸気機関から石油を燃料とする内燃機関に転換し、石油の需要が飛躍的に増え始めた。石油の重要性が認識され始めたのである。

我が国の近代的石油開発の黎明期は、以下にまとめられよう。

◆1871 年：石坂周三が「長野石炭油会社」を設立。米国から綱式掘削機を 2 基購入し、1873 年、日本で最初の石油掘削を長野善光寺の北方にて実施、結果は不成功。

◆1872 年：明治政府の大鳥圭介が米国石油産業を視察。

◆1876 年：ライマン(B. S. Lyman) による日本国内の油田調査の開始。

◆1888 年：日本石油設立。

◆1891 年：日本石油が、新潟県尼瀬海岸にて綱式機械掘りにより出油し、日本における近代石油産業の誕生。

第 1 次世界大戦では、飛行機、戦車の登場、戦艦（蒸気機関から内燃機関）の登場により、石油はますます必要不可欠な戦略物資となった。そして、第 2 次世界大戦になると、戦略物資となった石油が戦争のきっかけの一つともなったのである。

第二次世界大戦後の石油産業では、南方へ動員された石油技術者の帰国、と米軍占領時代(1945 年～1952 年)に占領軍司令部(GHQ)の天然資源局(NRS)による指導が特筆される。

1955 年以降の展開に目を移すと、同年、石油及び可燃性天然ガス資源開発促進委員会（PEAC）による「石油資源総合開発に関する答申」に基づく「国内石油及び可燃性天然ガス開発 5 ヵ年計画」が開始され、1958 年にアラビア石油、1961 年に石油鉱業連盟が設立された。

先人の努力の賜物となる日本の主な油・ガス田を示す。

1970 年代に入ると、日本企業の海外の油・ガス田開発は東南アジアや中東を中心に展開した。著者は 1995 年から 1999 年にかけて、UAE のザクム油田で洋上現場作業や油層シミュレーションを通じた油層管理に従事した。毎月、油層毎の残存可採埋蔵量の計算・調整に産油国の意向を受け、細心の注意を払っていた。石油人としてモチベーションがかなり高かったことが思い出される。

第 2 次世界大戦後の石油産業は、中東の時代、産油国による石油ショック、21 世紀を迎え新たな資源ナショナリズムの台頭、エネルギー安全保障の必要性と、相変わらず石油は国際政治の中心となった。

脱炭素化社会への移行が叫ばれる現在においても、一次エネルギーにとしての化石燃料資源の存在なくして経済活動を語ることはできないとすれば、新しい油ガス田の発見のため、また、隠れた埋蔵量の発見のため、そして油ガス田の性状の正しい理解のために、新しい技術の適用だけにとどまらず、さまざまな方向から問題を解き明かす努力が今後も必要だろう。一方 2021 年後半から化石燃料をめぐる需給のミスマッチが、石油や天然ガス、石炭の同時多発的な価格上昇を引き起こした。世界では脱炭素時代、エネルギー転換に係る争奪戦は続くのだろう。「石油の世紀」とも呼ばれた 20 世紀からエネルギーの円滑な主役交代を乗り切る広角で着実な戦略は本当に描けるのだろうか。

了

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Test analysis/refining process

[2D07-2D09] Test analysis/refining process

Chair:Masaomi Amemiya(Japan Petroleum Energy Center)

Fri. Oct 28, 2022 10:45 AM - 11:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[2D07] GC analysis of trace impuriteis in alternate fuel gases using on-line sampling with thermal desorption

○Katsura Sekiguchi[1], Sadao Nakamura[1] （1. Agilent Technologies Japan, Ltd.）

10:45 AM - 11:00 AM

[2D08] Slective hydrodesulfurization over rhodium phosphide catalyst

○Yasuharu Kanda[1], Ami Miyamoto[1] （1. Muroran Institute of Technology）

11:00 AM - 11:15 AM

[2D09] Analysis of sulfurization behavior for HDS catalysts with XAFS

○Yusuke Matsumoto[1], Risa Fujino[1], Kazunari Tagawa[1], Hiroyuki Seki[1], Takeharu Sugiyama[2], Hisahiro Einaga[2], Takeshi Kubota[3] （1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd., 2. Kyushu University, 3. Shimane University）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

オンラインサンプリング–加熱脱着 GC 法による代替燃料ガス中の不純物分析

（アジレント・テクノロジー）○関口 桂（せきぐち かつら） ・ 中村 貞夫（なかむら さだお）

1. 緒言

水素などの代替燃料ガスに含まれる不純物、とくに硫化水素などの硫黄化合物は燃料電池に悪影響を及ぼすため低濃度での正確な定量が必要とされている。しかし、そのままでは検出が難しいため濃縮を行ってGC 分析を行う方法が有効である。

本研究ではオンラインサンプリングと加熱脱着法により水素ガス中の硫黄化合物を sub ppb レベルまで検出・定量できるように種々の条件検討を行った。

2. 実験

ガスをオンラインでサンプリングできる Markes 社 Air Server–Kori–_Unity–xr と Agilent 社の GC–SCD を組み合わせ、分析に用いた。冷媒を用いない電子冷却や、複数の捕集剤を組み合わせることができるコールドトラップを使用して揮発性の高い硫化水素などを濃縮できる構成とした。GC 検出器として硫黄化合物以外も同時検出できるように分離カラムの出口を分岐し、SCD の他に MSD および FID でも実験を行った。

捕集管での分析が難しい硫化水素と、硫化カルボニル、メチルメルカプタンおよび二硫化炭素を主な対象成分として実験を行った。

3. 結果および考察

加熱脱着条件を最適化するためにコールドトラップの初期温度、最高温度、昇温レートについて実験を行った。コールドトラップの温度と化合物のレスポンスの関係を調べた結果、硫化水素とメチルメルカプタンは –20℃以下に設定する必要がある一方、硫化カルボニルとエチルメルカプタンは 10℃程度でも捕集することが可能であることが分かった。コールドトラップの初期温度と検出器の相対レスポンスの関係を図 1 に示す。

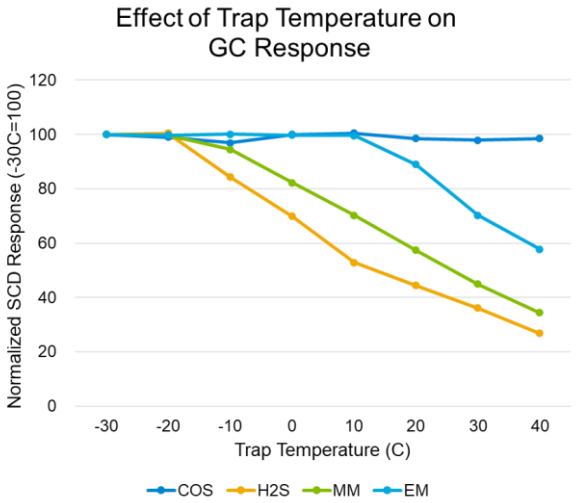


図 1. コールドトラップの温度と硫黄化合物のレスポンスの関係

コールドトラップの昇温条件は通常用いられる高速昇温（約 100℃/sec）よりも遅いレートの方がピーク形状がよく、最高温度はベースラインの上昇を抑えるために低めに設定した。

サンプル濃度と検出器レスポンス、サンプリング量と検出器レスポンスの直線性は共に良好な結果が得られた。サンプル濃度 0.5ppb,1ppb,10ppb の 3 点および 100ppb を追加した 4 点のどちらでも硫化水素で良好な直線性が得られた。0.5ppb サンプルでの S/N 比から硫化水素は 100ppt 程度まで、他の化合物は 10–50ppt 程度まで検出できることが分かった。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

リン化ロジウム触媒による選択的水素化脱硫反応

（室蘭工大）○神田康晴（かんだやすはる），宮本亜未（みやもとあみ）

1. 緒言

新規水素化脱硫(HDS)触媒としてリン化物が報告されており、当研究室ではリン化ロジウム(Rh_2P)が高い活性[1)]と水素化能[2)]を有することを明らかにした。しかし、この触媒をナフサの HDS 反応に用いるとガソリンや化学原料として有用なオレフィンも同時に水素化してしまう可能性がある

Komatsu らは、RhBi 触媒が 1,4-ヘキサジエンの選択的水素化反応に対して高い2-ヘキセン選択率を示し、これは水素の拡散方向の制御および大きな Bi 原子が存在する幾何学的な効果によって説明できると報告している[3)]。これを踏まえると、Rh 触媒をリン化することでも同様にオレフィンの水素化を防ぐことができ、選択的 HDS 反応が可能になると予想した。本研究では、Rh-P 系触媒によるナフサモデル化合物としてのベンゾチオフェン(BT)および 1-ヘキセン(1-C6')混合物(BT+1-C6')に対する選択的 HDS 反応を行った。

2. 実験

$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ および $NH_4H_2PO_4$ を用いた含浸法によりリン添加ロジウム(Rh-P)触媒を調製した。担体には SiO_2 を用い、担持量は Rh: 5.0 wt.%、P: 1.5 wt.%とした。蒸発乾固後に乾燥し、500℃で空気中 4 時間焼成した。なお、同様の方法で Rh 触媒も調製した。

触媒活性は常圧固定床流通式反応装置を用いて評価した。触媒の前処理として He 処理(500℃)および H_2 還元(450～650℃)を行った。前処理した触媒を H_2 気流中 350℃に保持し、BT+1-C6'のn-デカン溶液を流通することで HDS 反応を行った。生成物はガスクロマトグラフにより分析した。

3. 結果と考察

Table 1 に Rh および Rh-P 触媒による選択的 HDS 反応の結果を示す。Rh 触媒では、還元温度によらず BT 転化率、1-C6'転化率およびヘキセン(C6')残存率は一定であった。Rh-P 触媒では還元温度 550 °C で最大の BT 転化率が得られた。この触媒を 500 °C 以上で還元すると、Rh_2P 相が生成することを XRD パターンから確認した。そのため、高い BT 転化率は活性相である Rh_2P の生成に起因するといえる。また、この際の BT 転化率は Rh 触媒および硫化 CoMoP 触媒よりも高かった。一方で、還元温度 600 °C 以上で BT 転化率は低下した。これは、Rh_2P のシンタリングと P の被覆で説明できると考えられる。また、還元温度の上昇にともない、C6'残存率は向上した。とくに BT 転化率が同等の還元温度 450℃と 600℃では、C6'残存率は 10 ポイントほど異なるため、リン化により C6'残存率が向上していると判断できる。しかし、Rh 触媒とは BT 転化率が著しく異なるため、W/F を制御し、C6'残存率について詳細に評価した。BT 転化率約 65%付近での C6'残存率は、Rh 触媒では 85.0%だったが、Rh-P 触媒では 91.5%であった。この Rh-P 触媒の結果は硫化 CoMoP 触媒(C6'残存率 89.1%)よりも優れていた。

以上のことから、Rh-P 触媒の高い選択的 HDS 活性は、Rh_2P の生成に起因すると判断した。

1) Y. Kanda et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **386**, 171 (2010).
2) Y. Kanda et al., *Catalysts*, **8**, 160 (2018).
3) T. Komatsu, S. Furukawa, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **63**, 336 (2020).

Table 1 Effect of reduction temperature on 1-C6' conversion, product selectivities, and C6' remaining rate in selective HDS of BT and 1-C6' mixture over Rh and Rh-P catalysts.

Catalyst	Reduction temperature (°C)	BT conversion (%)	1-C6' conversion (%)	C6' remaining rate (%)
Rh	450	43.6	92.8	92.6
	550	42.0	91.8	92.1
Rh-P	450	86.7	93.9	75.6
	550	94.1	93.7	79.6
	600	83.3	93.1	86.1

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

XAFS 測定による HDS 触媒の硫化挙動解析

（日揮触媒化成[*1]・九州大学[*2]・島根大学[*3]）
○松元 雄介[*1]・藤野 李紗[*1]・田川 和成[*1]・関 浩幸[*1]・杉山 武晴[*2]・永長 久寛[*2]・久保田 岳志[*3]

1. 緒言

石油精製における水素化処理触媒の活性点は、硫化モリブデンのエッジサイトに Co や Ni が配位した Co(Ni)MoS 相と言われており [1]、前処理硫化によって発現する。高水素化、高脱硫、高脱窒素が求められる高度な触媒設計のためには、活性点の詳細構造解析が重要であり、これまでに様々なアプローチがなされてきた。しかしながら、硫化工程の解析はその手法だけでなく設備的にも難しい側面があり、未だに不明な点が多い。とりわけ、Co、Ni および S の微細構造状態についての情報は多くはない。

以上を背景に、シンクロトロン放射光を用いた K-edge 透過 XAFS 測定によって、触媒の in-situ 環境下での硫化挙動解析を試みた。本研究では、2 つのタイプの CoMoP 系触媒を用い、硫化過程による Co と S の変化を観察した。

2. 実験

活性金属構造の解析は、焼成物系と乾燥物系の軽油脱硫向け CoMoP 触媒 2 種（日揮触媒化成製）を対象に実施した。両触媒は共含浸法にて担持活性金属量が同一となるよう調製した。

XAFS の測定は、2-4keV の X 線を利用できる九州大学シンクロトロン光利用研究センターの九州大学ビームライン SAGA-LS を用いた。測定サンプルは適切な厚みになるように成型し、in-situ で 2000 ppm H_2S/Ar 気流中で 673K までの昇温処理中に Co と共に S の K 端スペクトルを測定した。

また同触媒の水素化脱硫反応実験は、4,6-DMDBT をモデル物質として用い、オートクレーブにて初期水素圧 4MPa、623K で 3h の条件で実施、生成油の分析は GC にて行った。

3. 結果および考察

両触媒の室温硫化処理前と 573K で硫化処理した Co K 端 XANES スペクトルを図 1 に示す。ここで 7725 eV 付近の極大ピークは Co^{2+}カチオンすなわち CoO の存在と関連付けられることが知られている [2]。触媒間でスペクトルを比較すると焼成物系では硫化後でもこのピークが残存した一方乾燥物系では消失していることから、Co の硫化難易が大きく異なることがわかる。一般的に乾燥物系の方が高い HDS 活性を発揮できる傾向にあるため、このように未硫化部分の少ない硫化構造の違いが触媒性能に影響すると推測できる。

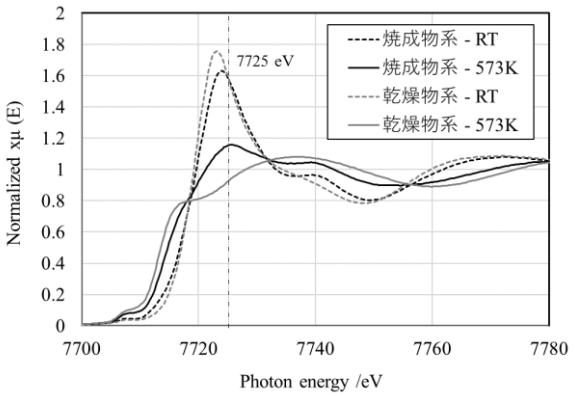


図 1. Co K 端 XANES スペクトル

図 2 には、それぞれ 373K で硫化後に測定した S K 端 XANES スペクトルを示す。ここで 2471 eV のピークは Mo や Co 硫化物の S^{2-}、2482 eV のピークは 6 価の S すなわち SO_4^{2-}の化合物と推定されるが触媒間で 2482 eV のピークに僅かな違いが観察された点が興味深い。乾燥物系では硫化挙動や担体との相互作用の調整のために触媒調製時に有機化合物を使用しており、その有機化合物由来の酸素原子による影響が考えられる。なお、このピークは高温での硫化処理での消失を確認した。

発表では、in-situ 環境下での硫化挙動解析方法とその結果の詳細、モデル反応評価結果を踏まえての触媒設計と活性点構造について言及する。

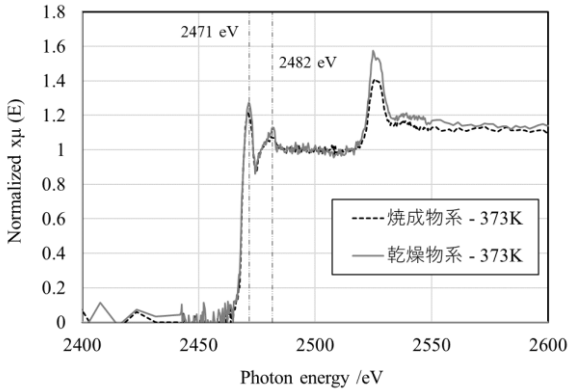


図 2. S K 端 XANES スペクトル

1) H.Topsoe et al., J. Catal. 249 (2007) 220-233
2) T. Kubota et al., Appl. Catal., 373 (2010), 214-221

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Heavy oil

[2D10-2D13] Heavy oil (1)

Chair:Koichi Matsushita(ENEOS Corp.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D10] Development of High Performance Catalyst for Residue Hydro demetallization

○Kenji Yamane[1], Hiroshi Shintaku[1], Yusuke Matsumoto[1] （1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd.）

1:00 PM - 1:15 PM

[2D11] Improvement of desulfurization activity by pre-add saturated fatty acids prior to active metal addition

○Soichiro Tokitsu[1], Kazuyuki Komori[1], Hikaru Yamada[1], Masaaki Haneda[2] （1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology）

1:15 PM - 1:30 PM

[2D12] Effect of phosphorus and zinc on alumina support used in hydrodesulfurization catalyst

○Hikaru Yamada[1], Kazuyuki Komori[1], Masaaki Haneda[2] （1. Cosmo Oil Co., Ltd. , 2. Nagoya Institute of Technology）

1:30 PM - 1:45 PM

[2D13] Development of residue hydrodesulfurization catalysts with zinc-titanium or zinc-boron additions

○Shin-ya Suzuki[1], Hikaru Yamada[1], Kazuyuki Komori[1], Masaaki Haneda[2] （1. COSMO Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology）

1:45 PM - 2:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

高性能な新規直脱脱メタル触媒の開発

（日揮触媒化成）○山根　健治・新宅　泰・松元　雄介

1. 緒言

残油水素化脱硫（直脱）装置は、重質油の燃料生産および RFCC 装置における原料精製の役割を担っており、製油所の収益向上にとって重要である。特に近年、重質油処理量や VR ブレンド比率の増加に対応するため、原料油中のメタル分（バナジウムやニッケル）をより一層除去処理可能な高い脱メタル能を持つ直脱触媒システムが求められている。当社はこれまでに、高度に細孔分布を制御することで高い脱メタル性能を持たせた CDS-RS シリーズを直脱脱メタル向けに開発し、国内外の製油所に使用頂いてきた。

今回、更に調製法を改良した細孔径制御担体の適用により、メタル分を多く含むアスファルテン分子を効率よく分解する高脱メタル機能を有する触媒 CDS-RS431（以下 RS431）を新たに開発・工業化した。本発表では、新触媒 RS431 の触媒設計の特徴及びこの触媒を含むシステムの反応特性について報告する。

2. 実験

触媒は、押出成形した焼成済みペレット担体に活性金属溶液をポアフィリング法で含浸担持し、空気中で焼成することで調製した。触媒細孔径は、水銀圧入法（カンタクローム社製　ポアマスターGT-60）によって微分細孔容積分布を測定した。

触媒活性の評価には流通式固定床反応装置を用いた。充填した触媒を予備硫化した後に、中東系常圧残油を主体とした原料油を通油し、各運転条件での生成油を得た。

触媒は上流側から脱メタル/トランジション触媒/脱硫触媒の順で積層し、開発触媒は中段部に充填した。触媒活性は当社既存触媒 CDS-RS420（以下 RS420）との相対活性で評価した。

3. 実験結果および考察

新触媒 RS431 のコンセプトは、メタル分を多く含むアスファルテン分子を効率よく分解する 15～25nm の細孔径割合を多く有する担体設計とした。均一かつ大細孔を有する担体をトランジション触媒部に適用することで、直脱システムの脱メタル性能及び耐メタル性が向上し、さらに生成油のアスファルテン分が低下することで後段の FCC での反応性向上も期待できると考えたものである。

本コンセプトを基に開発した担体の水銀ポロシメーター測定から求めた細孔径に対する細孔容積の割合を図 1 に示す。開発担体では、脱メタル反応に寄与する細孔径 15～25nm の細孔容積の増加を観察し、コンセプト通りの大細孔径担体の調製を確認出来ている。

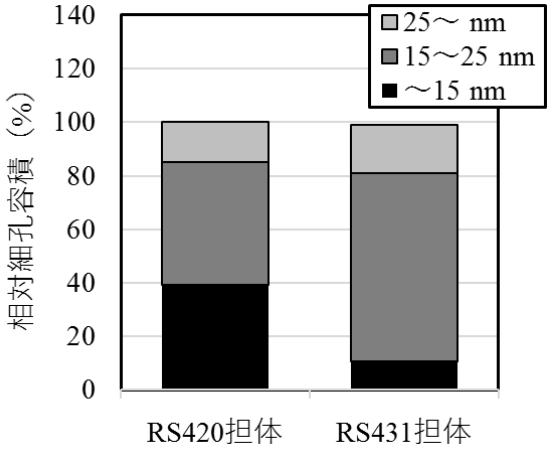


図 1. 担体の相対細孔容積の比較

続いて表 1 には、開発触媒のベンチ装置での初期活性評価結果を示す。開発触媒 RS431 を新トランジション部に適用したシステムでは、既存の RS420 適用システムと比較して脱メタル活性で 26%、脱アスファルテン活性で 41%もの向上を示す結果が得られた。担体の大細孔径化がアスファルテン分解と脱メタル反応の促進に寄与したと考えられる。更には、重質油を用いた加速劣化試験により、耐メタル性と脱メタル性能が向上することを確認している。このような脱メタル選択性の高い触媒を組み合わせることで、各製油所での多くのニーズに対応することが可能になることが期待できる。

発表では、開発触媒のより詳細な物性や反応試験結果についても紹介する。

表 1. 各触媒システムの初期活性評価結果

	相対活性 (%)		
	脱硫	脱メタル	脱アスファルテン
RS420適用システム	100	100	100
RS431適用システム	99	126	141

反応条件：LHSV = 0.3 (h^{-1}), PH_2 = 13.5 (MPa), H_2/Oil = 800 (Nm^3/kl), 運転温度 = 370 (℃)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

飽和脂肪酸添加による重質油脱硫触媒活性の向上

（コスモ石油*、名工大**）○時津総一郎(ときつそういちろう)*、小森一幸(こもりかずゆき)*、山田晃(やまだひかる) *、羽田政明(はねだまさあき)**

1. 背景

近年、重質油の需要が減退しているなか、直接脱硫装置では重質油を処理し、脱硫、分解することで、付加価値の高い中間品を製造している。処理能力の向上のためにはより高活性な触媒が求められており、さらなる触媒活性の向上方法を検討していたところ、飽和脂肪酸を固体酸触媒担体に添加することで、活性金属の分散性が向上することが報告された [1)]。この効果を用いることで、重質油脱硫触媒においても同様に活性金属分散性を向上させ、重質油脱硫触媒の活性が向上できると考え、活性金属担持前に飽和脂肪酸を添加する方法による脱硫触媒の活性向上を検討した。

2. 試験方法

飽和脂肪酸としてミリスチン酸を 2-ブタノールに溶解し、アルミナ担体に含浸法にて添加後、120℃で減圧乾燥し 2-ブタノールを除去した。この担体にさらに活性金属として Ni、Mo を担持し、表 1 の触媒を調製した。また比較対象としてミリスチン酸を添加しない触媒 B を調製した。活性金属担持量は各触媒とも同量で調製した。

表 1　調製した触媒の詳細

Cat.	Fatty acid	C No.	Add.
A	Myristic	14	2mol%
B	None	—	—

ミリスチン酸添加による金属の分散性を確認するために、活性金属担持後の触媒流通式触媒前処理装置を用い、硫化水素/水素混合ガスの流通下、400℃で 6 時間の硫化処理を行い、触媒上の Mo を MoS_2 とした後、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて MoS_2 の層状構造を観察した。さらに脱硫触媒活性を比較するために、この触媒を固定床流通式の評価装置内で硫化水素を用いて硫化後、常圧残油と減圧残油の混合油を用いて脱硫活性を比較した。

3. 結果と考察

3.1. TEM 観察

図 1 に Cat. A の、図 2 に Cat. B の TEM 観察結果を示す。また表 2 に TEM による MoS_2 構造の解析結果を示す。

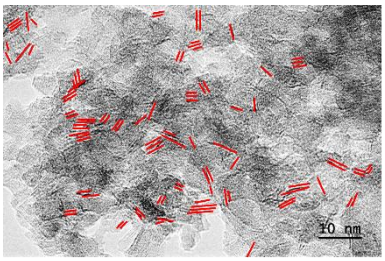


図 1　Cat. A の MoS_2 構造の分布

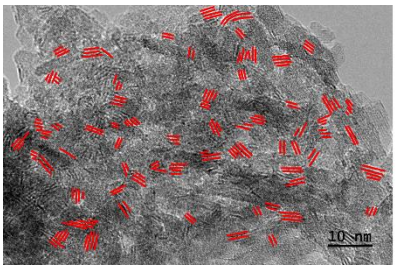


図 2　Cat. B の MoS_2 構造の分布

表 2　TEM による MoS_2 構造観察結果

Fatty acid	Length nm	Layer No.
Cat. A (Myristic)	3.2	2.2
Cat.B（None）	2.8	2.5

表 2 のようにミリスチン酸を添加することで、MoS_2 層が伸び、層数が減少することが確認された。

3.2. 脱硫活性評価

Cat. A の脱硫活性は Cat. B に対して、反応速度比で約 1.1 倍の活性を示した。

4. 結論

活性金属担持前にミリスチン酸を添加することで、活性金属の分布が高分散化され、より高活性な触媒を得ることができた。

参考文献
1)張文コン他、化学工学会第 80 回年会 D304（2015）

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

リンと亜鉛が水素化脱硫触媒に使用するアルミナ担体へ与える影響

（コスモ石油*・名古屋工業大学**）○山田 晃（やまだ ひかる）*・小森 一幸（こもり かずゆき）*・羽田 政明（はねだ まさあき）**

１．緒言

重油の需要減少が予想される中、重油を軽質油へ効率良く変換する技術が求められている。その一つとして、水素化脱硫装置において高温で重油を水素化分解するマイルドハイドロクラッキング(MHC)がある。MHCの様な高温下ではコーク生成が助長されることから、触媒が劣化しやすい。我々はこれまで担体へのZn添加がコーク劣化抑制に有効であり、活性金属添加時に用いるPとZnの相互作用により酸強度が低減している可能性を確認した[1)]。また、過去の検討より、担体焼成温度を変化させたときのZn-Al複合酸化物の形成が触媒活性に影響を与えていることからアルミナ担体との相互作用も示唆されている[2)]。

本発表では、PとZnさらにはアルミナ担体との相互作用について確認するために、焼成温度、添加元素を変化させたサンプルを調製し、担体へ与える影響からコーク抑制要因を考察した。

２．実験

２．１　担体調製

P試薬やZn試薬を純水に溶解させ、担体細孔容積相当量の含浸液を作成し、担体に含浸させた。作成担体はγ-Al、γ-Al+P、γ-Al+Zn、γ-Al+Zn+Pとし、焼成温度を600℃、700℃、800℃とした。

２．２　分析条件

NH_3TPDは粉末状サンプルを酸素1時間、He1時間600℃で前処理した。その後、5% NH_3/He1時間流通させ、Heパージを30分100℃で行い、NH_3を吸着させた。脱離挙動はHe流通下にて600℃まで10℃/minで昇温し、脱離ガスを質量分析計により連続分析した。

ピリジンIR、CO吸着IR共にディスク状に成型したサンプルを酸素中600℃で1時間処理後、さらに600℃で排気処理を実施した。排気後は室温でピリジン/COを10Torrで導入した。

３．結果および考察

３．１　XRD測定結果

XRDより焼成温度影響を確認した。Znが添加されたγ-Al+Zn、γ-Al+Zn+Pでは、Zn-Al複合酸化物の生成を確認した。また、P添加により、焼成温度を上げてもγ-Alの半値幅が小さくならず、焼結を抑制する効果を確認した。しかし、どの担体も焼成温度によるピーク位置は変化しないため、相変化は無い。よって、600℃以上の焼成は結晶性の変化による担体表面積/細孔容積への影響のみと考えられる。

３．２　担体酸特性評価

XRDピーク位置に変化がないことから、600℃のサンプルのみを分析した。図1にNH_3TPD、図2にピリジン吸着IRの結果を示す。

図1では脱離温度が高いほど、酸強度が強いことを示すが、Pを添加したγ-Al+P、γ-Al+P+Znで250℃以上の酸量減少を確認した。

図2では、酸点の性質を把握することができる。γ-Al+PではB酸が出現し、Zn添加(γ-Al+P+Zn)によりB酸の低減を確認した。

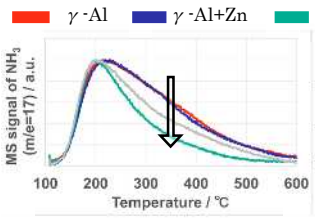


図 1 NH_3TPD 結果

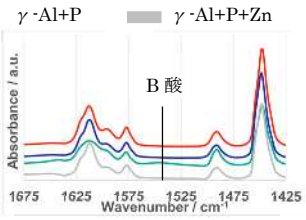


図 2 ピリジン吸着 IR 結果

次に、L酸の特性を把握するために、CO吸着IR測定を実施した(図3)。CO吸着は高波数であるほど、強酸である。γ-Al+Zn、γ-Al+Pでは、強いL酸(2231cm^{-1})が残存しているが、γ-Al+Zn+Pでは2231cm^{-1}の消失を確認した。

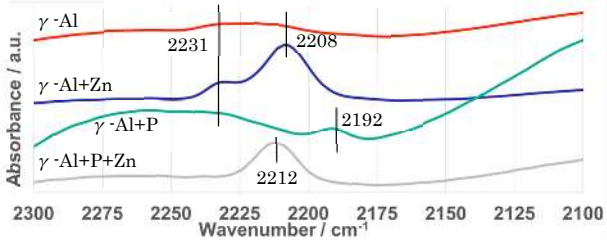


図 3 CO 吸着 IR 結果

３．３　考察・まとめ

B酸点の低減やL酸性質の変化からアルミナ担体上でZnとPは相互作用していると考えられる。B酸点はβ水素脱離により発生したオレフィンの縮合によるコーク生成に寄与する。L酸はコーク前駆体と担体の結合の強さ、コーク生成しやすさに影響する。よって、Zn,P相互作用によるコーク抑制の要因は担体の酸性質変化（B酸点の低減、強L酸の消失）であると考えられる。

1)　第51回石油・石油化学討論会　山田 晃
2)　第50回石油・石油化学討論会　鈴木 伸也

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

亜鉛-チタンまたは亜鉛-ホウ素添加直接脱硫触媒の開発

(コスモ石油*・名古屋工業大学**) ○鈴木 伸也(すずき しんや)*・山田 晃(やまだ ひかる)*・小森 一幸(こもり かずゆき)*・羽田 政明(はねだ まさあき)**

1. 緒言

我々は、これまでの直接脱硫触媒(直脱触媒)高性能化に向けた技術開発により、担体への亜鉛の添加が直脱触媒のコーク劣化抑制や脱残炭選択性向上に有効であることを見出し、開発触媒にて実証している[1)]。さらに、この添加効果が主に亜鉛の水素分子解離能に由来する水素化能力の向上によることを確認した[2)]。

本研究では、更なる脱硫性能の向上を目的とし、新規添加物系亜鉛添加直脱触媒の開発を実施した。

2. 実験

新規添加物としては、亜鉛による水素分子解離反応や生成した活性水素原子のスピルオーバー[2)] (担体表面上への拡散・移動および脱硫活性点への供給)の効率化に寄与すると推測される、チタンおよびホウ素を選定した。

まず、チタンまたはホウ素を含む水溶液を亜鉛およびリンを混練したアルミナ担体に含浸・焼成することで、亜鉛-チタン担体および亜鉛-ホウ素担体を調製した。

次に、各担体にニッケルおよびモリブデンを含む水溶液を含浸・焼成することで、亜鉛-チタン触媒および亜鉛-ホウ素触媒を調製した。

調製した各触媒について、ベンチ評価装置を用いた触媒性能評価を実施した。原料油には常圧残油または常圧残油と減圧残油の混合油を用い、加速劣化条件における脱硫活性を比較した。

また、各担体、触媒、使用後触媒、および気相硫化触媒について、種々のキャラクタリゼーションを実施した。

3. 結果および考察

3.1 触媒性能評価

新規添加物系触媒では、初期活性が同等～やや低下する傾向が見られた(図1)。これは、添加物によって担体の表面積が低下し、脱硫活性金属(ニッケルおよびモリブデン)の分散性も低下したため等と推察される。

但し、新規添加物系触媒では運転初期の急激な活性劣化が抑制されており、結果的に安定期の脱硫活性は基準触媒と比較して1.2～1.3倍程度向上した。これは、新規添加物により亜鉛添加直脱触媒のコーク劣化耐性がさらに向上したためと考えられる。

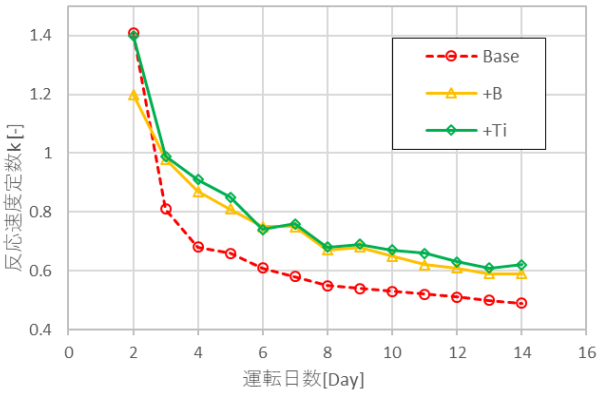


図 1. ベンチ触媒性能評価結果

3.2 触媒キャラクタリゼーション

新規添加物による性能向上の機構を解明するため、各気相硫化触媒について、重水素をプローブ分子としたIR測定を実施した。本法では、担体アルミナ上のOH基における水素⇔重水素交換速度を観測することで、間接的に重水素分子の解離速度を評価する。

結果として、新規添加物の存在によってOD基(2600 cm^{-1}付近)のスペクトル強度に増大が見られた(図2)。このことから、チタンおよびホウ素による水素解離能および水素化能の向上が推測される。

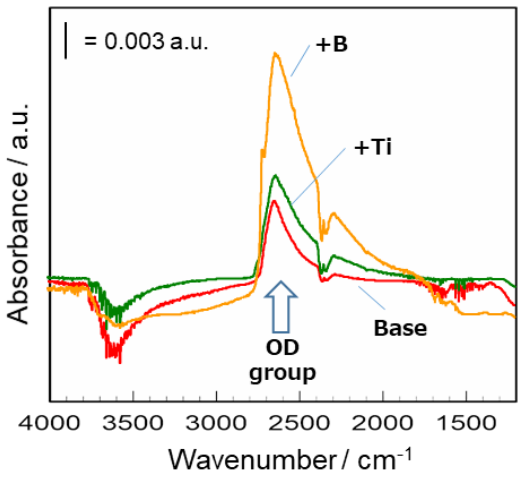


図 2. 重水素プローブ IR 測定結果

1) Nakajima, N., *et al.*, *Jpn. Petrol. Inst.*, **56**, (6), 388(2013).
2) 鈴木ら，第49回石油・石油化学討論会 1D01, 2019

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Heavy oil

[2D14-2D16] Heavy oil (2)

Chair:Yasuharu Kanda(Muroran Inst. of Technology)

Fri. Oct 28, 2022 2:15 PM - 3:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D14] Effect of hydrothermal treatment of alumina support on hydrodesulfurization catalytic activity

○Shunsuke Takahashi[1], Hikaru Yamada[1], Shin-ya Suzuki[1], Kazuyuki Komori[1], Masaaki Haneda[2]
（1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology）

2:15 PM - 2:30 PM

[2D15] Optimization of physical properties of guard catalysts in cracked heavy oil hydrodesulfurization unit

○DAISUKE USUI[1], TSUBASA SEKINE[1], KOJI TSUJI[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd）

2:30 PM - 2:45 PM

[2D16] Constructed a method for estimating catalyst performance of Hydrodesulfurization unit

○Tsubasa Sekine[1], Usui Daisuke[1], Koji Tsuji[1] （1. Cosmo Oil Co.,Ltd. ResearchDevelopment Center ）

2:45 PM - 3:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

アルミナ担体の水熱処理による水素化脱硫触媒活性の影響

（コスモ石油*・名工大**）○髙橋 駿佑*・山田 晃*・鈴木 伸也*
小森 一幸*・羽田 政明**

1．緒言

重油の需要減少が予想される中、重油を軽質油へ効率良く変換する技術が求められている。その一つに既存の直接脱硫(直脱)装置で常圧残油に加えて、より重質な減圧残油を混合処理し、生成油を流動接触分解装置によりガソリン留分に変換するプロセスが挙げられる。減圧残油の混合処理では目的の生成油性状のためにより厳しい反応条件が求められるので、高性能触媒の開発に対する期待は非常に大きい。

直脱触媒は、活性金属である Mo、Ni と S が相互作用した活性サイト（Ni-Mo-S）上で脱硫反応が進行する。この活性サイト上の Ni は硫化前の触媒上の八面体配位した Ni の数と同数である[1]。そのため八面体配位 Ni の増加は、活性サイトの増加に寄与する。触媒担体（γ-アルミナ）への含浸において Ni は L 酸点に八面体配位する[2]。γ-アルミナの L 酸点は格子欠陥であるため[3]、意図的に格子欠陥を作ることで L 酸点を増加させることができる。そこで本発表では格子内 Al を脱落させたγ-アルミナを担体とした脱硫触媒を調製し、脱硫活性および触媒表面状態に及ぼす影響について検討した。

2．実験

2．1 触媒調製

水熱処理を行っていない担体(Car.0)と、高温、水蒸気雰囲気下で 6 時間の水熱処理を行った担体を用いて、$NiMo/Al_2O_3$ 触媒を含浸法にて調製した。担体への水熱処理の温度は 400℃(Car.1)、600℃(Car.2)、800℃(Car.3)とした。それぞれの担体を用いて調製した触媒を Cat.0、Cat.1、Cat.2、Cat.3 とする。

2．2 分析条件

ピリジン吸着 IR はディスク状に成型したサンプルを酸素中 600℃で 1 時間処理後、さらに 600℃で排気処理を実施した。排気後は室温でピリジンを 10Torr で導入した。

2．3 脱硫活性評価

固定床流通式のリアクターを用いて各触媒の脱硫活性を評価した。原料油には常圧残油と減圧残油の混合油を用い、運転温度を一定にして評価を行った。

3．結果および考察

3．1 担体分析結果

XRD から、担体への水熱処理によってピーク位置の変化は確認されなかった。そのため、水熱処理による担体の相変化はない。また担体のピリジン吸着 IR の結果を図 1 に示す。400℃で水熱処理した担体は L 酸量が増加したが、600℃、800℃では減少した。

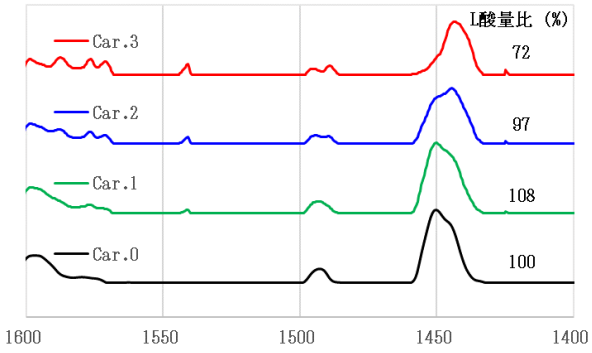


図 1　ピリジン吸着 IR 結果

3．2 脱硫活性評価

脱硫活性評価の結果を表 1 に示す。Cat.0 と比較して Cat.1 の活性は向上したが、Cat.2、Cat.3 は低下している。しかし、Cat.1、Cat.2、Cat.3 ともに Cat.0 と比較して表面積当たりの活性が向上していた。また表面積当たりの活性は、水熱処理温度に関わらず同程度であった。

表 1　脱硫活性評価結果

	反応速度定数比 (%)	表面積比 (%)	単位表面積当たりの反応速度定数比 (%)
Cat.0	100	100	100
Cat.1	107	97	109
Cat.2	83	77	111
Cat.3	55	50	111

3．3 考察・まとめ

焼結では L 酸量は増加しないため、L 酸量の増加は水熱処理によるものと考えられる。また水熱処理は、同時に表面積の減少を引き起こしていると考えられる。Car.2、Car.3 では水熱処理による L 酸量の増加を表面積の減少によるピリジン吸着サイトの減少が上回ってしまったと推測される。さらに、脱硫活性は表面積に比例するため、L 酸量の増加による活性向上を表面積の減少による活性低下が上回ったため、Cat.2、Cat.3 は活性が低下したものと考えられる。また表面積当たりの活性の向上は水熱処理温度によらず同程度であると考えられる。

1) H. Topsøe, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 25(1986)
2) C. T. J. Mensch, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4961(1988)
3) S. G. Hindin, S. W. Weller, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1506 (1956).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

分解重油水素化脱硫装置におけるガード触媒の物性最適化検討

（コスモ石油）○薄井 大輔、関根 翼、辻 浩二

1. 緒言

重質油熱分解装置(コーカー装置)ではSi系の泡消剤を使用する。それに起因し、本装置の生成油には Si 化合物が混入する。また、この Si 化合物は下流に位置する水素化脱硫装置の触媒の永久被毒物質であり、触媒上に Si 化合物が堆積すると触媒性能が低下することが知られている[1]。そこで、コーカー装置由来の油を処理する分解油水素化脱硫装置触媒床の上層部には、Si 除去を目的としたガード触媒を充填し、下層部の触媒へ Si をリークさせない運用を指向する。

分解油水素化脱硫装置はナフサセクション/軽油セクション/重油セクションの3つで構成されており、ナフサセクション/軽油セクションでは触媒の Si 捕集能力は比表面積に依存することが知られている[2) 3)]。一方、重油セクションでは触媒物性と Si 捕集能力に関する知見は報告されていない。そこで本報では、重油セクション(分解重油水素化脱硫装置)における最適触媒充填系を決定する一助とすべく、物性の異なる8種の触媒のSi捕集能力を評価し、ガード触媒の最適物性について検討した結果を報告する。

2. 実験

2. 1 評価触媒

評価に使用した8種の触媒銘柄と組成を表1に示す。触媒 A～触媒 G は $NiMo/Al_2O_3$ 触媒を用いた。また触媒 H は金属が担持されていない Al_2O_3 担体を用いた。触媒 A～触媒 G では比表面積および細孔径を変化させ、NiMo 担持量は同一とし、触媒 E～触媒 G は担体内に ZnO と P_2O_5 を混練した触媒とした。

表1 評価触媒

触媒銘柄			A	B	C	D	E	F	G	H
組成	MoO_3	質量%	12.0	11.8	12.2	12.0	12.4	12.1	12.1	0.0
	NiO	質量%	4.1	4.2	4.1	4.1	3.9	3.8	3.9	0.0
	ZnO	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	3.4	3.4	3.4	0.0
	P_2O_5	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	1.0	0.0
	SiO_2	質量%	0.1	0.2	0.2	1.1	0.1	0.1	0.2	1.3

2. 2 Si 堆積試験

固定床流通式のパイロットプラントで各触媒の Si 捕集能力を評価した。評価には実装置より採取した原料油を用い、運転条件は実装置運転条件相当とした。また、評価期間は原料油 Si 濃度と生成油 Si 濃度が同一となるまでとし、評価済み触媒の Si 堆積量は、ICP 発光分光分析装置(ICP-AES)を用い分析した。

3. 結果

表2に評価済み触媒の Si 堆積量を示す。触媒 A と触媒 E の Si 堆積量が 10.8 質量%であり、他の触媒に対し高い結果となった。一方、触媒 D と触媒 H の Si 堆積量は、それぞれ 8.4 質量%と 7.8 質量%と低い結果であった。

表2 評価済み触媒の Si 堆積量

触媒銘柄			A	B	C	D	E	F	G	H
物性	細孔容積	mL/g	0.69	0.60	0.71	0.53	0.61	0.61	0.59	0.63
	平均細孔径	nm	10.2	8.5	12.2	6.2	9.9	11.7	8.5	5.8
	比表面積	m^2/g	269	277	246	345	233	196	258	389
Si堆積量		質量%	10.8	10.1	10.0	8.4	10.8	10.6	10.2	7.8

次にSi堆積量と触媒の物理性状の関係を整理すると、図の通り平均細孔径とSi堆積量の関係に相関があり、平均細孔径が約 10.0nm の触媒が最大の Si 捕集能力を示した。また、それ以上の増減では Si 堆積量が減少し、平均細孔径に最適値が存在することがわかる。

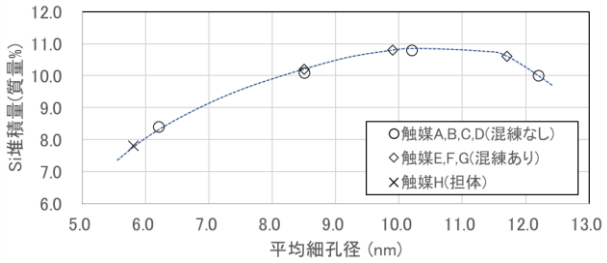


図 平均細孔径と Si 堆積量の関係

4. 考察

分解油水素化脱硫装置に混入する Si 化合物の種類は、各セクションの原料油の沸点範囲に応じ異なる。沸点が低いナフサセクション/軽油セクションでは、分子サイズが小さい環状シロキサン類が原料油に混入する。一方、本評価で検討した重油セクションでは、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン、オクタデカメチルシクロノナシロキサン等の分子サイズが大きい環状シロキサン類が混入する。そのため、重油セクションでは、触媒の細孔径が極端に小さいと触媒ペレット内部まで Si 化合物が細孔内を拡散せず、十分に Si が捕集されない。一方で細孔径が大きすぎると、Si 化合物の細孔内拡散は起きるものの、触媒表面の吸着サイト自体が少ないため、触媒の Si 捕集能力は低下すると考える。

1) Rasmus Breivik etc. , Haldor Topsøe,
Coker naphtha hydrotreating, digital refining, Jan-2008
2) P.Perez-Romo etc., Appl.Catal.A.Gen,485 (2014) 84-90
3) K.A.Nadena etc., Catalysis Today, 329 (2019) 53-62

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

分解重油水素化脱硫装置における触媒性能推定方法の構築

（コスモ石油）○関根 翼、薄井 大輔、辻 浩二

1. 緒言

分解重油水素化脱硫装置には重質油熱分解装置で用いる消泡剤由来のシリコン化合物（以下、Si）が原料油中に混入する。脱硫触媒に Si が堆積すると、触媒性能の低下が引き起こされることが知られている [1]。製油所において計画外の装置停止は多大な損害を発生させることから、触媒性能を最大限引き出しつつ、最適な触媒交換時期を決定する必要がある。そこで本発表では、Si 堆積による触媒性能低下影響を考慮した触媒性能推定ツール（脱硫シミュレーター）を構築し、本装置の運転最適化に活用した事例を報告する。

2. 検討内容

まず固定床流通式のベンチプラントを用い、コーク被毒による触媒の劣化モデル（以下、コーク劣化モデル）を構築した。なお、この検討では Si を含有していない実装置原料油を評価油とし、コーク劣化モデルの構築に必要な各種パラメーターを採取した。

次にこのコーク劣化モデルをもとに、実装置に適用した脱硫シミュレーターVer.1 を作成した。そして、推定結果と実装置の要求温度推移の比較を行い、精度/解離を評価したうえ、Si 被毒による触媒の劣化モデル（以下、Si 劣化モデル）を組み込み、Si 被毒を考慮した脱硫シミュレーター（以下、脱硫シミュレーターVer.2）を構築した。

3. 結果

3. 1 コーク劣化モデルの構築

失活しやすい活性種と失活しにくい活性種の2種の活性点が存在すると考え、それぞれの活性種が一次的に劣化すると仮定したコーク劣化モデルを構築した。

3. 2 脱硫シミュレーターVer.1 の精度評価

構築したコーク劣化モデルをもとに脱硫シミュレーターVer.1 を作成した。そのシミュレーターを用いた推定結果と実装置の要求温度推移を比較した結果を図1に示す。

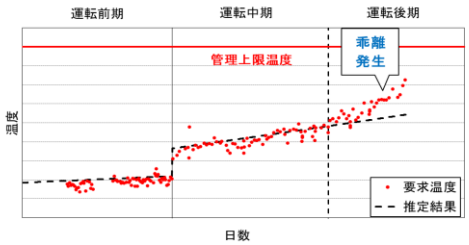


図1 推定結果と実装置要求温度推移の比較

運転前期～中期にかけては推定結果と要求温度推移はほぼ一致した推移を示したが、運転後期の部分で要求温度の方が高く推移する乖離が認められた。この乖離は、Si 被毒による触媒性能低下影響を脱硫シミュレーターVer.1 に組み込んでいないことで生じたと考え Si 劣化モデルを構築し、脱硫シミュレーターVer.1 に組み込むこととした。

3. 3 Si 劣化モデルの構築

Si 被毒による劣化は、Si 堆積による活性点の被覆と細孔閉塞による硫黄化合物の拡散阻害により起こると考え、重質油の拡散性劣化モデルとして提案されている劣化式を応用することとした [2]。

3. 4 脱硫シミュレーターVer.2 の精度評価

劣化式を「コーク劣化モデル」と「Si 劣化モデル」の 2 種を組み合わせた式として再構築し、脱硫シミュレーターVer.2 を作成した。

図2に作成した脱硫シミュレーターVer.2 の精度を評価した結果を示す。図2より運転後期においても推定結果と要求温度推移は、ほぼ一致した推移であり、脱硫シミュレーターVer.2 の推定精度が高いことがわかる。

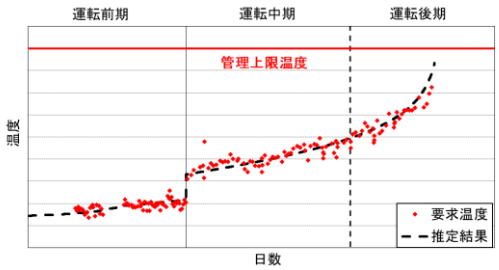


図2 脱硫シミュレーターVer.2 の精度評価

4. まとめ

脱硫シミュレーターVer.2 は当該装置特有の劣化ファクターである「Si 堆積による被毒」を考慮したものであり、その因子を脱硫シミュレーターVer.1 に組み込むことで触媒性能を精度良く推定することが可能となった。現在の装置運転状況に対しても、脱硫シミュレーターVer.2 は精度良く触媒性能を推定できており、運転計画の策定や計画的な触媒交換時期の推定に活用できる。

1) Rasmus Breivik etc. , Haldor Topsøe,
Coker naphtha hydrotreating, digital refining, Jan-2008
2) 出井一夫 ,化学工学論文集 ,第 21 巻第 6 号 (1995)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Petroleomics

[2D17-2D22] Petroleomics

Chair:Shigeki Nagamatsu(JEPLAN, Inc.)

Fri. Oct 28, 2022 3:15 PM - 4:45 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D17] Development of technologies to reduce CO2 emissions from refineries

○Hiroshi Kato[1], Kiyoshi Sase[1], Teruo Suzuki[1], Kotaro Matsumoto[1], Keita Katano[1] （1. Japan Petroleum Energy Center）

3:15 PM - 3:30 PM

[2D18] Development of machine-learning model to predict crude oil molecular information for CDU real-time optimization (Part 1)

○Jumpei Yoshizuka[1], Hiroaki Taniwaki[1], Masumi Hashimoto[2], Kotaro Matsumoto[2], Hiroshi Kato[2], Hiromasa Kaneko[3] （1. Meiji University Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, 2. Japan Petroleum Energy Center (JPEC) Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory, 3. Meiji University Department of Applied Chemistry, School of Science and Technology）

3:30 PM - 3:45 PM

[2D19] Improving accuracy of estimated distillation curve with FT-ICR MS data

○Keita Katano[1], Teruo Suzuki[1], Kotaro Matsumoto[1], Hiroshi Kato[1] （1. Japan Petroleum Energy Center）

3:45 PM - 4:00 PM

[2D20] Development of model for analysis of fouling in heat exchanger by co-processing of renewable feeds (part1)

○Kiyoshi Sase[1], Teruo Suzuki[1], Hiroshi Kato[1] （1. Japan Petroleum Energy Center Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory）

4:00 PM - 4:15 PM

[2D21] Average molecular structure analysis of fouling deposits in crude oil refineries

○Eri Fumoto[1], Toshihiro Kakinuma[1], Shinya Sato[1], Masato Morimoto[1], Toshimasa Takanohashi[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

4:15 PM - 4:30 PM

[2D22] Hierarchical structure analysis of foulant using scattering methods

○Takeshi Morita[1], Eri Fumoto[2], Masato Morimoto[2], Ryuzo Tanaka[3,4], Teruo Suzuki[4] （1. Chiba University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 4. Japan Petroleum Energy Center）

4:30 PM - 4:45 PM

©The Japan Petroleum Institute

製油所の脱炭素化に向けた技術開発

（ＪＰＥＣ）○加藤洋（かとうひろし）、佐瀬潔（させきよし）、鈴木昭雄（すずきてるお）、松本幸太郎（まつもとこうたろう）、片野恵太（かたのけいた）

1. 緒言

石油産業を取り巻く環境は、需要構造の変化や中東依存度の高さによる地政学的リスクに加え、地球温暖化問題への関心の高まりによる脱炭素化の流れの加速により年々厳しさを増している。今後も製油所が石油製品や石油化学品原料を安定的に供給していくためには、製油所操業の更なる最適化により事業活動に伴う CO2 排出量を削減するとともに、製油所生産品の低炭素化を実現することにより低炭素排出型製油所への転換を進めていくことが必要である。

製油所操業の最適化は従来から取組みが進められているが、更なる最適化を実現するためにはエネルギー消費量の多い装置をより高いレベルで最適化することや、長期連続運転時の省エネ阻害要因となっている熱交換器のファウリング低減に資する革新的技術が必要である。一方、製油所生産品の低炭素化については、海外の製油所では輸送用燃料の低炭素化を図るためバイオマス由来の原料油と石油系基材の混合処理(コプロセッシング)技術の導入が始まっており(表１)、今後、コプロセッシング技術による輸送用燃料製造が拡大することが予想される。

表１ 欧米製油所での Co-Processing 実施例[1)]

国	石油会社	製油所
スウェーデン	Preem	Göteborg製油所
スペイン	Cepsa	Tenerife製油所
		La Rabida製油所
		San Roque製油所
	Repsol	–
ポルトガル	Galp	Sines製油所
アイルランド	Irving Oil	Whitegate製油所
英国	Phillips 66	Humber製油所
米国	Marathon Petroleum	Martinez製油所* (2018年、Tesoroから買収)

また、コプロセッシングで使用される低炭素原料としては、今後、廃プラスチック再生油等多様な原料の利用が予想されるが、原料多様化や今後加速が予想される輸送用燃料の需要減に伴う石油製品の需要構造変化に対応可能なコプロセッシング型製油所(図 1)の実現に必要な技術はまだ確立されていない。

そこで、JPEC では、ペトロリオミクス技術等による原油/低炭素原料の詳細な成分情報や AI 技術の活用により、製油所の脱炭素化に資する基盤技術開発を行っている。本発表では本技術開発の概要について紹介する。

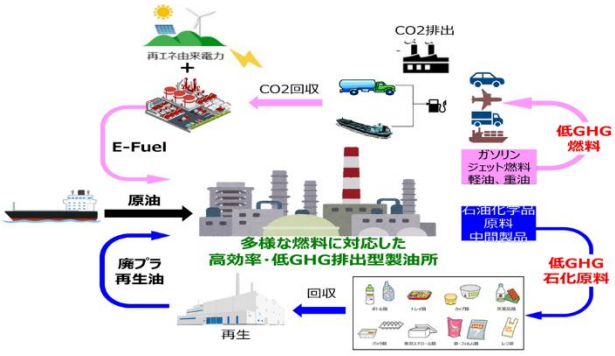


図１ コプロセッシング型製油所イメージ

２．製油所の脱炭素化技術開発

本技術開発では、製油所装置群の中でエネルギー消費量が最も多い装置の１つである常圧蒸留装置(CDU)のエネルギーロスを低減するため、原油の成分情報や機械学習技術の活用により、CDU 運転制御の更なる高度化及び CDU 熱交換器におけるファウリング低減に資する基盤技術開発の開発を行っている。また、石油製品需要の変化や多様な低炭素原料の利用拡大に対応するため、各種低炭素原料の評価を行うとともに、原料特性を踏まえたコプロセッシングによる石化原料製造技術開発、及びコプロセッシング時のファウリング挙動解析技術の開発を行っている。(図 2)

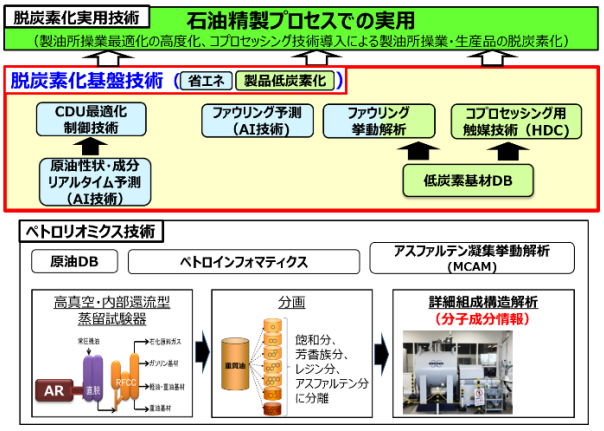


図２ 製油所脱炭素化技術開発体系

謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の補助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) JPEC レポート No.201004, 2020 年 10 月

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

機械学習に基づく処理原油成分情報のリアルタイム予測モデルの開発（その１）

(明治大*・JPEC**)○吉塚淳平*、谷脇寛明*、橋本益美**、松本幸太郎**、加藤洋**、金子弘昌*

１．緒言

原油には一般的な原油および原油留分の性状や留分得率を記載したアッセイデータが存在し、原油調達や製油所の処理計画に利用されている。しかし、原油種によっては採取時期により季節変動や年次変動が見られるため、アッセイデータと原油性状に差異があり、アッセイデータを更新するためには原油の蒸留から各留分の性状評価を含めると数か月程度の時間と労力が必要である。そこで、原油調達時(製油所処理前)にアッセイデータおよび簡易的な分析データから機械学習を用いて原油・留分一般性状を予測する AI モデル①と、常圧蒸留装置入口のオンライン分析計データから処理混合原油・留分の組成（成分情報）および一般性状を予測する AI モデル②の検討を行っている(図 1)。

本発表では限られた原油性状から予測する AI モデル①-1 について、線形および非線形の回帰分析手法を用いてモデル構築を検討した結果を報告する。

２．実験：原油一般性状予測モデルの検討

モデル構築では、教師データとして記載率の高い項目から採取年、産油国および原油名称の 3 項目と原油組成と関係性の深い密度、硫黄分、動粘度（20℃，30℃，50℃）および残炭の合計 9 項目、予測する対象は留分の密度や Yield といった留分性状とした。回帰分析手法は線形手法 7 種類、非線形手法 16 種類を用いた(表 1)。モデルの評価指標は決定係数(R2)と Root Mean Square Error(RMSE)を用いた。

３．結果・考察

過去のアッセイデータを用いて、簡易的に分析可能な限られた原油性状から、現状の原油性状にアッセイデータをアップデートする AI モデル①- 1 を構築した。外部データに対する予測を繰り返すダブルクロスバリデーションによりモデルの予測精度を評価したところ、回帰分析手法として GBDT を用いた Gravity (g/cm³ at 15℃)の予測精度は R^2 = 0.99、RMSE = 0.013 であり、良好な予測精度をもつモデルを構築できることを確認した(図 2)。

４．まとめ

原油調達時におけるアッセイデータおよび分析データから受入れ原油の性状を予測する AI モデルの検討を行った。今後はサンプルの追加やデータセットを精査したデータの取捨選択および特徴量選択による予測精度の向上が考えられる。

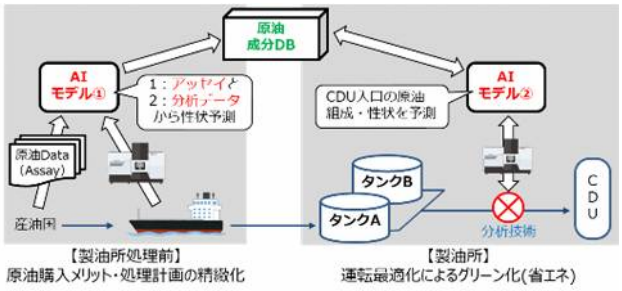


図 1　原油一般性状予測技術開発の概要

表 1　検討に用いた回帰分析手法

線形手法	Ordinary Least Squares (OLS)、Partial Least Squares Regression (PLS)、Ridge Regression (RR)、Least Absolute Shrinkage and Selection Operator (LASSO)、Elastic Net (EN)、Linear Support Vector Regression (LSVR)、Gaussian Process Regression (GPR_0)、
非線形手法	Support Vector Regression (NLSVR)、Decision Tree (DT)、Random Forests (RF)、Gaussian Process Regression (GPR_1～GPR_10)、Gradient Boosting Decision Tree (GBDT)、eXtreme Gradient Boosting(XGB)、Light Gradient Boosting Model (LGBM)

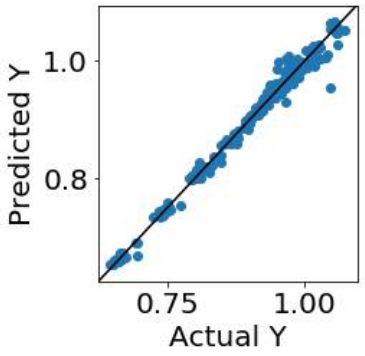


図 2　原油留分性状(Gravity)の予測結果

謝辞

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

FT-ICR MS による蒸留性状推定精度の改善検討

（JPEC）○片野恵太（かたのけいた）、鈴木昭雄（すずきてるお）、松本幸太郎（まつもとこうたろう）、加藤 洋（かとうひろし）

１．緒言

常圧蒸留装置(CDU)は製油所装置群の中で最も CO_2 排出量が多い装置の１つである。JPEC では CDU 処理原油の成分等を AI でリアルタイムに予測する技術を開発するとともに、成分情報から推算された処理原油の蒸留性状等を活用することで CDU 最適化制御を高度化し、CDU からの CO_2 排出量の削減を目指している。これまでの検討から、成分情報から原油の蒸留性状を精度よく予測するには、常圧残油(AR)の予測精度の改善が必要であることが分かっている [1]。そこで、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)により得られる AR の成分情報から推定した蒸留性状を GC 蒸留(ASTM D7169)と同等レベルとするデータ処理方法を開発したので報告する。

２．実験

AR を溶媒抽出とカラムクロマトグラフィーで飽和分(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)に分画した後、FT-ICR MS(solariX 12T, ブルカージャパン社製)で測定した [2]。測定結果は、JPEC が独自に開発した分析結果解析システム(MATLAB)により各ピークへ分子式を網羅的に帰属し、分子式から推算した沸点 [3]に基づいて AR の蒸留性状を推定した。この結果を AR の蒸留性状測定法として広く用いられている GC 蒸留法(ASTM D7169)の結果と比較し、FT-ICR MS の蒸留性状補正法を検討した。

３．結果及び考察

図 1 に AR の各分画物の分子分布を示す。MATLAB により各ピークに分子式を帰属した結果、各分画物で 2305～18399 のピークが検出された。図 2(a)に分子式帰属を基に推定した AR の蒸留性状を示す。FT-ICR MS 測定結果から推定した蒸留性状を GC 蒸留の結果(図 2(d))と比較すると大幅に乖離していることが分かった。そこで、GC 蒸留結果を基準とした AR 組成割合の補正法を検討した。

AR 全体の組成を GC 蒸留結果と一致するよう補正した場合、各分画物の蒸留性状の違いから分画物の重量割合が測定値と乖離することが分かった。そこで、重量割合を維持したまま分画物ごとに補正倍率を調整した結果、GC 蒸留結果との誤差は 1wt%以内とすることが出来た(図 2(b))。さらに、20 種類以上の AR から求めた平均倍率での補正結果(図 2(c))は、個別の GC 蒸留結果を基準に補正した場合(図 2(b))と同様の精度となっており、本手法が GC 蒸留結果の無い AR に対しても適用できることが確認できた。

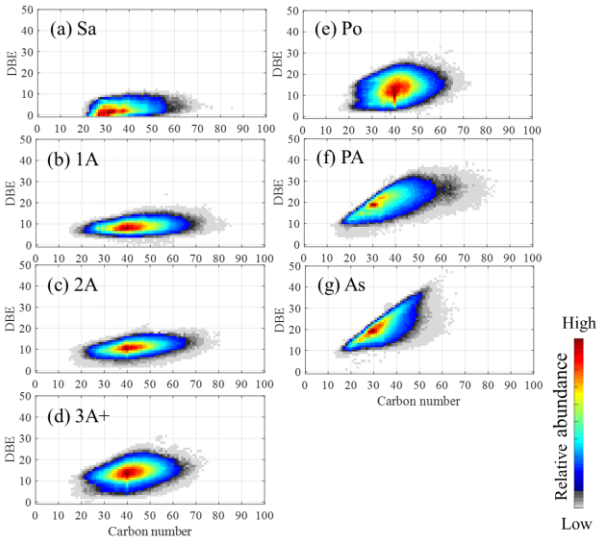


図 1　分画物の分子分布

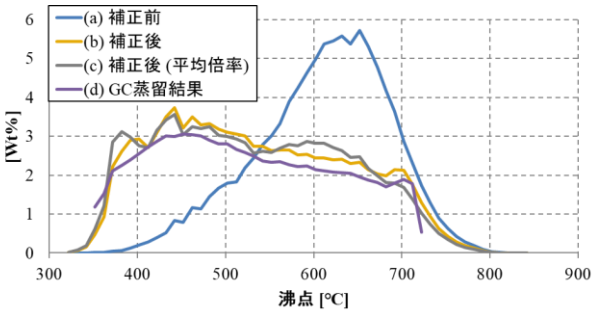


図 2　補正前後の推定蒸留性状の変化

４．まとめ

AR 向けに蒸留性状の推定精度を高めるデータ処理法を開発した。本法により FT-ICR MS の測定結果から GC 蒸留と同様の精度で蒸留性状を推定できることが出来た。

５．謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の補助事業「製油所の脱炭素化研究開発事業」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) 令和元年度　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（2019）.
2) Katano, K. et al., *Energy Fuels*, 35, 13687–13699 (2021)
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）.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

コプロセッシングにおける熱交換器ファウリング解析モデルの開発（その１）

（JPEC）○佐瀬 潔（させきよし）、鈴木昭雄（すずきてるお）、加藤 洋（かとうひろし）

１．緒言

世界的に脱炭素化の流れが加速しており、製油所においても生産品の低炭素化を実現するため、今後、石油系基材と低炭素基材(バイオマス由来油、廃プラスチック再生油等)の共処理(コプロセッシング)技術の導入拡大が見込まれる。(図 1)

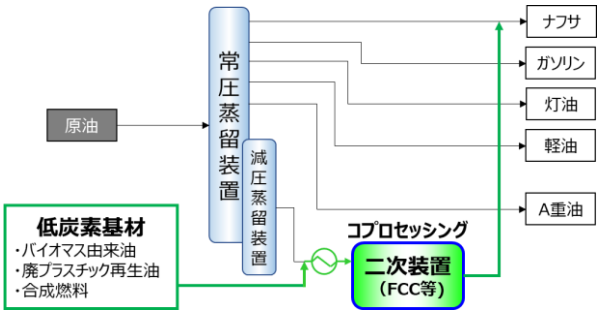


図 1：コプロセッシング技術の導入イメージ

熱交換器における汚れ(ファウリング)は製油所の省エネ阻害要因となっており、脱炭素化を実現する上で汚れの抑制は重要であるが、コプロセッシング時のファウリング挙動に関する知見は少なく、低炭素基材の成分情報等を活用してファウリング挙動を解析するモデルが開発できればコプロセッシング時のファウリング抑制に大きく寄与することが期待できる。そこで本発表では、モデル開発に必要な情報を得るために実施した低炭素基材のファウリング挙動の評価結果について報告する。

２．試験方法

ファウリング評価は HLPS(Hot Liquid Process Simulator)試験装置(図 2)を用いて実施した。

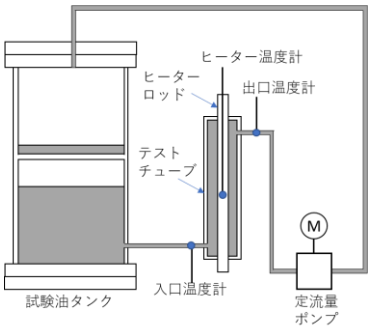


図 2：HLPS 試験装置概略

タンク内の試験油は定流量ポンプにより、中央にヒーターロッドを設置したテストチューブ内に送られる。テストチューブ入口・出口およびヒーターロッド内には温度計が設置されており、汚れが進行するとヒーターからの伝熱効率が低下し、出口温度が低下することから、温度・流量及び試験油の物性値から伝熱効率の指標である総括伝熱係数(Ud)を算出し、初期値(Uc)からの変化を求めた。

試験油は、FAME(脂肪酸メチルエステル)、廃ポリエチレン(PE)と廃ポリプロピレン(PP)混合物の熱分解油、及び比較例として減圧蒸留装置残油を用いた。また、試験温度はコプロセッシングの実施が想定される二次装置の運転温度を参考に 345℃とした。

３．結果及び考察

総括伝熱係数の経時変化の比較を図 3 に示す。FAME、減圧蒸留装置残油、PE+ PP 熱分解油の順に汚れが進みやすいことがわかった。

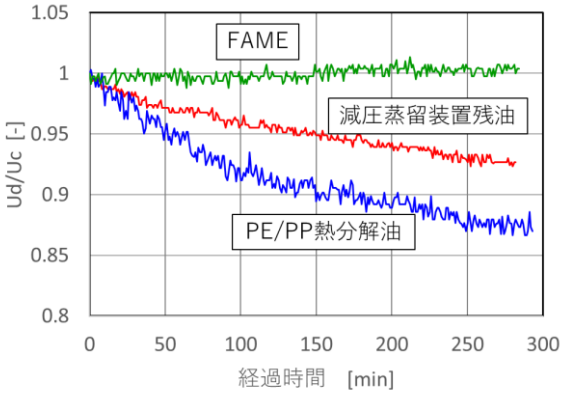


図 3：各試験油総括伝熱係数の経時変化

PE+ PP 熱分解油は、約 50%含まれるオレフィンが熱交換器内で重合・付着しファウリングが進行したと考えられる。一方、FAME は約 80%含まれる不飽和脂肪酸が高分子量化してファウリングが進行すると予想したが、ファウリングは進行しなかった。この違いは含有成分の差が一因と考えているが、今後検討を行う予定である。

４．まとめ

低炭素基材のファウリング挙動はその種類により大きく異なることが分かった。今後、他の低炭素基材の評価を進め、ファウリング解析モデルの開発に必要な反応メカニズムの検討を行っていく。

謝辞

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

石油精製装置付着物の平均分子構造解析

（産総研）○麓 恵里・柿沼 敏弘・佐藤 信也・森本 正人・鷹觜 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。原油熱交換器の付着物には有機物、硫化鉄、硫黄等が含まれる[1,2]。有機物の詳細分析を実施するため、トルエン不溶分（TI）、アスファルテン（As）、マルテンへ分画し、昨年の函館大会では主にAsの分析結果を報告した[2]。本発表では、汚れの主成分であるTIの分析を行い、分子構造を解析した結果を報告する。

2. 実験

2.1. 試料　石油精製装置の原油熱交換器（A-1, B-1, B-2, C-1, D-1）から回収された付着物を用いた。付着物からTIを回収した後、硫化鉄等を除去するためにCS_2, HCl処理を実施し、以下の分析を実施した。CS_2処理後にHCl処理した場合（TI-CsHc）と、HCl処理後にCS_2処理した場合（TI-HcCs）で分析値に大きな差はないことを予め確認した。

2.2. 分析および解析　元素組成は、CHNS元素分析および蛍光エックス線（XRF）により測定した。レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析（LDI/TOF/MS）により数平均分子量（Mn）を算出した。赤外分光分析（IR）スペクトルを測定し、芳香族炭素割合（fa）、平均側鎖長（$(CH_3+CH_2)/CH_3$）、末端メチル基/芳香族炭素比（γ CH_3/Ca）を推算[3]した。これらの分析値を用いて、Brown-Ladner法に基づいて平均分子構造解析[4]を行った。

3. 結果と考察

TIのHCl, CS_2処理を実施した結果、鉄、硫黄、炭素等の含有量が減少した。HCl処理により硫化鉄が、CS_2処理により硫黄や軽質炭化水素の一部が除去されたと考えられる。Table 1は処理前後のH/C比を示す。処理後にH/C比が減少したことから、硫化鉄に結合していた水と軽質炭化水素が除去されたと考えられる。処理後の試料のH/C比は文献値[1]と同程度であった。

処理後の試料の分析値を用いて、平均分子構造解析を実施した（Fig. 1）。硫黄には有機物硫黄や硫化鉄の硫黄があるため、石油系アスファルテンと同程度の硫黄量と仮定した。酸素分析を実施していないので、酸素官能基は組み込んでいない。図より、採取した熱交換器によって、芳香環数が異なる分子モデルであった。熱交換器によって最高温度が異なり、温度が高い熱交換器で平均分子モデルの芳香環数が多い傾向がみられた。

Table 1 H/C atomic ratio of samples before and after treatment with HCl and CS_2.

	H/C [mol/mol]				
	A-1	B-1	B-2	C-1	D-1
TI	1.2	2.3	2.4	1.1	1.4
TI-HcCs TI-CsHc	0.73	1.0	1.1	0.84	1.3

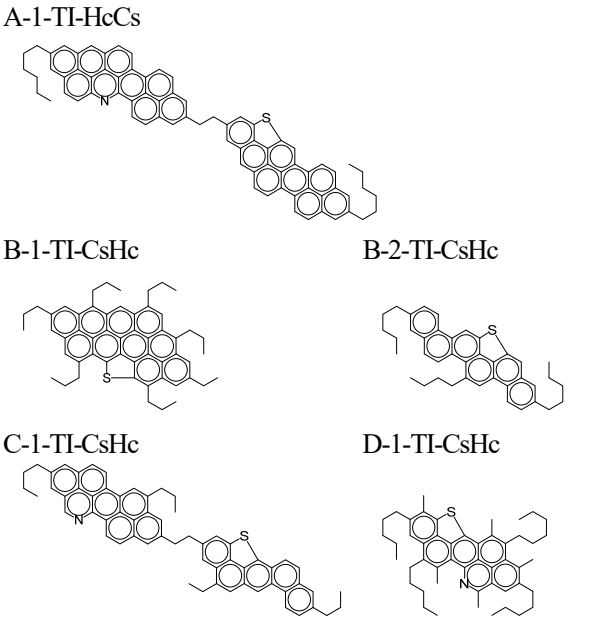


Fig. 1　Average molecular models of samples after treatment with HCl and CS_2.

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) Chew, J.*, et al.*, "Crude Oil Fouling," ed. by Coletti, F.*, et al.*, Gulf Professional Publishing, Boston (2015), p. 95-178.
2) 麓恵里*, et al.*, "第51回石油・石油化学討論会," 石油学会, 函館 (2021), p. 1E17.
3) 佐藤信也*, et al.*, "第58回石炭科学会議," (2021), p. 32-33.
4) 佐藤信也, *ペトロテック*, **33**, 581-588 (2010).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

散乱法によるファウリング物質の高次階層構造の検討

(千葉大[*]・産総研[**]・出光興産[***]・JPEC[****])

○森田 剛[*]・麓 恵里[**]・森本 正人[**]・田中 隆三[***,****]・鈴木 昭雄[****]

１．緒言

交通，化学，輸送，電源等の現代社会において不可欠な基盤産業である製油において，熱交換を伴うプロセスは必須であるとともに，脱硫等の環境技術を実施する上でも欠かすことができない．一方で，熱交換装置における汚れ付着（ファウリング）に起因するエネルギー損失は膨大であり，製油所の操業を高度に最適化し，省エネルギーを達成できれば大きな二酸化炭素低減へとつながる．また，新燃料（バイオ燃料，廃プラスティック油，合成燃料等）との共処理技術の開発は，循環型社会の構築に向けての重要な取り組みであり，多角的な観点から二酸化炭素排出の低減へとつながるものと期待される．

本研究では，ファウリング物質による熱交換の効率低下を防ぐ新しい技術開発について，ナノサイズからサブミクロの大凝集までの高次階層凝集構造解析を基礎としたファウラント構造の検討について，散乱法を主として行い，この構造情報を，ファイリング制御技術の基盤情報とすることを目的としている．

２．実験

熱交換装置のシェルとチューブ部分において付着物として採取されたファウラント物質試料に対して，小角X線散乱測定と透過電子顕微鏡観察を実施した．また，有機無機複合体がファウラント物質の構成要素であると考えられるため，アスファルテンの凝集分散挙動の検討の観点から，アスファルテンのトルエン溶液に対して，ラマン散乱測定を実施した．小角X線散乱測定は，実空間での広範な構造情報を得るため放射光光源を用いて行われ，高エネルギー加速器研究機構のPhoton Factoryに設置のBL-6Aで実施された．また，透過電顕観察は，局所的な結晶性の評価も行うため高分解能透過電顕観察として行われ，電解放出形の透過電子顕微鏡(JEM-2100F)に超高分解能CCDカメラを併用して実施された．

３．結果および考察

小角Ｘ線散乱による結果は，定性的には，小角部に極めて強いシグナルが観測された．このことから，凝集様態としては極めて強い状態であって，メゾスケール以上のマイクロメーターやサブミクロン程度の粒子が存在していると思われた[1]．このため，観測手法としては，ナノから巨大粒子までを階層的に観測するため，小角から極小角[2]，もしくは，広角散乱も併用した評価が必須と思われた．得られた小角散乱シグナルを一次元化したデータの解釈としては，観測範囲全体に渡って強く立ち上がっており，power law の関係が確認され，さらに小角部，つまり，より大きなサイズに相当する散乱体や凝集体が系中に存在していると考えられた．

透過電顕観測では，図 1 のように，結晶性の微粒子(例えば，右図中矢印部分)周囲を，非結晶性の物質が覆っている構造様態と解釈された．また，透過電顕の場合，像にコントラストが生じる要素として，「Z コントラスト（電子を多く持つ重元素が電子線を透過しにくい）」と「回折コントラスト（回折現象により下側に電子線が進まず結果暗く見える）」が考えられ，結晶性の部分は暗く観測され，これは今回の場合 Z コントラストによるものと考えられ，鉄や硫黄などが含まれ，炭素元素中心の部分より暗く見えていると考えられた．

アスファルテンに対するラマン散乱測定により，芳香族部分に由来する非強凝集性と多体凝集性の割合に関する情報が得られた．

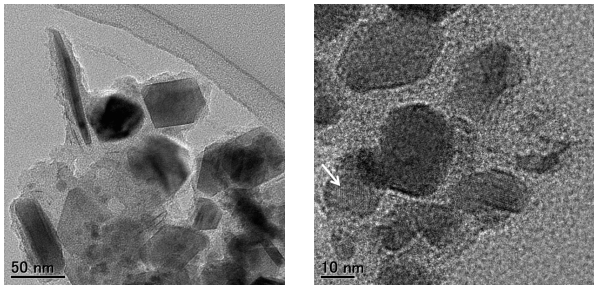


図１　熱交換装置のシェル部分から採取したファウリング物質の高分解透過電顕写真 （左図）Z コントラストが高いと思われる部分の周りに有機体の凝集が確認できた．（右図）Z コントラストの高い部分に高結晶性の格子像が確認された．

謝辞

本研究は経済産業省の補助事業「製油所の脱炭素化研究開発事業」として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研究開発事業の一環として行われた．ここに記し，謝意を表する．

1. 森田 剛，*えねるみくす*, **98**, 659–664 (2019).
2. 森田 剛，森本 正人，田中 隆三，SPring-8 産業利用課題実施報告書 (BL19B2，課題番号 2019B1892).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Refining equipment

[1D01-1D04] Refining equipment (1)

Chair:Hidetaka Kitazawa(Cosmo Oil Co., Ltd.)

Thu. Oct 27, 2022 9:25 AM - 10:30 AM Room-D (12D Conf. room)

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

9:25 AM - 9:30 AM

[1D01] Improvement of the Safety Competency Assessment method

○Miho Nakajima[1] (1. ENEOS Corporation)

9:30 AM - 9:45 AM

[1D02] Reduction of work hours through work style reform

○Yosuke Sakuta[1] (1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Inspection &Reliability Section Hokkaido Refinery)

9:45 AM - 10:00 AM

[1D03] Creation of a safety information platform applying AI analysis technology

○Mitsuru Uchida[1], Jun Akimoto[1], Hiroyuki Nakamura[1], Takao Nozaki[1] (1. Japan Petroleum Energy Center)

10:00 AM - 10:15 AM

[1D04] Advanced broad gas monitoring system

○Seiichi Tsuduki[1] (1. KONICA MINOLTA, INC.)

10:15 AM - 10:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

9:25 AM - 9:30 AM (Thu. Oct 27, 2022 9:25 AM - 10:30 AM Room-D)

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

©The Japan Petroleum Institute

新しい安全文化診断手法の試み

ENEOS㈱　環 境 安 全 部　安 全 管 理 グループ　中島（なかじま）　美穂（みほ）

１．はじめに

弊社では過去、第三者機関にて3年ごとに協力会社も含めた全員アンケートによる安全意識調査を受診し、安全文化発展状況の確認、強み／弱みを分析し、組織改善を図ってきた。

結果として、協力会社も含めた全員アンケートによる安全意識調査は改善傾向把握の点から有効であり、また第三者による安全診断を継続的に実施することは安全文化の醸成に有用であるとしつつも、改善策が抽象的であり具体的な改善策を必要としていた。

一方で、一部の製油所では保安力向上センター（以下、センター）による安全文化診断も受診しており、事前に選定した代表の製造系１グループに対してセンターの評価を受診し、その評価を製油所の評価として採用するため、評価対象が狭いという問題があった。

そこで今回、センターと協力して新たに学識者監修の全所向け安全意識アンケートを導入し、このアンケートを元に所の平均的な安全文化の傾向を持つグループをセンターに選定いただき、評価員によって深堀調査することで、所としての傾向をより的確にとらえられると考え、アンケートと深堀調査を併用した安全文化診断を全社的に導入した。

２．新手法での安全文化診断

新手法として、協力会社を含めた全所に対する安全文化アンケートを実施し、アンケート結果をグループ毎に点数化した。その結果から、製造系および工務系それぞれの平均的な成績のグループを製油所の代表グループとして選定し、安全文化診断として深堀り（自己評価＋センターによるインタビュー）することとした。

図１；従来の安全文化診断　イメージ

・事前に製造部門の１グループを選定して安全文化診断を実施　⇒　製油所の成績とする。
問題点；他グループの成績が不明の中、製油所にて代表となる１つの運転グループを選定していた。

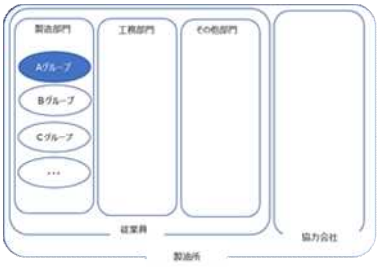
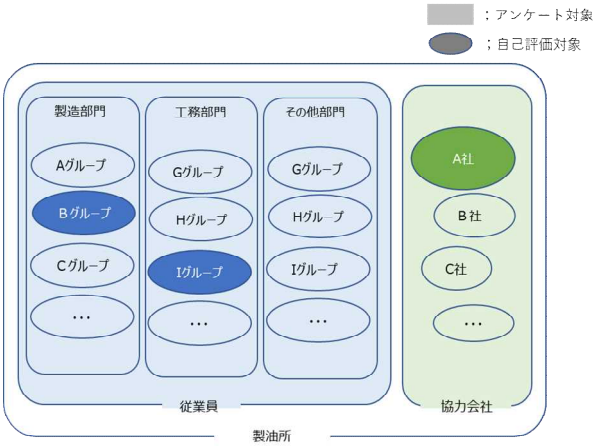


図２；新手法の安全文化診断　イメージ

・評価対象を製造から工務、協力会社へ拡大
・所内全体アンケートを実施し、グループ、各社毎の成績を評価、
従業員；アンケートの結果、平均的な成績のグループを自己評価対象としてセンターが選定

協力会社；主要元請会社を自己評価対象として選定、各社データは所の安全活動に活用



３．実績および評価結果

2020 年に中規模製油所にてトライアルを実施し、2021年に大規模製油所、小規模製造所と計3所で展開を図った。

事前アンケートを実施し平均的な成績のグループから所の評価を出すことができるようになった。また、同じ指標で社内の製油所を比較することができるようになり、社の安全文化の傾向を見ることが可能となった。さらにセンターより具体的に所の強み、弱みを提示いただくことで、改善項目が明確になった。

新たに協力会社の評価を追加した結果、協力会社の問題点を明確にすることができ、改善計画を立てやすくなった。

４．おわりに

この新手法は、製油所のような多くの部署を持つ組織の安全文化を診断する手法として効果的であったため、更なる改善要望も踏まえ、紹介する。

今後も保安力向上センターのご協力の元、社内の安全文化醸成に活用していきたい。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

働き方改革による業務時間削減

(出光興産㈱北海道製油所工務課) ○作田（さくた） 陽佑（ようすけ）

1．緒言

脱炭素社会・循環型経済へのシフトが進み、石油製品の需要が経年的に減退している。一方、エネルギー安定供給の責任を今後どう果たしていくのかという課題は残っており、我々を取り巻く環境は日々、著しく変化している。

出光興産（株）は2050年のカーボンニュートラル・循環型社会の実現を目指し、「CNX 構想」（CNX：カーボンニュートラル・トランスフォーメーション）を掲げている。北海道製油所（以下、当所）においては、CNX構想実現のため、低炭素・資源循環エネルギーハブ（CNXセンター）への転換（＝事業構造改革）に向けて取り組んでいる。

その中では、業務改革を推進し、徹底的な効率化の結果、余剰となるリソースを新規事業に展開する計画である。

本報告では、特に労働時間が増加する SDM（シャットダウンメンテナンス：定期修繕工事）業務の効率化施策を紹介する。

2．当初における働き方改革概要

SDM 工事は 4 年周期で実施するため、2018 年の時間外労働時間をベンチマークとして採用し、以下の目標を設定した。

目標：時間外労働時間 2018 年対比 30%削減
（5,400hrs 以上）
時間外労働時間 45 時間/月以内

目標達成のため様々な施策に取り組んだが、ここでは2点紹介する

（1） 全所員による設備管理
（2） 保全担当課の執務場所変更

これまで、SDM 時のマンパワー不足を解消するため、弊社他事業所からの応援者や社外技術員など外部リソースで対策してきた。今回体制を見直し、現場経験が豊富な所内スタッフ課員（総務、人事、安全など）を最大活用することで、運転課員の時間外労働時間削減および外注費用削減を図った。

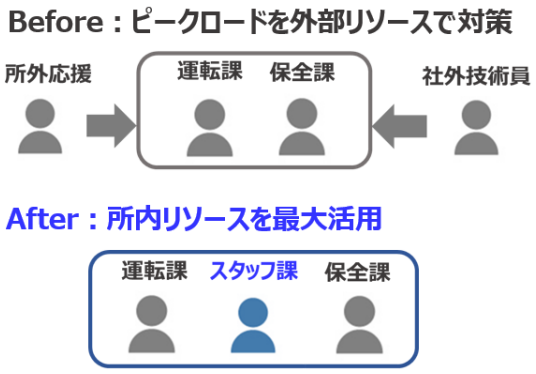


図1 全所員による設備管理

また、これまで保全担当課はSDM期間中仮設建屋にて執務してきたが、運転課建屋での執務に変更した。そうすることで、迅速な意思決定につながるだけではなく、仮設建屋設置費用の削減も図ることができる。

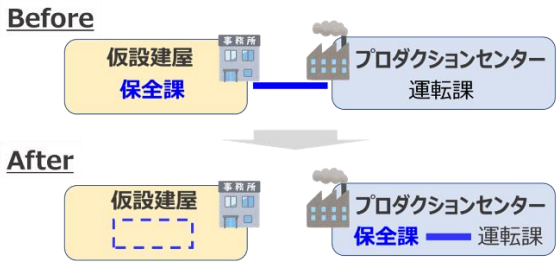


図2 執務場所変更

3．実施結果

効率化施策の結果、以下の定量効果が得られた。

表1 定量効果

項目	削減時間（hrs）	削減工数
時間外労働	5,400	
外注作業		660
その他		110
合計	5,400	770

（ただし1工数＝7.5 時間/人の労働時間に相当）

また、付帯的に以下の定性効果も得られた。

（1） コミュニケーションの質と量の改善
（2） 現場経験豊富なスタッフ課員の応援による業務の質的向上

4．今後の予定

2024年には最大規模のSDMを控えており、さらなる業務効率化に取り組む。今後もCNX構想実現に向けて、事業構造改革を強く推進していく。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ＡＩ解析技術を用いた保安情報活用プラットフォーム構築

（ＪＰＥＣ）○内田 充（うちだみつる）・秋本 淳（あきもとじゅん）・中村博幸（なかむらひろゆき）・野崎隆生（のざきたかお）

１．背景と目的

我が国における石油の安定供給を確保する上で、国内製油所の安定的かつ安全な操業の確保は不可欠であり、石油各社では事故事例やヒヤリハット報告等をＤＢ化し利用している。しかしながら、それらは膨大な量のテキスト情報として蓄積されており、有効に活用するためのシステム化には至っていない。

以上の背景より、JPEC では、AI 技術を活用し、事故事例等の保安情報を有効に活用するための「保安情報活用プラットフォーム（PF）構築」について検討を進めている。

２.PF の概要

保安情報活用 PF は、収集した事故事例等のデータを蓄積する「安全情報 DB」と、そのデータを解析する「テキストデータの AI による解析」にて構成される（図１　保安情報活用 PF 概要）。

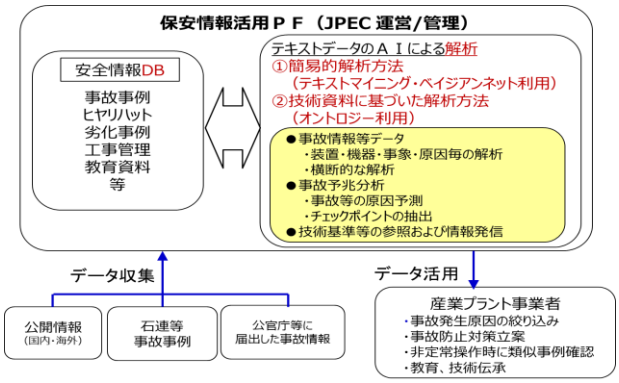


図 １　保安情報活用 PF 概要

３．テキストデータの AI による解析

保安情報の活用は、一般的に、専門家やベテランにより解析し、発生装置、原因、対策などを整理し DB 化して利用しており、設定された分類項目による統計解析を行うには有効であるが、多数の事例間の繋がり/関係性について解析することは難しい。

そこで、(1) 簡易的解析方法として「テキストマイニング」と「ベイジアンネット」を利用した手法、(2) 技術資料に基づいた解析方法として「オントロジー」を利用した手法について、トライアルを行い、解析ツールとしての有効性について確認した。

（１）簡易的解析方法

事故事例等に記載された「単語」に注目し、テキストマイニングにより解析・整理する事により主要単語を抽出し、それら単語を利用してベイジアンネットにて確率推論を行う事により、簡単に各事例の繋がり/関係性の解析が可能となる。

解析用保安情報として JPEC が有する「事故事例」「ヒヤリハット事例」「劣化事例」を利用した解析、更に KHK 事故情報、神奈川県高圧ガス事故事例、失敗知識 DB、CCPS BEACON のデータを追加して複数の DB の横断的解析も実施した。

（２）技術資料に基づいた解析方法

技術情報をオントロジーを用いて体系化し、各事例を紐づけて解析する事により、技術情報に基づいた詳細解析が可能となる。

石油精製に関わる知識の体系化や共有化に利用できる技術資料として、「石油学会維持規格 」より関連事故事例が多い「配管維持規格」を利用し、解析を実施した。

４．実用化に向けての取組

保安情報活用プラットフォームを現実のものとするためには、各解析方法について実際にユーザーが活用し、その有効性について実感してもらう事が必要である。そこで、各解析方法の実用化に向けて、ユーザーが利用する事を想定したプロトタイプの作成を実施中である。

また、解析に必要な安全情報の収集、保安情報活用プラットフォームを継続的に維持していくための運営/管理の方法についても検討を開始している。

５．今後の取組

保安情報活用 PF を構成する、「安全情報 DB」及び「テキストデータの AI による解析ツール」と、データ収集とユーザー活用を考慮した PF の全体システムについての検討を実施し、石油会社、関連団体の安全管理有識者らに試用頂き完成度を高めていき、本格運用できるシステムへと繋げていく。

なおテキストデータの AI による解析は、経済産業省　令和 2 年度及び令和 3 年度「燃料安定供給対策に関する調査事業（製油所の競争力に係わる技術動向に関する調査）」にて実施した。

また、実用化に向けての取組は、競輪の補助を受けて実施中である。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

広域ガス監視システムの高度化

（コニカミノルタ(株)）○都築(つづき) 斉一(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防爆型ガス漏えい監視システム「GMC1」について 2015 年に、2019 年には可搬性を有するポータブル型ガス漏えい検知システム「GMP01」についてなど、随時、ガスの可視化技術について報告を行ってきた。

今回、可搬性を有する「GMP01」の後継機であるハンディ型ガス漏えい検知システム「GMP02」について、新機能である流量推定機能を中心に報告を行う。

2. システム概要「GMP02」

従来のポータブル型の「GMP01」では、カメラ部と画像処理を行うタブレット PC が USB ケーブルで接続される構成であった。今回、ハンディ型として可搬性を向上する為に、設計を全面的に見直し、カメラ単体で画像処理を実施し、モニターも一体化、更に重量も大幅に軽量化（4.2kg→2.5kg）、可搬性を高めた。

光学的な構成としては、従来機は長距離を監視する用途の設置タイプの物と同じであった。しかし、実際にプラント内で持ち運んで撮影を実施する経験から、点検用途に於いては、より画角を広げ一気に点検する方が作業効率を向上させることが分かった。

そこで、従来の水平画角 24°から自然な人間の視界と言われている 40°へ広角化させ、より扱いやすい見え感を達成した。また、操作の拡張性、画面の大きさの自由度を得るために、任意のタブレット端末と WiFi で通信できる機能も盛り込んだ。

図.1 ハンディ型「GMP02」およびタブレット外観

3. 特徴

従来のシステムでは、漏洩位置の推定、ガスの濃度厚み積の推定などの機能は有していた。しかし、ガスの流量に於いては推定する機能は有していなかった。
しかし、見た目の漏れの激しさと言う様な定性的な情報だけではなく、何らかの漏れ量を知りたいというニーズがあったので、これに応えるべく、「GMP02」では流量推定の機能を実装した。

一方で、流量推定を実施する為には、カメラで得られる情報のほかに、対象物までの距離、対象のエリア、対象ガスの種類を入力する必要がある。軽量で取り扱いしやすいハンディ型としての性格上、入力のボタンを詰め込むことは操作性を悪化させることに繋がる。そこで、無線接続したタブレットを入力デバイスとして使用する事で、カメラとしての可搬性と、複雑な入力項目を簡単に入力できる操作性の両立を実現した。

図.2 流量推定結果の表示画面

4. 今後

現在、2022 年度末までの NEDO プロジェクトにて、ガスの漏洩源を 3D で推定する AI を開発中である。ハンディ型と設置タイプ（防爆型「GMC1」、パンチルト型「GMT1」）との映像を連携させ、ピンポイントで漏洩源の自動推定の実現を目指している。これに関しても、完成次第、報告予定である。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Refining equipment

[1D05-1D07] Refining equipment (2)

Chair:Tomoyuki Makishita(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Thu. Oct 27, 2022 10:45 AM - 11:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[1D05] Rotating Equipment trial example of prediction / diagnosis / predictive maintenance solution by digital twin analysis

○Hidetaka Kitazawa[1], Suguru Tachikawa[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd.）

10:45 AM - 11:00 AM

[1D06] Introduction of AI-based failure prediction system for process and mechanical failures

○Takuya Ikeda[1], Shohei Imaoka[1] （1. TAIYO OIL CO.,LTD Shikoku Operations Refining Department）

11:00 AM - 11:15 AM

[1D07] Computational fluid dynamics simulation of feedstock diffusion at the inlet of a trickle bed reactor

○Shin-ya Suzuki[1], Kenta Natsuhara[1], Kazuyuki Komori[1] （1. COSMO Oil Co., Ltd.）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

デジタルツイン分析予知保全ソリューションの回転機トライアル事例

（コスモ石油）○北澤　秀隆、太刀川　卓

1. 緒言

製油所DX計画における保全領域の10年後の目標は、設備のCBM深化、保全計画の自動化とされる。この目標達成のためには予知保全 [1]の定着が重要とされる。なかでも予備機のない大型の回転機は故障発生時の影響が大きいことから、状態を視える化し、最適、最善な予防保全の実施が要求される。そこで、DXの先行している海外の製油所を主にこの分野の市場調査をした結果、これら重要機について、良好な実績のあるデジタルツイン分析による予測・診断・予知保全ソリューションの適用が有効と考えた。導入へのトライアルとして過去の運転パラメータのビッグデータより、過去の事例について、ケーススタディーを実施したので、今後のDX計画達成のための効果と展望について報告する。

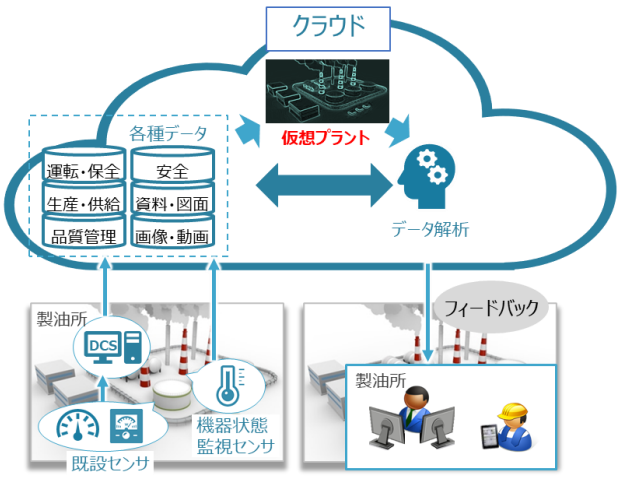


図１　デジタルツイン分析のイメージ

2. ケーススタディー内容

製油所には予備機のない影響の大きい大型回転機機として、

- 遠心圧縮機、同駆動タービン
- 自家発電用蒸気タービン、ガスタービン
- 往復動圧縮機

などがある。このうち今回は遠心圧縮機を選定し、デジタルツイン分析ソフトウェアにより予想運転パラメータを算出し、それに対する管理範囲を設定する事で既設設備よりも　早期に潜在的な不具合(故障)の検出を行うソフトウェアで検証を行った。

機器名称:Recycle Gas Compressor
型式　　:横型 10 段遠心圧縮機
駆動機　:電動機(5600kW)
容量調整:無段階遊星歯車装置による回転数可変

過去に発生した 2 つの事象について運転パラメータをデジタルツイン分析し、事象の早期検出が可能であったかをケーススタディーした。

- ドライガスシール漏れ
- 軸振動増加

3. 結果

3. 1 ドライガスシール漏れ

人の監視、診断では、初期アラームで故障の兆候と判断し次回の保全機会までを監視強化としたが、デジタルツイン分析では予測データとの乖離があり、異常の兆候を検知し、早期警報検出する結果となった。

図2　ドライガスシール漏れ分析結果

3. 2　軸振動増加

装置のスタートアップ時に、軸振動が突如増加、アラームを発報した事象。人の診断では自励振動 [2]と推定し、回転数低下により軸振動値は正常値迄下がり、以降監視強化とした。デジタルツイン分析では、軸受温度,軸移動量など様々なパラメータで早期検出につなげる事が可能と判明した。特に人では気づけない因果関係への気づきを与え、事象の要因分析の深堀が可能となった。

4. まとめ

デジタルツイン分析を活用したソリューションの活用は、人に頼らない不具合に対する早期警報検出が可能となり、特に予備機のない大型の回転機の予知保全のためには有効である。今後の課題としては既存の設備ではこれらのパラメータを計測する計器がないため増設の検討、データのクラウド化対応、また、デジタルツイン分析は自ら判断しない為、得られる気づきに対しての対応を各部門と協議して決定して行く必要があるということより、今後も人の技術向上は必要不可欠である。

1）設備の劣化傾向を診断技術などによって管理し、故障に至る前の最適な時期に最善の対策を行う予防保全の方法。状態基準保全ともいう。JIS Z 8141

2）外力から作用する強制振動が固有振動数の一つに近いと共振現象を生じ、定常的に継続する振動の形態。機械工学便覧、α02-09 章

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

AI を活用したプロセス・メカニカル異常検知システムの導入

（太陽石油）○池田拓也（いけだたくや）・今岡翔平（いまおかしょうへい）

1. 緒言

過去に経験したトラブルは再発する可能性があり、二度と起きないように対策を講じる必要がある。異常の発生により設備を緊急運転停止させることは 2 次災害にも繋がりリスクが転移してしまう。また、主要設備の場合は、緊急運転停止のインパクトは当社にとって大きい。そこで、AI に過去の運転データと実際に発生したトラブル状態を学習させ、故障の前兆である状態変化や異常発生をリアルタイムで検知する異常予兆診断システムを重要装置に導入した。

2. システムコンセプト

トラブルを最小限に抑えるためには、不具合の兆候をいち早く察知する必要があるが、DCS によるトレンド監視によって人が全てを把握することは限界がある。そこで、AI を活用したシステムに運転状態を監視してもらい、人が察知するよりも先に異常であることを知らせるようにしたいと考えた。

当社は、1999 年より PI システムに運転データを蓄積しており、2022 年の現在に至るまでそのデータ量は莫大なものとなっている。蓄積したデータを AI に学習させ解析することで、PI システムの活用の場が広がり、相乗効果を得られると考えた。

以上の事から、当社が求める性能を以下に絞り、マッチする性能を持つ異常検知システムを模索した。

(1) PI システムからクラウドサーバーへ逐次データを取得し、リアルタイムに異常予兆を監視できる。
(2)異常検知時に、不具合要因を判定し、関係部署へメールで通知できる。
(3)システム導入後、自社でモデル作成やチューニングができる。

3. システムの有効性検証(PoC)

異常検知システムは、過去のデータを元にクラスター分析を行い、運転データにおける正常状態の基準範囲を定義し、通常と異なるプロセス状態の挙動が見られたときに、アラートで知らせるシステムである。しかし、複雑なプロセスの中で本当に異常が検知できるか、システムを導入する前に検証する必要がある。そこで、過去に発生したトラブルのうち、リサイクルガスコンプレッサーのオイルシール不良や残油流動接触分解装置の触媒飛散、連続触媒再生装置(CCR) 再生塔のスクリーン閉塞について PoC を実施した。3 件ともに、実際に当社の装置稼働に大きく影響を与えたものであり、これらのトラブルを未然に防ぐことができれば当社としても導入するメリットがあると考えた。

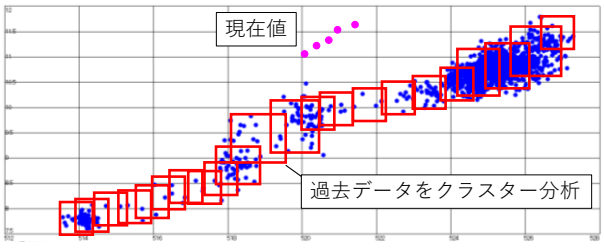


図 1. クラスター分析イメージ図

例として、2019 年に発生した CCR 再生塔のスクリーン閉塞トラブルを挙げる。PoC の結果、DCS のトレンド監視では気付かないような不具合を、異常検知システムで検知できることが分かった。ダストコレクター周りの通常運転状態を AI に学習させ検証した結果、2018 年 SDM から不具合発生まで、ダスト捕集量が予測と比較して少ないことが示唆される解析結果となった。捕集できなかったダストが再生塔へ触媒とともに流入し、スクリーンを閉塞させたと考えられる。

他の 2 件についてもシステムの有効性が示されたことから、異常検知システムの本導入を決定した。

4. まとめ

本導入では PoC の結果を拡張して、それぞれの装置を 20 のポイントに細分化し、ポイント毎に過去データの機械学習を行った。今後は異常検知だけでなく要因分析まで自動的に行われ、トラブルシューティングに要する時間を削減することができるシステム開発を目指す。

同時に、品質や環境に直接関わる箇所の異常検知を行うなど、水平展開を計画していく。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

数値流体解析によるトリクルベッドリアクター入口における液拡散シミュレーション

（コスモ石油）○鈴木（すずき） 伸也（しんや）・夏原（なつはら） 健太（けんた）・小森（こもり） 一幸（かずゆき）

１．緒言

商業装置のような大規模なトリクルベッドリアクターにおいて、偏流は触媒の性能発揮を妨げ、また差圧上昇や異常発熱等の原因となる。このことから、偏流の防止は安定運転における大きな課題である。

偏流には様々な要因が存在するが、特にリアクター入口時点でFeedの流れに偏りがある場合の影響は顕著である。この偏りは、入口配管のエルボ部によって生じやすい。

そこで本検討では、入口配管形状に起因する偏流の緩和を目的とし、数値流体解析によって、リアクター入口の構造物やディフューザーの形状がFeedの液拡散に与える影響のシミュレーション評価を行った。

２．検討

シミュレーションにおいては、トリクルベッドリアクターにて一般的な入口構造のモデル化を行った(図1a)。

作成したモデルについて、流体解析ソフトFluent 2022R1(Ansys社)を用い、有限体積法にて気液混相流解析を実施した。なお、Feedの液拡散性はリアクターの触媒層に達する手前で評価することとし、触媒層の直上に評価断面を設けた。

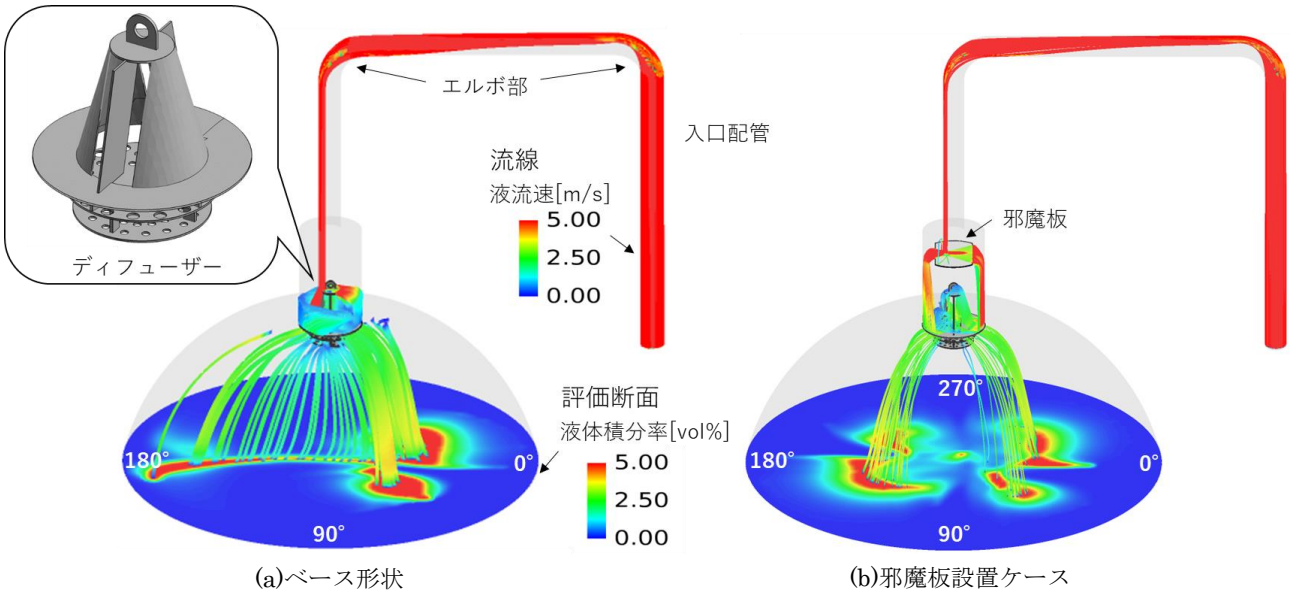
３．結果および考察

シミュレーション結果の流線より、入口配管のエルボ部にてFeed液相に偏りが生じ、そのままディフューザーへ達する流れが確認された(図1a)。これに伴い、ディフューザーから流出する流線の数は、リアクター0°側へ大きく偏っている。さらに、評価断面における液相の体積分率より、0°側と比較して、180°側では液通過面積が小さくなった。このような偏った液拡散は、触媒層における偏流に繋がると推測される。

そこで、ディフューザーからの液拡散を均一に近づけるため、ディフューザー直上に邪魔板を設けたケースについて、同様にシミュレーションを行った。

結果として、エルボ部にて偏った流れは邪魔板によって分配され、0°および180°側へ流出する流線の数の差は大きく緩和された(図1b)。また、ディフューザー開口部への液流入角度が変化することにより、180°側の液通過面積も大きく拡大した。触媒層直上での液拡散が均一に近づくことにより、触媒層における偏流の緩和が期待される。

本検討により、既存のトリクルベッドリアクターの入口に構造物を設置することによって、Feed液相の拡散性を向上させ、触媒層での偏流を緩和できる可能性が確かめられた。同様のシミュレーションにおいて、ディフューザー形状の変更にも効果が確認されており、これらの組み合わせによって、偏流をさらに抑制することができると考えられる。



(a)ベース形状　　(b)邪魔板設置ケース

図 1. モデル形状および液拡散シミュレーション結果

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Refining equipment

[1D08-1D13] Refining equipment (3)

Chair:Toshiaki Mashiko(ENEOS Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:30 PM Room-D (12D Conf. room)

[1D08] Case study on creep damage in welded part of boiler super heater tubes

○Nagata Yohei[1] (1. Cosmo Oil Co., Ltd. Chiba Refinery Asset Inspection Section)

1:00 PM - 1:15 PM

[1D09] Effectiveness of pipe screening tests using drones

kazutoshi inagaki[1], ○Hirotoshi Fujigaki[2] (1. Cosmo Oil Co.,Ltd Yokkaichi Refinery, 2. Non-Destructive Inspection Company Ltd. (NDIC))

1:15 PM - 1:30 PM

[1D10] Utilization of data mining technology for planning of CUI inspection

○Shota Murakami[1], Keisuke Fujimoto[2] (1. Marifu Refinery, ENEOS Corp., 2. Central Technical Reserch Laboratory, ENEOS Corp.)

1:30 PM - 1:45 PM

[1D11] A case study; Localized external corrosion atmospheric tank bottom plate and application of inspection methods

○Mitsuru Nakamura[1], Hiroki Tsuruoka[1] (1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Chiba Complex Inspection &Reliability Section)

1:45 PM - 2:00 PM

[1D12] Immersion UT technology for heat exchangers and boiler tubes (FREND system)

○Satoru FUJITA[1], Masashi KOBATAKE[1] (1. RAIZNEXT Corp.)

2:00 PM - 2:15 PM

[1D13] Utilizing API standards for inspection to improve reliability of equipment

○Hiroki Ishikawa[1], Yoichi Ishizaki[1] (1. Idemitsu Kosan, Co., Ltd.)

2:15 PM - 2:30 PM

©The Japan Petroleum Institute

ボイラー過熱器管溶接部のクリープ損傷による開孔事例

Case study on creep damage in welded part of boiler super heater tubes

（コスモ石油（株）千葉製油所*）　○永田（ながた）　陽平（ようへい）*

1.　発生概要

2021 年 12 月 22 日、当社千葉製油所の 2 号ボイラー（定格：104t/h）において、定期整備後の水圧テスト時に、二次過熱器管（※1）に溶接されているスペーサーラグ（隣接管との接触を防止する治具）の溶接線から漏洩を認めた。漏洩箇所の詳細検査の結果、クリープボイドを認めており、また溶接形状不良である鋭角部を認めたことから、応力集中によるクリープ損傷が原因と推定する。（※1 汽胴から発生した蒸気をさらに加熱し、過熱蒸気を発生させることを目的とした管）

2.　二次過熱器管仕様

仕様：外径 50.8 mm，公称肉厚 4.0 mm

材質：　STBA24

設計温度：445℃（内部流体）

スキン温度：485℃

最高使用圧力：9.212MPa

3.　開孔した二次過熱器管への検査

(1) PT 検査

漏洩箇所の抜管および半割後、PT 検査を行った結果、当該チューブのスペーサーラグ溶接部の裏面に線状指示を認めた（図 1 参照）。

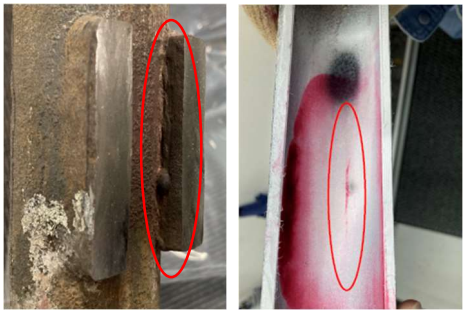


図 1　過熱器管の開孔部の内外面の状況

(2) 目視検査

スペーサーラグ溶接部の目視検査の結果、内側に溶接ビードを認めた（図 1 参照）。当該箇所の設計では外側のみの隅肉溶接であったが、内側まで溶接ビードが発生していたこと（図 2-③参照）から、溶接形状不良が生じていたと推定する。

(3) 電子顕微鏡による断面観察

開孔部の断面観察の結果、スペーサーラグ溶接部内側に鋭角部（図 2-④参照）を認めており、そこから割れの進展及び割れ先端にクリープボイドの形成を認めた。

4.　推定原因

詳細検査の結果、割れ先端にボイドの形成を認めたことから、クリープ損傷が原因と推定する。金属組織観察において溶接形状不良以外の箇所ではボイドが認められていないことと、管内面に水蒸気酸化スケール付着が認められていないため金属表面温度は最大 485℃であることから、クリープ寿命消費率は 1%程度であるが、開孔箇所はスペーサーラグ溶接部内側に応力が集中しやすい鋭角部を認めており、母管よりも高い応力が加わる応力集中部に高温域（450℃以上）で一定荷重がかかった状態であったため、ボイドの形成および割れ進展に至ったと推定する。

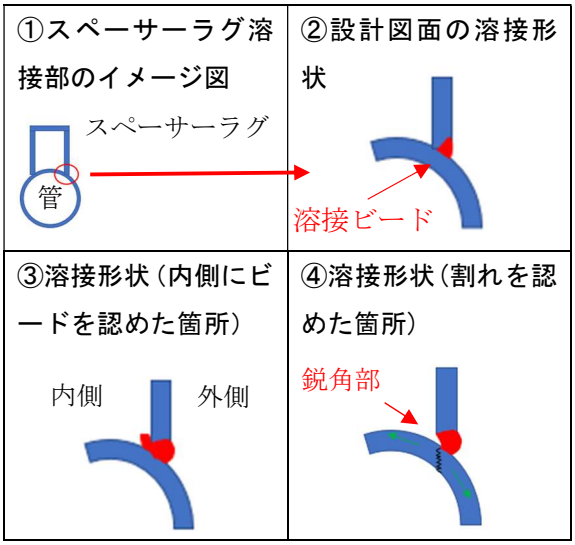


図 2　スペーサーラグ溶接部の溶接形状イメージ図

5.　対応処置

管外表面の溶接施工箇所に対して目視検査を実施し、溶接形状不良を認めた箇所については部分取替を実施した。また、溶接施工時には通常行う PT 検査だけでなく、RT 検査および目視検査も追加し、異常な溶接形状の有無を確認した。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ドローンを活用した配管スクリーニング検査の有効性について

（コスモ石油株式会社*・非破壊検査株式会社**）稲垣（いながき） 和寿（かずとし）*・○藤垣（ふじがき） 博敏（ひろとし）**

１．はじめに

プラント内には膨大な量の配管があり、効率的な検査方法の確立が望ましい。そこでドローンを活用した配管スクリーニング検査の有効性を検討するため、製油所構内でドローン飛行及び検証試験を行った。実施内容と今後の課題について報告する。

２．実施内容

２．１　撮影画像の識別性検証

図１に撮影画像の識別性検証の状況を示す。スケールまでの距離を 5m～30m の範囲で変化させて撮影し検証した。表１に撮影画像による識別可能サイズを示す。この検証により、対象物までの距離と識別可能サイズの関係を整理できた。

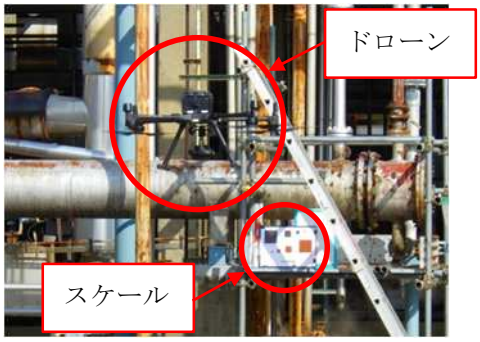


図１　撮影画像の識別性検証の状況

表１　撮影画像による識別可能サイズ

カメラ種類	スケールまでの距離			
	5m	10m	15m	30m
DJI H20T ズームカメラ（倍率:2倍）	□5.0mm	□12.5mm	□25.0mm	□50.0mm
Skydio2 付属カメラ	□12.5mm	□25.0mm	□50.0mm	□100mm

２．２　狭隘部の飛行検証

製油所構内では複数の配管や機器等が近接して配置されていることが多く、狭所でも点検できることが望ましい。そこで、休止設備エリア内の配管や機器が配置された狭所において、Skydio2（Skydio 社製）によるドローンの飛行検証をおこなった。図 2 に狭隘部の飛行検証の状況を示す。その結果、隣り合う配管の約 1.2m の隙間を飛行させることが可能であった。

図２　狭隘部の飛行検証の状況

２．３　高所配管の目視点検

ドローンを活用し、実際に運用されている高所配管の点検を実施した。図３に MATRICE300RTK（DJI 社製）による撮影画像例を示す。この結果、地上からは見えない視点で点検が可能であり、保温配管の板金不良部を検出することができた。

図３　高所配管の目視点検の画像例

３．まとめ

ドローンを活用した配管スクリーニング検査について種々の検証を実施した。その結果、ドローンを活用することによって、可視範囲においては足場の設置が無くても高所からの視点により配管点検する有効性が示された。

課題としては、「ドローンで不可な部位への対応」と「膨大な撮影データへの対応」があり、非破壊検査技術の併用やデータの処理方法等に関して、検討を進めていく予定である。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

保温材下腐食(CUI)検査計画立案への データマイニング技術の活用

(ENEOS 株式会社 麻里布製油所 設備検査グループ*/中央技術研究所 燃料・化学品研究所 デジタル化技術グループ**)○村上(むらかみ) 翔太(しょうた)*・藤本(ふじもと) 佳介(けいすけ)**

1. 緒言

保温材下腐食(CUI)による不具合は増加傾向にあり、弊事業所も例外ではない。膨大な保温損傷箇所に対してリソースを有効活用するため、点検計画に優先順位をつける必要がある。従来は、運転温度や保温状況などに配点を設定し、合計点の高い方から検査を計画していた。この精度を向上させるため、過去の検査結果をデータマイニング技術へ活用し、配点設定を見直して点検優先度の精度向上を行ない、検査計画の適正化を図った。

※データマイニングとは、膨大な量の情報（データの山)の中から､未知の法則を発掘(マイニング)することを指す言葉である。

2. 解析内容とその結果

解析ソフトウェアはIBM社のSPSS Modelerを使用し、アルゴリズムは「決定木解析」を採用した。データは、保温の損傷状況やその部位の実際の減肉状況が分かっている約5,300箇所分のデータを用いた。夫々のデータにはFig.1に示すデータならびに実際の板厚のデータが含まれている。各データ項目について、Fig.2 に示すように小項目ごと配点している。

運転温度	保温不良部状態	種別	使用年数	腐れ代
150℃以下	シール不良	本管	~5年	~1.5
150℃超え	板金不良	本管保温端部	6~10年	1.5~2.0
60℃~100℃	座布団	計装導圧管	11~15年	2.0~2.5
Cyclic	ガラスクロス巻き	スタンドパイプ	16~20年	2.5~3.0
	構造要因 (Elbow/Tee)	シューサポート横	21~30年	3.0~3.5
		トレーヌ出入口	31年以上	3.5~
		小口径デッド		
		バイパス配管		
		ダミーサポート		
		大口径デッド		
		不使用配管		
		シューサポート縦		
		機器		
		機器ノズル		
		吊りサポート		

→ 大項目

小項目

配点の例

使用年数	点数
~5年	-20
6~10年	0
11~15年	+20
16~20年	+40
21~30年	+50
31年以上	+60

Fig.1(左) 保温の損傷状況などのデータ項目
Fig.2(右) 小項目の配点の例

解析の流れとしては、下記2 Stepで実施した。

Step-1: 大項目配点割合(重要度)の妥当性確認

Step-2: 小項目の配点の妥当性確認

Step-1の結果、Fig.3のような結果が得られたため､大項目の配点割合はTable 1のようになった。

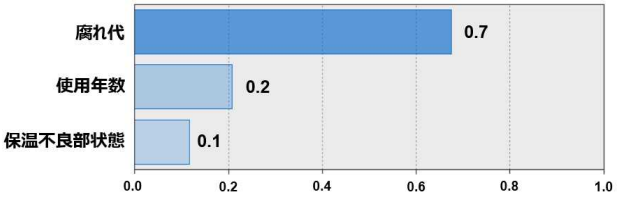


Fig.3 減肉に対する大項目配点割合(重要度)

Table 1 大項目の配点割合の見直し結果

	(A) 運転温度	(B) 保温状態	(C) 損傷種別	(D) 使用年数	(E) 腐れ代
従来	1	2	1	4	2
結果	0	1	0	2	7

Table 1 に示す通り、従来の経験則とは異なる結果が得られた。使用年数ならびに腐れ代以外の項目の有意差は認められず、小項目の項目数やその配点などに改善の余地があると推測された。そこで、Step-2として、合計点数と減肉検出率の相関精度が向上するよう、大項目の配点割合の補正(Table2)ならびに小項目の配点を補正したところ、優先順位付けの精度が向上した(Fig.4)。

Table 2 大項目の配点割合補正

	(A) 運転温度	(B) 保温状態	(C) 損傷種別	(D) 使用年数	(E) 腐れ代
従来	1	2	1	4	2
結果	0	1	0	2	7
補正	0	1	1	2	6

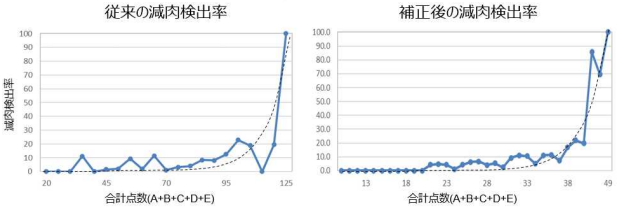


Fig.4 見直し前後の点数と減肉検出率の相関

3. 今後の検討事項

今後は、解析データの増量や小項目数の細分化などデータの品質を向上させる他、CUI以外の検査計画についても同様に精度向上を目指す。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

タンク底板中央部の腐食事例と検査手法の検証

（出光興産株式会社　千葉事業所　工務課）○中村 充（なかむらみつる）・鶴岡寛樹（つるおかひろき）

１．緒言

出光興産千葉事業所において、平底円筒胴タンク底板中央部での裏面腐食による減肉開口を確認した。開口部直下には、建設時に底板下部アスファルトサンドの勾配形成の目印として使用したと思われる木杭が残存していた。

本報告では、底板中央部で裏面腐食が発生した原因追及と、残存していた木杭と裏面腐食の関係性について報告する。また、底板中央部の水平展開検査において、直接板厚測定できない場合に、NDI（MS-UT）の適用による検証も実施しているため、併せて報告する。

２．腐食原因の分析結果

減肉は開口部近傍のみであり、腐食部のスケール分析結果、Cl の存在を確認した。

底板下の木杭・アスファルトサンド・基礎砂の分析を実施した結果、木杭に高い Cl を認めた。

３．損傷原因の考察

３．１　底板中央部の減肉原因

アスファルトサンドの勾配を形成する為の木杭が残存しており、木杭がアスファルトサンドを貫通した状態で底板と接触していたため、局部的に湿潤環境となり、裏面腐食が発生した。

３．２　塩化物の存在による腐食速度の上昇

所内のタンク底板外周部に発生する裏面腐食速度平均値と比較し、当該開口部は高い腐食速度を示していた。木杭に含まれる塩化物の存在が腐食速度を上昇させていると推測する。

４．　水平展開検査と検査手法検証

４．１　水平展開検査方針

平底円筒タンク底板中央部を対象に肉厚測定を実施する。中央部に保護板（屋根支柱用）が設置されているタンクは、MS-UT にて検査を実施するが、保護板サイズが 1m を超えるものは MS-UT の有効検査長外の為、保護板を取外して直接板厚測定する。

４．２　検査結果

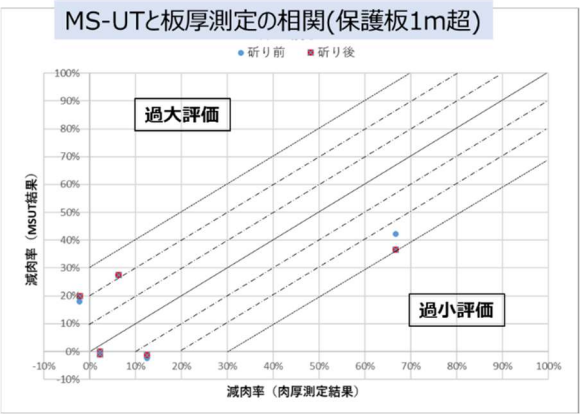
現在も検査継続中であるが、顕著な減肉を認めた 1 基のタンクについて底板を撤去した結果、当該事例と同様に木杭の残存を確認した。

４．３　保護板サイズ 1m 超箇所の MS-UT 適用検証

保護板サイズが 1m を超える箇所において、MS-UT 適用検証を実施した。結果は下記表１の通り。直接板厚測定値との精度差はあるものの、スクリーニング検査として活用できる可能性はある。

尚、実証試験は今後も継続し、精度確認および判断閾値等の検討を実施していく。

表１．MS-UT 結果と板厚測定結果の相関



Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

熱交換器・ボイラーチューブの水浸 UT 検査技術（FREND）の取組について

（レイズネクスト） ○藤田（ふじた） 覚（さとる）・小畠（こばたけ） 雅史（まさし）

1. 緒言

各種プラントにおける熱交換器伝熱管は、その材質の多くが鋼に代表される磁性管であり、その腐食減肉に対する定期修理期間中の検査手法は 1980 年代より超音波探傷試験の一種である「水浸 UT 法」が主流となっている。特に、管内部にセンサーを挿入し、先端に配置したミラーを水流によって回転させながら引き抜き走査をして全周全長の計測する「内挿回転方式」が広く採用されている。非磁性管で採用される渦電流探傷試験ほどの検査本数は熟せないものの、それと比較すると定量的な評価が可能である点が水浸 UT の長所である。但し、計測されるデータの読み取りにはスケールや電気ノイズ、超音波の特性及び実機の腐食形状などの影響を考慮し人の目で判断する工程が必要であり、特に自然腐食においては人工欠陥とは異なる多様な形状を呈するため、実際の腐食状況に対する測定結果の誤差は、各社装置仕様上の誤差を上回ってしまうこともあり得る。本報では、当社が保有する水浸 UT 技術である FREND は上記のような課題点をどのように克服しているかについて紹介し、それによる工程の短縮や時短への貢献状況について述べる。

2. FREND システムの概要

当社の FREND は熱交換器伝熱管水浸 UT の計測及び解析を行うシステムであり、走査範囲全長を電子データとして収録し、その中から最大の内面孔食深さを容易に抽出できるようにプログラミングしている。内面孔食を検出するために計測するデータは、一般に伝熱管の水浸 UT で用いられている肉厚データ (S_1-B_1) ではなく水距離データ (T-S_1) である。センサーの偏心により生じる水距離の変動は正弦波を描いており、これを数理解析処理によりミラーの回転数を認識し、健全部の水距離を算出する (基本波形法)。想定した健全部の推移と実測値の差が内面孔食の候補であり、これを数値毎に仕分けて確認する。

また、FREND は 1988 年の(株)アイ・ディー・シー (当時。旧日本鉱業 100%子会社) 設立以来の実績を有しており、過去の豊富な計測データと抜管結果との対照により、それまで人の目で行っていた腐食とノイズの判定の大部分を、人工知能 (AI) 的に判定する機能を備えている。これにより毎秒 4,800~9,600 点、チューブ 1 本当たり最大 2 百万点の膨大なデータの中から腐食を見落とさず検出しつつ、省力化することに成功している。

なお、計測値はすべて電子データで保存するため、後日より詳細な解析・データ提出を行うことも可能である。

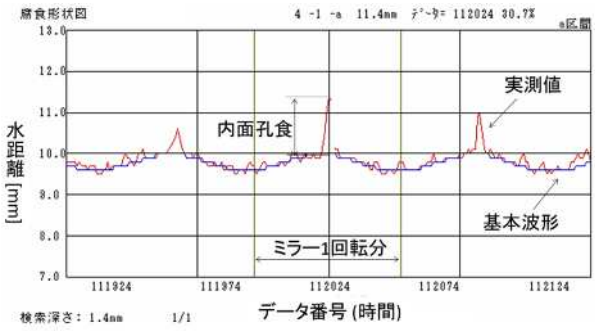


図 1 腐食形状図

3. 工程の短縮や時短への貢献

FREND の長所は開発当初の目標であった内面孔食の検出性能であることから、冷却水を内面流体とする多管式熱交換器 (シェルアンドチューブ) や、空冷式熱交換器 (エアフィンクーラー) などの検査に最適である。1 日当たりの検査本数は、詳細な条件に依るものの 6,000L 管の熱交換器 1 基であれば 1 班で 150 本程度が可能である (100~150 mm/sec 程度)。なお、水浸 UT は全数検査が基本の渦電流探傷試験とは異なり抜き取り検査となることが多いが、FREND では極値解析手法によりチューブバンドル全体の最大孔食深さを推定することも実施している。

また、近年では石炭火力発電所排煙脱硫装置の GGH 熱交換器や廃棄物処理施設のボイラーなどの外面腐食を生じる機器に対して曲がり管を通過するセンサーの開発も行っており、これら新たな手法も組み合わせながら、FREND は工程の短縮や突発的な追加検査対応、労働時間の短縮などに貢献している。

4. 結言

当社保有の FREND による熱交換器・ボイラー等チューブの検査技術に係る課題への取り組みについて紹介した。従来ご採用頂いている各社担当者様方へはご感謝申し上げると共に、安心・安定的な設備装置の運転に向け、今後も更なる検査技術の発展に取り組んでいきたい。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

設備検査へのAPI基準導入による信頼性改善事例

（出光興産）○石川 博規（いしかわひろき）・石崎 陽一（いしざきよういち）

1. 緒言

既存設備が事故故障などによる計画外停止することなく連続操業を達成することは、可燃性物質を大量に扱う事業所として当然の社会的責務であるとともに、設備の高い市場競争力を達成することにもつながる。このことから、当社では2030年までに世界トップクラスの設備信頼性を達成することを目標として技術的な注力ポイントとして取り組んでいる。

中でも各技術基盤要素について、整合性と連続性のある技術知識体系としていくことは信頼性確保の上で極めて重要である。基盤要素の例としては①損傷要因の網羅体系的な整理把握、②損傷要因に対応した適切な検査、③抜けの無い目視検査のポイントの事前整理と損傷シナリオの理論的な理解把握、④検査結果に対するリスク評価と供用適性評価、⑤技術的に正しい補修方法等が挙げられる。

装置の高度な信頼性はこれらの技術的総合力の結実として初めて達成できるものであり、何れかの要素だけが優れていても、或いは欠落していても達成はできるものではない。各技術要素をバランスよく体系的に活用するエンジニアリング能力がカギとなる。

2. 当社の取り組み

当社においては社内の生産技術を統合所掌する生産技術センターを設置し、各専門技術分野の高度化と連携、各事業所に対する技術支援を強化している[(1)]。

ASME、APIといった網羅的に連携された海外標準をベースに、前項で挙げた各基盤要素を紐づけ、相互補完することで信頼性を確保することを今後の設備維持管理の絵姿としている。この考えをスイスチーズモデル（多層保護）としてFig.1にて図示した。単一の保護層で維持管理を完結させるのではなく、各要素を損傷シナリオと緩和策、その結果の類似箇所への展開/改良保全並びにPDCAの形で繋がりを明確にすることで多重の防護層が機能し、総合的な信頼性を発揮できる。加えて、当社では設計条件や機器情報データを始めとした設備維持管理の業務基盤整備にも注力し、各保護層が誤った前提条件で作成され保護層の機能不全を防ぐ取り組みも行っている。

本発表ではこれらの手法による設備信頼性の改善例を紹介する。

1) Yoichi, I., *Pressure engineering*: journal of Japan High Pressure Institute, **56**, 1 (2018)

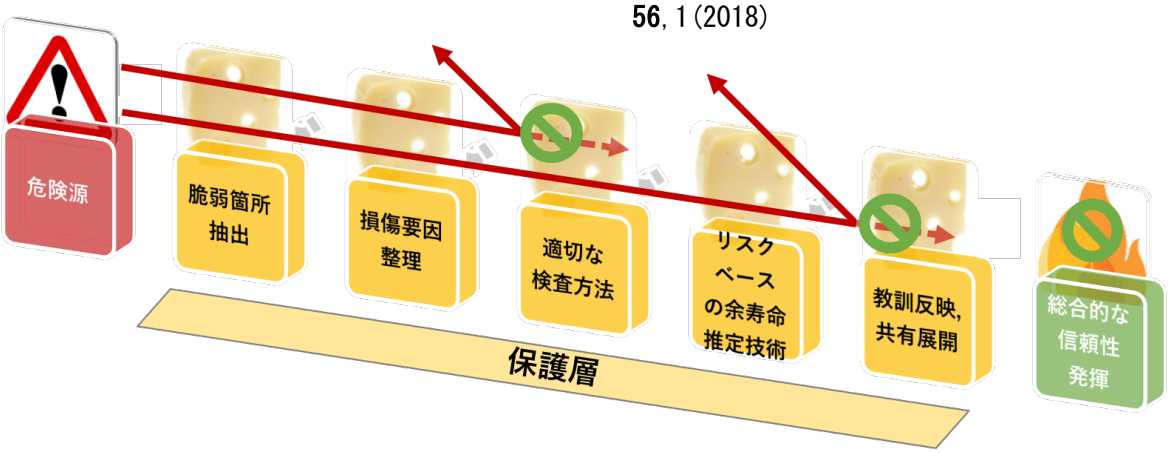


Fig.1 スイスチーズモデル（多層保護）

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Refining equipment

[1D14-1D18] Refining equipment (4)

Chair:Akira Kamagaya(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Thu. Oct 27, 2022 2:45 PM - 4:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[1D14] Effect of flow on the wall thinning of the reactor effluent piping of hydrodesulfurization equipment

○Kenta Natsuhara[1], Shinya Suzuki[1], Kazuyuki Komori[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd.）

2:45 PM - 3:00 PM

[1D15] Outline of needle coke

○Takashi Oyama[1] （1. ENEOS Co. Refining &Manufacturing Dept）

3:00 PM - 3:15 PM

[1D16] Introduction of TMEIC Self Commutated rectifier

Kazuo ikarashi[1], ○Tohru FUKIAGE[1] （1. ToshibaMitsubishi-electric industrial systems corp.,）

3:15 PM - 3:30 PM

[1D17] Carbon neutralization of energy by fuel ammonia

○Toshiyuki Suda[1] （1. IHI Corporation）

3:30 PM - 3:45 PM

[1D18] New energy-saving challenges using new materials

○Kaori Matsumoto[1] （1. Emertging Development Dept. Group 2, ENEOS Corp. ）

3:45 PM - 4:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

水素化脱硫装置のリアクターエフルエント配管減肉に対する流動状況の影響

（コスモ石油）○夏原（なつはら） 健太（けんた）・鈴木（すずき） 伸也（しんや）・小森（こもり） 一幸（かずゆき）

1．緒言

水素化脱硫装置のリアクターエフルエント（反応塔下流）配管は、硫黄および窒素化合物の存在により、腐食環境となりやすい。腐食環境で壁面せん断応力が大きくなると、防食被膜である硫化鉄被膜が剥離と修復を繰り返し、急な減肉が進行しやすくなる。

壁面せん断応力は、内部流体物性、流動状況（流体相、温度、圧力、流れ）、配管形状に大きく影響されることがわかっている[1) 2)]。

そこで本検討では、過去に減肉による開孔が生じた水素化脱硫装置のリアクターエフルエント空冷式熱交換器出口以降におけるエルボ配管(図 1)を対象に、急な減肉が進行した当時の内部流体の流れと配管の減肉について、流動解析により相関の確認を行った。

2．解析

対象配管内部は、空冷式熱交換器でガスが一部凝縮されるため、気相(H_2S、軽質分、水蒸気)および液相(水、油分、溶存 H_2S)からなる二相流となる。解析条件は、実際に減肉による開孔が生じた際の運転条件とした。エルボ配管モデルを作成し、流体解析ソフト Fluent(Ansys 社)を用いて有限体積法による気液混相流解析を実施した。

3．結果および考察

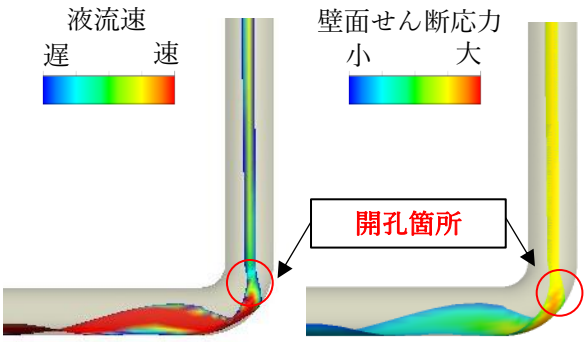
壁面せん断応力は、流体の粘度、密度、流速から算出される指標であり、減肉リスクを評価することができる。

解析結果より、液相が垂直下降管からエルボ部へ流入する際、エルボ部背側で最も速度が速くなり、壁面せん断応力も大きくなった（図 2）。

実機でもエルボ部背側で減肉が進行していたことから、当該配管の減肉および開孔においても、内部流体の流れ様式が大きく関わっていると推定される。

垂直下降管での液相の加速や偏りがエルボ部背側への液集中や高流速での衝突の要因と推察されることから、これを緩和するような運転条件や気液比率等を流動解析によって求めることが有用と考える。また、解析結果より、肉厚検査箇所の見逃し防止といった保全業務への支援も期待される。

図 1. エルボ配管開孔部



（a）液流速　　（b）壁面せん断応力

図 2．解析結果

1)　石油学会，石油学会規格　配管維持規格，2018.
2)　鳥羽和宏ら，NH4HS環境での腐食におよぼす流れの影響，材料と環境，61，56-63，2012.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ニードルコークスの概要

ENEOS ㈱　製造部　プロセス技術グループ　大山（おおおやま）　隆（たかし）

1. ニードルコークスとは

世界的にカーボンニュートラルが促進される中、重質油を用いたニードルコークスの生産が注目されている。具体的には、重質油を分解しながら電気自動車や大型蓄電池用のリチウムイオン電池炭素材と電気製鋼用電極原料などの高機能炭素材を生産することである。（図１）

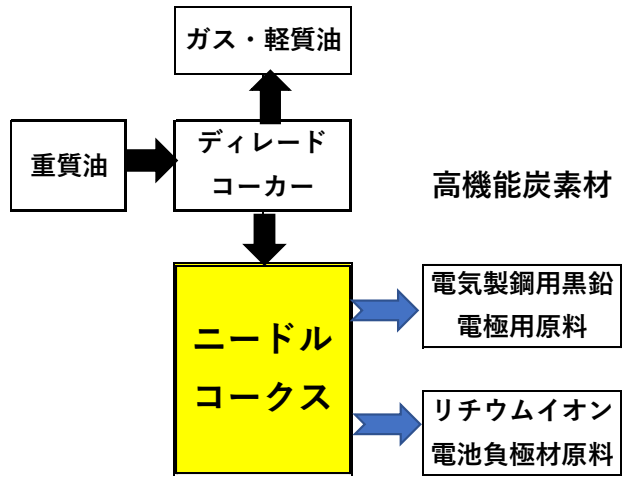


図１ コーカーの役割

２．ニードルコークスの特徴

重質油を加熱すると熱分解と同時に重縮合反応が起こり，液晶の一種であるメソフェース球晶が発現し，バルクメソフェースへと成長する。その後，適度なガス流により一軸配向したニードルコークスが得られる。このガス流は，分解ガスに起因し，原料の選択と反応条件の設定が重要である。

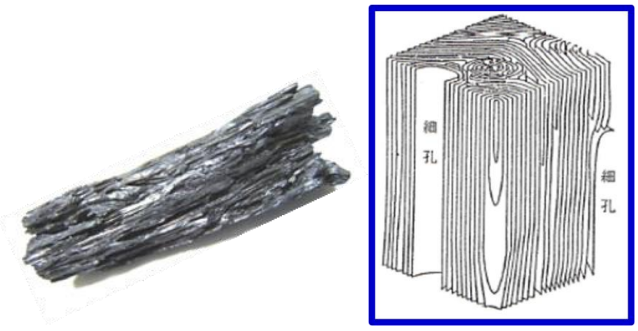


図２ニードルコークスの外観とモデル図

リチウムイオン電池用炭素材と電気製鋼用電極の炭素材は、コーカーで生産したコークスを3,000℃で処理したものが使用されている。

黒鉛は，熱に強く，高強度で熱膨張が小さい。さらに結晶構造から熱伝導性と電気伝導性が良いため電気製鋼用の電極として使用されている。また、同一平面上に発達した芳香族環シートの集合体であるため、リチウムイオン二次電池の負極材として使用される。電池内のリチウムイオンの移動は黒鉛シート内で行われるので、芳香族環シートの配列と多寡が、充放電特性に大きく影響する。重質油の化学構造からニードルコークスを経て黒鉛結晶の状態まで一貫した品質コントロールを行う事で品質が安定した炭素材が生産されている。

３．今後のニードルコークスの役割

今後、カーボンニュートラル促進により、石油製品、特に重質油の需要が減少すると推測されている。

一方で、製造業の中で最も CO_2 排出が多い鉄鋼業において高炉法から電炉法へのシフトが起こる。さらには、自動車は EV 化が促進され、電力の平準化のために大型蓄電池の増加が期待される。また、携帯電話の高機能化により、リチウムイオン電池の性能向上が期待され、今後はニードルコークスの需要が大きく増加すると推測されている。

このような状況の中で重質油を用いたニードルコークスの生産は、世の中の変化にミートした“燃料油から素材への転換方法”の一つの方法と言われている。

参考文献

1）Mochida, I. Fujimoto, K. Oyama, T. “Chemistry and Physics of Carbon”, vol. 24, 111 (1994) Marcel Dekker.
2）Mochida I Fei, Y. Q. Oyama T., *Oil & Gas Journal*, **86**, (18), 73 (1988).
3）田野保，中西和久，大山隆，炭素, **239**, 180 (2009).
4）Kawachi H. Oyama T. Extended Abstract, Carbon2015, 205 (2015).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

カーボンニュートラルへの取組と水素用水電解整流器の紹介

東芝三菱電機産業システム株式会社　ERS プロジェクト
プロジェクトマネージャー　吹上　哲（ふきあげ　とおる）

はじめに

弊社はお客様の「ものづくり」と「環境マネジメント」に貢献するソリューションエンジニアリングと、それを実現するための高品質な製品・システムを提供することをビジネスモデルとしています。コアコンピタンスとしてパワーエレクトロニクス（以後パワエレ）技術・回転機技術・プラントなどに提供するシステムソリューションを位置づけ事業を推進しています。

弊社のカーボンニュートラルへの取組

弊社のお客様である産業分野（石油化学、食品、薬品、鉄鋼、紙パ、港湾、半導体製造、再生可能エネルギー等）の生産および電源設備に対しご要望に沿うソリューションを提供してまいりました。

弊社にはお客様のご要望を達成できる内在技術があり、2050 年のカーボンニュートラル実現に向け社会が動き出す中、新たに生まれる様々なご要望に迅速に対応するプロジェクトを発足いたしました。

Energy Resource Solutions project（ERS）は事業部横断の全社活動で、パワエレ技術とソリューションの融合により新たな価値を創造し、お客様のご要望にお応えするプロジェクトです。

水素製造用整流器

カーボンニュートラル実現に向け水素に関心が集まっていますが、中でも製造過程で二酸化炭素を排出しないグリーン水素に大きな期待が寄せられています。

グリーン水素製造には整流器が必要です。弊社は東芝・三菱電機時代より化学産業や製鉄産業向けに整流器を製造・販売して参りましたが、これからのカーボンニュートラル時代に大量に使用される整流器に要求される機能を検討し、グリーン水素製造に必要となる整流器を新たに開発しました。

本整流器は、直流出力は脈流が少なく負荷側のストレスを減らし、交流入力には高調波を出さず更には無効電力を調整する機能を持っています。よって電源系統の安定に寄与します。

水素ビジネス

弊社は整流器のみならず、水素を圧縮する過程に必要なモータ＆ドライブやプラントの受変電設備、再生可能エネルギーやバッテリの電力を変換する PCS、プラント全体を制御する EMS などの製品を揃え、お客様の水素プラントをトータルにサポートいたします。

以上

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

燃料アンモニアによるエネルギーのカーボンニュートラル化

（株式会社 IHI）　須田俊之（すだとしゆき）

１．初めに

アンモニアは可燃性ガスであること，分子中に炭素を含まず燃焼時に CO_2 を発生させないこと，輸送・貯蔵が容易なことから，火力発電所・船舶・工業用等の燃料として利用することが注目されている。2014～2018 年度の戦略的イノベーション創造プログラム「エネルギーキャリア」の成功を皮切りに利用側の技術開発が進み，近年は製造から利用を含めたチェーン全体の構築が課題となっている。本報では，燃料アンモニアバリューチェーン全体の構築に対する IHI の取り組みを紹介する。

２．バリューチェーン全体への取り組み

図１に燃料アンモニアバリューチェーン構築に対する IHI の取り組みを示す。火力発電所での利用に伴う需要拡大に対し，受入ターミナル・タンクの準備やグリーンアンモニア製造にも取り組んでいる。

２．１　利用

アンモニアは可燃性ガスであるが，燃焼速度や火炎温度が炭化水素系燃料に比べて低く，燃焼の安定性確保や Fuel-NOx の抑制が必要である。ボイラ・ガスタービンでのアンモニア混焼・専焼技術開発に取り組んでおり，現状では 1,000MW 級商用石炭火力発電所での 20%混焼実証に取り組むとともに，2MW 級ガスタービンにおいて液体アンモニアでの直接燃焼に取り組んでいる。ガスタービンにおいては，未燃アンモニアや N_2O の発生を抑制した専焼運転に既に成功している。

２．２　貯蔵

アンモニアが燃料として用いられると，必要な貯蔵量も膨大となり，LNG 級のタンクが必要となる。タンク大型化のために必要な，アンモニアによる応力腐食割れに対応した内槽材の選択や，万が一の事故・アンモニア漏洩に対する対応，既設 LNG・LPG タンクの転用などの検討を進めている。

２．３　製造

将来的には再生可能エネルギーから製造されたグリーンアンモニアが主流となると考えられる。豪州など再生可能エネルギーの賦存量が大きいエリアでのグリーンアンモニア製造の検討を進めている。

３．終わりに

燃料アンモニアに対する注目が世界的にも急速に高まっている中，日本のリードを保つためにも，技術開発や社会実装により一層取り組む所存である。

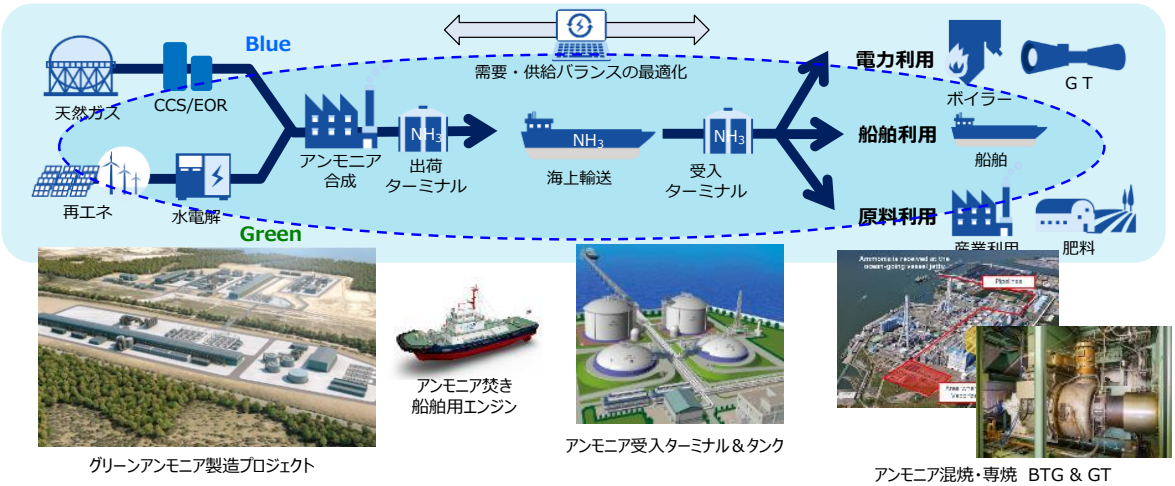


図１　燃料アンモニアバリューチェーン構築に対する IHI の取り組み

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

新素材を使った新たな省エネへのチャレンジ

ENEOSホールディングス㈱ 未来事業推進部 事業推進2グループ ○松本（まつもと） 佳織（かおり）

1. はじめに

ENEOS グループは環境負荷の低い事業を強化・拡大するとともに，環境対応型事業の強化，自社排出分のカーボンニュートラルの追及などを通じて，低炭素・循環型社会の形成に貢献することを目指している。その活動の一つとして，省エネルギー（空調負荷低減）及び温室効果ガスの削減に寄与するために実施した ENEOS 内製油所設備への「放射冷却素材」の導入効果事例を紹介する。

2. 取り組みの概要

これまで弊社ではさまざまな視点から低炭素社会に向けた新規事業を創出している。電力削減においては, VVVF, LED 照明の採用を推進しているが, 今般, 新たな施策に着目し, 空調電力削減を試行した。

暑熱対策技術として近年注目されている技術に，直射日光の下でもエネルギーを用いることなく周囲より温度低下する「放射冷却素材」がある[1, 2, 3]。当素材は，熱を大気の光透過率が高い波長帯 8-13 μm（大気の窓）の熱輻射に変換して宇宙空間に放出する「放射冷却現象」を活用して日中の温度低下を実現しており, 2014 年に初めて報告された[1]。本実証試験では, この放射冷却素材を屋外キュービクル式配電盤の外表面に適用し, 空調電力削減を検討したので報告する。

3. 導入設備の特定

(1) 実証試験候補の探索

空調電力の削減量を定量把握するため，屋外設置で直射日光が当たり, 内部に空調機を設置している設備を探索した。

(2) 実証試験候補の特定

グループ企業も含めて候補を検討した結果，ENEOS 内の製油所にあるキュービクル式配電盤を選定した。(地域: 大阪地域で, 平均気温: 8 月 28.0℃)

(3) キュービクルの概略仕様

内部には熱源機器を設置しており，熱源は外部入熱（日射）の他に，内部にも発熱機器がある仕様。

・真空遮断器 3.6kV×6 台
・モールド変圧器 3Φ3.3kV/210V 100kVA×1 台
・モールド変圧器 1Φ3.3kV/210-105V 100kVA×1 台
・直流電源装置 2.6kVA、蓄電池 MSE 50Ah54 セル
・空調機容量 1Φ100V 615W×3 台

4. 結果および考察

放射冷却素材としては，大阪ガス(株)が開発した SPACECOOL(株)が販売する放射冷却素材 SPACECOOL [3]を放射冷却効果の大きさと耐候性の観点から採用した。屋根，東・西・南・北壁の 5 面に貼付，放射冷却素材の有無での空調電力をモニターした。結果，晴天日では約 21%の空調電力削減効果があった。雨天・曇の日を含めた全期間でも約 20%の削減効果がみられた。

（実証期間：2022 年 7 月～9 月）

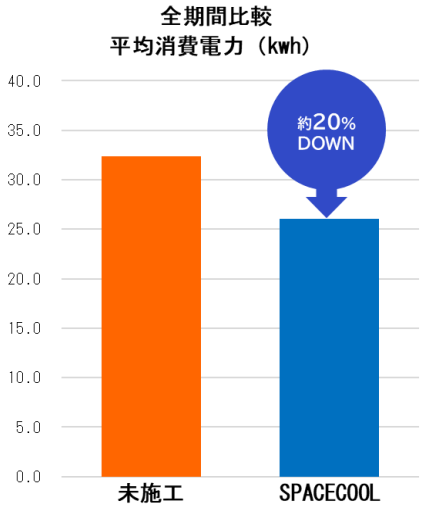


図. 施工前後の空調電力比較

今回の試行評価結果により，放射冷却素材を実機へ適用することで屋外キュービクル式配電盤での，空調電力の削減が図れることが明確になった。ENEOSグループのサプライチェーン全体のエネルギー消費が地球環境に与える影響を考慮し，効果的な省エネルギー（空調負荷低減）及び温室効果ガスの削減への効果があるものとして，今後も更なる展開を視野に入れている。

参考文献
[1] AP.Raman, et al., *Nature* **515**, 540 (2014).
[2] Y.Zhai, et al., *Science* **355**, 1062 (2017).
[3]末光 et al., 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-E208-11 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Refining equipment

[2D01-2D06] Refining equipment (4)

Chair:Satoru Okamoto(ENEOS Corp.)

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[2D01] Improvement of multi-point thermometer of CCR regeneration tower

○makoto kawamoto[1] （1. Seibu Oil Company Limited）

9:00 AM - 9:15 AM

[2D02] Introduction of a cold water tower renewal project using the uninterrupted water supply method during operation

○Shuta Tanaka[1], Yuuji Kitano[1] （1. Fuji Oil Company）

9:15 AM - 9:30 AM

[2D03] Application of high-performance insulation material and its installation method

○Kentarou Toyouchi[1], Takashi Motojima[1], Shinya Sasaki[1], Soji Tomono[2] （1. Cosmo Engineering Co., Ltd., 2. NICHIAS Corp.）

9:30 AM - 9:45 AM

[2D04] Upgrading Tube Skin Thermocouple for Improved Furnace Monitoring

○YUYA Kondo[1] （1. Fuji Oil Company,Ltd.）

9:45 AM - 10:00 AM

[2D05] Application of Kammprofile gasket to CSL type heat exchanger

○Shu Hasegawa[1] （1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Hokkaido Refinery Engineering &Maintenance Section）

10:00 AM - 10:15 AM

[2D06] Seismic retrofitting of the control room. ~Non welding method to reinforce with bolts.~

○kyosuke Miyabe[1] （1. TOA OIL CO., LTD. ENGINEERING Division）

10:15 AM - 10:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

CCR 再生塔の多点温度計改善

（西部石油株式会社山口製油所　工務部計電課計装係）　○河本（かわもと）信（まこと）

１．はじめに

当社の連続触媒再生式接触改質装置（CCR）は、Cycle Max CCR（第 3 世代）であり、2006 年より設計し、2009 年 10 月より運転を開始した。その CCR 装置内の触媒を燃焼する再生塔の温度管理をするために重要となる計器である 16 点式の多点温度計において度々不具合が発生した。その不具合について原因究明および対策を検討し、多点温度計の信頼性向上・延命化を図る改善を行った。その内容について紹介する。

２．CCR 装置概要

CCR 装置は、原料のヘビーナフサ（HN）を改質・オクタン価を増加させ、蒸留工程を経て改質ナフサ（RMT）を生産する装置である。反応塔では触媒と接触することで改質を行うが、その工程で触媒にコークが付着し性能が低下する。その触媒を連続的に再生するため、コークが付着した触媒を再生系に送り、コーク燃焼、再加熱、塩化、乾燥、冷却の手順を踏み再生する。再生済みの触媒は再度反応塔へ戻される。（図１）

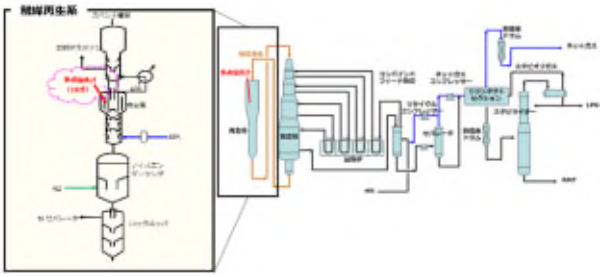


図１　CCR 装置全体図

３．温度計改善概要

３．１　改善前温度計の不具合

建設当初から温度計において絶縁不良や温度指示不良が発生していた。原因は塩素雰囲気である CCR 再生塔のプロセスガスが温度計の滞留部で温度低下し、塩化物が析出したことにより腐食が発生、温度計の素線断線や絶縁抵抗低下が生じたためであった。

３．２　加温による腐食対策

腐食に対する対応としては、塩化物の析出につながる温度低下を防ぐため、温度計のプロセスガス滞留部へスチームトレースを巻き付けた。

しかしながら、析出を防ぐために必要な温度まで加温するには、中圧蒸気（1.5MPaG）を使用する必要があった。

中圧蒸気を使用することにより、トレースに使用していた銅管内壁が剥がれ、継ぎ手部分で閉塞し温度低下が発生した。

３．３　対策強化

銅管と中圧蒸気を用いての加温では、トレース配管閉塞というさらなる不具合が発生してしまったため、対策強化を検討した。

銅管内壁が剥がれることに対しては、トレース配管の材質をステンレス製へ変更することで対策としたが、ステンレス製の配管は加工性が悪いため、温度計ノズル部のプロセスガス滞留部への密着性が低下し、伝熱の効率が悪いことが懸念された。

そのため、ステンレス製配管と温度計ノズル部の間を伝熱セメントで埋めることで均一的に加温できるようにした。

さらに、加温不足を早期に発見するために、ノズル表面温度を監視する温度計を設置した。

３．４　温度計の仕様変更

加温強化により、多点温度計の絶縁低下・指示不良は抑制することが出来たが、温度計ノズル部のプロセスガス滞留部が腐食環境にあることに変わりはない。そこで、根本的に不具合を改善し、腐食しない・腐食に負けない温度計にすべく、仕様を変更した。

まずは、プロセスガスの滞留部に窒素ガスを吹き込むことで、腐食環境を緩和できないかと考えたが、窒素がプロセスに与える影響や、どの程度の量を吹き込めば滞留部全体を窒素雰囲気にできるか不明であったため断念した。

次に、プロセスガス滞留部を極力減らす構造の温度計を検討した。

この構造であればスチームトレースでの加温も最小限に抑えることが出来、さらには温度計の保全コストも削減することが出来た。

４．終わりに

今回の多点温度計改善による信頼性向上は、温度計不具合により装置の運転継続や製油所全体の操業に与える影響からも大きなメリットを生むことが出来た改善であった。

各種対策案の施工から温度計の仕様変更に至るまでの協力会社、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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

運転中における不断水工法を用いた冷水塔更新工事の紹介

（富士石油株式会社 工務部 設備課）○田中（たなか） 秀汰（しゅうた）、北野（きたの） 裕二（ゆうじ）

1. はじめに

当社では、主要部材が木骨構造の冷水塔設備があり、老朽化して腐朽が進んだ木材が度重なる大型台風に伴い著しく損傷したため、当設備の更新が必要となった。しかし工期が長く、定期修理工事（以下、SDM と略す）期間では完了できないことから、仮設冷水塔および不断水工法を用いて、装置運転中に冷水塔設備更新工事を実施した。この事例を紹介する。

2. 運転中の冷水塔更新工事計画

工事計画段階では、空きスペースの都合から既設と同一場所に新設冷水塔を設置すること、また循環冷却水の供給・装置の稼働を維持しながら更新工事を行うことが条件であった。これらの条件を満たすためにコントラクターと検討を重ねた結果、前例はないものの、以下の方法を採用した。

(1)既設冷水塔下部のコンクリート製冷水槽は、再使用する。
(2)既設設備と同規模の冷却能力を確保するために仮設冷水塔を設置する。
(3)既設冷水塔の解体および既設と仮設冷水塔の切替えを容易にするバルブがないため、後述の不断水工法を用いて運転中にバルブを設置する。

3. 仮設冷水塔設置と更新工事概要

仮設冷水塔設置から、新設冷水塔の更新までの工事期間は、約 7 か月となった(表 1 参照)。また、既設冷水塔の隣に仮設のユニット式冷水塔を設置し、この間(5 か月)仮設冷水塔は、要求する冷却能力を発揮して安定的に運転できた(図 1 参照)。

表 1：冷水塔更新工事実績工程

2020 年 8 月～10 月	仮設冷水塔設置・切替
11 月～12 月	既設冷水塔解体
2021 年 1 月～ 3 月	新設冷水塔建設
3 月中旬～3 月下旬	仮設から新設冷水塔へ切替

図 1：仮設冷水塔の設置

4. 不断水工法の採用

装置運転中の既設冷水塔から仮設冷水塔への流路切り替えのためのバルブ設置においては、コスモ工機(株)の下記工法を採用した。

(1) 不断水分岐工法
専用穿孔機により断水せずに既設管からの分岐工事を可能とする工法である。図 2 の①箇所に流路切替用の分岐管およびバルブを設置し、既設管に穿孔機のカッターで穴を開けた。その後、仮設設備への分岐側配管の取付を行い、通水させた。

(2) インサーティング工法
断水せずに、既設管にバルブ挿入を行う工法である。図 2 の②箇所の 24B 配管に、配管穿孔と合わせてバタフライ弁を挿入し、24B の立ち上がり配管の縁切りとした。

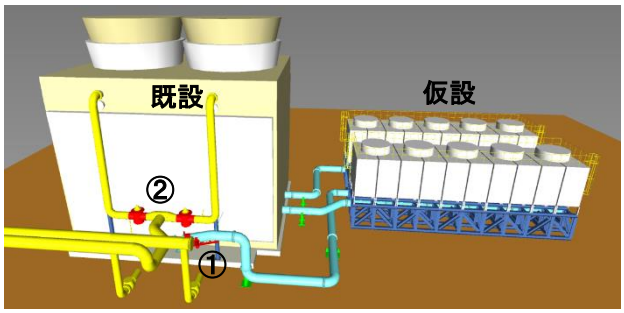


図 2：3D CAD によるイメージ図

5. 工事品質確保と工程遵守

本工事では、既設冷水塔解体時に下部の冷水槽を使用して運転継続していたため、解体部材及び作業員が落下しないように養生及び安全対策を徹底した。また、間近に迫った SDM における資機材搬入等により、工事箇所の用地を SDM のコントラクターへ引き渡す必要があり、工程管理の面を注視した。

6. まとめ

本工事においては、仮設冷水塔の設置・不断水工法の採用により、仮設冷水塔が要求する冷却能力を確保し運転継続した。当社で前例のない装置運転中の冷水塔更新工事を実現し、生産ロスおよび SDM 期間の用地制約を回避できた。最後に、レイズネクスト(株)・新日本レイキ(株)・コスモ工機(株)により、工事を安全・品質・工程面でトラブルなく完工できた。ここに深甚なる謝意を表する。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

高性能断熱材の適用とその施工方法

（コスモエンジニアリング株式会社*・ニチアス株式会社**）
○豊内謙太郎*・本島卓*・佐々木晋也*・友納靖司**

1. 緒言

プラントの断熱材は、安定操業に重要な役割を果たしているが、経年劣化による断熱性能の低下が見られ、CUI（Corrosion Under Insulation）や熱ロスの原因ともなるため適切な管理が求められる。

本報告は、断熱材の劣化及び CUI 対策として使用した断熱材「高性能エアロジェル保温材」の特性及び施工実績等について報告する。

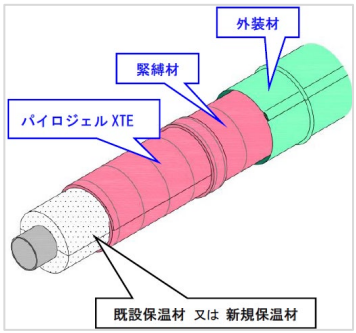
2. 実施内容

2.1.断熱材の特性

断熱材は、パイロジェル ™XTE(ニチアス株式会社、以下パイロジェル)を使用した。その特徴は以下の通りである。

1) 優れた断熱性から従来の断熱材と比べて、断熱厚さを半分以下に出来る。
2) 優れた撥水性と水蒸気透過性を合わせ持つため、保温材内面から外側へ蒸気として水分を排出する一方で、外面からの雨水侵入を防ぐ。
3) シート状で柔軟性があり、カッターナイフ等で簡単に切断出来るなど加工性にも優れる。
4) 標準品として厚さ違いの 2 種類のみ(5mm or 10mm)であるため、材料手配・管理を簡素化できる。

適用概要図を以下に示す。



CUI 予防の観点から考案されたケイ酸カルシウム等の既設断熱材の上から施工する「増し保温®工法」の他、配管等に直接パイロジェルを巻き付けて積層する「直巻き工法」が適用できる。

2.2.施工実績

2 件の化学プラント工事に適用した。

施工方法は、シート状のパイロジェルを必要な大きさ・形状に合わせてカットし、対象物に巻付ける様に取り付ける。接着剤等は不要で、SUS 番線等で固定するのみであるため、従来の断熱材と同様に施工できる。実際の施工状況を以下に示す。

「直巻き工法」

「増し保温工法」

パイロジェル施工後は従来の断熱材と同様、外部からの衝撃保護のため、外装材を設置した。

2.3.留意事項

1) 施工面；①雨水が侵入しないように継ぎ目部分は 20mm 程度ラップさせる、②継ぎ目部のラップを考慮して外装材の径を設定する、③外装材内部結露水排出のため外装材下部に水抜き孔を設ける、④粉塵により周辺が着色しないように加工時はシート養生する。
2) 安全面；従来の保温材と比較して粉塵(微粒子シリカ)が飛散しやすいため、防塵マスク・保護メガネ・手袋は必ず着用する。
3) コスト面；従来保温材と比べて高価となる。

3. 考察

パイロジェルは加工が容易であることから適用に制限がなく、従来の断熱材と同様に取り扱うことが出来る。初期費用は割高となるが、沿岸地域のプラントでは標準仕様として危険物配管に適用している事例も有り、コロージョンエンジニアリングの観点から、総合的なコストを踏まえて選択的に採用することが推奨される。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

加熱炉管表面温度計対応変更に係る取り組み検討

（富士石油株式会社 工務部 工務技術課）近藤（こんどう） 悠也（ゆうや）

1. はじめに

当社袖ケ浦製油所（以下、当所と記す）では輸入した原油から様々な石油製品を生産している。当所では世界で唯一の減圧残油熱分解装置（以下、ユリカ装置と記す）にて、減圧蒸留装置の残渣油（アスファルト）を分解・精製してガソリンや軽油等の軽質な石油製品を生み出している。図 1 にユリカ装置の概略フローを示す。

ユリカ装置では、アスファルトを分解炉で加熱することで熱分解している。そのため、分解炉の加熱管は、コーキングやクリープ損傷を予防するために厳密な加熱管の温度管理が必要である。

本稿では、分解炉の加熱管表面温度計（以下、スキン温度計と記す）のタイプ変更を検討した事例について紹介する。

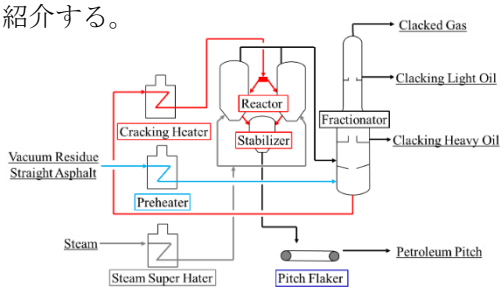


図 1：減圧残油熱分解装置（ユリカ装置）概略フロー

2. 加熱管管理状況

1970 年代の装置建設当初は、パッドタイプのスキン温度計を採用していた。しかし、炉内が過酷な運転環境にあり、スキン温度計の故障が頻発したことから、ナイフエッジタイプに変更し、さらに温度計の長寿命化を図るために測温部およびシース線をブランケット状断熱材（以下、断熱材と記す）で覆う仕様としている。図 2 に設置状況を示す。

加熱管表面温度は管内流体温度と加熱管が受ける熱流束のバランスで決まるが、スキン温度計の測温部を断熱材で覆うことで熱流束が小さくなるため、実際の表面温度よりも低くなる。

そのため、実際には加熱管の表面温度がスキン温度計指示値を上回っていると推定される。加熱管はクリープ損傷や浸炭といった損傷が懸念されることから、断熱材で保護した温度計の管理温度を検討する必要があった。

図 2：スキン温度計測温部の断熱材設置状況

3. 検討内容

分解炉の加熱管出入口温度および燃焼ガス両方について、それぞれ流動解析を行うことで加熱管の表面温度を推定した。推定した加熱炉内温度分布イメージを図 3 に示す。さらに直近の定期修理工事時にスキン温度計の測温部を覆っていた断熱材を一部撤去し、撤去前後のスキン温度を調査した。次に調査結果と上記解析結果を相対比較することで、加熱管表面温度計の設置位置および現在のスキン温度計の指示値に対する妥当性を確認した。

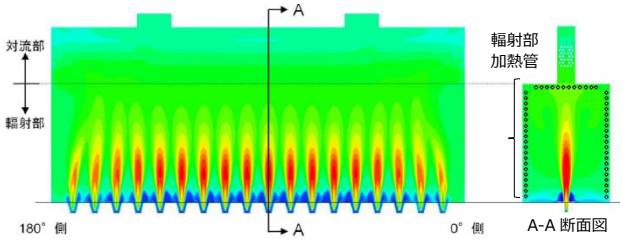


図 3：加熱炉内温度分布

次に、断熱材の設置目的として温度計の長寿命化が考えられる。この目的を継承し、かつ断熱材仕様が明らかであるヒートシールドタイプの温度計を導入した場合の温度計指示値を検討した。

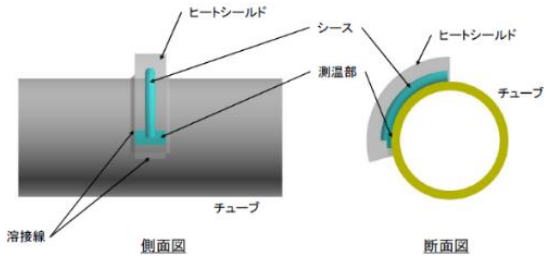


図 4：ヒートシールド付き温度計モデルイメージ

検討結果、ヒートシールドを設置した場合に温度計測温部温度は加熱管周辺部と比べて約 10～38℃低下することが分かった。温度計位置毎に補正した温度計のタイプ変更後の管理基準値を設定可能とした。

4. 対応およびまとめ

この検討結果を踏まえ、2023 年の定期修理工事にて、加熱管表面温度計をヒートシールドタイプにて更新する。本検討事例によって、あるべき管理基準値の設定を事前に行うことで変更後の管理基準値を設定できた。今回の実績から、その他の当所の加熱炉でも使用環境および断熱材の設置状況を考慮したうえで、ヒートシールドタイプのスキン温度計の採用を検討したい。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

CSL 型熱交換器へのカンプロファイルガスケット適用

（出光興産株式会社　北海道製油所　機械課）　○長谷川（はせがわ）　就（しゅう）

1. 緒言

出光興産㈱北海道製油所における重質軽油水素化分解装置の反応塔フィード/エフルエント熱交換器には CSL(Compact Screw Lock)型熱交換器が採用されているが、当該熱交換器は以前より「ロックリングのかじり」、「シェル側流体からチューブ側流体へのショートパス」という大きく 2 つの課題を抱えている。ロックリングのかじりについては保全費用の増加、ショートパスについては製品の品質に直接影響を及ぼすことがわかっている。

本稿ではショートパスの防止を目的として 2022 年度定期補修工事にて実施したガスケット変更について報告する。

2. ガスケットの変更検討

図 1 に CSL 型熱交換器の断面図を示す。⑤、㊴のガスケットに対して⑩のセットボルトにて当該ガスケットへ面圧を付与することで管板のチューブ側とシェル側をシールしている。当該熱交換器の運転温度は約 400℃程度であり、停止時との温度変化が大きいが、既設ガスケットはメタルジャケットガスケットを使用しており復元力が低いことから、装置が停止した場合は⑰のセットボルトを増し締めすることでインターナル部品を介してガスケットに対して新たな面圧を付与していた。

そこで、同じ締付力でもより高い面圧を確保できるカンプロファイルガスケットの適用を検討した。

これまで各セットボルトの締付力はコントラクターにて計算していたが、カンプロファイルガスケットの採用に伴い、建設時の設計と異なるため、当社設計部署にて適切な締付力を算出することとした。

3. 施工判断フローの策定

技術的には問題ないことが確認できた一方で、既設ガスケットの組込時に使用していたガスケットペーストはカンプロファイルガスケットには適さないことから、組込時の固定を目的としてガスケットメーカー推奨のスプレーのりを使用することにした。

しかし、スプレーのりを取扱った経験がなく、厳しい環境下で使用する当該熱交換器に適用するために、施工性に問題がないか確認する必要があると考え、粘着力の程度を確認するテストの実施、及びチューブバンドル挿入にかかる 1 時間程度の間、固定状態を維持できるか確認するポイントをフローにて明確にした。

図 2 に策定した施工判断フローを示す。各判断ポイントで問題が生じた場合は既設ガスケットへ戻すことを前提として確認しながら施工を実施した。

4. 適用結果

機器復旧後に実施した機器単体の気密テスト及び装置スタートアップ過程で実施する水素リークテストにおいて漏れは認められなかった。ガスケット変更前はテストのタイミングで漏れが認められることがあり、その場合は増し締めを実施していたため、ガスケット変更による効果があったと推定できる。

5. 結言

ガスケットの変更によりショートパスの課題を解決し、製品への影響、増し締め対応や計画外の開放を回避できることがわかった。設備信頼性の向上及びコスト削減に寄与することから、次回機器開放時までの漏れ有無及び次回機器開放時のガスケット状態、当り面の状態を確認することで、最終的な評価を行い、他の CSL 型熱交換器への展開を計画していく。

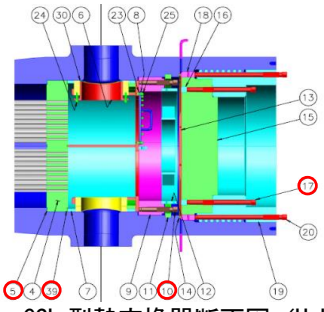


図 1. CSL 型熱交換器断面図（H-H 型）

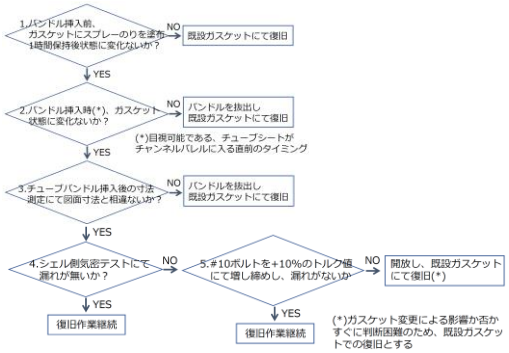


図 2. 施工判断フロー

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

製油所計器室の無溶接工法による施工

（東亜石油㈱ 設計課 設計係） ○宮部（みやべ） 恭輔（きょうすけ）

1. 緒言

計器室は激甚災害に見舞われた際の製油所装置の安全停止を遂行する上で人および製造設備にとっての要所となることから、想定される自然災害に対する災害耐性を備えておくことが重要である。一方で、補強工事等において溶接作業が伴う場合には、起動時や作業中にノイズ(高周波ノイズ)や迷走電流が発生する可能性がある。これらの外乱により計器室内の製油所設備の制御システムが誤作動を示すリスクが払拭できないこと、定期修理期間中(SDM)の制御システム停止期間と補強工事の物量との兼ね合いから、運転中にも施工が可能な無溶接工法を選択して製油所計器室の耐震補強工事を実施したため、これを紹介する。

2.工事概要

(1)建屋概要

竣工年：昭和50年（1975年）

構造等：鉄骨造、地上３階、建築面積742.2m^2

延床面積2240m^2

当該計器室の制御対象設備；

・重質油分解装置、硫黄回収装置、異性化装置

・ユーティリティ(ボイラー蒸気) /発電設備

(2)耐震補強の内容

・補剛材追加　11個所

・方杖追加　4個所

・ブレース増設　8個所

3.設計概要

(1)設計方針

既存ブレースの座屈拘束補強および方杖補強を中心に、足りない耐力分を増設ブレースにより補うようにして補強案を策定した。補強案策定には、以下要素を取り入れて設計を実施した。

①高力ボルト接合

耐震補強部材の接合方法を全て高力ボルトによる摩擦接合とすることで無溶接化することができた（**図-1**）。

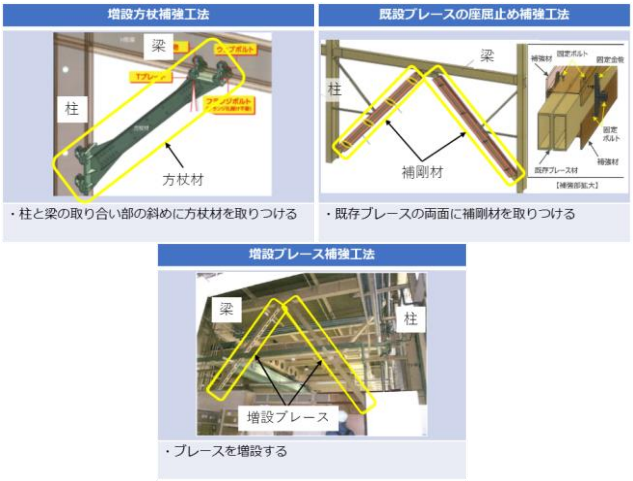


図1. 耐震補強工法 概要図

②RC外壁の耐力加算

一部のRC外壁は鉄骨梁およびRC床とシアコネクターを介して一体化されており、建屋構造体にRC外壁の耐力を伝達できる構造となっていた。オリジナル設計ではRC外壁の耐力は含めずに鉄骨造の建屋として設計されていたが、建屋耐力にRC外壁分を加算することで補強すべき耐力を抑えることができた。

(2)その他の無溶接工法の検討状況

以下の施工方法についても検討を行ったが、計器室立地の都合で施工が困難であったことから、採用は見送った。

<検討した施工方法>

・鉄筋コンクリート巻き立て工法

・アウトフレーム工法

4.結言

当該計器室の耐震補強において、施工内容またはコスト的に、最適に近い形で設計施工を行うことができた。

この度の耐震補強工事では、設計会社ならびに施工会社のご協力により無事完遂できましたことに感謝を述べます。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

General petrochemistry

[2F08-2F11] General petrochemistry (1)

Chair:Ken Motokura(Yokohama National Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F08] Acetaldehyde Synthesis from Ethanol Using Gallium-based Catalysts

○Kento Norii[1], Kojiro Fuku[1], Naoki Ikenaga[1] （1. Kansai University）

1:00 PM - 1:15 PM

[2F09] Catalytic cracking of linear paraffin in the presence of hydrogen using various zeolite catalysts

○Yasumitsu Shimura[1], Keisuke Nishimura[1], Takuya Kitagawa[1], Satoshi Inagaki[1], Yoshihiro Kubota[1] （1. Yokohama National University）

1:15 PM - 1:30 PM

[2F10] Selective oxidation of methacrolein over strong-acid modified Fe_2O_3 with high surface area

○Shogo Sawada[1], Mitsuru Kan-no[2], Wataru Ninomoya[2], Ryoichi Otomo[1], Yuichi Kamiya[1] （1. Hokkaido University, 2. Mitsubishi Chemical）

1:30 PM - 1:45 PM

[2F11] Selective hydrogenation of nitriles to primary amines over nickel carbide nanoparticle catalysts

○Sho Yamaguchi[1], Daiki Kiyohira[1], Takato Mitsudome[1], Tomoo Mizugaki[1] （1. Osaka University）

1:45 PM - 2:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

Ga 系触媒を用いるエタノールからのアセトアルデヒド合成

（関西大）○規井（のりい）　健人（けんと）・福　康二郎（こうじろう）・池永（いけなが）　直樹（なおき）

1. 緒言

現在、アセトアルデヒドは主にワッカー法によって製造されているが、塩素を含む副生成物の生成、反応器の腐食などの問題点がある。そのため、新たな代替法としてエタノールからのアセトアルデヒド合成プロセスが注目されており、Cu 系触媒などが有用であると報告されている [1]。一方、近年では、Ga_2O_3 がエタノール変換に高い触媒性能を示すことが報告されている [2]。

そこで本研究では、Ga_2O_3 触媒の高性能化を目的とし、Ga_2O_3 と種々の炭酸塩を組み合わせた触媒の調製を試み、エタノールの脱水素反応によるアセトアルデヒド生成に対する活性を評価した。

2. 実験

2.1 湿式混合による触媒調製：モル比で M^{n+}:Ga^{3+}=3:1 となるように、炭酸塩と Ga_2O_3 を純水 10 mL に加え、室温で 30 min 撹拌した。その後、水分を除去し、110 ℃で 24 h 乾燥した。触媒評価は XRD、NH_3-TPD、CO_2-TPD および XPS を用いて行った。

2.2 エタノールの脱水素反応：反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。石英製反応管に触媒 200 mg を充填し、Ar 流通下で 400 ℃まで昇温した。その後、エタノール（0.66 mmol/h）を 0 ℃に保持したサチュレーターから Ar 20 mL/min で同伴導入して、400 ℃で 1 h 反応を行った。気体生成物はガスビュレットで捕集した。液体生成物は 0 ℃に保持したエチレングリコールのトラップで回収し、内部標準液として 1-オクタノールを 0.10 g 加えた。反応生成物の定量は GC-FID および GC-TCD を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 各種炭酸塩の影響：種々の金属炭酸塩と Ga_2O_3 を組み合わせた触媒がアセトアルデヒド合成に及ぼす影響を検討した結果を Fig. 1 に示す。Ga_2O_3 のみを用いたとき、エタノール転化率は 97.7 %と高くなったが、エチレンなどの副生成物が多く生成した。Ga_2O_3 に炭酸塩を組み合わせることによりエタノール転化率は低下したが、アセトアルデヒド選択率は向上した。特に $BaCO_3$+Ga_2O_3 を用いた場合、最も高い活性を示し、エタノール転化率 72.2 %、アセトアルデヒド選択率 89.9 %に達した。各触媒の酸量を NH_3-TPD で測定したところ、$BaCO_3$+Ga_2O_3 の酸量は 0.011 mmol/g となり、Ga_2O_3 の酸量（1.451 mmol/g）よりも少なかった。この結果より、塩基性である炭酸塩によって Ga_2O_3 上の酸点が中和され、エタノールからエチレンへの脱水反応が抑制され、アセトアルデヒド選択率が向上したと考えられる。

3.2 モル比（Ba^{2+}:Ga^{3+}）の最適比：$BaCO_3$+Ga_2O_3 においてモル比（Ba^{2+}:Ga^{3+}）を変化させたときのアセトアルデヒド合成に及ぼす影響を検討した結果を Fig. 2 に示す。Ba^{2+}の割合が増加するに従いアセトアルデヒド収率は増大し、Ba^{2+}:Ga^{3+}=3:1 のときに最も高いアセトアルデヒド収率 64.9 %に達した。それ以上 Ba^{2+}の割合が多くなるとエタノール転化率、アセトアルデヒド収率ともに減少した。その原因を検討するために各触媒の塩基量を CO_2-TPD により求めた。それぞれの塩基量は Ba^{2+}:Ga^{3+}=1:10 のときに 0.014 mmol/g、Ba^{2+}:Ga^{3+}=3:1 のときに 0.003 mmol/g、Ba^{2+}:Ga^{3+}=15:1 のときに 0.012 mmol/g となった。したがって、適度な量の塩基点が存在することにより、アセトアルデヒドからの反応が抑制されたため、Ba^{2+}:Ga^{3+}=3:1 のときに最も高いアセトアルデヒド収率および選択率を与えたと考えられる。

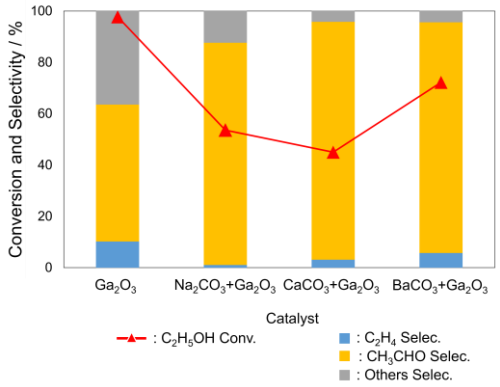


Fig. 1 Acetaldehyde Synthesis from Ethanol with Various Catalysts at 673 K for 1 h

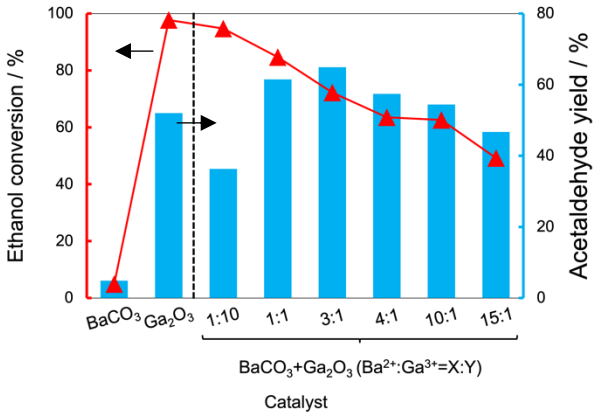


Fig. 2 Effect of Molecular Ratio on Acetaldehyde Synthesis

1) H. Zhang, *et al., J. Catal.*, **389** (2020) 19
2) T. Yamamoto, *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **11** (2021) 2047

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

種々のゼオライト触媒を用いた水素共存下での直鎖パラフィンの接触分解

（横浜国大）○志村泰充（しむらやすみつ） 西村京輔（にしむらけいすけ） 北川拓也（きたがわたくや） 稲垣怜史（いながきさとし） 窪田好浩（くぼたよしひろ）

1. 緒言

近年，CO_2の有効利用とカーボンニュートラルを目指す取り組みとして，CO_2の還元で得たCOとグリーン水素を原料とするFischer-Tropsch (FT) 反応により，液体燃料を合成する試みがある．FT反応における生成物はAnderson-Schulz-Flory則に従い，wax成分の割合が多くなる[1]ことで流動性が低下するため，これを分解して液体炭化水素 (C_5–C_{19}) に変換することが求められている．また，生成物分布を制御するためにはゼオライト系触媒の併用が有効である．また最近，当研究室では**YFI**という新規な骨格構造を有するゼオライトYNU-5の合成に成功した[2]．YNU-5はZSM-5に比べて高い酸強度を有することがわかっている[3]．

そこでYNU-5と水素化・脱水素触媒であるPt/SiO_2と組み合わせて二元機能触媒としH_2共存下でのヘキサンとドデカンの接触分解に適用した．FT反応の作動温度範囲を含む180–400ºCにおける固体酸触媒性能を調べた．

2. 実験

YNU-5 は既報 [2, 4]に基づき合成した．125 mL オートクレーブを用いて 160ºC，4 日間，静置条件で水熱合成した．ろ過，洗浄，乾燥後に 550ºC で 6 時間焼成した．その後，NH_4NO_3 水溶液を用いてイオン交換を行い，NH_4^+-YNU-5 を得た．

触媒反応にはゼオライトと市販の Pt/SiO_2 を 2:1 の重量比で物理混合し，500–600 μm に整粒したものを用いた．各触媒反応は常圧固定床流通反応装置を用いた．

ヘキサンの接触分解では，反応管に触媒を 150 mg 充填し，He 流通下 550ºC で 1 h 前処理を行った．キャリアガスに H_2 を用い，ヘキサンの分圧を 5.0 kPa とした．反応は 180–400ºC で TOS はそれぞれ 2 min まで行い生成物はオンラインの GC (FID) で分析した．

ドデカンの接触分解では，反応管に触媒を 120 mg 充填し，He 流通下 450ºC で 30 min 前処理を行った．キャリアガスに H_2 を用い，ドデカンの分圧を 22.6 kPa とした．反応は 180, 200, 250, 300ºC でそれぞれ TOS = 3 min まで行った．反応開始後，生成物は–15ºC 以下に冷却したデカリンへ溶解させトラップし，GC (FID) で分析した．またトラップできなかった気体成分もシリンジで採取し，GC (FID) で分析した [5]．

3. 結果と考察

ヘキサンの接触分解では YNU-5 を触媒とすると反応温度 250ºC 以上でクラッキングが進行した．一方，ZSM-5 を触媒とすると 300ºC 以下では異性化のみが進行し，350ºC でラッキングが進行し始めることを確認した．

ドデカンの接触分解の結果を Fig. 1 に示す．YNU-5 の系では 200ºC でクラッキングが進行し C_5–C_{12} 成分に加えて C_2–C_4 の低級炭化水素が生成し，全収率は 21% となった．YNU-5 に存在する強い固体酸点により，カルベニウムイオン，シクロプロピルカチオンの生成や β 切断などが促進されたためと考えられる．一方，ZSM-5 の系では 200ºC のときは異性化のみが進行し，クラッキングはほとんど見られなかった．そこで 300ºC とするとクラッキングが進行し全収率は 30%となった．また YNU-5 の系で反応温度 250ºC 以上では，200ºC の時に比べて収率が低下した．反応温度の上昇に伴い初期の炭素析出による失活が顕著になったためと考えられる．

本発表内容は，NEDO の委託事業として行った研究成果である。ここに謝意を表する。

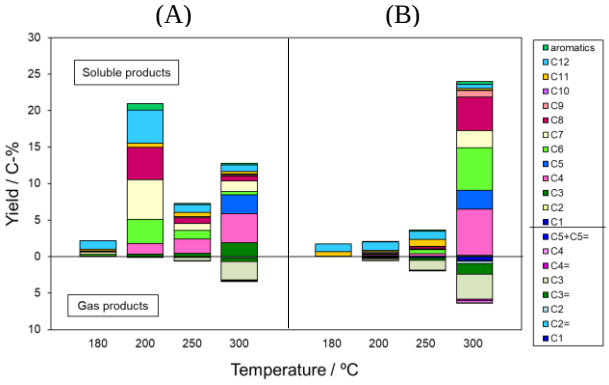


Fig. 1 Product yields in the catalytic cracking of *n*-dodecane at 180–300ºC over (A) YNU-5 (Si/Al = 9.4) + Pt/SiO_2 or (B) ZSM-5 (Si/Al = 15) + Pt/SiO_2.

4. 参考文献

1) H. Schulz, *Appl. Catal. A: General*, **186**, 3–12 (1999)
2) N. Nakazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989–7997 (2017)
3) N. Katada *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **330**, 111592 (2021)
4) N. Nakazawa *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66–74 (2019)
5) I. Shimada *et al.*, *Catalysts*, **5**, 703–717 (2015)

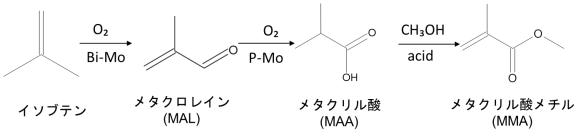
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

強酸で修飾した高表面積 Fe_2O_3 触媒による メタクロレイン選択酸化

（北海道大*・三菱ケミカル**）○澤田将吾(さわだしょうご)*・菅野充(かんのみつる)**・二宮航(にのみやわたる)**
・大友亮一(おおともりょういち)*・神谷裕一(かみやゆういち)*

1. 緒言

アクリル樹脂の原料モノマーであるメタクリル酸メチル(MMA)はイソブテンからメタクロレイン(MAL)を経たメタクリル酸(MAA)への 2 段酸化，さらに MAA のエステル化によって製造されている(Scheme 1)．MAL から MAA への工程に改善の余地が多く残されており，触媒性能の向上が強く求められている．



Scheme 1 Production route for methyl methacrylate.

MAL から MAA への気相酸化（MAL 選択酸化）には，従来 P-Mo 系ヘテロポリ酸が触媒として用いられてきた．最近，我々は異なるタイプの触媒として SiO_2 担体に Fe_2O_3 を担持し，さらに $H_3PW_{12}O_{40}$(HPW) を修飾した触媒 (HPW-Fe_2O_3/SiO_2)が MAL 選択酸化に活性を示すことを見出した．しかし，この触媒の MAA 選択率は P-Mo 系ヘテロポリ酸よりも低く，改善が必要である．Fe_2O_3/SiO_2 や HPW/SiO_2 では完全酸化反応が主に進行することから，Fe_2O_3 と HPW の界面に MAA 生成サイトが形成されると考えている．この仮説に基づき，本研究では担体を用いずに，高表面積 Fe_2O_3 ナノ粒子（nano-Fe_2O_3，関東化学，135 $m^2\ g^{-1}$）を直接 HPW で修飾した HPW/nano-Fe_2O_3 を調製し，MAL 選択酸化反応に対する触媒性能を調べた．

2. 実験

必要量の HPW を溶解させた HPW 水溶液に nano-Fe_2O_3 を加え，1 h 撹拌した後に 50 °C で蒸発乾固した．得られた固体を 100 °C で一晩乾燥させ，320 °C で 2 h 空気焼成して HPW/nano-Fe_2O_3 を得た．HPW 修飾量は，nano-Fe_2O_3 上に HPW が理想的に分散していると仮定したときの被覆率（$\theta = 1$ でモノレイヤー）で表し，$\theta = 1$〜4 の触媒を調製した．HPW 水溶液に代えてジエチルエーテル（DEE）溶液を用いた触媒も同様に調製した．

MAL 選択酸化反応は固定床流通式反応装置を用いて行った．触媒 0.5 g，反応ガス MAL/O_2/H_2O/N_2=3/6/13/78（総流速 72 mL min^{-1}），反応温度 320 °C とし，液体生成物と気体生成物をそれぞれ GC-FID と GC-TCD で分析した．

3. 結果と考察

Figure 1 に HPW/nano-Fe_2O_3 による MAL 選択酸化反応の θ 依存性を示す．$\theta = 0$ すなわち HPW 未修飾の nano-Fe_2O_3 は MAA を全く与えず，完全酸化反応のみが進行した．HPW 水溶液を用いて調製した HPW/nano-Fe_2O_3 では，θ が大きくなるに従って MAA 選択率は単調に増加し，$\theta = 4$ において MAA 選択率 44%を与えた．しかし，最適組成の HPW-Fe_2O_3/SiO_2 の MAA 選択率（63%@MAL 転化率 22%）を越えることはできなかった．

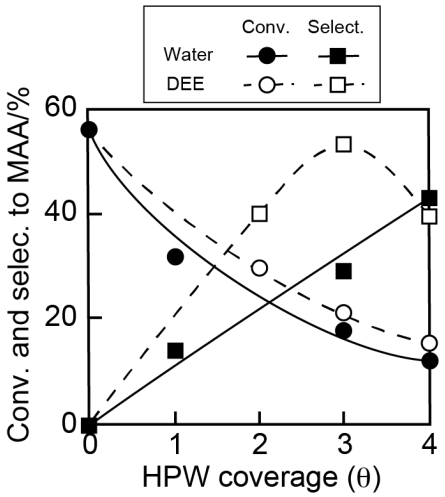


Figure 1 MAL oxidation over HPW/nano-Fe_2O_3 prepared with aqueous and DEE solutions.

HPW/nano-Fe_2O_3 が低い MAA 選択率しか示さない理由を明らかにするために，XRD と IR を使って触媒の構造を調べたところ，HPW の一部が分解していることが示唆された．HPW 水溶液中で溶解した nano-Fe_2O_3 が HPW と反応して HPW が分解したと考えた．HPW の分解を回避するために，HPW の DEE 溶液を用いて触媒を調製したところ，$\theta = 3$ において HPW-Fe_2O_3/SiO_2 とほぼ同等の MAA 選択率（53 %）を示した．現在，触媒の構造解析を進めており，当日は HPW 水溶液を使って調製した触媒との違いについても発表予定である．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

炭化ニッケルナノ粒子触媒を用いたニトリル化合物から1級アミン類への選択的水素化反応

（大阪大）○山口 渉（やまぐちしょう）・清飛羅大樹（きよひらだいき）・満留敬人（みつどめたかと）・水垣共雄（みずがきともお）

1．緒言

金属触媒では，結晶構造の違いが表面に露出する結晶面を変えるため，触媒反応の活性に大きな影響を及ぼす．Niはバルク状態で熱力学的に安定な面心立方(fcc)構造を有するが，ナノ粒子では不安定な六方最密充填(hcp)をとることができる．しかし，hcp-Niは安定相であるfcc-Niへと容易に相転移するため，その触媒作用に関する研究はほとんど行われていない．

炭化ニッケルナノ結晶(nano-Ni_3C)は，hcp-Niの結晶格子の空隙に炭素原子が侵入した菱面体晶系構造をとり，安定に取り扱いができる．本研究では，nano-Ni_3Cの水素化能を調べたところ，ニトリルから一級アミンへの水素化反応において fcc-Niナノ結晶よりも高い触媒活性を示すことを見出した．

2．実験

nano-Ni_3Cは，既報[1]に基づき、Ni前駆体をアミン共存下で加熱することにより調製した．触媒反応は，テフロン内筒型ステンレス製オートクレーブに所定量の触媒，基質，溶媒を加え，水素加圧下で加熱攪拌して反応を行った．生成物の同定および定量には，GC-MSを用いた．

3．結果および考察

調製したnano-Ni_3CのXRDパターンは，Ni_3Cの文献値と一致した(Fig. a)．また TEM 画像から，nano-Ni_3C は平均粒径約36 nmの球状ナノ粒子であることが明らかとなった(Fig. b)．

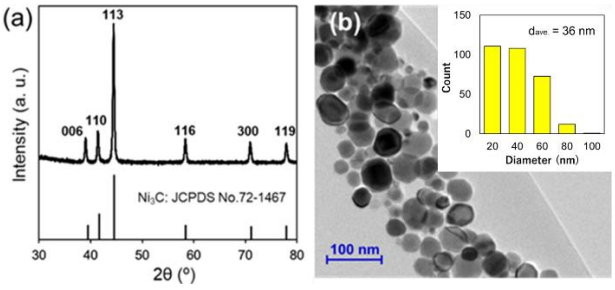
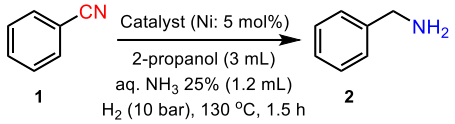


Fig. (a) XRD patterns of nano-Ni_3C and the reference of Ni_3C (JCPDS No. 72-1467). (b) A TEM image and size distribution histogram (inset) of nano-Ni_3C.

nano-Ni_3Cを用いて130 ºC，H_2 10 bar，1 hの条件下，benzonitrile (**1**)の水素化反応を検討したところ，benzylamine (**2**)を31%の収率で得た(Table, Entry 1)．また，nano-Ni_3Cを酸化アルミニウム(γ-Al_2O_3)上に固定化した触媒(nano-Ni_3C/Al_2O_3)を用いると，**2**の収率は68%に向上した(Entry 2)．nano-Ni_3C/Al_2O_3を350 °Cで水素還元処理することで，nano-Ni_3Cと結晶サイズおよび形状が等しいfcc構造のNiナノ粒子(fcc-Ni/Al_2O_3)を調製した．fcc-Ni/Al_2O_3 の触媒活性を検討したところ，**2**の収率は大きく低下した(Entry 3)．これらの結果から，Ni種を炭化することで高い触媒性能が発現することがわかった．

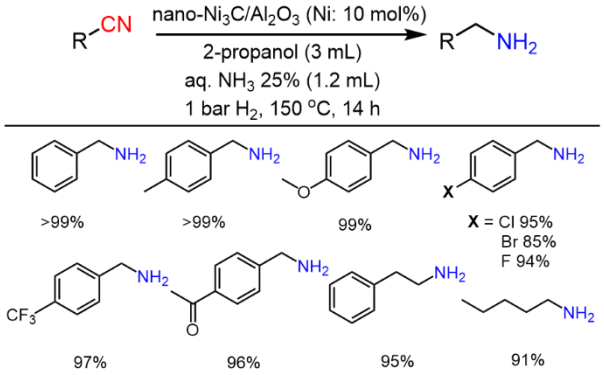
次に，nano-Ni_3C/Al_2O_3を用いて種々のアルデヒドのニトリル水素化反応を常圧下で検討した(**Scheme**)．nano-Ni_3C/Al_2O_3は様々な芳香族および脂肪族ニトリルに高い活性を示し，対応する1級アミンを高収率で与えた．

Table. Hydrogenation of benzonitrile (**1**) using various nickel catalysts.



Entry	Catalyst	Conv. of **1** [%][a]	Yield of **2** [%][a]
1	nano-Ni_3C	45	31
2	nano-Ni_3C/Al_2O_3	78	68
3	fcc-Ni/Al_2O_3	29	16

[a] Conversion and yield were determined by GC-MS analysis using an internal standard method.



Scheme. Hydrogenation of various nitriles using nano-Ni_3C/Al_2O_3 catalyst under 1 bar H_2 pressure.

nano-Ni_3C触媒のXPS測定を行った結果，nano-Ni_3C中のNiの$2p_{3/2}$および$2p_{1/2}$の結合エネルギーは，それぞれ852.9 eVと870.1 eVであり，0価のfccニッケル($2p_{3/2}$(852.7 eV)と$2p_{1/2}$(870.0 eV))の値と同等であることがわかった．すなわち，nano-Ni_3C中の炭素原子はNiの電子状態に影響せず，hcp構造の形成に寄与していると考えられる．一般に，触媒活性は表面に露出した結晶面に大きく依存する．したがって，nano-Ni_3Cとfcc-Niの触媒性能の違いは，露出結晶面とニトリルおよび水素の相互作用が大きく異なることに起因すると考えられる．

1) Y. Goto, K. Taniguchi, T. Omata, S. Otsuka, S. Yao, S. Matsuo, N. Ohashi, S. Ueda, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, H. Oohashi, K. Kobayashi, *Chem. Mater.*, **20**, 4156 (2008)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

General petrochemistry

[2F12-2F14] General petrochemistry (2)

Chair:Yuichi Manaka(National Inst. of Advanced Industrial Science &Technology)

Fri. Oct 28, 2022 2:15 PM - 3:00 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F12] Selective hydrogenation of nitriles over zirconia-supported palladium catalysts

○KISHIMOTO MASAAKI[1], NISHIDA YOSHIHIDE[1], HANEDA MASAAKI[1] （1. Nagoya Institute of Technology）

2:15 PM - 2:30 PM

[2F13] Development of supported iridium catalysts for the synthesis of N-containing chemicals utilizing SMSI effects

○Kenji Wada[1], Han Yu[1], Qi Feng[1] （1. Kagawa University）

2:30 PM - 2:45 PM

[2F14] Influence analysis of bacterial plasmid conjugal transfer under flow condition

○Ryujin Watanabe[1], Kazuhiro Takeda[1] （1. Shizuoka University）

2:45 PM - 3:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

ジルコニア担持パラジウム触媒によるニトリルの選択的水素化反応

（名古屋工業大学）　○岸本真明（きしもとまさあき）・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

ニトリルの水素化は環境調和性の高い含窒素化合物の合成法であり、水素源を水素分子とすることにより原子効率100%で1級アミンを与える。本反応では、様々な均一系および不均一系触媒が報告されているが[1]、反応の駆動に加熱や加圧が必要であり、触媒の高活性化が求められている。近年、我々はパラジウム（Pd）と白金のランダム合金ナノ粒子がニトリルを常温常圧下で2級アミンへ変換することを報告した[2]。そこで本研究は、反応物からの分離や再使用が容易な担持型触媒をベースとし、常温常圧下でニトリルを1級アミンへ選択的に変換する触媒の開発を検討した。

2. 実験

含浸法により触媒を調製した。種々の金属酸化物担体に活性金属を担持量が 1wt%となるように担持した。その後、乾燥試料を 500 °C で酸化（Air）処理した後、500 °C で還元（H_2/Ar）処理を行った。触媒評価にはバッチ式反応器を用いた。MeOH 溶媒にベンゾニトリル（BN）と触媒を混合した反応液（BN: 1 mmol, Cat: 1 mol%）を 25 °C·1 bar (H_2)下で 2 h 攪拌した。

3. 結果・考察

まず担体を ZrO_2、担持量を 1wt%として活性金属のスクリーニングを行ったところ、Pd のみが 1 級アミンであるベンジルアミン（BA）を選択的に与えることが分かった。そこで次に、Pd を種々の担体に 1wt%で担持し、それらの触媒性能を比較した（Fig. 1）。その結果、塩基性担体（Y_2O_3、CeO_2）試料が酸性担体（Nb_2O_5、TiO_2）試料よりも高い活性を示したが、弱い酸と塩基を併せもつ ZrO_2 担体試料で最高活性が得られたことから、担体の酸塩基性と活性は相関しないことが分かった。一方、各触媒の CO 化学吸着量と活性には一定の相関が見られ、触媒重量当たりの表面露出原子数の増加が活性向上の要因の 1 つであることが示唆された。次に、各触媒の還元特性を H_2-TPR により評価した。金属―担体間相互作用が起こりにくい SiO_2 担体試料では 80 °C 付近に PdH_2 の熱分解、100 °C 付近に PdO の還元に由来する水素消費が確認された[3]。一方、最高活性を示した ZrO_2 担体試料では PdO の還元に加えて 280 °C 付近に Pd-O-Zr 結合の還元に由来する水素消費が確認され[4]、担持された Pd が ZrO_2 表面と相互作用していることが示唆された。さらに、Pd/ZrO_2 の還元処理温度を変化させたところ、Pd-O-Zr 結合間の酸素が除去される高温で処理した場合に活性が大きく向上したことから、ZrO_2 表面と相互作用を持つメタリックな Pd 種がニトリルの水素化に有効であることが示された。

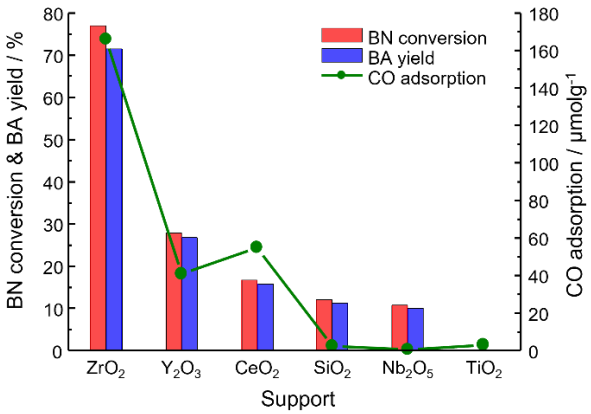


Fig. 1. 担体による触媒性能と CO 吸着量の変化

参考文献

[1] *React. Chem. Eng.*, 2021, 6, 2181
[2] *Catal. Sci. Technol.*, 2022, 12, 4128
[3] *Molecules*, 2016, 21, 1289
[4] *Appl. Catal. A: Gen.*, 2021, 616, 118107

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

SMSI 効果を活かした含窒素有機化合物合成用担持イリジウム触媒の開発

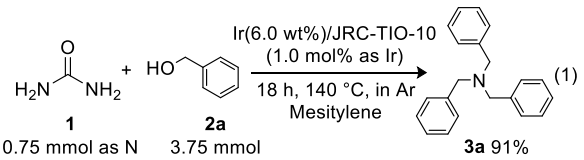
（香川大医*・香川大院工**）○和田健司（わだけんじ）*・余涵（ゆはん）**・馮旗（ひょうき）**

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，尿素の N-アルキル化反応等の含窒素有機化合物合成反応に有効な，担持イリジウム触媒を開発した． SMSI 効果によって，比較的高担持量においても超高分散表面イリジウム種が形成され，高い触媒活性が発現したと考えられる[2)]。関連する含窒素化合物合成反応に有効な触媒も開発したので，報告する。

２．実験方法

酸化チタン担持触媒は，$[Ir(cod)Cl]_2$ (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。所定量のイリジウム触媒，尿素，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，尿素（**1**）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，チタニア担体やイリジウム担持量に依存し，JRC（触媒学会参照触媒）-TIO-10 担体触媒が有効であった。特に 6 wt%と比較的高担持量の触媒が高活性を示し，トリベンジルアミン（**3a**）が高収率で，選択的に得られた（式１）。

本触媒は顕著な活性低下を伴うことなく少なくとも 5 回の再生利用が可能であり，ICP-AES 分析の結果からイリジウム種の反応溶液への溶出は認められず，熱時ろ過試験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。TEM 観察の結果から，高担持量においても直径 2 nm 未満の高度に分散した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（図１）。

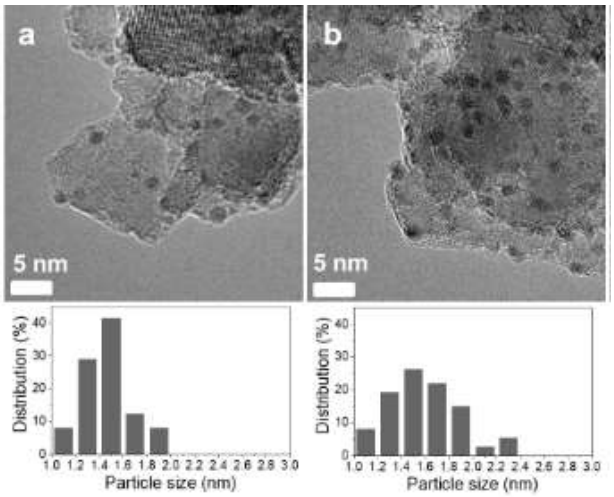
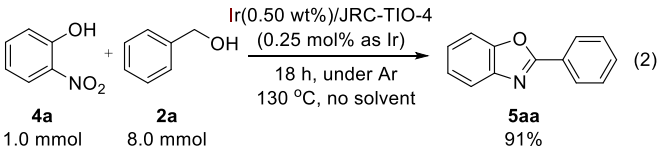


Figure 1. TEM images and corresponding particle size distribution histograms of Ir/TIO-10 catalysts with (a) 1.0 wt% and (b) 6.0 wt% loading of iridium.

さらに，2-ニトロフェノール（**4a**）を原料とする水素移動型ベンゾオキサゾール合成に有効な酸化チタン担持イリジウム触媒を見出したが，特に低担持量触媒が優れた活性を示した（式２）。



1) 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).
2) H. Yu, K. Wada et al., Catal. Today (DOI: 10.1016/j.cattod. 2022.07.007).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

流体中における細菌のプラスミド接合伝達に関する影響

(静岡大学大学院　総合科学技術研究科　工学専攻) ○渡辺（わたなべ）　立人（りゅうじん）・武田（たけだ）　和宏（かずひろ）

1. 緒言

環境浄化のための微生物の持つ環境汚染物質の分解能は、プラスミドを用いて他の微生物へと伝達させることができる。プラスミドは、自身の細胞内における染色体とは独立して複製される環状の遺伝子である [1)]。プラスミドを他の微生物へ伝達させることで、自身の特性を、世代を超えずに相手に引き継がせることができる [1)]。様々ある伝達方法の 1 つとして接合伝達がある。本研究では、環境浄化の特性を持つ微生物をプラスミドにより接合伝達させるのに有用な流れの条件をシミュレーションによって検討する。

2. 実験

本研究のシミュレーションは、技術計算言語 MATLAB で行った。

2.1 シミュレーション条件

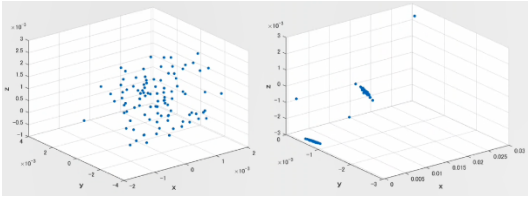
円管内の流体中で遊泳する細菌の挙動をシミュレーションする。直径 6 mm の円管内に水を流し、その中で、直径 2 μm の細菌(以下、菌体と記す)の挙動や接合数を計算した。基本的に供与菌は 1 個, 受容菌は 100 個とし、供与菌と受容菌の距離が、10 μm 以内であれば接合するとして数えた。

2.2 力の条件

1 個の菌体にかかる力として､推進力, 抵抗の他、菌体間にかかる相互作用として、引力, 反発力を考慮した。

3. 結果及び考察

前述した力のうち、引力の再検討を行った。本研究室でのこれまでの研究 [2)]では、(i)供与菌と受容菌の間でのみ、引力が働くとしていた。本研究では､(ii)全菌体に働かせたときとの比較検証を行った。以下に、菌体の挙動の一部を示す。



(i)供与菌と受容菌　　(ii)全菌体

Figure 1. 菌体の挙動

Fig. 1. より(i)では菌体が一様に運動しているのに対し、(ii)では、複数の塊に群がって運動しているのが読み取れる。接合数や菌体 1 個当たりにかかる引力や反発力については、(ii)の方が(i)よりも非常に多いことが読み取れる。これより、(ii)にすることにより、引力の寄与が(i)よりも、大きすぎることが示唆される。

4. 結言

本研究では、菌体にかかる力のうち、引力が作用する条件として、(i)供与菌と受容菌に限定した場合および､(ii)全菌体間に働く場合を比較検証した。結果として、(ii)の方が(i)よりも、接合数が大きく、引力と反発力も比較的大きかったことが確認された。これより､(ii)の方が､(i)のときよりも、引力の寄与が大きすぎることが示唆される。今後は、相互作用の条件として、菌体間距離とその距離で作用する引力, 反発力との関係を検証しすべきであると考えられる。

5. 参考文献

1)M. T. Medigen ほか『Brock 微生物学』
室伏きみ子ほか訳 オーム社 2003.
2)橋本朝季 『静岡大学工学部卒業論文』2021.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Polymer, oligomer

[2E01-2E05] Polymer, oligomer

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

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:15 AM Room-E (12E Conf. room)

[2E01] Synthesis of Biobased Aliphatic Polyesters with Optically Active Diol Moieties by Acyclic Diene Metathesis Polymerization

○Kanoko Isami[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

9:00 AM - 9:15 AM

[2E02] Synthesis of Biobased Polyesters by Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization with Molybdenum-Alkylidene Catalyst

○Mika Kojima[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

9:15 AM - 9:30 AM

[2E03] Synthesis and characterization of multi-block copolymers by cross metathesis of norbornene/butadiene copolymers and partially hydrogenated polyconjugated diene

○Riki Otsuka[1], Ryo Tanaka[1], Yuushou Nakayama[1], Takeshi Shiono[1] （1. Hiroshima University Graduate School of Advanced Science and Engineering）

9:30 AM - 9:45 AM

[2E04] Bio-jet fuel production by oligomerization of butenes using heterogeneous catalysts consisting of nickel complex/$EtAlCl_2$

Itsuki Kamisaka[1], Shingo Haruta[1], Minoru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], ○Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University）

9:45 AM - 10:00 AM

[2E05] Development of hybrid ethylene-polymerization catalyst by immobilizing metallocene/late transition-metal complexes on montmorillonite

○Yusuke Tanaka[1], Kazuhiro Yamamoto[2], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University, 2. Japan polychem Corp.）

10:00 AM - 10:15 AM

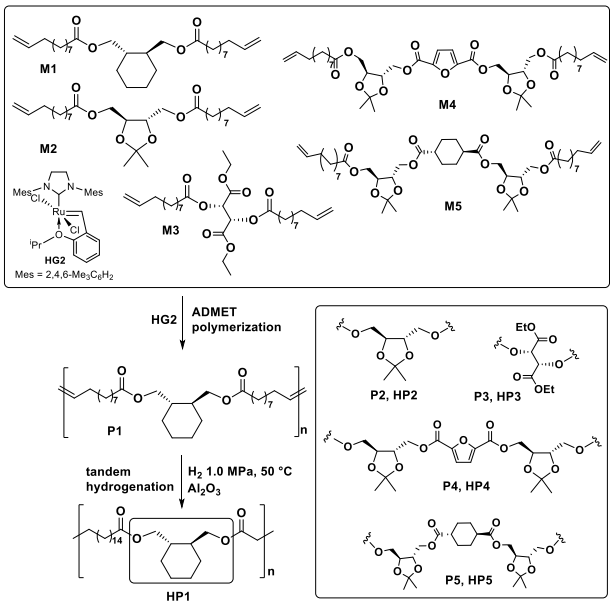
©The Japan Petroleum Institute

非環式ジエンメタセシス重合による
光学活性ジオール部位を有するバイオベース脂肪族ポリエステルの合成

（都立大院理）○勇（いさみ）かのこ・野村琴広（のむらことひろ）

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**-**M5**）を合成し、ADMET 重合 [2-3]による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

5 種類の植物由来のジオールと長鎖不飽和脂肪酸クロリドから 5 種類のモノマー（**M1**-**5**）を合成・同定した。Ru 触媒（HG2）存在下、モノマー **M1**-**4** の ADMET 重合により、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 ^{1}H-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 Al_2O_3 を添加して 50 ºC 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**-**4**.[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	34700	2.06
M3	2.0	3	12400	1.57
M3	2.0	6	12600	1.59
M3	2.0	24	20100	1.88
M3	1.0	24	14800	1.68
M3	0.5	24	10000	1.58
M4	2.0	24	17000	1.68
M4	1.0	24	19400	1.69
M4	0.5	24	21600	1.78

[a]Conditions: Ru cat. 2.0-0.5 mol%, monomer 0.65 mol in $CHCl_3$ 0.18 mL , 50 ºC, H_2 1.0 MPa, 24 h after addition of Al_2O_3. [b]GPC 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).

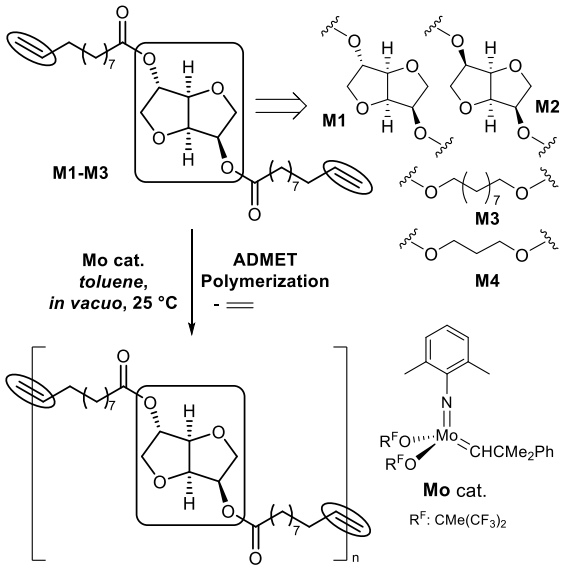
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

モリブデン－アルキリデン錯体触媒を用いた非環式ジエンメタセシス（ADMET）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（こじま）　美華（みか）・野村（のむら）　琴広（ことひろ）

１．緒言

天然に豊富に存在する非可食の植物資源（植物油）から分解・リサイクル可能な高分子機能材料の創製は、化石燃料から誘導される化学品合成の代替となる重要な基礎技術と認識されている [1)]。非環式ジエンメタセシス（ADMET）重合は目的ポリマーの合成の有用な手法であるが、優れた物性の発現にはより高分子量体の合成手法の開発が必要である。本研究では、植物油（不飽和脂肪酸）と糖化合物から誘導されるジエステル部位を中心に有する対称型の各種ジエンモノマー（M1-M4）を合成し、Schrock 型のモリブデン－アルキリデン錯体触媒、Mo(N-2,6-$Me_2C_6H_3$)(CHCMe_2Ph)[OC(CH_3)(CF_3)$_2$]$_2$、の存在下、ADMET 重合により長鎖脂肪族ポリエステルを合成した。この手法により従来の Ru 触媒による重合での懸案事項であった高分子量ポリマーの合成 [2a,b)]が可能となったので、その結果を報告する。



Scheme 1

２．実験

モノマー（M1-M4、**Scheme 1**）は既報 [2)]に従い合成した。重合は窒素雰囲気下グローブボックス内で行い、途中真空ガス置換設備を用いて副生成物のエチレンを留去した。所定時間経過後にアルデヒドを加えて反応を停止させ、得られたポリマーは所定の精製操作の後、^{1}HNMR スペクトルによる同定及び、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

Schrock 型 Mo 触媒（**Mo** cat.）による M1 の ADMET 重合の結果の一部を **Table 1** に示す。いずれの条件でも短時間で単峰性の分子量分布を有する高分子量ポリマーが得られた。得られるポリマーの分子量は溶媒量や使用する Mo 触媒量の影響を強く受けた。この手法による M1 の重合で数平均分子量が約 4 万のポリマーが得られ、スケールアップによる分子量の低下も見られなかった。また、中心部位の異なる M2-M4 の重合でも高分子量ポリマーが得られた。

得られたポリマーで試験片を調整し、引張試験を行ったところ、分子量の増加に伴い引張強度や破断伸びが向上した。発表では結果の詳細を報告する。

Table 1. ADMET polymerization of M1-M4.[a]

mono-mer	ArCHO	time / h	toluene / mL	cat. / mol%	M_n[b]	M_w /M_n[b]
M1	TMS	4	0.72	5.0	10700	1.52
M1	TMS	6	0.72	5.0	16000	1.79
M1	TMS	6	0.72	2.5	32000	1.81
M1	TMS	6	0.72	1.0	34400	1.49
M1	Bz	6	0.72	1.0	31100	1.89
M1	Bz	6	0.72	2.5	25100	1.43
M1	Bz	6	0.36	2.5	25700	1.81
M1	Fc	6	0.72	2.5	39600	1.52
M2	Fc	6	0.72	2.5	35300	1.76
M3	Fc	6	0.72	2.5	25100	1.57
M4	Fc	6	0.72	2.5	35200	1.76
M1	Bz*	6	0.72	1.0	34800	1.60
M1	Bz*	6	0.72	0.5	39400	1.69
M1	Fc*	6	0.72	0.5	46100	1.84

[a]Conditions: M1 90.5 (or *271.5) μmol, toluene, 25 °C. [b]GPC data in THF *vs* polystyrene standards at 40 °C. TMS: 4-$Me_3SiOC_6H_4CHO$, Bz: PhCHO, Fc: Fc-CHO.

References

1) K. Nomura, N. W. B Awang, *ACS Sustainable Chem Eng.*, **9**, 5485 (2021).

2) a) K. Nomura., Chaijaoroen. P., Abdellatif, M. M., *ACS Omega*, **5**, 18301 (2020). b) M. Kojima, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *Catalysts*, **11**, 1098 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ノルボルネン/ブタジエン共重合体と部分水素化ポリ共役ジエンと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（おおつかりき）・田中亮（たなかりょう）・中山祐正（なかやまゆうしょう）・塩野毅（しおのたけし）

1. 緒言

シクロオレフィン共重合体(COC)と呼ばれるエチレン/ノルボルネン共重合体は，低吸湿性の高耐熱光学樹脂であるが，脆性の改善が求められている．ポリノルボルネンとポリエチレン及びエチレンプロピレン連鎖からなるブロック共重合体が合成できれば，COC の物性改善が期待できるが，現在のところこのブロック共重合体を合成可能なリビング重合触媒は報告されていない．そこで本研究では，異なる重合機構によって得られたポリマー同士からマルチブロック共重合体を合成するのに有効である高分子クロスメタセシスを用いて，主鎖に C = C 二重結合を有するノルボルネン/ブタジエン共重合体 P(NB/BD)と部分水素化したポリブタジエン(HPBD)やポリイソプレン(HPIP)をクロスメタセシスすることにより，ポリノルボルネンとポリエチレンやエチレン/プロピレン連鎖からなるブロック共重合体を合成し，物性を評価した．

2. 実験

原料の P(NB/BD)および HPBD，HPIP は文献に従って合成した．[1),2)]クロスメタセシスは，NB/BD と HPBD または HPIP 各 0.5 g を *o*-ジクロロベンゼンに 130 °C で溶解し，グラブス-ホヘイダ第二世代触媒(ポリマーの二重結合の総数に対して 1 mol%)を加え行った．反応時間は 30 分とし，GPC，NMR，DSC にて分析した．

3. 実験結果および考察

P(NB/BD)(M_n = 67400, M_w/M_n = 1.9，ブタジエン含率 0.93 mol%)と HPBD(M_n = 93800, M_w/M_n = 3.3，水素化率 93.6 %)をブレンドしたポリマーおよび得られたポリマーの GPC 曲線を **Figure 1** に示す．ブレンドポリマーの GPC 曲線では HPBD は正に，NB/BD は負にピークが検出された．反応生成物の GPC 曲線では HPBD と NB/BD のピークの間に新たなピークが出現した．このことから NB/BD と HPBD の間でメタセシス反応が進行していることが分かった．

DSC 測定による熱分析の結果を **Figure 2** に示す．ブレンドポリマーの融点は 114.3 °C であったのに対し，反応生成物の融点は 111.9 °C と低下した．また融解エンタルピーに関しても-27.1 J/g から-22.9 J/g へと減少しており，結晶性の低下が確認できた．熱分析の結果からも NB/BD と HPBD の間でメタセシス反応が進行していることが示唆された．

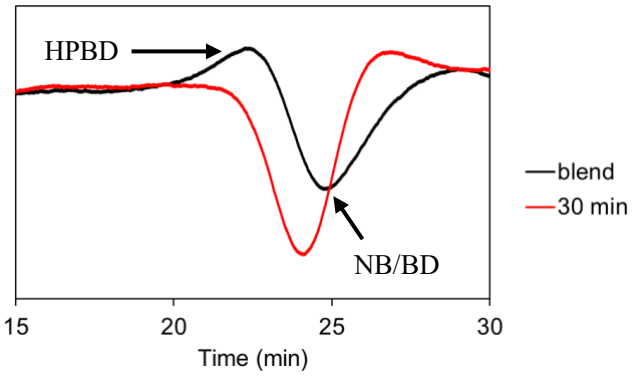


Figure 1. GPC curves of the blend polymer and the reaction product (*o*-dichlorobenzene, 140 ˚C)

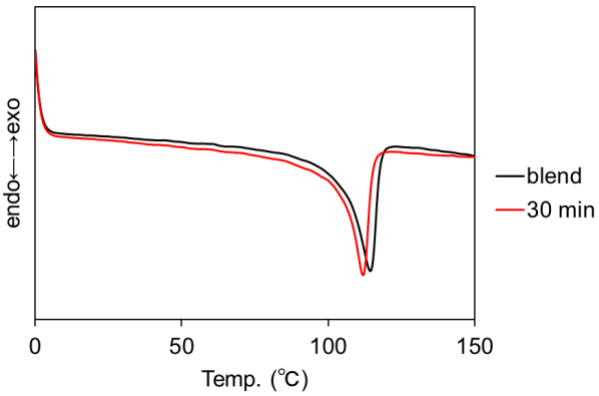


Figure 2. DSC curves of the blend polymer and the reaction product

1) S. I. Chowdhury, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polymer*, **2020**, *187*, 122094.
2) 塩野毅, 永直文, 曽我和雄, 高分子論文集, *1993*, 50, 873

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ニッケル錯体/$EtAlCl_2$からなる不均一系触媒を用いたブテン低重合によるバイオジェット燃料の製造

（埼玉大）神坂 樹、春田 真吾、平原 実留、荻原 仁志、○黒川 秀樹

1. 緒言

バイオマス由来の炭素数 8~16 の分岐オレフィン類(BO)は、バイオジェット燃料の基油となる。我々は、エタノール脱水により容易に合成できるエチレンを原料としてNi系錯体を用いた多量化による分岐オレフィン類の合成を検討したが、主生成物は直鎖内部オレフィン類であり分岐オレフィン類の生成割合は低かった。そこで、エチレンの二量化により合成できる直鎖ブテン類を低重合 (oligomerization) させることで BO の合成を試みた。既報の特許では、カルボン酸 Ni 及び$EtAlCl_2$を組合せた均一系触媒が直鎖ブテン類を高選択的に二量化できると報告している[1,2]。本研究ではこの触媒系を不均一系触媒とするため、触媒成分のシリカ上への固定化を行い、ブテン類の重合によりその性能を評価した。

2. 実験方法

N_2雰囲気下、400 ℃で乾燥したSiO_2 (CARiACT, P-10)を$EtAlCl_2$ヘキサン溶液で処理した。ヘキサンで洗浄後、$EtAlCl_2$処理したSiO_2に錯体接触量が 100 μmol-Ni g-SiO_2^{-1}となるようにオクタン酸 Ni/THF 溶液を加えた。錯体接触後、ヘキサンで洗浄して未反応錯体を除去して不均一系触媒とした。

ブテン低重合には 30 ml オートクレーブを用い、ヘプタン 10 ml、触媒量 20 mg（Ni = 20 mmol）、スカベンジャー (Scav.) として $EtAlCl_2$ (Al/Ni = 140)、1- or 2-butene 2.0 g を加えて 45 ℃で 2 h 反応を行った。

3. 結果と考察

2-ブテンを原料としてオリゴメリゼーションした結果を Table 1 に示す。まず、用いるスカベンジャーを変えて検討を行った。その結果、スカベンジャーなし（Run 1）および非塩素系の TEA (Run 2), MMAO (Run3)では活性が発現しなかったのに対して、$EtAlCl_2$を用いた場合のみ 2-ブテン重合に活性を示した。ブテン類を重合させるためには反応系内に塩素を含む活性化剤の存在が不可欠であると考えられる。

Runs 4, 5, 6 は反応時間を変えて行ったオリゴメリゼーションの結果である。反応時間を 1 時間とすると、転化率はおよそ半分となった (Run 4)。一方で反応時間を 4 時間としても転化率の大きな向上はみられなかった (Run 6)。また、反応時間を変えても液体生成物の割合 (liq.) および C_8-C_{16} 成分の分布に大きな違いが無いことから、２時間を越えると触媒の失活が起こっていると思われる。

Table 1 2-butene oligomerization over supported Ni complex [*1]

Run	Scav.	Conv. / %	TOF / h^{-1}	Liq. / %	mol /%		
					C_8	C_{12}	C_{16}
1	none	-	-	-	-	-	-
2	TEA	-	-	-	-	-	-
3	MMAO	-	-	-	-	-	-
4 [*2]	$EtAlCl_2$	16	2750	98	90	9	<1
5	$EtAlCl_2$	30	2660	99	86	13	1
6 [*3]	$EtAlCl_2$	39	1720	98	84	14	2
7 [*4]	$EtAlCl_2$	32	2630	98	87	12	1

[*1] Reaction conditions: *n*-heptane 10 mL, 2-butene = 2.0 g, catalyst = 20 mg, temp. = 45 C, time = 2 h, Liq. = liquid products. [*2] time = 1 h. [*3] time = 4 h. [*4] Homogeneous catalyst.

Run 5 における C_8 生成物のクロマトグラムには少なくとも 15 種類の生成物が確認されており同定が難しかったが (Fig. 1)、得られたオレフィン類を水添した結果、生成物は４種類（１種類は少量）となり、そのうちの２種類は *n*-オクタンおよび 3-メチルヘプタンであった。

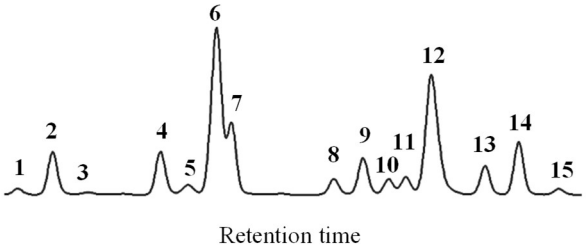


Fig. 1 Gas-chromatogram of the products in Run 5

この結果は C_8 成分の少なくとも２種類が分岐生成物であることを示しており、本触媒系が分岐オレフィン類生成に有効であることが分かった。

本発表では 1-ブテンを原料とした場合の重合結果についても報告する。

1) 三井化学（株）、特許第 3016644 号。
2) アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール、特許第 3154060 号。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

モンモリロナイト担持 4 族メタロセン/後周期遷移金属錯体からなる hybrid エチレン重合触媒の開発

(埼玉大*1・日本ポリケム*2) ○田中祐輔(たなかゆうすけ)*1, 山本和弘(やまもとかずひろ)*2, 平原実留(ひらはらみる)*1, 荻原仁志(おぎはらひとし)*1, 黒川秀樹(くろかわひでき)*1

1. 緒言

ポリエチレン（以下 PE）の分子量分布の拡大や PE への分岐の導入は成形加工性を向上させるが、単一の触媒および重合条件で望む物性の PE を製造するのは難しい。当研究室では、モンモリロナイト（以下 mont）の層間と表面に複数の錯体を固定した層間固定化+表面担持 hybrid 触媒を開発した [1]。本研究では、酸処理した mont の層間カチオンを Cu^{2+}イオンに交換後、Bis(imino)pyridine（以下 PBI）配位子をインターカレートさせ、層間に低分子量 PE を生成する PBI/Cu^{2+}錯体を固定し、mont 表面に高分子量 PE を生成する (*n*-PrCp)$_2$HfCl$_2$ 錯体（以下 PCHf 錯体）を担持させた hybrid 触媒を調製することで、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。

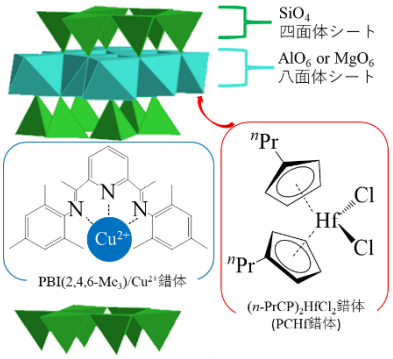


Fig. 1 hybrid 触媒

2. 実験

・hybrid 触媒の調製

担体である Cu^{2+}-酸処理 mont に PBI 配位子の原料である 2,6-ジアセチルピリジンと 2,4,6-トリメチルアニリンのアセトニトリル溶液を 90 ℃で 24 h 接触させた。その後、アセトニトリル、トルエン、*n*-ヘキサンによるデカンテーション洗浄、減圧乾燥（室温, 4 h）を行い、層間固定化触媒(PBI/Cu^{2+})を得た。続いて、調製した層間固定化触媒をトリイソブチルアルミニウム（以下 TIBA）により処理し、PCHf 錯体/トルエン溶液を接触させることで hybrid 触媒のトルエンスラリーを得た。

3. 結果･考察

Table 1 エチレン重合･エチレン/1-ヘキセン共重合結果 [a)]

Entry	Catalyst	PBI配位子接触量 / μmol g-mont^{-1}	PCHf錯体接触量 / μmol g-mont^{-1}	Concentration of 1-Hexene / mol L^{-1}	Yield / g	T_m / ℃
1	PBI/Cu^{2+}	200	0	0	1.566	136.4
2				0.80	0.701	136.5
3	PCHf	0	100	0	0.610	136.9
4				0.80	0.089	119.5
5	PCHf･PBI/Cu^{2+}	200	100	0	1.157	136.4
6				0.80	0.582	136.1

[a]Reaction conditions：solvent 50 mL of *n*- hexane + 1-hexene, Activator and Scavenger TIBA 1.0 mmol, Reaction temp. 50 ℃, Cat. loading 4.0 mg, Reaction time 1 h, Ethylene pressure 0.7 MPa

単独触媒と hybrid 触媒のエチレン単重合･エチレン/1-ヘキセン共重合結果を Table 1 に、生成 PE の DSC 測定結果を Fig. 2 に示す。Fig.2 に着目すると、PCHf（Entry 3, 4）では 1-ヘキセンとの共重合により融点（T_m）の低下（136.9→119.5 ℃）がみられたが、PBI/Cu^{2+}（Entry 1, 2）ではみられなかった（136.4→136.5 ℃）。ここで、hybrid 触媒（Entry 5, 6）において 1-ヘキセンとの共重合による T_m の低下がみられなかった（136.4→136.1 ℃）ことから、生成 PEB はほとんどが PBI/Cu^{2+}由来の PE であることが予想される。これは、PBI/Cu^{2+}と PCHf の単独触媒（Entry 1~4）の活性に大きな差があったためであると考えられる。本発表では PBI 配位子接触量を制御して PEB の組成制御を試みた。

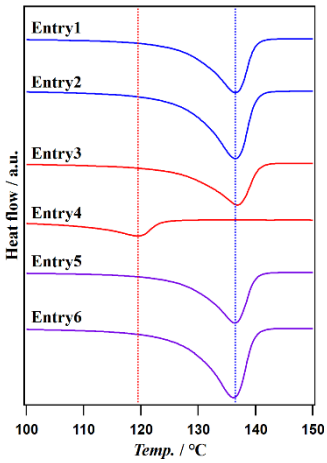


Fig. 2 DSC カーブ

1) 成田勇輝, 田中祐輔, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹, 第 51 回石油･石油化学討論会(1F13)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Polymer, oligomer

[2E06-2E07] Polymer, oligomer (2)

Chair:Kotohiro Nomura(Tokyo Metropolitan Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 10:30 AM - 11:30 AM Room-E (12E Conf. room)

[2E06] Relationship between molecular structure of internal donors and catalytic performance: Impact of alkyl groups of phthalates

○Mostafa Khoshsefat[1,2], Patchanee Chammingkwan [1,2], Minoru Terano[1,2], Toshiaki Taniike[1,2]

（1. Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. DPI）

10:30 AM - 10:45 AM

[2E07] [Invited] Development of living coordination-polymerization catalysts and its application for tailor-made cyclic-olefin copolymers

○Takeshi SHIONO[1] （1. Hiroshima University）

10:45 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

Relationship between molecular structure of internal donors and catalytic performance: Impact of alkyl groups of phthalates

(Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)* ・ Dutch Polymer Institute (DPI), P.O. Box 902, 5600 AX Eindhoven, the Netherlands.**) ○ Mostafa Khoshsefat*,** Patchanee Chammingkwan*,** Minoru Terano*,** Toshiaki Taniike*,**

1.Introduction

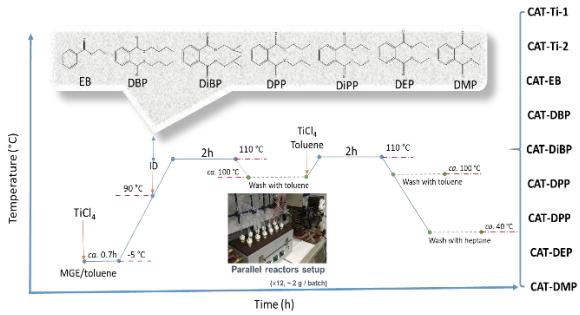
Internal donors (IDs) are one of the essential components in the Ziegler-Natta catalysts (ZNCs) for propylene polymerization. The main roles of IDs are to aid the formation of (specific) catalyst nanostructures during catalyst preparation, and to render the stereo-controlling ability to active sites during polymerization. Recently, we have tried to reveal the relationship between the molecular structure of IDs and catalytic performance by using a parallel catalyst preparation setup. Here, a part of such the efforts is delivered with a particular focus on the impact of the alkyl groups of phthalates.

2. Experimental

A series of ZNCs having different phthalates was prepared, where the alkyl group (R) of ester moieties included -*n*Bu, -*i*Bu, -*n*Pr, -*i*Pr, -Et and –Me (Scheme 1). Reference samples such as ethyl benzoate-based and ID-free catalysts (Ti-1; one time titanation and Ti-2; two times titanation) were also prepared based on the same protocol. All the catalysts were prepared using a parallel catalyst preparation setup (Scheme 1; 12 parallel reactors under identical condition), followed by basic characterization for the chemical composition and particle morphology as well as by evaluation in propylene polymerization.

3. Results and Discussion

The protocols for the synthesis of CAT-IDs along with the ID structures and reactors setup are depicted in Scheme 1. The starting material, magnesium ethoxide (MGE), was synthesized according to our previously reported method [1, 2]. A part of the results is shown in Table 1. In terms of the chemical composition, ID-free samples, CAT- DiPP and CAT-DMP along with CAT-EB possessed high Ti contents and high Ti/Mg and/or Ti/ID molar ratios. These catalysts, moreover, exhibited lower activity (PP-kg Ti mol^{-1} h^{-1}) and made PP with lower stereoregularity (lower mesopentad (*mmmm*) and higher heptane-soluble (HS) fraction).



Scheme 1. Illustration of protocols, ID structures, and catalyst preparation setup used for the synthesis of catalysts

These results suggest that not only Ti centers accompanied by high -OEt groups, i.e., $TiCl_x(OEt)_{4-x}$ species but also Ti sites in the catalysts that the IDs were less incorporated (DiPP) or less hindered (EB and DMP) can cause lower activity and stereoespecificity. The observed lower ID content for CAT-DiPP could be explained by side reactions such as transesterification. Although no clear trends could be observed regarding the catalytic properties, branching of R group in the case of CAT-DiBP showed better performance than CAT-DBP.

More details on relationship between molecular structures of IDs and catalytic features will be presented.

Acknowledgments
This research forms part of the research programme of DPI (Dutch Polymer Institute, P.O. Box 902, 5600 AX Eindhoven, the Netherlands.), project #848.

[1] Piovano, A., Wada, T., Amodio, A., Takasao, G., Ikeda, T., Zhu, D., Terano, M., Chammingkwan, P., Groppo, E. and Taniike, T., *ACS Catal.*, 11, 22 (2021).

[2] Thakur, A., Chammingkwan, P., Wada, T., Onishi, R., Kamimura, W., Seenivasan, K., Terano, M. and Taniike, T., *Appl. Catal A: Gen*, 611 (2021).

Table 1. Results of CAT-IDs characterization and propylene polymerization.

	Chemical compositions						Catalytic performance		
Entry	Ti[a] mmol/g	OEt[b] mmol/g	ID_E[b,c] mmol/g	ID_T[b,d] mmol/g	Ti/ID[c]	Ti/Mg[c]	Activity[e] kg-PP mol-Ti^{-1} h^{-1}	HS wt%	*mmmm*[f] mol%
CAT-Ti-1	2.0	1.50	-	-	-	0.31	800	15.4	91.1
CAT-Ti-2	2.2	0.20	-	-	-	0.36	950	22.5	92.9
CAT-EB	0.96	0.36	n.a.	0.75	1.29	0.13	1000	5.5	93.3
CAT-DBP	0.46	0.20	0.29	0.53	0.87	0.06	3000	0.8	97.1
CAT-DiBP	0.42	0.11	0.26	0.46	0.91	0.05	3600	0.4	97.5
CAT-DPP	0.36	0.11	0.30	0.51	0.69	0.04	3800	0.5	97.8
CAT-DiPP	1.15	0.27	0.64	0.64	3.60	0.15	750	2	95.7
CAT-DEP	0.38	0.16	n.a.	0.61	0.62	0.05	3000	0.8	97.9
CAT-DMP	0.56	0.09	0.12	0.81	0.70	0.07	650	2.6	96.9

[a] Obtained by UV-Vis spectroscopy, [b] Obtained by solution-state ^{1}H NMR, [c] ID_E: ethyl ester form of ID derived through transesterification, [d] ID_T: total amount of ID, [e] Polymerization condition: TEA= 3.0 mmol, Hep= 300 mL, CMDMS= 0.2 mmol, T= 70 °C, t= 30 min, P=5 atm, H_2=0.02 mol, and [f] acquired by ^{13}C NMR spectroscopy.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

リビング配位重合触媒の開発とシクロオレフィン共重合体への応用

（広島大院先進理工）○塩野 毅（しおのたけし）

1. 緒言

メタロセン触媒の発見を契機に発展した均一系金属錯体重合触媒（シングルサイト触媒）は，オレフィン系ランダム共重合体の高性能化と立体規則性の自在な制御を可能にするとともに，リビング重合をも可能にした．高分子合成におけるリビング重合の有用性は，一次構造の精密な制御にある．また，触媒化学の立場から見ると，リビング重合では，活性点数を生成ポリマーの鎖数から，また，ターンオーバー数を重合時間と生成ポリマーの数平均重合度から求めることができる．このような二つの観点から，炭化水素系モノマーの立体特異的リビング重合に取り組んできた．

その中で，**Figure 1** に示すチタン錯体が適切な助触媒/（スカベンジャー）共存下，プロピレンのリビング重合を進行させることを見いだし，配位子[1,]や重合条件[2,3,4]により生成ポリマーの立体規則性を高シンジオタクチック（*syn*-）からアタクチック（*ata*-）まで自在に制御できることを明らかにした．さらに，同触媒系がノルボルネンと 1-アルケンのリビング共重合に高活性を示すことを明らかにした[5,6]．

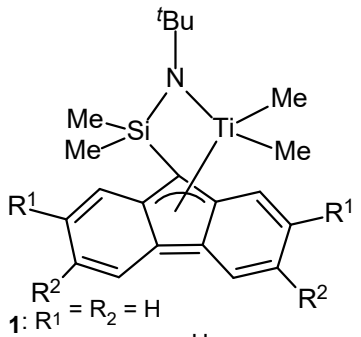


Figure 1 Ti complexes used in this study

エチレン/ノルボルネン（NB）を共重合体は，高ガラス転移点を有する低複屈折・低吸湿性の非晶性材料として上市されている．しかし，NB とプロピレンなどの 1-アルケンとの共重合を高活性で進行させる触媒系は限られており[7,8]，リビング共重合に有効な触媒は現在のところ筆者らの系のみである．本講演では，このリビング配位重合触媒の開発経緯を述べるとともに，本触媒系を用いたさまざまなシクロオレフィン共重合体の合成例について紹介する．

2. チタン錯体触媒における助触媒の役割

錯体 **1-4** は助触媒により Me^-が引き抜かれ，配位不飽和な Ti^+-Me 種となりオレフィンの重合活性を発現する．したがって，重合活性種の反応性は，錯体の構造に加え，助触媒由来の対アニオンにも依存する．水と Me_3Al の縮合生成物であるメチルアルミノキサン（MAO）や Me_3Al と $^tBu_3Al$ の混合物を用いて調製した修飾 MAO（MMAO）は典型的な助触媒である．MMAO は MAO より溶解性に優れており，ヘプタンなどの飽和炭化水素溶媒で用いることもできる． MAO や MMAO に含まれる未反応のトリアルキルアルミニウムが連鎖移動剤として作用するため，リビング重合を行う場合にはこれらの溶液からトリアルキルアルミニウムを取り除く必要がある．MAO の場合は減圧乾燥後ヘキサン洗浄することで容易に Me_3Al を取り除くことができるが，$^tBu_3Al$ を含む MMAO の場合には減圧乾燥・ヘプタン再溶解・を繰り返す必要がある．これらは以下，それぞれ dMAO，dMMAO と表記する．煩雑な dMMAO の調製作業を避けるため，MMAO 中の $^tBu_3Al$ に対し過剰量の 2,6-di-$^tBu_2$-4-Me-phenol（BHT）を加え $^tBu_3Al$ を対応するフェノキシドに変換した助触媒（MMAO/BHT）もリビング重合に有効で，活性は dMMAO に比べ向上する．また，求核性の低い対アニオンを与える $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ を助触媒に用いると高活性となるが，スカベンジャーとして用いる $^tBu_3Al$ や $Octyl_3Al$ による連鎖移動が避けられない．しかし，$^tBu_3Al$ や Oct_3Al（Oct = Octyl）と 2 当量の BHT を反応させスカベンジャー（以後 R_3Al/BHT と記載）として用いると連鎖移動反応は大幅に抑制され，擬リビング重合が進行する．

3. ノルボルネンのビニル付加型リビング重合と共重合

1－dMAO はトルエン中で NB のビニル付加型リビング重合を進行させる（重合温度(T_p) = 20 °C, 重合時間(t_p) = 5 min, M_n = 296 000, M_w/M_n = 1.26）[9]．MMAO を用いると分子量分布のさらに狭いポリマーが得られる（T_p = 20 °C, t_p = 3 min, M_n = 79 000, M_w/M_n = 1.07）が，これは MMAO の高い溶解性と嵩高い NB 成長末端が $^tBu_3Al$ による連鎖移動を受けにくいことに起因している[10]．**1**－$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ はスカベンジャーとして R_3Al(R = ^{t}Bu, Oct)共存下，高活性で NB と 1-アルケンとの共重合を進行させ，任意のコモノマー組成の共重合体が得られる[11]． これらの共重合においても dMAO や dMMAO を助触媒に用いるとリビング重合が進行する[12,13]．

Table 1 に dMMAO を助触媒に用いた **1-4** によ

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Table 1 Effects of Ti complex on NB/1-octene copolymerization activated by dMMAO [a]

entry	Ti	O (M)	time (min)	A [b]	M_n [c] (×10⁴)	$Đ$ [c]	NB [d] (mol%)	NB cnv.[e] (%)	O cnv.[e] (%)	T_g [f] (°C)
1	**1**	1.05	5.0	340	5.3	1.19	80	22	4	213
2	**1**	2.10	1.5	320	4.3	1.23	63	16	3	128
3	**2**	1.05	1.5	800	4.9	1.15	82	17	2	233
4	**2**	2.10	1.5	720	3.6	1.18	67	11	2	138
5	**3**[g]	1.05	1.5	620	3.2	1.40	74	11	3	169
6	**3**[g]	2.10	1.5	680	3.1	1.34	59	9	2	113
7	**4**	1.05	1.5	1660	9.9	1.37	75	30	7	184
8	**4**	2.10	1.5	2300	10.9	1.28	56	39	8	98
9	**1**[h]	0.18	10.0	-	10.4	1.24	50	100	100	-

[a] Polymerization conditions: Ti = 20 μmol, activator = dMMAO, Al/Ti = 200, [NB] = 1.5 M, solvent = toluene, total volume = 30 mL, temp. = 20 °C. [b] Activity in kg-polymer·mol-Ti^{-1}·h^{-1}. [c] Number average molecular weight and molecular weight distribution determined by GPC using monodisperse polystyrene standards. [d] Norbornene content in copolymer. [e] Conversions of norbornene and 1-octene calculated from yield and comonomer content. [f] Glass transition temperature determined by DSC. [g] Different lot of dMMAO was used. [h] $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$/Oct$_3$A/BHT was used in place of dMMAO; Ti/B/Al/BHT = 1/1/10/20, [NB] = 0.36 M.

る NB/1-オクテン（O）共重合の代表的な結果を示す[14]．プロピレン重合[1]と同様にフルオレン環上への ^{t}Bu 基の導入に伴い重合活性は大きく向上する．一方，生成する共重合体の PDI は錯体の種類や NB/O 仕込み組成によらず 1.2~1.4 であり，ポスト重合によりリビング重合であることを確認している．ガラス転移温度は錯体の種類に依存するが，NB/O の仕込み組成により制御できることを示している．

Fineman-Ross 法により求めた各錯体のモノマー反応性比を **Table 2** に示す．モノマー反応性比は，いずれの錯体においても，NB が 1 -オクテンに優先して重合することを示している．

Table 2 Monomer reactivity ratios of NB/1-octene copolymerization by **1-4** using dMMAO as cocatalyst

Ti	r_{NB}	r_O
1	8.2	0.42
2	8.2	0.31
3	4.2	0.23
4	6.3	0.50
1[a]	6.0	0.46

[a] $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$-Oct$_3$Al/BHT was used in place of dMMAO.

4. ノルボルネン/1-アルケングラジエント共重合体の合成と物性

1−$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ にスカベンジャーとして R$_3$Al/BHT(R = ^{t}Bu, Oct)を用い NB/O 共重合を行うと，10 分以内に重合が完結し，単分散の共重合体が得られる（**Table 1**，run9）．本系の r_{NB}，r_{NB}，は 6.0，0.46 であり，重合の経時変化を追うことによりグラジエント共重合体の生成を確認した[14]．本系を用いることで NB/1-アルケングラジエント共重合体が短時間で合成できることから，1-オクテン（O），1-デセン（De），および 1-ドデセン（Do）をコノモマーに用いて NB と 1-アルケンを当モル仕込み，一連のグラジエント共重合体を合成した（**Table 3**）．これらの共重合体には，DSC 測定に

Table 3 NB/1-alkene gradient copolymer [a]

entry [b]	M_n [c] (×10⁴)	$Đ$ [c]	T_g [d] (°C)
P(NB/O)	10.4	1.24	−16.5
P(NB/De)	11.2	1.30	−16.6
P(NB/Do)	12.4	1.28	−47.7

[a] Polymerization conditions: Ti = **1** (20 μmol), cocatalyst = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, scavenger = Oct$_3$A/BHT, Ti/B/Al/BHT = 1/1/10/20, NB = 1-alkene = 10.8 mmol, solvent = toluene, total volume = 30 mL, temp. = 0 °C, time = 10 min. [b] O, 1-octene; De, 1-decene;, Do, 1-dodecene. [c] Number average molecular weight and molecular weight distribution determined by GPC using monodisperse polystyrene standards. [d] Glass transition temperature determined by DSC.

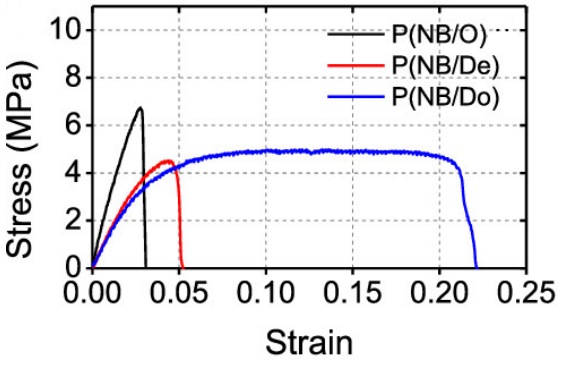


Figure 2 Stress-strain curves of gradient copolymers. [14]

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

より 1-アルケン連鎖に基づくガラス転移温度が −48 ˚C〜−17 ˚C に観測された．これらのポリマーは熱プレス（210 ˚C）により透明なフィルムに成型でき，原子間力顕微鏡により相分離構造が確認された．これらのフィルムの応力－歪曲線は，1-アルケンの鎖長が長くなるに従いフィルムの柔軟性が増加することを示している（**Figure 2**）．

5．NB/1-アルケンブロック共重合体の合成と物性

2－MMAO/BHT 系を用いて，逐次添加法により poly(NB-*co*-1-octene)をハードセグメント A，*ata*-ポリプロピレン（PP）をソフトセグメント B とする A-B-A 型ブロック共重合体を合成した [15]．得られた共重合体は，NB/1-オクテン仕込み組成に対応した T_g（164 〜196°C）と *ata*-PP 由来の T_g（−9 〜−3°C）を有し 60%〜400%の伸張性を示した．

一方，プロピレンの高シ *syn*-特異的リビング重合に有効な **3**－dMMAO 系を用いると結晶性の *syn*-PP 連鎖（融点(T_m)，135°C）と非晶性の PNB 連鎖や poly(propylene-*co*-NB)連鎖（T_g，93〜311°C）からなるさまざまなブロック共重合体の合成が可能である [16]．

1－$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$/Oct_3Al/BHT を用いることで NB/1-アルケングラジエント共重合連鎖からなるブロック共重合体も合成できる [17]．同触媒系ではモノマー消費後の連鎖移動反応が避けられず少量のプレポリマーが副生するが，グラジエントブロック共重合体とすることで強度を損なうことなく破断伸度を大きく向上できることがわかる（**Figure 3**）．

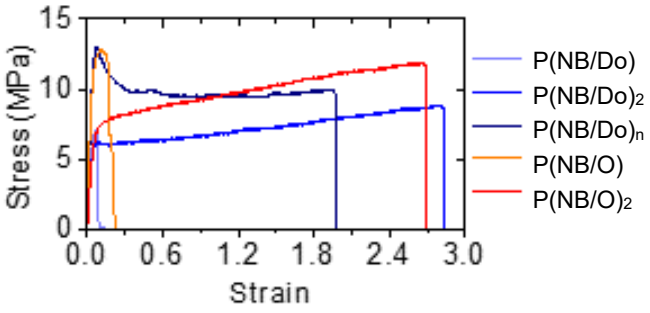
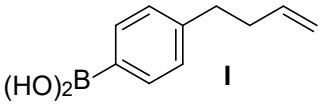


Figure 3 Stress-strain curves of gradient block copolymers of NB and .1-alkene (M_n, 114000 〜141000). [17]

6．NB/1-オクテン共重合体アームを有する星型ポリマーの合成と物性

1－$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$/Oct_3Al/BHT により NB/O 共重合を行った後に，ノルボナジエン（NBD）とエチレン，もしくはドデカジエン（DOD）のみを添加することで，中心から外側に向かって NB が徐々に増加するグラジエントアームを有する星型ポリマーを合成できる．上述したグラジエントブロック共重合体の合成と同様，プレポリマーの混入は避けられないが，43~82 wt%で星型ポリマーが得られる．アームポリマーをさらに添加して星型ポリマーの割合を調整したポリマーブレンドの物性評価により，星型ポリマーの添加剤としての有効性を明らかにした [18]．

また，ボロン酸基を有するモノマー（**I**）を設計・合成し，**1**−$B(C_6F_5)_3$/Oct_3Al/BHT により少量の **I** を重合した後に NB/O を重合することで，開始末端にボロン酸官能基連鎖を有する poly(NB-*co*-O)も合成した [19]．これらのコポリマーは，末端に存在するボロン酸基の脱水反応によるボロキシンの形成を利用して，可逆的に星型ポリマーに変換可能である．アーム数は，脱水条件により制御でき，アーム数が多くなるほどポリマーフィルムの破断強度は向上する [20]．本手法で得られる星型ポリマーでは，アームは中心から外側に向かって NB が徐々に減少するグラジエント構造を有している．



7．シクロオレフィン共重合体の官能基化

シクロオレフィン共重合体の合成に有効な前周期金属触媒は極性官能基により失活するため，極性モノマーとの共重合により主鎖に直接極性官能基を導入することは困難である．しかし，本触媒系の 1-アルケンとの優れた共重合反応性を利用して，比較的容易に官能基を導入することができる． (7-octenyl) $^iBu_2Al$ をコモノマーとして **1**－$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$を用いて NB との共重合を行い，得られた共重合体に酸素もしくは二酸化炭素を反応させることで，側鎖に水酸基もしくはカルボキシ基を有する共重合体の合成が可能である [21, 22]． また，(7-octenyl) $^iBu_2Al$ の代わりに 9-(7-octenyl)-borabicyclo[2.2.1]nonane を，$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$の代わりに MMAO/BHT をそれぞれ用いると NB との共重合が擬リビング的に進行する [23]．

水酸基の導入に限定するなら $^iBu_3Al$ で保護した 10-ウンデセン-1-オール（UOAl$^iBu_2$）が有効である．上述の *syn*-特異的な **3**－MMAO/BHT を用いて，E や P の単独重合を行った後に，NB と UOAl $^iBu_2$ を添加すると，結晶性ポリオレフィンブロック（直鎖状 PE や *syn*-PP）と OH 基官能化ブロック（Poly(NB-*co*-UOH)）からなるジブロックコポリマーを合成ができる．それぞれのブロック長と OH 基含有量は，重合時間とコモノマー仕込み比により制御可能である [24]．

また，**2**－MMAO/BHT を用いると PNB をハードセグメント A，*ata*-PP や poly(E-*co*-P)，poly(E-*co*-1-hexene)をソフトセグメント B とする A-B-A

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

型ブロックコポリマーを合成できるが，Poly(NB-*co*-UOH)をハードセグメント A'とした A-B-A' 型ブロックコポリマーも合成可能である [25]．これらのブロックコポリマーは，優れた機械的特性を有する高透明フィルムを与えるが， OH 基を導入することで親水性を付与できると同時に機械的特性も向上する．例として，*ata*- PP をソフトセグメントとしたブロックコポリマーの応力-ひずみ曲線を **Figure 4** に示す．

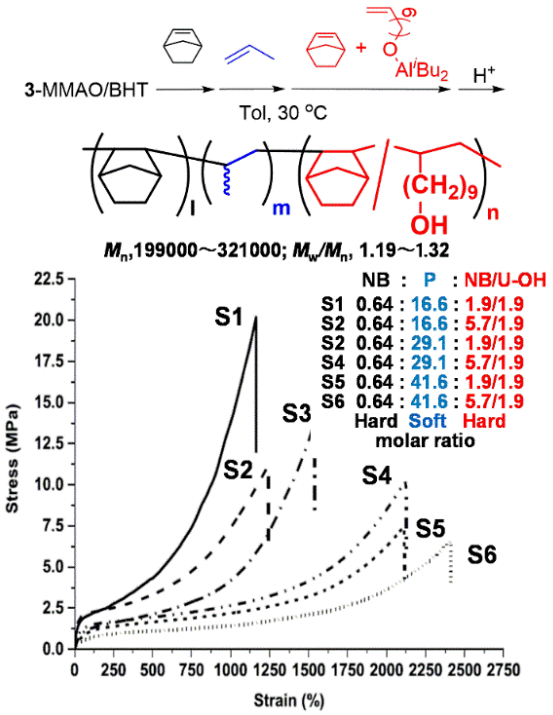


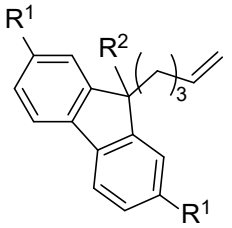
Figure 4 Stress-strain curves of PNB-*b*-*ata*-PP-*b*-(NB-*co*-U-OH) obtained by **2**－MMAO/BHT[25].

また，**1**－MMAO/BHT 系で得られるリビング poly(NB-*co*-1-octene) にメタクリル酸メチル（MMA)を添加することにより PMMA とのジブロック共重合体が得られる [16]．リビング PNB は MMA の重合を開始できないが， プロピレンを添加した後に MMA を重合することで NB-*b*-PP-*b*-PMMA が得られる [26]．

8. シクロオレフィン共重合体の光学特性制御

3– $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$では NB とスチレンの共重合が進行する．スチレン仕込み量を増やすと活性は著しく低下するため，スチレン含率（＜ 5%）には制限があるものの高 T_g（＞ 348°C)・高透明・低複屈折の共重合体が得られる [27]．エチレンとの三元共重合を行うとスチレン含率が増加し延伸しても複屈折を生じないポリマーが得られるが，T_g は 100°C 程度まで低下する [28]．

また，フルオレニル基を有する一連のモノマー（II）を合成し，**1**–$B(C_6F_5)_3$/Oct_3Al/BHT を用いて NB と II の共重合体（NB/II＝4/1）を合成し物性を評価した [29]．これらの共重合体は DMA により 100～150 °C と 270～300 °C に緩和過程を示し，グラジエント構造による相分離構造が示唆された．光弾性係数は 10^{-11} Pa^{-1} 以下で，屈折率は 1.55～1.57（589 nm）と炭化水素系ポリマーとしては高い値を有することが明らかとなった．



IIa (R_1 = H, R_2 = H)
IIb (R_1 = H, R_2 = ^{i}Pr)
IIc (R_1 = ^{t}Pr, R_2 = H)
IId (R_1 = H, R_2 = Et)

9. 結言

チタン錯体 **1**-**4** の優れた共重合反応性とリビング重合性を利用して NB と 1-アルケンからなる一次構造の制御された共重合体が合成できること，また，新規コモノマーを設計・合成することで共重合体の高性能化・高機能化が可能であることを紹介した．これらの成果は，数多くの共同研究者の努力の賜である．この場を借りて謝意を表するとともに，本研究が新たなポリオレフィン材料の創製に繋がることを期待したい．

Referenes
[1] Z. Cai, T. Ikeda, M. Akita, T. Shiono, *Macromolecules* **38**, 8135 (2005).
[2] Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Kinet. Catal.* **47**, 274 (2006).
[3] Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Topics Catal.ibid*, **41**, 6596 (2008).
[4] Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromol. Res.* **18**, 737 (2010).
[5] T. Hasan, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **38**, 1071 (2005).
[6] Z. Cai, R. Harada, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *ibid.* **43**, 4527 (2010).
[7] W. Zhao and K. Nomura, *ibid.* **49** (1), 59-70 (2016).
[8] X. He, Y. Deng, X. Jiang, Z. Wang, Y. Yang, Z. Han, D. Chen, *Polym. Chem.* **8**, 239 (2017).
[9] T. Hasan, K. Nishii, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **35**, 8933 (2002).
[10] T. Hasan, T. Ikeda, T. Shiono, *ibid.* **37**, 7432 (2004).
[11] T. Shiono, M. Sugimoto, T. Hasan, Z. Cai, T. Ikeda, *ibid.*,**41**, 8292 (2008).
[12] T. Hasan, T. Shiono, T. Ikeda, *ibid.* **38**, 1071 (2005).
[13] Z. Cai, R. Harada, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *ibid.* **43**, 4527 (2010).
[14] H. Yuan, T. Kida, H. Kim, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *ibid.* **53**, 4323 (2020).
[15] R. Tanaka, T. Suenaga, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.* **52**, 267-271 (2014).
[16] Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules*, **39**,

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

2031 (2006).
[17] H. Yuan, T. Kida, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polym. Chem.* **12**, 189 (2021).
[18] H. Yuan, T. Kida, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, S.-i. Kihara, T. Shiono, *Polymer* **249**, 124844 (2022).
[19] R. Tanaka, N. Tonoko, S.-i. Kihara, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polym. Chem.* **9**, 3774 (2018).
[20] H. Yuan, T. Kida, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *ibid.* **12**, 189 (2021).
[21] T. Shiono, M. Sugimoto, T. Hasan, Z. Cai, *Macromol. Chem. Phys,* **214**, 2239 (2013).
[22] J.-W. Lee, S. Jantasee, B. Jongsomsit, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono, *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.* **51**, 5085 (2013).
[23] R. Tanaka, T. Ikeda, Y. Nakayama, T.Shiono, *Polymer,* **56**, 218 (2015).
[24] X. Song, L. Yu, T. Shiono, T. Hasan, Z. Cai, *Macromol. Rapid Commun.* **38**, 1600815 (2017).
[25] X. Song, L. Cao, R. Tanaka, T. Shiono, Z. Cai, *ACS Macro Lett.* **8**, 299-303 (2019).
[26] R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polym. Chem.* **4**, 3974 (2013).
[27] H. T. Ban, H. Hagihara, Y. Tsunogae, T. Shiono, *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.* **49**, 67 (2011).
[28] H. T. Ban, H. Hagihara, K. Nishii, Y. Tsunogae, T. Shiono, *ibid.* **46**, 7395 (2008).
[29] H. Yuan, T. Kida, Y. Ishitobi, R. Tanaka, M. Yamaguchi, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules* **55**, 125 (2022).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Polymer, oligomer

[2E08-2E10] Polymer, oligomer (3)

Chair:Toshiyuki Oshiki(Okayama Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:15 PM Room-E (12E Conf. room)

[2E08] Synthesis and properties of ethylene/norbornene gradient copolymers by ansa-fluorenylamidodimethyltitanium complex

○Taichi Usabayashi[1], Ryo Tanaka[1], Yuushou Nakayama[1], Takeshi Shiono[1] （1. Hiroshima University）

1:00 PM - 1:15 PM

[2E09] Titanium catalyzed transesterification of methyl-10-undecenoate and aliphatic polyesters for chemical recycling

○Yuriko Ohki[1], Tomoyuki Aoki, Yohei Ogiwara[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan Univresity, Faculty of science, Department of Chemistry）

1:15 PM - 1:30 PM

[2E10] [Invited] Catalytic pyrolysis of polyolefin towards combination with petroleum refinery

○Naonobu Katada[1], Yuya Kawatani[1], Hiroki Masuda[1], Satoshi Suganuma[1], Etsushi Tsuji[1] （1. Tottori University）

1:30 PM - 2:15 PM

©The Japan Petroleum Institute

架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体を用いたエチレン/ノルボルネングラジエント共重合体の合成とその物性

（広島大）○右佐林汰一・田中亮・中山祐正・塩野毅

1. 緒言

エチレン（E）とノルボルネン（NB）によって構成されているシクロオレフィンコポリマー（COC）は，ノルボルネン連鎖由来の高いガラス転移温度を持つ低吸湿性の光学用樹脂として重要である．当研究室では架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体からなる触媒系がEや1-アルケンとNBとの共重合に優れた性能を有することを見いだした，E/NB共重合では，助触媒として遊離トリメチルアルミニウムを除いたメチルアルミノキサンを使用した場合，40°Cでのモノマー反応性比はr_E=5.6，r_N=0.08であり[1]，0 °Cでは重合がリビング的に進行する[2]．本研究では，COCが有する問題点である脆さを改善する方法として，本触媒系を用いてEとNBのグラジエント共重合体を合成し．ミクロ相分離構造の形成による物性改善の可能性について検討した．

2. 実験

E/NB共重合は文献の方法を参考に回分式で行った[2]．20分，30分，40分，50分間共重合を行い，ポリマー収量を求め，得られたポリマーをGPC，^{13}C NMRにて分析した．ポリマー収量とコモノマー組成から，各重合時間に生成した共重合体の組成を求めた．

3. 実験結果および考察

共重合結果を **Table 1** に．また，GPC曲線を **Figure 1** に示す．GPCの結果から，重合時間とともに数平均分子量 M_n は増加することが確認された．

各重合時間で得られた共重合体のNB含率と各モノマーの転化率を **Table 2** に，各重合時間間隔で共重合体に取り込まれた各モノマーの量を **Table 3** に示す．エチレンの転化率は大きく変化しているにもかかわらず，予想に反しNB含率には大きな変化が見られなかった．重合後期にNB転化率は飽和傾向を示すことから，本条件下ではNB－NB連子の成長速度が遅いことを示唆しており，E/NB グラジエント共重合体を合成するためには重合条件や触媒系の再検等の必要がある．

Table 1. Results of E/NB copolymerization[a]

Reaction Time (min)	Yield (g)	[b]M_n ($\times 10^{-4}$)	[b]M_w/M_n
20	0.63	11.3	1.23
30	1.29	17.2	1.30
40	1.45	17.0	1.15
50	1.65	23.4	1.36

a Polymerization conditions: Ti = 20 μmol, Al/Ti=1100, NB=10.8 mmol, solvent = toluene, total volume = 50 mL, ethylene = 1 atm, temperature = 0 °C. *b* Norbornene conversion calculated from the ^{13}C NMR spectrum of copolymer

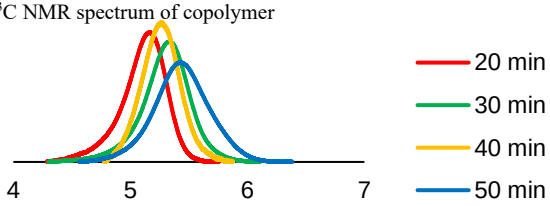


Figure 1. GPC curves of poly(E-*co*-NB) (*o*-dichlorobenzene, 140 ˚C)

Table 2. NB content in poly(E-*co*-NB) and conversions of E and NB

Time (min)	NB (mol%)	E conv. (%)	NB conv. (%)
20	18.6	26.7	26.9
30	15.5	59.7	48.4
40	20.7	57.9	66.6
50	14.7	78.3	59.4

Table 3. Consumed monomers in each interval

Time (min)	E (mmol)	NB (mmol)	NB (mol%)
0～20	12.7	2.9	18.5
20～30	15.7	2.3	12.8
30～40	-0.9	2.0	-
40～50	9.7	-0.8	-

1) T. Hasan, T. Ikeda, and Takeshi Shiono, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8503
2)T.Hasan, T.Shiono, and T.Ikeda, *Macromol. Symp.* **2004**, *213*, 123

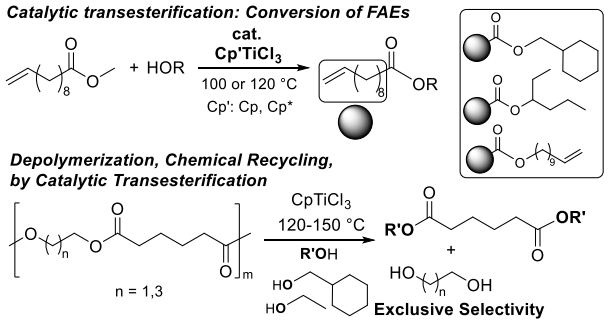
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

均一系チタン錯体触媒による植物油のトランスエステル化触媒の開発とポリエステル分解触媒への適用

（都立大院理）○大木友理子（おおきゆりこ）・青木智志（あおきともゆき）・荻原陽平（おぎわらようへい）・野村琴広（のむらことひろ）

1. 緒言

天然に豊富な非可食の植物油からの効率化学変換は，従来の石油化学プロセスの代替となる重要な基礎技術と認識されている。トランスエステル化は基幹技術である。本研究では、不飽和脂肪酸エステル（10-ウンデセン酸メチル）とシクロヘキサンメタノールとのトランスエステル化をモデル反応に、有効な触媒探索に取り組んだ。さらに、見出したチタン錯体触媒のアルコールの基質適用範囲や各種ポリエステルのトランスエステル化による分解触媒への適用を検討した（**Scheme 1**）。



Scheme 1

2. 実験

実験は窒素雰囲気下グローブボックス内、または真空ガス置換設備を用いて行った。トランスエステル化の生成物は GC にて定量した（内部標準法）。ポリエステルの分解反応は ^{13}C NMR スペクトルで経時変化を追跡し、生成物は GC にて定量した。

3. 結果および考察

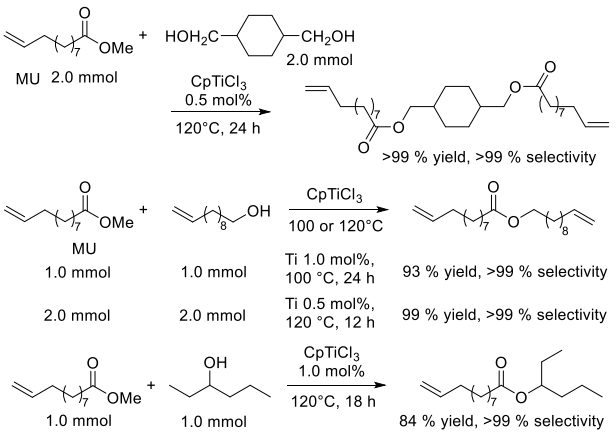
各種均一系触媒による 10-ウンデセン酸メチル（MU）とシクロヘキサンメタノールとの反応での触媒探索の結果（100 ºC）、$CpTiCl_3$ や Cp^*TiCl_3 触媒で 99%以上の高い選択率で反応が進行し、反応温度を高めると高選択率を保持してさらなる活性向上が見られた（**Table 1**）。このチタン触媒は MU と各種アルコールとの反応にも有効で、高収率で目的化合物を与えた（**Scheme 2**）。

さらに，$CpTiCl_3$ は poly(ethylene adipate)（PEA）や poly(butylene adipate)（PBA）とアルコールとの反応（ポリマー分解）にも有効で（120-150 ºC）、ほぼ定量的な選択率でアジピン酸ジエステルとエチレングリコールまたは 1,4-ブタンジオールを与えた。この手法により（従来のポリマーのケミカルリサイクルでで必要な）酸・塩基フリーの触媒的ポリマー分解（モノマーへのケミカルリサイクル）が可能となった。詳細を報告予定である。

Table 1. Transesterification of methyl-10-undecenoate with cyclohexanemethanol.[a]

catalyst	MU / mmol	temp. / ºC	time / h	yield[b] / %	select.[c] / %	TON[d]
$CpTiCl_3$	2.0	100	3	60	>99	120
$CpTiCl_3$	2.0	120	3	92	>99	184
$CpTiCl_3$	4.0	100	6	66	>99	264
$CpTiCl_3$	4.0	100	24	85	>99	340
Cp^*TiCl_3	2.0	100	3	60	>99	120
Cp^*TiCl_3	2.0	120	3	92	>99	184
Cp^*TiCl_3	4.0	100	6	64	>99	256
Cp^*TiCl_3	4.0	100	24	81	>99	324

[a]Conditions: Ti 0.01 mmol (0.25 or 0.5 mol%), methyl-10-undecenoate (MU) and cyclohexanemethanol (CM) 2.0 or 4.0 mmol (MU:CM = 1.0:1.0 molar ratio), toluene 0.5 mL. [b]Based on MU. [c]Selectivity on the basis of MU. [d]TON (turnover number) = product (mmol)/catalyst (mmol).



Scheme 2

References
1) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**, 5486–5505 (2021).
2) K. Nomura, T. Aoki, S. Kikkawa, S. Yamazoe *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, web released (2022).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

石油精製との組み合わせを指向するポリオレフィンの触媒分解

（鳥取大）○片田直伸（かただなおのぶ）・川谷優也（かわたにゆうや）・増田大毅（ますだひろき）・菅沼学史（すがぬまさとし）・辻悦司（つじえつし）

1. 背景

CO_2や廃棄物の削減が唱えられるようになってきたが，合成樹脂の消費増は続いているので，炭素循環のためには合成樹脂のリサイクルが不可欠と考えられる[1,2]．ポリオレフィンを熱分解あるいは触媒分解し，小さな炭化水素分子を得ることは可能である．他のアルカンの分解[3]と同じく，酸型ゼオライトを触媒とすると生成物の分子量分布を比較的狭く，単環芳香族に富む組成とすることができる[4]．

常温で液体である物質を溶媒としてポリオレフィンを流動させて扱うと，金属や無機物など廃棄物中の夾雑物と分離できる，廃棄物中の高分子の組成の変化をある程度緩衝できるはずである，固体に対するより反応熱を伝えやすくできる，のような処理上の利点をもたらす．ただしポリオレフィンは反応性の低いアルカンだから，ポリオレフィンが分解されるような環境では通常は溶媒も分解され，消費される．そこでLCO (light cycle oil)のような利用価値の低い炭化水素混合物を溶媒として高付加価値化を同時に行う[5]か，ポリオレフィンのみを分解して溶媒を分解しないような選択的分解の仕掛けが必要となる．

石油精製の側から見ると，需要が燃料から化学製品にシフトし，先進国では重油，つぎには灯軽油の需要減少のため，LCOやVGO (vacuum gas oil)，さらには灯軽油そのものからナフサ相当の炭化水素への転換が求められるのに加え，多環芳香族などの多い原油の割合が増し，これらの高度な転換技術が求められている[6]．純粋なポリオレフィンはLCOに比べればH/C (水素/炭素)比が高く，VGOに比べれば硫黄を含まず，分子量は大きいものの良質の原料と考えることができる．

以上から，ポリオレフィンと灯軽油相当の炭化水素を共に分解することには，プラスチックの化学リサイクル，石油精製の生産性向上の両面から利点があると考えられる．分子量の大きいポリオレフィンの分解工程には新規な反応装置が必要だが，ある程度分解した後には既往のFCC (接触分解)が使えるので，ポリオレフィン分解工程では一段でナフサ相当の炭化水素を得るのではなく，LPG (liquid petroleum gas，C3～4)以下への過分解を抑制し，C40程度以下の液体に転換することがターゲットとなる．

このような石油精製との組み合わせを特徴とする廃プラスチック化学リサイクルを課題として，石油業界も参画した産学連携によるNEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構)革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発プロジェクトが始まった．

石油精製との組み合わせを指向する技術開発では溶媒の影響を知ることが重要であるのに加え，現実のポリオレフィン廃棄物には，PET (ポリエチレンテレフタラート)，PVC (ポリ塩化ビニル)などが混入すると予想され，その影響を把握することも重要と考えられる．そこで我々は酸型ゼオライトを触媒とするポリオレフィンの分解において，溶媒あるいは混入物としての共存物質の影響を調査し，興味深い結果を得ているので報告する．

2. 実験

以後の実験は，特に断らない限り原料ポリマーとしてM_w (重量平均分子量) = 370,000のPP (ポリプロピレン) 0.25 gを用い，溶媒1 g，触媒0.05 gと一緒に内径(直径) 1 cm，体積3.6 cm^3のストップバルブを有するステンレス製反応管に入れ，空間をN_2でパージし，密封下でバイブレータを間接的に当てて振動を与えて673 Kまで40～60 min程度かけて昇温し，673 Kで1 h保って行われた．非常に小さな反応器で，攪拌や温度分布などには振れ幅がある．

生成物は気体，液体，固体に分けた．反応管を冷却後，ストップバルブを注射筒に接続，注射筒を常圧に保ちながらバルブをゆっくり開け，膨張した気体の体積を注射筒の目盛から読み取った．気体の一部をガスタイトシリンジで抜き出し，FID (炎イオン化検出器) - GC (ガスクロマトグラフ)で定量した．どの実験でも，検出された炭化水素の物質量の合計は体積から見積もられる気体の物質量と概ね一致した．つぎに反応管に残った液体を流し出し，残った固体をペンタンで溶媒置換して乾燥後に秤量，触媒の質量を引いて未反応のポリマーの質量とした．液体は2D (2次元) -FID-GC (GC×GCとも呼ばれる)を用いて内部標準法で分析した．本法では<C28程度までの炭化水素を分析できる．反応進行度が高いときには検出された炭化水素の物質量から見積もられる質量の合計が実測された質量と概ね一致することを確認した上で，液体であるがGCに検出されない成分の量を見積もり，>C28炭化水素とした．

このような手法であるので，ポリマー転化率は投入した固体のうち反応によって失われた(液体か気

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

体に変化した)質量の割合を示し，常温で固体にとどまる範囲で低分子化が起きていても算入されていない．言い換えると， FCC工程に持ち込める液状生成物かそれより低分子にまで分解したものを「転化した」と見なしている．溶媒の転化率はGC分析から求め，選択率は転化したポリマーと溶媒の両方に含まれるC原子の合計を分母，問題とする生成物に含まれるC原子を分子とする割合で表した．

3. 溶媒や共存物質の影響

灯軽油留分に相当するC8～26のさまざまな炭化水素を溶媒として共存させ，H-**Beta** (β)ゼオライトを触媒としてPPの分解を行った(図 1)．◇で示すPP転化率はどの場合にも60%以上で，この条件ではPPは容易に分解することがわかる．

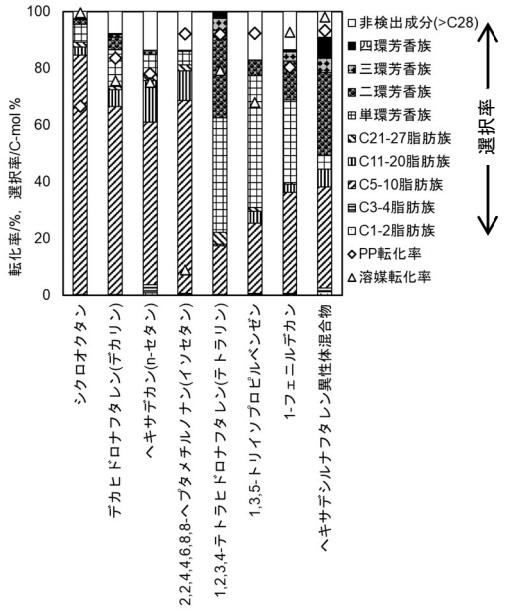


図 1: 各種溶媒1 g中，M_w＝370,000のPP 0.25 gのSi/Alモル比 ＝ 14のH-**Beta**ゼオライト(東ソーHSZ-931HOA) 0.05 g触媒上での673 Kで1 h反応後の転化率，選択率．

△は溶媒として用いた炭化水素自身の転化率を示す．原料としてPPの4倍の重量の溶媒を用いているので，溶媒転化率が高いときには，選択率として表示されている生成物の多くは溶媒から生成したものである．多くの場合，溶媒もまた転化し，選択率からわかるように，アルカン溶媒の場合にはアルキル鎖の切断・脱水素六員環化が起き主にC5～20の脂肪族と単環芳香族，アルキル芳香族溶媒ではこれらに加え脱アルキル化などが起き対応する単環・二環の芳香族，テトラリンでは部分脱水素で二環芳香族と，溶媒由来の生成物が多く得られた．アルカンの間では小さな(1分子中のC原子数が少ない)シクロオクタンの転化率が高く，嵩高いイソセタンの転化率が低く，芳香族の中では嵩高い1,3,5-トリイソプロピルベンゼンの転化率が低く，これらはミクロ細孔による立体障害の影響と考えられる．これについては次項で詳しく述べる．

イソセタンを溶媒としたときにはイソセタンの転化率は9%に過ぎず，PPの大半(92%)が転化した．したがって選択率は主にPPからの生成物を示すと考えられるが，溶媒転化率が75%に達するn-セタンを溶媒としたときと選択率はさほど変わらないことから，PPは小さなアルカンと同様な生成物を与えると考えられる．またC5～20脂肪族が大半で，PPからこのような物質が生成したことが明らかである．

アルカンを溶媒としたとき，溶媒転化率が低いとPP転化率が高い傾向が見られた．Brønsted酸点1個あたりのC3～8の小分子アルカン分解に対する触媒活性はBrønsted酸強度に強く依存することがわかっている[7,8]．溶媒もPPもアルカンであるので同種の活性点(強Brønsted酸点上)でカルボカチオン[9]を経て競争的に反応したと推測される．

他方，アルキル芳香族を溶媒としたときには軒並みPP転化率が高かった．芳香族の脱アルキル化はアレニウムイオン経由で進行するため反応性が高い（弱いBrønsted酸点でも起きる）[10]ことから，主に活性を担う酸点が異なるか，一部が非触媒的に進行するなど，アルカン分解とは競争しないものと考えられる．これに加え，芳香族はやや極性であるので，PP分子と溶媒の相溶性が高いか，極性を持つ触媒外表面への接近可能性が高まりPP分解が促進されるなどの効果が推測される．

ここまでは原料が純粋なPPである場合の結果を示してきたが，実工程で混入すると予想されているPET，PVC，ナイロン66，TPU (熱可塑性ポリウレタン)を添加したり，ポリエチレン，ポリスチレンが原料であるとき，さらにはこれらが全て混合したときなどの試験を行い，どの場合にも，灯軽油相当の炭化水素を溶媒，H-**Beta**ゼオライトを触媒として反応が進み，ポリオレフィンが一段で主にC5～20脂肪族と単環芳香族に転換されることがわかった．

4. ゼオライトのミクロ細孔による反応物形状選択性の発現

細孔サイズの異なるH-**MFI** (ZSM-5, ただしここでは通常のZSM-5をシリカ塩基処理[11]したもの)，H-**Beta**ゼオライトおよびアモルファスシリカアルミナを触媒とし，分子直径の異なるn-セタン，シクロオ

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

クタン，イソセタンを溶媒としてPP分解を行った．**MFI**骨格は10-ring (T-O-が10回繰り返されて構成される環; TはSi or Al原子，Oは酸素原子)，**Beta**骨格はやや大きい12-ringからなるミクロ細孔を有し，アモルファスにはミクロ細孔はなく，粒子間隙などに由来するメソ細孔を有する．これらの触媒と各種溶媒の組み合わせの影響を調べたところ，以下の通り反応物の分子サイズと触媒の細孔の大小関係の影響が明らかとなった．

図 2に示すように，n-セタン自身は最も小さな細孔を有する**MFI**でもよく分解した．シクロオクタンは**MFI**では分解せず，**Beta**，アモルファスでは分解した．イソセタンは**Beta**では分解しなかった．PPはいずれの場合にも分解した．反応物の分子サイズを示す速度論的直径，触媒の細孔直径の情報を加えて整理すると表 1のようになる．ここでPPの速度論的直径は1つのC原子に最大で1つのメチル側鎖を有する細長い分子として見積もったものである．シクロオクタンは分子直径0.8 nmの最安定配座から直径0.6 nmのシクロヘキサンより少し大きい程度まで「畳む」ことが可能である．これを認めると，PPも含み一貫して，細孔直径より大きい直径を持つ分子は分解しなかったこととなり，反応物形状選択性が発現したことが明確である．

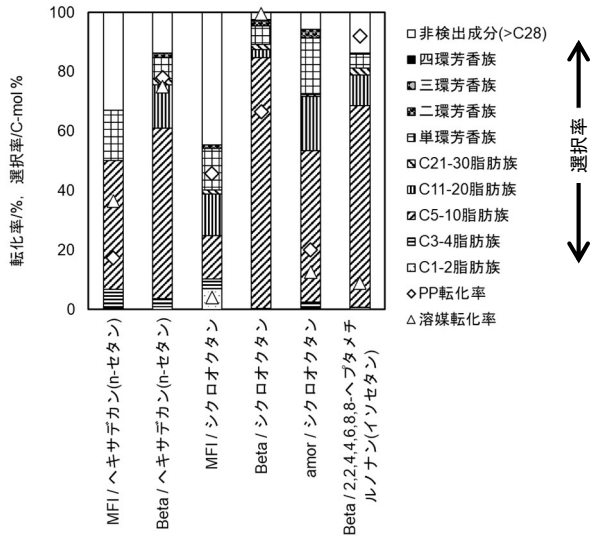


図 2: MFI (Si/Alモル比 = 15のH-**MFI**ゼオライトをシリカ塩基処理[11]したもの)，Beta (Si/Alモル比 = 14のH-**Beta**ゼオライト，東ソーHSZ-931HOA)，amor (Si/Al = 6のアモルファスシリカアルミナ，日揮触媒化成N631-L)触媒0.05 gとn-セタン，シクロオクタン，イソセタン溶媒1 gの組み合わせにおけるM_w = 370,000のPP 0.25 gの673 Kで1 h反応後の転化率，選択率．

表 1: 反応物分子と触媒の細孔の大きさ，分解の有無．○: よく分解した（本条件で転化率10 %以上），△: あまり分解しなかった（転化率9%），×: ほとんど分解しなかった（転化率4%），-: 未測定．

反応物		n-セタン	PP	シクロオクタン	イソセタン
速度論的直径/nm[12]		0.40*2	0.52*3	0.8*4 0.6*5	0.62*5
触媒	ミクロ細孔直径				
MFI	0.53～0.56	○	○	×	-
Beta	0.66	○	○	○	△
amor	3.6*1	-	○	○	-

*1: メソ細孔直径の最頻値
*2: >C5直鎖アルカンに共通の値[13]を採用
*3: C原子1つにつき最大1メチル側鎖を有する分枝アルカン共通の値[13]を採用
*4: 文献[14]からで，おそらく最安定とされるboat-chair配座の値
*5: シクロヘキサンの値[13,14]
*6: C原子1つにつき最大1メチル側鎖を有する分枝アルカン共通の値[13]を採用

ポリオレフィン分解において遷移状態形状選択性または生成物形状選択性[15]や，中間体からの逐次反応における反応物形状選択性[16]の生成物分布への影響は知られているが，これらはいずれも原料の高分子そのものの形状とは関係なく起き得るものである．本項で示したような高分子そのものの分子形状が関与する反応物形状選択性は，我々の知る限り，初めて見出された．

前項を振り返ると，ミクロ細孔より明らかに嵩高い1,3,5-トリイソプロピルベンゼンは, 転化率は他の芳香族化合物と比べて相対的に低いものの，表 1の基準に照らすとよく分解していた．ヘキサデシルナフタレン異性体混合物もよく分解しており，芳香族の場合にはミクロ細孔に入れなくても分解したと考えられる．前述のように芳香族の脱アルキル化はアレニウムイオン経由で起き，カルボカチオン経由のアルカン分解よりは反応性が高いことから，一部は非触媒的に反応したと推測される．

実用的観点からは，MFIを触媒としシクロオクタンを溶媒としたとき, シクロオクタンの転化率が4%未満に抑えられたことは，ポリオレフィンのみを分解させる途を拓く重要な発見である．そこで触媒量や反応温度を上げると，図 3に示すようにシクロオクタン転化率を低く抑えたままポリオレフィン転化率が上がり，反応温度723 K，触媒量0.05 gではシクロオクタン転化率5%未満でPP転化率が84%に達し，生成物(そのほとんどはPP由来である)の78%がC3～10脂肪族および単環芳香族であった．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

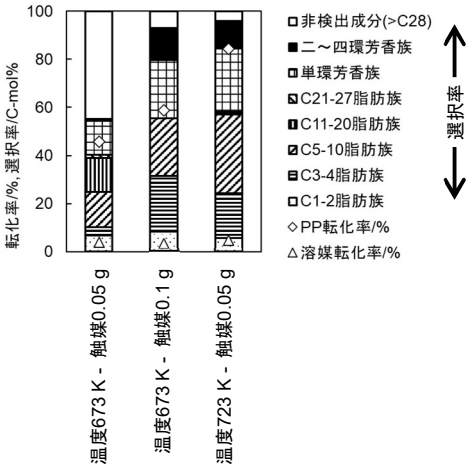


図 3: 反応温度673または723 Kで, 0.05または0.1 gのMFI (Si/Alモル比 = 15のH-**MFI**ゼオライトをシリカ塩基処理[11]したもの)を触媒とし，シクロオクタン1 g中でのM_w = 370,000のPP 0.25 gの1 h反応後の転化率，選択率.

5. ミクロ細孔内での低いエントロピーを克服する強Brønsted酸点の触媒作用

前項のようにミクロ細孔径に基づく反応物形状選択性が見られたことは，小さいアルカン分子同様，PP分子ももっぱらミクロ細孔内で反応していることを意味する．他方，外表面積が大きいとポリオレフィン分解活性が高いこともわかっているので，ミクロ細孔内ではあるが，入口付近で反応が起きていると考えられる．細長い分子の反応機構として合理的である．

このことは，高分子が液状ではランダムコイル構造をとりやすいこと，細長く伸びることは極めて低いエントロピーをもたらすので可能性が低いこと[17]と矛盾するように見える．

図 4はC3～8の異なる直鎖アルカンおよびメチル側鎖を持つ分枝アルカンの気相中，さまざまなゼオライト触媒上での分解の標準活性化エンタルピー($\Delta H^{*\circ}$)と標準活性化エントロピー($\Delta S^{*\circ}$)の関係が，最大の鎖長がC3であるプロパンと2-メチルプロパンを除いて，単一の直線で示されることを明らかにしている．$\Delta H^{*\circ}$が小さい，つまり触媒活性が高いほど$\Delta S^{*\circ}$も小さい(負に大きい)[3]補償効果[18]を示している．補償効果はゼオライトを触媒とするBrønsted酸触媒反応に普遍的に見られる[19].

Inoueらによる一連の包接化合物の化学熱力学的研究によって, ホスト-ゲスト包接において標準反応エンタルピー($\Delta_r H^\circ$)が小さいほど標準反応エントロピー($\Delta_r S^\circ$)も小さいことが普遍的に観察され，これはホスト-ゲスト間が強く結合するためには特定の微細構造をとる必要があり，その構造を取る確率が低い(言い換えると，構造的な自由度が少ないのでエントロピーが小さい)ためであることが明らかにされている[20]．このことから，アルカンも固体触媒上の強い活性点によってエンタルピーの低い遷移状態となるためには，特定の構造を取る必要があるのでエントロピーを失うと考えられる[19]．$\Delta H^{*\circ}$の低下によって反応速度が非常に大きくなり，$\Delta S^{*\circ}$の低下で反応速度の増大にブレーキがかかる(補償する)が，常に$\Delta H^{*\circ}$の影響の方が大きく，図 4では左下に行くほど反応速度が大きい.

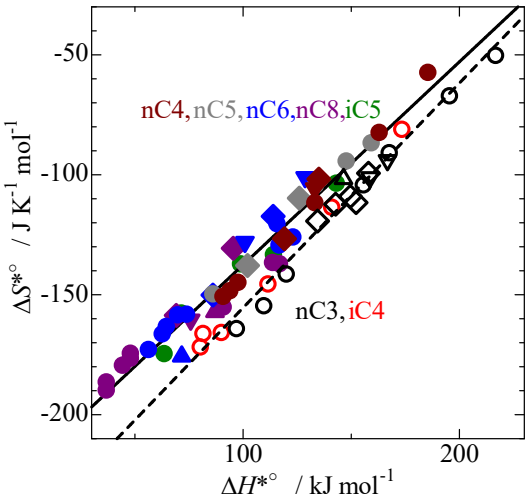


図 4: **MFI** (◆), **MOR** (▲), **FAU** (●，骨格外カチオンによってBrønsted酸強度を強められた試料を含む), **Beta** (▼)型ゼオライト上でのプロパン(黒)，ブタン(茶)，2-メチルプロパン(赤)，ペンタン(灰)，2-メチルブタン(緑)，ヘキサン(青)，オクタン(紫)分解の標準活性化エンタルピー($\Delta H^{*\circ}$)と標準活性化エントロピー($\Delta S^{*\circ}$)の関係.

図 4の右上の端から左下の端まで$\Delta H^{*\circ}$は150 kJ mol^{-1}ほど下がり，常識的な反応条件では活性点1個あたり数桁ほど速度が上昇することが理解されるであろう．左下では$\Delta S^{*\circ}$は−200 J K^{-1} mol^{-1} = −3 × 10^{-22} J K^{-1} 分子$^{-1}$に達し，$\Delta S^{*\circ} = k\ln(W^{*\circ}/W_{gas}^{\circ})$から，気体の標準状態と比べて遷移状態の構造を取る確率$W^{*\circ}/W_{gas}$は4×10^{-11}倍と見積もられる．系内に存在するアルカン分子の中で，ミクロ細孔に長く伸び，さらに活性点に強く束縛される分子は極めて少数であるが，活性点の特異な化学的機能が低いエントロピーを克服し，高速に反応が進むようになることが固体触媒の作用の本質と理解される.

図 5は，触媒のBrønsted酸強度が高い(アンモニア脱離エンタルピーが大きい)ほどアルカン分解の

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

$\Delta H^{*\circ}$が低いことを示している[3]．つまり，触媒の特異な化学的機能の由来は強いBrønsted酸性であることが明らかである．ゼオライトの強Brønsted酸性はSi-(OH)-Al部位が両端から圧縮されることによって発現し，その圧縮力は独特な骨格構造に由来する[21]．したがって，ゼオライトは特異な骨格構造によって，束縛したアルカンの持つ低いエントロピーを克服して反応を進ませる化学的な能力を発現していることとなる．

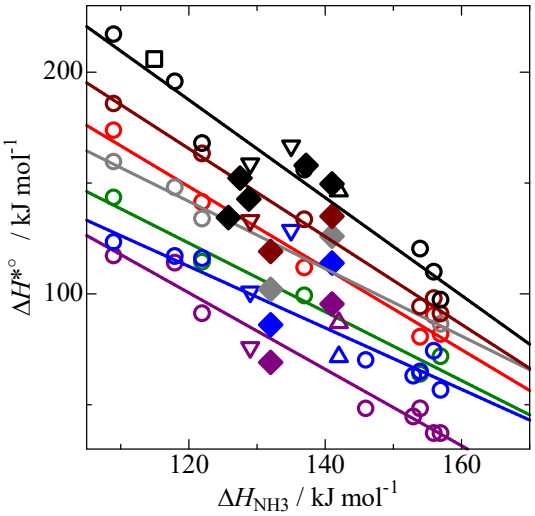


図 5: **MFI** (◆), **MOR** (△), **FAU** (○，骨格外カチオンによってBrønsted酸強度を強められた試料を含む), **Beta** (▽)型ゼオライトおよびアモルファスシリカアルミナ(□)上でのアンモニア脱離エンタルピー(ΔH_{NH3})とプロパン(黒)，ブタン(茶)，2-メチルプロパン(赤)，ペンタン(灰)，2-メチルブタン(緑)，ヘキサン(青)，オクタン(紫)分解の標準活性化エンタルピー($\Delta H^{*\circ}$)の関係．

図 4中で，同一の触媒では長いアルカンほど左下に位置しており，ポリオレフィンの分解は，活性の高い固体触媒上では，極めて低い$\Delta H^{*\circ}$と$\Delta S^{*\circ}$を持つものと見積もられる．以上から，**MFI**などのゼオライトのミクロ細孔内には強いBrønsted酸点があるので，ポリオレフィンが低いエントロピーを持つにもかかわらず，長く伸びてミクロ細孔内で反応し，反応物形状選択性を示すと考えられる．

謝辞

本研究を進めるにあたり，早稲田大学　松方正彦教授および研究室のメンバーの多大なるご支援をいただいた．本研究の一部はNEDO革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発(JPNP20012)として行われた．

1) Schirmeister, C. G., Mulhaupt, R., *Macromol. Rapid Commun.*, **43**, (2022).
2) Vollmer, I., Jenks, M. J. F., Roelands, M. C. P., White, R. J., Harmelen, T., Wild, P., Laan, G. P., Meirer, F., Keurentjes, J. T. F., Weckhuysen, B. M., *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **59**, 15402 (2020).
3) Katada, N., Sota, S., Morishita, N., Okumura, K., Niwa, M., *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 1864 (2015).
4) Aguado, J., Sotelo, J. L., Serrano, D. P., Calles, J. A., Escola, J. M., *Energ. Fuel*, **11**, 1225 (1997).
5) Arandes, J. M., Erena, J., Azkoiti, M. J., Lopez-Valerio, D., Bilbao, J., *Fuel Process Technol.*, **85**, 125 (2004).
6) Suganuma, S., Katada, N., *Fuel Process Technol.*, **208**, (2020).
7) Katada, N., Kageyama, Y., Takahara, K., Kanai, T., Begum, H. A., Niwa, M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **211**, 119 (2004).
8) Katada, N., Suzuki, K., Noda, T., Miyatani, W., Taniguchi, F., Niwa, M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **373**, 208 (2010).
9) Collins, S. J., O'Malley, P. J., *Top. Catal.*, **6**, 151 (1998).
10) Nakano, F., Goma, T., Suganuma, S., Tsuji, E., Katada, N., *Catal. Sci. Technol.*, **11**, 239 (2021).
11) Wakihara, T., Ihara, A., Inagaki, S., Tatami, J., Sato, K., Komeya, K., Meguro, T., Kubota, Y., Nakahira, A., *Cryst. Growth Des.*, **11**, 5153 (2011).
12) Breck, D. W., In *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, Wile (1974) 593.
13) Funke, H. H., Argo, A. M., Falconer, J. L., Noble, R. D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 137 (1997).
14) Chua, L. M., Hitchcock, I., Fletcher, R. S., Holt, E. M., Lowe, J., Rigby, S. P., *J. Catal.*, **286**, 260 (2012).
15) Hasan, M. M., Batalha, N., Fraga, G., Ahmed, M. H. M., Pinard, L., Konarova, M., Pratt, S., Laycock, B., *Sustain. Energ. Fuels*, **6**, 1587 (2022).
16) Elordi, G., Olazar, M., Castano, P., Artetxe, M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 14008 (2012).
17) Allegra, G., Meille, S. V., In *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization Iii*, Allegra, G., Ed. (2005) Vol. 191, 87.
18) Lente, G., *Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology: The Dynamics of Complex Reaction Networks*, Springer (2015).
19) Nakamura, K., Mizuta, R., Suganuma, S., Tsuji, E., Katada, N., *Catal. Commun.*, **102**, 103 (2017).
20) Inoue, Y., Liu, Y., Tong, L. H., Shen, B. J., Jin, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10637 (1993).
21) Katada, N., Suzuki, K., Noda, T., Sastre, G., Niwa, M., *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19208 (2009).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Polymer, oligomer

[2E11-2E14] Polymer, oligomer (4)

Chair:Takeshi Shiono(Hiroshima Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 2:45 PM - 3:45 PM Room-E (12E Conf. room)

[2E11] Non-empirical structure determination of Ziegler-Natta catalyst nano structure using machine learning potential

○Hiroki Chikuma[1], Gentoku Takasao[1], Jörg Behler[2], Toshiaki Taniike[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Georg August University of Göttinge）

2:45 PM - 3:00 PM

[2E12] ^{183}W NMR measurements of homogeneous tungsten precatalysts for ring-opening metathesis polymerization

○Toshiyuki Oshiki[1], Hiroto Nagai[1], Kousuke Sano[1], Hiroyuki Koshino[2], Takanori Komatsu[3], Hitomi Mutou[3] （1. Okayama University, 2. RIKEN, 3. JEOL Ltd.）

3:00 PM - 3:15 PM

[2E13] Structural Investigation on Methylaluminoxane by X-ray Total Scattering

○Toru Wada[1], Patchanee Chammingkwan[1], Toshiaki Taniike[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology）

3:15 PM - 3:30 PM

[2E14] Mechanistic studies on syndiospecific styrene polymerization using half-titanocene catalyst through solution XAFS analysis

○Ryuske Iwase[1], itsuki izawa, souichi kikkawa[1], seiji yamazoe[1], kotohiro nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

3:30 PM - 3:45 PM

©The Japan Petroleum Institute

機械学習ポテンシャルによるZiegler-Natta触媒ナノ構造の非経験的構造決定

(北陸先端大*・ゲオルク・アウグスト大**)
○筑間 弘樹*・高樟 玄徳*・BEHLER Jörg**・谷池 俊明*

1. 緒言

ポリオレフィン生産の中核を担うZiegler-Natta（ZN）触媒の機能設計において、吸着分子によって終端された$MgCl_2$ナノプレートの構造解明は不可欠である。しかし、固体触媒のような複雑な分子系では、正確な原子・分子情報を実験的に獲得することは困難である。そこで、第一原理計算と探索アルゴリズムの組み合わせによる構造決定が試みられてきたが、探索すべき配向空間と第一原理計算の計算コストの双方が分子サイズとともに急速に増大するため、現実的なサイズスケールでの構造決定は大きな課題であった。

本研究では、過去に取得したZN触媒（$MgCl_2$/$TiCl_4$系）一次粒子に関する第一原理計算結果のデータベース[1]を元に機械学習ポテンシャルを構築し、遺伝的アルゴリズム（GA）を組み合わせることで高速な構造決定を実現した。

2. 手法

Behler、Parinelloらによって提案された高次元ニューラルネットワークポテンシャル（NNP）アプローチ[2]に基づき機械学習ポテンシャルを構築した。これは、全エネルギーを環境依存の原子エネルギーの和として表現し、各原子の環境をatom-centered symmetry function（ACSF）で記述することにより、複雑系に対して回転、並進、順列不変性を保証するものである。$19MgCl_2/4TiCl_4$、$50MgCl_2/3TiCl_4$、$50MgCl_2/9TiCl_4$系のそれぞれについて、対象系ごとにNNP構築および構造決定を行った。ACSFベクトルを参照した最遠点サンプリングにより、各系12,000–18,000構造規模の訓練データを用意した。構築されたNNPによる構造最適化とGAによる大域探索を組み合わせることで最安定構造を決定した。

3. 結果・考察

構築したNNPの精度は、クラスターあたりのエネルギーの二乗平均平方根誤差（RMSE）で47–68 meV (1.0–1.5 kcal/mol)、原子当たりの力のRMSEで63–64 eV/Å (1.2–1.6 kcal/mol Å)と、文献における一般的なNNPと比較して高精度であった（Table 1）。Fig. 1は、NNPを用いた$50MgCl_2/9TiCl_4$の構造決定におけるGAの進化の過程を示したものである。最終的に得られた最安定構造は{110}面がすべて$TiCl_4$で被覆されており、{100}面上に2核種の$TiCl_4$を有していた。構造最適化に要した時間はDFTの平均46,000秒に対しNNPでは平均15秒であった。この大幅な高速化により1,300,000構造を超える準安定構造を探索した。発表では広域探索で得られた準安定構造や$TiCl_4$種の分布についても紹介する。

Table 1. Accuracy of NNPs constructed for $MgCl_2$/$TiCl_4$ systems.[a]

System	RMSE (train)		RMSE (test)	
	E (meV)	*F* (meV/Å)	*E* (meV)	*F* (meV/Å)
$19MgCl_2/4TiCl_4$	38.5	64.0	47.5	64.0
$50MgCl_2/3TiCl_4$	57.5	63.1	67.4	63.1
$50MgCl_2/9TiCl_4$	47.5	51.9	50.6	52.3

[a] *E* corresponds to the RMSE in the energy per cluster, and *F* to the RMSE in the force on atoms.

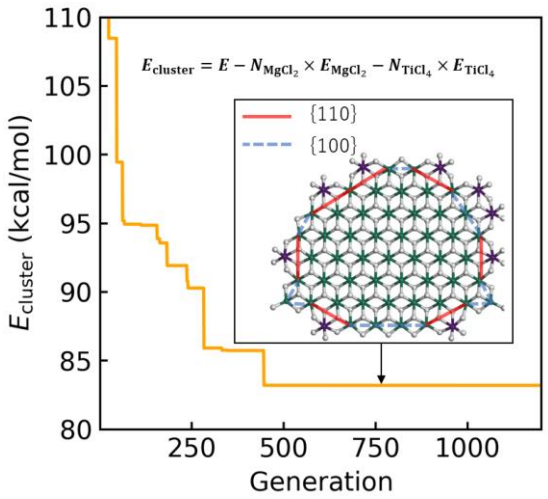


Fig. 1. Evolutionary progress plot for the structure determination of $50MgCl_2/9TiCl_4$. The energy of the most stable structure in a generation is plotted against the generation.

謝辞

本研究は、JST次世代研究者挑戦的研究プログラムJPMJSP2102の支援を受けて行われたものである。

1) G. Takasao, et al., *J. Catal.*, **394**, 299–306 (2021).
2) J. Behler, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 146401 (2007).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

開環メタセシス重合用錯体触媒となるタングステン前駆体の ^{183}W NMR による分析

(岡山大院自然*・理化学研究所**・日本電子***) ○押木 俊之*・永井 大登*・佐野 航介*・越野 広雪**・小松 功典***・武藤 仁美***

1. 緒言

私たちはバルク重合に適する均一系オレフィンメタセシス用タングステン触媒系の研究を進めてきた。この系は、触媒前駆体としてタングステン錯体、助触媒として有機アルミニウムを用いる、いわゆるチーグラー系メタセシス重合触媒である。タングステン錯体は、6 価で反磁性なので、^{1}H や ^{13}C など NMR を用いる分子構造解析は容易である。

その一方で、触媒機能の中核となるタングステンそのものに着目した場合、^{183}W は I = 1/2 の核で、NMR 測定に魅力がある核種にみえる。しかし、低周波核であり、その相対感度は ^{13}C の約 6%と低く、報告例は限られている。[1] 2020 年にはメタセシス反応を触媒するタングステンアルキリデン錯体を ^{183}W NMR で測定した報告がなされた。[2] 私たちは 2014 年から、独自開発したタングステン錯体の ^{183}W NMR の測定に取り組み、8 年目にしてようやく定常的に測定可能な条件を確立できたので報告する。

2. 実験

^{183}W NMR は日本電子株式会社製の低周波プローブを備えた JNM-ECA600(分子科学研究所機器センター, 10mm プローブ), JNM-ECZ600R(岡山大学自然生命科学研究支援センター, 10mm プローブ; 理化学研究所環境資源科学研究センター, 5mm プローブ)で行なった。サンプルは Wilmad-LabGlass Co.社の Low Pressure/Vacuum (LPV)チューブにアルゴン下で入れ、脱水脱気した重溶媒(C_6D_6 または CD_2Cl_2)に溶かした。

3. 結果および考察

標準的な低周波プローブに使う外径 10mm のチューブにサンプルを約 500mg、重溶媒 3mL 弱でサンプル溶液としてメーカー推奨の高さ 5cm になる。分子量が 600 程度の場合には、サンプル濃度が 0.3 M 程度となる。この条件において、**1** の ^{183}W{^{1}H} NMR を測定したチャートを図 1 に示す。

積算回数は 2557 回、測定時間は 2 時間 21 分であり、実用上問題ない時間内で鋭いシグナルが十分な強度(S/N = 43:1)で観測された。

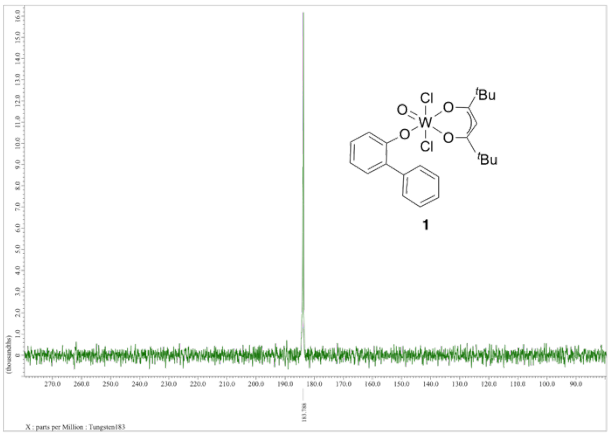


図 1. 錯体 **1** の ^{183}W{^{1}H} NMR スペクトル

タングステン核は緩和時間が長いとされており、当初は待ち時間を 20s に設定して測定していた。その後、緩和試薬($Cr(acac)_3$)の添加を含めた試行錯誤を経て、現在検討中のタングステン錯体系では待ち時間は 2s でよいことがわかった。これら錯体の測定結果と分子構造の関係は当日、発表する。

また、^{183}W のシグナルは、分子内の水素との遠隔カップリングにより分裂して観測される場合があることもわかった。この現象については、類似錯体を含め各種方法で NMR を測定したが、現時点では明快な説明はできていない。

謝辞

本研究の一部は特別電源所在県科学技術振興事業（岡山県）の支援を受けた。分子科学研究所での測定にあたっては、長尾春代特任専門員の支援を受けた。

1) M. Minelli, J. H. Enemark, R. T. C. Brownlee, M. J. O'connor, A. G. Wedd, *Coordin. Chem. Rev.* **68**, 169, (1985).
2) J. Hillenbrand, M. Leutzsch, C. P.Gordon, C. Copéret, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 21758, (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

X 線全散乱によるメチルアルミノオキサンの構造解析

(JAIST) ○和田（わだ） 透（とおる）・CHAMMINKWAN Patchanee・谷池（たにいけ） 俊明（としあき）

1. 緒言

トリメチルアルミニウム（TMA）の分解と縮合によって得られるメチルアルミノオキサン（MAO）は、オレフィン重合用分子触媒にとって欠かすことのできない活性化剤であるが、その分子構造の詳細は未だに明らかにされていない。水や空気に敏感であること（ゲル化の進行）、構造に分布が存在すること、結晶性の試料の単離が難しく、単結晶 X 線回折が実施できないなど、実験的な構造決定が困難なためである。そのため、分子量（凝固点降下・沸点上昇、質量分析）、Al と O の配位数（NMR）等の限られた実験的事実を満足する範囲の中で数多くの分子構造モデルが提案され、主に計算化学的な方法によって検証が行われてきた。

本研究では、長距離秩序構造を持たない物質のサブナノ～ナノスケールの構造情報を取得可能な X 線全散乱を用いて MAO の分子構造の解析を試みた。具体的には、参照となる低分子化合物を含め、これまでに提案されてきた 172 種の分子構造モデル[1,2]が X 線全散乱によってどのように分類され得るのかを検討し、実験的に得られた MAO の PDF と比較することにより、各分子構造の存在可能性を検討した。

2. 実験

石英キャピラリーに封入した MAO 試料（溶液 MAO、固体 MAO、東ソー・ファインケム株式会社）の X 線全散乱実験を SPring-8 BL04B2 にて実施した（61 keV）。測定された X 線散乱データを偏光、吸収、バックグラウンドによって補正し、得られた構造因子 $S(Q)$をフーリエ変換することで原子二体分布関数（PDF、$G(r)$）を得た。

3. 結果・考察

各分子構造からシミュレートされた PDF（DiffPy-CMI [3], r = 0–15 Å, Δr = 0.03 Å）を k-means clustering によって 5 つのグループに分類した（Fig. 1）。その結果、PDF の特徴が分子量の大小（Group 1 < 5 < 2,3,4）、吸着 TMA の多寡（Group 1,4 < 2,3,5）、そして構造の違い（Group 1：1-3 Al 原子、Group 3：チューブ状、Group 2,4,5：籠状・板状）に依存することが明らかになった。

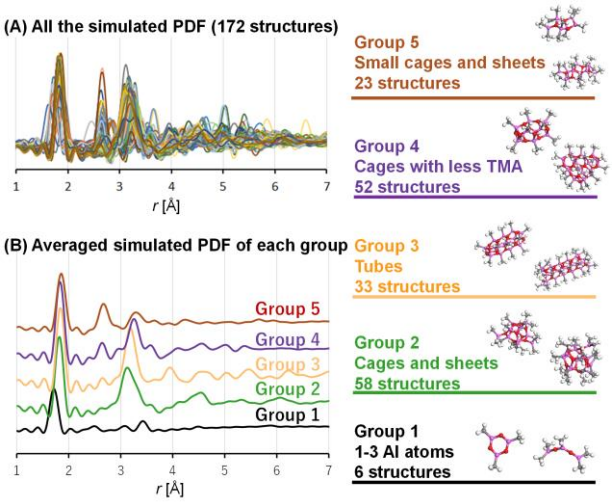


Fig. 1 (A) PDF simulation for 172 MAO molecular models (B) Average PDF of each group. Right: characteristics of each group and representative molecular models.

次に、実験的に得られた溶液 MAO の PDF に対して各分子構造を用いてフィッティングを実施した（Table 1）。最も残渣（R_w）が小さかった 10 構造はほぼ Group 2 に該当し、分子量 500–1,500 程度の籠状・板状構造が最も良く実験結果を再現することが示された。当日は別の MAO 試料の結果についても合わせて発表する。

Table 1 Fitting results for solution MAO: The 10 molecular models with the smallest residues (R_w).

Ranking	Structure [a]	R_w	Group
1	(10,5)	0.267	2
2	(10,2)	0.273	2
3	(13,7)	0.276	2
4	(12,6)	0.277	2
5	(8,5)	0.278	4
6	(10,4)	0.281	2
7	(11,2)	0.282	2
8	(11,3)	0.283	2
9	(12,2)	0.283	2
10	(11,4)	0.287	2

[a] (x,y): x Al in the Al-O skeleton with y TMA molecules.

謝辞

試料を提供下さった東ソー・ファインケム株式会社様に篤く御礼申し上げます。また、本研究は（公社）石油学会「研究助成金」の援助を受けて行われたものである。

1) Z. Falls et al., *Macromolecules*, **47**, 8556−8569 (2014).
2) M. Linnolahti et al., *ChemPhysChem*, **18**, 3369–3374 (2017).
3) P. Juhás et al., *Acta Crystallogr. A*, **71**, 562–568 (2015).

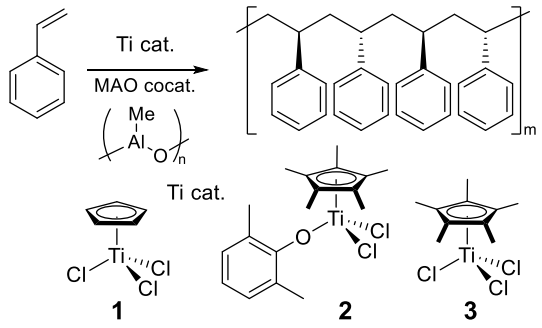
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

溶液 XAFS 手法を用いたハーフチタノセン触媒による シンジオ特異的スチレン重合の機構解析

（都立大院理） ○岩瀬 龍祐・伊澤 樹・吉川聡一・山添誠司・野村琴広

１．緒言

ハーフチタノセン錯体、$CpTiCl_3$ (**1**), Cp^*TiCl_2(O-2,6-$Me_2C_6H_3$) (**2**), Cp^*TiCl_3 (**3**)は、シンジオタクチックポリスチレンの合成触媒として知られている [1,2]。最近の溶液 XAFS 測定による $Cp'TiCl_2$(O-2,6-$^tPr_2C_6H_3$) (Cp'= Cp, $^tBuC_5H_4$) 触媒によるシンジオ特異的スチレン重合の機構解析では、MAO ではなく、スチレンの添加により中心金属が還元された中性の 3 価錯体が活性種として作用することが示唆された [3]。従って、この事実が一般的なチタン錯体触媒に共通の事実であることを確認するために、種々のハーフチタノセン触媒を用いたスチレン重合の機構解析に取り組んだ（**Scheme 1**）。



Scheme 1

２．実験

触媒は既報により合成し、スチレン重合は触媒や溶媒（トルエン）、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。合成したポリマーは所定の精製操作の後、GPC で分子量・分子量分布を測定した。XANES スペクトルは、SPring-8 BL01B1 で測定した。

３．結果および考察

Figure 1 に、トルエン溶液中の Ti K-Edge XANES スペクトルを示す。錯体 **1** および **2** に MAO を添加すると、Pre-edge peak の変化など錯体の構造変化は観察されたが、Edge peak のシフトに伴う価数変化は観察されなかった。一方、スチレンをさらに添加するとスペクトルが低エネルギーシフトし、3 価種の生成が観察された。この事実は既報の結果 [3,4]と一致し、この種のチタン錯体触媒でもスチレンにより還元された 3 価種が触媒活性種であることが示唆された。実際、XANES スペクトルで 3 価種が生成している錯体は、スチレン重合に高活性を示した (**Table 1**)。発表では結果の詳細を報告予定である。

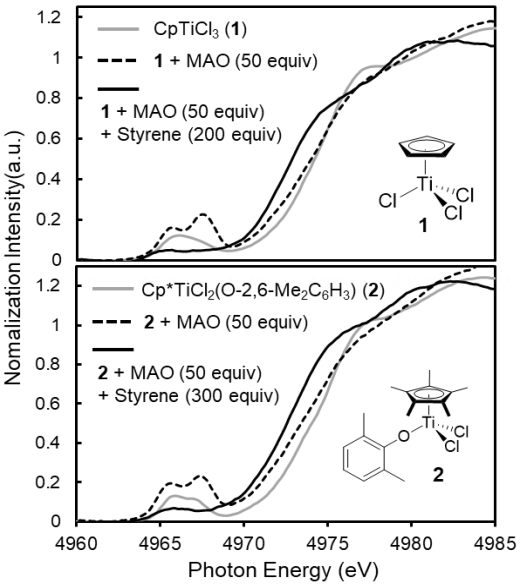


Figure 1. Ti K-edge XANES spectra (in toluene at 25 ºC) for **1** or **2** upon addition of MAO or MAO + Styrene.

Table 1. Syndiospecific styrene polymerization by $CpTiCl_3$ (**1**) or Cp^*TiCl_2(O-2,6-$Me_2C_6H_4$) (**2**) –MAO catalyst system [a]

cat. (μmol)	cocat.	time /min	activity[b]	M_n[c] $\times10^{-4}$	M_w/M_n[c]
1 (2.0)	d-MAO	15	1360	16.8	2.74
1 (2.0)	d-MAO	30	1750	13.1	2.59
2 (2.0)	d-MAO	15	67	30.5	2.39
2 (2.0)	d-MAO	30	153	60.4	2.83
1 (2.0)	Al^iBu_3	30	—	—	—

[a] Conditions: styrene 4.5 mL, toluene 0.5 mL, 25 °C, d-MAO (116 mg, 2.0 mmol). [b] Activity = kg-sPS /mol-Ti·h. [c] GPC data in *o*-dichlorobenzene vs polystyrene standards.

References

1 Tomotsu, N.; Ishihara, N.; Newman, T. H.; Malanga, M. T. *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 167.

2 Byun, D.-J.; Fudo, A.; Tanaka, A.; Fujiki, M.; Nomura, K. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5520.

3 Nomura, K.; Izawa, I.; Yi, J.; Nakatani, N.; Aoki, H.; Ina, T.; Mitsudome, T.; Tomotsu, N.; Yamazoe, S. *Organometallics* **2019**, *38*, 4497.

4 Yi, J.; Nakatani, N.; Nomura, K. *Dalton Trans*. **2020**, *49*, 8008.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Mercury removal

[1F01-1F03] Mercury removal (1)

Chair:Hiroyuki Yamaura(Ehime Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 9:30 AM - 10:30 AM Room-F (13A Conf. room)

[1F01] Development of lithium recovery process from seawater and brines

○Kazuharu Yoshizuka[1] (1. The University of Kitakyushu)

9:30 AM - 10:00 AM

[1F02] Change of the international oil market

○Ikuo Hamabayashi[1] (1. Petroleum Association of Japan)

10:00 AM - 10:15 AM

[1F03] Mercury waste management from oil and natural gas industry in Southeast Asian countries

○Hiroki Iwase[1] (1. Nomura Kohsan Co.,Ltd.)

10:15 AM - 10:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

海水およびかん水からのリチウム回収プロセスの開発

（北九大・国際環境工）○吉塚（よしづか）　和治（かずはる）

1.　リチウム資源と今後の需要

リチウムは、携帯電話やパソコンなどで用いられる二次電池やガラス原料、アルミニウム軽合金の材料として用いられている。その中でもリチウムイオン電池（LIB）は、高エネルギー密度を有することから、電気自動車（EV）やプラグインハイブリッド車（PHV）に搭載されるなど、技術開発の進展とともに、リチウムの需要が急速に拡大している[1)]。

リチウム資源は主に、1 億年～6500 万年前の大陸移動と隆起に伴って陸地に形成された塩湖かん水と鉱石の 2 種類に大別される。Fig. 1 にリチウム資源量を示しているが[2)]、両者を合わせた資源量は、リチウム純分換算で 3450 万トンと試算され、その比率は 2：1 である。また、塩湖かん水全体の資源量 2100 万トンのうち、チリ、ボリビア及びアルゼンチンの 3 か国で 80 %を占め、鉱石資源量 1100 万トンのうち、米国が 47 %を占めている。

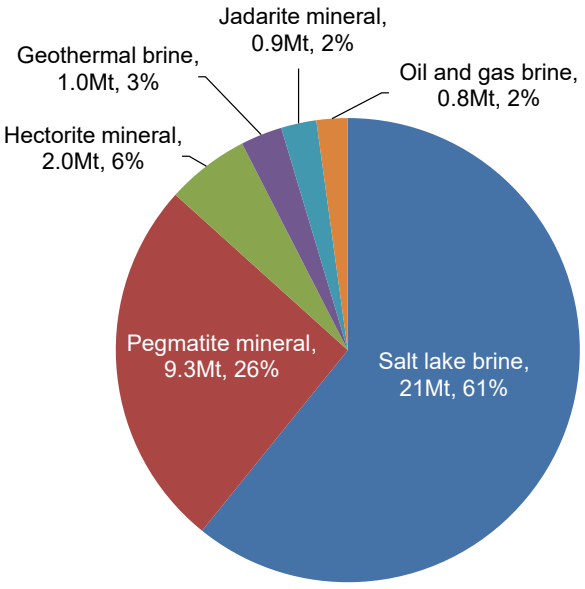


Fig. 1 Lithium resources [2)]

世界のリチウム生産量[2)]としては、2016 年のリチウム生産量は前年比 111%の 35000 純分トン｛炭酸リチウム換算（LCE）として 172000 トン、リチウム純分換算の 5.3 倍に相当｝であった。アルゼンチンは新規プロジェクトの本格稼働により、前年比 158%と大きく伸び、チリも SQM や Albemarle の増産等により、前年比 114%の伸びを示した。主要生産国は豪州、チリ、アルゼンチンの 3 か国で あり、2016 年はこれら上位 3 か国で世界生産の 91%を占めている。 将来的なハイブリッド車（以下 HEV）や電気自動車（以下 EV）での LIB 向け需要の増加を見込んで行われた 主要生産国での設備増強に対して 2014 年、2015 年は実需が伸び悩んだが、2011 年～2016 年の世界生産量は、31000～35000 純分トンで推移している。リチウム化合物は塩湖のかん水からの生産のほか、スポジュメン（リチア輝石）、ペタライト（葉長石）等の 鉱石から生産される。

国内におけるリチウムの主要用途は、その特徴として、LIB 向け需要の占める割合が約 7 割と高いことが挙げられる。炭酸リチウムは、携帯電話・PC 等の小型の民生用に使われるニッケル系以外の LIB の正極材材料（コバルト系、マンガン系、三元系）と電解質材料となる。水酸化リチウムは主に EV、HEV 等の自動車向けに使われる大型のニッケル系 LIB の正極材材料に使われる。2016 年のリチウム国内需要量は 4,860 純分トン（25700 トン-LCE）である。今後の需要予測として、SQM と Albemarle では、2020 年時点での PHV・EV 用の LIB の需要は、30000～65000 トン-LCE と試算しており、その他の需要と合わせて現在開発中のプロジェクトを含めても、リチウム不足や価格の高騰が懸念されている。

2.　海水からのリチウム回収

海洋の総面積は 3 億 6000 万 km^2、海水総量は 14 億 km^3 以上、地球表面の約 70 %を占めている。このうち水は 96.5%で残りは海水に溶け込んでいる物質で占められており、実に様々な物質が溶け込んでいる。これらの鉱物資源量は大部分において、海水中の方が陸上の推定埋蔵量より大きいが、海水中に存在する元素の濃度は希薄であり、経済的にかつ高純度に回収することは極めて困難である。さらに、海洋の特殊性から陸上資源の回収技術をそのまま適応することができない。現在、実用的に回収・利用されている海水中の成分は、比較的濃度が高い塩化ナトリウム（食塩）、塩化マグネシウム（にがり）、臭素、ヨウ素などに限定されている。

海水中の元素濃度より、Fig. 2 に海水成分の回収の経済性予測を示した[3)]。海水中の元素濃度と市場価格との関係より、経済性の分岐線が存在することがわかる。今後の回収技術開発の進展や市場価格の上昇次第では、リチウム、ストロンチウム、ルビジウム、セシウム、モリブデン、ウランなどのレアメタルの回収の可能性が出てくる。特に、海水中のリ

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

チウム濃度は平均 0.17 mg/L と比較的濃度が高く、海水中に存在するリチウムの総量は 2300 億トンと推測されることから [3-5]、海水からのリチウム回収技術に関する研究は、我が国を中心として多くの研究者によって報告されている [4-17]。

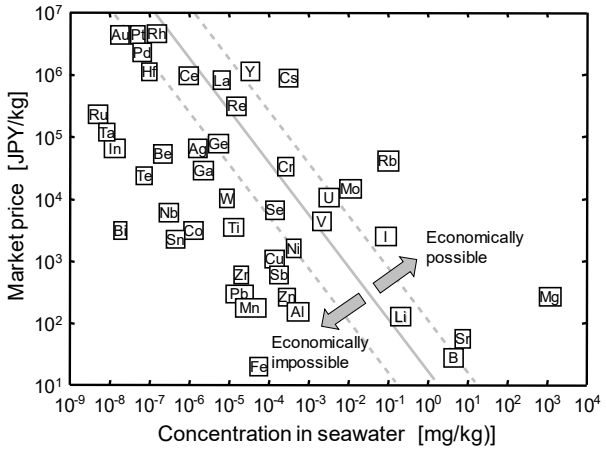


Fig. 2 Economical potential of metal recovery from seawater; Revised figure cited in ref. (3), based on current market prices of metals

吸着法は、海水中のリチウムのような希薄な資源を回収する場合、経済性、操作性、採取効率などの面から最も有望である。我々が開発したリチウム吸着剤は無機系のイオン形状記憶型吸着剤と呼ばれるものであり、酸化マンガンと水酸化リチウムを出発原料として溶融インターカレーション法を用いて、高いリチウム吸着量を有する単一相の吸着剤（λ-MnO_2）を開発した [4-9]。吸着剤の合成は、まず母体となる酸化マンガン中に水酸化リチウムを充分に混合し、加熱処理することによってリチウムイオンを挿入し、結晶化させる。その結果、イオンが通過できるトンネルあるいはイオン吸着サイトの層間距離などを制御した（鋳型構造を有した）吸着剤の前駆体を調製する。このようにして調製した前駆体を、酸性溶液中を用いてトンネル内や層間に存在する吸脱着が可能なフリーのリチウムイオンを取り除くことによって、鋳型構造を保持したまま、リチウムイオン径（0.15 nm）の欠陥を有する多孔結晶型の吸着剤が得られる。

粉末状の吸着剤（合成時の Li/Mn のモル比 = 0.75, 0.5）を用いた場合のリチウム吸着量に対する pH の影響を Fig. 3 に示した。pH の増加とともに吸着量は増大し、海水の pH である 8.1 付近では 2 mmol/g 以上と高い吸着量を示した。また、合成時の Li/Mn のモル比を高くするとリチウム吸着量を増加できることを明らかにした。また、リチウムイオンの吸着に対する海水中に共存イオンとして多く存在する、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオンの影響を Fig. 4 に示した。これより、リチウム吸着量は共存カチオン/リチウムイオンのモル比が 800 程度でも低下が起こらないことを明らかにした。

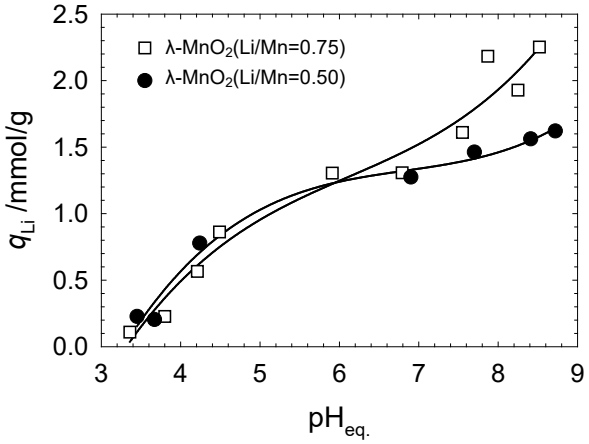


Fig. 3 Effect of pH in aqueous solution on the adsorption amount of Li^+ [7,8]

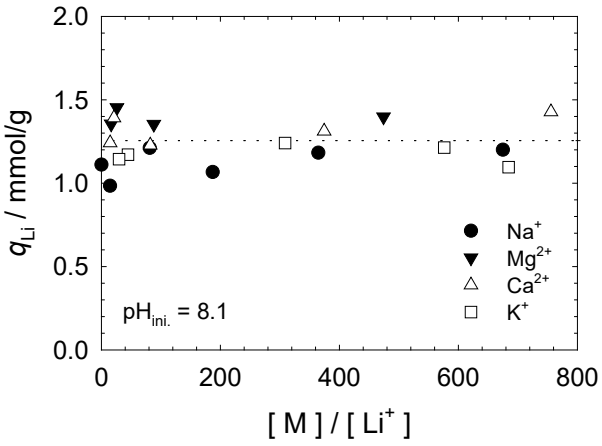


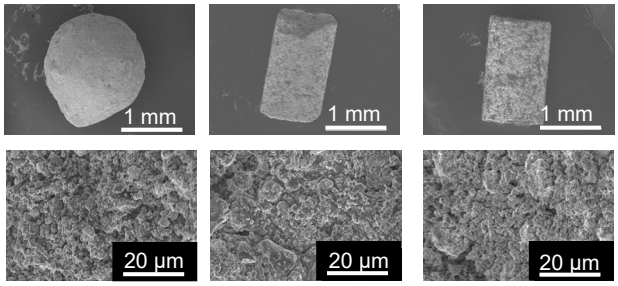
Fig. 4 Effect of co-existing cations (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, and K^+) in the aqueous solution on the adsorption of Li^+ [7,8]

一方で、λ-MnO_2 を粉末状で用いた場合、酸を用いたリチウムの溶出の際にマンガンが同時溶出する重大な欠点がある。マンガンの溶出を抑え吸着剤の耐久性を向上させる目的とカラム吸着操作に適用するため、数 mm 程度に造粒することによって、マンガンの溶出をかなり押さえ込むことができる。吸着剤の造粒には、有機バインダーと無機バインダーを用いる方法があるが、我々はまず、海洋甲殻類に含まれている機能性多糖類のキチンを主成分とする有機バインダーを開発した [4]。加えて、アルミナ系およびシリカ系無機バインダーを用いた造粒法の開発も行った。アルミナバインダーあるいはシリカバインダーで造粒した吸着剤は、アルミナバインダーと調製したリチウム吸着剤と少量のイオン交換水を混合

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

させ、押し出し成型機で直径 1 mm のペレット状にして焼成することにより調製できる。

Fig. 5 にキチンバインダー、アルミナバインダーおよびシリカバインダーにより造粒したマンガン系リチウム吸着剤の電子顕微鏡写真を示す。我々が造粒した吸着剤の粒径は 1~2 mm であり、かつ、吸着剤を硬く高密度に粒状化することができた [4-9]。



Chitin binder　Alumina binder　Silica binder

Fig. 5 SEM Images of the adsorbents granulated by various binders [7,8]

吸着法を用いて海水中のリチウムを実用的規模で回収する場合、優れた吸着剤の開発はもとより、以下のような要件が求められる。

① 海水と吸着剤との高効率な接触技術
② 操作安定性
③ 配管内の小さな流動抵抗
④ 運転に架かる少ない所要エネルギー
⑤ 安価な建設費と運転費
⑥ 容易で安価な維持費
⑦ 台風・高波などの災害に対しする安全性

これらの要件を満足する海水の供給方法や吸着剤と海水の接触方法の組み合わせとして、潮力・波力などの自然海流やポンプを利用した固定床方式、流動床・移動床方式が提案されている [10-17]。

我々は、佐賀大学海洋エネルギー研究センターに海水リチウム回収パイロットプラントを設計・建設した。このパイロットプラントを用いて、伊万里湾の海水からのリチウム回収の実証試験を行った [4-9]。

パイロットプラントのフローダイアグラムを Fig. 6 に、パイロットプラントの写真を Fig. 7 に示す。海水を精密ろ過ユニットに通して浮遊物などを取り除いた後、造粒吸着剤を 60 kg 充填したカラムに 150 日間で 816 m^3 を通液してリチウム吸着操作を行った。吸着後、工業用淡水をカラムへ 1 m^3 通液して、海水の追い出しと洗浄を行った。リチウムの溶離は 1 mol/L 塩酸を 0.4 m^3 通液して行った。溶離液は、蒸発晶析ユニットで晶析を行い、得られた沈殿物を全量回収し、さらに真空乾燥によって 792 g の蒸発乾固物を得た。この実証試験では、約 600 m^3 通液後に供給海水中のリチウム濃度と等しくなり、吸着量が飽和に達した。

Fig. 8 に蒸発晶析後の濃縮液と蒸発乾固物の写真を示す。この実証試験では、蒸発乾固物中の 24.3%（= 192 g）が塩化リチウムと計算され、海水からのリチウムの回収率は31%、リチウムの濃縮率は、8100倍に達した。高純度な塩化リチウムを選択的に回収するためには、後段に更なる高純度化プロセスを組み合わせる必要があることが明らかになった。

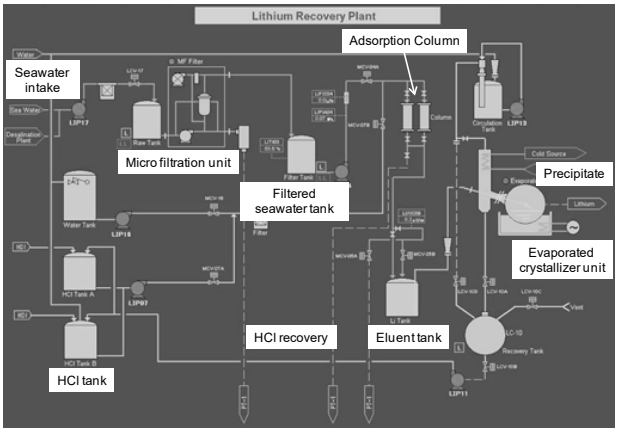


Fig. 6 Flow diagram of pilot plant of lithium recovery from seawater [5-9]

Fig. 7 Pilot plant of lithium recovery from seawater [5-9]

Fig. 8 Concentrated liquid and the dried precipitate obtained by the practical lithium recovery from seawater for 150 days run [5-9]

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

3. 塩湖かん水からリチウム回収技術

現状の工業的な塩湖からのリチウム回収法は、ほぼ似通った工程を経る。例として Atacama 塩湖で操業中の SQM と Albemarle でのリチウム濃縮プロセスを Fig. 9 に示しているが、塩湖からかん水を汲み上げ、広大な蒸発池（1000 万 m^3 規模）を利用し、8 か月～15 か月間をかけて天日にさらし、かん水中のリチウムを 0.2%（水色）から 6%（黄色）まで濃縮する [6]。このアタカマ地域は砂漠地帯であり、雨が全く降らないためこのような長期間の蒸発工程が可能である。

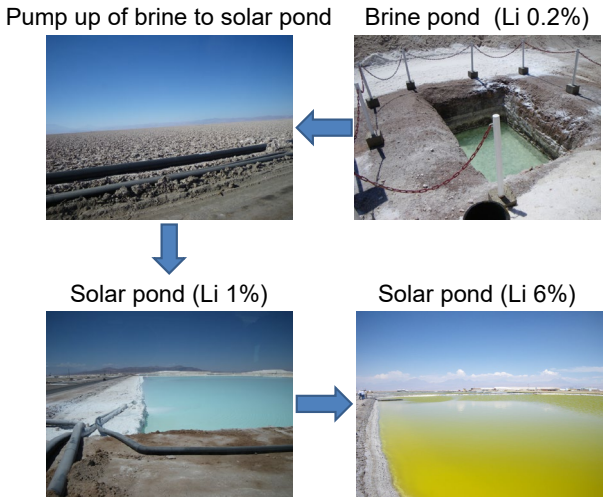


Fig. 9 Concentration process of lithium in brine by solar pond [18,19]

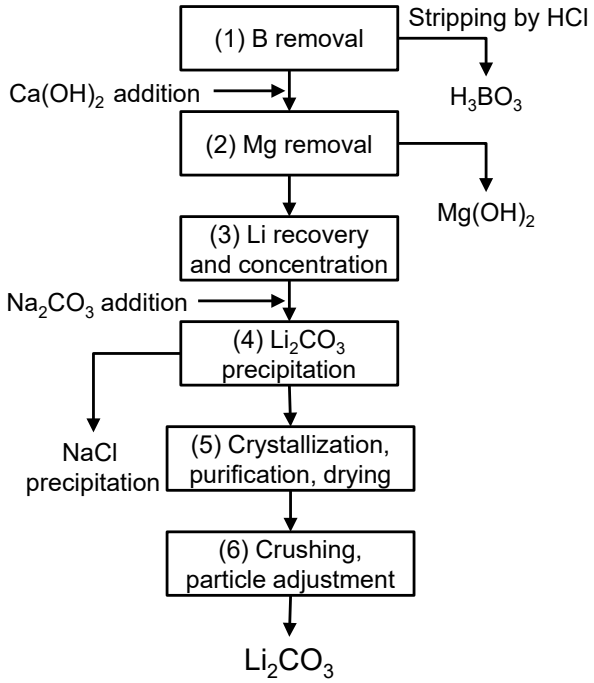


Fig. 10 Production process of lithium carbonate from concentrated brine [18,19]

濃縮かん水は、Atacama 塩湖西方 230 km の Antofagasta Carmen にあるリチウム精製プラントまでタンクローリーで運搬され、Fig. 10 で示した 6 つの工程を経て、純度 99.5%以上の炭酸リチウムが生産されている [18,19]。

現状の長期間の天日濃縮法と沈殿法を組み合わせた生産方式の場合、降雨により濃縮かん水の希釈が起こるため、砂漠地域以外での天日濃縮法の適用は難しく、加えて、リチウム生産が数年の期間と広大な蒸発池の設置が必要であることが課題となっている。このような中、短期間で、かつ、コンパクトにリチウムを選択的に濃縮する方法としてイオン交換法によるかん水からのリチウムの選択的濃縮プロセスの開発が期待されている [18,19]。

ボリビアの中央西部のアルティプラーノ高原に存在するウユニ塩湖は、標高約 3700 m にある、南北約 100 km、東西約 250 km、面積約 12000 km^2（鹿児島県の面積に匹敵）にも及ぶ世界最大の塩湖である。ウユニ塩湖の表面は、多孔質の岩塩の層から成っており、そこから湧き出るかん水中には、リチウムやカリウムが極めて豊富に含まれており、特にリチウム濃度は、南部のリオグランデ側では、0.28%に達するところもあり、推定埋蔵量は、550 万トンからさらに跳ね上がるのではないかと期待されている。ボリビア政府は、2008 年からウユニ塩湖からのリチウム回収プロジェクトを行っている。我が国は、2010 年に COMIBOL と石油天然ガス・金属鉱物資源機構（JOGMEC）の間で、「ウユニ塩湖のリチウム等の資源の産業化に向けた研究及び開発に関する覚書」を締結し [20]、2011 年～2014 年にウユニ塩湖かん水からのリチウム回収の現地試験を行い、その試験結果を踏まえて新規リチウム生産プロセスの提案を行った。

ウユニの Llipi サイトに設置されたベンチプラントの写真を Fig. 11 に示す。ベンチプラントの基本設計と性能は、海水リチウム回収パイロットプラントと同様であるが、造粒吸着剤を 2 kg｛ベッド容量（BV）＝2 L｝充填したカラムを有するコンパクトなプラントによる試験を行った。リチウム濃度 0.15 g/L のかん水を直接通液したところ、60 分、20 L で吸着飽和に達した。その後、イオン交換水をカラムへ 10 L 通液して、かん水の追い出しと洗浄を行った。リチウムの溶離は 1 mol/L 塩酸を 8 L 通液して行った。

Fig. 12 に現地試験でのリチウムの溶離曲線を示す [18,19]。溶離試験ではリチウムが 10000 mg/L でピークに達し、かん水中に共存する元素としては、マグネシウム（450 mg/L）、ナトリウム（60 mg/L）、カリウム（160 mg/L）、カルシウム（150 mg/L）が溶離される結果となった。得られた溶離液を更なるリチウムの濃縮、分離精製を行い、バッテリーグレードの純

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

度 99.5%の炭酸リチウムの回収に成功した。以上のように、海水からのリチウム回収技術は、塩湖かん水からのリチウム回収へ応用することが可能であり、、極めて短時間に、効率よくリチウムを分離回収できることを実証することができた。さらに、開発したリチウム回収技術は、地熱水、天然ガスかん水、石油随伴水などの未利用資源からのリチウムを回収する技術として発展することが期待されている [18,19]。

Fig. 11 Benchmark plant of lithium recovery from Salt Lake brine [18,19]

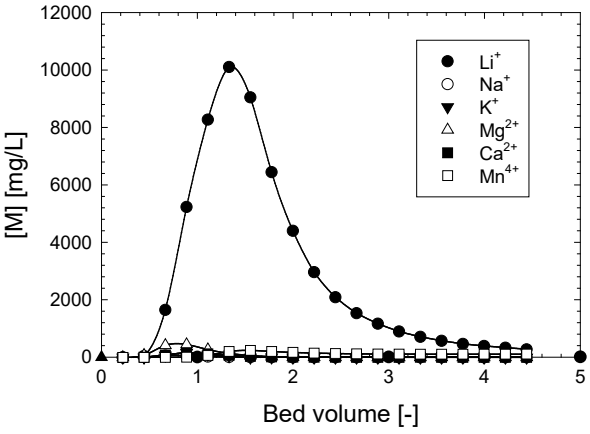


Fig. 12 Elution curves of metals from loaded adsorption column of benchmark plant by 1 mol/L HCl [18,19]

References

(1) Ministry of Economy, Trade and Industry web site: Announcement of the Next-Generation Vehicle Strategy 2010 (http://www.meti.go.jp/press/20100412002/20100412002.html).

(2) Japan Oil, Gas and Metals National Corporation web site: Material flow 2017 8. Lithium (Li) (http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2018/03/material_flow2017_Li.pdf).

(3) The Society of Sea Water Science, Japan, The Salt Science Research Foundation, “Sea Water, Its Property and Technology”, Tokai University Press (1994).

(4) A. Kitajou, M. Holba, T. Suzuki, S. Nishihama, K. Yoshizuka, J. Ion Exchange, **16**, 49-54 (2005).

(5) K. Yoshizuka, A. Kitajou, Eco Industry, **10**, 25-31 (2005) (in Japanese).

(6) M. Holba, A. Kitajou, K. Yoshizuka, CHEMagazin, **15**, 29-31 (2005).

(7) A. Kitajou, Y. Suzuka, S. Nishihama, T. Suzuki, K. Yoshizuka, J. Ion Exchange, **17**, 7-13 (2006) (in Japanese).

(8) S. Nishihama, K. Onishi and K. Yoshizuka, Solv. Extr. Ion Exch., 29, 421-431 (2011).

(9) Y. Suzuka, Y. Yoshioka, S. Nishihama, K. Yoshizuka, J. Ion Exchange, **18**, 514-515 (2007).

(10) Y. Miyai, H. Kanoh, R. Chitrakar, K. Ooi K, Bull. Soc. Seawater Sci., **54**: 189-195 (2000).

(11) K. Ooi, Y. Miyai, H. Kanoh, Q. Feng, J. Ion Exchange, **8**, 214-226 (1997) (in Japanese).

(12) X. Yang, W. Tang, Z. Liu, Y. Makita, K. Ooi, J. Mater. Chem., **12**, 489-495 (2002).

(13) K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, Sep. Sci. Technol., **21**(8), 755-766 (1986).

(14) K. Ooi, J. Ion Exchange, **12**, 47-56 (2001) (in Japanese).

(15) H. Koyanaka, Chemical Industry, **50**, 366-371 (1999).

(16) K. Ooi, K. Sakane, Bull. Soc. Seawater Sci., **57**, 261-264 (2003) (in Japanese).

(17) A. Umeno, Y. Miyai, N. Takagi, R. Chitrakar, K. Sakane, K. Ooi, Ind. Eng. Chem. Res., **41**, 4281-4287 (2002).

(18) K. Yoshizuka, Kagaku, **65**, 52-55 (2010) (in Japanese).

(19) K. Yoshizuka, Chemistry and Chemical Industry, **64**, 771-773 (2011) (in Japanese).

(20) Japan Oil, Gas and Metals National Corporation web site: Economic Development Seminar in Bolivia was jointly held by private and public sectors of Japan; for the purpose of strengthening relationships between Bolivia and Japan, including in lithium development in the country (http://www.jogmec.go.jp/english/news/release/release0041.html).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

国際石油市場の変化について

はまばやし いくお
（石油連盟広報室　浜 林　郁 郎）

1.　緒言

新型コロナウィルスの感染拡大を受けて、2020 年 4 月に初のマイナスを記録した原油価格は、その後上昇に転じた。理由としては①産油国（OPEC プラス）の大幅な減産、②経済の回復基調から来る石油需要の増加期待、③ロシアによるウクライナ侵攻、などがあり、2022 年 3 月には 130 ドルに近い水準まで上昇した。

さらにその背後には、2050 年の CO2 排出ゼロを目指す「カーボンニュートラル」宣言で化石燃料の使用削減等が求められた結果としての、いわゆる「グリーンフレーション（Greenflation）」によるエネルギー価格全体の嵩上げもあるものと考えられる。

2022 年 9 月現在、OPEC プラスの増産、世界的な景気後退懸念、欧米でのインフレ対策による金利引き上げ等から原油価格はやや落ち着きを取り戻し、ほぼロシアによるウクライナ侵攻前の水準まで下落しているが、特にロシア産エネルギーを回避する傾向が強まり、地政学的には国際石油市場に大きな変化が生じていることから、今後、価格の再上昇や、中期的には石油企業の石油調達戦略にも影響が生じるものと考えられる。

2.　石油市場の変化

国際石油市場における最大の変化は、資源開発の遅れと、ウクライナ侵攻に対してロシアに課された経済制裁である。前者は温暖化政策に伴う化石燃料に対する投資抑制方針とそれを受けた企業側の投資意欲の減退によるもので、一方後者は、主要先進国が、ロシア産原油・石油製品の取引禁止を打ち出した結果、NATO に加盟していない旧ソ連構成国やロシア制裁に組みしない中国などの親ロシア的な諸国からの石油フローと西側企業が調達する石油フローとの間に分断が生じ、1990 年以前のような旧共産圏と資本主義経済圏とに国際石油市場を二分するフローが再現される可能性がある。

3.　石油精製業の課題

石油精製業は、CO2 削減に資する新技術の開発に加え、旧来からの石油製品も安定的に環境負荷を低減しつつ供給することが引き続き求められる。一方で、上述のように、精製業者の原油の選択肢は徐々に狭められる公算が強い。その中にあって、従来製品の供給に関しては、コストを低減させ国際競争力を維持しつつ事業を継続するために、水銀除去装置等を含む設備高度化を通じた柔軟な精製対応を確立しておく必要があるものと考えられる。

4.　まとめ

カーボンニュートラルに向けた石油産業の将来には悲観的な見解も多く見受けられる。しかしながら、脱炭素政策は継続されるものの、石油需要が完全に消滅することはなく、さらに代替燃料の中でも水素や合成燃料の供給に関しては、石油精製業に一日の長があり、既存サプライチェーンの維持も合わせると、2050 年に向けても石油産業が果たす役割は依然として大きいものと考えられる。

実数（百万Kl）					
	2019年	2040年	2045年	2050年	
	（IEA）	（IEA）	（OPEC）	（IEEJ）	（BP）
標準ケース	4,893（実績）	5,225	5,773	6,064	4,442
最小シナリオ		3,251	4,109	4,816	1,085
石油のシェア（%）					
	2019年	2040年	2045年	2050年	
	（IEA）	（IEA）	（OPEC）	（IEEJ）	（BP）
標準ケース	31（実績）	28	28	30	24
最小シナリオ		23	26	28	7

出所：各種需要予測

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

東南アジア諸国における石油天然ガス産業から排出される水銀廃棄物処理の事例紹介

（野村興産㈱）岩瀬（いわせ）　博樹（ひろき）

１．はじめに

水銀に関する水俣条約（以下、「水俣条約」という。）は、2013 年 10 月に熊本市・水俣市で開催された外交会議において採択され、2017 年 8 月 16 日に発効された。この条約は、水銀及び水銀化合物の人為的排出から人の健康及び環境を保護することを目的としており、採掘から流通、使用、廃棄に至る水銀のライフサイクル全体にわたる適正な管理と排出の削減を定めるものである。締約国会議はこれまでに 4 回開催された。第 4 回締約国会議（COP4）はインドネシアでの開催となったが、新型コロナウイルス感染症の影響を受け、2021 年 11 月に COP4.1 がオンラインで、2022 年 3 月に COP4.2 が対面とオンラインのハイブリット方式で開催された。野村興産㈱は、1973 年の創業以来、水銀製錬に関する技術を基盤に、水銀廃棄物の適正処理を行っており、水俣条約の採択、発効を契機とし、東南アジア諸国から排出された水銀廃棄物の処理にも取り組んできた。本稿では、石油天然ガス産業から排出される水銀廃棄物処理について、東南アジア諸国での事例、特に処理実績のあるタイ、インドネシアについて詳述する。

２．水銀廃棄物処理の事例

石油天然ガス産業からは、触媒や活性炭といった水銀吸着剤や水銀含有汚泥、これらの取り扱い時に着用した保護具等が発生する。水俣条約ではこれら水銀廃棄物処理に関し、条約第 11 条においてバーゼル条約の下で作成された水銀廃棄物の環境上適正な管理に関する技術ガイドラインを参照するよう求めている。東南アジアにおいてもこのような水俣条約に則った処理が求められつつある。

野村興産㈱は 2016 年にインドネシア、2019 年にタイから石油天然ガス産業から排出された水銀廃棄物を輸入し処理している。野村興産㈱では、水銀廃棄物は焙焼法により水銀を回収する処理を行っている。東南アジアでは、このような水銀を回収する処理方法を実施している企業は希少である。日本以外では、欧州にこのような水銀廃棄物処理企業があり、東南アジアからも、スイス、ドイツ等の水銀廃棄物処理企業へ輸出し、適正処理を実施している例がある。これらの企業では、加熱処理により水銀を回収し、回収した水銀は安定化処理し硫化水銀とし、硫化水銀はドイツにある地下岩塩鉱山で最終処分するという処理方法がとられている。

タイには、オランダの水銀廃棄物処理企業が進出し、現地で加熱処理による水銀回収処理を行っている例もある。

他方、現地処理企業により水銀回収までは実施されていないが国内法令に則った処理が行われている事例もある。マレーシアでは、国内の有害廃棄物処理企業が、水銀廃棄物を焼却処理し、処理残渣は自社の最終処分場で埋立処理をしている。この方法では水銀の回収処理は行われていないが、マレーシアは水俣条約を批准しておらず、マレーシアの法令には則った処理となっている。

しかしながら、野村興産㈱ではこれまでにブルネイ、ベトナム、フィリピンの石油天然ガス企業が排出した水銀廃棄物処理の入札にも参加した経験があり、東南アジアでは依然として輸出して適正処理を行うことが主流と考える。

３．今後の展開

東南アジア地域は水銀のホットスポットであり、今後も継続して水銀廃棄物の排出が見込まれる地域である。日本での処理のみならず、現地での水銀廃棄物の適正処理についても検討を進めている。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Mercury removal

[1F04-1F06] Mercury removal (2)

Chair:Ikuo Hamabayashi(Petroleum Assoc. of Japan)

Thu. Oct 27, 2022 10:45 AM - 11:30 AM Room-F (13A Conf. room)

[1F04] Influence of surface functional groups on the adsorption of mercury in petroleum

○Hiroyuki Yamaura[1], Yuki Nakanishi[1], Syuhei Yamaguchi[1], Hidenori Yahiro[1], Masataka Ikushima[2], Yoshihiro Ikushima[2] （1. Ehime University, 2. IH Technology Co., Ltd.）

10:45 AM - 11:00 AM

[1F05] Study of mercury adsorption on activated carbon in water

○Kosuke Takahashi[1], Hiroyuki Yamaura[1], Syuhei Yamaguchi[1], Hidenori Yahiro[1] （1. Ehime University）

11:00 AM - 11:15 AM

[1F06] Development of simple and highly functional GTL experimental equipment using mercury containing biomass as a raw material

○kenji ikushima[1], Hiroyuki Yamaura[2], Hidenori Yahiro Yahiro[2], Tsutomu Sato[3], Naoki Murashita[3], Kota Ito[3] （1. IH Technology Co., Ltd, 2. Ehime University, 3. GL Sciences Inc.）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

石油類中の水銀吸着に与える表面官能基の影響

(愛媛大*・IH テクノ**) ○山浦弘之(やまうらひろゆき)*・中西祐樹(なかにしゆうき)*・山口修平(やまぐちしゅうへい)*
・八尋秀典(やひろひでのり)*・幾島將貴(いくしままさたか)**・幾島嘉浩(いくしまよしひろ)**

1. 緒言

石油精製過程において、石油類中に残存する水銀や硫黄化合物は環境汚染物質として有害である。しかし、石油類中での水銀の吸着挙動に関する報告は、水溶液中での報告と比較し少ない。我々は、硫黄などの添着物の溶出の恐れがない無添着活性炭を用いて石油類中の水銀除去性能に及ぼす因子について検討している。前回の報告[1)]では、市販の無添着炭を用いた検討により表面酸性官能基としてカルボキシ基の存在が重要であると推定している。

本研究では、酸性官能基が水銀吸着に及ぼす影響を明確化するために、カルボキシ基を導入した有機修飾シリカの調製を行い、得られた試料を用いてヘキサン中での水銀吸着性能を評価した。

2. 実験

2.1 カルボキシ基修飾シリカの調製

トルエン中でシランカップリング剤（3-シアノプロピルトリエトキシシラン）を用いて、シリカ（触媒学会参照触媒 JRC-SIO-6）にシランカップリングを行い、ニトリル基を持つシリカ（SiO_2-CN）を調製した。得られた SiO_2-CN を 48%硫酸で還流し、洗浄・乾燥させてニトリル基を加水分解したカルボキシ基修飾シリカ（SiO_2-COOH）を得た。試料の評価は XRD、XPS、TG-DTA、BET 比表面積測定により行った。

2.2 水銀吸着試験

バッチ式吸着試験によりヘキサン中の水銀除去を行った。既知の濃度（約 0.5 mg/L）の金属水銀含有ヘキサン溶液 20 mL と吸着剤 0.01 g を三角フラスコに加え、25 ℃、3 h 攪拌し、反応後の溶液の水銀濃度を原子蛍光分析装置（PE-1000、NIC）にて測定し、吸着剤 1 g あたりの水銀吸着量 q（μg/g）を求めた。

3. 結果と考察

シリカ 1 g に対してシランカップリング剤を 8 mmol 用いて SiO_2-COOH を調製した。XPS 測定により SiO_2-COOH の C1s スペクトルにカルボキシ基由来のピーク (288.3 eV)を確認した（図 1）。また、SiO_2-CN に現れた N1s ピークは SiO_2-COOH において消失したことからシリカのニトリル基有機修飾及び加水分解が進行したことを示していると考えられる。図 2 に異なるシランカップリング剤量で調製した SiO_2-COOH(x)及び未処理の SiO_2 を用いての水銀吸着量を測定した結果を示す。x は TG-DTA 測定を行い有機鎖の酸化反応に伴う重量減少量から見積もられたカルボキシ基量（mmol/g）である。ヘキサン中での水銀吸着量はカルボキシ基量の増加とともに単調に増加した。このことから活性炭だけてなくシリカにおいてもカルボキシ基が水銀吸着に影響していることがわかった。

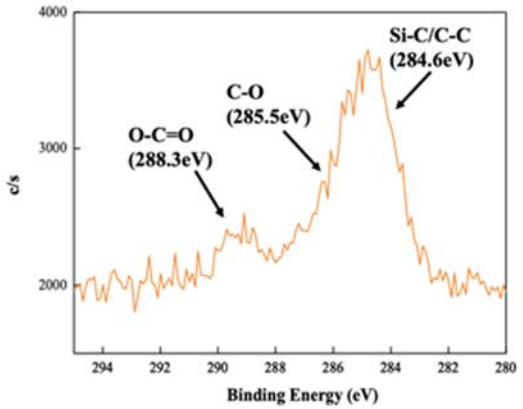


図 1 SiO_2-COOH の C 1s スペクトル

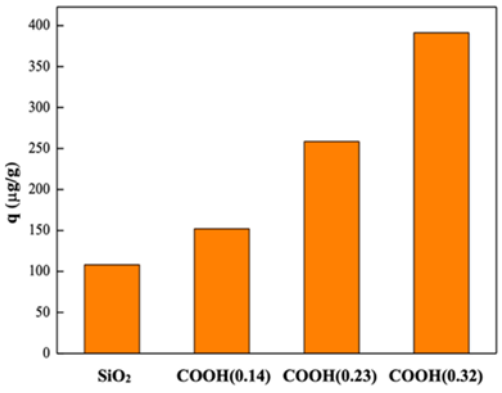


図 2 SiO_2 および SiO_2-COOH による水銀吸着結果

1) 中西祐樹, 山浦弘之, 高橋昂佑, 山口修平, 八尋秀典, 幾島將貴, 幾島嘉浩, 第 51 回石油・石油化学討論会, 2D09 (2021)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

水中における活性炭表面への水銀吸着に関する研究

（愛媛大）○高橋昂佑・山浦弘之・山口修平・八尋秀典

1. 緒言

我々は，これまでにナツメヤシを原料として調製した活性炭において，水中とヘキサン中で賦活剤の種類により 0 価の水銀吸着挙動が大きく異なることを報告した [1]．この報告ではヘキサン中での水銀吸着量の活性炭間の違いが大きかったのに比べ水中での違いは少なかった．なぜこのような違いが生じたかについて表面酸性官能基量との関係を指摘したが，その詳細は未だわかっていない．そこで本研究では，熱処理によって酸性官能基量を変化させた市販活性炭を用いて，熱処理前後での表面酸性官能基の化学特性が 0 価(Hg^0)あるいは 2 価(Hg^{2+})の水銀吸着にどのような影響を与えるのかを検討した．

2. 実験

市販活性炭(AC1，AC2，AC3)を N_2 流通雰囲気下において 900 ℃で 5 h 熱処理した活性炭(AC1-900，AC2-900，AC3-900)を用意した．活性炭の比表面積は BET 法，表面酸性官能基量は Boehm 滴定法を用いて求めた．

バッチ式吸着試験により水中の水銀吸着量測定を行った．0.5 mg/L の Hg^0 水溶液は金属水銀を水中で撹拌することで調製した．0.5 mg/L の Hg^{2+} 水溶液は市販の水銀標準液を希釈して調製した．これらの水銀含有水溶液 50 mL と吸着剤 0.01 g を三角フラスコに加え，25 ℃，3 h で吸着実験を行った反応前後の溶液の水銀濃度を原子蛍光分析装置(PE-1000，NIC)で測定し，吸着剤 1 g あたりの水銀吸着量 q (μg/g)を求めた．

3. 結果と考察

本研究で用いた活性炭の比表面積と表面酸性官能基量の値を Table 1 にまとめた．表面積の熱処理による変化は一律ではなかったものの 1150～1560 m^2/g の範囲で高表面積を維持していた．一方，熱処理後の表面酸性官能基量は，いずれの活性炭も低下していることがわかった．

Table 1 Characterization of activated carbon

Sample	Surface area (m^2/g)	Amount of acidic functional groups (mmol/g)
AC1	1560	0.52
AC1-900	1270	0.48
AC2	1320	0.60
AC2-900	1350	0.30
AC3	1150	0.64
AC3-900	1250	0.40

Hg^0 水銀溶液中で熱処理前後の活性炭による水銀吸着実験を行なった結果を Fig. 1 に示す．Hg^0 吸着量は，約 2000～2200 μg/g となり，いずれの活性炭においても熱処理前後でほとんど変化しなかった．

一方，Fig. 1 と同様の測定を Hg^{2+}で行った．結果を Fig. 2 に示す．AC1 と AC3 では Hg^0 の場合と同等の約 2000～2200 μg/g の吸着性能を示したが，AC2 では吸着量が大きく低下した．熱処理後の活性炭においては 3 種類とも吸着量の増加が認められた．熱処理で表面酸性官能基量が低下したことを考え合わせると，Hg^{2+}の吸着には表面酸性官能基が何らかの阻害効果を示していると推定できる．発表では，pH との関係などについても考察する．

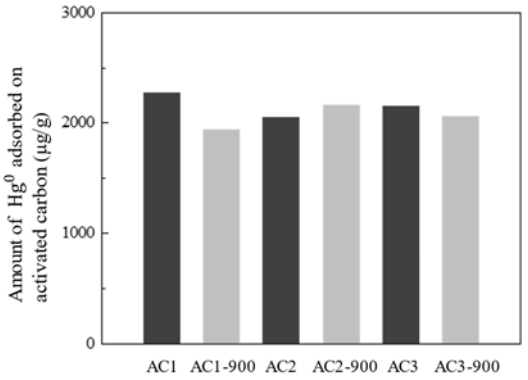


Fig. 1 Amount of Hg^0 adsorbed on activated carbon before and after heat treatment

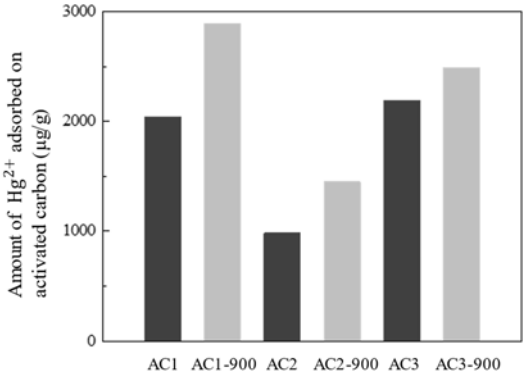


Fig. 2 Amount of Hg^{2+} adsorbed on activated carbon before and after heat treatment

1) 道上弘隆，桑田直輝，山浦弘之，八尋秀典，幾島將貴，幾島嘉浩，第 47 回石油・石油化学討論会, 1D02 (2017)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

水銀含有バイオマスを原料とした合成燃料生成を行う評価実験装置の開発

(IHテクノロジー㈱*・愛媛大学**・GLサイエンス㈱***　○幾島賢治(いくしまけんじ)*、山浦弘之(やまうらひろゆき)**、八尋秀典(やひろひでのり)**、佐藤勉(さとうつとむ)***、村下直樹(むらしたなおき)***、伊藤巧太(いとうこおた)***)

１．背景

近年、環境負荷低減の切り札として、植物、廃油及び廃材等由来のバイオマスガスと二酸化炭素を原料とした合成燃料（原油由来の石油製品と分子構造類似）が注視されている[1)]。

そのため、合成燃料生成工程の合成ガス生成及びFT合成の最適生成条件の知見を得るための実験装置の開発が要望されていた。これらバイオガスには水銀が含まれており、水銀除去が必須である[2)]。

今般、合成燃料生成工程の詳細解析が可能で簡易な実験装置を開発したので報告を行う[3)4)]。

２．実験

2.1　水銀除去の評価

既報の活性炭系の水銀除去剤を使用した[5)]。流量は100～200mL/min、水銀除去剤充填管は長さ50mm（内径4.5mm）、水銀濃度は20～24μg/L、使用ガスは窒素、プロパン及びメタンである。

2.2　評価実験装置の仕様

サソール社（南ア）、シェール社（マレーシア）及びカタール石油社（カタール）の視察、文献等を精査し、合成ガス装置は5気圧程度・700℃程度の仕様、FT合成装置は30気圧程度・200℃程度の仕様とした。

３．実験結果及び考察

3.1　水銀除去の結果

ガス別水銀吸着率は水銀濃度200μgで窒素は0.4、プロパンは0.7、メタンは0.8で、水銀濃度300μgで窒素は0.8、プロパンは0.8、メタンは0.8でほぼ同等であり、水銀吸着率は低水銀濃度ではガスの種類に関与し、高水銀濃度ではガスの種類に関与しないとの知見を得た。また、表-1の水銀吸着量は、窒素は705μg/g、プロパンは557μg/g、メタンは413μg/gであり、ガス成分が水銀除去に影響することが判った。以上より、バイオマスガス中の水銀除去は可能と思われる。

表-1 水銀吸着量の結果

種類	μg/g
窒素	705
プロパン	557
メタン	413

3.2　評価実験装置の製作

下記に概念設計図を示す。

①合成ガス実験装置（図-1）

原料ガス部はバイオマスガスとCO2の流速、流量を調整でき、反応部は温度、圧力の調整が可能である。また、反応器の入口と出口には機器分析を設置、分離部は生成物を分離回収し、成分を定量できる。

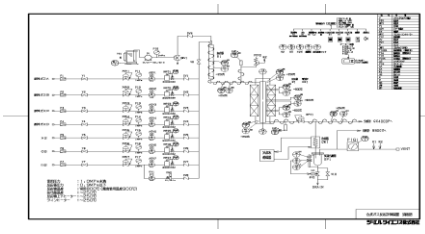


図-1 合成ガス概念設計図

②FT合成実験装置（図-2）

原料ガス部はCOとH2の混合ガスの流速、流量を調整でき、反応部は温度、圧力の調整が可能である。反応器の入口と出口には機器分析を設置、分離部は生成物を分離回収し、成分を定量できる。

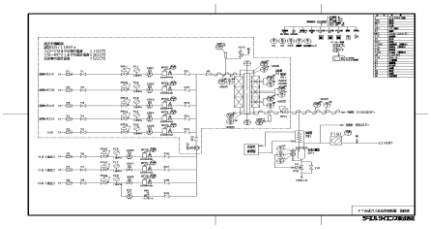


図-2 FT合成概念設計図

図-3に実験装置の全景を示す。右に分析計、中央に反応部、左に操作パネルを設置し、操作性が良く、安全性の高い構造となっている。

図-3 評価実験装置の全景

４．まとめ

バイオマスガスと二酸化炭素を原料とした合成燃料が注視されている。バイオマスガスの水銀除去は既存の方法で可能との結果を得た。更に、合成ガス生成及びFT合成の高度解析が可能で簡易な実験装置を開発した。本実験装置が、今後の合成燃料の研究開発に貢献できると期待している。

（引用文献）

1)鎌田博之, IHI技報, 59, 1, 16～20(2019)
2)秋保広幸ら, 化学工学会, 第38年会, 1315, (2006)
3)GLサイエンス㈱製品カタログ
4)はじめ科学㈱製品カタログ
5)幾島賢治ら, ペトロテック, 39, 1, 47～51(2016)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

C1 chemistry

[2F15-2F19] C1 chemistry

Chair:Naoki Ikenaga(Kansai Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 3:15 PM - 4:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F15] Investigation of high performance catalysts for low temperature selective ethane dehydrogenation in the presence of steam

○Masaki Sato[1], Kosuke Watanabe[1], Takuma Higo[1], Hideaki Tsuneki[1], Shun Maeda[2], Kunihide Hashimoto[2], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ., 2. Kubota Corp.）

3:15 PM - 3:30 PM

[2F16] Direct synthesis of gasoline-ranged olefins from syngas over a Na promoted Fe@Na-ZSM-5 capsule catalyst

○Xu Sun[1], Yingluo He[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

3:30 PM - 3:45 PM

[2F17] Electrochemical reduction of CO_2 to multi-carbon products using copper-based catalysts

○Wenhang Wang[1], Yingluo He[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

3:45 PM - 4:00 PM

[2F18] Low Temperature Oxidative Coupling of CH_4 over Cerium Oxide Based Catalyst

○Ellen Gustiasih Maulidanti[1], Masashi Awaji[1], Riko Osaki[1], Kenji Asami[1] （1. The University of Kitakyushu）

4:00 PM - 4:15 PM

[2F19] Methanethiol synthesis from CO by Mo sulfide catalysts: improvement of methanethiol yield

○Ryo Watanabe[1], Natsu Oba[1], Hiroshi Akama[1], Kazumasa Oshima[2], Masahiro Kishida[2], Priyanka Verma[1], Choji Fukuhara[1] （1. Shizuoka University, 2. Kyushu University）

4:15 PM - 4:30 PM

©The Japan Petroleum Institute

水蒸気共存下での低温選択的エタン脱水素反応高性能触媒の検討

（早稲田大学*・クボタ**）○佐藤 将希*・渡辺 光亮*・比護 拓馬*・常木 英昭*・前田 駿**・橋本 国秀**・関根 泰*

1. 緒言

石油化学製品の原料として知られているエチレンの需要は人口増加に伴い年々増加している [1]. シェールガス革命以降，天然ガスに含有される安価なエタンを原料としたエタンクラッキングがエチレンの工業的な製造方法の主流となりつつある [2]. しかしエタンクラッキングは 1000 K 以上もの高い反応温度や，反応に伴うコーク析出などの問題を抱えている [3]. これらの解決策としてクラッキングチューブの内壁に触媒を塗布する方法が挙げられる. エタンクラッキングでは希釈材として水蒸気が用いられるため，本研究では水蒸気共存下において反応の低温化および反応によるコーク析出の抑制を可能とするエタン脱水素新規触媒の開発を行った.

ペロブスカイト型酸化物は，高い水熱安定性を有し，幅広い材料設計が可能であるため，上記の目的に適した触媒の候補であると考えられる. ペロブスカイト触媒を利用した軽アルカン脱水素の研究例は複数報告されており，ペロブスカイト型酸化物 $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_{3-\delta}$(LBMO)は 973 K にて水蒸気共存下で高いエタン脱水素活性を示すことが報告されている [3,4]. 本研究ではより高性能な触媒を探すべく，Cr 系ペロブスカイト型酸化物に着目した. スクリーニングの結果高い活性と選択性を示した $YCrO_3$ について種々のキャラクタリゼーションを実施し，反応メカニズムの解明を行った.

2. 実験

本研究で用いた触媒はクエン酸錯体重合法によって合成した. 触媒活性試験は 973 K にて常圧固定床流通式反応器を用いて行い，出口ガスは GC-FID により分析した. 供給ガスは水蒸気共存(Wet)条件では C_2H_6:H_2O:N_2 = 1.0:0.50:5.5，非共存(Dry)条件では C_2H_6:N_2 = 1.0:6.0 の組成とし，全流量を 127 mL min^{-1} とした. 触媒中の格子酸素の挙動は $H_2{}^{18}O$ 過渡応答試験にて確認した. 結晶構造は XRD 測定により確認した. 反応雰囲気下における $YCrO_3$ 中の Cr の電子状態は *in-situ* XAFS 測定により評価した. 反応によるコーク生成の有無は，ラマン分光法により確認した. 触媒表面でのコーク生成及び除去は，*in-situ* 透過 IR 測定にて観察した. 表面酸素種は XPS 測定にて観察した.

3. 結果および考察

973 K 水蒸気共存下にて Cr 系および Y 系ペロブスカイト触媒 $MCrO_3$(*M* = Y, Pr, La), YMO_3(*M* = Cr, Mn, Fe)の性能比較を行ったところ，$YCrO_3$ が最も優れた性能を示した. また，$YCrO_3$ 上でのエタン脱水素反応における H_2O 共存の影響を調べるために Dry 条件下にて同様の試験を行った結果，直ちに失活したことから本反応における H_2O の寄与が推察された.

Wet 試験後と Dry 試験後サンプルにおけるラマンスペクトルの測定を行ったところ，Dry 試験後サンプルでのみ炭素由来のピークが確認された. そこで Dry 試験における失活の原因としてコーク生成に着目し，*in-situ* 透過 IR 測定にてコーク生成のメカニズムを解析した. まずディスク状に加圧成型した $YCrO_3$ を Ar フロー下(100 mL min^{-1})で 973 K に昇温し，エタンをパルス供給した. その結果，1200–1600 cm^{-1} 付近にコーク前駆体と考えられる吸収バンドが確認された. その後，総流量を一定に保ち供給ガスを Ar+H_2O(Ar: H_2O=19: 1)に切り替えたところ，コーク前駆体と考えられる吸収バンドは時間経過とともに消失した. この結果から H_2O がコーク前駆体の生成を防ぐ効果を持つことが示唆された. さらに，反応による表面酸素種量の変化を確認するために XPS 測定を行った結果，Dry 試験後の表面酸素種量は，Wet 試験後と比べて大幅に低いことが確認された. さらに Dry 試験後に H_2O 処理を行った場合，表面酸素種比率が回復することが確認された. 以上より，水蒸気共存下における $YCrO_3$ を用いたエタン脱水素反応では，表面酸素種が H_2O によって形成され，コーク前駆体の生成および蓄積を阻止することで活性点の被覆を防ぎ，高い性能を維持していることが明らかになった [5].

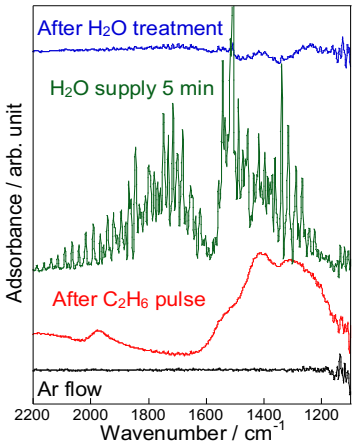


図 1 Ar フロー下でのエタンパルス供給後，Ar+H_2O フロー下に切り替えた際の IR スペクトル経時変化

1) H. Saito *et al.*, *RSC Adv.*, **10** (2020) 21427-21453.
2) T. Ren *et al.*, *Energy.*, **31** (2006) 425-451.
3) H. Saito *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **123** (2019) 26272-26281.
4) Y. Hosono *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **125** (2021) 11411-11418.
5) K. Watanabe *et al.*, *RSC Adv.*, **12** (2022) 24465-24470.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Direct synthesis of gasoline-ranged olefins from syngas over a Na promoted Fe@Na-ZSM-5 capsule catalyst

（Univesity of Toyama）○Xu Sun, Yingluo He, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is a catalysis process to convert syngas (a mixture of CO and H_2) into hydrocarbons and oxygenates.[1] Direct synthesis of olefins from syngas using metal-zeolite composite catalysts has attracted lots of attentions for decades. In this work, we designed a novel capsule-like Fe@Na-ZSM-5 catalyst for one-step conversion of syngas to C_{5+} olefins. The Fe@Na-ZSM-5 catalyst realized the gasoline-ranged hydrocarbons selectivity of 52.5 %, in which olefins accounted for more than half. The characterization results indicated that the promoter of Na ions facilitated the formation of Fe_5C_2 phases during FTS reaction, therefore favoring C-C coupling and leading to high gasoline-ranged olefins selectivity. In this work, the novel Na electron promoted metal-zeolite capsule catalyst and its application in FTS for olefins direct synthesis would greatly promote the development of heterogeneous catalysts and functional materials.

2. Experimental

NaZSM-5 (NaZ5) catalyst was prepared in a similar procedure by the solvent-free grinding SiO_2, AlOOH, TPAOH and NaOH for 10 min. This mixture was transferred into a Teflon-lined stainless-steel reactor and heated in an autoclave at 180 ºC for 24 h. The sample was then washed, filtrated, and dried at 120 ºC overnight. Finally, the composite was obtained after was obtained after calcination at 550 ºC for 5 h. Fe@NaZ5 can be obtained by adding Fe_2O_3 during the grinding process.

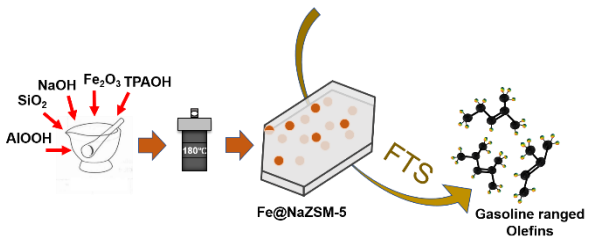


Figure 1. The morphology of Fe@NaZSM-5 catalysts in FTS.

3. Results and Discussion

The FTS activity and performances for all the catalysts are revealed in Fig.2. Relatively higher C_{5+} selectivity is achieved on zeolite-supported catalysts over the bulk Fe_2O_3 and Fe/SiO_2 samples. It suggests that the textural and acidic properties of zeolite influence the chain growth of the primary hydrocarbons. Fe@NaZ5 catalyst demonstrates the highest selectivity of 52.5 % for gasoline-ranged hydrocarbons of which 30.2 % were olefins. The total olefins recorded on this sample was 36.6 %, which was the highest among all the samples. It indicated that the Fe@NaZ5 sample possesses the highest surface area with a possibly higher encapsulation Fe in zeolite rate over the zeolite-based samples. Fe@HZ5 demonstrated much lower C_{5+} and olefins selectivity when compared to Fe@NaZ5. The higher measure of Fe_5C_2 phase on the spent Fe@NaZ5 can be credited for the high C_{5+} and olefins selectivity obtained. As Na ions not only facilitates the formation and stability of active phase Fe_5C_2 but also inhibits the secondary hydrogenation step which resultantly enhance the olefins selectivity in overall hydrocarbons.[2]

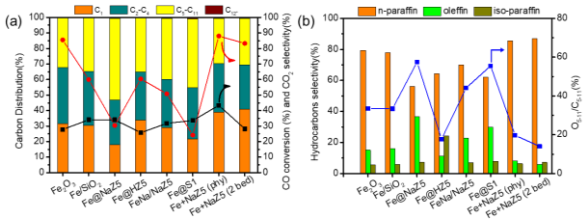


Figure. 2 (a) Catalyst performance and product distribution, (b) Product distribution in hydrocarbons and O_{5-11} proportion in C_{5-11}.

1. Zhuo Y, Zhu L, Liang J, et al. Fuel 2020, 262, 116490.
2. Liang B, Duan H, Sun T, et al. ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7 (1), 925-932.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Electrochemical reduction of CO_2 to multi-carbon products using copper-based catalysts

(University of Toyama) ○Wenhang Wang, Yingluo He, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

The electrochemical reduction of CO_2 to multi-carbon products is a promising option for tackling carbon emissions and restoring renewable electricity[1]. Optimizing the morphology and enhancing the oxygen vacancy of Cu_2O has proven to be an effective strategy for boosting the conversion of CO_2 to C_2 products[2]. Here, we used a halogen-containing ionic liquid, 1-octyl-3-methylimidazolium chloride, to tailor the morphology of Cu_2O nanoparticles and increase its amount of oxygen vacancies, which exhibited excellent performance for the electrochemical reduction of CO_2 to multi-carbon products[3].

2. Experimental

2.1 Catalysts synthesis

The ionic liquid functionalized graphite sheets (ILGS) were synthesized according to our previous work. Then, $Cu(OH)_2$/ILGS precipitate was prepared by adding NaOH into the $CuCl_2$ solution. After that, it was reduced to Cu_2O/ILGS-*x* by a certain content of [Omim]Cl and L-ascorbic acid (*x* = 800, 400, 200, where *x* represents the volume ratio of the final solution to [Omim]Cl). Without [Omim]Cl, Cu_2O/ILGS was prepared as the control experiment.

2.2 CO_2 electrochemical measurements

All electrochemical tests in an H-type electrolytic cell (H cell) and a flow cell with three electrodes system by a CHI 760E electrochemical workstation, respectively. The anode and cathode were separated by an exchange membrane. The working electrode was prepared by electrocatalysts, while an Ag/AgCl electrode and a platinum gauze were used as a reference and counter electrodes, respectively.

3. Results and Discussion

Under the synergistic effects of $[Omim]^+$ and Cl^-, the novel quasi-spherical Cu_2O on ILGS with abundant oxygen vacancies was prepared, which behaved with excellent catalytic performance towards CO_2 electroreduction to C_2 products.

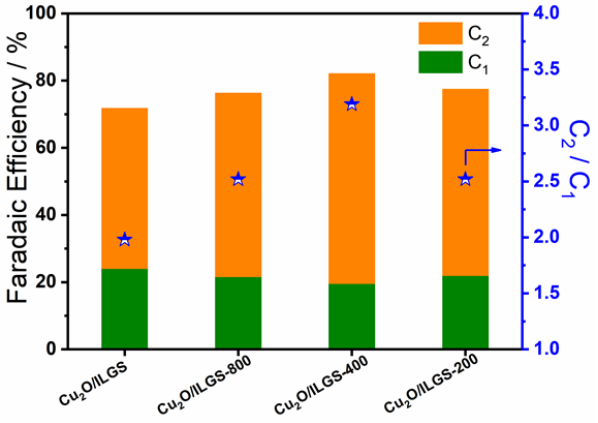


Figure 1 Faradaic efficiency of C_1 and C_2 products at -1.15 V (*vs.* RHE) in an H-cell.

By adjusting the content of [Omim]Cl, the optimum catalyst of Cu_2O/ILGS-*400* performed the best performance with a faradic efficiency (FE) of 62.4% for C_2 products at -1.15 V (*vs.* RHE) in an H-cell with 0.1 M $KHCO_3$ as electrolyte. By using 1 M KOH as an electrolyte in a flow cell, the FE of C_2 products was raised to 78.5% ± 2% with a current density of 123.1 mA cm^{-2} at -1.1 V (*vs.* RHE).

This work may open a new horizon toward the controllable synthesis of metal oxides for CO_2 reduction and other electrocatalysis processes.

1) He, M., Sun, Y., et al.; *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **61**, e202112835 (2022).
2) Wang W., Ning H., et al.; *Electrochim Acta*, **306**, 360-365 (2019).
3) Wang W., Ma Z., et al.; *Chem. Eng. J.*, **436**, 135029 (2022).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Low Temperature Oxidative Coupling of CH_4 over Cerium Oxide Based Catalyst

(The University of Kitakyushu)○Ellen Gustiasih Maulidanti, Masashi Awaji, Riko Osaki, Kenji Asami

1. Introduction

Eliminating the deep oxidation in the gas phase through surface dimerization of CH_3 radicals is a possible way to increase C_2 yield in oxidative coupling of methane (OCM). A low temperature reaction is required to prevent the CH_3 radicals desorption into the gas phase. To accomplish this goal, the cerium catalyst with varied metal incorporation were developed.

2. Experimental

A series of MCY catalyst with varied M cations (M = Co, Ni, Fe) and varied of Cerium (Y = W is for nanoparticle, A is for microparticle, B is for nanocube) are prepared by impregnation method. The catalysts were characterized by XRD, N_2 ads-des, and Raman spectroscopy. The OCM reaction was evaluated in a fixed bed reactor with reaction condition as shown in Table 1.

3. Results and discussion

The incorporation of metal cation into all types of CeO_2 can obtain a catalyst with more mesoporous pore structure and higher surface area. Pure CB possessed the best catalytic activity at 500 ºC (Table 1), which indicate that CB produce higher amount of OSC than irregular CeO_2 that influence oxidation performance at low temperature [1]. As 5% of metal (Co, Ni, and Fe) added, the CH_4 conversion has risen. 5% Fe_3O_4/CeO_2(5FeCA) possessed the best catalytic activity at 500 ºC and CH_4/O_2 ratio in 3/1. Furthermore, 5FeCA produced better performance at 500 mg catalyst and the ratio of CH_4/O_2 ratio in 2:1 which gives 5FeCA catalyst has the best performance among all. The increase of Fe content is aligned with the CH_4 conversion and C_2 yield. However, 20% of Fe (20FeCA) possessed lower CH_4 conversion and C_2 yield than 5% of Fe. According to XRD, the presence of α-Fe_2O_3 on 20FeCA could reduce catalyst activity [2].

[1]Zhang, J., et al., Nano Lett., 11, 361(2011).
[2]Perezalonso,F., et al., J. Catal., 239, 340(2006).

Table 1

Catalyst / Perform.	CW	CA	CB	5CoCW	5NiCW	5FeCW	5FeCB	5FeCA	1FeCA	20FeCA
	Reaction condition: CH_4/O_2 ratio in 3/1; 500 ºC; 100 mg of catalyst									
CH_4 Conversion (%) ; C_2 Yield (%)	3;0	19;0.1	19;0.3	18;0	33;0	18;0.1	17;0.1	16.4;0.7		
	Reaction condition: CH_4/O_2 ratio in 2/1; 500 ºC; 100 mg of catalyst									
								27;1.2		
	Reaction condition: CH_4/O_2 ratio in 2/1; 500 ºC; 500 mg of catalyst									
								27;1.4	26;0.9	28;0.5

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Mo 系硫化物触媒による CO からのメタンチオール合成 －収率向上の検討－

（静岡大*，九州大**）○渡部 綾*・大場那津*・赤間 弘*・大島一真**・岸田昌浩**・VERMA Priyanca*・福原長寿*

1. 緒言

CO と H_2，H_2S から合成できるメタンチオール（CH_3SH）は，メタノール（CH_3OH）と類似の構造をもつ。この CH_3SH は低圧で合成できること[1]，ZSM-5 型ゼオライトを触媒とした場合には，C_2 分子や芳香族に変換できることなどの特徴を有する[2]。また，CH_3SH はベンゼンのメチル化剤としても機能する[3]。

そこで本研究では，Mo 系触媒による CO からの CH_3SH 合成を試みた。また，反応促進剤として K 成分を担持し，CH_3SH の収率や選択性に及ぼす影響を検討した。K 担持による反応促進効果を調査するために，X 線回折測定と Raman 分光分析により反応後の触媒の構造を検討した。

2. 実験方法

2. 1 触媒調製方法

Mo 系触媒の調製には含浸を用いた。触媒担体には SiO_2 (JRC-SIO-4)を用いて，蒸発乾固法により Mo 成分を担持し，空気流通下で 400ºC，3 h 保持して焼成した。なお Mo 担持量は 25 wt%である。K 成分を担持する場合には，K_2CO_3 を前駆体として利用し，SiO_2 に共含浸法により担持した。なお，担持した K/Mo モル比は 0~2.0 であり，調製した触媒を K_xMo/SiO_2（x は K/Mo モル比を表す）と表記する。

2. 2 触媒特性の評価

触媒特性の評価には高圧固定床流通式反応器を用いた。触媒 1.0 g を反応器中央に設置した後，CO と H_2, H_2S の混合ガスによる硫化処理を 280 ºC にて 6 h 施し，その後 325ºC まで昇温して反応ガスを供給した。反応ガスの組成は $CO/H_2/H_2S$ = 2.0/4.0/2.0 ml･min^{-1} であり，全圧は 0.3 MPa である。未反応ガスや生成ガスは，GC-TCD と FID, FPD により分析した。

3. 結果と考察

Fig.1 は，K_xMo/SiO_2（x: 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0）触媒における生成物の収率および CH_3SH 選択率である。K 成分を担持していない Mo/SiO_2 触媒は，反応性が低く，CH_3SH の生成は確認されなかった。一方，僅かな量の K 成分を担持した $K_{0.1}Mo/SiO_2$ 触媒では，CO に対して比較的高い反応性を示し，CH_3SH の生成も確認された。K成分の担持量をさらに大きくすると，CO 転化率，CH_3SH 収率と選択率は大きく向上した。一方，過剰な K 成分の担持は，合成特性を低下させ，$K_{1.0}Mo/SiO_2$ 触媒において最大の転化率，CH_3SH 収率と選択率が得られることがわかった。

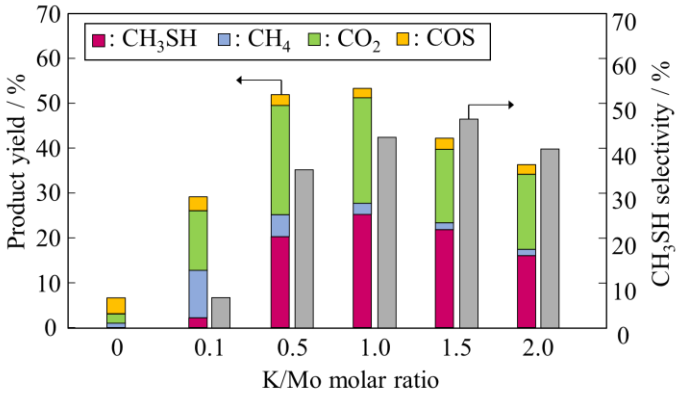


Fig. 1 Effect of K/Mo ratio in K_xMo/SiO_2 catalyst on CH_3SH synthesis.

Fig. 2 は，反応後の K_xMo/SiO_2 触媒における (a)XRD パターンと(b)Raman スペクトルである。チオール合成に活性を示した K_xMo/SiO_2 触媒上には硫化物相が確認されたが，反応性が著しく低い Mo/SiO_2 触媒には硫化物相は確認されなかった。Mo 系硫化物は低温で格子 S^{2-} を放出する Redox 特性を有する。この Redox 特性が CH_3SH 合成に対する活性発現に寄与することが推測された。

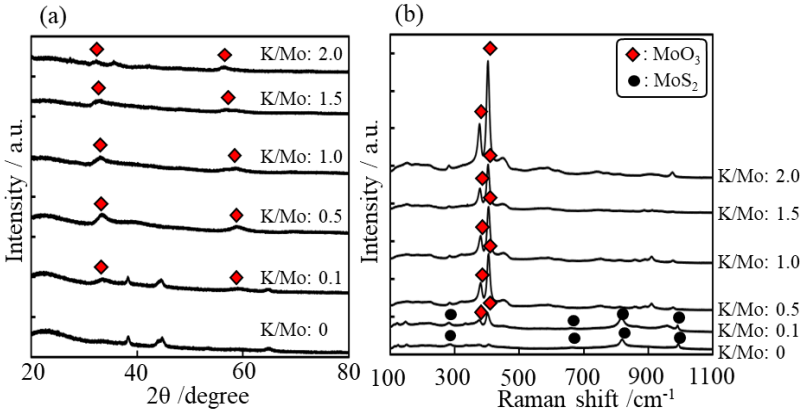


Fig. 2(a) XRD patterns and (b) Raman spectra of K_xMo/SiO_2 catalyst after CH_3SH synthesis.

1) M. Yu *et al.*, J. Catal., 405 (2022) 116.
2) J. Baltrusaitis *et al.*, Appl. Catal. B, 187 (2016) 195.
3) C. Cammarano *et al.*, ACS Catal., 9 (2019) 605.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Oxidation

[1E01-1E03] Oxidation

Chair:Shoji Iguchi(Kyoto Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 9:30 AM - 10:15 AM Room-E (12E Conf. room)

[1E01] Design and catalyst characterization of Ir oxide monolayer and Ir composite oxide sub-nano particle on rutile TiO_2

○kodai watanabe[1], oda akira[1], sawabe kyoichi[1], satsuma atsushi[1] （1. Nagoya University ）

9:30 AM - 9:45 AM

[1E02] Surface-coating effects on catalyst properties of crystalline Mo_3VO_x particles

○Tomohiro Okakura[1], Kosuke Shimoda[2], Satoshi Ishikawa[1], Wataru Ueda[1] （1. Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University, 2. Institute for Catalysis, Hokkaido University）

9:45 AM - 10:00 AM

[1E03] Catalytic propane ammoxidation over crystalline Mo-V oxides coated with metal oxides

○Kosuke Shimoda[1], Tomohiro Okakura[2], Satoshi Ishikawa[2], Takashi Toyao[1], Ken-ichi Shimizu[1], Wataru Ueda[2] （1. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 2. Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University）

10:00 AM - 10:15 AM

©The Japan Petroleum Institute

ルチル型 TiO_2 上での Ir 酸化物原子層・Ir 複合酸化物サブナノ粒子の設計と触媒特性評価

(名古屋大) ○渡邉航大（わたなべこうだい）・織田 晃（おだ あきら）・沢邊恭一（さわべきょういち）・薩摩 篤（さつま あつし）

1. 緒言

数個から数十個の原子から成るサブナノ粒子は，ほぼすべての原子が表面に露出した幾何学構造，分子的な動的挙動，アモルファス構造を特徴とし，ナノ粒子や単原子とは異なるユニークな触媒性能を示す．[1)] サブナノサイズ化によってナノ粒子では混ざらない元素の組み合わせから成る合金や複合酸化物の形成も可能であり、新奇な触媒特性がしばしば見出されている.[1)]

酸化イリジウムは低温 C-H 酸化，脱塩化水素，電気化学的酸素発生反応などに対して優れた触媒性能を示すことが近年注目を集めている．[2-4)]そのサブナノサイズ化や異種元素との複合化により,酸化イリジウム触媒の開拓が期待されるが．しかし凝集を抑制しつつ,イリジウム複合酸化物サブナノ粒子を簡便に設計する手法は確立していないため,イリジウム複合酸化物サブナノ粒子の触媒特性が研究された例はほとんどない．

我々は高表面積担体上で酸化イリジウム原子層が自発的に形成する現象に着目した．Rutile 結晶構造を有する担体表面にイリジウム前駆体を含浸し，大気焼成するのみで，イリジウムが担体表面上で高分散し，酸化イリジウムの数原子層がエピタキシャル成長する．[5)]本研究では，異種金属前駆体共存下でこの酸化イリジウム原子分散現象を誘起し，種々のイリジウム複合酸化物サブナノ粒子触媒の簡易設計を目指した．

2. 実験

2. 1. 触媒調製

ルチル型 TiO_2 に 5wt%の $Ir(NO_3)_2$ と 5wt%の $M^{n+}(NO_3)_n(M^{n+}=Mn^{2+},Fe^{3+},Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+})$を共含浸し，乾燥後，300℃で 4 時間大気焼成することで，r-TiO_2 表面上で 3d 遷移金属とイリジウムからなる複合酸化物サブナノ粒子の合成を試みた（以後 $IrMO_x$/r-TiO_2 と示す）.比較のため，5wt%の $Ir(NO_3)_2$ のみを含浸した触媒も得た （以後，IrO_x/r-TiO_2 と示す）.

2. 2. CO 酸化反応試験.

各触媒を O_2 フロー下，300℃で 1h 焼成した．50℃で反応ガス（0.5% CO, 20% O_2, Ar balance，計 50 mL/min）に曝し， 出口ガスを濃度から CO 酸化速度を求めた.

3. 結果および考察

Fig.1A に IrO_x/r-TiO_2 の HAADF-STEM 像を示す.IrO_2 単原子層が観測された.担体の格子縞に沿って Ir 原子が配列していることから,エピタキシャル成長層として帰属できる.Fig.1B には $Ir_5M_5O_x$/r-TiO_2 の HAADF-STEM 像を示した（スペースの都合上,M=Co のみ示した）.サブナノサイズのクラスターが主に観測された.注目すべきはこれらクラスター上で原子サイズのコントラストが確認されている点である.これは Ir 原子が高分散した状態で 3d 金属酸化物とサブナノ粒子を形成したことを示している.XAFS,XPS によっても複合化を支持する構造/電子状態の平均情報が得られた.

Fig.2 に $IrMO_x$/r-TiO_2 の 50℃における全金属量に対する CO 酸化活性の TOF を示した.TOF は非金属の種類に依存し，M＝Co において最大の活性を示した.IrO_x/r-TiO_2 や CoO_x/r-TiO_2 の 50℃における CO 酸化活性は無視できるほど小さいことに加え，アナターゼ型担体を用いた $IrCoO_x$/a-TiO_2 と比較しても $IrCoO_x$/r-TiO_2 は明らかに高活性である．これはエピタキシャル成長を利用したサブナノサイズの複合化が実現したことで酸化活性が向上したことを示唆している．

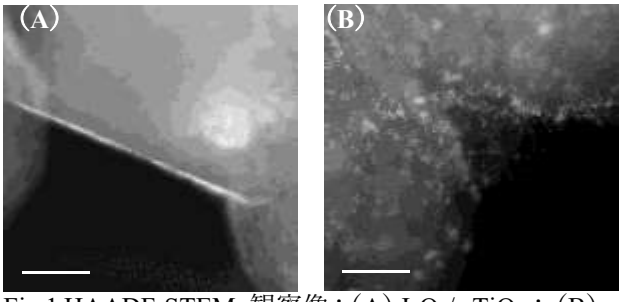


Fig.1 HAADF-STEM 観察像：（A）IrO_x/r-TiO_2,；（B）$IrCo_5Ox$/r-TiO_2.

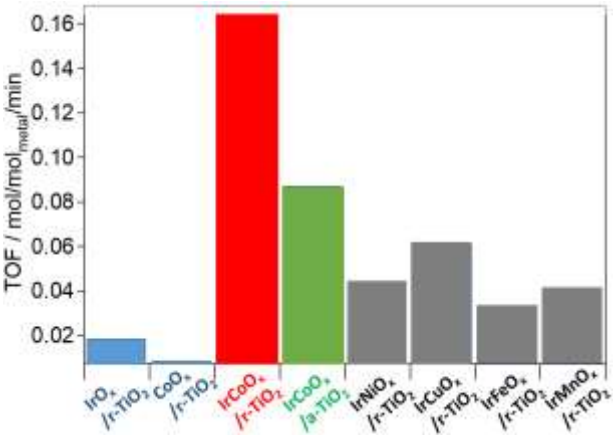


Fig.2 $IrMO_x$/r-TiO_2 及び IrO_x/r-TiO_2,CoO_x/r-TiO_2 の 50℃における CO 酸化速度.

1) K. Yamamoto et al., *Chem. Rev*. **120,** 1397 (2020).
2) Z. Liang et al., *Science* **356**, 299 (2017).
3) L. C. Seitz et al., *Science* **353**, 1011 (2016).
4) M. Ledendecker et al., *Nano Res*. **12**, 2275 (2019).
5) M. Moser et al., *ACS Catal*., **3**, 2813 (2013).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物粒子の触媒物性に対する表面被覆効果

（神奈川大*・北海道大**）○岡倉 知宏*・下田 光祐**・石川 理史*・上田 渉*

1. 緒 言

プロパンを用いたアンモ酸化によるアクリロニトリル（AN）製造には斜方晶構造の Mo-V-Te(Sb)-Nb 複合酸化物触媒（MoVTe(Sb)NbO）が用いられている．各構成元素の役割を考慮した合理的な触媒設計により，さらに高い触媒活性を実現できると思われるが，近年では AN 収率向上につながる成果は報告されていない．MoVTe(Sb)NbO は構成金属元素で構成されるアモルファスを熱処理することで形成する．熱処理による構造形成プロセスは制御が難しく，そのため現在でも構成金属元素の物質状態はクリアに解明されていない．構成金属元素の役割解明が望まれる．

本研究では結晶性 Mo_3VO_x（MoVO）が 5 員環ユニットや 6, 7 員環組織などから構成され，MoVTe(Sb)NbO と同じ骨格構造を有していることに着目した．明確な骨格構造を有する MoVO に Te や Sb，および Nb, Ta を後処理で導入し，これらの物質状態の解明を試みた．

2. 実 験

触媒調製 ：MoVO は既報に従い合成した[1]. MoVO への金属元素導入は①ポスト水熱処理(POST-M)および②物理混合(PG-M)により行った．

① 各種金属(M)酸化物が分散した溶液に MoVO を加え，得られた懸濁液をオートクレーブに入れ，175 °C で 20 h, 1 rpm の条件で水熱処理を行い，Post-M (M = Nb, Ta, Sb, Te)を得た．

② ①と同量の各種金属酸化物，及び MoVO を加え乳棒と乳鉢を用い 10 分間混合し，PG-M (M = Nb, Ta, Sb, Te)を得た．

POST-M および PG-M は N_2 気流下(50 mL / min), 10 °C / min で所定温度まで昇温後，同温度で 2 h 熱処理を行った．熱処理後の試料は，試料名-NT 温度(°C)と表記する．

3. 結果と考察

MoVO について，500 °C 以下の熱処理では構造は維持されたが，550 °C から α-MoO_3 の生成が観測され始め，600 °C では MoVO 構造が消失し，α-MoO_3，$Mo_{0.97}V_{0.95}O_5$ が生成した．MoVO-NT550 の HAADF-STEM 分析より，棒状結晶端から結晶構造変化が進行することが判った．一方，POST-(Nb or Ta)および PG-(Nb or Ta)では 600 °C の熱処理においても MoVO 構造を保持していた．$Mo_{0.97}V_{0.95}O_5$ はわずかに生成したものの，α-MoO_3 の生成は抑制された．POST-(Te or Sb)および PG-(Te or Sb)でも，600 °C 熱処理後も MoVO 構造は維持されていた．$Mo_{0.97}V_{0.95}O_5$ の生成は抑制され，α-MoO_3 はわずかに生成した(Figure 1).

同時に導入した PG-TeNb では 600 °C の熱処理による不純物相の形成は観測されなかった．

これらについて HAADF-STEM および EDX 元素分析を行った．POST-Nb-NT600 では MoVO 結晶端に Nb が存在していることが観測された．POST-Ta-NT600 の場合，MoVO 結晶表面を Ta の 5 員環ユニットが被覆する様子が観測された(Figure 2 (a)). 同様の現象は W を用いた際も見られた．これらはいずれも 5 員環ユニットを形成できる元素であることから，Nb, Ta, W は熱処理により 5 員環ユニットを形成し，MoVO 結晶端を均一に被覆すると結論した．POST-Te-NT600 では MoVO の 6, 7 員環に新たなコントラストが観測された(Figure 2(b)). また Sb でも Te と同様の熱処理後の生成物が観測されたため，Te と Sb は後処理で MoVO 構造内に導入出来ることが判明した．この変化は XRD 結果からも支持された．

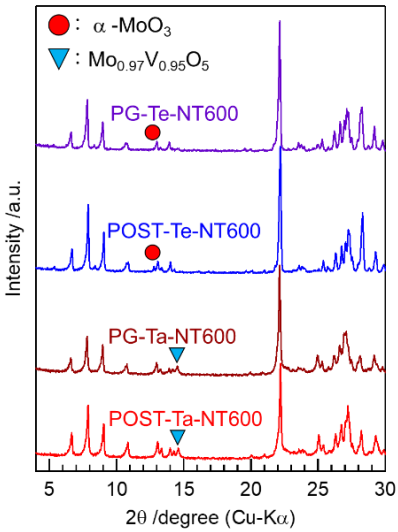


Figure 1. POST-M-NT600, PG-M-NT600 (M=Ta, Te)の XRD パターン

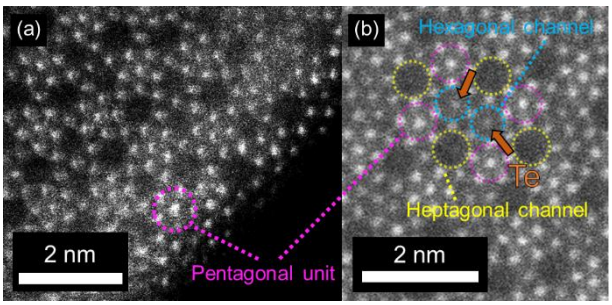


Figure 2. HAADF-STEM 像 (a)POST-Ta-NT600, (b)POST-Te-NT600

以上，MoVO への Nb, Ta, Te, Sb の導入により熱安定性向上の効果が見られた．Nb や Ta のような融点の高い金属元素が MoVO 骨格金属の表面を被覆することで MoVO 結晶の外側からの構造変化を抑制した．Sb や Te では MoVO 骨格金属の空孔に入り，MoVO 結晶内部から安定化させた．

1) S. Ishikawa, W. Ueda, et al., *ACS Catal*, **119**, 10535-10545 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

金属元素被覆した結晶性 Mo-V 複合酸化物触媒によるプロパンアンモ酸化

（北海道大*・神奈川大**）○下田 光祐*・岡倉 知宏**・石川 理史**・鳥屋尾 隆*・清水 研一*・上田 渉**

1. 緒 言

斜方晶構造を有する Mo-V-Te-Nb 複合酸化物触媒（MoVTeNbO）はプロパンアンモ酸化によるアクリロニトリル（AN）合成の工業触媒として使用されている。この触媒は 5 員環ユニットの配列を基盤とした複雑組織を構成し、この組織上で優れた触媒作用が発現する。一方、提案されているこの触媒の結晶構造は組成・構造が不均質であり、その実態を解明できていない可能性がある。

我々の研究グループでは、MoVTeNbO と同様の骨格構造を有する斜方晶 Mo_3VO_x（MoVO）の合成に成功している（Figure 1）。最近、Nb 源を含む水溶液中で MoVO を水熱処理することで、Nb 種が MoVO 表面を被覆すること（MoVNbO）、これにより熱耐性が向上することを発見した。熱処理により、プロパンアンモ酸化における AN 選択率が大きく向上したことから、熱処理後の MoVNbO の物質状態解明には興味がもたれる。本研究では、熱処理後の MoVNbO の物性解析を行った。

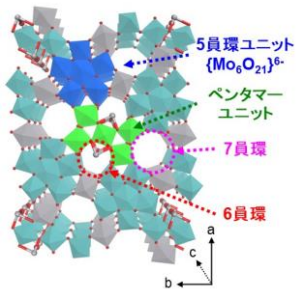


Figure 1. MoVO の構造

2. 実 験

MoVO は既報に従い合成した [1]。$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ が分散した溶液に MoVO を加え、175 °C，1 rpm の条件で 20 h 水熱処理を行い、MoVNbO を得た。熱処理は N_2 気流下（50 mL min^{-1}）、昇温速度 10 °C min^{-1}、保持時間 2 h で行った。熱処理後の試料は、MoVNbO-x と表記する。x は熱処理温度（°C）である。プロパンアンモ酸化反応は常圧固定床流通式反応器を用い、反応ガス C_3H_8/ O_2/ NH_3/ He = 3/ 8.3/ 4.4/ 34 mL min^{-1}，反応温度 440 °C で行った。

3. 結果と考察

MoVNbO-x を用いてプロパンアンモ酸化に対する触媒熱処理温度の影響を調べた。プロパン転化率 50%~60%の領域で AN 選択性を比較したところ、熱処理温度の増加と共に AN 選択率は増大し、600 °C で最大となった(Figure 2)。

熱処理温度の異なる MoVNbO を用いて詳細なキャラクタリゼーションを行った。XRD 測定において、MoVO では 550 °C の熱処理で構造崩壊が進行する。一方、MoVNbO では熱処理による MoVO 構造の変化はほとんど観測されず、550 °C 以上で微量の $V_{0.97}Mo_{0.95}O_5$ が生成するにとどまった。FT-IR 測定を行うと、550 °C 以上の熱処理によって、940 cm^{-1}、891 cm^{-1}、746 cm^{-1} に新たな吸収が観測された。また、同温度領域において、UV-vis 測定では 595 nm に $Mo^{6+/5+}$-O-$V^{4+/5+}$ の IVCT 由来の吸収が出現した。

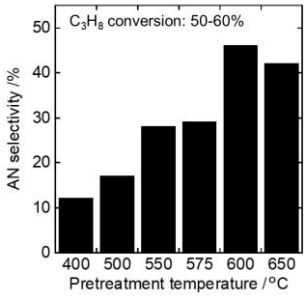


Figure 2. MoVNbO-x を用いた時の同プロパン転化率領域における AN 選択率

これらは $V_{0.97}Mo_{0.95}O_5$ 由来の吸収ではないため、550 °C 以上の熱処理によって MoVO 骨格構造中の化学結合状態が変化したと推察される。

続いて MoVNbO および MoVNbO-600 について HAADF-STEM 測定を行った。MoVNbO ではペンタマーユニット（Figure 1 参照）を構成する構成金属にコントラスト差は見られなかった。一方で、MoVNbO-600 ではペンタマーユニットの中心金属が周りのユニット構成金属に比べ、輝度が 2 割程度減少した。ペンタマーユニット中心金属の位置変移が示唆される。

MoVO は 6 員環に 50%の占有率で V=O を有している。今回、熱処理により同部位が別離すると提案する。これにより V=O が結合していたペンタマーユニット中心金属元素が 6 員環に繰り出し、ペンタマーユニット中心金属の位置変移をもたらすと考えられる（Figure 3）。STEM-EDS 測定においても、MoVNbO の棒状結晶（V/Mo = 0.35）に比べ、MoVNbO-600 の V 比（V/Mo = 0.25）が減少していた。提案した局所構造変化により、NH_3 の燃焼や生成物の酸化分解などが抑制され、AN 選択率が向上したと考察した。

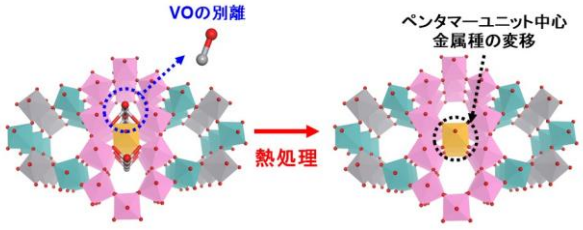


Figure 3. 熱処理中の構造変移モデル

1) S. Ishikawa, T. Murayama, W. Ueda, *Catal. Today.*, **238**, 35-40 (2014)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Environmental chemistry

[1E04-1E07] Environmental chemistry

Chair:Masaru Ogura(The Univ. of Tokyo)

Thu. Oct 27, 2022 10:30 AM - 11:30 AM Room-E (12E Conf. room)

[1E04] Mechanistic investigation of the low-temperature NO_x reduction reaction under the application of an electric field

○Chihiro Ukai[1], Ayaka Shigemoto[1], Takuma Higo[1], Yuki Narita[1], Toru Uenishi[2], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ., 2. Toyota Motor）

10:30 AM - 10:45 AM

[1E05] Low-temperature CO oxidation observed at Ni-decorated RuO_2 epitaxial layer

○Risa Ichihashi[1], Akira Oda[1], Yuta Yamamoto[1], Kyoichi Sawabe[1], Atsushi Satsuma[1] （1. Nagoya University）

10:45 AM - 11:00 AM

[1E06] Development of platinum-base metal composite catalyst for exhaust purification under oxygen-rich conditions

○Kosuke Morijiri[1], Katsutoshi Sato[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Nagaoka[1] （1. Nagoya University）

11:00 AM - 11:15 AM

[1E07] Gas diffusion and reaction in the catalyst pore

○Ren Kato[1], Katsutoshi Sato[1], Katsutoshi Nagaoka[1], Hiroshi Yamada[1], Yohei Kinoshita[2], Takahiro Hayashi[2] （1. Nagoya University, 2. Toyota Motor Corp.）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

電場印加時の低温 NO_x 還元反応のメカニズム解明

（早稲田大学*・トヨタ自動車**）○鵜飼（うかい） 千尋（ちひろ）*・重本（しげもと） 彩香（あやか）*・比護（ひご） 拓馬（たくま）*・成田（なりた） 優希（ゆうき）*・植西（うえにし） 徹（とおる）**・関根（せきね） 泰（やすし）*

1. 緒言

三元触媒(Three-Way Catalyst: TWC)は自動車の排出ガスに含まれる有害成分 NO_x, HC, CO を無害な成分に転換する．現在普及しているモーター併用の自動車はコールドスタートを頻発し，排出ガスが低温化している [1]．しかし，低温では三元触媒は動作温度に到達せず，従来の触媒反応システムでは浄化が不十分である．そのため，低温でも三元触媒が駆動する排出ガス浄化システムの開発が求められている．

また，当研究室では電場触媒プロセスの検討を進めている．電場触媒プロセスとは，触媒層上下に挿入した電極から直流電流を印加することで電場を形成し，従来の触媒反応では実現しなかった低温反応を促進する非在来型の触媒反応である．

そこで我々は，三元触媒反応に電場触媒プロセスを適用することで低温での高活性・高選択性な NO_x 還元反応を目指し，メカニズム解明を行った．

2. 実験

担体 $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ はクエン酸錯体重合法により調製し，0.5wt%の Pd を蒸発乾固法により担持した．触媒活性評価は固定床常圧流通式反応器を用いて行った．触媒量は 200, 80 mg とした．全流量を 100 mL min^{-1} に設定し，前処理として 773 K において 5%O_2+Ar を 15 分間供給した後，5%H_2+Ar を 15 分間供給した．反応全流量を 200 mL min^{-1} に設定し，キャリアガスを Ar として反応ガスを Table 1 に示す組成で供給した．反応炉温度を 338–573 K の範囲で段階的に昇温させ，各温度における出口ガスを GC-TCD, GC-FID, NO_x analyzer(化学発光法)を用いて測定した．電場中で触媒活性を評価する場合には，1.5, 3.0 mA の直流電流を印加し，応答電圧をオシロスコープで測定した．次に，NO-C_3H_6 雰囲気で分圧変化試験を行った．触媒量を 80 mg とし，電場印加時は 393 K, 非印加時は 490 K に設定した．C_3H_6 を 500 ppm で一定とし，NO 濃度を 2100–300 ppm で変化させた．NO を 2500 ppm で一定とし，C_3H_6 は 100–500 ppm で変化させた．*In-situ* IR 測定では，活性試験と同様の前処理を行い，FT/IR-6200 を用いて 500 ppm C_3H_6 (Ar balance)→4500 ppm NO (Ar balance)交互供給試験を行った．触媒量は 160 mg，反応全流量は 100 mL min^{-1}とした．電場印加時は 373 K，非印加時は 448 K にセル温度を設定した．

Table 1 Gas composition in activity tests.

パターン	NO / ppm	CO / ppm	C_3H_6 / ppm	O_2 / ppm	H_2O / vol%
TWC 雰囲気	2500	3000	500	2500	7
NO-CO	2500	3000	-	250	7
NO-C_3H_6	2500	-	500	1000	7

3. 結果および考察

TWC 雰囲気下の触媒活性試験の結果，電場を印加することで低温での NO 還元活性が発現した。また，全温度域で N_2 選択率がほぼ 100%となり，CO, C_3H_6 転化率も向上した．このことから，電場印加により低温での三元触媒活性が向上したことが分かった．次に電場 TWC 反応の主反応を特定するために，NO-CO-O_2-H_2O, NO-C_3H_6-O_2-H_2O 雰囲気に TWC 雰囲気を分割した．その結果，NO 転化率と N_2 選択率について，TWC 反応と NO-C_3H_6-O_2-H_2O 反応の挙動が類似した．したがって，TWC 反応の主反応は NO-C_3H_6 反応であると分かった．

そこで，NO-C_3H_6 反応における電場印加の効果を解明するため，NO-C_3H_6 雰囲気で電場印加時と非印加時で分圧変化試験を行った．電場非印加時の NO 転化速度は NO, C_3H_6 分圧に負に依存した一方で，電場印加時は正に依存した．よって，電場印加により NO と C_3H_6 の表面反応が進行することが分かった．

NO-C_3H_6 反応のメカニズムを解明するため，*in-situ* IR 測定において C_3H_6→NO 交互供給試験を行った．C_3H_6 供給後，電場印加時にのみ 1700–1880 cm^{-1} に C=O と 2100 cm^{-1} に Pd^0-CO のピークが観察された [2]．ここで，反応雰囲気中に酸素源はなく，酸素源は触媒担体のみであった．つまり，電場印加により触媒担体の表面格子酸素が活性化され，C_3H_6 の部分酸化種 $C_xH_yO_z$ が生成したと考えられる [3]．さらに，NO 供給後，C=O と Pd^0-CO のピークが消失した．ここで，Burch らは，炭化水素の部分酸化種が NO_x 還元反応において重要な中間体であることを明らかにしている [4]．このことから，生成した $C_xH_yO_z$ が NO を還元したと考えられる．

以上より，電場印加時の NO-C_3H_6 反応のメカニズムを Figure 1 に示す．まず NO が NO_2^-/NO_3^-として，同時に C_3H_6 が触媒表面に吸着する．C_3H_6 は触媒担体の表面格子酸素により $C_xH_yO_z$ に酸化される．最後に，NO_2^-/NO_3^-と $C_xH_yO_z$ が反応して最終生成物 N_2, CO_2, H_2O を生成する．一方，電場非印加時には NO と C_3H_6 が触媒表面に吸着するのみで，NO-C_3H_6 反応は進行しない [5]．

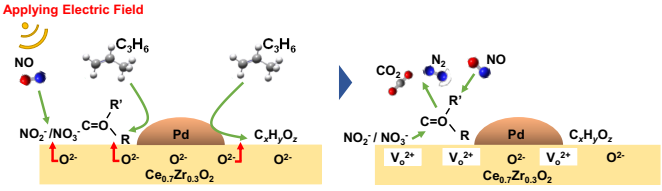


Figure 1 Predicted reaction mechanism of NO-C_3H_6 reaction on 0.5wt%Pd/$Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$.[5]

1) J. Gao *et al.*, *Appl. Thermal Eng.*, 2019, **147**, 177.

2) M. Haneda *et al.*, *J. Catal.*, 2002, **206**(1), 114.

3) K. Takise *et al.*, *Appl. Catal. A, Gen.*, 2019, **573,** 56.

4) R. Burch *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.*, 2002, **39**, 283.

5) A. Shigemoto *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2022, **12**, 4450.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Ni 担持 RuO_2 エピタキシャル層上で観測される低温 CO 酸化活性

(名古屋大[*1]) ○壱橋里紗[*1]・織田 晃[*1]・山本悠太[*1], 沢邊恭一[*1]・薩摩 篤[*1]

1. 緒言

RuO_2 表面は高い酸素親和性と酸化還元活性に由来する触媒特性を示す. Rutile 型構造を有する担体上で特異に生成する RuO_2 ヘテロエピタキシャル層は, 特に, CO 酸化反応[1]や N_2O 分解反応[2]に対して優れた触媒性能を示し, 近年注目されている.

金属酸化物への異種金属ドープは触媒性能をチューニングする代表的手法の一つである. これまでに RuO_2 ナノ粒子やバルク構造への 3d 金属ドープにより, OER 活性が劇的に向上するなど, 注目に値するドープ効果が数多く報告されている.[3] RuO_2 エピタキシャル層への 3d 金属ドープには, ナノ粒子やバルクへの金属ドープとは異なるユニークな効果が期待される. しかし, RuO_2 エピタキシャル層への異種金属ドープの効果は一切検討されてこなかった. 理由は 2 つある. 1) 複合酸化物エピタキシャル層の設計指針がなかった. 2) エピタキシャル成長層の原子レベルの直接観察や構造解析が極めて困難であった.

本研究では, rutile-TiO_2 へ Ru 硝酸塩と 3d 金属硝酸塩を共含浸し, 大気焼成するだけで, $RuMO_x$ 複合酸化物エピタキシャル層が自発的に形成する新現象を見出した. Ni ドープにより, Ru 触媒において既報で最も高い低温 CO 酸化活性が発現することを見出し, その要因となる構造因子を XAFS, HAADF-STEM 観察, XPS, 及び H_2-TPR により究明した.

2. 実験

触媒調製. Rutile-TiO_2 に 5 wt%の $Ru(NO_3)_2$ と 0.5 wt%の $M(NO_3)_x$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) を共含浸し, 300℃で 4 時間大気焼成を行い, 種々の共担持触媒を得た. 以後, 5Ru+0.5M/r-TiO_2 と称する. 比較触媒として 5 wt%の $Ru(NO_3)_2$ あるいは 0.5 wt%の $Ni(NO_3)_2$ のみを担持した触媒も得た. 以後, 5Ru/r-TiO_2 及び 0.5Ni/r-TiO_2 と称する.

触媒活性評価. 触媒を反応ガス (0.5% CO, 20% O_2, Ar balance) に曝した. 出口ガスを CO/CO_2 分析計によって計測し, 定常状態での CO 転化率および CO 酸化速度を算出した. TOF は CO 酸化速度を全担持金属仕込み量 (mol) で割りつけた値で定義した.

3. 実験及び考察

Fig. 1 に 5Ru+0.5M/r-TiO_2 の 50℃における TOF を示す. 3d 金属の共担持により TOF が飛躍的に向上した. 特に, 5Ru+0.5Ni/r-TiO_2 で最大 49.4 $mol/mol_{metal}/h$ が観測された. 一方, 0.5/r-TiO_2 はほとんど活性を示さなかった (< 1 $mol/mol_{metal}/h$). 従って, 5Ru+0.5Ni/r-TiO_2 の高い活性は Ru と Ni の共担持によって特異に発現する.

共担持効果の要因の理解を目的として, Ni K-edge XAFS 測定を行った. 得られたスペクトルの EXAFS 領域をウェーブレット変換し, 解析した結果, Ni–(O)–Ru 後方散乱が明瞭に観測された. これは, Ni と Ru から成る複合酸化物が r-TiO_2 上で形成したことを意味する.

Fig. 2 に 5Ru/r-TiO_2 及び 5Ru+0.5Ni/r-TiO_2 の HAADF-STEM 像を示す. どちらの触媒においても, r-TiO_2 の (110) 格子縞に沿って輝点が数層並んでいる様子が確認された. これは RuO_2 エピタキシャル層の形成を意味する (Fig. 2, 点線枠). この結果から, Ni ドープ後も RuO_2 エピタキシャル層が維持されていることが示された.

Ni 複合化が反応機構へ及ぼす影響を理解するため, 反応次数の解析, 比較を行った. Ni ドープにより, CO の反応次数にほとんど変化はなかったが, O_2 反応次数は+0.17 から+0.50 へ増加した. この結果は, 吸着酸素を利用した酸化反応機構の寄与が増加したことを示唆している. アレニウスプロットから得られた 5Ru+0.5Ni/r-TiO_2 の見かけの活性化エネルギーは 5Ru/r-TiO_2 に比べ, 22 kJ/mol 低くなっていた. 本講演では, 自発的に生じる複合化現象が触媒活性, 反応機構に及ぼす影響について詳細に議論する.

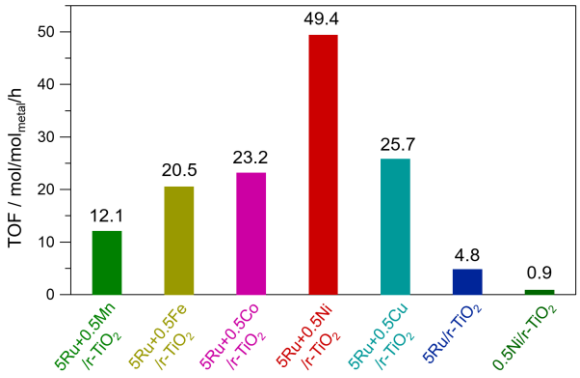


Fig. 1 5Ru+0.5M/r-TiO_2, 5Ru/r-TiO_2, 及び 0.5Ni/r-TiO_2 の 50℃における TOF.

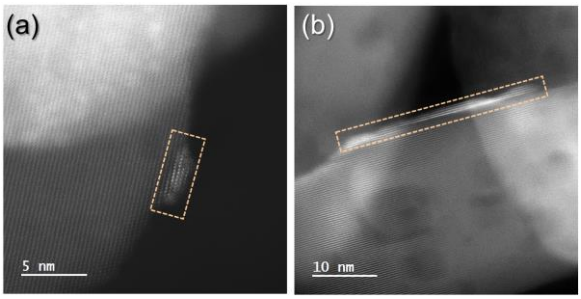


Fig. 2 (a) 5Ru/r-TiO_2 (b) 5Ru+0.5Ni/r-TiO_2 の HAADF-STEM 像.

1) Li, H. et. al., *ACS Catal.*, 8, 5526 (2018).
2) Lin, Q. et. al., *J. Matter. Chem. A.*, 2, 5178 (2014).
3) Chen, S. et. al., *ACS Catal.*, 10, 1152 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

酸素過剰条件での排ガス浄化活性向上を目指した白金–汎用金属複合触媒の開発

名古屋大学 ○森尻（もりじり） 康介（こうすけ）・佐藤（さとう） 勝俊（かつとし）・山田（やまだ） 博史（ひろし）・永岡（ながおか） 勝俊（かつとし）

1. 緒言

三元触媒は自動車排ガスに含まれる有害成分である窒素酸化物（NO_x），炭化水素（HC），一酸化炭素（CO）を同時に浄化する触媒である．今後の自動車需要の推計では，ハイブリッド車の占める割合が増加することが予測されているが，ハイブリッド車は排ガスの温度が低く，また，燃費の向上のために酸素過剰条件で運転されるため，NO_x の還元にとっては不利な条件となってしまう．現状ではこの問題に対応するために触媒に多量の貴金属が使用されている．この様な背景から本研究では，低温度域で高い排ガス浄化活性を示し，かつ酸素過剰条件下で高い NO_x 還元性能をもつ，貴金属使用量を削減した自動車排ガス浄化触媒の開発を目的とした．これまでに本研究室では少量の貴金属と汎用金属の複合化に注目した検討を行っており，PtとCoを複合化することで，同担持量の Pt 触媒よりも高い触媒活性を示すことを見いだしている[1]．本研究ではさらなる活性向上を目指し，Pt と複合化させる第二金属（汎用金属）の組み合わせについて検討を行った．

2. 実験方法

活性成分の硝酸塩水溶液（$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ もしくは Fe, Ni, Zn, Cu, Co の硝酸塩，またはその両方）に γ-Al_2O_3 を懸濁させ，撹拌した．その後，減圧により溶媒を蒸発，乾燥させ，450 °C で焼成することで目的の触媒を得た．金属担持量は Pt が 0.1 wt%，汎用金属が 1 wt%とし，一部汎用金属は担持量の異なる組成の触媒を調製した．活性測定には固定床流通式反応装置を用いた．反応ガスとして自動車排ガスを模した，NO: 500 ppm, C_3H_6: 400 ppm, CO: 5000 ppm, O_2: 1900~6200 ppm を含む He 混合ガス（総流量 200 cc/min）を流通させた．酸素濃度の指標として $\lambda = ([NO]+2[O_2])/([CO]+9[C_3H_6])$を用いた．$\lambda = 1$（$O_2$: 4050 ppm）において，50 °C から 600 °C まで 10 °C/min で昇温する測定（λ 一定条件）と，$\lambda = 1$ で 50°C から 400°C まで 10 °C/min で昇温したのち，400°C で λ を 0.5 から 1.5 の範囲で変化させる測定（λ 変化条件）を行った．

3. 結果および考察

λ 一定条件における NO 転化率の測定結果を Fig. 1 に示す．Zn 以外の汎用金属と複合化させることで Pt モノメタルよりも高い NO 還元活性が発現した．特に CuPt が他の複合触媒に比べて高い NO の還元活性を示した．これは Cu 自体のもつ優れた NO 還元特性が反映されたためと考えられる．

Fig. 2 に λ 変化条件（$0.5 \leqq \lambda \leqq 1.5$）における NO 転化率の測定結果を示す．酸素過剰時（$\lambda > 1$）に注目すると，汎用金属によって NO 還元活性は大きく異なり，特に CoPt が高い NO 転化活性を示すことが分かった．CoPt 触媒において，Co と Pt は合金構造を形成していることがわかっており[1]，この合金構造が酸素過剰条件下での NO 還元に対しても有用である可能性が示された．

当日の発表では，上記実験結果から有望だと考えられる汎用金属の担持量を変化させ，その影響について検討した結果についても報告する．

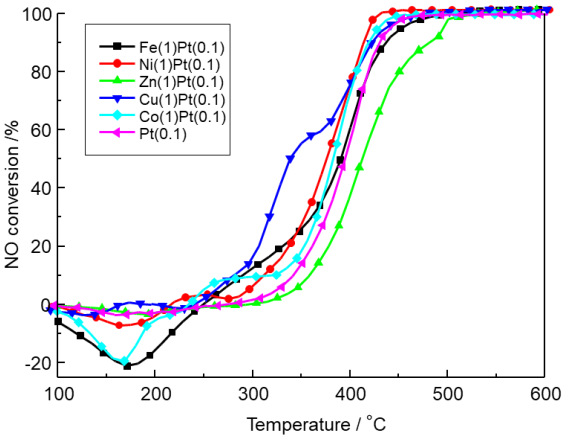


Fig. 1. λ 一定条件における NO_x 転化率．

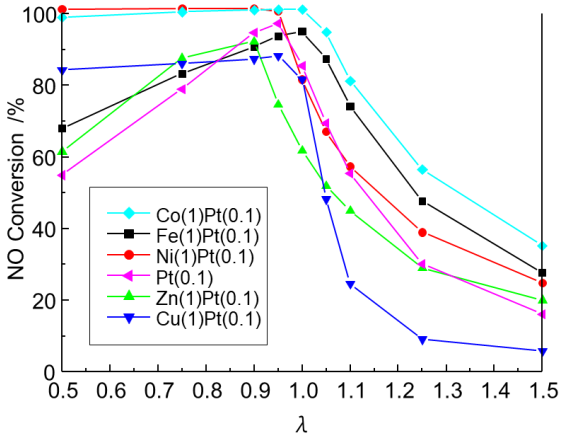


Fig. 2. λ 変化条件における NO_x 転化率．

【参考文献】

[1] Sato, K. et al., *ChemPlusChem* **2019**, 447– 456

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

触媒担体の細孔構造がガスの拡散と反応に与える影響

（名古屋大*・トヨタ自動車**）○加藤廉*・佐藤勝俊*・永岡勝俊*・山田博史*
木下洋平**・林 高弘**

1.緒言

触媒内のガスの拡散現象を解明することで，触媒貴金属を適切な位置に適切な量を担持することができ，担持量の削減に繋がる．触媒担体にはメソ孔である一次細孔とマクロ孔である二次細孔が存在する．一次細孔内の拡散は反応する活性点までの拡散である．二次細孔内の拡散は一次細孔入口までの拡散である．そのため，一次細孔と二次細孔の比率によって，ガスの拡散量と反応量の関係が変化すると考えられる．本発表では二次細孔の空隙率がガスの拡散と反応に与える影響を検討した．

2.実験

Pd を担持したセリアジルコニア(Pd/CZ)粉末をディスク状に圧力成形し，一次細孔のみのサンプルを作成した．反応が生じないサンプルとして CZ 粉末のみを圧力成形したサンプルも作成した．また加熱すると熱分解を起こす細孔形成剤を一定量混ぜ合わせることで，一次細孔と二次細孔を両方含むサンプルを作成した．細孔形成剤の量のみを変化させることで，各サンプルの触媒量を固定し，二次細孔空隙率を変化させた．作成したサンプルを Fig. 1 のように Wicke-Kallenbach 型セル内に接着剤を用いて固定した．実験ではサンプルによって区切られた二つの部屋にそれぞれ目的成分ガスである CO とスイープガス O_2 を供給した．温度は 200 °C とし，CO の酸化反応を検討した．サンプルの部屋 1 と部屋 2 における CO と CO_2 の濃度を測定した．部屋 2 の濃度と出口流量とサンプル面積から透過量[mol/s・m2]を算出し，二次細孔空隙率と比較した．

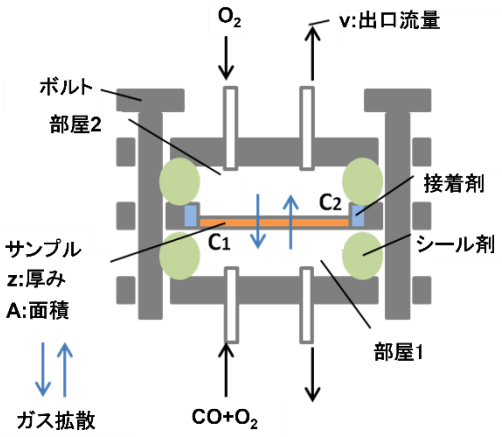


Fig. 1. Wicke-Kallenbach 型セル．

3.実験結果および考察

二次細孔空隙率 0%,13%,29%,37%に対する透過量のグラフを Fig. 2 に示す．Fig. 2 には CZ サンプルにおける CO の透過量と，Pd/CZ サンプルにおける CO+CO_2 の透過量を示している．CZ サンプルと Pd/CZ サンプルの両方の場合において，二次細孔が形成されたときに，ガスの透過量は増加した．これはガスのサンプル内の拡散性が向上したためだと考えられる．また．CZ サンプルと Pd/CZ サンプルでは透過量に大きな差はみられなかった．

同様に二次細孔空隙率に対する反応率のグラフを Fig. 3 に示す． Fig. 3 には透過した CO, CO_2 から算出される反応率として $CO_2/(CO+CO_2)$の値を載せている．Fig. 3 より，反応率は二次細孔空隙率が 0%における値が一番大きくなった．これは一次細孔量比率が大きくなったことにより，一次細孔近傍を透過するガス量が増えたため，反応量が増えたと考えられる．二次細孔空隙率 13%,29%の場合は，0%の場合と比べて反応率は低下した．これは二次細孔が生じることで，ガスが二次細孔内を積極的に透過し，反応の活性点に至るガス量が少なくなるからだと考えられる．二次細孔空隙率 13%,29%では反応率に大きな変化はなかったが，37%の場合は反応率が増加した．そのため空隙率 29%と 37%の間では，拡散量と反応量の変化点がある可能性がある．そこで COMSOL Multiphysics を使用し，モデル化と解析を進めていこうと考えている．

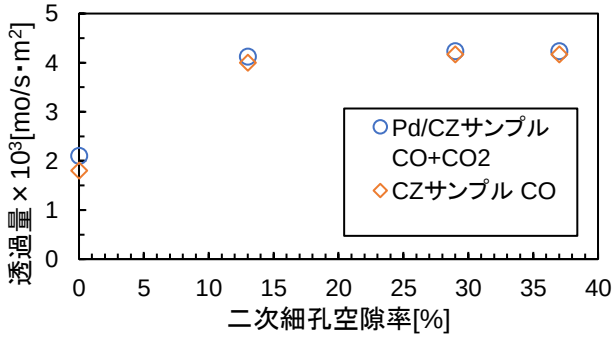


Fig. 2. 二次細孔空隙率と透過量．

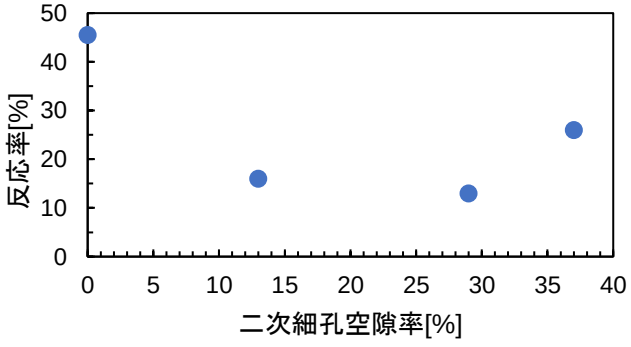


Fig. 3. 二次細孔空隙率と反応率．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Functional materials

[1E08-1E11] Functional materials (1)

Chair:Ryota Osuga(Tohoku Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-E (12E Conf. room)

[1E08] Theoretical chemical investigation of the proton adsorption properties of Keggin-type polyacids and their governing factors

○Hiromu Akiyama[1], Hiroshi Sampei[1], Masahiro Yamaguchi[1], Chinami Takashima[1], Hiromi Nakai[1], Shuhei Ogo[2], Tadaharu Ueda[2], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ., 2. Kochi Univ.）

1:00 PM - 1:15 PM

[1E09] Investigation on degradation mechanism of amine on SiO_2 support during CO_2 adsorption-desorption process.

○Kodai Tanaka[1], Hajime Hojyo[1], Hisahiro Einaga[1] （1. Kyushu university）

1:15 PM - 1:30 PM

[1E10] Formation of spherical zirconia particles via thermal treatment of zirconium alkoxides in 1,4-butanediol

○Shinji Iwamoto[1], Hitomi Igarashi[1], Tetsuya Kojima[1], Fuya Sugiyama[1] （1. Gunma University）

1:30 PM - 1:45 PM

[1E11] Synthesis of MFI zeolite-encapsulated metal NPs by dry gel conversion method and its application for catalytic reactions

○Misaki Endoh[1], Nodoka Nakatani[1], Ye Jianan, Kentaro Kimura[1], Hiroyasu Fujitsuka[2], Teruoki Tago[1] （1. Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2. Department of Chemical Engineering, Kyoto University）

1:45 PM - 2:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

ケギン型ポリオキソメタレートへのプロトン吸着における支配因子の理論化学的検討

（早稲田大学*・高知大学**）○秋山 広夢*・三瓶 大志*・山口 正浩*・髙島 千波*・中井 浩巳*・小河 脩平**・上田 忠治**・関根 泰*

1. 緒言

ポリオキソメタレート(POM)は，アニオン性の無機酸化物クラスター種であり，その構造と組成の変化により化学的性質を容易に制御できることが知られている．POM の中で，ケギン型構造の POM が最も詳細に研究されている。それは，1 個のヘテロ原子 X，12 個のアデンダ金属 M，40 個の酸素 O から構成され，$[XM_{12}O_{40}]^{z-}$(XM_{12})と表される．ケギン型 POM は，その組成を制御するだけで，多電子酸化還元特性および酸性度を容易に制御でき，低級アルカンの酸化反応やクラッキング反応などで幅広く用いられている[1]. また, 液相反応におけるケギン型 POM の酸化還元特性は，溶媒中のカチオンの種類（特にプロトン）や量により変化することが知られている[2]．そのため，ケギン型 POM へのプロトンの吸着特性は，様々な分野における基礎研究から応用研究にわたって, ミクロな現象の理解のために重要である．そこで本研究ではケギン型 POM の構造異性体のうち，最安定な α-体及び，次に安定で α-体よりも高い反応性を持つβ-体のプロトン吸着特性とその支配因子を検討した．

2. 実験

本研究では Gaussian09 を用いて DFT 計算を行った．交換相関汎関数は M06，基底関数は Lanl2dz を用い, 溶媒としてのアセトニトリルの表現は ε=36.64 とした PCM 法で行った．構造最適化と共に振動数計算を行い，すべての検討構造がエネルギー極小点であることを確認するとともにエントロピーとギブズ自由エネルギーを算出した．また，プロトンの吸着は α, β-体のケギン型 POM の対称性を考慮して非等価な酸素上のみを検討した．プロトン吸着エネルギーは以下のように算出した．

$$E(H_{ad}) = E(H[XM_{12}O_{40}]^{(z-1)}) - E([XM_{12}O_{40}]^{z-}) \quad (1)$$

このとき，$E(H_{ad})$, $E(H[XM_{12}O_{40}]^{(z-1)})$, $E([XM_{12}O_{40}]^{z-})$はそれぞれプロトン吸着エネルギー，プロトン吸着後の系のエネルギー，プロトン吸着前の系のエネルギーである．

3. 結果及び考察

まず，最安定なプロトン吸着位置の支配因子を検討した．結果から，α-体では組成によらず単一の吸着位置が安定であったが，β-体では組成により α-体の時の吸着位置から変化することがわかった．しかし，これらの吸着位置の変化はアデンダ金属の種類や価数により整理可能であった．

次に，式(1)により算出したプロトン吸着エネルギーの大小を支配する因子を検討した. ケギン型 POM と電子の親和性は, 四面体構造中の O-M 結合の結合次数 s と価数 z により説明できると知られている[3]. そこで，ケギン型 POM とプロトンの親和性を同様に結合次数 s，価数 z により整理することを志向し，α-体におけるこれらの値を用いて，α-体及び β-体へのプロトン吸着エネルギーの回帰を行った(Fig. 1). このとき，結合次数は経験式により結合距離から算出した値を用いた[4]．結果からこれらのプロトン吸着エネルギーは α-体における s と z により支配されることがわかった．このパラメータは取得が比較的容易であるにもかかわらず, α-体だけではなく, β-体の吸着エネルギーでさえも α-体のパラメータから高精度に予測が可能であった．

以上よりケギン型 POM のプロトン吸着特性は，アデンダ金属の種類や価数, α-体での結合距離など，測定可能なパラメータにより，予測できることがわかった．

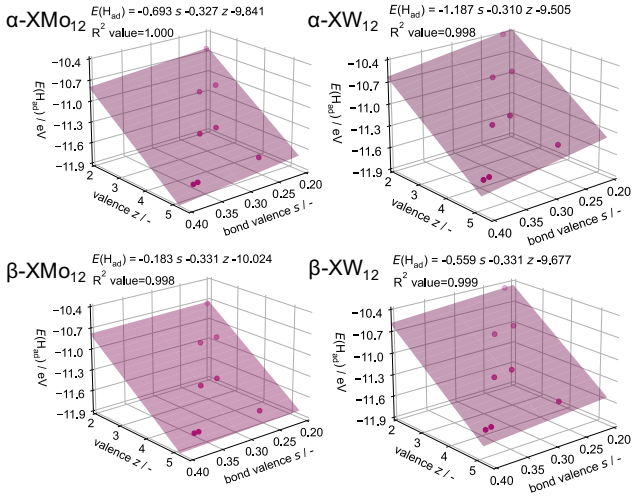


Fig. 1 α, β-XM_{12} プロトン吸着エネルギーの回帰結果

Reference

1) S. S. Wang and G. Y. Yang, *Chem. Rev.*, **115**, 4893 (2015)
2) S. Himeno *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **485**, 49 (2000).
3) K. Nakajima *et al.*, *Inorg. Chem.*, **49**, 5212 (2010).
4) I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **B41**, 244 (1985).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

CO_2吸脱着過程におけるSiO_2担体上のアミン酸化劣化機構の解明

（九州大）○田中　滉大・北條　元・永長　久寛

1. 緒 言

温室効果ガス削減に向けた排ガス中のCO_2分離回収法として、排ガスからCO_2を直接回収する技術（Direct Air Capture：DAC）が注目されている。本研究は、CO_2吸収能があるアミンを多孔質材料に固定した固体吸収剤に着目した。固体吸収剤を利用したプロセスは従来の化学吸収液法と比べ、低エネルギーでアミン再生が可能であり、省エネ・低コスト化が見込まれる。一方で、酸素などの不純物が原因となるアミン劣化が生じ、CO_2吸着量の低下が報告されている。[1]そこで本研究では赤外分光法や熱重量分析法を用いて、より化学的安定性の高い新規のアミン開発を目指し、アミン酸化劣化機構の解明を行った。

2. 実 験

<u>試料調製</u>　多孔質担体としてSiO_2、アミンは$(CH_3O)_3SiC_3H_6NHC_2H_4NH_2$を用いた。

SiO_2：アミン：水＝1：0.7：0.35の重量比で秤量し、含侵法によりアミノシラン修飾吸着剤を調製した。また空気流通下でTG-DTAを行い、吸着剤の熱安定性を評価した。

<u>FTIR測定</u>　吸着剤を20 ϕのディスクに成形、日本分光FTIRによりFTIR測定（透過法）を行った。ガスの流速はすべて15 mL/minとした。

3. 結果と考察

25 ℃におけるCO_2吸着等温線より、調製した吸着剤がCO_2吸着能を示すことを確認した。図1にCO_2流通下25 ℃における同試料の*in situ* FTIRスペクトルを示す。吸着剤にCO_2を接触させると、NH_2種に帰属されるFTIRバンド（$\bar{\nu}$＝1600 cm^{-1}）が消失し、COO^-種に帰属されるバンド（$\bar{\nu}$＝1580 cm^{-1}）が観測されており、アミン基へのCO_2吸着が確認された。また、TG-DTAより、空気中200 ℃付近でSiO_2上のアミノシランが酸化分解すること、さらに、CO_2/H_2O/Air流通下で60-150 ℃に加熱しても、アミノシランが分解しないことが*in situ* FTIR測定より明らかとなった。

図2にAir/CO_2/H_2O流通下、吸着剤を80 ℃下に加熱した際の*in situ* FTIRスペクトルを示す。処理時間が数日間経つと、C=O またはC=N種に帰属されるバンド（$\bar{\nu}$＝1670 cm^{-1}）が出現し、時間とともに強度が増大しており、吸着剤の経時的な酸化劣化が観測された。

純酸素流通下で同様に*in situ* FTIR測定を行ったところ、上記と同様なスペクトル変化が見られた。さらに水蒸気を共存させると、前述の二つの条件と比べ、C=O/C=N種のバンド強度の生成速度が増加した。以上の結果より、吸着剤は酸素により酸化され、水蒸気により酸化劣化が促進されることが示された。

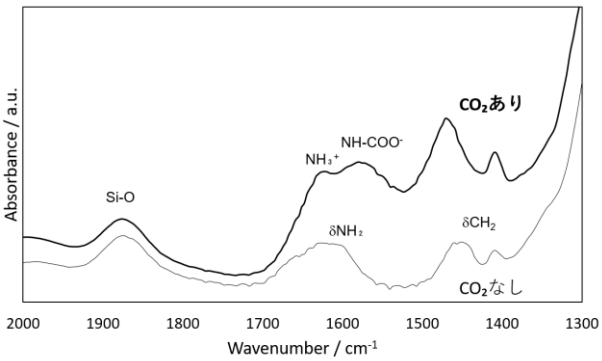


図 1 CO_2吸着前後のFTIRスペクトル

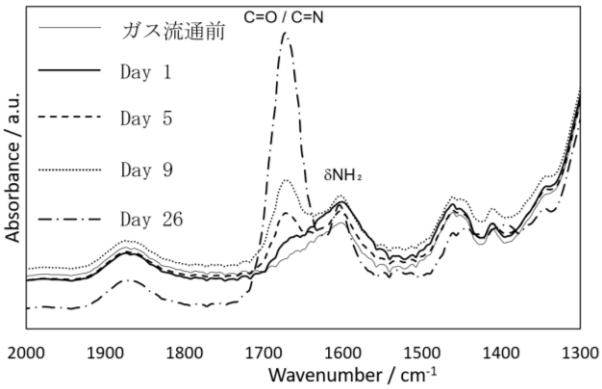


図 2 Air/CO_2/H_2O流通下のFTIRスペクトル

1)A.Heydari-Gorge., Y.Belmabkhout., A.Syari., Microporous and Mesoporous Materials. 2011, 145, p.146-149

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ジルコニウムアルコキシドの 1,4-ブタンジオール中での加熱処理による球状ジルコニア粒子の生成

（群馬大理工）○岩本伸司（いわもとしんじ）・五十嵐 瞳（いがらしひとみ）・小島徹也（こじまてつや）・杉山歩哉（すぎやまふうや）

1. 緒 言

ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド（ZNP）を 1,4-ブタンジオール（1,4-BG）中，300 °C で 2 h 加熱することで，ナノ結晶が凝集したメソ孔をもつ真球状の粒子を得られることが見出されている[1,2]。本研究では様々な条件で得られた生成物の物性測定を行い，球状粒子の生成過程の解明を試みた。

2. 実 験

ZNP を 1,4-BG に加え，オートクレーブ中，2.5 °C/min で所定温度（250–300 °C）まで昇温し，その後，その温度で 0–2 h 保持した。放冷後に得られた生成物をアセトンで洗浄，風乾したのち，種々の物性測定を行った。

3. 結果と考察

図 1 には生成物の XRD 測定結果および SEM 像を示す。250 °C で 2 h 加熱して得られた生成物では低角度域にシャープなピークがみられたが，ZrO_2 結晶のピークはみられなかった。これに対し，270 °C で 2 h，300 °C で 0 h または 2 h 加熱して得られた試料ではいずれも正方晶系ジルコニアのピークがみられた。一方，SEM 観察では，300 °C で 2 h 加熱した試料では球状粒子がみられたが，270 °C で 2 h あるいは 300 °C で 0 h 加熱した試料では，大部分が不定形であった。これらの結果から，ジルコニアの結晶化は 250～270 °C でおこり，その後 300 °C での加熱により徐々に球状粒子が形成されることが示唆された。図 2 にはこれらの試料の TG 測定結果を示す。いずれの試料でも有機物の分解・燃焼によると考えられる重量減少が確認されたが，これらの重量減少量は，加熱温度が高く，また加熱保持時間が長いほど小さくなった。IR 測定では，270 °C で 2 h，あるいは 300 °C で 0 h 保持して得られた生成物では CH 種および OH のピークがみられたが，300 °C で 2 h 加熱後の試料ではこれらのピークが小さくなった。これはジルコニアの結晶化がおこった初期の段階では ZNP や 1,4-BG 由来の C_3，C_4 の化学種が ZrO_2 表面に結合していたが，このうち 1,4-BG 由来の化学種が 300 °C での加熱により脱離したためと考えられる。加熱後，得られた生成物の液体中の成分を調べたところ，300 °C で 0 h 加熱後の試料では 1,4-BG が残存していたが，300 °C で 2 h 加熱後では 1,4-BG はほとんどみられず，かわりに THF と水が生成した。また，プロパノール，3-ブテン-1-オール，さらに C_7 炭化水素が認められた。C_7 炭化水素は 300 °C での保持時間が長くなると生成量が増大し，液相中では疎水性-親水性の液-液界面が形成されると考えられる。一方，300 °C での保持時間が長くなると ZrO_2 ナノ結晶の 1,4-BG 由来の表面化学種が減少し，表面特性は次第に疎水性に変化すると考えられる。このような表面が疎水性のナノ結晶が疎水性の液相中で凝集することで多孔性の球状粒子が形成されると考えられる。

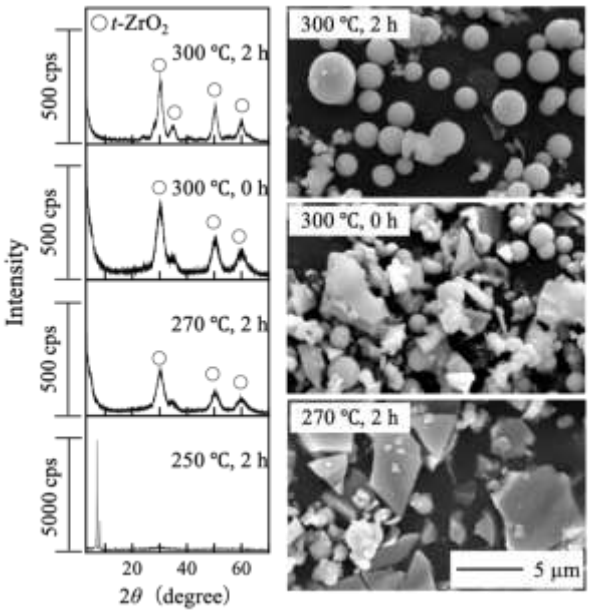


図 1　生成物の XRD 測定結果および SEM 像.

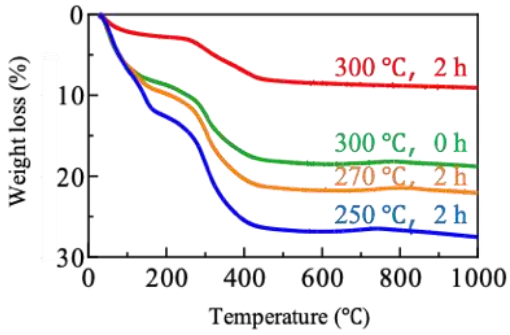


図 2　生成物の TG 測定結果.

1) S. Kongwudthiti, P. Praserthdam, P. Silverston, M. Inoue, *Ceram. Intern.*, **29**, 807 (2003).
2) F. Sugiyama, S. Iwamoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **128**, 410 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

固相転換法による MFI ゼオライト内包金属微粒子触媒の開発と触媒反応への応用

(東工大*・京大**)○遠藤海咲*・中谷のどか*・叶家楠・木村健太郎*・藤墳大裕**・多湖輝興*

1. 緒言

金属微粒子担持ゼオライト触媒は、金属触媒能に加えてゼオライト由来の固体酸触媒能と分子ふるい能を有するため、様々な触媒反応に用いられている。一方、従来の含浸法で調製した金属担持ゼオライト触媒は、金属微粒子が主にゼオライト結晶外表面近傍に固定化されるため、金属成分に対する分子ふるい能が十分に機能しない。さらに、金属微粒子は熱によりシンタリングしやすく、活性が低下する。これらの問題点を解決する方法として、当研究室では金属微粒子をゼオライト粒子内に固定化したゼオライト内包金属微粒子触媒に着目している。同触媒は、内包構造による分子ふるい能の賦与、および金属微粒子の耐熱安定性の向上が期待される [1,2]。これまでに、油中水滴型エマルションを利用した内包構造触媒の調製を報告してきたが、より簡便で汎用性が高い調製法として、本研究では固相転換法によるゼオライト内包金属微粒子触媒の調製を実施した。同法より調製した MFI ゼオライト内包 Pt 微粒子触媒について、内包 Pt 微粒子に対する分子ふるい能と耐熱安定性を報告する。

2. 実験

固相転換法による、MFI ゼオライト内包 Pt 微粒子触媒(Pt@MFI)の調製では、まず、市販 MFI (HSZ-840NHA) に Pt 溶液を含浸担持した Pt/MFI を作製した。次いで、Pt/MFI を 3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMS)水溶液に添加し、2.5h 攪拌した。同溶液にケイ酸溶液 (Si 源) とアルミン酸ナトリウム溶液 (Al 源) を滴下・混合し、APTMS を修飾した Pt/MFI の表面にアモルファス SiO_2-Al_2O_3 層を形成させた (Pt/MFI@SiO_2-Al_2O_3)。滴下した溶液中の Si/Al 比は、ゼオライトの Si/Al 比と同じである。得られた Pt/MFI@SiO_2-Al_2O_3 を回収・乾燥させた後、粉末状の Pt/MFI@SiO_2-Al_2O_3 に構造規定剤(テトラプロピルアンモニウムヒドロキシ TPAOH)水溶液と NaOH からなる混合溶液を含浸させ、乾燥処理によりドライゲルを得た。その後、オートクレーブを用いてドライゲルのゼオライト転換 (453 K, 12 h) を行い、洗浄、焼成により Pt@MFI を得た。得られた試料の結晶性は粉末 X 線回折法 (XRD) と窒素吸着法により評価し、MFI ゼオライトの形態観察と Pt 粒子径測定は、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) により実施した。Pt 微粒子の固定化場所の評価は、分子サイズの異なる芳香族 (1,3,5-トリメチルベンゼン TMB、トルエン TOL) の水素化反応により実施した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に、基材 MFI、Pt 担持 (Pt/MFI) 、アモルファス層形成 (Pt/MFI@SiO_2-Al_2O_3) およびゼオライト転換 (Pt@MFI) の各段階における窒素吸脱着等温線、BET 比表面積とミクロ孔容積を示す。アモルファス SiO_2-Al_2O_3 層の形成により窒素吸着量と比表面積が大きく減少したことから、一部の細孔の閉塞が示唆された。固相転換処理により窒素吸着量と比表面積が向上したことから、同アモルファス層が MFI ゼオライトへ転換されたと考えられる。TEM の観察結果より (Fig.2) 、熱処理 (600°C, 2h) 後の Pt@MFI の Pt 平均粒子径は約 5 nm であるのに対し、同様の処理を行った Pt/MFI 上の Pt 平均粒子径は約 9 nm であることがわかった。この結果より、Pt@MFI の内包構造が Pt の熱凝集を物理的に抑制していることが示唆された。

Pt 微粒子の固定化場所を検証するため、分子サイズの異なる芳香族の水素化反応を実施した。水素化反応の結果を Table 1 に示す。分子サイズが MFI 細孔径より小さい TOL の水素化反応では、Pt/MFI と Pt@MFI は同程度の水素化活性を示した。一方、分子サイズが細孔径より大きい TMB の水素化反応では、Pt/MFI と比較し、Pt@MFI の水素化活性は著しく低い。これは、TMB が MFI の細孔径より大きく金属へのアクセスが困難であったことに起因し、Pt@MFI の Pt 微粒子がゼオライト粒子内へ固定化されていることを示す。以上より、含浸法と固相転換法を組み合わせた簡便な方法により、耐シンタリング性と分子ふるい能に優れたゼオライト内包金属微粒子内包触媒の調製に成功した。

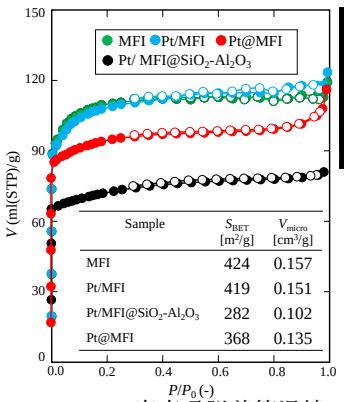


Fig. 1 窒素吸脱着等温線

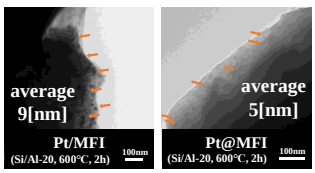


Fig. 2 TEM 像

Table 1 水素化反応結果

Sample	原料	水素化生成物収率[mol%]
Pt@MFI	(TOL)	2.27
Pt/MFI	(TOL)	3.15
Pt@MFI	(TMB)	**0.16**
Pt/MFI	(TMB)	**5.51**

本研究の一部は科研費、および戦略的国際共同研究プログラム (JST, SICORP) の支援にて実施した。

[1] Kobayashi, T., et al., Chem. Eng. J., 377, 120203 (2019).
[2] Fujitsuka H., et al., Catal. Today, 375, 360 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Functional materials

[1a0512-16] Functional materials (2)

Chair:Satoshi Inagaki(Yokohama National Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 2:15 PM - 3:30 PM Room-E (12E Conf. room)

[1E12] Direct synthesis of Ru-containing MFI zeolite and its catalytic activity for methane oxidative conversion

○Muyuan Yu[1], Shuhei Yasuda[2], Toshiki Kaseguma[1], Takeshi Matsumoto[2], Junko N Kondo[2], Toshiyuki Yokoi[2] （1. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology）

2:15 PM - 2:30 PM

[1E13] Synthesis of Cr-containing MFI zeolite and its catalytic activity

○Toshiki Kaseguma[1], Shuhei Yasuda[1], Muyuan Yu[1], Junko N. Kondo[1], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology）

2:30 PM - 2:45 PM

[1E14] Synthesis of zeolites with Al pair sites and evaluation of ion-exchange properties for Sr^{2+} cations

○Yoshiyasu Imanishi[1], Mizuho Yabushita[1], Ryota Osuga[1], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1] （1. Tohoku university, 2. Tokyo Institute of Technology）

2:45 PM - 3:00 PM

[1E15] Impact of acid treatment on titanosilicate with different preparation methods and its catalytic properties

○Shunsuke Yamada[1], Shuhei Yasuda[1], Takeshi Matsumoto[1], Junko N Kondo[1], Yoshihiro Kon[2], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)）

3:00 PM - 3:15 PM

[1E16] Investigation on the surfactant effect on the syntheses and properties of various 8-membered ring zeolites

○Masafumi Kamidate[1], Yuuta Iga[1], Masato Sawada[1], Takeshi Matsumoto[1], Shuhei Yasuda[1], Junko N. Kondo[1], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Tokyo Institute of Technology ）

3:15 PM - 3:30 PM

©The Japan Petroleum Institute

Ru 含有ゼオライトの直接合成および酸化的メタン転換活性

（東京工業大）○于　牧遠・保田　修平・仲熊　俊紀・松本　剛・野村　淳子・横井　俊之

1. 緒 言

貴金属ナノ粒子触媒は，バルク金属触媒と比較して，高い比表面積，豊富な触媒活性点，およびユニークな電子構造を有しており，高性能な触媒材料として期待されている．しかし，それらは熱力学的に不安定であり，高温反応条件下でのシンタリングにより触媒活性点が大幅に減少し，触媒性能が低下する等の課題が存在する．そこで，化学的安定性と構造設計の自由度に優れた有望な触媒材料であるゼオライト等の多孔性材料の細孔構造をカプセルとして活用し,金属ナノ粒子を内包させる研究が注目されている．

本研究では，ゼオライト合成機構に着目し，金属塩とキレート添加剤から成る金属種のゼオライト合成ゲルへの導入効果，および触媒調製過程における焼成条件効果が，金属種の微粒子化およびシンタリング耐性に及ぼす影響について検討した．さらに，モデル反応としてメタン部分酸化反応を行い，調製した各試料の酸化的メタン転換活性能についても検討した．

2. 実 験

MFI 型ゼオライトである ZSM-5（Si/Al=30）に対し，導入金属量が 1wt%になる様にヘキサアンミンルテニウム(Ⅲ)クロリドを用い，含浸担持または直接合成法により前駆体を調製した．乾燥に続く空気または Ar 雰囲気下での焼成を経て，種々の金属含有ゼオライト触媒を調製した（Ru_ZSM-5_as-made, Ru_ZSM-5_Ar-cal, Ru_ZSM-5_air-cal）．さらに，前述の直接合成法と同様の手順を用いて、キレート添加剤としてエチレンジアミン(EDA)を添加した合成ゲルを用いた触媒（Ru_ZSM-5_EDA_as-made, Ru_ZSM-5_EDA_Ar-cal, Ru_ZSM-5_EDA_air-cal）を調製した．触媒のキャラクタリゼーションは，XRD, XRF, TG-DTA, CHN 分析, SEM, STEM, 元素マッピング法を用いて行った．

メタン転換反応は，常圧固定床流通式反応装置を用いて行った．触媒(20 mg)を反応管に詰め，アルゴン流通下 600 ℃で 1 時間前処理を行った後，反応温度 600 ℃にて CH_4, O_2, Ar 混合ガス（CH_4 0.06, O_2 0.03, Ar 0.91 atm）を 25 ml min^{-1} で供給し，反応を行った．生成ガスは GC-FID および GC-TCD により分析した．

3. 結果と考察

全ての触媒において，単相での MFI 型構造の形成を示す粉末 X 線回折パターンが得られ，調製手法の違いが骨格構造の形成・維持に影響を及ぼさないことを確認した．また，焼成後の試料において Ru 種に由来する回折線が観察され，バルク Ru 種の形成が示唆された．

調製した各触媒を用いてメタン部分酸化反応を行った（Fig. 1）．含浸担持により調製した Ru/ZSM-5 は 84 %程度の高いメタン転化率を示し，直接合成により調製した試料（Ru_ZSM-5_as-made, Ru_ZSM-5_Ar-cal, Ru_ZSM-5_air-cal）を上回った．EDA キレート添加剤を用いて調製した触媒の as-made 体（Ru_ZSM-5_EDA_as-made）をそのまま反応に用いたところ，88 %程度の高いメタン転化率を示し，Ru/ZSM-5 のそれ（84%）を上回る高い CO および H_2 収率を示した．一方，焼成後の試料（Ru_ZSM-5_EDA_Ar-cal, Ru_ZSM-5_EDA_air-cal）はいずれも非常に低いメタン転化率（10%, 18%）を示し，焼成条件の違いに関わらず著しい触媒性能の劣化が見られた．Ru_ZSM-5_as-made（81%）および Ru_ZSM-5_Ar-cal （68%）, Ru_ZSM-5_air-cal （68%）のメタン転化率の比較でも同様の傾向が見られ，as-made 体をそのまま反応に用いることによる触媒性能の向上が確認された．また，いずれの試料においても H_2/CO が量論比の 2 を上回ったことから，水蒸気改質もしくは水性ガスシフト反応の進行が示唆された．

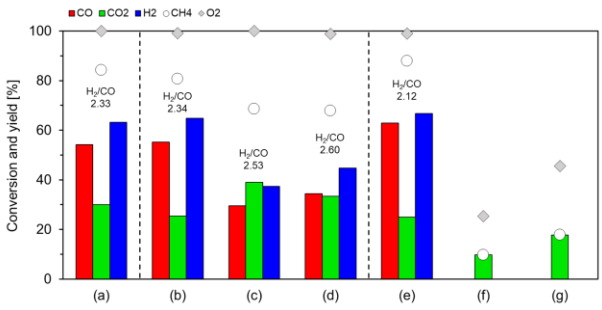


Fig. 1 Catalytic conversion of CH_4 over (a) Ru/ZSM-5, (b) Ru_ZSM-5_as-made, (c) Ru_ZSM-5_Ar-cal, (d) Ru_ZSM-5_air-cal, (e) Ru_ZSM-5_EDA_as-made, (f) Ru_ZSM-5_EDA_Ar-cal, and (g) Ru_ZSM-5_EDA_air-cal catalysts.

1) M. Choi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 132, 9129-9137 (2010).
2) L. Liu, *et al.*, *Nat. Mater.*, **18**, 866-873 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ゼオライト上に導入した Cr 種の状態とその触媒特性評価

(東工大*)○悴熊　俊紀*・保田　修平*・于　牧遠*・野村　淳子*・横井　俊之*

1. 緒言

プロピレンは付加価値製品へと加工できる最も重要な基礎化学製品の 1 つである．近年は，安価に手に入るプロパンを多く含むシュールガスからプロピレンに変換するプロパン脱水素(PDH)反応が非常に注目されている．これまでに様々な触媒材料・触媒反応条件の探索が盛んに検討されている [1]．数ある触媒材料の中でも，化学的安定性と構造設計性の自由度に優れたゼオライト材料は有望な候補の一つであり，将来の PDH 反応の大規模な実用化への大きな可能性があると期待されている．

アルミノシリケート型ゼオライトは，細孔内にイオン交換サイトを有し，そこへ金属カチオンを配位させることにより，金属イオンまたは金属粒子の触媒特性を制御・変調することが可能である．当研究室ではこれまでに，ゼオライトに遷移金属を含浸担持することにより，金属を超微粒子として導入し得ることを見出し，さらに CH_4 酸化反応に対する金属粒子サイズ効果を明らかにしている [2,3]．しかし，金属の原子価に与える影響についてはいまだに明らかになっておらず、不安定な原子価を安定化させることができれば，新たな触媒開発の設計に寄与できると期待する．そこで，本研究ではゼオライトベースで Cr 原子価を制御する手法を見出し，それらのプロパン脱水素反応に対する C-H 結合活性について検討した．

2. 実験

MFI 型ゼオライト（Silicalite-1，ZSM-5 (Si/Al=30, 50, 100)）は，Tetrapropylammonium hydroxide（TPAOH）を有機構造規定剤として含む合成ゲルを水熱合成することにより調製した．種々のゼオライトを，$Cr(NO_3)_3$ の水溶液中に含浸し，乾燥と焼成を経て，金属含有ゼオライト触媒を得た．また、Silicalite-1 を $Cr_2(SO_4)_3$, $CrCl_3$，$Cr(acac)_3$，$Cr(OAc)_3$ の水溶液中に乾燥と焼成を経て，金属含有ゼオライト触媒を得た. (Cr/Silicalite-1, Cr 担持量:0.1–30wt%)．

PDH 反応活性評価は、固定床流通式反応装置を用いて実施した．触媒 100 mg を，Ar+H_2 流通下 550 °C で前処理し，550 °C で反応ガス(C_3H_8/N_2 = 1.0/4.0mL min^{-1})を流通させて反応を行った．反応後のガスは，オンライン GC-TCD と GC-FID を用いて分析した．

3. 実験結果および考察

すべてのゼオライト試料の粉末 X 線回折測定において，**MFI** 型構造に特徴的な回折パターンが確認され，Cr 種の含浸導入後も骨格構造を維持していることが確認された．UV-vis 測定により導入した Cr 種の状態を解析した結果，含有 Al 量に関わらず，Cr^{6+}および Cr^{3+}種に帰属されるピークが観測された．注目すべきことに，Cr 担持量に依存して Cr 種の原子価が変化し，比較的高い Cr 担持量の場合には Cr^{3+} を含む Cr_2O_3 に特徴的な緑色を呈する粉末が得られることを確認した．一方，Cr 担持量の低下に伴い試料は淡黄色-白色へと連続的に変化し，これは導入した Cr 種が Cr^{6+}として存在する割合が向上することが考えられる．つまり,ゼオライト表面に接する Cr 種の原子価は+6 価である一方，Cr 種の凝集もしくは Cr 種上へのさらなる担持・積層を経て形成したゼオライトに接触しない Cr 種は+3 価の原子価で存在すると考えられる．

異なる前駆体では，すべてのサンプルにおいて 300–500 °C に水素消費ピークが確認された．注目すべきことに $Cr(acac)_3$ は最も低温側に消費ピークが確認された. また, $Cr_2(SO_4)_3$,$CrCl_3$ では 500-700 °C に新たに孤立した Cr^{6+}の還元に由来する水素消費ピークが確認された [4]．この結果から Cr の状態が異なっていることが示唆された．硝酸クロム(Ⅲ)，酢酸クロム(Ⅲ)を用いた Cr 担持金属触媒の PDH 反応活性評価の結果を Fig. 1a,b に示す．硝酸クロム(Ⅲ)を担持したサンプルでは、初期活性の転換率 28%、C3=(プロピレン)の収率 26%を示した．酢酸クロム(Ⅲ)では，初期活性の転換率 18%、C3=(プロピレン)の収率 18%を示した．このことから前駆体の違いにより,Cr の状態が異なることで反応活性に違いが生じていると考えられる．

Cr 原子価により C-H 結合活性が大きく異なることを見出した．

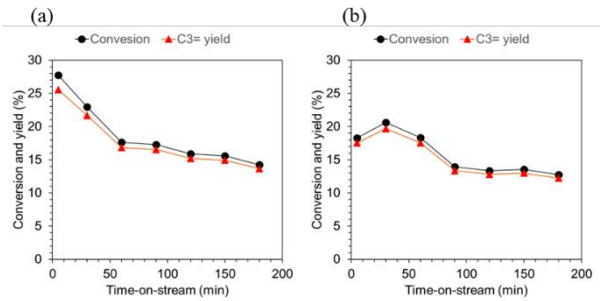


Fig. 1 Catalytic performance of 1 wt% metal-supported (a) $Cr(NO_3)_3$/Silicalite-1 in PDH reaction.. (b) $Cr(OAc)_3$/Silicalite-1 in PDH reaction.

1) Z. Qu, *et al.*, *Inorg. Chem. Front* **9**, 3096 (2022).
2) T. Yokoi, *et al., Chem. Commun*. **56**, 5913 (2020).
3) T. Yokoi, *et al.*, *Commun. Chem.,* **3**, 129 (2020)
4) D. He, *et al.*, *ChemCatChem.,* **10**, 5434 (2018).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Al ペアサイトを有するゼオライトの合成と Sr^{2+}イオン交換特性評価

（東北大*・東工大**）○今西 佳保*・藪下 瑞帆*・大須賀 遼太*・
真木 祥千子*・蟹江 澄志*・横井 俊之**・村松 淳司*

1. 緒言

ゼオライト骨格内の Si 原子を Al 原子で置換することで電荷の不均衡が生じ、イオン交換能が発現する。したがって、骨格内の Al 原子位置を制御することは、イオン交換サイトの位置を制御することを意味する。図 1 に示すような $Q^4(2Al)$構造 ($Q^4(nAl) = Si(OSi)_{4-n}(OAl)_n$) は、Al 原子が対になった構造であり、2 価カチオンの交換に効果的な部分構造である。しかし、ゼオライト骨格内の Al 原子は静電的な相互作用により、互いに離れるようにして配置される傾向があるため [1]、ゼオライト骨格内への $Q^4(2Al)$構造の構築は困難である。本研究では、ゼオライトの水熱合成時に用いる原料の局所構造がゼオライト骨格中に転写されることに着目し [2]、$Q^4(2Al)$構造の構築を試みた。具体的には、錯体重合法により $Q^4(2Al)$構造を多く含む非晶質シリカ-アルミナ(SA)を調製した後、この前駆体を原料として水熱合成することで、$Q^4(2Al)$構造を多く含むゼオライトが合成可能であるかどうか検討した。

2. 実験

非晶質 SA (Si/Al = 2.5) は、既報の論文に沿って合成した [3,4]。**CHA** 型ゼオライトは、まず脱イオン水、NaOH 水溶液、*N*,*N*,*N*-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムヒドロキシド、SiO_2 (Carplex) の混合物を t_1 時間撹拌し、その後、非晶質 SA を加え、さらに t_2 (= 48 – t_1) 時間撹拌させたのち、このゲルを 170 °C で 5 日間水熱処理することで得た [4]。以降は、得られた試料を CHA-t_2 (t_2 = 0, 3, 6, 9, 12, 24) と表記する。さらに、$SrCl_2$ 水溶液でイオン交換した後、ICP-AES により Sr^{2+}交換量を測定することで、CHA-t_2 のイオン交換特性を評価した。

3. 結果および考察

XRD パターンから、CHA-t_2 はすべて **CHA** 型ゼオライトであると同定した。また、ICP-AES 測定により算出した各試料の Si/Al 比は、5.7–5.8 でほぼ一定であった。図 2 に、CHA-t_2 の ^{29}Si MAS NMR スペクトルのピーク面積比から求めた、各試料の $Q^4(2Al)$と $Q^4(1Al)$の割合を示す。$Q^4(2Al)$の割合は t_2 = 0 から t_2 = 9 まで増加するに伴い 14% から 23%まで増加したが、t_2 = 12, 24 では減少し、15%となった。本研究では、t_2 を変化させることで合成ゲル中の $Q^4(2Al)$構造の保持状態を最適化し、ゼオライト骨格内への $Q^4(2Al)$構造の構築を試みた。$t_2 \leq 9$ では t_2 を増加させるに従い液相中への $Q^4(2Al)$種の供給量が増加することで、ゼオライト骨格内に導入される $Q^4(2Al)$種の割合が増加したが、$t_2 > 9$ では液相中に供給された $Q^4(2Al)$種の分解が進行したことでゼオライト骨格内への導入量が減少したと考えられる。2 価カチオンに対するイオン交換能を評価するため、各試料に対し Sr^{2+}イオン交換処理を行ったところ、最も $Q^4(2Al)$の割合が高かった CHA-9 は、最も高い Sr^{2+}交換量を示した (50 mg g_{CHA}^{-1})。以上から、合成ゲル中の $Q^4(2Al)$構造の保持状態の制御により、ゼオライト骨格内に含まれる $Q^4(2Al)$構造の比率および Sr^{2+}交換能の制御が可能であることが明らかとなった。発表では、本手法により **MOR** 型ゼオライトを合成した結果についても報告する。

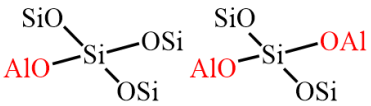


図 1. $Q^4(1Al)$構造（左）および $Q^4(2Al)$構造（右）

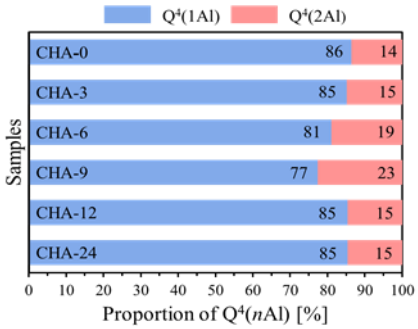


図 2. 各試料中の $Q^4(1Al)$と $Q^4(2Al)$の比率

1) E. Dempsey, G. H. Kuehl, D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 387–390.
2) T. Nishitoba, N. Yoshida, J. N. Kondo, T. Yokoi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, **57**, 3914–3922.
3) T. Xiao, M. Yabushita, T. Nishitoba, R. Osuga, M. Yoshida, M. Matsubara, S. Maki, K. Kanie, T. Yokoi, W. Cao, A. Muramatsu, *ACS Omega*, 2021, **6**, 5176–5182.
4) M. Yabushita, Y. Imanishi, T. Xiao, R. Osuga, T. Nishitoba, S. Maki, K. Kanie, W. Cao, T. Yokoi, A. Muramatsu, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 13301–13304.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

調製法の異なるチタノシリケートに対する酸処理の触媒反応への影響

（東京工大*・産総研**）○山田 駿介*・保田 修平*・松本 剛*・野村 淳子*・今 喜裕**・横井 俊之*

1. 緒 言

MFI 型チタノシリケート（TS-1）は、過酸化水素によるクリーンな酸化反応プロセスの触媒として盛んに応用されている[1]。TS-1 は、酸処理によって、ゼオライト骨格に組み込まれなかった Ti 種を除去でき、触媒性能を向上させることができる[2]。

TS-1 への酸処理に関する検討はこれまで種々なされており、ノウハウ的な手法で実施されていることが多い。過酷な条件であればあるほど骨格内 Ti 種も除去されてしまうばかりか、結晶性も低下させてしまう。酸化反応に有効な Ti 種を残し，悪影響を及ぼす Ti 種のみを効率的に除去する手法の開発が求められている。本研究では、Si/Ti 比を変化させた以外は条件を同一にして各種 TS-1 を作成し、酸処理によってその構造及び1-ヘキセンのエポキシ化反応に与える影響を検証した。

2. 実 験

2.1 TS-1 の合成

TS-1 の合成原料としてテトラエトキシシラン(TEOS)、テトラブトキシチタン(TBOT)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）を使用した。原料モル比を 1 TEOS : *x* TBOT : 0.12 TPAOH : 16 H_2O (*x* = 0.010, 0.012, 0.014, 0.020, 0.033) とし、170 °C、5 日間水熱合成のち焼成により合成した（仕込み Si/Ti モル比としては 30, 50, 70, 85, 100、各々Entry 1～5 と表記 Table 1)。酸処理として 6 M HNO_3 aq を TS-1 に加え、20 時間還流した。

2.2 1-ヘキセンのエポキシ化反応

各 TS-1 (10 mg)、1-ヘキセン (1 mmol)、H_2O_2 (1 mmol)、アセトニトリル (2 mL)を加え、30 ℃で反応させ、反応初期における Ti 1 モル辺りのエポキシの生成モル量を単位時間で割った TOF (h^{-1})を用いて反応性を比較した。

3. 結果と考察

X 線回折パターンより、得られた各試料は MFI 構造を有していた。また、酸処理前後の ICP-AES による Si/Ti 比の測定結果を Table1 に示した。Si/Ti=30-85 の Entries 1-4 に関しては、酸処理前後で Si/Ti 比が同等程度であったのに対し、Entry5 では、Ti が大幅に除去されたことがわかった。Entries 1-5 の各 TS-1 酸処理前後での 1-ヘキセンのエポキシ化反応結果を Figure 1 に示した。酸処理前の Entry 2 が最も反応活性が高く、TOF は 53 を示した。UV スペクトルより、Entry 2 の酸処理前試料は 250nm にブロードなピークが観測された。このピークは八面体配位の Ti 種に起因するとされており、この Ti の構造がエポキシ化反応をアシストしている可能性が示唆された[3]。

Table 1 Si/Ti molar ratio of the TS-1 before and after the acid treatment.

Entry	Si/Ti[a] preparation	Si/Ti[a] before	Si/Ti[a] after
1	30	41	51
2	50	45	45
3	70	58	63
4	85	71	71
5	100	88	339

[a] Determined by ICP-AES

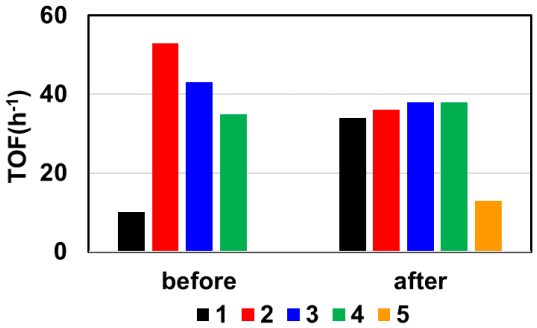


Figure 1. Catalytic performances of the TS-1 samples before and after acid treatment.

一方、Entry 5 では酸処理前ではほとんど反応活性がなく、TOF は 0.3 であった。酸処理により Ti 量が大幅に減少したが、TOF は 13 に向上した。Ti 量は非常に少ないが、エポキシ化反応の活性点となる Ti 種が TS-1 中に残存していることがわかった。

Entry1 では酸処理後に反応活性が向上した（TOF: 10 から 34)。これは、ゼオライトの骨格内に組み込まれなかった Ti 種が酸処理により除去されたためと考えられる。Entries 1-4 は、酸処理を実施することで、同等の反応活性を示すことが明らかとなった。また、Entries 1-4 の酸処理後試料における UV スペクトルでは、いずれも同様なピーク形状を示した。以上から、骨格外の Ti 種が酸処理により除去され、骨格内 Ti だけが残存したことにより、各 TS-1 中の Ti 周辺構造が均一化されていると考えられる。

1) T. Tatsumi *et al*, *J. Am. Chem. Soc*. 130, 10150 (2008).
2) W. Yang *et. al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* 314, 110862(2021)
3) J. Yu *et. al.*, *Chin. J. Catal.,* 42, 2189 (2021)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

8員環ゼオライトの合成および細孔特性に及ぼす界面活性剤添加効果

（東京工業大[*1]）○上舘 和史[*1]・伊賀 悠大[*1]・陸 遥[*1]・澤田 真人[*1]・松本 剛[*1]・保田 修平[*1]・野村 淳子[*1]・横井 俊之[*1]

1. 緒 言

規則的な多孔性構造を有するゼオライト材料は，不均一系触媒材料として注目を集める材料である．近年，Methanol-to-Olefin (MTO)反応に代表される様々なゼオライト触媒材料開発に関する研究が行われており，特に重要化成品原材料であるエチレンやプロピレン等の低級オレフィンを高効率で与え得る触媒材料が注目を集める．数ある触媒材料の中でも，8 員環細孔構造を持つ小中員環型ゼオライト触媒は，低級オレフィン選択性が高いことが知られており，中でも DDR 型ゼオライトは有望視される材料の一つである．しかし同時に，他の小員環型ゼオライト触媒同様に細孔閉塞に伴う触媒失活が克服すべき課題の一つである．

最近我々は，小員環型 AEI 型アルミノシリケートゼオライト[1]および中員環型CON型ボロアルミノシリケートゼオライト（CIT-1）触媒[2]において、それぞれの合成ゲル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）を共存させる手法を駆使することで，それぞれのゼオライト触媒の粒子形態および Al 分布を制御可能であり，Propylene-to-Butene および MTO 反応触媒寿命を伸長化することが可能であることを報告している．同様の手法は，DDR 型ゼオライトを用いた MTO 触媒開発においても有効であると期待される．

そこで本研究では，DDR 型ゼオライト(ZSM-58)触媒[3]の形成と，基礎物性および MTO 触媒特性に，合成ゲル中における CTAB の共存が及ぼす効果に関して明らかにするべく検討を行なった．

2. 実 験

有機構造規制剤である Methyltropinium iodide (MTI)は既報に従い合成した[4]．続いて、既報[3]を参考に Cab-O-Sil (M7D, Si 源), $Al_2(SO_4)_2$ (Al 源)，NaOH, MTI，CTAB，および 6wt% DDR 型ゼオライト(seed)を含む合成ゲル（仕込み Si/Al 比: 30-400, CTAB/Si 比: 0, 0.01）を調製し，160 ℃で 2 日間水熱合成を行った．得られた試料をアンモニウムイオン交換した後，600 ℃ で 6 時間焼成した．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 NH_3-TPD により測定した．

3. 結果と考察

得られた試料の XRD パターンを図 1 に示す．CTAB 共存(ZSM-58_C)および非共存の合成ゲルより調製した試料(ZSM-58)いずれの場合においても DDR 型ゼオライト構造に特徴的回折パターンが得られ，合成ゲル中への CTAB の共存は，DDR 型構造の形成を阻害しないことを確認した．

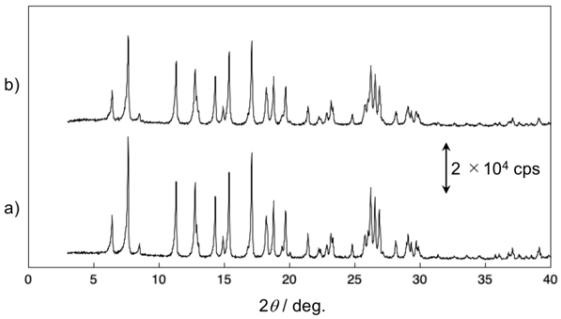


図 1. a) ZSM-58 および b) ZSM-58_C の XRD パターン．

図 2 に示す SEM 画像より，ZSM-58_C の方が ZSM-58 と比較して微粒子化していることを確認された.また，表 1 に示す ZSM-58(_C)の基礎物性測定結果より, ZSM-58_C の方が ZSM-58 よりも外表面積が増大していることが確認された．これらの結果から，合成ゲル中における CTAB の共存が, ZSM-58 の結晶化過程に顕著な影響を及ぼすことが示唆された．当日は，これら結晶化過程に及ぼす影響と，MTO 触媒特性に現れる影響に関する詳細を議論する．

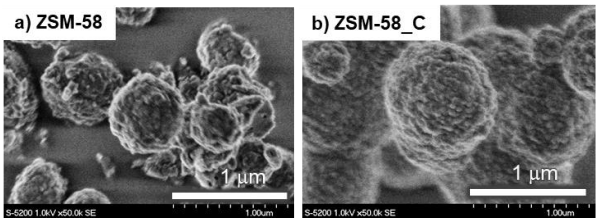


図 2. a) ZSM-58 および b) ZSM-58_C の SEM 画像

表 1. ZSM-58(_C)の Si/Al 比，酸量，および細孔特性

Sample	Si/Al[a]	酸量[b]	比表面積[c]	細孔容積[c]	外表面積[c]
	-	/mmol (g-cat)$^{-1}$	/m^{2}g^{-1}	/cm^{3}g^{-1}	/m^{2}g^{-1}
ZSM-58	38	0.102	375	0.131	40.4
ZSM-58_C	33	0.103	400	0.131	67.8

a: ICP, b: NH_3-TPD, c : N_2 adsorption

1) T. Yokoi, *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **11**, 5839 (2021).
2) T. Yokoi, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**, 1733 (2022).
3) E. Hayakawa, *et al.*, *Int. J. Chem. Eng.*, **11**, 6 (2020).
4) E. Hayakawa, *et al.*, *Membranes*, **11**, 623 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Utilization of biomass

[1B01-1B03] Utilization of biomass (1)

Chair:Kiyotaka Nakajima(Hokkaido Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 9:30 AM - 10:15 AM Room-B (12C Conf. room)

[1B01] Acrylic acid synthesis from lactic acid catalyzed by K-type zeolite

○Ikuya Watanabe[1], Kazuya Imamura[1], Ayumu Onda[1] (1. Kochi Univ.)

9:30 AM - 9:45 AM

[1B02] Sodium containing hydroxyapatite catalyst for dehydration reaction of lactic acid into acrylic acid

○Momoka Inui[1], Yuki Matsuura[1], Shuhei Ogo[1], Kazuya Imamura[1], Ayumu Onda[1] (1. Kochi University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1B03] Analysis of specific acid sites on WO_3/Al_2O_3 catalyst for gas-phase dehydrogenation of glycerol

○RYUICHI KANAI[1,2], Fuyuki Yagi[1], Hiroki Miura[2], Tetsuya Shishido[2] (1. Chiyoda Corporation, 2. Tokyo Metropolitan University)

10:00 AM - 10:15 AM

©The Japan Petroleum Institute

ゼオライトの構造及びアルカリ金属種が乳酸変換に与える触媒特性の解明

（高知大学・恩田研）　○渡邊（わたなべ）　郁也（いくや）・今村（いまむら）　和也（かずや）・恩田（おんだ）　歩武（あゆむ）

1.　緒言

工業的に重要な化学物質であるアクリル酸は石油由来のプロピレンの選択的酸化によって合成されている．本研究では，持続可能な社会を目指す研究の一環として，乳酸の脱水反応によるアクリル酸合成に注目した．乳酸変換には触媒としてハイドロキシアパタイトやゼオライトが有効であることが報告されている [1, 2]。また，イオン交換サイトにアルカリ金属種を持つ K-MFI (Si/Al = 14)ゼオライトは転化率 96 %，アクリル酸選択率 81 C_%と高い選択率が報告された [2]。本研究は，ゼオライトのアルカリ金属種と構造的特徴が乳酸変換に与える影響を解明することと，既報を超えるアクリル酸選択率を示す触媒の開発を目的とした．

2.　実験

ゼオライトは，参照触媒及び東ソー株式会社製の BEA (12, 20)と MFI (12, 15, 20, 45)を用いた。イオン交換は，H 型のゼオライトを NaOH 水溶液または KNO_3 水溶液で行い，洗浄し得られた触媒は 100℃で一晩乾燥させた．サンプルは XRD，ICP，BET で分析した．触媒反応には常圧固定床流通式反応装置を用い，反応温度 350 ℃, N_2 雰囲気下（30 ml min^{-1})で，38 wt%の乳酸水溶液を 1 mL h^{-1} 供給した．生成物は GC-FID，HPLC で分析した．結果は，触媒量 0.2 g, (*0.5 g)で流通時間 4 h の値を示した。

3.　結果及び考察

アルカリ金属が乳酸変換に与える影響を解明するため，様々なカチオン型ゼオライト触媒による乳酸変換を行った．表 1 より，H 型ゼオライト触媒は，いずれもアクリル酸は生成せず，アセトアルデヒドが主生成物であった．一方，Na-BEA (14)と Na-MFI (12)は，アセトアルデヒド選択率が減少し，アクリル酸選択率がそれぞれ 36 C_%と 51 C_%であった．また，K 型ゼオライトは，アクリル酸選択率がさらに増加し，K-MFI (12)触媒で 83 C_%であった．

表 1 各種ゼオライト触媒を用いた乳酸変換

Catalyst	Conversion (C_%)	Selectivity (C_%)	
		Acrylic acid	Acetaldehyde
H-BEA (14)	100	0.9	60
H-MFI (12)	96	0.5	44
Na-BEA (14)*	95	36	16
Na-MFI (12)	99	51	20
K-BEA (14)	98	43	23
K-MFI (12)	99	83	10

ゼオライトの Si/Al 比が生成物選択性に与える影響を解明するため，様々な K-MFI 触媒(Si/Al=12, 15, 20, 45)および K-BEA 触媒（Si/Al=14，20)を用いて乳酸変換を行った。図 1 より，K-MFI 触媒では，Si/Al 比が低いほどアクリル酸選択率が高く，アセトアルデヒド選択性が低かった．K-BEA 触媒でも同様に，Si/Al 比が低いほど高いアクリル酸選択率を示した．また，Na 型ゼオライトでも同じ傾向を示した（not shown data）．よってイオン交換サイトが比較的近い間隔であるゼオライト表面が，アクリル酸生成に有効であることを示唆していると考えられる．

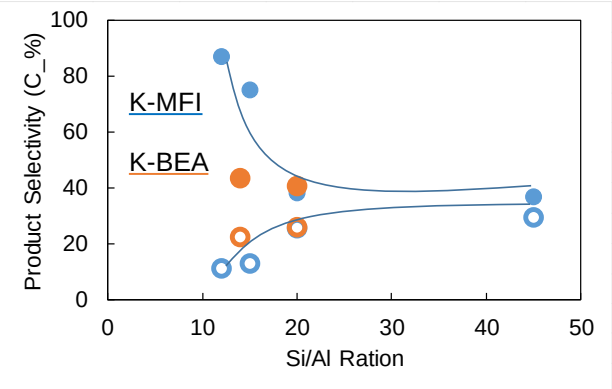


図 1.　Si/Al 比と生成物選択性の関係：アクリル酸（closed），アセトアルデヒド（opened）

1) Y, Matsuura, A. Onda, K. Yanagisawa, *Catal. Commun.*, **48**, 5-10, (2014)
2) B. Yan, L. Tao, A. Mahmood, *ACS Catal.*, **7**, 538-550 (2017)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Na 含有ハイドロキシアパタイト触媒を用いた 乳酸からアクリル酸への脱水反応

（高知大学）○乾 桃佳（いぬいももか）・松浦友輝（まつうらゆうき）・小河 脩平（おごうしゅうへい）・今村和也（いまむらかずや）・恩田歩武（おんだあゆむ）

1. 緒言

近年，石油資源への強い依存や環境問題への配慮から，バイオマス資源への代替が期待されている．本研究室では，乳酸の一分子脱水反応でアクリル酸が生成する過程で，ハイドロキシアパタイト触媒の有効性を初めて明らかにした[1]．また，最も高いアクリル酸収率 78C-%を示した非化学量論比の 8NaHAP_水熱法（Ca/P=1.55）触媒は，Na を Ca に対して 8 mol%含み，その Na 含有量がアクリル酸選択率に影響を与えることを報告した[1]．このことから，HAP に Na を多く導入することや Na 以外の金属イオンを導入することにより，触媒特性の向上が期待される。しかし，従来の水熱合成法では，Na を含有率 8 mol%以上導入すること，及び Na 以外の金属種の導入は比較的難しい。そこで本研究では，新たな固相法に基づいた方法による，様々なアルカリ金属種を含むハイドロキシアパタイト触媒の合成を目的とした。

2. 実験

2.1 触媒調製 本研究における固相法に基づいた HAP 合成法を以下に記す．$CaHPO_4・2H_2O$ と $Ca(OH)_2$ と NaOH を((Ca+Na)/P=1.67)の原子比で，エタノールとともに遊星型ボールミルに導入し，200 rpm, 30 min で撹拌した．得られたスラリーを乾燥，成型し，100℃で水蒸気処理した. そして, 触媒反応前に, 窒素気流中 500℃で熱処理した．Na 含有率は Ca に対して 0, 5, 10 mol%で調製し, 得られた触媒をそれぞれ CaHAP, 5NaHAP, 10NaHAP と表した．触媒粉末は XRD，ICP，BET，TEM を用いて分析した．

2.2 触媒反応 固定床流通式反応装置を用い，38 wt%乳酸水溶液，反応温度 350℃，N_2 雰囲気下(30 cm^3 min^{-1})で行った．生成物は HPLC，GC を用いて分析した．

3. 結果および考察

図 1.に本研究の固相法で水蒸気処理して合成した CaHAP, 5NaHAP, 10NaHAP 触媒の乳酸変換後の XRD パターンをそれぞれ示す．これらの触媒は，HAP-100 (市販)や従来の水熱法[1]で合成した 8NaHAP_水熱法と同等に単相のハイドロキシアパタイトのピークを示した。但し，ピーク強度が全体的に低く，結晶性が低いことが示唆された．CaHAP，10NaHAP の比表面積はそれぞれ 23, 12 m^2g^{-1} を示し，HAP-100 や，8NaHAP_水熱法の半分ほどの値であった．表 1.に，各ハイドロキシアパタイト触媒を用いた乳酸変換の結果を示す．いずれも流通時間 5 h の転化率および生成物収率である. CaHAP 触媒は，アクリル酸収率 44 %を示し，化学量論比の HAP である HAP-100 触媒と同程度であった．一方，5NaHAP 触媒と 10NaHAP 触媒はアクリル収率 70，80 %をそれぞれ示し，CaHAP 触媒より高いアクリル酸選択性を示した．これらの結果から，触媒調製法によらず，Na イオンを HAP に導入することによりアクリル酸選択性が高まることを明らかにした。また，本合成法により，今後，Na を含有率 8 mol%以上導入することや Na 以外の金属種を導入した HAP 触媒を合成すること，及び，更なるアクリル酸選択性の向上が期待される．

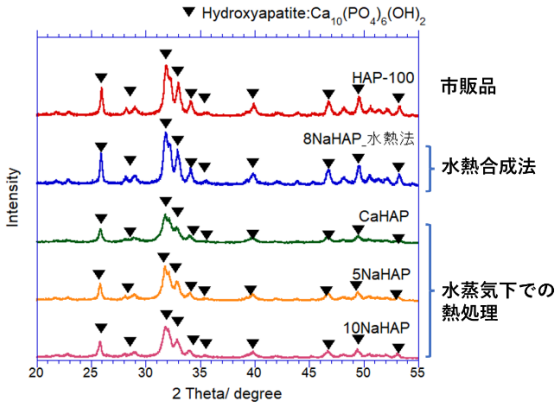


図 1.各種 HAP 触媒の乳酸変換後の XRD パターン

表 1.乳酸変換における各種 HAP の触媒評価

触媒	触媒量(g)	乳酸転化率(%)	生成物収率(%) AA	AD	PA	その他
HAP-100	1.0	100	45	14	2.1	39
CaHAP	2.0	65	44	19	1.3	0.2
8NaHAP_水熱法	1.0	90	78	6.0	0.6	4.5
5NaHAP	2.0	85	70	15	1.5	-
10NaHAP	2.0	92	80	7.0		-

(AA:アクリル酸, AD:アセトアルデヒド, PA:プロピオン酸)

1) Y. Matsuura, A. Onda, K. Yanagisawa, *Catal. Comm.***2014**, *48*, 5-10.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

グリセロールの気相脱水反応における WO_3/Al_2O_3 触媒の特異な酸点の解析

（千代田化工*・東京都立大**）○金井隆一(かないりゅういち)*,**・八木冬樹(やぎふゆき)*
三浦大樹(みうらひろき)**・宍戸哲也(ししどてつや)**

1. 緒言

グリセロールは C3 ケミカルのプラットホームとして重要である。例えば、グリセロール脱水反応により生成するアクロレインは機能性高分子等へ転換可能な基幹化成品の 1 つである。我々は、WO_3/Al_2O_3 がグリセロール気相脱水反応によるアクロレイン生成に対して高いアクロレイン収率と高い安定性を示すことを報告している [1]。本研究では NH_3-TPD およびグリセロール脱水反応の速度論的解析より、WO_3/Al_2O_3 がアクロレイン生成に対して高い収率ならびに高い耐久性を示す要因について考察した。

2. 実験

既報に従い、WO_3/Al_2O_3 触媒はパラタングステン酸アンモニウムを JRC-ALO-8 に含浸, 乾燥, 1123 K にて 3 h 焼成することで調製した [2]。NH_3-TPD は丹羽・片田らが報告した NH_3 吸着後水蒸気処理を行い物理吸着の NH_3 を除去する方法にて測定した [3]。また、片田らが報告したシミュレーション方法 [4] により WO_3 担持量の異なる WO_3/Al_2O_3 について酸強度の指標となる ΔH_{NH3} を算出した。グリセロール気相脱水反応は固定床流通式反応試験装置により行い、グリセロール転化速度から Eyring 式により反応の活性化エンタルピー($\Delta H^{\ddagger}$)および活性化エントロピー($\Delta S^{\ddagger}$)を求めた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各担持量の WO_3/Al_2O_3 の NH_3-TPD プロファイルを示す。WO_3 担持量によらずブロードなプロファイル形状を示し、担持量の増加とともにピークトップ温度は低温側へシフトした。NH_3 の総脱離量（総酸量）は WO_3 モノレイヤが Al_2O_3 表面を 100 % 被覆する担持量 18 wt% (3.6 W nm^{-2})付近で最大となった。この結果は、我々が以前に報告した WO_3/Al_2O_3 上における Amorphous WO_3 ドメイン間に生成するブレンステッド酸点の生成挙動と一致している [2]。また、中程度の強度の酸点（ΔH＝110~130 kJ mol^{-1}）と強い強度の酸点（>130 kJ mol^{-1}）の量は WO_3 担持量によらずほぼ一定なのに対して弱い酸点（108 kJ mol^{-1}）の量は総酸量と対応して変化したことから生成したブレンステッド酸点は弱い酸強度を有していると考えられる。

Fig. 2 に WO_3/Al_2O_3 および HZSM-5 によるグリセロール脱水反応について整理した $\Delta H^{\ddagger}$-$\Delta S^{\ddagger}$ plot を示す。多くの吸着、化学反応において $\Delta H^{\ddagger}$-$\Delta S^{\ddagger}$ plot の良好な直線性、すなわちエンタルピー-エントロピー補償(EEC)が成立することが報告されている。例えば片田らは様々な固体酸触媒によるトルエンの不均化反応、クメンのクラッキング反応等に EEC が成立することを示し、推定される律速段階と中間体（活性錯合体）の構造を提案している [5]。Fig. 2 から WO_3/Al_2O_3 および HZSM-5 によるグリセロール脱水反応について良い直線性が認められ EEC が成立していることが分かる。Fig. 2 の右上に位置する 13~18 wt% WO_3/Al_2O_3 は-$\Delta S^{\ddagger}$が小さいことから中間体と活性サイト（酸点）の相互作用が相対的に弱く中間体の自由度が大きいと考えられる。一方、左下に位置する ZSM-5 では、-$\Delta S^{\ddagger}$が大きいことから中間体が酸点に強く保持され、その自由度が小さいと考えられる。これらの結果は、アクロレイン収率および触媒の安定性が中間体と酸点の相互作用の強さならびに自由度によって影響されることを示唆している。

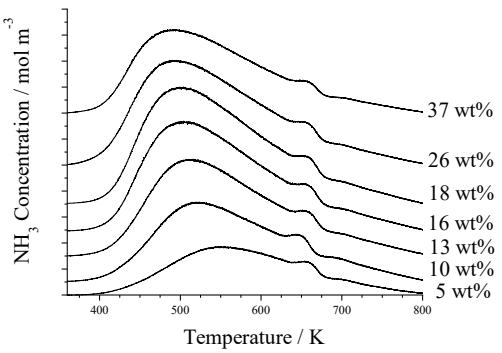


Fig. 1. NH_3 TPD profiles of WO_3/Al_2O_3 with various WO_3 loadings.

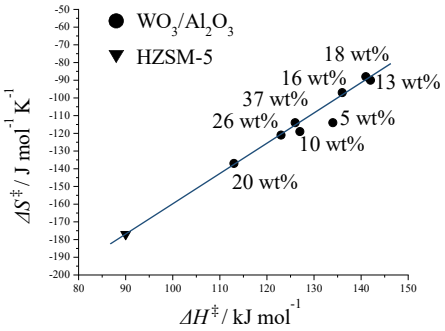


Fig. 2. $\Delta H^{\ddagger}$-$\Delta S^{\ddagger}$compensation plot for gas phase glycerol dehydration of glycerol over WO_3/Al_2O_3 and HZSM-5.

4. 参考文献

1) T. Shishido et al., *RSC Adv.*, **10**, 37538-37544 (2020)
2) T. Shishido et al., *ChemCatChem*, **6**, 2011-2020 (2014)
3) N. Katada, M. Niwa et al., *J. Phys. Chem*, **99**, 8812-8816(1995)
4) N. Katada et al., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5969-5977(1997)
5) N. Katada, et al., *Catalysis Communications*, **102**, 103-107(2017)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Utilization of biomass

[1B04-1B06] Utilization of biomass (2)

Chair:Ayumu Onda(Kochi Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 10:30 AM - 11:15 AM Room-B (12C Conf. room)

[1B04] Alkaline earths titanate mixed metal oxides for sugar conversion

○Daniele Padovan[1], Hideki Kato[2], Kiyotaka Nakajima[1,3] (1. Institute for Catalysis (ICAT), Hokkaido University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, 3. MIRAI, JST)

10:30 AM - 10:45 AM

[1B05] Development of Zn-supported ZSM-5 catalyst for selective synthesis of *p*-xylene from isobutanol -effect of modification of acid sites located on external surface of zeolite-

○Taisuke Kojima[1], Taiju Sakanushi[1], Takaaki Furuya[2], Kentarou Kimura[1], hiroyasu fujitsuka[3], teruoki tago[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Nippon steel engineering, 3. Kyoto university)

10:45 AM - 11:00 AM

[1B06] Solvolysis of benzyl phenyl ether in aqueous ethanol solution with a flowing system

○Kenkichi Taniguchi[1], Etty Nurlia Kusumawati[1], Hidetaka Nanao[1], Osamu Sato[2], Aritomo Yamaguchi[2], Masayuki Shirai[1,2] (1. Graduate School of Science and Engineering, Iwate University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

11:00 AM - 11:15 AM

©The Japan Petroleum Institute

Alkaline earths titanate mixed metal oxides for sugar conversion.

([1]ICAT, Hokkaido Univ.; [2]IMRAM, Tohoku Univ.; [3]MIRAI, JST) ○Daniele Padovan[1] ・ Hideki Kato[2] ・ Kiyotaka Nakajima[1,3,*]

In this work we explore the utility of barium titanates with different compositions for the selective dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF), an key intermediate for biomass-based commodity chemicals. Precise control on acidity and basicity by changing crystallization temperatures improved HMF selectivity.

Solid Lewis acid, Biomass conversion, HMF

nakajima@cat.hokudai.ac.jp (Kiyotaka Nakajima)

1. Introduction

Dehydration of glucose produces HMF that is an important key intermediate for biorefinery processes (Fig. 1). Conjugated Lewis acid-base pairs of phosphate/TiO_2 are effective for sugar dehydration in water.[1,2]. TiO_2 is characterized by weak Lewis acidic and basic characters, limiting the tunability of acid-base pairs. Barium titanate complex oxides have a higher basic character due to the presence of alkaline earth metal (Ba), greatly expanding the scope for the modification of Lewis acid-base properties. In this work, we modify the acid and base characteristic of barium titanates to increase in the HMF selectivity in glucose dehydration.

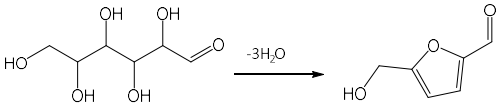


Fig. 1 Synthesis of HMF *via* glucose dehydration.

2. Experimental method

Barium titanates were prepared by amorphous metal complex (AMC) method, followed by calcination at different temperatures. The catalytic reactions were performed in a round bottom flask placed in a thermostated oil bath. Typically, a 2 mL of aqueous glucose solution (3 wt.%) and NaCl was heated with 100 mg of catalyst and 7 mL of methyl tetrahydropyran (MTHP) at 140 ºC for a set time. After the reaction, aliquots were analyzed by HPLC.

3. Result and Discussion

$BaTi_2O_5$ samples calcined at 600, 700 and 900 °C were examined in glucose dehydration. $BaTi_2O_5$@600 °C is an amorphous oxide consisting of amorphous BaO and amorphous TiO_2, while $BaTi_2O_5$@900 °C is present as a single phase (tetragonal phase) and fully crystalline material (Fig, 2). In contrast, $BaTi_2O_5$@ 700 °C is a mixture of various Ba-Ti oxides including tetragonal phase of $BaTi_2O_5$ (Fig. 2).

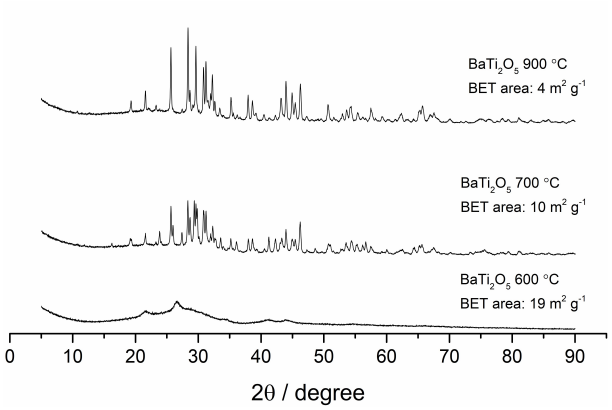


Fig. 2 XRD and surface area of $BaTi_2O_5$ samples.

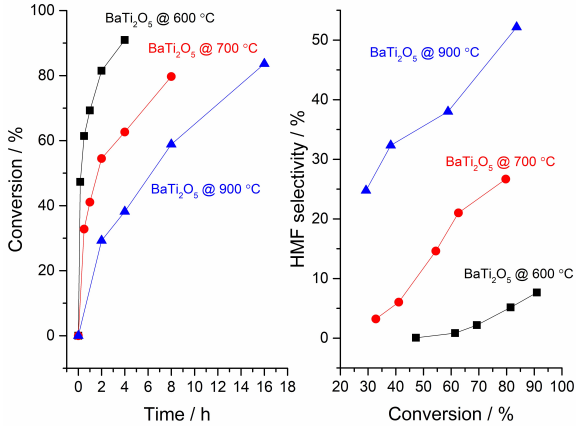


Fig. 3 HMF formation with $BaTi_2O_5$ calcined at different temperatures. (left) conversion vs time and (right) HMF selectivity vs conversion.

Crystallization temperature greatly influences catalytic performance of the resulting $BaTi_2O_5$. The rate for glucose conversion decreases as crystallization temperature increases (Fig. 3, left), which is in good agreement with the trend in their surface areas. Major differences were found when the values of HMF selectivity were plotted against those of glucose conversion (Fig. 3, right). $BaTi_2O_5$@600 °C showed low HMF selectivity, due to strongly basic and water-soluble BaO that promotes severe side reactions. In contrast, high HMF selectivity was obtained with $BaTi_2O_5$@900 °C. Such unique catalysis is simply attributed to original acid-base property of monoclinic $BaTi_2O_5$@900 °C. $BaTi_2O_5$@900 °C can be reusable without loss of original activity by simple calcination of the used catalyst in air after each run.

References

1) K. Nakajima *et al.*, *J. Phys.Chem. C*, **117**, 16028 (2013)
2) R. Noma *et al.*, *J. Phys.Chem. C*, **119**, 17117 (2015)

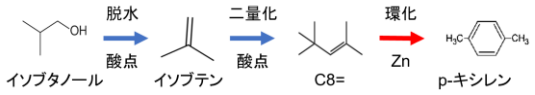
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

イソブタノールからの *p*-キシレン選択合成を指向した Zn 担持 ZSM-5 触媒の開発—外表面酸点不活性化処理の効果—

(東工大*・京都大**・日鉄エンジ***)○小嶋泰輔*，坂主大樹*，古屋貴章***，
木村健太郎*，藤墳大裕**，多湖輝興*

1. 緒言

本研究では、バイオマス成分の発酵により得られるイソブタノールを原料とし、*p*-キシレンの高収率生成を実現する触媒反応プロセスの開発を目指す。Scheme 1 に示したように，イソブタノールから芳香族を合成するためには，1)イソブタノールの脱水反応によるイソブテンの生成，および 2)イソブテンの 2 量化反応を進行させることで，C_{6+}の炭化水素を生成させると共に，3)C_{6+}炭化水素の環化・脱水素反応による芳香族生成を逐次的に進行させる必要がある。そこで，触媒には、MFI ゼオライトである ZSM-5 へ Zn を担持した Zn/ZSM-5 を用いた。本反応系において脱水・二量化活性を促進するため、ZSM-5 はゼオライト酸点を多く持つことが求められるが、外表面近傍の酸点上で主に進行する副反応のキシレン異性化反応 [2]も促進され、*p*-キシレン選択率の低下が引き起こされる。本研究の目的はイソブタノールからの *p*-キシレンの高収率合成であり、ゼオライト結晶外表面を不活性なアモルファス SiO_2 で修飾しキシレン異性化反応の進行を抑制することで、*p*-キシレン収率向上を図った。



Scheme 1 イソブタノール反応経路

2. 実験

生成 *p*-キシレンの異性化を抑制するために、ポリフェニルメチルシロキサン(PPMS)によるゼオライト外表面の不活性化処理を行った [3]。トルエン溶媒に PPMS、ZSM-5(Si/Al = 50、水澤化学工業製)を投入し、減圧乾燥と 550℃焼成により SiO_2 層を形成させた。同処理を 3 回実施後、修飾 SiO_2 量はゼオライトに対して約 15 wt%であった(SiO_2-ZSM-5 と略記)。SiO_2-ZSM-5 へ $Zn(NO_3)_2$ aq.を含浸し、乾燥・焼成処理を経て、Zn/ SiO_2-ZSM-5 を調製した。調製した Zn/SiO_2-ZSM-5 粉末を成形し、常圧固定床流通式反応器に充填し、空気雰囲気下、500℃、30 分の前処理を行った後、反応温度 450℃、イソブタノール分圧 4.2 kPa(N_2 バランス)、触媒接触時間 W/F = 1~15(g-cat h/(L-i-BuOH)で反応を実施した。このとき得られた各生成物はオンライン GC-FID により分析した。

3. 実験結果および考察

窒素吸着測定結果から、不活性処理後においてミクロ孔由来の窒素吸着量の減少は微小であり、*t*-法から求めた触媒外表面積が減少していた（14.5 → 7.5 m^2/g）ことから、細孔内性状は維持され、外表面近傍に SiO_2 が修飾されていることが示唆された。NH_3-TPD 測定の結果を Fig. 1 に示す。不活性処理を施した SiO_2-ZSM-5 において酸点量の減少を確認した。これは SiO_2 修飾量が 15 wt%であり、SiO_2 修飾量と外表面酸点の不活性化以上に酸点量が減少していたことから、細孔内部の酸点も一部不活性化された可能性が考えられる。不活性処理前後の試料（ZSM-5 と SiO_2-ZSM-5）へ Zn 担持した触媒を用い、イソブタノール転換反応を実施した結果を Fig. 2 に示す。外表面不活性処理を施すことで、芳香族収率は減少したがキシレン異性体内における *p*-キシレン選択率は大幅に向上した。芳香族収率の減少に関しては、酸点量の減少による二量化活性の低下が原因として考えられる。したがって、触媒量を増やし不活性処理前後における芳香族収率をそろえ、再度 *p*-キシレンの選択率を比較した。芳香族収率が約 50%の条件においても、Zn/ZSM-5 と比較し、Zn/SiO_2-ZSM-5 は高い *p*-キシレン選択率（収率 10.9%）が得られた。これは、外表面近傍の酸点が不活性されたことで、キシレン異性化反応が抑制されたためと考えられる。

1) Yu,L. Huang S. Zhang S. Liu Z. Xin W. Xie S. Xu L., *ACS Catal.* , **2**, 1203 (2012).
2) Jae,J. *et al*., *Journal of Catal* , **279**, 257 (2011).
3) Junhui L, *et al,* Catal. Sci. Technol., **6**, 4802 (2016)

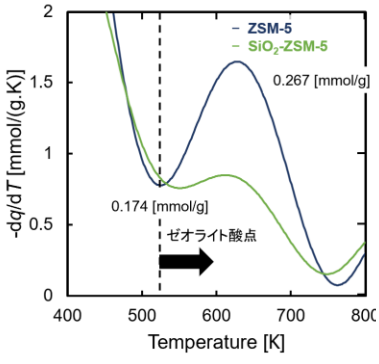


Fig. 1 不活性処理前後における昇温 NH_3 脱離量の変化

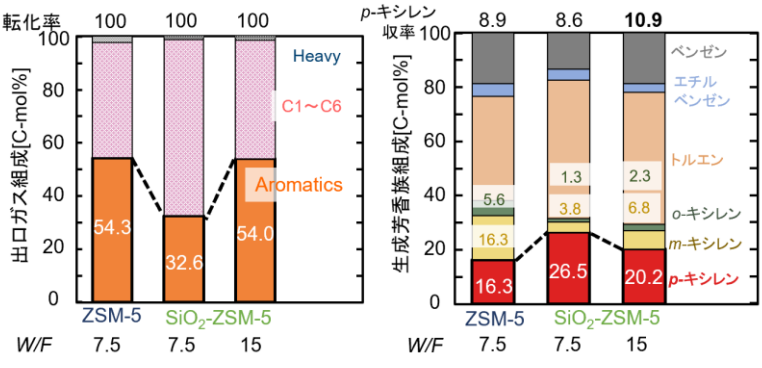


Fig. 2 ZSM-5 と不活性処理後 ZSM-5 における反応活性変化(Zn = 5 wt%、*W/F* = 7.5, 15)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

流通系反応器を用いるエタノール水溶液による ベンジルフェニルエーテルの連続加溶媒分解反応

(岩手大[*1]・産総研[*2]) ○谷口 賢吉[*1]・Etty Nurlia Kusumawati[*1]・七尾 英孝[*1]・佐藤 修[*2]・山口 有朋[*2]・白井 誠之[*1,*2]

1. 緒 言

多くの化成品原料が石油資源から生産されている。石油資源は枯渇性資源であり代替資源が将来的に必要とされる。持続可能な生産プロセス構築のための手法の一つとして木質バイオマスを出発物質とする化成品原料の合成が期待されている。木質バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンで主に構成されている。それぞれの成分を化成品原料へと変換する研究が多くなされている。セルロースやヘミセルロースは糖類などへの変換、リグニンは芳香族化合物などへの変換が広く研究されている。変換する手法として、強酸や多量の有機溶媒を用いない手法が環境負荷低減の観点から望まれる。我々はリグニンα-O-4結合部位モデル化合物であるベンジルフェニルエーテルをバッチ式の反応器を用いて高温のアルコール水溶液中で処理することで加溶媒分解が進行し有用な単環芳香族が高収率で得られることを報告してきた。[1]本研究では、連続的に反応を進行させることができる流通式反応器による分解を検討し加溶媒分解挙動を調べた。

2. 実 験

反応は流通式反応装置を用いて行った。肉厚 0.7 mm、内径 1.78 mm、全長 10 m のステンレス製チューブをオーブン内に設置しシリンジポンプで溶液を送り所定の条件で処理した。反応溶液は、エタノール溶媒 (90 cm^3) に基質としてベンジルフェニルエーテル 0.6 mmol を溶解させ、水とエタノール溶液をそれぞれ別のシリンジポンプを用いて流通経路内に流し、任意の流量比で混合させた。二酸化炭素を添加する反応では、液体ポンプでシリンジポンプ内に液体の二酸化炭素を充填したのち、所定の流量で流し、水溶媒並びにエタノール溶媒と合流させた。流通系内全体の圧力は背圧弁で調整した。反応物は直接回収しガスクロマトグラフ(GC-FID)にて分析した。

3. 結果と考察

反応温度 623 K、系内圧力 40 MPa、水 0.94-1.0 cm^3/min、エタノール溶液 0.47-0.5 cm^3/min、二酸化炭素 0-0.1 cm^3/min の条件でそれぞれ処理した。反応溶液は十分量流路内に流した後に採取を開始し所定の時間ごと同条件で複数回採取することで定常状態に達していることを確認した。二酸化炭素を添加しない条件では加溶媒分解物（ベンジルエチルエーテル、ベンジルアルコール、フェノール）収率が 37%であったのに対して、二酸化炭素を添加することで45%まで収率が向上した。水素化分解（熱分解）物であるトルエンは二酸化炭素の添加によって 14%から 3%まで収率が低下し生成が抑制された。バッチ式反応では水 2 cm^3、エタノール 1 cm^3 の溶媒中で 15 min、623 K 処理すると加溶媒分解物は 44%、トルエンは 12%生成した。流通式反応器を用いた際、二酸化炭素の添加により酸触媒反応である加溶媒分解を促進され、バッチ式と同等の加溶媒分解物が得られた。次に反応温度 573-673 K、系内圧力 40 MPa、水 0.47 cm^3/min、エタノール溶液 0.235 cm^3/min、二酸化炭素 0.05 cm^3/min の条件で処理した。結果を **Figure 1** に示す。573 K では加溶媒分解によってベンジルエチルエーテル 3%、ベンジルアルコール 11%、フェノール 19%が得られた。水素化分解によるものと考えられるトルエンも 1%得られた。一方でベンジルフェノール 12%が二量体生成物として得られた。これはベンジルフェニルエーテルが高温条件下でラジカル開裂しベンジルラジカルとフェノキシラジカルが生成、再結合することで生成したものと考えられる。[2]反応温度を 598 K に上げると、単環芳香族であるベンジルエチルエーテルは 4%、ベンジルアルコールは 11%、フェノールは 28%、トルエン 7%が得られ収率がそれぞれ向上した。二量体生成物であるベンジルフェノール収率も増加し 20%生成した。さらに温度を高くすると単環芳香族の収率は減少傾向を示した。

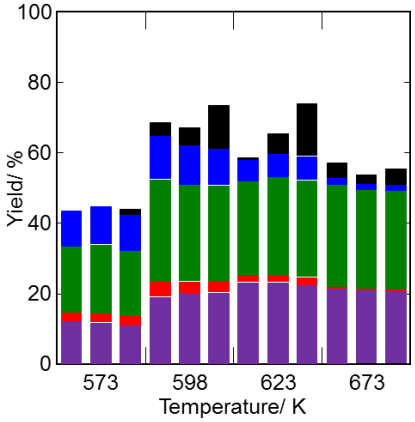


Figure 1. 反応温度による生成物収率への影響
ベンジルエチルエーテル(■)、ベンジルアルコール(■)、フェノール(■)、トルエン(■)、ベンジルフェノール(■)
反応温度 573-673 K、系内圧力 40 MPa、水 0.47 cm^3/min、エタノール溶液 0.235 cm^3/min、二酸化炭素 0.05 cm^3/min.

参考文献

1) Taniguchi et al., *Green Chem.*, 2021, **23**, 1658-1664.
2) Güvenatam et al., *J. Mol. Catalysis A: Chemical* 2015, **410** 89-99.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Utilization of biomass

[2B10-2B11] Utilization of biomass (3)

Chair:Tetsuya Fukunaga(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B10] [Invited] Co-processing of biomass resources in catalytic cracking process – Reaction analysis with experiments and machine learning –

○Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

1:00 PM - 1:45 PM

[2B11] Effect of adding triglyceride in the catalytic cracking reaction of bio-oil

○Yoko Tanaka[1], Mitsumasa Osada[1], Hiroshi Fukunaga[1], Nobuhide Takahashi[1], Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

1:45 PM - 2:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

接触分解プロセスにおけるバイオマス原料のコプロセッシング
—実験及び機械学習を用いた反応解析—

（信州大）○嶋田（しまだ） 五百里（いおり）

1. 緒言

石油資源の代替に向けた再生可能エネルギーの中でもバイオマス資源は炭素を含むことを特徴とし、特に液体燃料や化学品原料などの炭素が不可欠な用途での利用が期待される。しかし、木質バイオマスを液化して得られるバイオオイルは含酸素率が高く、燃焼熱が低いことや安定性が低いことが課題である。そこで、バイオオイルを脱酸素化し、バイオマス中の炭素資源を効率的に炭化水素に転換する技術が求められている。その方法としては主に水素化処理プロセスが研究・開発されているが、高圧水素を用いるプロセスはコストが高い。一方、水素雰囲気を用いない場合には CO_2 や CO としての脱酸素化が進行しやすく、炭素損失につながる。すなわち、バイオマス資源の安価かつ効率的な利用のためには非水素雰囲気下において H_2O としての脱酸素を可能にするプロセスの開発が必要と考えられる。

我々は残油流動接触分解（RFCC）プロセスでのバイオオイルと重質油の混合処理（コプロセッシング）に着目した。RFCC プロセスはゼオライト触媒を用いて常圧・不活性雰囲気下で重質油を分解する技術である。また RFCC プロセスで進行する反応の一つに水素移行反応があり、これは水素供与体と水素受容体の間の水素の授受反応である。バイオオイルと重質油の混合接触分解でバイオオイル中の含酸素化合物が水素受容体として働くことで、H_2O としての脱酸素化の進行が期待できる（Fig.1）[1]。本講演では、バイオオイルと重質油のモデル物質を用いた混合接触分解において、脱酸素反応機構に対する水素移行反応の寄与について検討した結果を紹介する。

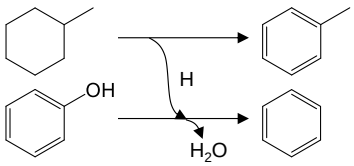


Fig. 1 Scheme of hydrogen-transfer deoxygenation in RFCC process. Oxygenates receive hydrogen species from hydrogen donors and produce H_2O.

一方、実際の重質油やバイオオイルは複雑な成分組成を持ち、その反応機構は極めて複雑である。特に水素移行反応は 2 分子間の相互作用であり、組み合わせの膨大さから反応ネットワークを極端に複雑化させる要因となる。複雑な反応の中で重要な相互作用を見出すことは困難であるが、我々はその手法として機械学習の利用を検討している。これまでに重質油の接触分解反応を対象にした研究において、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングにより線形回帰モデルの予測精度が向上することを確かめ、予測精度と解釈可能性の両方が高いモデル構築の可能性を示した [2]。本講演では重質油とバイオオイルの混合接触分解反応に対象を拡張し、重質油とバイオオイルの間の相互作用が影響する脱酸素反応生成物に着目して、機械学習を用いた生成物収率予測に取り組んだ結果を紹介する。

2. 実験による脱酸素反応機構解析

バイオオイルに含まれる含酸素化合物のモデル物質としてグアイアコールを用い、重質油中のパラフィン及びナフテンのモデル物質として *n*-ヘキサデカン及びテトラリンを用いて、混合接触分解反応試験を行った。Fig. 2 にはグアイアコールと *n*-ヘキサデカンの混合比を変えて行った反応試験における酸素基準収率を示す。ここで、酸素基準収率とは各生成物中に含まれる酸素量を原料中に含まれる酸素量で割った値である。

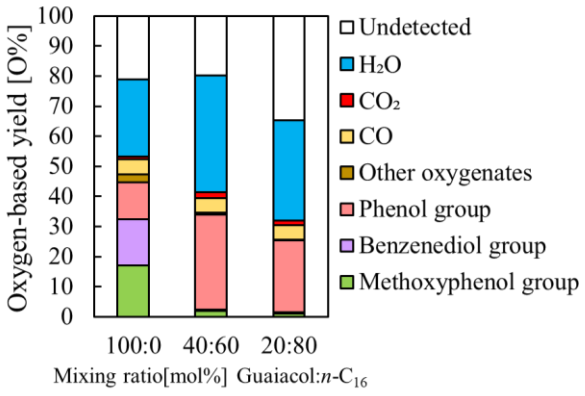


Fig. 2 Oxygen-based yield of reaction products from catalytic cracking of various guaiacol/*n*-hexadecane mixtures (500 °C, WHSV = 16 h^{-1}).

グアイアコール単独での反応に比べて、*n*-ヘキサデカンを添加することによりメトキシフェノール類、ベンゼンジオール類が急激に減少することから、脱

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

酸素反応の進行が確かめられた。さらに、その脱酸素反応は主に H_2O として進行した。これらの結果より、*n*-ヘキサデカンからの水素供与によって H_2O としての脱酸素化が促進されることが示唆された。

グアイアコールとテトラリンの混合接触分解において、接触時間を変更した際の酸素基準収率の変化を Fig.3 に示す。接触時間の増加に伴いメトキシフェノール類（グアイアコールを含む）とベンゼンジオール類が減少し、フェノール類が増加した。この結果から、グアイアコールの脱酸素はベンゼンジオール、フェノールを経由して逐次的に脱酸素反応が進行することが示された。ただし、グアイアコールからベンゼンジオール、そしてフェノールまでの脱酸素は比較的速やかに進行するものの、フェノールから単環芳香族炭化水素への脱酸素反応は遅い。すなわち、水素移行反応による含酸素芳香族の脱酸素反応では、フェノールの脱酸素化が律速段階となることが示唆された。また、反応温度を 450 °C から 500 °C に上昇させると脱酸素反応はさらに速やかに進むものの、CO としての脱酸素経路も並行して進行することが確かめられた。

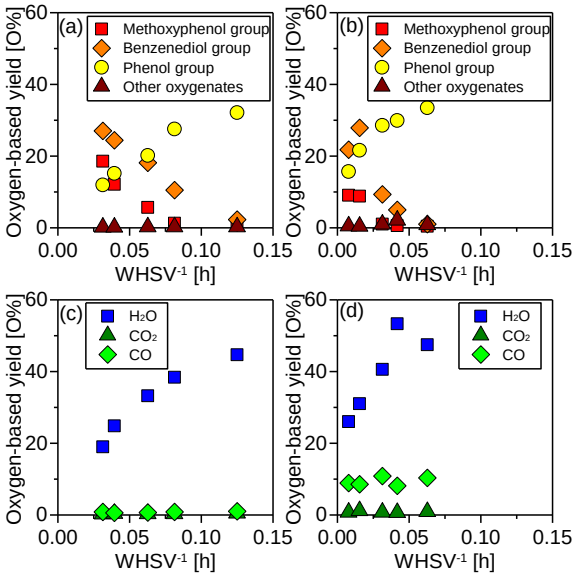


Fig. 3 Oxygen-based yield of reaction products from catalytic cracking of guaiacol/tetralin mixture (guaiacol:tetralin = 40:60 (mol%)) at different temperature. (a)(c) 450 °C. (b)(d) 500 °C.

3. 機械学習を用いた生成物収率予測

反応条件（反応温度及び接触時間）と原料組成から各生成物収率を予測する機械学習モデルの構築に取り組んだ。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。

Table 1 Descriptors used in model construction

Basic descriptors	
Temperature	T
Contact time	t
Feedstock concentration	X_i (i = 1 - 3)
Additional descriptors	
Concentration interaction	$X_i \cdot X_j$ (i, j = 1 - 3)
Arrhenius type temperature	$\exp(-E_a/RT)$
Reaction rate	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i$
	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i \cdot X_j$
Concentration change	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i \cdot t$
	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i \cdot X_j \cdot t$

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と比較した結果を Fig.4 に示す。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が大幅に向上することが確かめられた。さらに、H_2O 収率を目的変数とした Physics-based model では、影響の大きな特徴量としてグアイアコール単独反応に加えて *n*-ヘキサデカンやテトラリンとグアイアコールの相互作用に関連する項が選択された。一方、CO 収率を目的変数とした場合にはグアイアコール単独反応に関する特徴量のみが支配的となった。この結果は重質油とバイオオイルの間での相互作用が H_2O 生成に影響することを示唆しており、実験に基づいた反応解析結果の結論と一致する。すなわち、Physics-based model によって重要な反応経路を抽出できる可能性が示された。

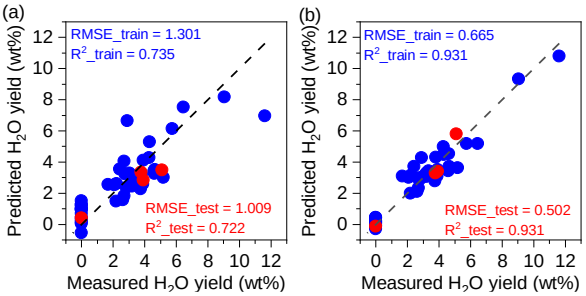


Fig. 4 Training (blue)/test (red) error plots with (a) only basic descriptors and (b)physics-based model.

1) I. Shimada, Y. Kobayashi, H. Ohta, K. Suzuki, T. Takatsuka, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **61**, 302 (2018).
2) 嶋田, 長田, 福長, 古山, 第 51 回石油・石油化学討論会, 1E14 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

バイオオイルの接触分解反応における油脂の添加効果

（信州大）○田中 葉子・長田 光正・福長 博・高橋 伸英・嶋田 五百里

1. 緒言

石油代替資源として注目されているバイオオイルは酸素含有量が高く燃焼熱が低いことから、輸送燃料や化学品原料としての利用のためには脱酸素化が必要である。その方法の一つとして、バイオオイルと重質油の混合接触分解がある。このプロセスでは、重質油がバイオオイルに水素を供与し、炭素損失のない H_2O としての効率的な脱酸素が達成できると示唆されている[1]。本研究では、持続可能な社会の実現に向けて、重質油をバイオマス資源の中で水素を豊富に持つ原料である油脂に置き換えることを考えた。

バイオオイルと油脂の混合接触分解では、芳香族炭化水素の収率が向上し、原料混合による相乗効果があることが確認されている[2]。さらに、油脂がバイオオイルに水素を供与することや、含酸素化合物の一部が油脂の分解を促進することが報告されているが、脱酸素の過程は明らかではない。原料混合による脱酸素の過程の変化を明らかにすることで、バイオオイルと油脂に含まれる炭素資源を最大限に利用するプロセスの構築が期待できる。そこで本研究では、原料混合による脱酸素反応過程の変化の解明を目的とし、バイオオイルと油脂の混合物を用いて接触分解反応試験を行った。

2. 実験

バイオオイルは、リグニン由来のバイオオイルモデル物質であるグアイアコール、セルロース・ヘミセルロース由来のバイオオイルモデル物質であるフルフラールを用いた。油脂は、主成分が飽和脂肪酸トリグリセリドからなるココナッツ油、不飽和脂肪酸トリグリセリドからなるヒマワリ油を用いた。原料を重量比 100:0、75:25、50:50、25:75、0:100 で混合し、固定床反応器を用いて接触分解反応試験を行った。触媒には石油精製で用いられる残油流動接触分解プロセス用平衡触媒を用い、N_2 雰囲気下、反応温度 500 °C、重量空間速度（WHSV）16 h^{-1}、通油時間 75 s とした。得られた生成物は GC-TCD、GC-FID、GC-MS、カールフィッシャー水分測定計を用いて分析し、反応前後の触媒層の重量差からコーク収率を求めた。

3. 結果および考察

バイオオイルとココナッツ油の混合接触分解により得られた炭化水素、含酸素化合物、CO, CO_2, H_2O の収率変化を図 1 に示す。グアイアコールでは、炭化水素や含酸素収率の油脂の添加効果は見られなかったが、CO としての脱酸素が抑制され、H_2O としての脱酸素が促進された。フルフラールでは炭化水素収率が理論値よりも増加し、含酸素収率が減少したことに加え、CO と H_2O としての脱酸素が促進された。それぞれの得られた生成物から、グアイアコールはココナッツ油からの水素供与により H_2O としての脱酸素が促進されたと考えられる。一方で、フルフラールは図 2 に示すように、ココナッツ油からの水素供与に加え、ココナッツ油から生成するオレフィンとの Diels-Alder 反応により H_2O としての脱酸素が促進されたと考えられる。また、ヒマワリ油を添加した際のほうが、原料混合の効果が大きくなることを確認した。以上の結果から、不飽和脂肪酸トリグリセリドと混合した方が、脱酸素が促進されやすいことが示唆された。

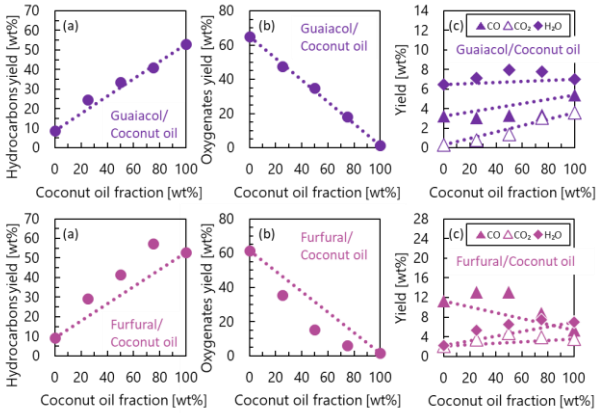


図1. バイオオイルとココナッツ油の混合接触分解における (a)炭化水素、(b)含酸素化合物、(c)CO,CO_2,H_2O の収率変化、点線は原料間の相互作用がないと仮定した場合の理論値

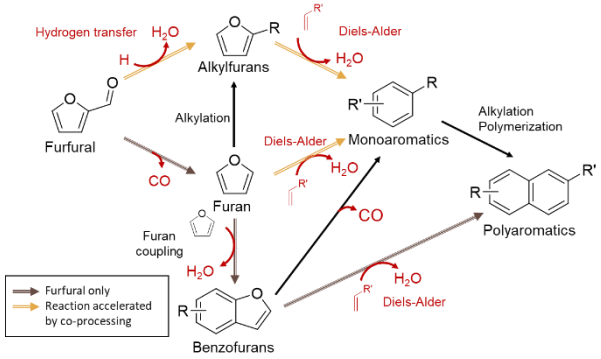


図2. フルフラールにココナッツ油を添加した際のフルフラールの脱酸素反応経路

1) Á. Ibarra *et al.*, *Ind. Ing. Chem. Res*, **55**, 1872-1880 (2016).
2) Z.Zhang *et al.*, *Energy Fuels*, **33**, 4389-4394 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Utilization of biomass

[2B12-2B15] Utilization of biomass (4)

Chair:Hiroyuki Imai(The Univ. of Kitakyushu)

Fri. Oct 28, 2022 2:15 PM - 3:15 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B12] Effect of reaction conditions on the formation of cyclic compounds in the jet-fuel production through decarboxy decomposition of triglycerides

○Ryota Sano[1], Kenji Asami[1], Haruki Tani[2], Yayoi Murakami[3], Kaoru Fujimoto[3] （1. The University of Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.）

2:15 PM - 2:30 PM

[2B13] Design of multifunctional catalyst for biojet fuels production from coconut oil

○Toshiya Tsunakawa[1], Kenji Kamiya[1], Eika W. Qian.[1] （1. Tokyo University of Agriculture and Technology Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering）

2:30 PM - 2:45 PM

[2B14] Development of carbon-supported Cu catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol under relatively low hydrogen pressure

○Hiroyasu Fujitsuka[1], Taku Hiraoka[1], Yuki Yamaguchi[1], Teruoki Tago[2], Motoaki Kawase[1] （1. Kyoto University, 2. Tokyo Institute of Technology）

2:45 PM - 3:00 PM

[2B15] Hydrogenation of methoxyphenol using supported metal catalysts in supercritical carbon dioxide

○Aritomo Yamaguchi[1], Yuka Murakami[1], Norihito Hiyoshi[1] （1. AIST）

3:00 PM - 3:15 PM

©The Japan Petroleum Institute

ジェット燃料粗油製造における
環状化合物生成におよぼす反応条件の影響

（北九州市立大*・環境エネルギー**・HiBD 研***）

○佐野凌大（さのりょうた）*，朝見賢二（あさみけんじ）*，谷春樹（たにはるき）**，村上弥生（むらかみやよい）***，藤元 薫（ふじもとかおる）***

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。我々は油脂類に固体触媒を用いて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を開発した。[1] そこで、この技術を応用し、廃食油からジェット燃料を製造するHiJET プロセスの開発を進めている。このプロセスは HiBD 法により粗油を製造し、次にこれを接触改質してジェット燃料油を得るという 2 段階からなっている。この粗油製造において製造規模を大きくすることで環状化合物の生成量が増加する課題が生じている。

本研究では、粗油製造段階における粗油に含まれる環状化合物の生成量に及ぼす反応条件の影響を調査することを目的とした。各反応条件を変えて反応を行い、環状化合物生成量への影響を調査した。

2.実験

実験は固定床流通式反応器を用いて行った。還元は温度 300 ℃(2 h)、400 ℃(1 h)、キャリアガス H_2(200 ml/min)で行った。反応条件は触媒 20 ml、温度 430 ℃、キャリアガス H_2(100 ml/min)、LHSV＝0.5 h^{-1}を基に各反応条件を変え反応を行った。トラップで捕集した液体生成物を生成油として回収しGC-MS 分析によって環状化合物の含有量を算出した。氷冷トラップにより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, CO_2を分析し、生成量を算出した。

3.結果と考察

反応条件の温度のみを変え反応を行った場合、温度を上昇させるに従い環状化合物の生成量が増加した。430 ℃以下の条件下では環状化合物の生成量が少ないものの、生成油には未反応物であるケトンや脂肪酸が多く含まれていることが分かった。430 ℃以下の場合では反応速度が遅くなることで環状化合物の生成が抑制されるとともに、生成油に未反応物が混合したと考えられる。430 ℃以上で反応を行った場合ではジェット留分の生成量が増加したものの、環状化合物の生成量も増加する結果となった。以上の結果から反応温度は環状化合物の生成量に影響を及ぼし、ジェット留分の生成量にも大きく影響することが明らかとなった。Fig.1 に反応温度を変えた場合の GC-MS 分析結果と生成油中の環状化合物の含有量を示す。

反応条件のガス流量を変え反応を行った場合では、流量を大きくするに従い環状化合物の生成量が低下した。流量にかかわらず生成油中のジェット留分に大きな変化は見られなかった。キャリアガスの流量を増加させることで環状化合物生成の原因とされる炭素ラジカルが還元されやすくなるため、流量増加にともない環状化合物生成量が低下したと考えられる。

反応条件の液空間速度のみを変え反応を行った場合では、液空間速度を大きくするに従いわずかに環状化合物生成量が低下したとともに、ジェット留分の生成量も低下した。環状化合物とジェット留分の生成量が低下した原因は液空間速度を大きくすることで触媒との接触時間が短くなり反応が進行しにくくなったためであると考えられる。

反応条件を変えた際の環状化合物生成量の差を比較すると、反応温度を変えた場合に及ぼす影響が大きいことが分かった。

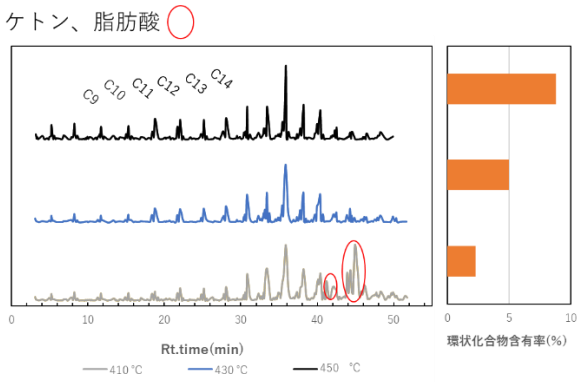


Fig.1　GC-MS 分析結果と生成油中の環状化合物含有量

4.結論

反応温度とガス流量が環状化合物生成量に影響を及ぼし、反応温度の影響が大きいことが分かった。

5.引用文献

[1] H. Tani, et al., Catal. Today, 164, 410 (2011).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ココナッツオイルからバイオジェット燃料製造のための多機能触媒の設計

(東京農工大学) ○綱川隼矢(つなかわとしや), 神谷憲児(かみやけんじ), 銭衛華(せんえいか)

1. 緒言

CO_2 排出による地球温暖化を抑制するために，航空業界は 2050 年までに CO_2 排出量を半分にまで削減することを目標として掲げている[1]. この目標を達成するためにバイオジェット燃料(SAF)の使用が必要不可欠である. SAF 製造法の一つに，活性金属を担持させた固体酸触媒を用いた植物油の水素化改質が行われている. しかし，高圧かつ大量の水素を消費している[2]. そのために，低圧かつ最小限の水素消費量で SAF 製造が可能な触媒の設計が重要となる. 本研究では，反応の際に水素を消費しない脂肪酸の脱炭酸サイト，炭化水素の異性化反応サイト，触媒失活抑制水素化サイトを合わせた多機能触媒を設計し，それを用いて規格外ココナッツオイル(CCO)から SAF を製造することを目指した.

2. 実験

Pt 系触媒は塩基性サイトを持つ酸性担体を用いて，初期湿潤含浸法によって調製した. 触媒の性能評価を行うために，固定床流通式反応器にて活性試験を行った. 原料として CCO およびラウリン酸メチルを用いて行った. 反応前に，触媒は水素化還元(400℃, 3 h)を行った. 得られた生成物を GC-FID, GC-TCD, GC-MS によって分析した.

3. 結果および考察

CCO の水素化改質では，350～400℃の反応温度でトリグリセリドがほぼすべて反応し，CO_2, H_2O, C_1-C_{19} の炭化水素，含酸素化合物(OC)，脂肪酸(FFA)が生成され，これをもとに Fig. 1 のような反応経路が確認された.

Fig. 2 には異なる塩基性触媒添加量を持つ Pt 系触媒を用いた際の脂肪酸および含酸素化合物の選択率(a), SAF 留分の C_7-C_{16} 炭化水素収率(b), 炭化水素異性化率(c), C_1-C_6 炭化水素収率(d)を示した. Fig. 2 (a)より，適度な塩基性サイト添加量は未添加触媒の場合と比較して，脱酸素活性が向上することがわかった. 塩基性触媒添加によって C_{11}/C_{12} 炭化水素選択率比が 1 より低かったことから脱酸素反応経路は脱炭酸反応(DCO)よりも水素化脱酸素反応(HDO)の方が優性となり，水素を消費する反応が行われていることがわかった. Fig. 2 (b)より，反応温度 400℃以外は塩基性触媒添加で収率が上昇した. これは，NH_3-TPD の結果でも，塩基性触媒にる酸性担体中の酸サイトの減少が見られ，(d)のように，過剰なクラッキング(CRA)を抑えていることがわかる. しかし，その酸サイトの被覆が(c)の異性化率を低下させていることもわかる. そのため，1 wt%の塩基性触媒添加量では他の担持量と比較して適度な酸サイトが存在し，異性化反応(ISO)を向上させたことが考えられる.

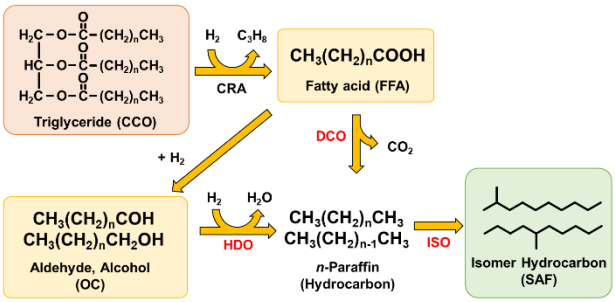


Fig. 1 Reaction pathway of CCO hydrotreatment.

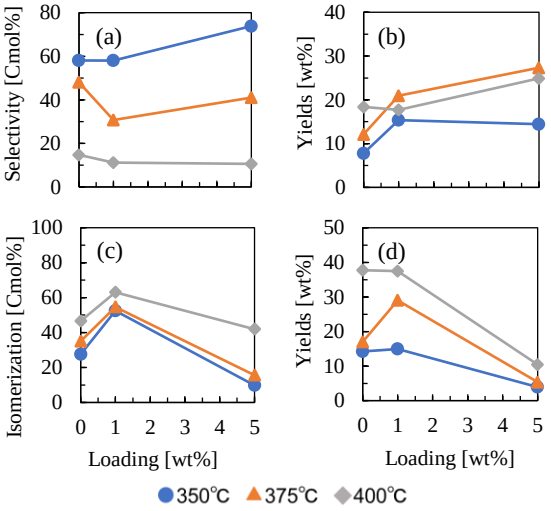


Fig. 2 Effect of basic site loadings on FFA and OC selectivity (a) and C_7-C_{16} hydrocarbon yields (b) , hydrocarbon isomerization (c), C_1-C_6 hydrocarbon yields in CCO hydrotreatment.

[1] IATA, Annual Review 2019.
[2] M. Rabaev, *et al*, Fuel, **161** (2015) 287-294.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

低水素圧下でのキシロースからのキシリトール選択合成を目指した炭素担持銅微粒子触媒の開発

（京都大*・東工大**）○藤墳 大裕*・平岡 拓*・山口 祐季*・多湖 輝興**・河瀬 元明*

1．緒言

キシリトールはバイオマス原料から得られる基幹化合物の一つに数えられる重要な化合物である．一般的に，キシリトールはヘミセルロースの主要モノマーであるキシロースを原料に用い，金属触媒(Ru, Ni, Cu など)存在下，高圧水素雰囲気(2～8 MPa)での水素化反応により製造される [1]．バイオマスの化学原料転換プロセスを考えた場合，低圧水素下での反応が望まれる．しかし従来の金属酸化物担持金属触媒では，低水素圧下において担体の酸/塩基点上で副反応が進行するおそれがある．

われわれは，これまでにイオン交換樹脂を炭素担体の前駆体に用い，金属粒子を炭素担体で包接した炭素担持金属触媒を開発している [2]．本触媒は担体が活性点を持たないため，副反応を抑制できると期待される．本発表では，開発法で調製した炭素担持銅触媒と金属酸化物担持金属触媒を低水素圧下(< 1.1 MPa)でのキシロース選択水素化反応に適用し，触媒性状が反応活性におよぼす影響を検討した．

2．実験

炭素担持銅触媒(Cu@C)は弱酸性陽イオン交換樹脂(WK-11, 三菱ケミカル)を用いて調製した [2]．アンモニア水により pH を 8.8 に調整した硝酸銅水溶液にイオン交換樹脂を添加し，Cu^{2+}をイオン交換により樹脂に担持した．次にCu^{2+}担持樹脂を窒素流通下で 500 °C，30 分保持することで，Cu@C を得た．比較のため，SiO_2 (JRC-SIO-12), Al_2O_3 (JRC-ALO-6), MgO (JRC-MGO4 4000A)担体に，Cu 担持量が 10 wt%になるように濃度を調整した硝酸銅水溶液を含浸担持し，Cu/MO*x* 触媒(M=Si, Al, Mg)を得た．

キシロース水素化反応には高圧回分式反応器を用いた．水素還元(350 °C, 1 h)と粉砕を行った調製触媒と 3 wt%キシロース水溶液 30 g を容積 97 mL の反応器に投入した．反応器内の Cu とキシロースの比は 0.2 g-Cu/g-xylose とした．反応器内ガスを窒素で置換したのち室温で 1.1 MPa の水素を充填した．反応溶液を撹拌しながら 130 °C に昇温し，3 h 保持した後，反応器を氷冷し反応を速やかに停止させた．反応後のガス成分は GC-TCD (Shincarbon ST)と GC-FID (PorapakQ)で，液体成分は HPLC (Sugar CS-1101)で分析・定量した．キシロース転化率(X_{xylose})，生成物 i の収率(Y_i)，選択率(S_i)は炭素数基準で算出した．

Table 1　調製した Cu 触媒の性状

触媒名	Cu担持量 [wt%]	Cu粒子径 [nm]	Cu露出表面積[m^2/g]	Cu露出率 [%]
Cu@C	66.3	18.7	2.3	9.9
Cu/Al_2O_3	10	15.1	1.5	34.1
Cu/SiO_2	10	14.2	1.4	29.5
Cu/MgO	10	21.4	1.3	41.9

3．結果および考察

調製した触媒の性状分析結果を Table 1 に示す．Cu@C は Cu 担持量が 66.3 wt%であり含浸法触媒よりも大きく，TEM 観察より測定した Cu 粒子径は 18.7 nm であり含浸法触媒と同程度(14.2～21.4 nm)となった．一方で，金属露出率(N_2O 吸着により算出した Cu 表面積の幾何表面積に対する割合)は 9.9 %と含浸法触媒の 1/3 未満と小さく，Cu@C 中の Cu 微粒子は炭素担体に部分的に包接されていることが示唆された．

調製触媒を用いたキシロース水素化反応結果を Fig. 1 に示す．Cu@C は金属露出率が小さくキシリトール収率は 17 C-mol%にとどまった．担体の酸/塩基性が弱い Cu@C ($S_{xylitol}$ = 96.8 C-mol%)と Cu/SiO_2 ($S_{xylitol}$ = 75.3 C-mol%)が高いキシリトール選択率を示した．一方，Cu/Al_2O_3 と Cu/MgO では 1,2-ペンタンジオール(1,2-PenD)と未検出分(主に重合物)が多く生成した．さらに，Cu@C 触媒は，不活性な炭素で Cu 粒子を包接した構造により，高いキシリトール選択率に加えて高い安定性を示すことを見出した．

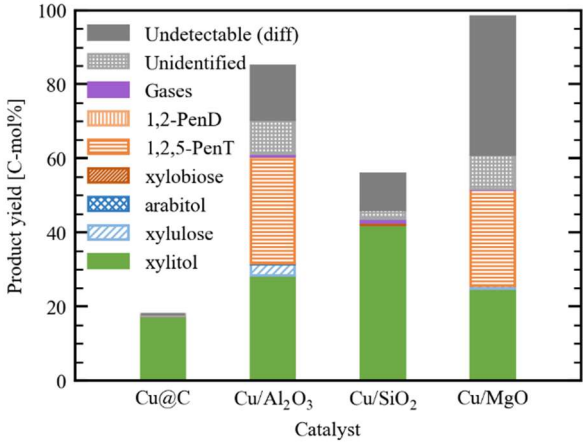


Fig. 1　キシロース水素化反応生成物(130 °C, 3 h, 初期水素圧 1.1 MPa, 触媒投入量 0.2 g-Cu/g-xylose)

1) Arcaño, Y.D., *et al*., *Catal. Today* 344, 2 (2020).
2) Wang, W., *et al*., *Catal. Today*, in press.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

超臨界二酸化炭素を溶媒とする担持金属触媒を用いたメトキシフェノールの水素化反応

(産総研) ○山口 有朋（やまぐちありとも）・村上 由香（むらかみゆか）・日吉 範人（ひよしのりひと）

1. 緒言

リグノセルロース系バイオマスは非可食性の再生可能炭素資源であり、現在石油から作られているプラスチックの代替化成品を製造可能である。従って、バイオマスから化成品原料への変換技術開発が進められている。バイオマスに含まれるリグニンは、モノマー状に分解することにより、芳香族化合物が得られることから、化学品原料としての利用が期待されている。しかし、現在ほとんど有効利用されておらず、リグニンを有用化学物質に変換する技術開発が求められている。2-メトキシフェノール（グアイアコール）は、リグニン分解物の代表的な化合物であり、2-メトキシフェノールから様々な有用化合物へ変換する研究が行われている。本研究では、2-メトキシフェノールの水素化反応により、抗菌薬などの原料に利用可能な 2-メトキシシクロヘキサノールへの変換を検討した。2-メトキシシクロヘキサノールは、シクロヘキサン環の隣り合う炭素に、水酸基とメトキシ基を有するためシス型およびトランス型の立体配座が存在するが、2-メトキシフェノールの水素化反応においてシス型、トランス型の生成割合について、いままで研究がなされていない。

二酸化炭素は、比較的温和な条件（31.1 ℃以上、7.5 MPa 以上）で超臨界状態にすることができる。超臨界二酸化炭素は、有機物を可溶化するだけでなく、水素ガスとも均一相を作るため、温和な反応条件で高い反応速度が期待される[1-3]。また、反応後には、超臨界状態で溶解していた反応物・生成物が、減圧操作により簡単に分離して回収可能である利点がある。本研究では、超臨界二酸化炭素を溶媒として、2-メトキシフェノールの水素化反応により選択的に *cis*-2-メトキシシクロヘキサノールが生成することを見出した。

2. 実験

2-メトキシフェノールの水素化反応は内容積 50 cm^3 の反応容器を用いて回分式反応で行った。担持金属触媒 0.01 g と 2-メトキシフェノール 0.15 g を反応器に入れ、常圧の二酸化炭素で置換した。反応温度（40～80 ℃）に反応器を加熱、保温した後、水素を 1 MPa、二酸化炭素を所定の圧力（5～25 MPa）導入し、反応を開始した。反応終了後は、反応器を素早く冷却し、ゆっくりと減圧した。反応器内の内容物をろ過により分離し、GC-FID を用いて定量した。また、生成物の同定には GC-MS を用いて分析した。

水やヘプタンなどの溶媒を用いた水素化反応も実施した。反応器内に、担持金属触媒、2-メトキシフェノール、溶媒 5 cm^3 を入れ、常圧のアルゴンで置換した。加熱後、水素を 1 MPa 加え、反応を行った。

3. 結果および考察

反応温度 40 ℃で、様々な担持金属触媒（パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム）を用いて反応を実施したところ、担持ロジウム触媒を用いたとき、最も高い 2-メトキシシクロヘキサノール収率が得られた。反応溶媒を超臨界二酸化炭素にすることにより、2-メトキシシクロヘキサノールの生成速度がさらに向上することが分かった。また、超臨界二酸化炭素を溶媒としたときの方が、トランス型に対してシス型のメトキシシクロヘキサノールを選択的に生成することが明らかとなった。

以上のように超臨界二酸化炭素溶媒を用いることにより、40 ℃という穏和な反応条件で、高い反応速度を示すとともに、立体選択的な水素化反応が進行することが分かった。

1) Hiyoshi, N., Rode, C.V., Sato, O., Tetsuka, H., Shirai, M., *J. Catal.*, **252**, 57 (2007).
2) Hiyoshi, N., Bando, K.K., Sato, O., Yamaguchi, A., Rode, C.V., Shirai, M., *Catal. Commun.*, **10**, 1702 (2009).
3) Hiyoshi, N., Sato, O., Yamaguchi, A., Rode, C.V., Shirai, M., *Green Chem.*, **14**, 633 (2012).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Utilization of biomass

[2B16-2B19] Utilization of biomass (5)

Chair:Hiroyasu Fujitusuka(Kyoto Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 3:30 PM - 4:30 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B16] Investigation of reaction pathways in the hydrogenolysis of xylose using in-situ hydrogen generated from Fe particles and water during the reaction

○Kota Matsubara[1], Ryoga Higuchi[1], Keita Taniya[1], Chiaki Ogino[1], Yuichi Ichihashi[1], Satoru Nishiyama[1] （1. Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University）

3:30 PM - 3:45 PM

[2B17] Oxidative esterification of acetal-protected HMF to dimethyl 2,5-furandicarboxylate using a nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst.

○Jan Wiesfeld[1], Kiyotaka Nakajima[1] （1. Hokkaido university）

3:45 PM - 4:00 PM

[2B18] Sustainable catalytic transesterification of polyesters using heterogeneous TiO_2-supported MoO_x catalyst

○S. M. A. Hakim Siddiki[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan）

4:00 PM - 4:15 PM

[2B19] Polymer composite of plant-based linear and cross-linked polyesters with cellulose nanofibers and their mechanical properties

○Yuichi Matsumoto Matsumoto[1], Kotohiro Nomura[1], Lance O'Hari P Go[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

4:15 PM - 4:30 PM

©The Japan Petroleum Institute

Fe 粒子と水から反応中発生する in-situ 水素を用いたキシロースの水素化分解における反応経路の推定

(神戸大院工)○松原宏太、樋口凌雅、谷屋啓太、荻野千秋、市橋祐一、西山　覚

1. 緒言

カーボンニュートラルな性質を持つバイオマスの資源化は CO_2 の排出量削減 に大きく貢献できる。地上に豊富に存在するリグノセルロース系バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンの 3 成分に分画することができる [1]。セルロースは微生物により資源化できるが、同じ糖類であるが非可食性であるヘミセルロースの生物変換は未だ困難である。ヘミセルロースの有効活用を目指し、化学変換により現行の石油化学プロセスに導入できる化合物を得るためには酸素含有量の低減が不可欠である。その方法として水素化分解が有効である。しかし、水素化分解に用いる水素は化石資源から製造される。そこで、我々は化石資源からの完全脱却を目指し、Fe と水との酸化還元反応から反応場で発生した水素を用いる水素化分解システムに着目した [2]。本研究ではヘミセルロースに多く含まれるバイオプロセスでは変換が困難なキシロースの Fe を用いた水素化分解において反応条件を変えることで、その反応経路を推定した。

2. 実験

キシロースの水素化分解は、キシロース 0.10 g、Fe 粉末 0.15 g、イオン交換水 4.0 mL と撹拌子をオートクレイブに充填し、反応温度 393 K、窒素雰囲気下 1.0 MPa(gauge)、反応時間 0.25-10 h で行った。キシロースの残存量は HPLC、生成物の分析は GC-FID、水溶液中の全炭素量は TOC を用いて評価した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に 393 K でのキシロースの水素化分解におけるキシロースの転化率および各生成物の経時変化を示す。キシロースの転化率は 4 h で 100 %に達した。炭素数が 3 の生成物（C_3、主にヒドロキシアセトン、ジヒドロキシアセトン）は反応開始直後から生成し、4 h で最大値を示した。炭素数が 2 の生成物（C_2、主に酢酸）も生成量は低いものの、反応開始直後から生成が確認された。一方、炭素数が 4 の生成物（C_4、主にアセトイン、1-ヒドキシ-2-ブタノン）の収率については、1 h までほとんど生成しないが、その後生成が始まり、4 h で最大値を示した。いずれの反応時間においても C_3 収率は C_2 や C_4 より高かった。原料のキシロースは炭素数 5 の化合物である。反応初期から C_3 が得られること、あわせて C_2 の生成が見られることから、キシロースは C_2 と C_3 に分解されていると考えられる。Fe を用いたグルコース（炭素数 6）の水素化分解において、グルコースはフルクトースに異性

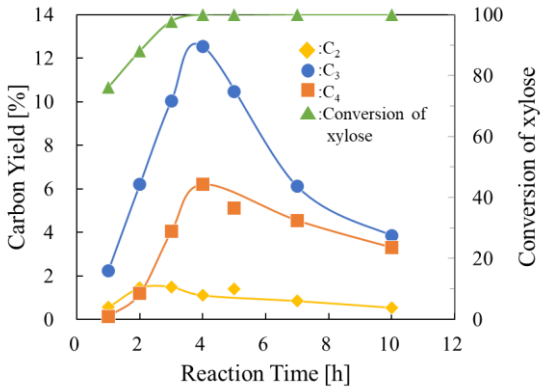
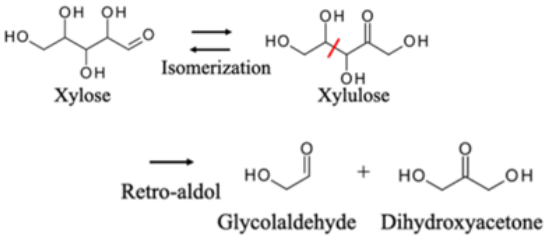


Fig. 1　Carbon yield of each product obtained by hydrogenolysis of xylose at 393 K as a function of reaction time



Scheme 1　Isomerization of xylose and retro-aldol reaction of xylulose

化された後、レトロアルドール反応によってカルボニル基の α 炭素と β 炭素の炭素鎖が分解され、2 種類の C_3 が生成されると報告されている [2]。Scheme 1 に示したようにキシロースはキシルロースを経由して、C_2 と C_3 の化合物に分解されたことで C_3 が主生成物になったものと考えられる。一方、Scheme 1 の経路で反応が進行するのであれば、C_2 と C_3 は等量生成するはずであるが、C_2 収率は C_3 に比べて低かった。また、C_4 の生成には誘導期が見られたことから、C_4 は分解生成物から形成する可能性がある。C_3 の化合物の物質量と（C_2 の化合物の物質量+C_4 の化合物の物質量×2）の経時変化を比較したところほぼ同じ挙動を示した（Fig.なし）。このことから、分解生成した C_2 は速やかに二量化して C_4 が生成したと考えられる。発表ではより詳細な反応経路について議論する。

1) Q. Schmetz, H. Teramura, K. Morita, T. Oshima, A. Richel, C. Ogino, A. Kondo, ACS Sustain. Chem. Eng., 7 (2019) 11069-11079
2) Y. Hirano, Y. Kasai, K. Sagata, Y. Kita, Bull. Chem. Soc. Jpn., 89 (2016) 1026-1033

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Oxidative esterification of acetal-protected HMF to dimethyl 2,5-furandicarboxylate using a nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst

(Hokkaido Univ.) ○ Jan Wiesfeld, Kiyotaka Nakajima*

1. Introduction

The copolymer of bio-based FDCA and ethylene glycol (polyethylene furanoate, PEF) is recognized as a replacement for polyethylene terephthalate (PET). Recently, our group reported the production of FDCA and FFCA in high yield (>91%) from concentrated solutions (>10 wt%) of HMF-acetal with 1,3-propanediol using supported gold catalysts.[1] Here, we examined nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst (Co@N-C)[2] for the oxidative esterification of MeOH-acetalized HMF (MeO-HMF) to produce MFDC (Fig. 1).

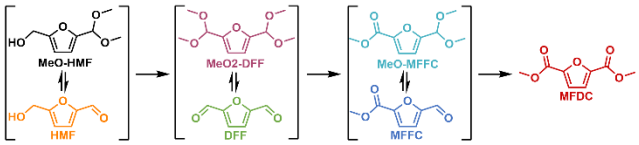


Fig. 1. Reaction pathway from MeO-HMF to MFDC, including acetalized and free aldehydes as detectable intermediates.

2. Experimental method

Co@N-C was prepared by pyrolysis of ZIF-67 as described in literature.[2] MeO-HMF was prepared analogous to procedures described in earlier works.[1] Oxidation reactions were performed in PTFE-lined batch reactors. Reactors were loaded with 100 mg substrate, 100 mg Co@N-C, 0-0.1 mol. eq. Na_2CO_3 and 1 g MeOH, pressurized with 2 MPa air and heated for a specified duration. Reaction mixtures were analyzed by GC.

3. Results and discussion

Pyrolysis of ZIF-67 yielded Co@N-C containing ~37 wt% Co with an average particle size of 12 nm estimated by the Scherrer equation. The activity of the catalyst was evaluated in a time course (100 mg MeO-HMF, 100 mg Co@N-C, 1 g MeOH, 100 °C, 2 MPa air; Fig. 2a). The reaction stagnated after 90 minutes, at a conversion of 55%, with MeO2-DFF in 40% yield and MeO-MFFC in 15% yield. No MFDC was detected, nor presence of any free aldehydes (Fig. 1). Addition of fresh catalyst (50 mg) after 2 hours only led to as small increase in conversion and product yield. Absence of free aldehydes suggests that the reaction conditions favor acetalization of free aldehydes. Additionally, the catalyst might suffer from product deposition as suggested by a decrease in the initial rate (Fig. 2b). Deactivation by oxidation of the Co particles was excluded by XRD (Fig. 3) showing no additional or changed phase besides metallic cobalt.

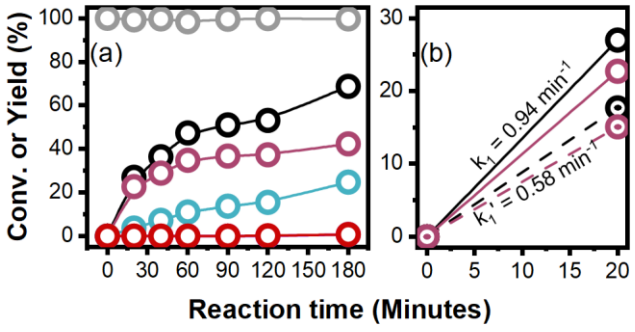


Fig. 2a. Timecourse for MeO-HMF oxidative esterification to MFDC, 2b Initial rates for fresh and reused catalyst.

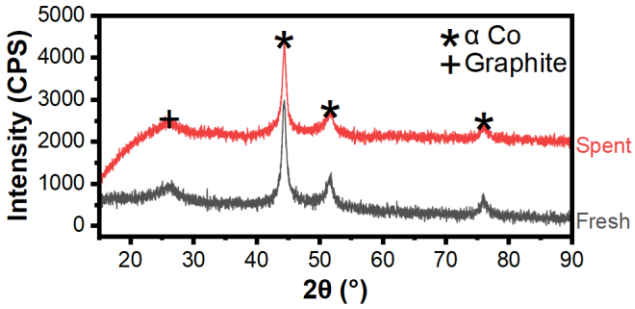


Fig. 3. XRD diffractograms of fresh and spent catalyst

Recovery of the activity was attempted by washing the catalyst with different solvents (Table 1). The results indeed indicate that deposits deactivate the catalyst as the activity is recovered to different degrees depending on the washing solvent, and that MeOH is the optimal solvent.

Table 1. Catalyst reuse after washing with various solvents.

Solv.	$X_{MeO\text{-}HMF}$ (%)	$Y_{MeO\text{-}MFFC}$ (%)	$Y_{MeO2\text{-}DFF}$ (%)	C.B. (%)
MeOH	45.9	10.3	33.7	98.6
EtOAc	25.4	2.1	21.8	98.8
THF	28.8	3.8	24.1	99.3

References

(1) Kim, M. et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57 (27), 8235–8239.
(2) Zhong, W. et al., ACS Catal. 2015, 5 (3), 1850–1856.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Sustainable catalytic transesterification of polyesters using heterogeneous TiO_2-supported MoO_x catalyst

(都立大院理) ○S. M. A. Hakim Siddiki,* Kotohiro Nomura*

1. Introduction

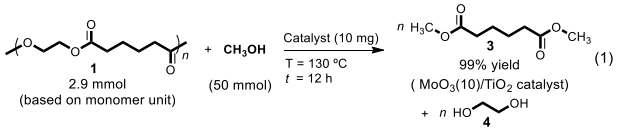
The chemical recycling and upcycling of polyesters to value-added chemicals under controlled depolymerization or degradation in fewer reaction steps with the generation of minimum waste employing a sustainable catalytic system is a vital challenge in chemical industries and a prime environmental concern. However, significantly few such processes have yet developed.[1,2] A catalytic transformation process will increase the recycled content, reduce the dependence on depleting the fossil reserve, and ensure a benign environment. We have demonstrated a sustainable transesterification method for a series of polyesters/polycarbonates to the corresponding esters of alcohols using a simple reusable catalytic system (MoO_3/TiO_2) under additive-free, solvent-free conditions.

2. Experimental

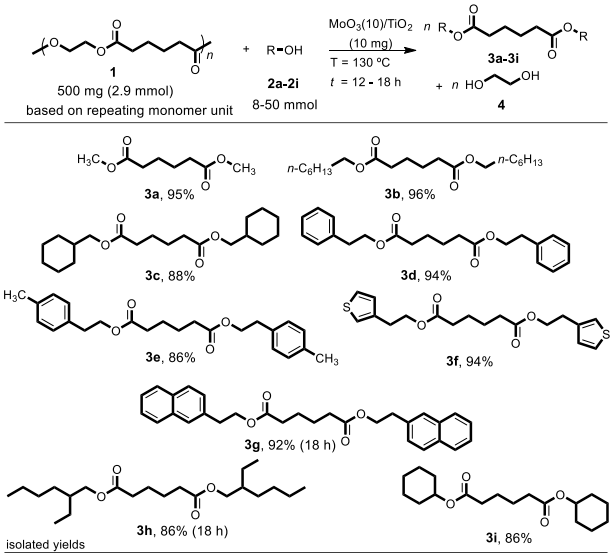
The catalyst was prepared by impregnating supports with an aqueous solution of $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ followed by calcination at 500 °C to give MoO_3/TiO_2. For transesterification of polyesters, pre-calcined catalyst (10 mg), 2-7 mmol of polyesters (with respect to monomer unit), 10-100 mmol of alcohols, and a magnetic stirrer bar were inserted into a stainless autoclave (28 cm^3). After being sealed, the autoclave was charged with 1 bar N_2 and heated at 130 170 ˚C under stirring (500 rpm). After completion of the reaction, the catalyst was removed by filtration, and the products were identified by ^1H and ^{13}C NMR and GC-MS equipped with the same column as GC analyses.

3. Results and discussion

Various metal oxides (CeO_2, Nb_2O_5, ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3) supported MoO_3 catalysts, solid acids montmorillonite K10 clay, acidic resin



Amberlyst 15, different zeolites (HZSM-5, HBEA), and homogeneous Lewis acid $Sc(OTf)_3$, were screened for a benchmark model transmethylation of poly(ethylene adipate) to the corresponding methyl ester dimethyl adipate. MoO_3/TiO_2 catalyst calcined at 500 °C generates the highest yield of dimethyl adipate **1** (99%), as shown in eqn. (1). Under the optimized reaction conditions, we examined the scope of the alcohol for transesterification of poly(ethylene-adipate). The result shows that MoO_3/TiO_2 catalytic system readily promotes the high yield of trans-esters (86-99%, isolated products) for a series of alcohols. The same catalytic system is also effective for the transesterification of polylactic acid, polycaprolactone, poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate), and poly(bisphenol A carbonate).



Scheme 1. Transesterification of poly(ethyleneadipate) with different alcohols.

We have developed a general heterogeneous catalytic method for selective transesterification of polyesters with different alcohols. The catalytic activity is correlated to the facile activation of ester carbonyl bond by LA sites in the co-presence of alcohols, resulting in the formation of carboxylate species on the surface. Our method has the following advantages: (1) recyclable catalyst, (2) broad substrate scope, (3) higher TON, and (4) easy catalyst/product separation.

References

(1) Westhues, S., Idel, J., Klankermayer, J., *Sci. Adv.*, **4**, eaat9669 (2018).
(2) Abel, B. A., Snyder, R. L., Coates, G. W., *Science*, **373**, 783-789 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

植物原料からの直鎖および架橋ポリエステルの合成とセルロースナノファイバー複合化による機械特性評価

（都立大院理）　○松本（まつもと） 佑一（ゆういち）・野村（のむら） 琴広（ことひろ）・L. O'Hari P. Go

１．緒言

近年、資源循環型社会の基盤技術として、植物資源からの高分子機能材料の開発が注目を集めている。当研究室では、植物油とグルコースから誘導される対称型の α,ω-ジエンを、Ru 触媒による非環式ジエンメタセシス（ADMET）重合とタンデム水素化により、比較的高分子量の長鎖脂肪酸ポリエステルが得られることを報告している[1]。

本研究では、より高機能材料の創製を目的に、直鎖および架橋の各種ポリエステルの合成とセルロースナノファイバー（CNF）との複合化を行い、機械的特性（引張強度など）へのポリマーの分子量や使用するモノマー単位の影響を検討した。

２．実験

合成したポリマーは、NMR スペクトルにより同定し、GPC で分子量・分子量分布を測定した。ポリマーとヒドロキシプロピル基で修飾した CNF（草野作工㈱）を 1~5 wt%の割合で混合し、溶媒キャスト法もしくは加熱加圧成形法でフィルム作成した後、レオメーターで機械的強度を測定した。

３．結果および考察

3.1. 直鎖状ポリマーと CNF との複合体

HG2 触媒を用いる 4 種類のモノマーの重合とつづくタンデム水素化で（**Figure 1**）、単峰性の分子量分布を有する高分子量ポリマーを得た（**Table 1**）。

得られたポリマーと CNF との複合化フィルムを作成し、応力や歪み測定を行った。モノマーの中間部位に疎水性の 1,9-nonanediol（**ME1**）や親水性の tetraethylene glycol（**ME4**）を有するポリマーでは、CNF による物性向上が見られなかった。一方、親水性かつ環状骨格の isosorbide や isomannide（**ME2**, **ME3**）を有するポリマーは CNF との相溶性に優れ、複合化後も高い透明度を有し、1 wt%の CNF 添加でも引張強度が約 1.5 倍向上した。また、加熱加圧成形法で作成したフィルムは、溶媒キャスト法で作成したフィルムより優れた引張特性を示した。

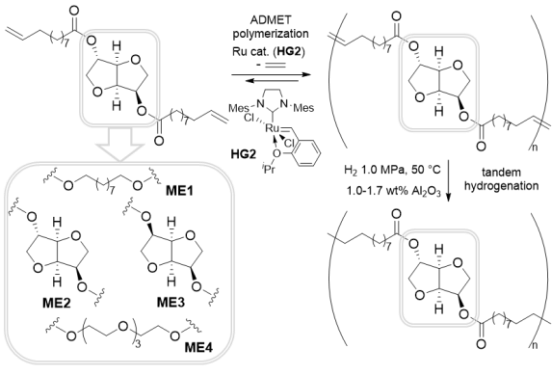


Figure 1. Scheme of polymerization and hydrogenation reaction

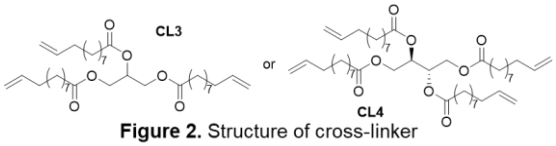


Figure 2. Structure of cross-linker

3.2. 架橋ポリエステルと CNF との複合体

CNF との複合効果が良好な **ME2** に対し、**Figure 2** に示す植物由来の glycerin や erythritol から誘導した架橋剤を 1~5 %の割合で添加し、同様の操作での重合により可溶性架橋ポリマーを得た。得られたポリマーは架橋剤の架橋点や添加量の増加に伴い、伸びやすい性質を示した。詳細を報告予定である。

---

1)　*ACS Omega*, **29**, 18301-18312 (2020)

Table 1. Physical properties after polymerization and hydrogenation

Monomer	M_n [a]	M_w/M_n [a]	CNF [%]	film making method	σ [N/mm2]	ε [%]	Toughness [N/mm2]	Young's Modulus [N/mm2]
ME1	18,700	1.70	-	solvent-cast	6.49 (±0.31)	1.40 (±0.10)	5.41 (±0.85)	5.31 (±0.58)
			1	solvent-cast	5.76 (±1.01)	1.43 (±0.06)	4.86 (±0.67)	6.38 (±0.19)
ME2	35,100	2.06	-	solvent-cast	7.08 (±0.26)	68.56 (±5.58)	341.95 (±12.69)	0.82 (±0.04)
				hot-press	5.83 (±0.30)	203.46 (±0.58)	1017.01 (±88.92)	0.55 (±0.03)
			1	solvent-cast	9.75 (±0.55)	18.07 (±2.73)	93.53 (±18.11)	2.17 (±0.31)
				hot-press	8.87 (±0.30)	41.77 (±6.47)	251.45 (±47.43)	1.57 (±0.37)
ME3	32,500	1.91	-	solvent-cast	6.95 (±0.33)	81.61 (±1.58)	395.47 (±13.60)	0.96 (±0.22)
				hot-press	8.19 (±0.59)	278.89 (±9.10)	1982.78 (±188.20)	0.82 (±0.06)
			1	solvent-cast	9.52 (±0.45)	13.72 (±1.32)	72.83 (±22.42)	2.33 (±0.15)
				hot-press	9.72 (±0.38)	44.52 (±3.93)	367.29 (±39.75)	2.24 (±0.78)
ME4	32,000	1.72	-	solvent-cast	9.23 (±0.44)	16.08 (±0.29)	108.70 (±5.58)	1.61 (±0.06)
			1	solvent-cast	7.53 (±0.26)	5.50 (±0.22)	26.03 (±1.86)	2.07 (±0.05)
ME2	28,000	1.78	-	solvent-cast	6.51 (±0.40)	34.00 (±0.70)	147.51 (±16.26)	1.26 (±0.22)
ME2 + 0.5% CL4	28,500	3.40	-	solvent-cast	9.03 (±0.24)	114.17 (±4.01)	857.76 (±31.85)	1.13 (±0.35)
ME2 + 1.0% CL4	24,400	3.12	-	solvent-cast	12.96 (±2.64)	425.62 (±44.21	3925.06 (±512.63)	1.00 (±0.13)

[a] GPC data in THF vs polystyrene standards (sample after ADMET polymerization and hydrogenation)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A01-1A04] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon (1)recycle

Chair:Hideshi Iki(ENEOS Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 9:30 AM - 10:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[1A01] Reverse water gas shift reaction over Pt-MoO_x catalysts under electric field at low temperature

○Keidai Tomozawa[1], Tadaharu Ueda[1], Shuhei Ogo[1] (1. Kochi University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1A02] Reverse water gas shift reaction over supported Fe catalysts under electric field at low temperature

○Masaki Yamaoka[1], Tadaharu Ueda[1], Shuhei Ogo[1] (1. Kochi University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1A03] Pt/CeO_2 catalysts prepared by flame spray pyrolysis for reverse water-gas shift reaction

○Kakeru Fujiwara[1], Hiroshi Inoue[1] (1. Yamagata University)

10:00 AM - 10:15 AM

[1A04] Effect of crystal structure of copper-zinc catalyst for reverse water gas shift reaction

○Takayuki Furukawa[1], Shinnosuke Sekizawa[1], Akihide Yanagita[1], Keigo Tashiro[1], Shigeo Satokawa[1] (1. Seikei University)

10:15 AM - 10:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

低温電場中における Pt/MoO_x 系触媒による逆水性ガスシフト反応

（高知大）○友澤 慧大（ともざわ けいだい）・上田 忠治（うえだ ただはる）・小河 脩平（おごうしゅうへい）

1. 緒 言

近年，持続可能な社会の実現のために，CO_2 を工業的に有用な物質に変換する資源化反応が盛んに研究されている。中でも CO_2 を水素化して CO に転換する逆水性ガスシフト(RWGS)反応によって生成する CO は，炭化水素やメタノール等の基幹化学品の原料として用いられるなど，その利用用途は多岐にわたる。しかしながら，RWGS 反応（$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$　$\Delta H^{\circ}_{298} = 41.2$ kJ mol^{-1}）は，吸熱反応であるために，高い転化率を得るには高温を必要とする。つまり，加熱に多量のエネルギーを消費してしまうという課題があった。そこで本研究では，未利用の低温排熱（< 500 K）を用いて RWGS を進行させるために，低温域でも高い活性を得られるとされる電場触媒反応 [1]に注目した。電場を用いた RWGS 反応は既に報告例があるが [1]，反応場の温度が 650 K であるため，投入した電力の一部が熱として消費されてしまうという課題があった。そこで本研究では，電場中で 500 K 以下の低温領域でも RWGS 反応に高い活性を示す触媒の開発を目的とし，Pt/MoO_x 系触媒を中心に検討を行った。

2. 実 験

Pt/AO_x/B (A: V, Mo, W; B: MgO, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, Nb_2O_5, CeO_2) 触媒は，既報をもとに逐次含浸法によって調製した [2]。Pt 担持量は 30 wt%，AO_x 担持量は 30 wt%とした。調製した触媒は，粒子径が 250~500 μm になるように整粒して用いた。これを石英管に 0.1 g 充填し，H_2 ガスを 30 mL min^{-1} で流しながら，573 K で 30 分間前処理還元を行った。その後，反応ガス(CO_2:H_2:Ar=1:3:4)を全流量 80 mL min^{-1} で供給し，323-923 K において電場触媒反応を行った。なお，0～15 mA の電流が流れるように，直流高圧電源を用いて電圧を印加した。反応物の分析にはメタナイザーを付属した GC-FID を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 には，様々な担体 B に Pt/MoO_x を担持した触媒を用い，電場中で RWGS 反応を行った際の生成物収率と電界強度（触媒層 1 mm あたりに印加した電圧値）を示す。いずれの担体を用いた時にも CO 選択率は 99%以上であり，CO が高選択的に生成した。CO_2 転化率は担体に依存し，ZrO_2 を担体に用いた時に最も高くなった。Al_2O_3 や MgO などの絶縁体を担体とした時には放電が起こり，活性も低かった。一方，それ以外の担体を用いた時には，安定に電圧を印加できた。これらの担体を用いた時の電界強度と活性の関係に注目すると，電場触媒反応の触媒活性は，電界強度に比例していた。すなわち，Pt/MoO_x/ZrO_2 触媒は，放電することなく高い電圧を印加できるため，高い活性を示したと考えた。

Fig. 2 に電場を印加した時としていない時の CO_2 転化率の触媒層温度依存性を示す。電場中（●）では低温域でも高い活性を示し，470 K で CO_2 転化率は 19.1%であった。これは外部加熱のみで反応を行った際（▲）の 630 K の CO_2 転化率とおおよそ一致する。このことから，投入した電力が熱として消費されるのを抑制しつつ，500 K 以下の低温域で RWGS 反応を行うことができることが分かった。

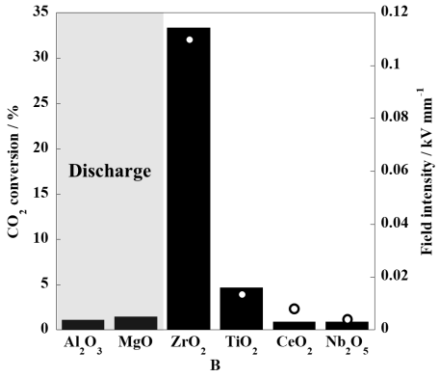


Fig. 1. Catalytic activity and field intensity of Pt/MoO_x/B catalysts for RWGS in the electric field at 423 K.

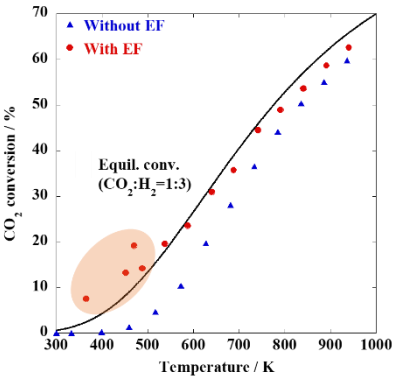


Fig. 2. Temperature dependence of catalytic activity with and without the electric field over Pt/MoO_x/ZrO_2 catalyst.

謝辞：本研究は NEDO 先導研究プログラム/未踏チャレンジ 2050 (20M1E05Y)の助成を受けて行われた。

1) K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, S. Ogo, Y. Sekine, *Catal. Today*, 232, 27-32 (2014).
2) T. Toyao, S Kayamori, Z Maeno, S. M. A. H. Siddiki, K Shimizu, *ACS Catal.*, 9, 8187-8196 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

低温電場中での Fe 担持触媒を用いた逆水性ガスシフト反応

（高知大）○山岡（やまおか） 昌希（まさき），上田（うえだ） 忠治（ただはる），小河（おごう） 脩平（しゅうへい）

1. 緒 言

2050 年のカーボンニュートラル実現に向けて，CO_2 を原料とする物質転換に注目が集まっている。その代表的な方法として逆水性ガスシフト（Reverse Water Gas Shift : RWGS）反応がある（eqn. (1)）。

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O,\ \Delta H^o_{298} = 42.1\ \text{kJ/mol} \quad (1)$$

生成する CO は，工業的に付加価値の高い物質であり，燃料や化学品の原料などに用いられている。しかし RWGS 反応は吸熱反応であり熱力学的平衡制約により，高い CO_2 転化率を得るためには高温での反応が必要となる。つまり，消費エネルギーや触媒の耐久性の観点から，この反応条件では多くの課題がある。先行研究において，触媒反応を電場でアシストすることで 650 K でも RWGS 反応が進行することと，Fe 担持触媒が活性は低いものの，CO 選択率が高いことが報告されている[1]。そこで本研究では，電場中での RWGS 反応のさらなる低温化と高活性化を実現する高性能な Fe 触媒の開発を目指し，担体の検討を行った。

2. 実 験

担体は錯体重合法で調製し，Fe は含浸法で担持した。担体として CeO_2，$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$（以下 CZO），$Ce_{0.4}Al_{0.1}Zr_{0.5}O_2$（以下 CAZO）を用い，Fe を 10 wt% 担持した。触媒反応は Fe 担持触媒 100 mg を用いて，固定床流通式反応装置で行った。反応管には石英管を使用し，触媒層の温度を測る熱電対を反応管の下側から挿入した。また，ステンレス製電極を触媒層の両端を挟み込む形で挿入し，一定の直流電流が流れるように電場を発生させた。反応管出口に生成ガスから水蒸気を除去するための冷却トラップを設置した。冷却トラップを通り抜けたガスを GC-FID を用いて分析した。供給ガスは CO_2:H_2:Ar = 1:1:2（全流量 100 mL/min）とし，外部加熱温度は 423 K に設定して反応を行った。

3. 結果および考察

種々の Fe 担持触媒を用いて電場中において RWGS 反応を行った時の CO_2 転化率を Fig. 1 に示す。CO_2 転化率は Fe/CeO_2 < Fe/CZO < Fe/CAZO の順に増加した。それと同じく応答電圧も Fe/CeO_2 < Fe/CZO < Fe/CAZO の順に増加した。このことから，活性と応答電圧には正の相関があることが分かった。またこの時の CO 選択率は，いずれも 99.8 %以上の値を示した。

次に Fe/CAZO を用いて，電場による活性への影響を調べた。電場を発生させた時と発生させていない時の CO_2 転化率の触媒層温度依存性を Fig. 2 に示す。電場を発生させなかった時は，500 K ではほとんど反応が進行しなかった（○）。一方，電場を発生させた場合では 500 K 以下の低温においても反応が進行し，平衡転化率を超える高い触媒活性を示した（●）。またいずれの温度においても CO 選択率は 100%であった。このように，Fe/CAZO 触媒は，低温電場中で高い活性と CO 選択性を示した。

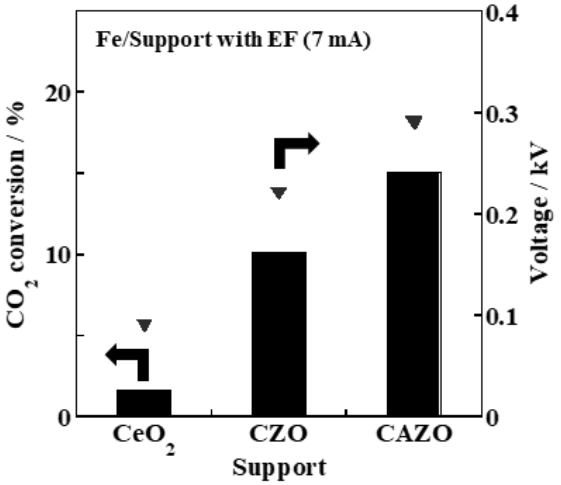


Fig. 1 種々の Fe 担持触媒を用いた電場中での RWGS 反応における CO_2 転化率と応答電圧.

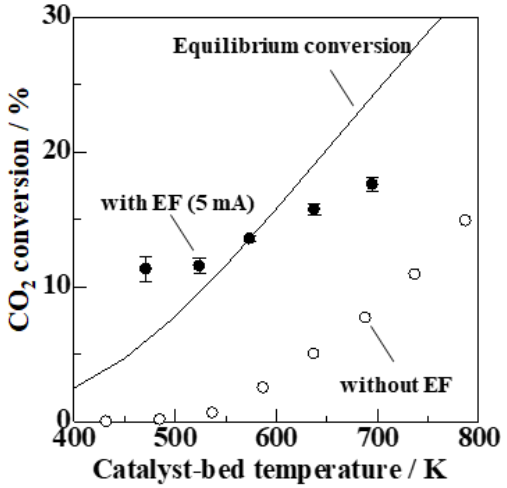


Fig. 2 Fe/CAZO 触媒を用いた電場発生時／非発生時における RWGS 反応の触媒層温度依存性.

謝辞：本研究は NEDO の支援を受けて行われた。

1) K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, S. Ogo, Y. Sekine, *Catal. Today*, 232, 27-32 (2014)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

火炎噴霧熱分解法により調製したPt/CeO_2の逆水性ガスシフト反応活性

(山形大院理工学研究科) ○藤原 翔*, 井上 博史

1. 緒言

逆水性ガスシフト（RWGS）反応は再生可能エネルギーから作られる H_2 と CO_2 から合成ガスを得る反応として注目されている．本反応には，還元性の高い CeO_2 等に担持した Pt 触媒が高活性であることが知られており、活性サイトは Pt－担体界面付近であると考えられている．よって触媒の高活性化には Pt 微粒化が有効である．そこで本研究では簡易に担持貴金属粒子の微粒化が可能な火炎噴霧熱分解（FSP）法[1]を用い Pt/CeO_2 粒子を調製した．調製した触媒を異なる焼成温度で処理した後，各種材料特性および反応活性について検討したので報告する．

2. 実験方法

1wt%Pt 担持 CeO_2 粒子を FSP 法により調製した．白金(II)アセチルアセトナート（和光）とセリウム(III) 2－エチルヘキサン・2－エチルヘキサン酸（12% Ce, Alfa Aesar）を総金属濃度が 0.2 M となるよう任意の比で，メタノール（和光）と 2－エチルヘキサン酸（Aldrich）の混合溶液（1:1 in vol.）に溶解した．この溶液を 3 mL min^{-1} で二流体ノズルに送り，5 L min^{-1} の分散ガス（O_2）により分散し，CH_4/O_2（1.5 L min^{-1}/3.2 L min^{-1}）火炎で燃焼することで粒子を生成した．火炎から生成した粒子は真空ポンプ（Seco SV1040, Busch）で捕集し，ガラス繊維フィルターで分離した．得られた粒子を空気中において 400-800 ℃で 2 時間の焼成処理を行った．

焼成後，粉末 X 線回折法（PXRD），N_2物理吸着法，CO 化学吸着法，昇温還元（TPR）法により材料特性を評価した．CO 化学吸着法では，CeO_2への CO 吸着を抑制するため50%CO_2-N_2に暴露した後，CO 吸着試験を行った.[2] TPR 法は 100 mg の粒子を石英管内に封入し，300℃の Ar 中で1時間前処理した後，5%H_2-Ar を50 mLmin^{-1}で流しながら 5 Kmin^{-1}で昇温した際の H_2消費量を TCD 検出器により測定した．Pt/CeO_2による H_2消費量は，CuO（99.9% 和光）の TPR プロファイルを用いて推算した

3．結果と考察

異なる焼成温度で処理した Pt/CeO_2 粒子触媒の PXRD を図1に示す．焼成温度によらず CeO_2のピークが確認された．Pt 種に由来するピークが観察されないことから，Pt は高分散状態であると推される．表1に示すように，焼成温度の上昇によって CeO_2（111）の結晶子サイズが増加した．それに伴って比表面積が減少することから，焼成によって CeO_2が成長することが分かる．一方で，CO 吸着法により測定した触媒重量当たりの Pt 比表面積は焼成温度によらずほぼ一定であったため，焼成による Pt 粒子の成長は限定的であることが分かった．

図2に TRP 法により測定した触媒の還元特性を示す．高い温度で焼成した CeO_2粒径が大きい触媒ほど，還元温度が減少することが判明した．TPR ピーク面積から推算した H_2消費量は0.4-0.6 mmol/g_{cat} であり，Pt/CeO_2表面の還元に由来すると考えられる．当日の発表では，TPR によって得られた還元温度と RWGS 反応活性との相関について報告する予定である．

表１. Pt/CeO_2触媒の結晶子サイズおよび比表面積

焼成温度	400ºC	600ºC	800ºC
結晶子サイズ（CeO_2）	4 nm	6 nm	12 nm
比表面積	196 m^2/g	134 m^2/g	74 m^2/g
Pt比表面積	0.5 m^2/g	0.6 m^2/g	0.6 m^2/g

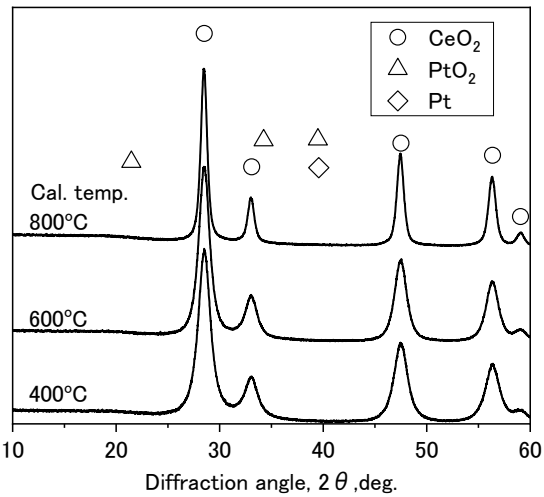


図1. 異なる温度で焼成した1wt%Pt/CeO_2触媒のPXRD

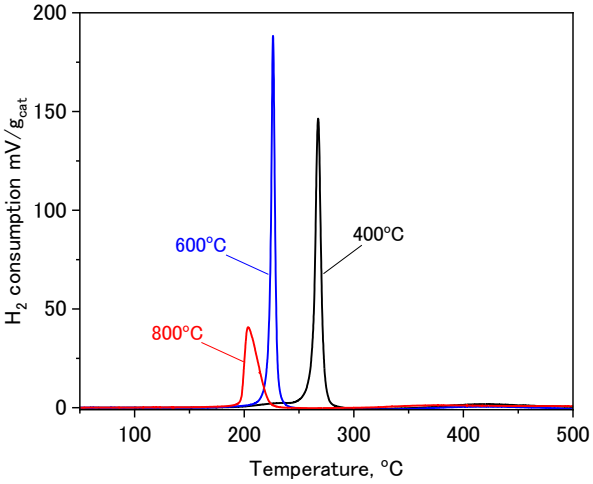


図2. 異なる温度で焼成した1wt%Pt/CeO_2触媒のTPR

参考文献

1. K. Fujiwara, S.E. Pratsinis, *AIChE J.*, **2017**, 63, 139-146.
2. T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, W. Ueda, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, 293, 91-96.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

銅亜鉛触媒の結晶構造による逆水性ガスシフト反応への影響

（成蹊大）○古川 貴之・世木澤 慎之輔・柳田 晃秀・田代 啓悟・里川 重夫

1. 緒言

脱炭素社会の実現に向けた技術的なイノベーションプランの1つとして、大気中に含まれる二酸化炭素CO_2から石油の代替燃料となり得る液体燃料を合成することで実質的なCO_2排出量をゼロにする試みが注目されている。この戦略はCO_2を一酸化炭素COに変換する逆水性ガスシフト（RWGS）反応とCOを炭化水素に変換するFischer–Tropsch合成反応の一連の反応プロセスを行うことで実現可能である。[1] 本研究では、前段反応であるRWGS反応を自在に進められる触媒の検討を行っている。その中で、銅亜鉛複合触媒がRWGS反応に対して、300 ℃の低温域から800 ℃の高温域まで使用可能であるかを検討した。

2. 実験

触媒には、粒径を150〜250 μmに揃えた市販の銅亜鉛複合触媒（$Cu/ZnO/Al_2O_3$、現クラリアント触媒製のMDC-7）を使用した。活性試験に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、還元ガス（$H_2/N_2 = 1/4$）を50 mL min^{-1}で流通させ300 ℃で2 h還元処理を行った。その後、反応温度を300、400、500、800 ℃にそれぞれ設定し、原料ガス（$CO_2/H_2/N_2 = 1/3/1$）を40 mL min^{-1}で20 h流通した。各温度での出口ガスはAgilent社製Micro GC490（TCD）により分析した。触媒のキャラクタリゼーションは、粉末X線回折、蛍光X線分析、窒素吸脱着測定等を用いて行った。

3. 結果および考察

各温度で20時間原料ガスを$Cu/ZnO/Al_2O_3$触媒に流通させ、定常状態となった際のCO_2転化率をFig. 1 (a)に示す。本触媒の性質より300 ℃以上の温度条件ではシンタリングが起こり、触媒が失活することが予想されたが、実際には300〜800 ℃の幅広い温度域においてRWGS反応に高い活性を示し、反応は平衡にほぼ達していた。また、どの温度でもメタン生成は確認されず、選択的に目的生成物であるCOのみが生成された。一方、一度800 ℃を経由させて再び300〜500 ℃で活性試験を行ったところ、CO_2転化率は著しく低下した。

活性試験後の触媒のXRDパターンをFig. 1 (b)に示す。500 ℃での活性試験後の触媒まで検出されてた酸化亜鉛ZnOに由来するピークは、800 ℃での活性試験後の触媒には検出されず、新たに$ZnAl_2O_4$由来の回折ピークが観測された。また、800 ℃での活性試験後の触媒では多量のZnが蒸発していることも示唆された。したがって、触媒に含まれるZnOの一部が酸化アルミニウム（Al_2O_3）と反応して$ZnAl_2O_4$を形成し、これがシンタリングしたCu上に存在する構造と予想した。

各温度での反応機構を調べるため速度論的解析を試みた。各温度付近の触媒反応に対する見かけの活性化エネルギーを算出したところ、300 ℃、500 ℃付近で反応を行った場合、活性化エネルギーはそれぞれ6.04 kJ mol^{-1}、7.64 kJ mol^{-1}と比較的近い値を示した。これに対し、800 ℃で反応させた後の触媒を500 ℃付近で反応を行った場合、活性化エネルギーは11.2 kJ mol^{-1}と大きくなった。したがって、800 ℃で反応を行うと触媒構造が変化するだけでなく反応機構も変化していることが示唆された。

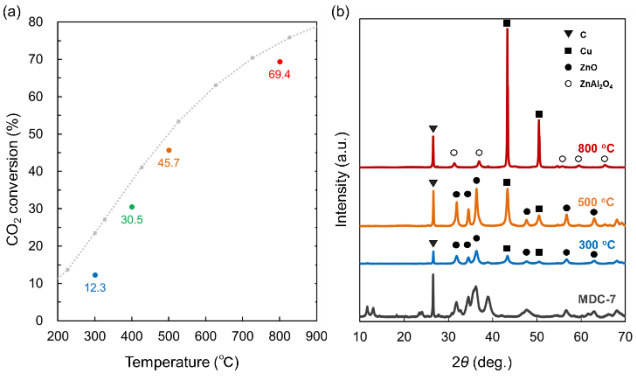


Fig. 1 (a) CO_2 conversions on the RWGS reaction over $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (MDC-7) catalyst at different temperatures. The values under the plots represent actual conversion of CO_2, and the dotted line indicates the thermal equilibrium. (b) XRD patterns of the fresh and the used catalysts after tested at 300, 500 and 800 °C of $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (MDC-7) catalyst.

謝辞

本発表内容は，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研究成果である。ここに謝意を表する。

1) D.-D. Suppiah, W.-M. A. W. Daud, M.-R. Johan, Supported Metal Oxide Catalysts for CO_2 Fischer–Tropsch Conversion to Liquid Fuels, *Energy & Fuels,* **35**, 17261-17278 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A05-1A07] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon (2) recycle

Chair:Masakazu Sasaki(Toyo Engineering Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 10:45 AM - 11:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[1A05] Evaluation of the effects of applied voltage and external heating on CH_4 dry reforming using plasma-catalyst

○Kenji Kamiya[1], Nobusuke Kobayashi[2], Masanori Yumura[3], Terunobu Nakajo[3], Takashi Suzuki[3], Yoshinori Itaya[2], Akira Suami[2], Eika W. Qian[1] （1. Tokyo University of Agriculture and Technology, 2. Gifu University, 3. Dept. of Energy and Environmental Technology, Technology Research Center, Sumitomo Heavy Industries, Ltd.）

10:45 AM - 11:00 AM

[1A06] Inhibitory effect of trace impurities on the catalytic activity in autothermal reforming of methanol

○Katsutoshi Nomoto[1], 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）

11:00 AM - 11:15 AM

[1A07] CO_2 reforming reaction of ethanol using $CuCeO_2ZrO_2$ and $CuCeO_2TiO_2$ composite catalysts prepared by sol-gel method

○Naoya Inoue[1], Yuuki Hatooka[1], Tadanori Hashimoto[1], ATSUSHI Ishihara Ishihara[1] （1. Graduate School of Engineering, Mie University）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

プラズマ触媒を用いた CH_4 ドライ改質における印加電圧および外部加熱が与える影響の評価

(東京農工大*・岐阜大**・住友重機工業***) ○神谷憲児*・小林信介**・湯村正典***・中條晃伸***・鈴木崇***・板谷義紀**・須網暁**・銭衛華*

1. 緒言

CO_2排出量の削減が求められる中、本国においても2050年に向けたカーボンニュートラルを達成するために様々な取り組みが実施されており、Carbon dioxide Capture and Utilization（CCU）による CO_2削減および有効利用に関する研究開発が盛んに行われている。当該研究では CH_4と CO_2を反応させることで CO_2の有効利用を目指す CH_4ドライ改質反応に着目した。また近年は熱化学的な変換プロセスではなく、プラズマ反応を利用した CH_4ドライ改質が注目されている。プラズマを用いることで常温・常圧での反応進行が可能であり、化石燃料を必要としない改質反応が可能である。

これまでに発表者らは噴流層型プラズマリアクターを用いた CH_4ドライ改質反応を実施してきた。固定層型プラズマリアクターに比べ、噴流層型プラズマリアクターでは触媒層内におけるホットスポット生成がないため、層内の温度制御が容易であり長時間の改質反応が可能であることを示してきた[1]。その一方で、噴流層型プラズマリアクターを用いた場合では多量のガス処理が可能であるものの、プラズマ領域内滞留時間が短く、反応ガス転化率が低いことが課題である。

そこで当該研究では外部加熱や印加電圧がプラズマ CH_4ドライ改質反応に与える影響を調査する。

2. 実験方法

実験では Figure 1に示す実験装置を用いてプラズマによる改質反応を実施した。実験装置はガスボンベ、マスフローコントローラ、プラズマ電源、反応管、冷却トラップ、マイクロ GC から構成されている。反応管は石英製リアクターを用いており、試料充填部とプラズマジェット部が一体となっており試料充填部の内径は36 mm、長さ425 mm、テーパー角は60°であり、プラズマジェット部は内径14 mm である。電極は高圧電極および接地電極がそれぞれ用いられ、高圧電極はリアクター下部から内挿され、接地電極は試料充填部に取付けられている。高圧電極は外径8 mm の銅棒を使用し、接地電極には厚み0.5 mm、鉛直方向10 mm の銅シートを使用している。それぞれの電極と高周波高圧プラズマ電源装置を接続し、電極間に電圧を印加することでプラズマを発生させており、discharge gap はおよそ20 mm である。また試料充填部に加熱炉を配することでプラズマ反応場を加熱した。当該発表ではプラズマ発生用キャリアガスとして Ar、原料ガスとして CH_4および CO_2を流入させており、総流量は6.0 L/min であり、CH_4および CO_2濃度はそれぞれ5%である。またプラズマ電源周波数は80 kHz で固定し、印加電圧は7–11 kV としている。また投入電力についてはプラズマ電源装置に内装している電力計で測定した。

実験では無触媒、もしくは Al_2O_3を2000 mg を充填し電圧を印加することで改質反応を実施した。実験ではマイクロ GC による出口ガス成分の分析を実施した。実験評価では、反応ガス転化率、H_2および CO 選択率を算出し、印加電圧および外部加熱の影響を調査した。

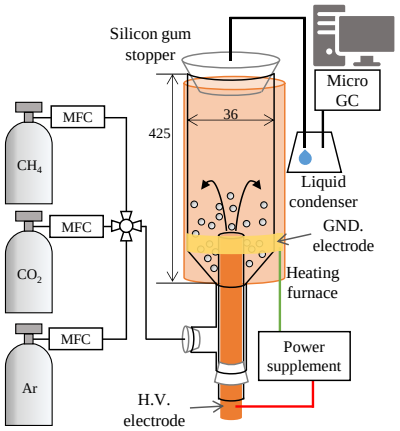


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

3. 実験結果および考察

Figure 2に無触媒条件における印加電圧を9–11 kV に変化させた際の反応ガスの経時変化を示す。印加電圧の増加に伴い転化率は増加しており、いずれの電圧においても安定した改質反応が可能であった。印加電圧を増加させることで投入電力は増大しており、投入電力と各種転化率には相関が見られた。また Al_2O_3充填時において、実験後粒子には炭素析出は見られなかったものの、均一な淡黄色粒子へと変化していた。析出に偏りがないことから、流入ガスによって粒子は良好に循環し、噴流層型プラズマリアクターを用いることで充填粒子を効率的に使用可能であった。また析出物は炭化水素化合物と推測される一方で、析出に伴った転化率減衰はなかった。当該発表では加熱条件での実験結果も合わせて報告する。

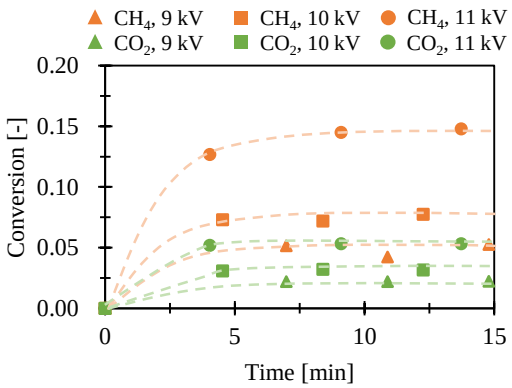


Fig. 2 Effect of applied voltage on CH_4, CO_2 conversion

1) Kamiya, K. *et al.*, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **48**, 54–64 (2022).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

メタノール酸化的改質反応に対する微量不純物の阻害効果

（都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・京大 ESICB***）
○野本（のもと） 賢俊（かつとし）*・三浦（みうら） 大樹（ひろき）*,**,***・宍戸（ししど） 哲也（てつや）*,**,***

1. 緒言

カーボンニュートラルの観点から，合成ガスから製造されるメタノールに加え，バイオマス由来のメタノール(バイオメタノール)の利用が注目されている．バイオメタノールには低級アルコールや芳香族化合物などの不純物が含まれる場合がある [1]．我々は，メタノールとの分離が特に困難な低級アルコールをモデル不純物としてメタノールに添加し，改質反応および酸化的改質反応(ATR: Autothermal reforming)の活性・選択性に対する影響を調べた [2]．その結果，低級アルコールを添加すると，低級アルコール由来の炭素種が Cu/ZnO/Al_2O_3(CZA)触媒の活性点を被毒し，活性・耐久性が低下することを見出した．そこで本研究では，低級アルコールの C-C 結合解離に有効な種々の金属種 [3]を CZA に添加することで，炭素種析出の抑制と活性・耐久性の向上を図った．

2. 実験

CZA は共沈法により調製した．第二金属(M=Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt)を添加した CZA 触媒(M-CZA)は，含侵法により調製した．第二金属の担持量は 1 wt%とした．エタノール共存下の ATR は，常圧固定床流通式反応装置にて行った．

3. 結果と考察

Fig. 1 にエタノールを 1 mol%(EtOH/MeOH) 添加したメタノール水溶液を用いて ATR を行ったときのメタノール転化率の経時変化を示す．エタノールを添加した場合，CZA, Co-CZA, Pd-CZA, Pt-CZA は反応 60 分後からメタノール転化率が低下し，これに伴い水素の生成速度も時間経過とともに減少した．一方で，Ni-CZA, Ru-CZA, Rh-CZA は反応 5 時間まで安定して高いメタノール転化率を示した．

次に，昇温酸化法(TPO)により，エタノール共存下の ATR 後の触媒表面に存在する炭素種の分析を行った(Fig. 2)．CZA, Co-CZA, Pd-CZA, Pt-CZA には，エタノールに加えて，エタノール由来の炭素種が析出した．一方で，Ni-CZA, Ru-CZA, Rh-CZA には，エタノール由来の炭素種が析出しなかった．

続いて，エタノール添加により生成した副生成物を調べた．CZA, Co-CZA, Pd-CZA, Pt-CZA を用いたとき，副生成物としてアセトアルデヒドや酢酸メチルなどの C2, C3 化合物が生成した．一方で, Ni-CZA, Ru-CZA, Rh-CZA では C2, C3 化合物の生成量が減少し，メタンの生成量が増加した．これは，エタノール分解反応($C_2H_5OH \rightarrow CH_4+CO+H_2$)の進行を示唆している．これらの結果から，Ni-CZA, Ru-CZA, Rh-CZA が高い耐久性を示したのは，エタノール分解反応の促進により，触媒表面に炭素種が残存しないためだと推察された．

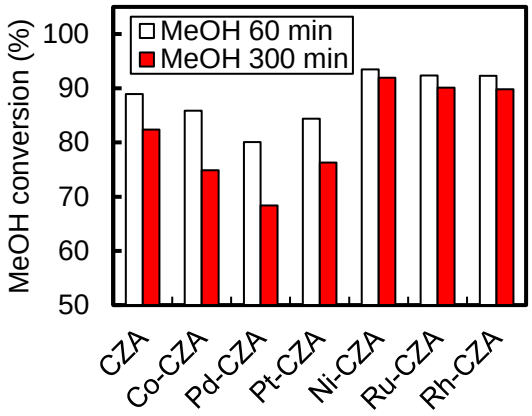


Fig. 1 Methanol conversion in ATR
Conditions: Catalyst 100 mg, Furnace temp.: 200 °C, MeOH:H_2O:O_2:N_2:EtOH=30:36:10:30:0.3 mL min^{-1}

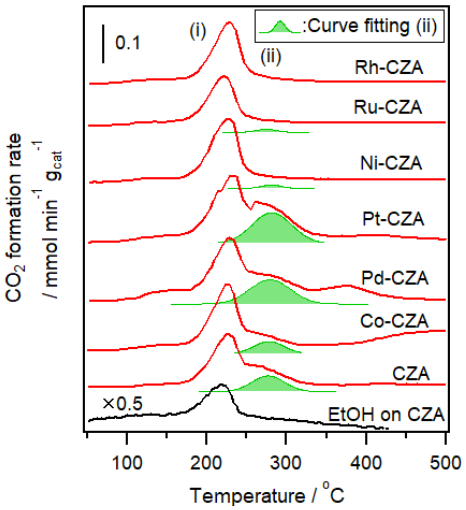


Fig. 2 TPO profile of spent catalysts after ATR
Conditions: O_2/He=10/40 SCCM, 10 °C min^{-1}

1) Y. Isayama S. Saka, *Bioresour. Technol.* **99**, 4775, (2008)
2) 野本賢俊，三浦大樹，宍戸哲也，第 51 回石油・石油化学討論会，函館, 2021, 2C13
3) T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D.Wang, W. Cai, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **44**, 132, (2015).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ゾル-ゲル法により調製した$CuCeO_2ZrO_2$および$CuCeO_2TiO_2$複合体触媒を用いたエタノールのCO_2改質反応

（三重大院工）○井上直哉・鳩岡悠生・橋本忠範・石原　篤

１．緒言

現在使用されている化石燃料には限りがあり、新たな燃料として水素が注目されている。また近年では、温室効果ガスである二酸化炭素の化学変換には大きな関心が寄せられている。そこで、再生可能なエタノールを用いたCO_2改質が、従来のメタンのCO_2改質の代わりに、合成ガスと水素の生産の有望なプロセスとして期待されている[1]。当研究室ではこれまでエタノールの水蒸気改質反応を検討し、$Co/C/CeO_2ZrO_2$および$Co/C/Al_2O_3$触媒が水素収率と活性で優れていることを報告してきた[2, 3]。

本反応では、触媒担体に高温でも安定な酸化物としてZrO_2あるいはTiO_2を、酸素移動能が期待できるCeO_2と混合した複合担体調製時に活性金属である Cu を加えた$CuCeO_2ZrO_2$および$CuCeO_2TiO_2$触媒をゾル-ゲル法で調製し、エタノールのCO_2改質反応を検討したので報告する。

２．実験

触媒調製は、主活性金属の銅として硝酸銅三水和物、ジルコニアの原料としてジルコニウムブトキシド、チタニアの原料としてチタニウムテトライソプロポキシド、セリアとしてCeO_2（触媒学会参照触媒 JRC-CEO-3）を用いた。溶媒はジルコニアには 1-ブタノール、チタニアには 2-プロパノールをそれぞれ用いた。試薬を混合し、蒸留水を加えアルコキシドを加水分解した後、110～120℃で乾燥した。押し出し成形したあと、空気雰囲気下 700℃で 3 時間焼成して反応に用いた。$CuCeO_2ZrO_2$触媒として、10Cu45Ce45Zr, 10Cu-67.5Ce22.5Zr および 10Cu22.5Ce67.5Zr を調製し、$CuCeO_2TiO_2$触媒として 10Cu45Ce45Ti, 10Cu-67.5Ce22.5Ti および 10Cu22.5Ce67.5Ti を調製した。元素記号は、Cu は Cu、Ce はCeO_2、Zr はZrO_2、Ti はTiO_2をそれぞれ示す。各記号前の数字はそれぞれの物質の含有量を重量比で示している。

反応は、固定床流通式反応装置を用い、触媒量は 0.25g 、CO_2/Feed=5.00(mol/mol) 、CO_2 流量 160ml/min、エタノール流量 5ml/h、反応温度 625-700℃、圧力 0.5MPa の条件で行った。液体および気体生成物は、GC-TCD および GC-FID により分析した。触媒のキャラクタリゼーシとして、XRD、窒素吸脱着、TG-DTA および TEM 測定を行った。

３．結果および考察

理想的には$C_2H_5OH + CO_2 \rightarrow 3H_2 + 3CO$の反応式で進行すると考えられる。エタノールの転化率は、$CuCeO_2ZrO_2$触媒では 625℃～700℃の温度帯で 90%以上の高活性を示したが、$CuCeO_2TiO_2$触媒では ZrO_2系触媒と比べて低い値を示した。また、水素の収量/水素の理論収量から得られる水素収率は、$CuCeO_2ZrO_2$触媒では 10Cu45Ce45Zr を用いた場合に、700℃で 74％の最も高い値を示した。これに対して、$CuCeO_2TiO_2$触媒では最大でも 34％と低い値であった。

反応前後の触媒の XRD 測定では、反応前に存在した酸化銅のピークが反応後は見られず、代わりに銅金属のピークが現れた。このことから、反応時に酸化銅が還元されて銅を形成し、これが改質反応を促進していることが示唆された。次に、窒素吸脱着測定の結果から、$CuCeO_2ZrO_2$触媒で反応後細孔容積と表面積の増加が見られ、反応により析出した炭素が影響している可能性が考えられる。$CuCeO_2TiO_2$触媒は反応前後で変化があまり見られなかった。TG-DTA 測定の結果から、$CuCeO_2ZrO_2$触媒で多くのコークの形成が確認され、$CuCeO_2TiO_2$触媒では少量のコークの形成が見られた。これは、窒素吸脱着測定の結果と一致する。反応後の TEM 測定から$CuCeO_2ZrO_2$触媒でカーボンナノチューブと考えられるホース状のイメージが見られた。$CuCeO_2ZrO_2$触媒では顕著な失活は見られなかったことから、カーボンナノチューブの生成と関係している可能性がある。TG-DTA のコーク燃焼の温度が 600℃付近で進行することから、これらの炭素質が難燃性であることが分かった。

４．まとめ

エタノールCO_2改質反応において、$CuCeO_2ZrO_2$系触媒が$CuCeO_2TiO_2$系触媒と比べて高活性および高 CO およびH_2収率を示した。

[1] C. X. Dang et al., “Syngas production by dry reforming of …“, J. Energy Chem. 2020,43,90−97.
[2] A. Andou et al., “Steam reforming of ethanol using ….”, Fuel Process. Technol., 197, 106203 (2020).
[3] H. Tsujino et al., “Effects of the addition of CeO_2 on the steam reforming of ethanol using novel carbon-Al_2O_3 …….”, RSC Adv., 2021, 11, 8530–8539.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A08-1A11] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (3)

Chair:Takuma Higo(Waseda Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A08] Study of aromatic hydrocarbons production in direct FT synthesis reaction using sodium iron catalyst

○Chiharu Kaida Kaida[1], Osami Yamamoto[1], Kaito Nishioka[1], Hideaki Sumi[1], Ken Hanayama[1], Daishi Yasuda[1] （1. Honda R&D Co., Ltd.）

1:00 PM - 1:15 PM

[1A09] Effect of reduction conditions on the synthesis of lower olefins from CO2 over iron catalyst supported on active carbon

○Hibiki Yasumura[1], Ryosuke Oshikata[1], Kenji Asami[1] （1. The University of Kitakyushu ）

1:15 PM - 1:30 PM

[1A10] Influence of carbon supports on the synthesis of lower olefins from CO_2 over iron catalyst

○Ryosuke Oshikata[1], Kenji Asami[1] （1. The University of Kitakyushu）

1:30 PM - 1:45 PM

[1A11] Investigation of reaction behavior for Al_2O_3 supported Ru catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis

○Masatoshi Toyoda[1], Katsutoshi Sato[1], Md. Shahajahan Kutubi[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Nagaoka[1] （1. Nagoya University）

1:45 PM - 2:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

Na-Fe 系触媒を用いたダイレクト FT 合成反応における芳香族炭化水素生成の研究

（本田技研）○海田 千晴・山本 修身・西岡 海斗・隅 英明・華山 賢・安田 大志

1. 緒 言

近年，カーボンニュートラルの実現に向けて CO_2 を有価物へ変換する技術に期待が集まっている．その一つとして CO_2 と H_2 から鎖式炭化水素を得る Na-Fe 系触媒 [1]を用いたダイレクト FT 合成反応と，鎖式炭化水素を芳香族化させる固体酸触媒(ZSM-5)を用いたアップグレーディング反応を一体化させたプロセスが注目されている．それぞれの課題として，ダイレクト FT 合成反応では炭素数 5 以上の高級炭化水素の生成率が低く，アップグレーディング反応では芳香族炭化水素生成率が低いことが挙げられる．本研究では，高級炭化水素生成率の向上に向けて Na-Fe 系触媒への添加助触媒(Ga, Zr)や触媒調製法等の検討を行った．更に，この新規 Na-Fe 系触媒と改良型固体酸触媒（H-ZSM-5）[3]を組み合わせた反応の生成物から気液分離することで得た液体成分に対し，PONA 分析を行った．その結果，市販燃料に近い芳香族含有率を含む液体燃料の生成を確認できた．

2. 実 験

Fe,Ga,Zr の各硝酸塩の混合水溶液を原料とした共沈法より得た FeGaZr 前駆体に，所定量の $NaNO_3$ を用いた含浸法によって Na(1wt%)-FeGaZr 触媒を得た．更に FeGaZr 前駆体の調製に尿素を用いた水熱合成により，Na-FeGaZr-HT(Hydro-Thermal)触媒を得た．

固体酸触媒は $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ と NaOH の混合溶液に TPAOH および TEOS を加えて攪拌後，水熱合成により作製した．アルカリ水溶液で処理することで，細孔拡大 H-ZSM-5 を得た．

触媒活性は固定床流通式の反応装置を用いて評価した．造粒した Na-Fe 系触媒に 25%CO_2/75%H_2 ガスを流通させ，380°C，3MPa の条件で反応させた．更に固体酸触媒を Na-Fe 系触媒と同量を物理混合し充填した条件での評価も行った．触媒反応後の生成物の組成は GC-TCD および FID を用いて分析した．また，生成物を気液分離することで得られた液体成分に対する分析を， JIS K 2536-2 に準拠し GC-MS を用いて行った．

3. 実験結果および考察

各触媒活性の評価結果を Fig. 1 に示す．反応後の CO_2 濃度から CO_2 Conversion を求め，生成した炭素種における炭素数 5 以上の高級炭化水素選択率を C_{5+} Selectivity とし，それらから C_{5+} Yield を算出した．評価の結果， Na-FeGaZr は Na-FeGa[2]に対し CO_2 Conversion が 4.7pt 向上, Na-FeGaZr-HT は Na-FeGaZr に対し CO_2 Conversion が 1.5pt, C_{5+} Selectivity が 3.8pt 向上した．元素添加と調製法改良の結果として，C_{5+} Yield を Na-FeGa[2]に対し 1.25 倍に向上できた．更に H-ZSM-5 と混合することで Na-FeGaZr-HT 単独で反応させた場合より高い C_{5+} Yield を得ることが出来た．また Fig.2 に Na-FeGaZr-HT と H-ZSM-5 を混合させた反応から得られた液体成分の成分分布を示す．芳香族炭化水素の比率は約 42wt%であり，これは市販のハイオクガソリンに近い値である [3]．

以上の結果より，Na-Fe 系触媒を用いたダイレクト FT 合成反応と細孔拡大 H-ZSM-5 を用いたアップグレーディング反応の一体化により，高級炭化水素の収率と芳香族炭化水素の生成率が共に向上することが分かった．このプロセスは CO_2 を原料とした手法の中でも，特に芳香族含有燃料の合成への有効性が期待できる．

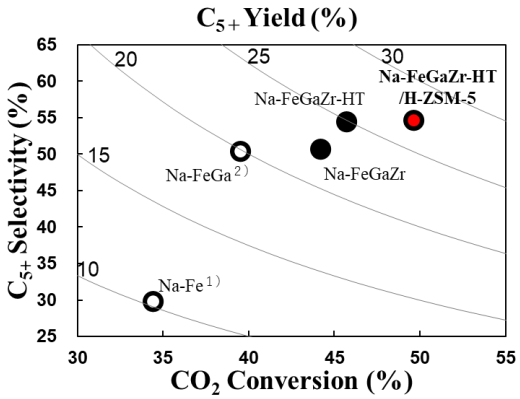


Fig. 1 CO_2 Conversion, C_{5+} Selectivity and C_{5+} Yield on direct CO_2 FT synthesis reaction with various Na-Fe catalysts.

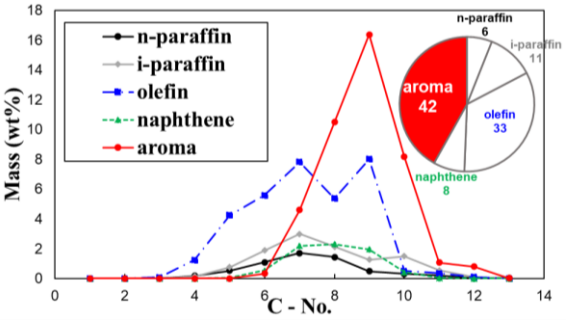


Fig. 2 Product distributions of synthesized liquid fuel.

1) J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu, J. Sun, *Nat. Commun.*, **8**, 15174 (2017)
2) 山本 他，第 128 回触媒討論会 A，1J24(2021)
3) 西岡 他，第 130 回触媒討論会 A，2E14(2022)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

CO_2からの低級オレフィン合成における活性炭担持鉄系触媒の還元条件の影響

（北九州市立大）○安村 響生（やすむら ひびき）・押方 亮介（おしかた りょうすけ）・朝見 賢二（あさみ けんじ）

1. 緒言

近年、CO_2が主な原因とされる地球温暖化が大きな社会問題となっている。CO_2の貯蔵(CCS)から利用(CCU)へのカーボンリサイクルの考え方が注目されている。その CCU のひとつの手法としてCO_2を原料にプラスチックや包装材料の材料である低級オレフィン(LO)合成が試みられている。反応としては、CO_2の水素化(逆シフト反応)とフィッシャー・トロプシュ(FT)合成を組み合わせ、1段階で行うものである。本研究者らはこれまでに、反応条件の最適化及び[1]触媒組成の最適化を行ってきた。これまでは合成ガスによる反応の延長線上で、触媒の還元も反応原料と同じ $H_2/CO=1$ の合成ガスを用い、常圧(0.1MPa)で 2h の処理を行ってきた。しかし、H_2/CO_2を原料とする反応に対する条件の最適化は検討されていない。さらにプロセスの簡略化が期待できる CO を使わない還元についても調査されていない。そこで本研究では、LO 合成に及ぼす還元ガスや温度、時間、圧力の影響を調べた。

2. 実験

触媒は[2]活性炭担体と硫酸塩水溶液による共沈法で調製をした。反応は固定床加圧流通式反応器を用いた。基本還元条件は $H_2/CO=1$ を用いて、300℃、0.1MPa で 2h とした。300~390 ℃、1h~6h、0.1MPa~2MPa-G の内 1 つのパラメータを変更して還元を行った。$H_2/CO_2=3$ による還元も合成ガスと同様の還元操作を行った。反応条件は、360℃、2MPa-G、W/F=2.0g-cat・h/mol、$H_2/CO_2=3$ である。分析はオンラインの GC-FID、GC-TCD で行った。

3. 実験結果および考察

合成ガス(H_2/CO)による還元では、温度 300~390℃、還元時間 1~6h で還元条件を変化させても、標準条件と比べて LO 収率、選択率ともその差が 2.0%以内であり、従来の LO 合成と遜色ない結果を示した。圧力 0.1MPa~2MPa-G の還元条件では、圧力の上昇に伴い、LO 選択率は変化しなかった。LO 収率は圧力の上昇に伴って低下していき、2MPa-G の時は標準条件に比べて、約 5 ポイント低下した。よって、従来の還元条件のまま変える必要がないことがわかった。

H_2/CO_2による還元では、合成ガス($H_2/CO=1$)と比べて、CO_2転化率は減少するが LO 選択率は維持することがわかり、還元剤に CO を用いなくても触媒活性が発現することがわかった。図 1 に $H_2/CO_2=3$ による還元で時間と圧力を変化させた時の CO_2転化率と LO 選択率の結果を図 1 に示す。圧力 0.1MPa 下、還元時間を 2h から 6h に延ばすと、低級オレフィン選択率は維持されたまま CO_2転化率が上昇し、炭化水素収率が約 10 ポイント向上した。このことから長時間還元を行うことによって、鉄の還元度が上昇し、LO 収率が向上したと考えられる。2h の条件下で還元圧力を 0.1MPa から 1MPa-G に変化させると、LO 選択率に変化は見られず、CO_2転化率が増加して LO 収率が向上した。また、2MPa-G に圧力を上げても 1MPa-G と LO 収率に変化が見られないことから、1MPa-G での還元が効果的であるとわかった。

4. 結言

$H_2/CO_2=3$ による還元では、還元時間延ばす、または還元圧力を増加させることによって LO 収率が向上し、効果的であることがわかった。

【参考文献】

[1] 押方、他、第 51 回石油・石化討論会 2C10(2021)
[2] Asami et al., Catal.Today, 303, 117(2018).

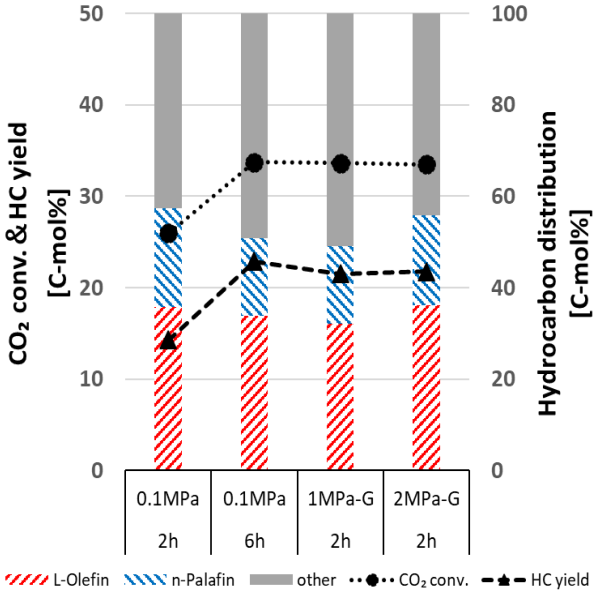


図 1 CO_2転化率及び LO 選択率

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

鉄系触媒を用いた CO_2 の水素化による低級オレフィン合成における炭素担体種の影響

（北九州市立大）○押方（おしかた） 亮介（りょうすけ）,朝見（あさみ） 賢二（けんじ）

1.緒 言

再生エネルギーを用いて製造される水素により CO_2 を有用物質に変換することは、カーボンリサイクルの有力な方策であり、中でも低級オレフィン(LO)の合成は魅力的である。筆者らは、C_2-C_6の LO 合成に注目し、CO_2から逆シフトおよび FT 合成により LO を得る反応を一段階で行う研究を進めている。これまでに、活性炭担持銅-マンガン修飾沈殿鉄触媒(Fe-Cu-Mn/AC)が CO からの LO 合成に優れており[1]、これが CO_2原料にも対応可能であること、AC 担体が重要であること[2-3]を報告している。

本研究では、Fe-Cu-Mn 触媒による CO2 からの LO 合成に及ぼす炭素担体種の影響および金属の担持順序の影響について検討した。

2.実験方法

触媒は炭素担体種と硫酸塩水溶液による共沈法で調製した[1]。AC 以外の炭素素材を担体として使用したときの反応特性に及ぼす影響については、炭素担体種として、AC、純カーボン(PC)、グラファイト(GF)、カーボンブラック(CB)の四種類を用いた触媒で AC との比較を行った。金属の沈殿担持順序が、反応特性に及ぼす影響については、担体に AC を用いて、Fe,Cu,Mn の沈殿担持順序を変えた触媒と従来の同時共沈担持触媒との比較を行った。反応は固定床加圧流通式装置を使い金属担持量は、Fe=41wt% ,Mn=12.3wt%,Cu=4.1wt%で一定とした。反応前に常圧下 300℃,H_2/CO=1 の合成ガスにより 2 時間還元して反応に用いた。基本的な反応条件は、360℃,2MPa-G,W/F=2.0g-cat・h/mol, H_2/CO_2=3 とした。分析はオンラインの GC-TCD, GC-FID で行った。

3.結果と考察

3.1. 炭素担体種の反応特性に及ぼす影響

図 1 に異なる炭素担体を用いた反応実験の結果を示す。新たに用いた担体の比表面積は PC(24m^2/g) ,GF(18m^2/g), CB(16m^2/g)と、AC の 1066m^2/g と比べていずれも 1/40 以下であるにもかかわらず、炭化水素収率、LO 選択率とも目立った差はなく、高い活性選択性が維持された。このことは、担持された金属種の分散性よりも、カーボンとの相互作用の影響の方が重要であることを示唆する。

3.2. 金属の沈殿担持順序が反応特性に及ぼす影響

図 2 に、沈殿担持順序影響を示す。Fe-Cu と Mn を同時に担持する従来法(Fe-Cu, Mn)と比較して、Mn を先に担持した(Mn) Fe-Cu 触媒では、わずかに炭化水素収率、LO 選択率とも増加した。一方、Mn を後に担持した(Fe-Cu) Mn 触媒では、LO 選択率が大きく減少し、低級パラフィン類が増加した。これは、Fe 種を Mn が覆うことにより活性点数が減少したこと、および Fe と Mn の混合度が減少し、Mn によるオレフィンの水素化抑制機能が低下したためと考えられる。

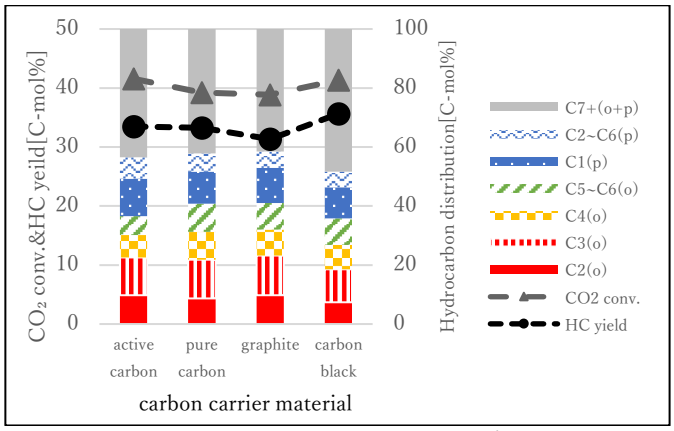


図 1：炭素担体種の反応特性に及ぼす影響

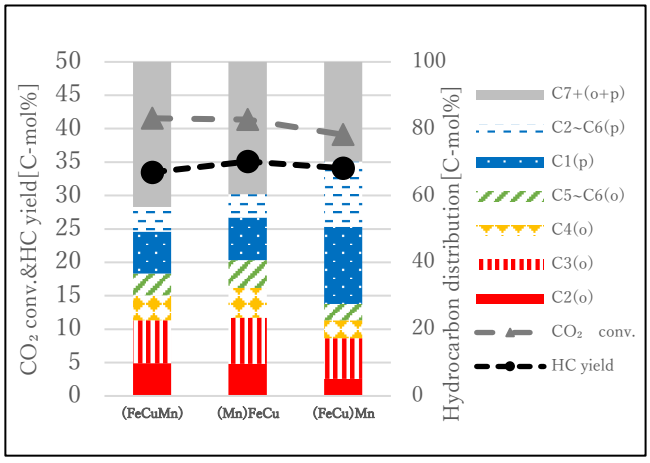


図 2 ：沈殿担持順序が反応特性に及ぼす影響

【参考文献】
[1]Asami et al., Catal.Today,303,117(2018).
[2]Asami et al, Proc.17th ICC(2020)
[3]朝見、他、第 50 回石油・石化討論会 2A15(2020)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Fischer-Tropsch Synthesis における Al_2O_3 担持 Ru 触媒の反応挙動の検討

(名古屋大学)○豊田 雅俊、佐藤 勝俊、クトゥビ モハマド シャハジャハン、
山田 博史、永岡 勝俊

1. 緒言

カーボンニュートラル社会の実現に向けて，CO_2 資源化の観点から Fischer-Tropsch Synthesis (FTS)の高度化が期待されている．FTS(式 1)は CO と H_2 から炭化水素 $(CH_2)_n$ を生成する反応である．CO_2 から逆シフト反応(式 2)により CO を生成し，これを原料に FTS を行えば，大気への CO_2 排出量を増加させることなく合成燃料の生産と消費のサイクルを循環させることが可能になる．

しかし，FTS は本質的には逐次重合反応であるため，従来型の触媒では目的の炭化水素を択率的に生成することが困難であった．

本研究では，航空機や船舶等で今後も高い需要が見込まれる液体燃料 (C_5~C_{19})を高い選択率で合成できる触媒の開発を目指している．ここでは，Al_2O_3担持 Ru触媒に注目し，C_{5+}選択率の向上を目指して，Al_2O_3 担体やRu前駆体が及ぼす影響を検討した．

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow (CH_2)_n + nH_2O \quad (式\ 1)$$
$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O \quad (式\ 2)$$

2. 実験

含浸法により担持量5 wt%のAl_2O_3担持Ru触媒を調製した．担体に触媒学会の参照触媒であるAlO-8，AlO-9，AlO-10，Ru前駆体に$Ru_3(CO)_{12}$を用いて触媒を調製した．前駆体効果の検討においては，AlO-8を担体に用い，$Ru_3(CO)_{12}$の他，$RuCl_3$，$Ru(NO)(NO_3)_3$と Ru(acac)を用いた．触媒活性評価には固定床流通式反応装置を使用した．触媒0.75 gを用い，FTS反応の前に H_2流通下，500 °Cで1 h前処理を行った．反応ガス (H_2/CO = 2/1)の流量は12.3 cc/minとし，反応圧力は1.0 MPaに設定した．FTS生成物のうち気体成分(C_1~C_5)はオンラインのGC-TCD，GC-FIDを用いて1 hごとに分析を行った．また，高沸点の生成物は水冷トラップにより捕集し，反応終了後GC-FIDによって分析を行った．

3. 結果および考察

FTS触媒における担体効果を検討するため，担体に3種のアルミナを用いてFTS実験を行った(Fig.1)．同一温度におけるCO転化率はAlO-9，AlO-10，AlO-8の順で上昇した．この序列は担体中の不純物量とよく対応しており，高純度なアルミナを用いることで，低温域での触媒活性が向上したと推測した．また，C_{5+}選択率はAlO-8とAlO-10で同等の結果が得られた．

次に，高い活性を示したAlO-8を担体に用いて，Ru前駆体の効果を検討した(Fig.2)．$Ru_3(CO)_{12}$，$Ru(NO)(NO_3)_3$，Ru(acac)触媒は同等のCO転化率を示した．一方，C_{5+}選択率については$Ru(NO)(NO_3)_3$がより高い値を示した．$RuCl_3$を前駆体に用いた触媒は低温域から非常に高いCO転化率およびC_{5+}選択率を示した．FT-IR測定より，$RuCl_3$触媒では他の3つの触媒と比較して，吸着COのピークが高波数側にシフトしており，残留したClの影響によりRuの電子状態が変化し，COの触媒への吸着が弱くなる傾向が見られた．この特徴的なCOの吸着状態が$RuCl_3$を用いた際の高い触媒活性に関連していると考えられる．

当日は，反応前後の触媒のキャラクタリゼーションの結果，および捕集した液体成分の分析結果も併せて報告する．

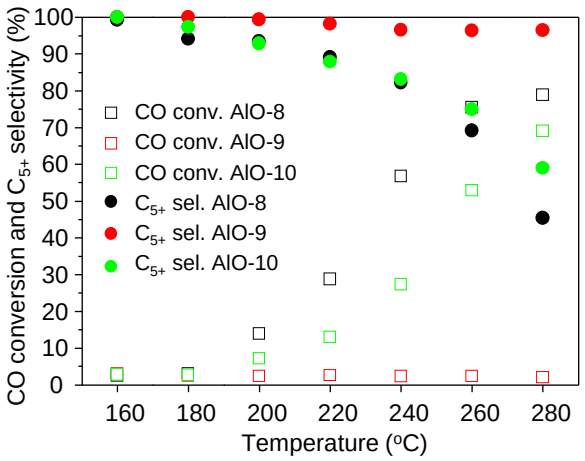


Fig. 1. FTS 活性に対する担体の効果.

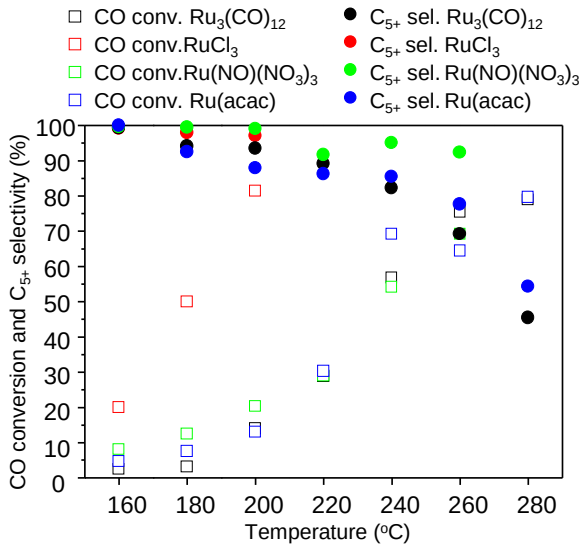


Fig. 2. FTS 活性に対する Ru の前駆体効果.

本発表内容の一部は，NEDO の委託事業として行った研究の成果である．ここに謝意を表する．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A12-1A14] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (4)

Thu. Oct 27, 2022 2:15 PM - 3:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A12] Doping effect of alkaline metal elements on Co/MgO catalyst for NH_3 synthesis (3)

○Tomoko Shibata[1], Shin-ichiro Miyahara[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Sato[1], Katsutoshi Nagaoka[1] （1. Nagoya University）

2:15 PM - 2:30 PM

[1A13] Development of the industrial waste supported Ru catalysts for Ammonia decomposition

○Ryousuke Narukawa[1], Naohiro Shimoda[1], Shigeru Sugiyama[1] （1. Tokushima University）

2:30 PM - 2:45 PM

[1A14] Application of non-conventional catalysis to ammonia decomposition

○Yukino Ofuchi[1], Sae Doi[1], Kenta Mitarai[2], Ken Kawabe[2], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ., 2. Yammar HD）

2:45 PM - 3:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

NH_3 合成用 Co/MgO 触媒へのアルカリ金属添加効果の検討(3)

（名古屋大）
○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 H_2 の利用が不可欠である．そのため，H_2 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進められている．

NH_3 は常温，10 気圧程度で容易に液化が可能であり，多量に H_2 を貯蔵できる．その上，分解，燃焼させた場合に CO_2 を排出しない．そこで，我々は NH_3 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 NH_3 を合成できる高活性な触媒の開発に取り組んでいる．これまでに我々は，NH_3 合成に高い活性を示す非貴金属系触媒として Co@BaO/MgO を報告した．[1] この触媒は助触媒として電子供与性の強い BaO を含む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 NH_3 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，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，本研究では，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，還元条件と添加量の関係について調べた．

2. 実 験

KOH 水溶液に MgO を投入，撹拌，乾燥し，大気雰囲気下で焼成することで担体を得た．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．

NH_3 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 H_2（60 mL min^{-1}）還元を行い，N_2（30 mL min^{-1}）と H_2（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 NH_3 は硫酸でトラップし，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

以前の研究において K の添加効果を検討した際，触媒調製や還元といった高温での熱処理により，K 含有量が減少することが明らかとなった．そこで，減少を抑制し，K を有効に作用させるために，還元条件の影響を検討した(Fig. 1)．まず，還元温度を 700 °C から 500 °C へ低下させたところ，むしろ活性は低下した．しかし，500 °C でも還元時間を 72 h へと伸ばすことで，700 °C，1 h で還元処理した場合よりも活性が向上した．これは，還元温度を下げたことで実験後の K の含有量が高く保たれたことと，長時間還元することで，1 h では不十分であった金属の還元や，塩基性の低下の原因となる不純物の除去が可能となったためであると考えられる．

続いて，還元条件ごとに K 添加量とアンモニア合成活性の関係を比較した（Fig. 2）．700 °C, 1 h 還元の場合，K を 1 mol%以上添加すると活性が低下した．これは，高温で還元した際には K 含有量の減少が顕著であることに加え，K の添加量の増加により Co の凝集が進み，活性点が減少してしまったためであると考えられる．実際，K を 3 mol%添加した触媒の XRD パターンでは，僅かではるものの，K 添加量が少ない触媒では観測されなかった Co^0 のピークが観測された．一方で，500 °C, 72 h 還元の場合，K 添加量 0.3 mol%以上では活性がほぼ横ばいであった．還元温度を低下させたことで K 含有量の減少を抑制することができ，活性点あたりの回転頻度が維持された結果，K の影響による Co の凝集で活性点数が減少しても，活性の低下が起きなかったものと推察している．

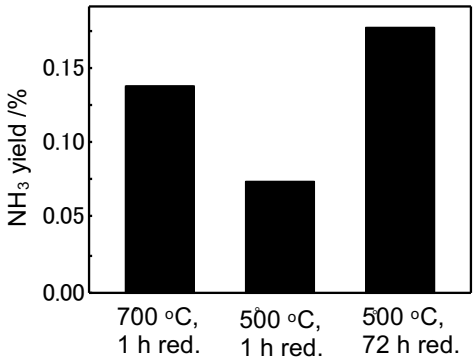


Fig. 1. $Co/K_{0.01}Mg_{0.99}O_x$ の還元条件の活性への影響．（反応温度: 400 °C）

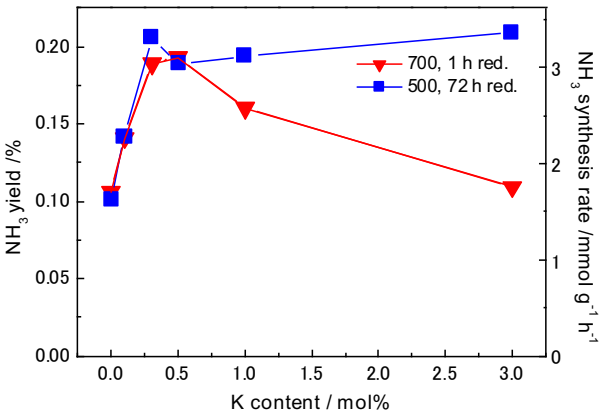


Fig. 2. K 添加量の活性への影響．（反応温度: 400 °C）

1) K. Sato et al. ACS Catal. 11, 13050-13061(2021)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

産業廃棄物を利用したアンモニア分解反応用 Ru 触媒の開発

（徳島大）○鳴川（なるかわ） 了介（りょうすけ）・霜田（しもだ） 直宏（なおひろ）・杉山（すぎやま） 茂（しげる）

1. 緒言

近年、化石燃料に代わるクリーンなエネルギーとして水素が注目されている。しかし水素は貯蔵や運搬にコストがかかるため、水素キャリア物質の利用が検討されている。その中でも、アンモニアは炭素を含まないエネルギーキャリアであることなど多くの利点を有している。実際にアンモニアを水素燃料電池で利用する際、水素と窒素に分解して利用される。そのため、高活性なアンモニア分解触媒の開発が求められている。アンモニア分解触媒には、Ru が活性金属種として高い性能を示すこと、担体として塩基性、電子供与性を示す物質が適していることが報告されている[1]。しかし、高活性な触媒はいずれも高価であり、実用化には安価な触媒の開発が求められている。そこで我々は、触媒担体材料として産業廃棄物であるアルミニウムドロス（以下、AD）に着目した。AD はアルミ廃材を国内においてリサイクルする過程で発生する副産物であり、年間約 20 万トン排出されている。しかし、そのまま放置すれば火災などが懸念されることや無害化処理費用がかさむことから有効再利用技術の確立が求められている。このような背景のもと、本研究では AD を担体として用いた Ru 触媒の調製及び性能試験を行い、アンモニア分解反応用触媒の担体材料としての AD の有用性について検討した。

2. 実験

含浸法を用いて担持 Ru 触媒を調製した。$Ru_3(CO)_{12}$ をテトラヒドロフランに溶解し、そこに担体を加え 2 時間撹拌した。撹拌後、懸濁液を 60°C まで昇温し、減圧下で溶媒を蒸発させた。その後、80°C の恒温器内で一晩乾燥し、担持 Ru 触媒を得た。担体には未処理の AD (AD-as)、AD を 600~1400°C (AD-*T* ; *T* = 600, 800, 1000, 1200, 1400)で焼成したものを用いた。得られた粉末触媒を一軸プレス成型し、打錠粉砕により粒子サイズが 10~18 メッシュになるよう整粒した。固定層流通式反応器に調製した触媒を 0.1 g 充填し、前処理として熱処理、還元処理を行った。熱処理は 500°C、15 mL/min の Ar ガス流通下で、還元処理は 400°C、15 mL/min の純 H_2 流通下で行った。その後、約 5%NH_3/Ar を 48 mL/min で流通させ、150°C~600°C の反応温度で性能試験を行った。反応後ガスの分析は四重極型質量分析計を用いて行い、NH_3 転化率を算出した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に各 AD を担体に用いた触媒の性能試験結果を示す。Ru/AD-as では、アンモニア転化率が低く、触媒としての有効性はあまり認められなかった。また、Ru/AD-600 及び Ru/AD-800 も同様に触媒としての性能は低かった。一方、1000°C 以上で焼成した AD を用いた触媒はいずれも高い性能を示した。また、焼成温度をさらに高くすると、触媒性能がさらに向上することが明らかとなった。各担体の XRD 測定の結果、AD-as は主に Al, α-Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, AlN, MgO, KCl 相から成ることがわかった。また、1000°C 以上での焼成により Al, AlN, MgO, KCl 相が消失することが確認された。この結果より、1000°C 以上で焼成した AD を用いた触媒が高い性能を示した要因は、電子吸引性基である Cl 成分を含む KCl が揮発により消失したためであると考えられる。1000°C 以上で焼成処理した AD を担体とした触媒で高いアンモニア転化率が得られたことから、アンモニア分解用触媒の担体材料として AD を活用できる可能性があると考えられる。

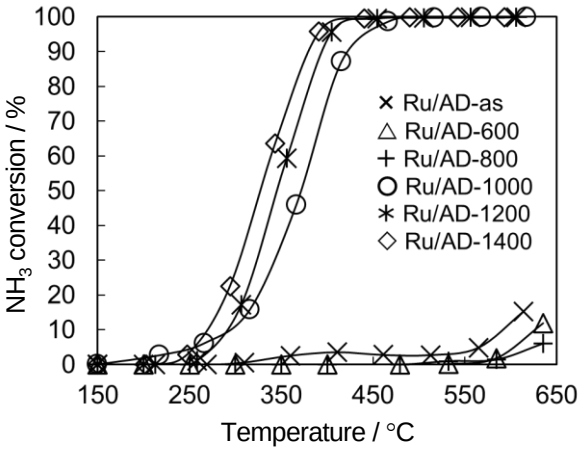


Fig. 1 Catalytic performance of Ru/AD catalysts for NH_3 decomposition. (×) Ru/AD-as, (△) Ru/AD-600, (+) Ru/AD-800, (○) Ru/AD-1000, (∗) Ru/AD-1200, (◇) Ru/AD-1400.

1) S. F. Yin *et al., Appl. Catal. A:Gen.,* **277**, 1 (2004)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

非在来型触媒反応によるアンモニア分解

（早稲田大学*・ヤンマーHD**）○大淵（おおふち） ゆきの*・土井（どい） 咲英（さえ）*・
御手洗（みたらい） 健太**・川邊（かわべ） 研（けん）**・関根（せきね） 泰（やすし）*

1. 緒言

アンモニアは水素含有率が高く，カーボンフリーであるうえに，液化しやすく貯蔵・運搬も容易であることから水素キャリアとして注目されている．ただし，難燃性であることや，燃焼によって NO_x や N_2O を排出するという問題点があるためアンモニアを分解して得た水素の利用も検討されている．

水素キャリアと燃料，いずれの用途でも，水素を取り出すためのアンモニア分解反応が重要であり，低温域で高効率にこの反応を進行できる触媒の開発が求められている．そこで，我々は触媒に電場を印加することによりアンモニア合成反応やMCH脱水素反応といった様々な触媒反応を低温域で促進する，非在来型プロセスである電場触媒反応に注目した [1-3]．本検討では，電場触媒プロセスをアンモニア分解反応に適用し，低温域で高効率なアンモニア分解を実現した．また，電場印加時におけるアンモニア分解の反応メカニズムの解明に向けた様々な検討を行った．

2. 実験

*x*wt% Ru/CeO_2(JRC-CEO-01)(*x*=0.5, 5)は含浸法（蒸発乾固法）により調製した．活性試験には固定床流通式反応器を用い，出口ガスを GC-TCD(GC-8A, Shimadzu)により分析し，アンモニア分解速度を評価した．活性試験前には Ar:H_2=1:3 (240 SCCM), 450 ℃, 2 h の条件で水素還元処理を行った．原料ガスには 5%NH_3/Ar を用いた．触媒は粒径を 355-500 μm に整粒したものを反応管に充填した．電場印加時は 6.0 mA(0.21 mA mm^{-2})の直流電流を触媒層に流し，そのときの応答電圧は約 0.1 kV であった．また，反応温度は触媒層に直接熱電対を触れさせて測定した．

3. 結果および考察

5wt% Ru/CeO_2 を用いた活性試験の結果を Fig.1 に示す．電場印加により低温域においてアンモニア分解反応が促進されるという結果が得られた．また，0.5wt%Ru/CeO_2 を用いて活性試験を行い，Fig.2 に示すアレニウスプロットを作成した．その結果，電場印加時に低温域でアレニウスプロットが曲がる挙動が観測され，100-200 ℃において，温度低下により活性が向上するという特異な結果が得られた．これと類似の結果は電場アンモニア合成反応でも報告されており [4]，電場印加時の特異な反応メカニズムにおいて活性を決定する重要な因子である表面吸着種が，吸着有利な低温域で増加することにより活性が向上することが明らかにされている．したがって電場アンモニア分解反応においても表面吸着種が反応に大きく関与した新たなメカニズムが生じていると考えられ，その解明に向けて様々な速度論的検討や分光学的検討を行った．

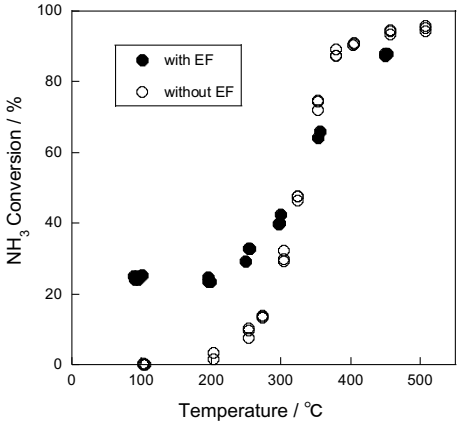


Fig.1 The temperature dependence of NH_3 conversion with 5wt%Ru/CeO_2 catalyst.

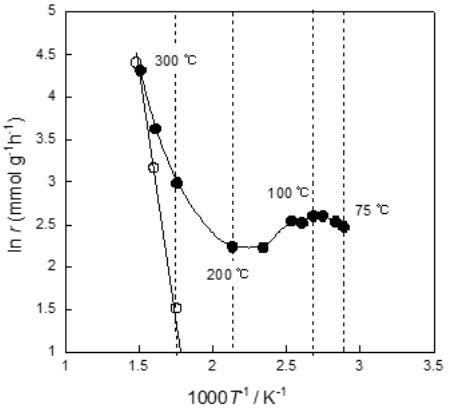


Fig.2 Arrhenius plots for NH_3 decomposition rates over 0.5wt%Ru/CeO_2.

1) R. Manabe *et al*., *Sci. Rep.*, **6**, (2016) 38007.
2) R. Manabe *et al*., *Chem. Sci*., **8**, (2017) 5434-5439.
3) K. Takise *et al*., *RSC Adv*.,**9**, (2019) 5918–5924.
4) K. Murakami *et al.*, *Catal. Today*, **351**, (2020) 119-124.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A15-1A17] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (5)

Chair:Katsutoshi Sato(Nagoya Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 3:15 PM - 4:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A15] Investigation of CeO_2 surface proton conduction in an H_2 atmosphere using an adsorption equilibrium model

○Yoshiki Koshizuka[1], Taku Matsuda[1], Hideaki Tsuneki[1], Norby Truls[2], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ., 2. Oslo Univ.）

3:15 PM - 3:30 PM

[1A16] Investigation on the electronic state of Ni in the methane steam reforming reaction using Ni-doped YSZ catalysts

○Jun Sasaki[1], Kaho Nagakawa[1], Hiroshi Sampei[1], Naoya Mori[2], Takashi Oyama[2], Hideto Sato[2], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ., 2. Murata Corp.）

3:30 PM - 3:45 PM

[1A17] Development of zeolite-encapsulated Ni NPs catalyst with high durability under high temperature steam atmosphere and its application to ethanol steam reforming reaction

○Tsuki Yokosawa[1], Sirintra Arayawate[1], Hiroyasu Fujitsuka[2], Kentaro Kimura[1], Teruoki Tago[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University）

3:45 PM - 4:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

H_2 雰囲気下での CeO_2 表面プロトン伝導の吸着平衡モデルを用いた定量的説明

（早稲田大学[1]・オスロ大学[2]）○越塚　義規[1]・松田　卓[1]
常木　英昭[1]・Truls Norby[2]・関根　泰[1]

1. 緒言

半導体性担体を用いた触媒に外部電場を印加すると、表面プロトニクスにより様々な触媒反応が低温域（約 150℃）で高効率に進行する。本プロセスにおける表面プロトン伝導の重要性に着目し、その評価を行ってきた。

相対密度が約 60%(Porous)と約 90%(Dense)の $SrZrO_3$ を用いて交流インピーダンス測定を行い伝導度の比較をしたところ、Porous サンプルでのみ H_2 供給時に伝導度の向上が確認され、表面プロトン伝導が発現することがわかった [1)]。本研究では電場触媒反応でよく用いられる CeO_2 を用いて H_2 雰囲気下での表面プロトン伝導の一般的なモデルを構築することで定量的な議論を可能にすることを目的とした。

2. 実験

粉末状の CeO_2(JRC-CEO-1)を用いて相対密度が約 60%のペレットを作製し、ペレットにマグネトロンスパッタ法で円形白金電極を成膜した。このサンプルを用いて交流インピーダンス法により電気伝導度を測定した。全ての測定は 30 SCCM の流量、0.5 V-1.5 V の振幅、1 MHz-1 mHz の周波数範囲で行った。本測定前に前処理として 773 K で Ar を流し、表面吸着種を除去した。前処理は電気伝導度が定常状態になるまで行った。また 20%H_2/Ar を用いて 2 時間、573 K で水素前処理を行い、その後に 573 K で Ar パージを行い、吸着水素を除去した。これらの前処理を行った後に Ar 雰囲気下(423 K-723 K)、また 5%H_2/Ar 雰囲気下(423 K-523 K)で伝導度を測定した。次に 5%D_2/Ar 雰囲気下(423 K-573 K)で H/D 同位体効果を調べた。最後に 5.1×10^{-4}-4.9×10^{-2} atm の水素分圧範囲(473 K)で伝導度の水素分圧依存性を評価した。なお H_2(D_2)雰囲気下のデータは H_2(D_2)の供給 30 分後に記録した。

3. 結果および考察

温度変化試験の結果、水素供給時に数桁の伝導度の向上及び見かけ活性化エネルギーの変化が確認されたことから水素の解離吸着でプロトンが生成し、表面プロトン伝導が発現すると考えた。ここで H/D 同位体効果よりプロトンが支配的なキャリアであり、ホッピング機構で表面伝導していることがわかった。また水素分圧変化試験の結果、伝導度は水素分圧に正に依存するが、高水素分圧側では伝導度が頭打ちすることがわかった。これより伝導度が水素吸着に依存すると考え、以下の吸着平衡モデルを考案した。

$$H_2 + 2\,{*_{electrode}} \leftrightarrow 2H\,{*_{electrode}} \quad (3.1)$$

$$2H\,{*_{electrode}} + 2\,{*_{CeO_2}} \leftrightarrow 2H\,{*_{CeO_2}} + 2\,{*_{electrode}} \quad (3.2)$$

$$2H\,{*_{CeO_2}} \leftrightarrow 2H^+\,{*_{CeO_2}} + 2e^- \quad (3.3)$$

上記のように水素が白金電極上に吸着し、スピルオーバーにより CeO_2 上にプロトンが生成する。これらをまとめた式の平衡定数 K_{total} は次式で表される。

$$K_{total} = \frac{[H^+]^2[e^-]^2}{P_{H_2}(1-\theta)^2} = \frac{[H^+]^4}{P_{H_2}(1-\theta)^2} \quad (3.4)$$

また Langmuir 型吸着モデルを水素の解離吸着によるプロトン生成に適用すると被覆率 θ が得られる。

$$\theta = \theta_H = \frac{\left(K_{H_2}P_{H_2}\right)^{\frac{1}{2}}}{1+\left(K_{H_2}P_{H_2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.5)$$

式(3.4)、(3.5)と伝導度 σ とキャリア濃度 c の関係式 $\sigma = zFc\mu$ よりプロトン伝導度と水素分圧の関係式が得られる。

$$\sigma_{H^+} = F\mu_{H^+}K_{H^+}^{\frac{1}{4}}\frac{\left(K_{H_2}P_{H_2}\right)^{\frac{1}{4}}}{\left\{1+\left(K_{H_2}P_{H_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (3.6)$$

$$\text{式(3.6)} \Leftrightarrow \frac{1}{\sigma_{H^+}^2} = \frac{1}{A^2K_{H_2}^{\frac{1}{2}}}\frac{1}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{A^2} \quad (3.7)$$

（※$A = F\mu_{H^+}K_{H^+}^{\frac{1}{4}}$, K_{H^+}:式(3.3)の平衡定数 ）

式(3.7)より $\frac{1}{\sigma_{H^+}^2}$ $vs.$ $\frac{1}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$ の傾きと切片から A と K_{H_2} が算出できる。更に A と K_{H_2} を式(3.6)に代入することで水素分圧に対する伝導度を算出できる。図 1 に伝導度の水素分圧依存性の実験値と計算値の比較を示す。本モデルよりプロトン伝導度の水素分圧依存性を定量的に記述できることが明らかになった。

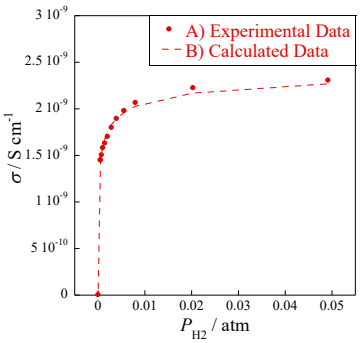


図 1 伝導度の水素分圧依存性の実験値と計算値

1) Y. Hisai *et al.*, *Chem. Commun.*, *56*(2020), 2699-2702.
2) T. Matsuda, Y. Koshizuka *et al.*, *Chem. Commun.*, in press.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Ni ドープ YSZ 触媒を用いたメタン水蒸気改質反応における Ni 電子状態に関する検討

○佐々木 淳[1], 永川華帆[1], 三瓶大志[1], 森直哉[2], 尾山貴司[2], 佐藤秀人[2], 関根 泰[1] (1. 早稲田大学, 2. 村田製作所)

1. 緒言

水素を工業的に製造する方法の一つとしてメタンの水蒸気改質が挙げられる.

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \quad \Delta H^0_{298} = 164.9\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

この反応は吸熱反応であり,ある程度の活性を得るためには 973K 以上の高温が必要となる. 高温での反応は装置の耐熱性が求められ, 触媒の失活や多段階の熱交換プロセスによるエネルギーロスといった問題が生じる[1]. これらの問題を解決するため, 反応をより低温で実現する新たな触媒プロセスの開発が求められている. 我々の研究室ではメタン水蒸気改質反応において触媒層に少量の直流電流を印加することで触媒の性能が向上し, 低温（423 K）でも活性を示すことを発見した[2]. これらの先行研究によって, 電場印加触媒反応（以下, ER）の反応機構は通常の熱反応とは異なり, Grotthuss 機構によって担体上を伝導したプロトンが活性金属と担体の界面でメタンに衝突し, 律速段階であるメタンの解離吸着を促進すると明らかになった[1)3)]. さらに担体に少量の Al カチオンをドープしたところ担体への吸着水分子量が増え, それに伴い表面プロトン伝導が促進され, 高活性を示したという研究もある[1]. そこで本研究では, 活性試験の前処理として水素と水蒸気を加えることで担体表面の水酸基を増やし, ER 活性に効果があるのか Ni ドープ YSZ を触媒として用いて検討した.

2. 実験

錯体重合法を用いて各種金属硝酸塩から Ni ドープ YSZ 触媒（$Zr_{0.65}Y_{0.05}Ni_{0.3}O_2$）を調製した. 触媒は 355－500 μm に整粒し, 80 mg 用いて固定床流通式反応器で活性試験を行った. 石英管中に電極を上下に挿入し, 触媒層に 3－9 mA の直流電流を印加した. オシロスコープを用いて応答電圧を測定し, 触媒層に触れるように設置した熱電対を用いて触媒層温度を測定した. 炉の温度は電場印加時は 473 K, 熱のみのとき（以下, SR）は 543 – 673 K だった. 前処理のガスは $H_2 : H_2O : Ar = x : 60\text{-}x : 60$ (x = 0, 12, 30, 48, 60, 全流量 ：120 SCCM)の混合ガスと不活性ガスである Ar のみ（全流量 60 SCCM）の計 6 条件で行った. バルク内の Ni の電子状態については *in situ* XANES 測定を用い, 表面の Ni の電子状態は XPS 測定を用いて評価した.

3. 結果および考察

Ni-YSZ 触媒を用いた前処理の条件を変化させた SR および ER 活性試験の結果を Fig.1 に示す. 水蒸気のみの条件（H_2/H_2O＝0/60）では, SR は活性を示さないが ER では活性を示した. また ER において水素と水蒸気を等量含むとき（H_2/H_2O＝30/30）が最も活性が高かった. XAFS 測定により得られた XANES スペクトルから, 前処理ガスに水蒸気が含まれるときはバルク内の Ni の電子状態は NiO, 水蒸気が含まれないときは Ni foil であることが分かった. この結果より ER 活性はバルク内の Ni の電子状態が金属でなくても ER 活性が発現することが明らかになった. XPS 測定を用いて前処理後と活性試験後の表面付近の Ni の電子状態の変化を調べた結果, 最高活性を示した水素と水蒸気を等量含む条件のみ OH 基の割合が増加していることが分かった. また, Ni においても $Ni(OH)_2$ の割合が増加したことから, 前処理によって表面の水酸基が増加し表面プロトン伝導が促進されたことで ER 活性が向上したと考えられる[4)].

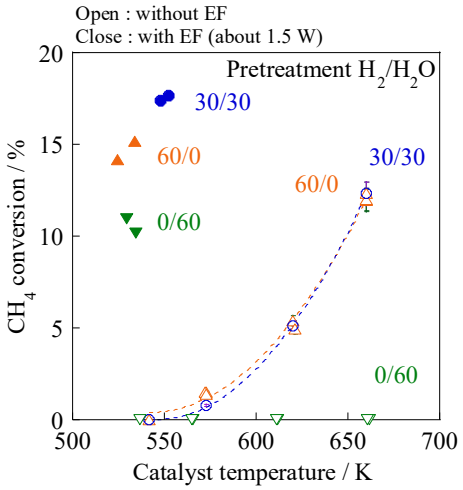


Fig. 1 The result of activity test with and without electric field; catalyst, $Zr_{0.65}Y_{0.05}Ni_{0.3}O_2$, pretreatment, H_2: H_2O: Ar=x: (60-x): 60 (x=0, 30, 60); amount, 80 mg; flow, CH_4: H_2O: Ar = 1: 2: 7, total 120 SCCM; furnace temp. 573 - 673 K.

1) A. Takahashi *et al., RSC Adv.* **10** (2020) 14487.
2) Y. Sekine *et al., Catal. Today,* **171(1)** (2011) 116.
3) R. Manabe *et al., Sci. Rep.* **6** (2016) 38007.
4) K. Nagakawa *et al., RSC Adv.*, in press., doi: 10.1039/D2RA04974K

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

高温水蒸気雰囲気下で優れた耐久性を示すゼオライト内包 Ni 微粒子触媒の開発とエタノール水蒸気改質反応への適用

(東工大*・京都大**)○横澤つき*・Arayawate S.*・藤墳大裕**・木村健太郎*・多湖輝興*

1. 緒言

再生可能資源を活用した水素供給法として、バイオマス発酵で得られるエタノール水溶液の直接改質(エタノール水蒸気改質、Steam Reforming of Ethanol、ESR)反応が注目されている[1]。本反応では、エタノールの脱水素生成物であるアルデヒドのC-C結合開裂により、メタンと一酸化炭素が生成し、生成メタンの水蒸気改質反応と水性ガスシフト反応の平衡状態に至る。そのため、触媒金属種としては、C-C 結合の開裂能と水蒸気改質能を有する Ni 系触媒を中心に検討されてきた。さらに、炭素析出の抑制と高い水素収率を実現するためには、500 ℃以上の水蒸気雰囲気下で反応を進行させる必要がある。したがって、Ni 種を活性金属とし、炭素析出抑制能と耐水熱安定性に優れた触媒が求められている。これに対し、当研究室では、Silicalite-1(MFIゼオライト、S-1 と略記)の一次粒子間に Ni 微粒子を固定化させた、ゼオライト内包 Ni 微粒子触媒(Ni@S-1)を開発している[2),3)]。先行研究では、メタンのドライリフォーミング反応に対して、優れた炭素析出抑制能と耐熱安定性を示すことを明らかにした[3)]。本研究では、ESR による高効率水素製造を目的とし、反応温度 500～800 ℃の常圧下で反応試験を実施し、内包構造が水素生成活性と触媒の耐水熱安定性に与える影響について検討した。

2. 実験

Ni 微粒子をゼオライト粒子内に固定化させた触媒(Ni@S-1)は、Ni 種のフィロシリケートを前駆体として調製した。所定量のフィロシリケートをゼオライト合成母液に添加し、100 ℃、72 h の水熱処理を施すことで Ni@S-1を得た。また、比較触媒として、含浸法により Ni 微粒子をゼオライト粒子外表面に担持した Ni/S-1 を得た。触媒の性状分析は、XRF 測定(金属担持量)、N_2 吸脱着測定(細孔容積、表面積)、XRD 測定(結晶性)、H_2-TPR 測定(Ni 種還元温度)、TEM 観察(金属粒子径)により実施した。

Ni@S-1および Ni/S-1を触媒に用い、窒素流通下、常圧固定床流通式反応器にてESR反応試験を実施した。反応器内で触媒の酸化処理・還元処理を行った後、エタノール水溶液 (S/C = 1.5) をシリンジポンプにて反応器に供給した。反応温度は、500～800 ℃であり、生成物はオンライン GC-TCD、FID にて分析、定量した。

3. 結果および考察

XRF 測定により、調製した触媒が仕込み通りの金属担持量であることを確認した。また、触媒の X 線回折パターンはMFIゼオライトと一致し、窒素吸着等温線からゼオライトに由来する十分なミクロ孔の発達を確認した。850 ℃還元後触媒の TEM 観察結果 (Fig. 1) より、Ni 微粒子の固定化場所は、Ni/S-1ではS-1粒子外表面、Ni@S-1ではS-1粒子内部であり、平均金属粒子径は、それぞれ7.0 nm、と4.1 nm であった。H_2-TPR 測定の結果、Ni@S-1のNi 種還元温度は約750 ℃であったこと[4)]から、触媒調製時に投入した Ni 種は、水熱合成時にフィロシリケートとしてゼオライト粒子内に固定化され、還元処理によって微粒子化したと考えられる。

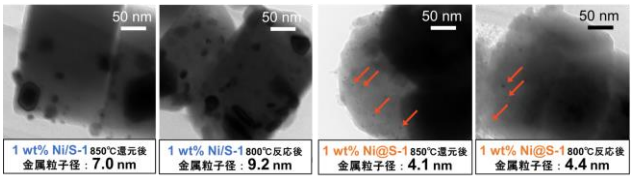


Fig. 1 反応試験前後の触媒（(左) Ni/S-1、(右) Ni@S-1）の TEM 写真

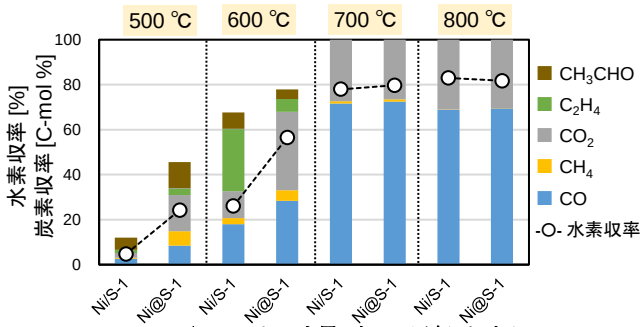


Fig. 2 Ni/S-1、Ni@S-1 を用いた ESR 反応における炭素収率と水素収率(反応時間＝4 h)

Ni/S-1と Ni@S-1を用いて500～800 ℃で実施した ESR 反応試験結果を Fig. 2に示す。700 ℃以上の高温条件では、反応が熱力学的平衡状態に達し、両触媒はほぼ同じ生成物収率を示した。500～600 ℃では Ni@S-1触媒は Ni/S-1触媒と比べて高い水素収率を示した。これはゼオライトの内包効果により Ni の微粒子状態が維持されたためであると考えられる。

次に、800 ℃で実施した反応後の触媒性状より高温水蒸気雰囲気下の触媒の安定性を評価した。Ni@S-1触媒のゼオライト結晶性を XRD 測定、およびN_2吸脱着測定から評価したところ、表面積の僅かな低下 (14%) が確認されたが、細孔構造を維持していることを確認した。反応後の触媒の TEM 観察(Fig. 1)より、Ni/S-1では、Ni 微粒子のシンタリングが進行した一方、Ni@S-1では、800 ℃においてもシンタリングの抑制が確認された。反応中にゼオライトの結晶構造が維持されているため、Ni 微粒子のシンタリングが抑制され、優れた耐水熱安定性を示したと考えられる。

本研究の一部は科研費、および戦略的国際共同研究プログラム(JST、SICORP)の支援により実施した。

参考文献

1) S. Ogo, et al., *Fuel Processing Technology* **199**, (2020)
2) 藤墳ら, ***ゼオライト***, **36**(2019)106-114
3) H. Fujitsuka, et al., ***J. CO_2 Util.***, 53 (2021) 101707
4) Z. F. Bian, et al., *J. Co2 Util.* **18**, 345-352 (2017)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A01-2A04] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (6)

Chair:Kazuhiro Takanabe(The Univ. of Tokyo)

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:15 AM Room-A (12A Conf. room)

[2A01] [Invited] Future prospects of renewables and hydrocarbons

○Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ.)

9:00 AM - 9:30 AM

[2A02] Doping effect of 13 and 14 group elements to Co/CeO_2 catalysts for CO_2 hydrogenation

○Yasuhiro Araya[1], Katsutoshi Sato[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Nagaoka[1] (1. Nagoya University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2A03] Self-processing methanation: A novel route of CO_2 methanation without heating

○Choji Fukuhara[1], Hiroshi Akama[2], Kentaro Uchida[3], Priyanka Verma[2], Ryo Watanabe[1] (1. Shizuoka University, 2. Shizuoka University, Faculty of engineering, 3. Shizuoka University, Graduate school of engineering)

9:45 AM - 10:00 AM

[2A04] Influence of preparation conditions on the activity of supported Ru catalyst for CO2 methanation

○Tsuyoshi Sanda[1], Yoshihide Nishida[1], Masaaki Haneda[1] (1. Nagoya Institute of Technology)

10:00 AM - 10:15 AM

©The Japan Petroleum Institute

再生可能エネルギーと炭化水素の未来

（早稲田大学）○関根（せきね）　泰（やすし）*

1. なぜ再エネから炭化水素合成なのか

2021 年 8 月、本年 2 月、4 月にそれぞれ発行された IPCC の第 6 次評価報告書の中で、二酸化炭素排出については、従来よりも強いトーンで「1 トンずつの二酸化炭素排出が 1 歩ずつ地球温暖化を進めている」というメッセージが出された。さらに、二酸化炭素のみならず、メタン排出・亜酸化窒素（N_2O）排出も同時に大きな問題である、ということが示され、これら 3 つの排出を同時に削減していくことの重要性が謳われた。これらを背景に、化石資源利用の低減は喫緊の課題となっている。物質としてみると閉鎖系である地球において、3 億年の光合成の蓄積としての生物による遺産である化石資源を、掘削して利用・燃焼することは、地下から炭素資源を地表に出して二酸化炭素と水と熱へと転換する作業にほかならない。

一方で、我々の日々の暮らしは、その 9 割近くを化石資源に依存している。2021 年 11 月発表のエネルギー統計によると、1 次エネルギーとして 20 EJ（エクサジュール：E は 10^{18}）弱の化石資源を集め、その 4 割程度を燃料（都市ガス・自動車・航空燃料・LPG など）に、4 割程度を発電（天然ガス焚き・石炭焚き）に、1 割程度を化学産業（ナフサとしてプラスチックや医薬品などの原料）に用いている。衛生維持等の観点から、医療分野などでのプラスチック利用の重要性は増している。周囲を見渡すと日々の暮らしは化石資源利用に満ちており、高度な文明を維持する上ではプラスチック利用から脱却することは間違っている。このような中で、物質閉鎖系である地球の永続性を担保するためには、再生可能エネルギー利用を拡大することが唯一の道であるが、便益という点では電化・水素化のみならず、再エネと地上資源による地下化石資源に代わる合成炭化水素製造も必要である。地上資源（水や二酸化炭素や植物・廃棄物など）と太陽のエネルギーを用いてエネルギー・物質を生み出せば、地球環境や私達の暮らしの永続性を担保できると考えられる。

2. 再エネから何を作ればよいのか

二酸化炭素を再資源化する、ということはエネルギーの観点だけから言うと無駄に見える。酸化されて安定な物質を回収し、太陽のエネルギーを用いて還元・再資源化することは、エントロピーの視点では損失が大きい。一方で、私達の現在の暮らしや社会のインフラは化石資源利用に最適化されており、便益という視点では二酸化炭素を再資源化して、合成炭化水素を作る必然性がある。どういったケースで炭化水素製造が必要になるのであろうか。太陽光のエネルギーをあえて 0 次エネルギーと捉えた場合、未来の 1 次エネルギーは一般的には再エネ電力となる。従来の化石資源が 1 次エネルギーである時代から、再エネ電力が 1 次エネルギーとなるパラダイムシフトがいずれ起こる。電力はそのまま使うことができれば最も効率が高い。ただし、電力は現時点では内部抵抗を有する銅線を用いた送電系統により運ばれ長距離輸送により大幅に減衰するし、超伝導送電は実現が遠い。環境にある程度負荷を与える揚水発電や、大規模に電池を用いるとある程度貯められるが、エネルギー密度の観点からすべてをこれに頼ることは出来ない。リチウムイオン電池を合成炭化水素燃料と比較した場合、電池 6 L・16 kg が、液体合成炭化水素 350 cc・250 g と同じエネルギー貯蔵量となる。電池の全固体化が検討されているが、これは充電時の便益として熱マネジメントが容易になることで急速充電が可能になるが、重量・容積ベースでのエネルギー密度は、周期表を眺めても大きく変わりうるものではない。

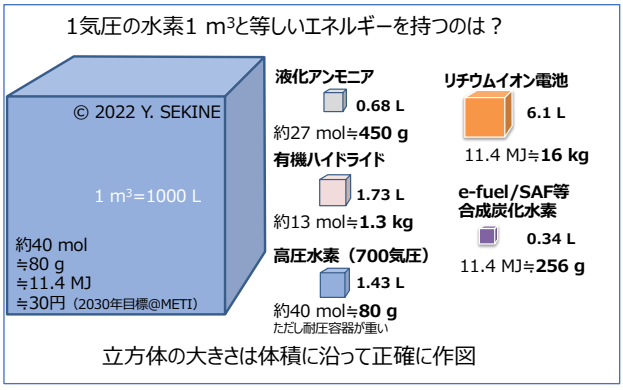


図 1　各種燃料の体積・重量の比較

3. 特に期待される分野

今後、再エネから合成炭化水素を生み出すことが期待される分野は、1. 化学品原料、2. 都市ガス、3. LPG（液化石油ガス）、4. 重量自動車・航空機用燃料、などであろう。

化学品原料は、現在はナフサを石油化学工場でナフサクラッカーを介して、オレフィン類（エチレン・プロピレン・ブテン・ブタジエン）や BX（ベンゼン・キシレン）を得て、これらを原料として各種プラスチックや樹脂類、塗料、化粧品、医薬品などが合成されている。これらを作る方法としては、FT（Fischer Tropsch）合成ののち石油精製プロセスを

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

生かして分留の後に異性化や FCC を経る方法、合成ガスからメタノールを経由しての MTO 合成、などが選択肢として知られる。FT 合成はすでにカタールで大規模に商業運転されており、MTO は中国で多数の操業実績がある。

都市ガスは、都市部では広く家庭やオフィス・工場の熱源などで用いられ、現在はオーストラリアやカタールなどからの LNG の輸入によって供給される。家庭やオフィスなども CN 化が期待される中、都市ガスを二酸化炭素からの合成メタンに置き換えていくことが一つのオプションであろう。反応としては古くから知られるサバティエ反応と呼ばれる二酸化炭素の水素化であり、コストの問題を除けば技術的には比較的成熟している。

LPG については、農林水産業を主とする地域や郊外地域を中心に、熱源などとして広く用いられる。我が国の 4 割の国民が利用しており、ひとり残さず CN 化をすすめるならばグリーン化は必須である。C3/C4 アルカンを選択的に合成する手法はまだ確立されていないため、技術開発が重要である。

自動車燃料としては、軽い車は電化しやすいため、軽自動車などは早晩電動化されるであろう。一方で大きな車になればなるほど比例して電池の重量も重くなる。市販の高級 EV 車の場合、その重量は 2.5 t で電池だけで 800 kg を超える。80 kg の成人男性が 10 人、床下に最初から乗っているイメージを考えてみてほしい。資源制約やエネルギー効率という点では疑問が残る。トラックやバスともなると、車重はさらに大きい。これらは合成炭化水素（e-fuel）を燃料することが、効率がよく資源制約の観点からも望ましい。二酸化炭素から合成炭化水素燃料を作る方法としては、逆水性ガスシフト反応（$CO_2+H_2 \rightarrow CO+H_2O$）を介して FT 合成を行い、各留分を精製で分留の後に既存製油所アセットを用いて異性化などで RON を高めるなどが可能であろう。

航空燃料について述べると、大規模空港を飛んでいる 100～500 人乗りあるいは貨物用の航空機は、機体重量が 50～150 t、それを飛ばすための航空燃料の重量が 1 回につき 30～150 t である。電池で置き換えると、同じエネルギーを蓄えた電池は 1 機あたり数千 t となり飛べない。数人～20 人程度が乗り貨物を運ばず 200 km 以下の都市内・間を移動する軽量小型航空機だけが電化可能である。その点からも、持続可能な航空燃料（Sustainable Aviation Fuel：SAF）の供給は必須である。SAF には現在いくつかの Annex があり、最も先行しているのは 2 番の廃食油から作る方法で、国内でも供給実績がある。FT を介する Annex 1 番は上記の自動車用と連携可能である。

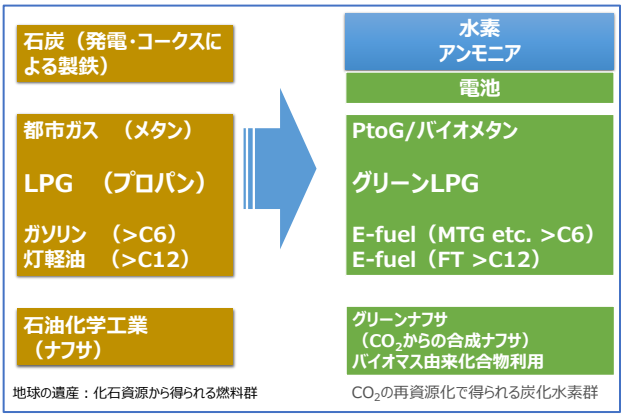


図 2　何で何を置き換えていくか

4. 何を炭素源として用いるか

再生可能エネルギーから炭化水素を作る上では、回収二酸化炭素を用いるか、バイオマス・廃棄物を用いるかの 2 択となる。バイオマス・廃棄物転換については多くの論説があるので、ここでは割愛する。二酸化炭素の回収には、大きく分けて 2 つの方法がある。今後出す予定の二酸化炭素を集めるならば、燃焼の排気を物理的あるいは化学的な手法で集めることができ、技術としては成熟している。あとはコスト低減ならびにカーボンプライシングなどのインセンティブ創出のみが必要となる。一方で、既に排出してしまった二酸化炭素を工業的に集めるのは難しい。Direct Air Capture（DAC）と呼ばれ、東京ドーム 1 杯ぶんの空気を濃縮して軽トラック 1 台ぶんの二酸化炭素（1 トン）を回収可能である。現時点では技術的にもコスト的にも現実的ではない。

5. まとめ

原油や天然ガスはまだまだ無尽蔵に存在する。しかしながら、地球という物質としてみると閉じた系において、太古の自然の遺産である化石資源に頼り続けることは永続性の視点からは問題がある。いずれは外からやって来る唯一のエネルギーである太陽光を用いて、地上資源である二酸化炭素・植物資源・水・廃棄物を基に、電化が出来ない産業のための合成炭化水素を作り出すことは、便益という点でも非常に重要である。このための技術は未成熟でありコストも掛かる。今後の研究開発の加速と、石油精製のアセットを活かした早期の社会実装が期待されるところである。

関連文献

1) 関根　泰，炭化水素の本質を考え流れを創ろう，ペトロテック，**2021**，44(4)，255.
2) 関根　泰，巻頭言　地球の永続性のために化学がこれからやるべきこと，化学と工業，**2022**，75(2), 85.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

CO_2 水素化反応用 Co/CeO_2 触媒への 13，14 族元素添加効果

(名古屋大工*)○新家 康弘*・佐藤 勝俊*・山田 博史*・永岡 勝俊*

1. 緒言

現在，脱炭素社会の実現に向けた取り組みが活発化しており，CO_2 を原料とした化学製品製造プロセスが注目を集めている．これの実現には，CO_2の水素化反応による資源化プロセスが必要である．特に，様々な化学品合成プロセスで原料となる CO への変換が重要視されている．しかし，化学的に安定な CO_2 を CO へ変換することは容易ではなく，現状では触媒を用いても低温での反応は困難である．

CO_2 水素化反応用触媒の中でも，Co 系触媒は非貴金属ながら低温で高い CO_2 転化率を示し，CH_4 生成を促進することが知られている．したがって，Co 系触媒の生成物の選択性を制御することができれば，低温でも CO 生成を促進できる触媒が実現できるのではないかと考えられる．

本研究では Co への異元素の複合化に注目した検討を行い，Co/CeO_2 に In を添加することで，生成物の選択性を制御できる可能性を見出した．

2. 実験

担体の CeO_2 は逆均一沈殿法にて調製した．Co および添加金属の担持は，すべて含浸法で行った．Co 担持量を 20 wt%と固定し，In 担持量を変化させてサンプルを調製した．それぞれの担持金属の前駆体には，$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ を用いた．

反応実験には固定床流通式反応装置を使用した．触媒量は 150 mg とし，前処理として H_2(50 cc/min)流通下で 500 °C, 1 h 還元を行った．反応ガス流量は H_2 20 cc/min, CO_2 5 cc/min, N_2 2 cc/min とした．また，反応温度は 150 °C から 450 °C とし，50 °C 毎に GC-TCD によって生成ガスを分析した．

3. 結果と考察

Co-In/CeO_2 触媒について，In の担持量が異なるサンプルの活性を比較した．Fig. 1 に各触媒の CO_2 転化率を示す．In 担持量を増加させていくと，CO_2 転化率は低下していくことが分かった．特に，In 担持量を 0.2 wt%から 2 wt%に増加させると，300 °C 以上での CO_2 転化率が大幅に低下した．Fig. 2 に各触媒の CO 選択率を示す．CO 以外に検出された生成物は CH_4 のみであったため，CO 選択率が低い場合，CH_4 が多く生成していたことを意味する．In 担持量が 2 wt%以上の場合，CO 選択率がほぼ 100 %になった．したがって，In 担持量を増加させていくと，主たる生成物が CH_4 から CO に変化したことが分かる．これは，In の添加により CO の水素化が阻害されたことによると考えられる．このように，Co/CeO_2 へ In を添加することで，生成物の選択性を大きく変えられることが分かったため，In と d 軌道の状態密度が近く，同様の効果が期待される 13, 14 族元素の添加効果を検討し，最適な添加金属を探索した．当日の発表では，Sn や Ge の添加効果を示し，In を添加した場合との比較を行う．

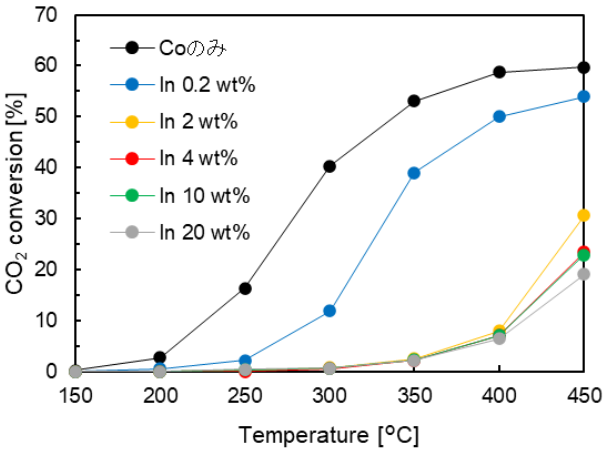


Fig. 1. CO_2 転化率に対する In の添加効果．

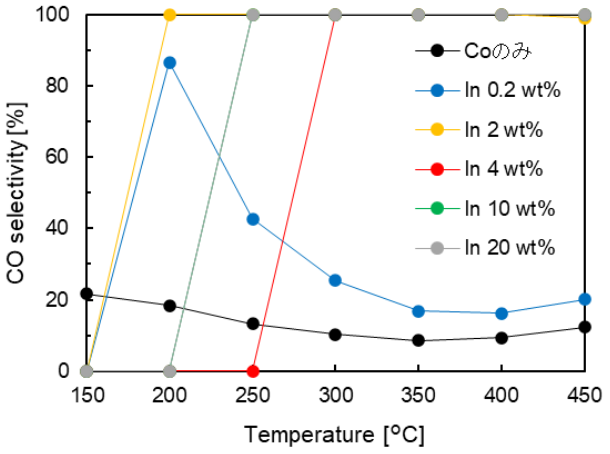


Fig. 2. CO 選択率に対する In の添加効果．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

自己自立型メタネーション：加熱を必要としない CO_2 の新しいメタン変換ルート

（静岡大）○福原長寿・赤間 弘・内田健太郎・VERMA Priyanka・渡部 綾

1. 緒言

産業プロセス排出 CO_2 ガスの処理では、排ガス中の O_2 や CO などを除去するために CO_2 の分離・濃縮プロセスが採用され、設備のコスト高となっている。先に我々は、原料ガス中に O_2 や CO 共存のまま、高効率にメタン化反応を行なう auto-methanation(AM)現象[1]を発見している。H_2-O_2 の燃焼反応が触媒層の効果的な内部加熱のエネルギー源となり、生成 CH_4 を燃焼せずかつ外部加熱なしに反応が起動＆作動する現象である。そして、この AM 現象を活用し、スパイラル形構造体触媒を組み込んだラボスケールの2連式メタン化装置を構築し、その社会実装を見据えた実排出ガスの処理[2]を行なっている[2]。

本研究では、一度 AM 反応が起動した後は H_2-O_2 燃焼の内部加熱エネルギーもなしに作動する、自己自立型の新しいメタン化ルートを発見したので報告する。メタン化反応を経済的に実施する新しい変換ルートであり、加熱用の電力使用（CO_2 排出係数：0.4～0.5 kg/kWh）がない、非 CO_2 排出の CH_4 変換技術である。

2. 実験

2.1 触媒調製とメタン化装置：触媒は、通常の含浸操作で得た Ni/CeO_2 と Ru/CeO_2 の各触媒(Ni,Ru:10wt%)である。実験には粒状タイプのものと、構造体化したものを用いた。構造体化の場合は、Ru/CeO_2 粉末のスラリー液にハニカム担体(コージェライト製)を浸漬し、乾燥・焼成の工程を経て、触媒を所定量担持して構造体触媒を得た。メタン化反応試験には、通常の常圧流通式反応装置を用いた。なお、室温域の反応操作では反応場を断熱材で保温した。

2.2 反応操作：触媒の水素還元(500℃，1h)後、触媒層温度が室温状態(約 25℃)となったところで、原料ガス（組成 CO_2:H_2:O_2:N_2=10:46-50:3-5:balance）を流量 400～1000 ml/min で供給した。そして、メタン化反応が起動し安定な状態に達した後、原料ガス中の O_2 供給を停止し、その分を N_2 供給に切り替えた。反応場の入口と出口の温度を熱電対で測定した。

3. 結果及び考察

Fig.1は、ハニカム形 Ru/CeO_2 触媒を用い、水素還元後に触媒層を室温状態とし、外部加熱をしないままに原料ガスを供給したときの CO_2 転化率、及び触媒層入口部と出口部の温度の時間変化である。図から、原料ガスを供給してから入口温度と出口温度は直ちに240℃以上となっていることがわかる。CO_2 転化率も約86%で、CH_4 選択性は99%以上（全ての実験においても）であった。触媒層の温度はその後に時間とともに上昇したが、CO_2 転化率にはあまり変化がなかった。外部加熱を行なわずとも、原料ガス中の H_2 と O_2 の燃焼反応によりメタン化反応が起動することがわかる。内部加熱による迅速で効率的なメタン化が進行している。

そして、転化率と温度がある程度安定した2h 経過の時点で、原料ガス中の O_2 供給を停止した。その結果、燃焼反応が停止するので触媒層温度は低下するものの、短時間で温度は上昇に転じ、最終的には入口部約310℃と出口部約340℃で安定した。その間の CO_2 転化率は、一度上昇してから緩やかに減少し、約88%で安定した。この状態においては、外部加熱も内部加熱もない自己発熱エネルギーで自立した反応が長く進行している。

また、粒状タイプの Ni/CeO_2 触媒を用いた場合でもこのような自己自立型メタン化反応は発現した。加熱のための電力を使うことなく(＝CO_2 排出の回避)、経済的で効率的な CH_4 変換技術が開拓できた。

[1] C. Fukuhara, S. Ratchahat, Y. Suzuki, M. Sudoh, R. Watanabe, *Chem. Lett.*, **48**, 196 (2019).
[2] 福原, 化学工学, **85**(5), 271-274 (2021); 触媒, **64**(1), 9-14 (2022).

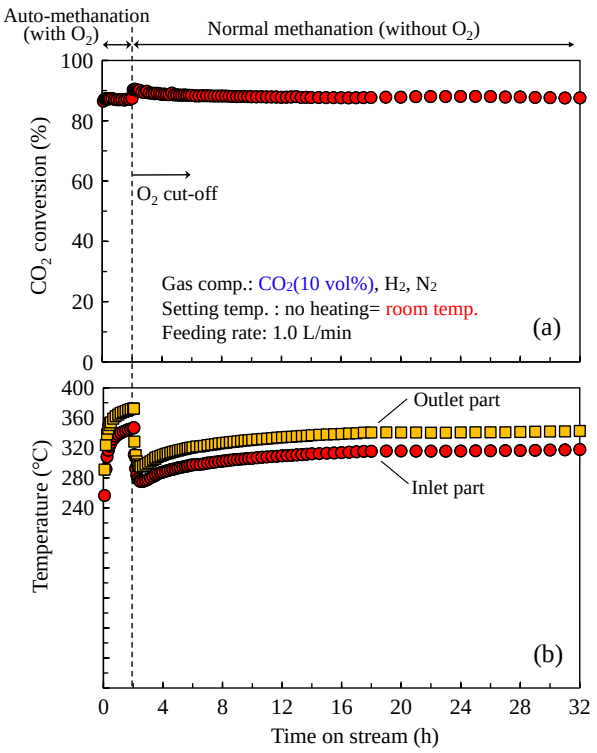


Fig.1 Self-processing methanation for (a) CO_2 conversion and (b) temperature profiles using honeycomb Ru/CeO_2 catalyst

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

二酸化炭素からのメタン変換のための担持ルテニウム触媒の調製条件の影響

（名古屋工大）　○三田剛志・西田吉秀・羽田政明

１．緒言

二酸化炭素（CO_2）のメタン（CH_4）への変換（メタネーション）はカーボンニュートラル化だけでなく、昨今のエネルギー問題の解決に有効である。メタネーションでは CO_2 の反応性の低さから触媒が必要であるが、300°C 以上の高温領域では CH_4 の平衡収率が低下するため [1]、低温で高活性を示す触媒の開発が求められている。本研究では低温で高い活性を示すことが知られている担持 Ru 触媒の更なる高活性化を目指し、触媒活性に及ぼす調製パラメーター（Ru 原料塩、触媒処理雰囲気、担体）の影響を詳細に検討した。

２．実験

含浸法により担持 Ru 触媒を調製した。Ru 原料塩として $Ru(NO)(NO_3)_3$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Ru(C_5H_7O_2)_3$ を用い、種々の金属酸化物担体に Ru 担持量が 1~5wt%となるように担持した。その後、乾燥試料を 500°C で水素還元もしくは酸化処理した。触媒評価には固定床流通式反応装置を用いた。触媒（100mg）に反応ガス（CO_2:H_2:He=1:4:95, Total=50mL/min）を流通させ、触媒層を 150°C から 300°C まで加熱した。ガス分析には GC-TCD を用いた。

３．結果・考察

まず、各 Ru 原料塩を ZrO_2 に 5wt%で担持した触媒のメタネーション性能を比較した。その結果、酸化処理後と比較して還元処理を行うことでいずれの触媒においても高い活性が発現し、これは還元処理により Ru 粒子が高分散するためであることがわかった。検討した Ru 原料塩の中では $Ru(C_5H_7O_2)_3$ を担持した触媒が高い活性を示したが、還元処理中に Ru 塩の飛散が確認された。そこで、飛散抑制のために Ru 担持量を 3, 1wt%へ低下させたところ、1wt%で Ru 塩の飛散が抑制され、CO 吸着量当たりの活性が高担持量の触媒と比較して向上した。次に、最適化した調製条件（$Ru(C_5H_7O_2)_3$, 1wt%, 還元処理）において複数の金属酸化物担体の使用を試みた。還元処理時では ZrO_2, CeO_2, Al_2O_3 を担体とした場合にのみ Ru 飛散が目視されず、一方で他の担体では Ru 担持量が 1wt%であっても Ru 塩の飛散が確認された。各担体の比表面積と Ru 塩の飛散の程度は相関しないことから、ZrO_2, CeO_2, Al_2O_3 が $Ru(C_5H_7O_2)_3$ を強く保持できる表面構造を有していると考えられる。さらに、担体が異なる触媒のメタネーション性能を比較したところ、ZrO_2 > Al_2O_3 > CeO_2 の順で高活性を示し、Ru 塩の飛散以外の要素が活性に強く影響を及ぼしていることが示唆された。（Fig. 1）。そこで、各触媒上に吸着した CO の IR スペクトルを比較したところ、高活性を示した Ru/ZrO_2 や Ru/Al_2O_3 では Ru サイトに吸着した CO 種が観察されたのに対し、低活性な Ru/CeO_2 では担体上に CO_2 として吸着することが分かった。以上の結果から、担持 Ru 触媒のメタネーション活性は Ru 原料塩、触媒処理雰囲気、担体に強く依存し、これらは Ru 分散性や表面状態に影響を及ぼすことが示唆された。

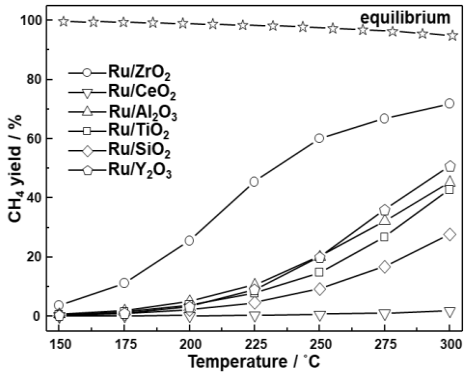


Fig. 1.　担体が異なる触媒の CH_4 収率の比較.

参考文献

[1] Jiajian Gao et al, *RSC Adv.*, 2012, 2, 2358

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A05-2A08] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (7)

Chair:Satoshi Suganuma(Tottori Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 10:30 AM - 11:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[2A05] Hydrogen Formation from Hot Spring Gas in Hokkaido

○Masaya Arai[1], Hirotoshi Sakagami[1], Noriyasu Okazaki[1], Masato Kida[1], Hirotsugu Minami[1], Kazuto Ohmori[2], Keiichi Hayashi[2], Takahiro Suzuki[2] （1. Kitami Institute of Technology, 2. Hokkaido Research Organization）

10:30 AM - 10:45 AM

[2A06] Direct methane reforming reaction – The role of alumina in iron-based catalysts –

○Yohei Sakurai[1], Koichiro Iwama[2], Noriyasu Okazaki[3] （1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program, 3. Kitami Institute of Technology,Department of Bio-Environmental Chemistry）

10:45 AM - 11:00 AM

[2A07] Direct methane reforming reaction – Utilization of biomethane–

○Sho Fukushima[1], Kouichiro Iwama[2], Noriyasu Okazaki[3] （1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, , 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program, 3. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program）

11:00 AM - 11:15 AM

[2A08] Direct methane reforming reaction – Effect of coexisting gas–

○Rei Satoh[1], Kouichiro Iwama[2], Noriyasu Okazaki[3] （1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program,, 3. Kitami Institute of Technology, Department of Bio-Environmental Chemistry）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

北海道内の温泉付随ガスからの水素生成

（北見工業大学*・北海道立総合研究機構**）○荒井 昌也(あらい まさや)*・坂上 寛敏(さかがみ ひろとし)*・岡﨑 文保(おかざき のりやす)*・木田 真人(きだ まさと)*・南 尚嗣(みなみ ひろつぐ)*・大森 一人(おおもり かずと)**・林 圭一(はやし けいいち)**・鈴木 隆広(すずき たかひろ)**

1．緒言

温泉と共に湧出する温泉付随ガスにはメタンや二酸化炭素が含まれている場合が多いが，現在はこれらのガスは温室効果ガスとして大気中に放出されている。メタンは，地球温暖化係数が二酸化炭素の 20 倍以上であることから，温泉を汲み上げた際の付随ガスを大気放散せず，エネルギー資源としての利用が検討されている。メタン直接改質反応（DMR，$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$）[1]は，水素生成として主流になっているメタン水蒸気改質反応（$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$）とは異なり，二酸化炭素の生成を伴うことなくメタンから水素を生成する反応である。この時，副生成される炭素はナノカーボン（NC）であり機能性材料として利用することができる。そこで，本研究では，北海道内の温泉付随ガスを用いた DMR による水素生成について検討を行った。

2．実験

2.1　試料

温泉付随ガスは，2021 年に北海道立総合研究機構（道総研）との共同研究において道内自治体の 6 ヶ所（岩見沢市（北村），遠別町，新篠津村，苫前町，豊富町，羽幌町）の温泉から採取された。

2.2　実験方法

反応には，常圧固定床流通型装置を用いた。触媒には，沈着法を用いて調製した Fe_2O_3/Al_2O_3 を 0.1 g 使用した。触媒を石英管（内径 2.5 cm，長さ 100 cm）の中央に配置し，反応ガスの流量 30 ml/min，反応時間 180 min，反応温度 730 ℃の条件で反応を行った。反応時間 180 min のうち，初めの 30 min は純メタンを用い，30 min 後に温泉付随ガスに切り替えて反応を続けた。また，温泉付随ガスと生成ガスの分析にはガスクロマトグラフを使用し，活性はメタンから水素への転化率で評価した。

3．結果および考察

まず，採取した温泉付随ガスのガス組成を調べた。その結果，いずれの温泉付随ガスもメタンが主成分であり，80%を超える濃度で含まれていた。また，二酸化炭素はわずかに含まれているが，硫化水素については，検出されなかった。また，空気成分（窒素と酸素）についても検出され，岩見沢市（北村）と新篠津村からの試料中には 10%を超える濃度で含まれていた。続いて，これらの付随ガスを用いて DMR を行った。結果を図 1 に示す。比較のために純メタンのみを反応に用いた場合も合わせて示してある。いずれの温泉付随ガスを用いた場合も水素の生成が確認でき，Fe_2O_3/Al_2O_3 の DMR 活性は反応温度に達して約 65%のメタン転化率を示し，反応時間の経過と共にメタン転化率は徐々に減少した。180 min 後において岩見沢市（北村），遠別町，苫前町，豊富町，羽幌町の温泉付随ガスは 40%を超えるメタン転化率を示し，新篠津村の温泉付随ガスは 40%を下回るメタン転化率を示した。純メタンのみを反応ガスに用いた場合は，180 min 後においておよそ 40%の転化率を示している。先に述べたように，新篠津村の温泉付随ガスに中には空気成分が多く検出され，特に酸素が 3%を超える濃度で検出されていたことから，この影響により 40%を下回るメタン転化率を示したものと考えている。

さらに，副生成された炭素（NC）についても回収した。回収した NC の走査型電子顕微鏡観察やラマン分光分析，電気抵抗率測定の結果から，導電性材料として十分利用できることがわかった。

参考文献

1)　A. Tada, T. Matsunaga, N. Okazaki, Trans of the MRS-J, 33 [4] 1059 (2008).

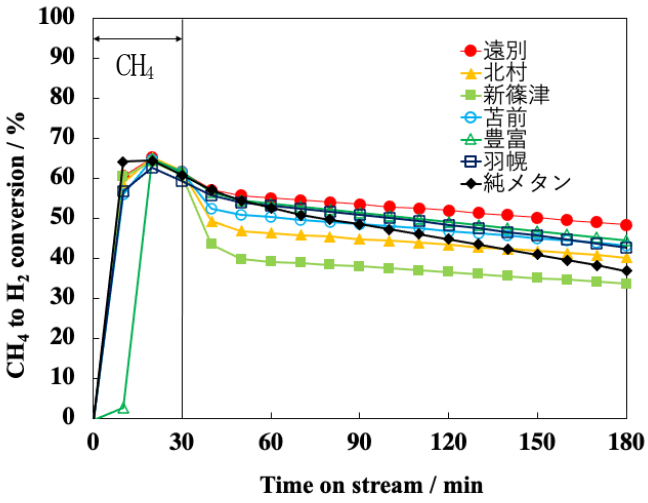


図 1　純メタンと温泉付随ガスの DMR 活性

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

メタン直接改質反応
–酸化鉄触媒におけるアルミナ添加効果–

（北見工大）○櫻井陽平（さくらいようへい）・岩間廣一朗（いわまこういちろう）・岡崎文保（おかざきのりやす）

1. 緒 言

従来の水素製造プロセスである水蒸気改質法では一度に大量の水素を得られる代わりに二酸化炭素が副生される。メタン直接改質反応(DMR)は従来の水素製造法とは異なりメタンから直接炭素と水素に分解するため、二酸化炭素を排出せずに水素を製造でき、生成した炭素は繊維状ナノカーボンで機能性材料としての応用が可能である。現在 DMR の社会実装に向け、触媒コストの低い鉄系触媒での活性の検討が行われている。その中で助触媒として利用されているアルミナの種類についての研究報告は少ない。そこで本研究では、各アルミナを添加し、それぞれの活性の比較検討を行うことにした。

2. 実 験

2.1 触媒調製

物理混合法と沈着法にて精製した。物理混合法では $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ と尿素を撹拌加熱し分離・乾燥することで精製した Fe_2O_3 と各アルミナを重量比 3 : 2 の割合で遊星ボールミルにて調製した。沈着法では、物理混合法における $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ と尿素を撹拌加熱過程の段階でアルミナを添加した。アルミナには AKP-G015 (住友化学社製)、CATAPAL B (Vista Chem. 製)、JRC-ALO-3、JRC-ALO-2 (触媒学会参照触媒)を用いた。ただし、AKP-G015 は純度 99.9%の高純度アルミナ、CATAPAL B はベーマイト、JRC-ALO-3 はナトリウムを少量含むアルミニウム、JRC-ALO-2 は硫黄を少量含むアルミニウムである。

2.2 反応

反応装置として常圧固定床流通型反応装置を使用し、石英製の反応管の中央に触媒 0.1g を設置して反応ガスである CH_4 を 30mL/min で流し、各触媒を 730℃で 180 分間反応させ比較した。また、活性は CH_4 から H_2 への転化率で評価した。

3. 結果と考察

物理混合法で精製した触媒が沈着法で精製した触媒よりも最大活性が高い値を示した。添加したアルミナの中では AKP-G015 を添加した場合に最も高い活性を示した。また、反応の持続性については沈着法にて精製した触媒がより高く、沈着法にて精製した触媒が物理混合法にて精製した触媒を上回る炭素量を生成した。JRC-ALO-2 を添加した触媒は物理混合法にて精製した場合は活性を示さず(図 1)、沈着法にて精製した触媒は活性を示したが、その他の種類のアルミナを添加したものと比較すると最大活性点の転化率にして 50 ポイント近く低い結果となった。これは JRC-ALO-2 に含まれている不純物である硫黄が原因であると考え、物理混合法で JRC-ALO-2 を添加した触媒の脱硫するために 800℃にて 4 時間焼成し、同条件で DMR をおこなった。その結果、反応開始から 90 分後に活性を示し始め、その後は沈着法精製触媒と近い反応の進行が見られた(図 2)。そのため、DMR において硫黄は反応を阻害する不純物であることがわかった。

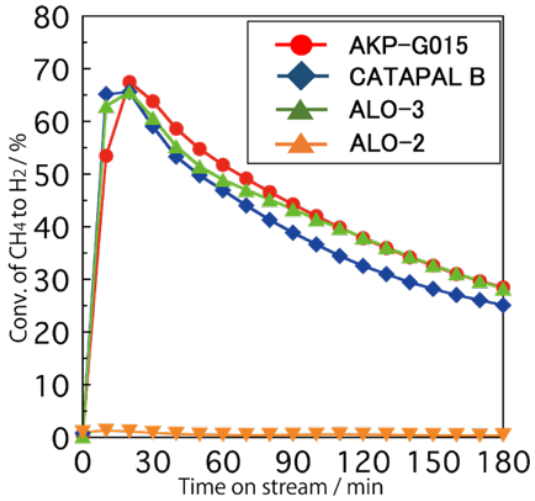


図 1 ：物理混合法添加触媒別 DMR 活性比較

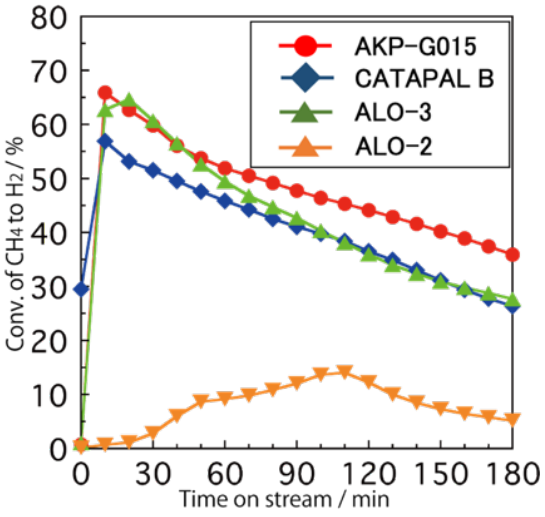


図 2 ：沈着法添加触媒別 DMR 活性比較

謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業基盤 C (20K05218)の助成により行われた。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

メタン直接改質反応 – バイオメタンの利用–

（北見工大）○福島渚生（ふくしましょう）・岩間廣一朗（いわまこういちろう）・岡崎文保（おかざきのりやす）

1. 緒 言

メタン直接改質反応(DMR)は水素生成として主流になっているメタン水蒸気改質反応とは違い，二酸化炭素を副生成せずメタンから水素を生成する反応である．この時, 副生成される炭素はナノカーボン(NC)機能性材料として利用することができる．我々は，これまで DMR の原料ガスに純メタンを用いていたが，今回，再生可能エネルギーであるバイオメタンの利用を試みた．バイオメタンの組成は一般に概ねメタン 60%，二酸化炭素 40%である．そこで本研究では，Ni 系触媒を使用して，二酸化炭素共存化での DMR 活性，触媒の活性化方法を検討した．

2. 実 験

2.1 触媒

触媒調製は物理混合法を用い NiO/Al_2O_3 の混合比で 9:1, 8:2,1:1,4:6, 1:4,となるように調製した．物理混合法では，$Ni(NO_3)_2・9H_2O$ と尿素の水溶液を撹拌しながら加熱し, 尿素を加熱分解し $Ni(OH)_2$ を生成した. その後, 各沈殿物を水洗, 110℃, 24h 乾燥させ, 空気中 500℃で 4 時間焼成し調製した. また, $Ni(OH)_2$ の焼成後に Al_2O_3 と遊星ボールミルで摩砕混合した.

2.2 反応 混合ガス組成はバイオメタンと同じ CH_4 60%、CO_2 40%とした．反応装置は常圧固定床流通型反応装置を用いた．石英製反応菅を横置きにし，中心部に触媒 0.1 g を薄く広げて置いた. 反応前に管内を反応ガスである CH_4 で置換し，原料ガスの流量を 30 ml/min に調節した後に，所定反応温度まで昇温する過程で触媒を還元・活性化させた．反応温度に達したと同時に原料ガスを CH_4から混合ガスまたはバイオガスに切り替えて反応させた.生成ガスの分析にはガスクロマトグラフを使用し，反応温度に達した時刻を 0 分として 10min ごとにサンプリングし, 180 分間まで活性の経時変化を測定した. また, 活性は CH_4 から H_2 への転化率で評価した.

3. 結果と考察

初めに Ni 系触媒よりも安価である Fe 系触媒との比較を行うため、過去の報告で DMR において高活性を示したとされている沈着法で混合比が 3:2 となるように調製した Fe_2O_3/Al_2O_3 と物理混合法により 9:1 の混合比で調製された NiO/Al_2O_3 を使用し，原料ガスに脱硫前と脱硫後の北見市下水処理場で採取したバイオガスを用いて実験を行った結果，脱硫前のバイオガスを用いた場合では，Ni 系, Fe 系でどちらも活性を示さなかった.この要因にはバイオガスに含まれている H_2S が触媒毒として活性種である Ni, αFe を硫化し，反応を阻害したと考えられる．次に脱硫後のバイオガスを用いたでは、混合比 9:1 の NiO/Al_2O_3 の活性は現れたが, Fe_2O_3/Al_2O_3 は活性を示さなかった.酸化されやすい Fe はバイオガスに含まれている空気の中の酸素によって酸化され活性種を発現できなかったのではないかと推測した.

続いてバイオガス下で活性を示した Ni 系触媒の NiO と Al_2O_3 の混合比と反応温度をを変えたときの DMR 活性について検討した．混合ガスを用いて，CO_2 の共存割合を 10%から徐々に増加し,バイオメタンを想定した CO_2 40%の共存下においても，物理混合法で調製した 9:1，8:2，1:1，4:6，1:4 の混合比の NiO/Al_2O_3 全てに活性を示した.

反応温度 600℃, CO_2 40%共存下での混合比の違いによる DMR 活性を比較すると混合比 9:1, 8:2, 1:1, 4:6 の NiO/Al_2O_3 では差は確認されなかった．また，生成炭素量を比較すると，混合比 9:1，8:2，1:1，4:6 の NiO/Al_2O_3 は混合比による生成量の差はほとんどなく，炭素は 0.85g 以上生成された．しかし，混合比 1:4 では生成炭素量は 0.8g 未満と低下した．次に, 反応温度 650℃, CO_2 40%共存下での混合比の違いによる DMR 活性を比較すると 600℃の時に比べて活性が向上することが確認された．しかし，生成炭素量は減少する傾向が確認された．次に，反応温度 700℃, CO_2 40%共存下での混合比の違いによる DMR 活性を比較すると活性, 生成炭素量ともに減少する傾向が確認された．従って反応温度 650℃が最適と考えられる.

また，生成ガスの分析の結果から DMR 反応中に副生成物として CO と H_2O が生成している事が反応温度 600, 650, 700℃で確認された．CO の発生については混合ガス中の CO_2 が生成された H_2によって還元されたことによる要因と，混合ガス中の CO_2 が酸化剤として働き，副生成された炭素の表面の非晶質部分を酸化したことによる要因が考えられる．これらによって発生した CO が DMR によって生成された H_2 とメタン化反応を起こすことにより H_2O が生成されたと推測した. この結果から, 反応温度 650℃下で Ni 含有量が少なく，高活性を維持でき，生成炭素量が多い混合比 4:6 の NiO/Al_2O_3 が CO_2 共存下での DMR に最も適していると言える.

4. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業基盤 C (20K05218)の助成により行われた。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

メタン直接改質反応 –共存ガスの影響–

（北見工大）○佐藤黎（さとうれい）・岩間廣一朗（いわまこういちろう）・岡崎文保（おかざきのりやす）

1. 緒 言

メタン直接改質反応(DMR)は二酸化炭素を副生させずメタンから水素とナノカーボン(NC)を生成させる反応である．これまで過去メタン源には純メタンを利用しているが，社会実装に向けメタン源に再生可能エネルギーであるバイオメタンを使用することを検討していく必要がある．その前実験としてバイオメタン中に含まれる二酸化炭素や水蒸気などの共存ガスを純メタンに添加することでバイオメタンを再現した混合ガスを使用した. 従来 Ni 系触媒を使用してきたが，社会実装のために触媒コストの低減が必要不可欠であるため本研究では Fe 系触媒を使用し，DMR 活性の検討行った.

2. 実 験

2.1 触媒 本研究で使用した触媒は沈着法を用いて，生成物である Fe_2O_3-Al_2O_3 の混合比が 3：2 となるように調製した. この触媒は $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，尿素および Al_2O_3(住友化学社製)を加え，尿素を加熱分解し沈澱物を生成，その後沈殿物を吸引濾過により分離，水洗，乾燥させ，電気炉を用いて空気中 500℃で 4 時間焼成を行い，調製した.

2.2 反応 反応装置は常圧固定床流通型反応装置を用い，横置きの石英反応管の中央に触媒を均一に設置した. 触媒重量を 0.1g，ガス流量は総量で 30ml/min，反応時間は各実験時の反応温度（700℃, 730℃, 750℃）に達した時間を 0min として，180min 間測定を行った．反応前に管内を反応ガス（CH_4）で置換し共存ガス（H_2O, CO_2）をそれぞれ反応開始 30min 後から添加して反応の比較検討を行った．また活性は CH_4 から H_2 への転化率とした.

3. 結果と考察

使用した鉄系触媒は CO_2 共存下において，メタン流通下で反応温度に達した時間と同時に CO_2 を添加した際は，活性を示さなかった．XRD 分析の結果，鉄種は酸化物のままであり，活性種である Fe が生成していないため，活性を示さなかったと考えられる．そこで Fe が十分に生成している，反応温度に達してから 30min 経過した後に CO_2 を添加し，その CO_2 濃度を 3%,5%,10%と変化させて DMR を行った．無添加とそれぞれの CO_2 濃度における DMR 活性を比較すると，CO_2 濃度 3%の添加において無添加時よりも高い DMR 活性を示した．DMR における失活原因の一つとして時間経過に伴い Fe の凝集による表面積の低下が考えられる．しかし，CO_2 を添加した際，凝集が抑制されるため活性が向上したと考えた．一方，CO_2 濃度 5%と 10%を添加した場合，最大活性を示した 20min 以降，活性が大きく低下した. これは、触媒の凝集抑制以上に Fe が CO_2 によって一部酸化され酸化物に戻るため，活性が大きく低下したと考えた.

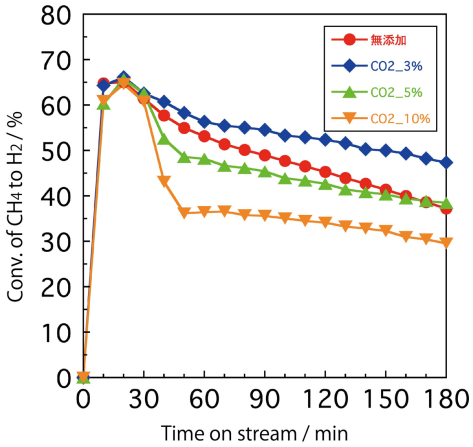


図 1：CO_2 添加時の DMR 活性比較

つぎに，H_2O のみ添加した際にも同様に反応温度に達してから 30min 経過後に添加した．しかし，無添加の活性と大きな差は見られないため，本実験条件において H_2O が DMR 活性に与える影響は少ないと考えられる. そのため，H_2O 濃度は3%で固定をし，共存の実験を行った.

前述の結果から，DMR 高活性を示した CO_2 濃度 3%の添加において，H_2O の添加による DMR 活性の影響を検討した．CO_2 の添加と同時に H_2O を 3%を加え DMR を行うと，80min 以降、CO_2 濃度 3%の添加よりも活性が緩やかに低下していった．無添加と H_2O, CO_2 共存下で比べると H_2O の影響よりも CO_2 の影響が大きく見られた.

反応後の触媒を SEM にて観察を行った結果，無添加時，共存ガス添加時と共に NC を確認できた. SEM 像より，NC 直径の平均を測定すると CO_2 の添加量が増えるほど直径も細くなることがわかった.

SEM 像を比較した結果，CO_2 を添加時の炭素は無添加と比較して炭素表面に欠損やなめらかさに欠けるものが多く見られた．これは CO_2 が酸化剤として働き，生成した NC を削ったためと考える．また，生成炭素性状比較としてラマン分光測定装置にて，生成炭素の G/D バンド比を比較した．これは CO_2 と H_2O がともに酸化剤として働いたため，NC を削り G/D バンド比が小さくなると考えた．また G/D バンド比を比較すると CO_2 の方が酸化剤として働く力が強いことも推測できる.

謝辞 本研究の一部は、科学研究費助成事業基盤 C (20K05218)の助成により行われた。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A09-2A12] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (8)

Chair:Yutaka Amao(Osaka Metropolitan Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A09] Design of Pt_1Co single atom alloy with high Pt mass activity for toluene hydrogenation reaction

○Takahisa Fujita[1], Akira Oda[1], Yuta Yamamoto[1], kyoichi sawabe[1], atsushi satsuma[1] （1. Nagoya university）

1:00 PM - 1:15 PM

[2A10] Carbon dioxide solid adsorbent properties under an electrostatic field

○Takumi Masuda[1], Kouki Saegusa[1], Kenshin Chishima[1], Hiroshi Sampei[1], Kota Murakami[1], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ.）

1:15 PM - 1:30 PM

[2A11] Catalyst development for carbon capturing from plasma processed gas of CO_2

○Daisuke Murata[1], Manabu Miyamoto[1], Yasunori Oumi[1], Shigeyuki Uemiya[1], Tsutomu Imai[1], Shinji Kambara[1] （1. Gifu University）

1:30 PM - 1:45 PM

[2A12] Photo-assisted chemical looping for CO_2 reduction using Pt-supported molybdenum suboxide.

○Taku Kishimura[1], Kazuki Kusu[1], Yasutaka Kuwahara[1,2], Hiromi Yamashita[1] （1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. JST PRESTO）

1:45 PM - 2:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

トルエン水素化反応に対して高い Pt 質量比活性を示す Pt_1Co-単原子合金触媒の設計

(名古屋大) ○藤田 尭久・織田 晃・山本 悠太・沢邊 恭一・薩摩 篤

1. 緒言

水素社会の実現に向け，水素キャリアの利用に関心が集まっている．その一つとしてメチルシクロヘキサン (MCH) / トルエン系の水素化・脱水素化がある．トルエンから水素キャリアとしての MCH への水素化には高表面積担体上に Pt ナノ粒子を分散させた担持触媒が有効である[1]．特に，2.0 nm 程度の粒子径で多く形成する plane site が高い触媒活性を示す[2]．しかし，Pt は希少且つ高価であるため，その使用量の削減が望まれている．Pt ナノ粒子の分散度を上げるだけでは省貴金属化に限界があるため，新たな触媒設計指針が必要不可欠である．

省貴金属化の他のアプローチとして，安価な卑金属を用いた反応場設計がある．しかし，卑金属ナノ粒子上では水素解離の活性化障壁が高いため，水素化効率が悪い[3]．そこで，本研究では貴金属単原子と卑金属ナノ粒子から成る単原子合金触媒に着目した．卑金属表面上の貴金属単原子は水素解離に対して高い活性をもち，スピルオーバーを介して解離水素を卑金属表面に供給することで高い水素化効率を発揮する．そのため，不飽和炭化水素や不飽和アルデヒド，バイオマスなどに対して優れた水素化触媒性能が数多く見出されてきた[3, 4]．しかし，安定な芳香族の水素化に有効な単原子合金触媒の設計例はない[4]．

本研究では，2.0 nm 程度にサイズ制御された Co ナノ粒子表面に Pt 単原子を合金化することで，Pt ナノ粒子触媒よりも圧倒的に高い Pt 質量比活性を有する反応場を設計できることを示す．

2. 実験

2-1. 触媒調製 ルチル型チタニア (r-TiO_2, JRC-TIO16) に担持された 6 wt%の Co ナノ粒子に Pt 硝酸塩水溶液 (0.1 wt%) を滴下し，ナノ粒子表面原子を Pt 原子でガルバニック置換した．以後，Pt_xCo_y/r-TiO_2 (x は Pt 担持量，y は Co 担持量) と表記する．比較触媒として，r-TiO_2 (JRC-TIO16) に $Pt(NO_3)_2$ を含浸，200 ℃で 1 時間大気焼成することで 2.0 wt% Pt/r-TiO_2 (以後，Pt_x/r-TiO_2 と表記する) も得た．

2-2. トルエン水素化反応試験 50% H_2 ガス流通下，200 ℃で 1 h 水素還元した触媒 10 mg に対して，125 ℃で反応ガス (0.8% toluene/ 50% H_2/ Ar) を流し，反応開始後，70 分後の出口ガス濃度をガスクロマトグラフィー (GC-BID)を用いて分析した．

3. 結果および考察

$Pt_{0.03}Co_{6.0}$/r-TiO_2 の収差補正 HAADF-STEM により，Co ナノ粒子上で Pt 単原子の存在を確認した (**Fig. 1A**)．更に，Pt L_{III}-端 XAFS，及び CO-FTIR の分光学的解析を併用し，Pt 単原子合金の形成を確認した．**Fig. 1B** に $Pt_{0.03}Co_{6.0}$/r-TiO_2，$Co_{6.0}$/r-TiO_2，及び $Pt_{2.0}$/r-TiO_2 のトルエン水素化活性を示す．$Pt_{0.03}Co_{6.0}$/r-TiO_2 のトルエン水素化速度は $Co_{6.0}$/r-TiO_2 の 27.3 倍であった．この結果は，担持 Co ナノ粒子表面に極少量 (≒0.03 wt%) の Pt 単原子を固定化することでトルエン水素化活性が飛躍的に向上することを示している．$Pt_{0.03}Co_{6.0}$/r-TiO_2 の Pt 質量比活性は担持 Pt ナノ粒子触媒 ($Pt_{2.0}$/r-TiO_2) の 19.1 倍であった．Pt 量を 1/19 にしても同じ活性が得られるので、省貴金属化が可能となる．

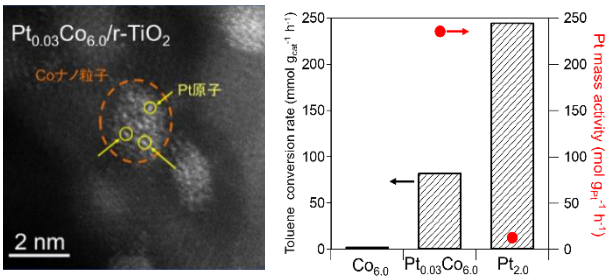


Fig. 1 (A) Pt_1Co-単原子合金触媒の HAADF-STEM 像．(B) 各触媒のトルエン水素化速度 (棒グラフ) 及び，Pt 質量比活性 (点)．

Fig. 2 に Pt 単原子合金ナノ粒子の粒子径と Pt 質量比活性の関係を示す．粒子径は Co 担持量 (1.0, 3.0, 6.0, 10.0 wt%) で制御し，解析は HAADF-STEM 観察により行った．粒径が 1.8 nm 以下の領域では粒子径の増加に伴い Pt 質量比活性が劇的に向上した．一方，1.8 nm 以上の領域では活性はほぼ一定となった．この結果は，2.0 nm 程度にサイズ制御された Co ナノ粒子表面への Pt 単原子の合金化が高活性触媒の設計に重要であることを意味する．先行研究でも粒子径制御の重要性が主張されている[2]．約 2.0 nm 以上の粒子径で多く形成する plane site が高い触媒活性を示す．これはトルエンの phenyl 基が 3〜4 原子から成るアンサンブルサイトに好んで吸着し，反応が進行するためである．類似の粒子サイズ効果が本系でも表れていると予想される．

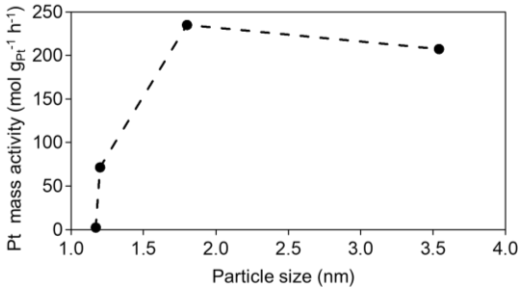


Fig. 2 Pt 単原子合金ナノ粒子の粒子径と Pt 質量比活性の関係．

[1] R. Atsumi et al., *Appl. Catal. A*, **590**, 117374 (2020).
[2] K. Murata et al., *Appl. Catal. A*, **629**, 118425 (2022).
[3] X. Zhang, et al., *Nat. Commun.*, **10,** 5812 (2019).
[4] R.T. Hannagan et al., *Chem. Rev.*, **120**, 12044 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

静電場印加時の二酸化炭素固体吸着材特性

（早稲田大学）　○増田拓海・七種紘規・千島健伸・三瓶大志・村上洸太・関根 泰

1.緒言

化石燃料の燃焼などによる大気中の二酸化炭素(CO_2)量の増加は地球温暖化や気候変動などの環境問題を引き起こしている．CO_2 排出量の削減に有力な方法として CO_2 の回収，貯蔵技術(CCS)がある．CO_2 の回収方法には，固体吸着材および液体吸収剤等が広く研究されてきた．しかしながら，CO_2 の吸着と脱着しやすさにはトレードオフの関係があり，性能改善には温度と圧力の制約が伴う．

この課題を解決するために，電場による CO_2 吸脱着制御に注目した．Sun らは，電場印加をすることで層状窒化ホウ素(BN)の CO_2 吸着性能が変化し，電場制御が CO_2 吸脱着の調整に有効であることを示した．しかし，電場制御に適した無機固体材料は未解明である．そこで，本研究では CO_2 の吸着や転換に広く研究されている酸化セリウム(CeO_2)に異種カチオンを置換させ，様々な無機固体材料の電場制御による吸着特性の変化を比較した．

2.実験

DFT 計算には Vienna Ab initio Simulation Package を用いた．交換相関汎関数として Perdew-Burke-Ernzerhof を用いた．CeO_2 のバルクおよびスラブモデルにおける k 点はそれぞれ(5×5×5), (1×1×1)とした．また，核緩和における収束閾値は 10^{-5} eV とした．すべての構造最適化計算においてはスピンおよびファンデルワールス力を考慮して DFT-D3 法を適用した．Ce の 4f 軌道について 5.0 eV の U パラメータを設定した．また，静電場印加についてはスラブ表面に垂直な方向に x= -0.50, -0.10, 0.00, 0.10, 0.50 eV Å^{-1} の電位勾配を設定した．計算モデルは CeO_2 (1 1 1)面の 4×4×3 層とし，z 軸方向に真空層を 20 Å 導入して，下一層を固定した．検討した置換モデルでは，計算モデルの最表面における Ce2 原子をカチオン(Ba, Ca, Ga, La, Sc, Sr, Y, Zr)に置換したものを用いた．

3.結果および考察

計算の結果，ドープした CeO_2 に正の電場を印加した際, 表面が負に帯電することで吸着は安定化し，負の静電場を印加した際，不安定化した．また，ドーパントごとに電場印加による吸着エネルギーの変化量は異なった．そこで，違いが生じる要因について検討を行った．支配因子として，電場印加による CO_2 - 吸着材間の電子移動, CO_2 分子の構造変化, そして吸着材表面の構造変化の 3 つが考えられる．以上の因子が考慮できるモデルを作成し，各因子の影響を検討した．結果，ドーパントごとに CO_2 - 吸着材の電子移動のしやすさが異なることが主な要因であると分かった．最後に，ドーパントによる電子移動のしやすさが異なる要因について検討した．ここで，金属酸化物について，カチオンの電気陰性度が小さいほど，酸素原子の電荷は負に大きく，ルイス塩基性が強くなることが知られている[2]．そのため，ドーパントの電気陰性度と吸着エネルギー変化を比較した．その結果，電気陰性度の小さいカチオンほど吸着エネルギー変化が大きくなる傾向が見られ，より高い CO_2 分解能を示すことが明らかとなった．

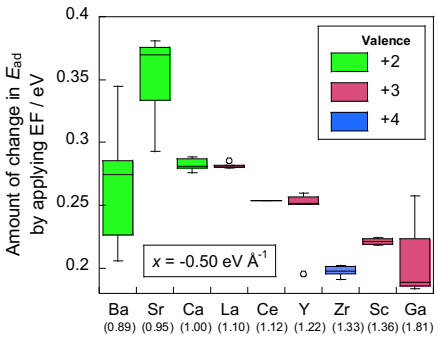


図 1　電場印加時(-0.50 eV Å^{-1})におけるドーパントの吸着エネルギー差と電気陰性度の関係

1) Q. Sun *et al.*, *Nanoscale*, **9** (2017) 19-24.
2) 田中虔一，“触媒講座 10 元素別触媒便覧”，第 1 版，地人書館 (1967)，p.788.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

CO_2 プラズマ処理ガスからの炭素捕集用触媒の開発

(岐阜大)○村田 大介・宮本 学・近江 靖則・上宮 成之・今井 勉・神原 信志

1. 緒言

CO_2からの固体炭素生成は、CO_2の長期固定化を容易にするだけでなく、CO_2の有効利用にも繋がる。CO_2 固体炭素化技術は、溶融塩電解 [1]やメタンドライリフォーミングを活用した例 [2]が報告されている。我々は既報 [2]を参考に、大気圧プラズマにより CO_2 を分解し($CO_2 \rightarrow CO + 1/2O_2$)、その排ガスに触媒を作用させ CO 不均化反応($2CO \rightarrow C + CO_2$)を起こすことで CO_2の固体炭素化を行う反応システムの開発を試みた。本研究では、炭素捕集用触媒に注目し、炭素捕集温度やプラズマによる CO_2 分解率が炭素収率に及ぼす影響を評価した。

2. 実験

2.1 触媒の調製

担体には日本アエロジル(株)製の AEROSIL®200 を用いた。硝酸ニッケル(II)六水和物を蒸留水に溶解させ上記担体に加え、含浸法により Ni を 50 wt.%担持した。一晩乾燥し、空気下 600℃で 3 h 焼成した後、粒径を 355~500 μm に成形した。

2.2 活性試験

Fig. 1 に反応装置図を示す。プラズマ反応場の後方には、脱酸素剤(鉄粉と水の混合物)および脱水剤(シリカゲル)を設置し、炭素捕集場には CO および CO_2 のみを含む排ガス(CO_2 プラズマ処理ガス)を供給できるようにした。

炭素捕集場において、石英管に触媒 0.1 g と珪砂 1.0 g の混合物を充填して触媒の水素還元処理を 600℃で 1 h 行った後、炭素捕集温度を所定の温度に設定した。次に、プラズマ反応場において CO_2 流量 10~50 mL_{STP}/min、印加電圧 14~20 kVpp で CO_2 プラズマ分解を行い、その排ガスを炭素捕集場へ供給した。炭素捕集後ガスの流量は石鹸膜流量計で、組成は GC-TCD で分析した。試験前後の触媒の重量増加分を炭素析出量とし、炭素捕集場入口における CO および CO_2 に対しての炭素収率を算出した。

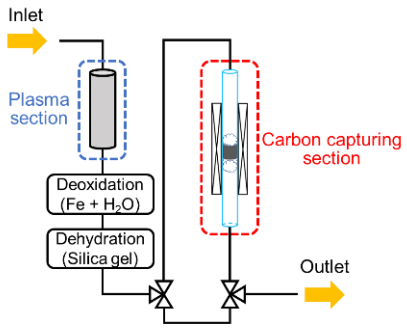


Fig. 1 Schematic diagram of reaction apparatus.

3. 実験結果および考察

Table 1 に炭素捕集温度および CO_2 分解率を変化させた場合の炭素収率を示す。まず、炭素捕集温度が炭素収率に及ぼす影響を評価した。炭素収率は 500℃で最大となり、600℃では大幅に低下した。熱力学的な要因に加え、600℃の場合は SEM 観察において反応性の低い不定形炭素の析出が見られたため、炭素により触媒表面が被覆され失活したことで収率が低下したと推測される。次に、プラズマ反応場における CO_2 分解率が炭素収率に及ぼす影響を評価した。CO_2 分解率の上昇に伴い炭素収率は上昇したが、これは分解率上昇に伴う CO 供給濃度の増加のみならず、*W/F* も増大していることに起因すると推測される。

Table 1 Carbon yield at various temperatures and various CO_2 decomposition rates.

CO供給濃度※ [%]	*W/F* [$g_{-cat.}$ min/mol]	炭素捕集温度 [℃]	炭素収率 [%]
52.2	112	400	10.5
52.3	112	500	12.3
52.2	112	600	4.5
28.6	45	500	2.6
35.3	112	500	4.0
46.6	112	500	12.1
56.5	224	500	22.9

※ 炭素捕集場入口における濃度

また、CO_2 プラズマ処理ガスからの炭素捕集は、既報 [2]のようなメタンドライリフォーミング反応後ガスからの炭素捕集と比較すると、炭素収率が低い結果となった。原因として、CO_2 プラズマ処理ガスには脱酸素剤で取り切れなかった O_2 や CO_2 といった酸化性ガスの成分が多く、触媒が失活しやすい環境にあるためだと考えた。今後、H_2 などの共存ガスが炭素収率に及ぼす影響を評価する必要がある。

4. 結言

CO_2 プラズマ処理ガスに触媒を作用させることで CO_2 固体炭素化を行う反応システムの開発を試みた。炭素捕集温度は 500℃付近が最適であり、分解率の上昇に伴い炭素収率は上昇することが確認できた。

1) T. Kikuchi, *et. al.*, *Electrochim. Acta*, **100**(30), 293-299 (2013)
2) C. Fukuhara, *et. al.*, *Chem. Eng. J. Adv.*, **5**, 100057 (2021)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Pt 担持モリブデン亜酸化物触媒を用いた光ケミカルルーピングによる CO_2 還元

（大阪大*・さきがけ**）○岸村 拓*・楠 和樹*・桑原 泰隆*,**・山下 弘巳*

1. 緒言

CO_2 の基礎化成品への変換手法の確立が必要とされている。変換可能な物質の中でも CO はメタノールや種々の炭化水素の原料となるため工業的に有用である。H_2 を用いて CO_2 から CO を生成する逆水性ガスシフト(RWGS)反応を環境負荷の少ない 200 °C 以下で駆動する触媒として、Pt を担持したモリブデン亜酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y})が報告されている[1]。また、本触媒は表面プラズモン共鳴由来光吸収を示し、触媒に可視光を照射することで触媒活性の向上が期待できる。しかし、吸熱反応である RWGS 反応の平衡転化率は低温では低く非効率である。この問題を解決するために CO_2 と H_2 を交互に流すケミカルルーピングが利用できないかと着想した。本研究では Pt 担持モリブデン亜酸化物を用いて低温(~200 °C)、常圧下、可視光照射下で、ケミカルルーピングを利用した RWGS 反応を検討した。

2. 実験

モリブデン酸化物(MoO_3)を分散した水溶液に K_2PtCl_4 前駆体および尿素を加え、90 °C で撹拌後、遠心分離にて洗浄、乾燥することにより Pt(3 wt%)を担持した。得られた粉末を 200 °C で H_2 還元処理を行うことで Pt 担持モリブデン亜酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y})を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとして XRD, H_2-TPR, TG, UV-vis-NIR, XAFS 測定などを行った。触媒反応は、流通系反応装置を用いて流通ガスを CO_2, H_2, Ar と切り替えて行った。可視光照射時は、反応装置上部の石英窓より Xe ランプを用いて可視光照射($\lambda > 450$ nm)しながら行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に H_2 気流中または CO_2 気流中での Mo K-edge In situ XAFS 測定の結果から求めた Mo の価数変化を示す。Mo の価数が H_2 流通下で減少し、CO_2 流通下で増加が確認された。よって Mo 酸化物中に形成される酸素欠陥の生成と消失を介して RWGS 反応が進行していることが確認された[2]。ケミカルルーピングを用いた RWGS 反応では CO_2 流通下で CO が生成し、その生成速度は緩やかに低下した (Fig. 2) 。これは Fig. 1 で見られた Mo の緩やかな酸化に対応していると考えられる。また、可視光照射により CO 生成速度が増加することが確認され、表面プラズモン共鳴に基づく光吸収よる触媒活性の向上が認められた。以上の結果より、可逆なレドックス能を有する Pt 担持モリブデン亜酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y})を用いたケミカルルーピングにより RWGS 反応を駆動できること、更に可視光照射により CO 生成速度が向上することが示された。

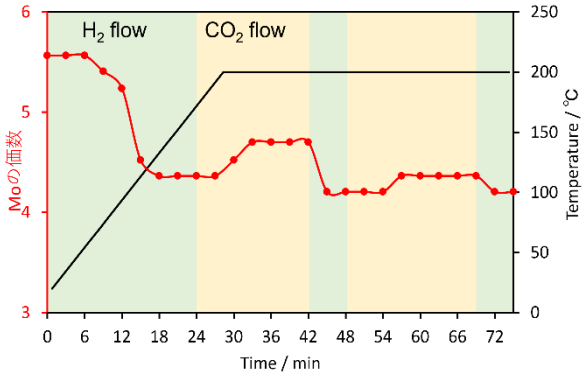


Fig. 1 The change of oxidation state of Mo species in Pt/H_xMoO_{3-y}(200) catalyst during in situ XAFS measurement.

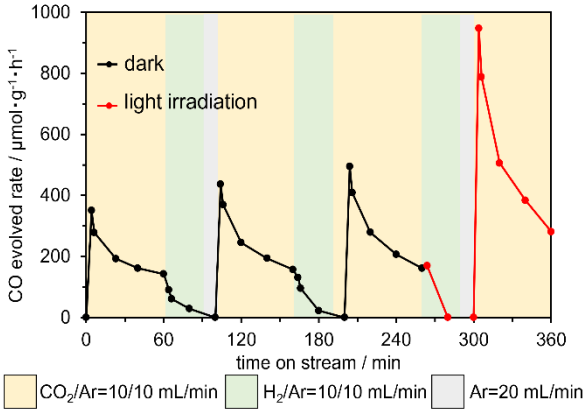


Fig. 2 CO evolved in the reverse water gas shift reaction chemical looping over Pt/H_xMoO_{3-y}(200) with and without visible light irradiation ($\lambda > 450$ nm).

1) H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 13898 (2021).
2) Y. Kuwahara, T. Mihogi, K. Hamahara, K. Kusu, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **12**, 9902 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A13-2A17] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (9)

Chair:Kakeru Fujiwara(Yamagata Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 2:15 PM - 3:30 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A13] Synthesis of CaO-based composite oxides from iron &steel making slags and their applications in CO_2 capture

○Yasutaka Kuwahara[1,2], Aiko Hanaki[1], Hiromi Yamashita[1] （1. Osaka University, 2. JST PRESTO）

2:15 PM - 2:30 PM

[2A14] Effect of Cr addition to PdAg binary alloy catalysts on hydrogen production from formic acid

○Tatsuya Fujita[1], Kohsuke Mori[1], Hiromi Yamashita[1] （1. Graduate School of Engineering, Osaka University,）

2:30 PM - 2:45 PM

[2A15] Formic Acid Synthesis by CO_2 Hydrogenation using Pd Nanoparticle Catalyst modified with GaO_x

○Kohsuke MORI[1], Hiroto Hata[1], Hiromi Yamashita[1] （1. Osaka University）

2:45 PM - 3:00 PM

[2A16] Fluoride-catalyzed Synthesis of Formic Acid and Methanol from CO_2 and Waste Silicon

○Ken Motokura[1,2], Kaiki Nakao[2], Chihiro Nakagawa[2], Yuichi Manaka[3,2] （1. Yokohama National University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

3:00 PM - 3:15 PM

[2A17] Eco-friendly synthesis of polyurethane raw materials from 1 atmosphere of CO_2

○Katsuhiko Takeuchi Takeuchi[1], Ming-Yu Chen[1], Hiroki Koizumi[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Norihisa Fukaya[1], Yoong-Kee Choe[1], Shinji Shigeyasu[2], Seiji Matsumoto[2], Satoshi Hamura[2], Jun-Chul Choi[1] （1. AIST, 2. Tosoh Corporation）

3:15 PM - 3:30 PM

©The Japan Petroleum Institute

鉄鋼スラグを原料とした CaO 系酸化物複合体への転換と CO_2 回収への応用

（大阪大*・さきがけ**)○桑原 泰隆*,**・花木 愛子*・山下 弘巳*

1. 緒言

製鉄産業では、高炉で鉄鉱石を還元する過程で高炉スラグが、転炉で銑鉄を精錬し鉄鋼を生産する過程で転炉スラグがそれぞれ副生成される。これらスラグの大部分はセメントやコンクリートなどの原料として再利用されているが、転炉スラグは FeO 含有量が多い特異な組成を持つため高炉スラグに比べて再利用が難しく、新しい利用法の開発が求められている。我々は最近、高炉スラグを CaO-多孔質シリカ複合体へと変換するプロセスを開発するとともに、複合体に含まれる結晶性 CaO の特性を利用した CO_2 吸着への応用を行っている [1]。転炉スラグを原料にして同様の CO_2 吸着材が合成できれば、転炉スラグの有効利用につながるとともに、CO_2 回収貯留(CCS)に必要な CO_2 吸着材を鉄鋼産業から安価かつ大量に供給できる可能性がある。本研究では簡便なプロセスにより転炉スラグから CaO 系酸化物複合体を合成し、その CO_2 吸着性能について評価した [2]。

2. 実験

転炉スラグを 3 mol/L のギ酸を用いて溶解させた。この溶液に細孔形成剤(Pluronic P123)を加え、100 °C で 24 h 加熱し、蒸発乾固して水分を取り除き、600 °C で焼成することにより、転炉スラグ由来金属成分を全て含んだ CaO-Fe_3O_4-SiO_2 複合体(Cslag CFS)を合成した。ギ酸に代えて、3 mol/L の硝酸、塩酸でも同様に合成し、酸の影響を調査した。試料の構造は XRD, N_2 吸脱着測定, TEM, STEM-EDX により評価した。CO_2 吸脱着性能は、熱重量分析装置を用い、700 °C, 10% CO_2/N_2 流通下での試料の重量変化を測定することで評価した。

3. 結果および考察

XRD 測定では、高角度側に $CaCO_3$(CaO)と Fe_3O_4 由来の回折パターンが、低角度側にメソポーラスシリカの規則配列に由来するピークが確認された。N_2 吸脱着測定より比表面積は約 64 m^2/g、細孔径は 12 nm と見積もられ、原料の転炉スラグと比べて高い比表面積およびメソ細孔を有していることが分かった。さらに、TEM 観察では、形状とコントラストが異なる 3 種類の粒子が観察された。STEM-EDX および電子線回折から、結晶性の CaO 粒子と Fe_3O_4 粒子、非晶質 SiO_2 を主成分とする粒子が観察された(Fig. 1)。これらのことから、転炉スラグを原料として CaO-Fe_3O_4-SiO_2 複合体が得られたことがわかった。

CO_2 吸着性能を評価したところ、転炉スラグを用いて合成した試料は 700 °C にて可逆的に CO_2 を吸脱着できることが確認された(Fig. 2)。単位重量当たりの CO_2 吸着量は 0.234 g-CO_2/g であり、溶解酸として硝酸や塩酸を用いた場合にはこのような高い CO_2 吸着量は得られなかった。高炉スラグを原料とした場合と比べると、CO_2 吸着量は約 1.2 倍に向上し、繰り返し吸脱着試験における再利用性も向上した。これは原料の転炉スラグに含まれる CaO 成分が多かったことに加え、SiO_2 成分が少なく、高温使用時に不活性なカルシウムシリケート相の生成が抑制されたためだと考えられた。

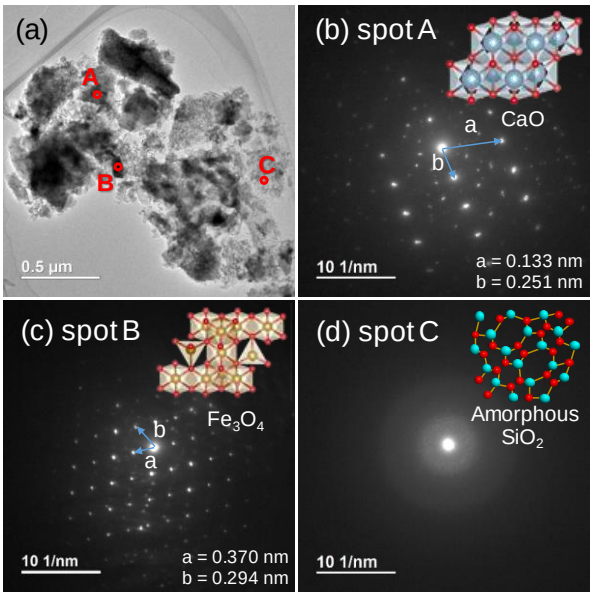


Fig. 1 (a) STEM image of Cslag CFS and SAED images for (b) spot A, (c) spot B, and (d) spot C, respectively.

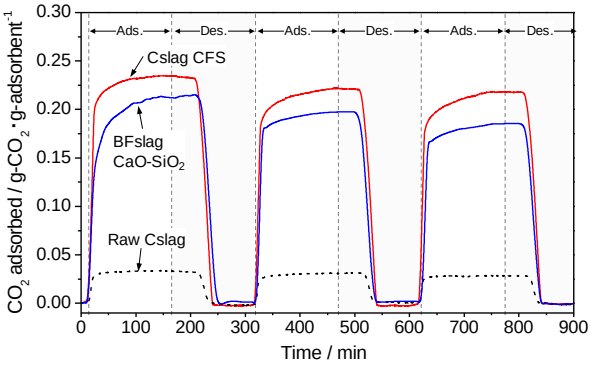


Fig. 2 CO_2 adsorption/desorption test using CaO-Fe_3O_4-SiO_2 composite synthesized from converter slag (Cslag CFS), CaO-SiO_2 composite synthesized from blast furnace slag (BFslag CaO-SiO_2), and raw converter slag (Adsorption: 700 °C in 10% CO_2/N_2 for 150 min, Desorption: 700 °C in N_2 for 150 min).

1) Y. Kuwahara, A. Hanaki, H. Yamashita, *Green Chem.*, **22**, 3759 (2020).
2) Y. Kuwahara, A. Hanaki, H. Yamashita, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, 372 (2022).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ギ酸からの水素生成反応における PdAg 二元系合金触媒への Cr 添加の効果

（大阪大）○藤田達也（ふじたたつや）・森浩亮（もりこうすけ）・山下弘巳（やましたひろみ）

1. 緒言

ギ酸(HCOOH)は、安価で爆発性がなく、常温で液体であるため、貯蔵・輸送が容易であることから水素エネルギーキャリアとして注目されている。ギ酸を水素キャリアとして用いるためには、ギ酸を高効率に分解し、水素を生成する触媒の開発が必要とされている。我々は、PdAg ナノ粒子担持アミン修飾メソポーラスカーボン(MSC)触媒がギ酸分解反応において優れた活性を示すことを報告している[1]。本研究では、PdAg 合金ナノ粒子への第 3 元素添加により、さらなる活性向上を目指した。

2. 実験

アミノ基修飾した MSC 担体上に Pd の前駆体($Pd(NO_3)_2$)、Ag の前駆体($AgNO_3$)、$Cr(NO_3)_3・9H_2O$ 等の第 3 元素前駆体を含侵担持し、$NaBH_4$ による化学還元を行うことで PdAgM/amine-MSC (M=Cr, Mn, Ni, Co, Fe, Zn, Ga, Cu)を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとしては HAADF-STEM 観察、XAFS 測定などを行った。

ギ酸分解反応は、シュレンク管に触媒 50mg、10M のギ酸を投入し、75°C で反応させ行った。水素生成量の定量には、ガスビュレットを用いた発生ガス定量装置を用い、反応開始時からのガスシリンダー内の水面減少量から気体発生量を測定し、反応活性を評価した。

3. 実験結果および考察

ギ酸分解反応において、PdAg/amine-MSC 触媒に第 3 元素として Cr, Mn, Ni, Co を添加したとき活性の向上が見られた。特に Cr を添加したとき最も効果的であり、PdAg と比較して活性が約 1.6 倍向上し(Fig. 1)、初期ターンオーバー頻度(TOF)＝6898 h^{-1} という優れた活性を示した。HAADF-STEM 観察からナノ粒子が担体上に高分散に担持できており、EDX マッピングから Pd,Ag,Cr が同じ位置に存在していること、カーボン担体を均一にアミノ基修飾できていることが確認できた(Fig.2)。

また、XAFS 測定より、Pd と Ag は合金化しており、Cr は 3 価の酸化物として PdAg 合金ナノ粒子表面に存在していることがわかった。

重水素同位体効果から、PdAg 合金ナノ粒子への Cr 酸化物修飾により C-H 結合の開裂の過程が促進されていること、H_2-D_2 交換反応により、H_2 脱離の過程が促進されていることがわかった。また、DFT 計算からも Cr 酸化物修飾により、PdAg のときよりも電子リッチな Pd 種が形成され、それにより C-H 結合の開裂、および H_2 脱離の過程が促進されていることが示唆された。

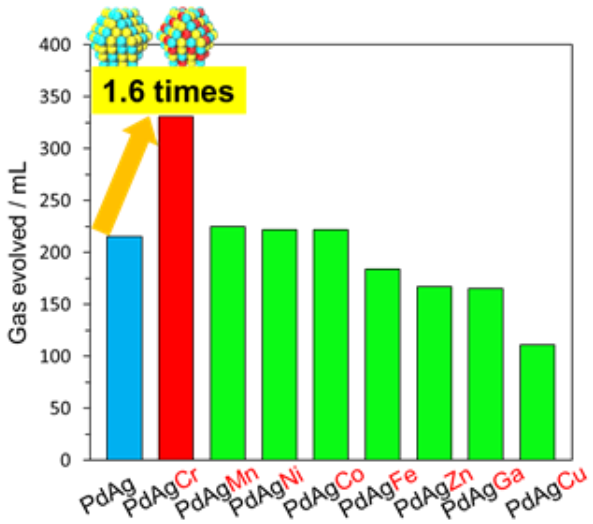


Fig. 1 The catalytic activity of ternary alloy catalyst supported on amine-MSC in H_2 production from formic acid

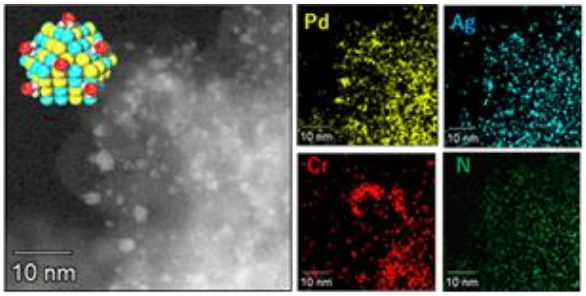


Fig. 2 STEM image and EDX mapping of PdAgCr supported on amine-MSC

1) S. Masuda, K. Mori, Y. Futamura, H. Yamashita, *ACS Catal.* **8**, 2277–2285 (2018)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

GaO_x 修飾 Pd ナノ粒子触媒を用いた CO_2 水素化によるギ酸合成

(大阪大工) ○森　浩亮・畑　拓仁・山下　弘巳

1. 緒言

高密度の液体水素キャリアを安全に貯蔵・運搬し、必要に応じて高効率に水素を発生させる水素貯蔵・発生システムが有望視されている。中でもギ酸は毒性が低く、高い安定性をもち、脱水素に必要なエネルギーも低く理想的な水素キャリアに成り得る。さらに二酸化炭素の水素化($CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH$)により合成できる事から、再生可能な水素エネルギーキャリアとしても注目されている。我々は、酸化物クラスター修飾という新たな手法を提案し、活性金属ナノ粒子触媒の電子状態制御に基づく触媒活性の向上を目指している。本研究では、CO_2 からのギ酸合成に活性な Pd ナノ粒子を第 13 族元素(Ga, Al, B)の酸化物クラスターで表面修飾することで、触媒活性の向上を検討した。

2. 実験

担体である g-C_3N_4 (CN)に Pd 前駆体として Na_2PdCl_4 水溶液および $Ga(NO_3)_3{\cdot}xH_2O$ 等の第 13 族元素前駆体を加え含浸担持したのち、$NaBH_4$ による化学還元を行い Pd@GaO_x/CN 等の触媒を調製した。ギ酸合成には反応容器としてオートクレーブを用い、触媒 10 mg、H_2 ガスおよび CO_2 ガス各 1MPa、1M の $NaHCO_3$ 水溶液を封入して 100 ºC で撹拌することで反応を行った。

3. 結果および考察

Pd@GaO_x/CN の HAADF-STEM 像から、5 nm 程度の均一なナノ粒子が CN 上に高分散に担持されている様子が観察された(Fig. 1a)。EDX 元素マッピング(Fig. 1b-d)、XAFS 等の分析結果より、Pd ナノ粒子近傍に GaO_x が存在していることが分かった。ギ酸合成反応において、第 13 族元素の添加はいずれも触媒活性を向上させた。特に、Pd@GaO/CN が最も高い活性を示し、表面露出 Pd 当たりの TON は Pd/CN の約 6 倍であった(Fig. 2)。HD 交換反応(H_2+D_2→HD)の反応速度定数 K_{HD} から水素開裂能を評価したところ Ga 修飾により水素開裂能が向上していることが明らかになった。また、理論計算から第 13 族元素修飾は Pd 表面に電荷の不均衡を生じさせ(Fig. 3)、水素開裂ステップだけでなく、HCO_3^-の吸着も促進させていることが示された。

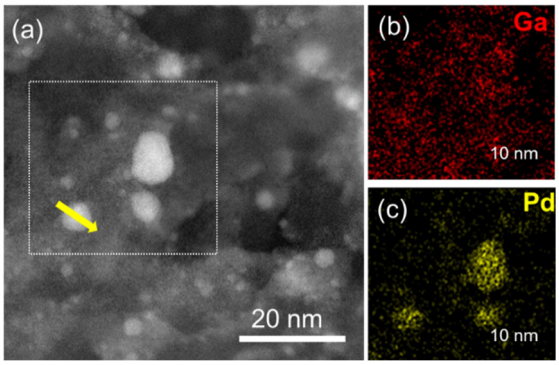


Fig. 1 (a) HAADF-STEM image of PdGa/CN, (c) and (c) EDX mapping of Pd and Ga.

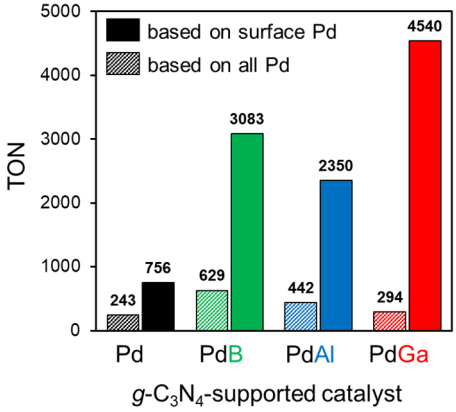


Fig. 2 TON in the CO_2 hydrogenation to FA

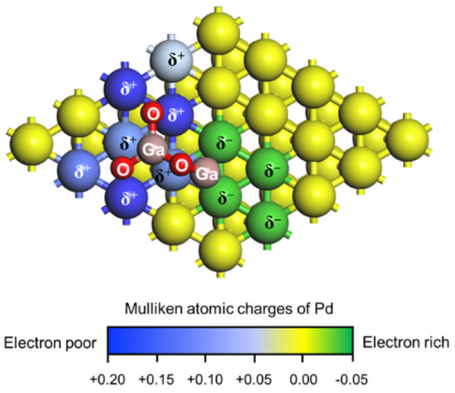


Fig. 3 Atomic charge of Pd@GaO_x/CN

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

フッ化物触媒による CO_2 と廃棄金属ケイ素からのギ酸・メタノール合成

（横国大*・東工大**・産総研***）○本倉 健(もとくら けん)*,**・中尾 海輝(なかお かいき)**・中川 智尋(なかがわ ちひろ)**・眞中 雄一(まなか ゆういち)**,***

1. 緒 言

二酸化炭素（CO_2）の還元的変換反応によるギ酸やメタノールの合成が注目されている。還元反応には還元剤が必須であり、水素（H_2）を還元剤とする触媒反応系が多数報告されている。[1] 一方で、ヒドロシラン（R_3Si-H）を用いる CO_2 の還元反応に関しても研究が進展しており、金属錯体触媒や有機分子触媒が報告されてきた。[2]

本研究では、ヒドロシランによる CO_2 還元における反応機構に基づき、金属ケイ素（Si）の還元剤としての活用を着想した。金属ケイ素は太陽光パネルの廃棄・リサイクル工程において回収できる可能性がある。太陽光パネルのほとんどはシリコン型であり、シリコンは重量当たり 2~3%を占める。[3] 国内における将来の電源構成の目標値として太陽光発電は 14～16%（2030 年度）であり [4]、太陽光パネルの耐用年数から考えて、2050 年には世界で 60-78 メガトンのパネルが廃棄されると見積もられている。[5]

当研究室では、ジシラン（R_3Si-SiR_3）を用いる CO_2 の還元反応において、tetrabutylammonium fluoride (TBAF) が有効な触媒となることを見出している。[6] 反応機構として、Si-Si 結合の切断と Si-H 種の系中での発生、この Si-H 種による CO_2 のギ酸への還元が推定される。そこで、CO_2 還元反応において、ジシランと同様に Si-Si 結合を有する金属ケイ素の活用を検討した。[7]

2. 実 験

シリコンとして太陽光パネル製造工程で廃棄されるもとの同等の Czochralski 単結晶シリコンを用いた。このシリコンウエハをアルミナ乳鉢を用いて粉砕し、篩を用いて粒子径を整えた。触媒反応では、シリコン粉末に、10 mmol の水を添加し、任意の圧力の CO_2 雰囲気下、触媒量の TBAF と DMSO 溶媒を加え、加熱攪拌を行った。反応の生成物は GC-MS、GC-FID および ^{1}H NMR を用いて定性・定量した。

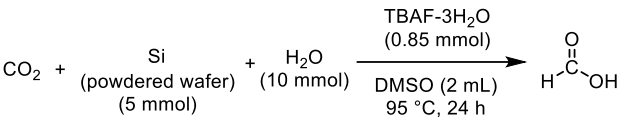
3. 結果および考察

まず、種々のフッ化物塩を用いて常圧 CO_2 と 40 μm 以下に整粒したシリコン粉末との反応を行った。0.05 mmol の TBAF を用いると常圧 CO_2 雰囲気・95℃において 0.5 mmol 以上のギ酸の生成が確認された。一方で、他のアニオンをもつ TBA 塩では反応は全く進行しなかった。フッ化物としては、フッ化セシウム、フッ化カリウムを用いたときもギ酸の生成が確認された。また、水を添加しない場合、ギ酸はほとんど生成しなかった。

生成したギ酸が CO_2 由来であることを確認するため、$^{13}CO_2$ を用いる反応を実施した。反応液の ^{1}H NMR 測定結果から、生成したギ酸のホルミル基に結合した水素のシグナルの分裂が確認された。これは、^{1}H-^{13}C カップリングに由来する。その他、^{13}C NMR, GC-MS 測定より、ギ酸に ^{13}C が導入されていることが確認され、CO_2 がギ酸へと還元されていることが示された。

ギ酸の収率向上を目指し、反応器にステンレス製オートクレーヴを用いて CO_2 量を制限・CO_2 を加圧して実験を行った（Table 1）。条件検討の結果、CO_2 基準の収率は最高で 68%まで向上した。

Table 1. CO_2 conversion reaction catalyzed by TBAF with powdered silicon as a reducing agent



Reactor	CO_2 (atm)	Formic acid (mmol)	Yield based on CO_2 (%)
Autoclave	1.0	0.82	68
Autoclave	5.0	1.05	17
Autoclave	9.2	1.75	16

触媒量と添加剤の最適化によるメタノールの合成、および反応後の固体の XPS 分析に基づく反応機構に関しても、発表において報告する。

参考文献

1) W.-H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, E. Fujita, *Chem. Rev.* **115**, 12936 (2015).
2) Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, and M. Beller, *Nat. Commun.* **6**, 1 (2015); R. A. Pramudita and K. Motokura, *Green Chem.* **20**, 4834 (2018).
3) M. Peplow, *ACS Cent. Sci.* **8**, 299 (2022).
4) https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/ (資源エネルギー庁)
5) S. Weckend, A. Wade, G. A. Heath, End of Life Management: Solar Photovoltaic Panels, IRENA And IEA-PVPS, 2016.
6) K. Motokura, M. Naijo, S. Yamaguchi, A. Miyaji, T. Baba, *Chem. Lett.* **44**, 1464 (2015).
7) R. A. Pramudita, K. Nakao, C. Nakagawa, R. Wang, T. Mochizuki, H. Takato, Y. Manaka, K. Motokura, *Energy Adv.* **1**, 385 (2022).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

1 気圧 CO_2 を原料とした環境調和的なポリウレタン原料合成

（産業技術総合研究所*・東ソー株式会社**）
○竹内 勝彦*・陳 銘予*・小泉 博基*・松本 和弘*・深谷 訓久*・崔 隆基*・重安 真治**・松本 清児**・羽村 敏**・崔 準哲*

１．緒言

我々の研究グループでは、再生・再利用が可能な反応剤である $Si(OMe)_4$ と、$Zn(OAc)_2$/phen （phen = 1,10-phenanthroline）触媒を用いることで、アミンと CO_2 からポリウレタン原料前駆体として期待される有機カルバメート（RNHCOOR’）を環境調和的に合成する手法を開発した[1]。しかし、この手法では高い CO_2 圧力（50 atm）と長い反応時間（150 °C、24 時間）が必要であり、工業プロセスに展開するためには反応効率を大幅に改善する必要があった。本発表では、この $Si(OMe)_4$ および $Zn(OAc)_2$/phen 触媒を用いたカルバメート合成反応について、実験と計算の両面から反応機構を明らかにし、その結果に基づいて反応系を改良することで、反応効率の大幅な向上に成功したことを報告する（図１）[2]。

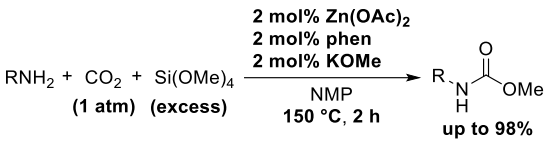


図１．１気圧 CO_2 からの有機カルバメート合成

２．実験

$Zn(OAc)_2$、phen、アニリンを CO_2 加圧下で反応させることで、反応中間体として想定していた亜鉛カルバメート錯体 Zn(OAc)(OC(=O)NHPh) (**1**)の別途合成を検討した。また、DFT 計算による反応経路探索を行った。さらに、中間体 **1** の反応性調査と DFT 計算による反応経路探索から明らかとなった律速段階の情報を元に、反応系の改良に取り組んだ。

３．結果および考察

まず、Zn(OAc)(OC(=O)NHPh) (**1**)の合成・単離に成功した（図２）。次に、**1** が $Si(OMe)_4$ と化学量論的に反応し、有機カルバメートを与えることを明らかにした。さらに、DFT 計算から、この **1** と $Si(OMe)_4$ との反応が触媒サイクルの律速段階であること、不安定な五配位ケイ素種を経由して反応が進行することを見出した。

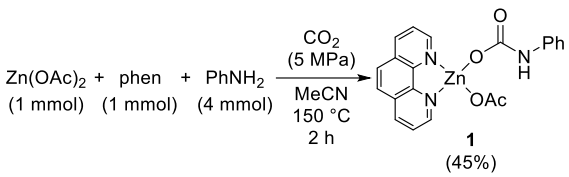
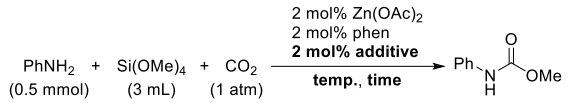


図２．亜鉛カルバメート錯体中間体 **1** の別途合成

そこで、この律速段階を加速するために、溶媒量の $Si(OMe)_4$ を使用したところ、CO_2 圧力を 1 気圧に低減することに成功した（表 1、entry 1）。続いて、反応を加速するために、反応温度を下げて添加剤の探索を行ったところ、$Si(OMe)_4$ と反応して活性な五配位ケイ素種を与えることが知られている KOMe や KF を加えると反応が加速された（表 1、entries 3, 4）。さらに、KOMe の良溶媒である NMP を添加すると反応がより加速された（表 1、entry 5）。最終的に、CO_2 圧力 1 気圧、反応時間 2 時間、反応温度 150 °C という反応条件で、有機カルバメートを高収率で合成することに成功した（表 1、entry 6）。また、本手法は工業的に重要なポリウレタン原料であるジカルバメートの合成にも適用可能であった。

表１．カルバメート合成の反応条件最適化



entry	additive	temp. (°C)	time (h)	yield (%)[a]
1	-	150	6	91
2	-	130	3	22
3	KOMe	130	3	62
4	KF	130	3	46
5	KOMe + NMP (2 mL)	130	3	96
6	KOMe + NMP (1 mL)	150	2	96

[a]Yields were determined by ^{1}H NMR analysis using mesitylene as an internal standard.

・謝辞
本研究成果ははカーボンリサイクルファンド 2021 年度研究助成の支援によって得られたものである。

・参考文献

[1] Q. Zhang, H.-Y. Yuan, N. Fukaya, H. Yasuda, J.-C. Choi, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1501.
[2] K. Takeuchi and J.-C. Choi et al., *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 18066.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A18-2A21] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (10)

Chair:Keigo Tashiro(Seikei Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 3:45 PM - 4:45 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A18] Feasibility Study of DME Synthesis Process Using Waste Gas as Feedstock and CO2 Reduction

○Shinsei Shiotani[1], Kazuhiro Takeda[1], Kaoru Takeishi[1] （1. Shizuoka University）

3:45 PM - 4:00 PM

[2A19] Development of visible light-driven synthesis system from carbon dioxide to produce unsaturated dicarboxylic acid

○Mika Takeuchi[1], Masanobu Higashi[2], Yutaka Amao[1,2] （1. Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis (Recap), Osaka Metropolitan University）

4:00 PM - 4:15 PM

[2A20] One-pot synthesis of ingredients of biodegradable polymer from CO_2 and acetone using bio/visible-light absorption dye

○Yu Kita[1], Masanobu Higashi[2], Yutaka Amao[2] （1. Graduate School of Science, Osaka City University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University）

4:15 PM - 4:30 PM

[2A21] Development of the photochemical CO2 fixation reaction on the aromatic amine

○Kyosuke Gomi[1], Takeshi Matsumoto[1], Shuhei Yasuda[1], Junko N. Kondo[1], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology）

4:30 PM - 4:45 PM

©The Japan Petroleum Institute

廃棄物処理ガスを原料とするDME製造プロセスの実現可能性とCO_2削減の検討

（静大工）○塩谷 真生・武田 和宏・武石 薫

1. 緒言

化学プラントを始めとする大規模プラントにおいてCO_2削減は重要な課題である。廃棄物処理場から出る排ガスは各成分ガスに分けられたのち工業利用する際、多量のCO_2を排出し、多くのエネルギーを消費する。そこで、これら排ガスを原料とし他の有用な物質を製造するプロセスが実現できれば省エネルギー、資源の有効活用化の観点から非常に有意義である。

DME（ジメチルエーテル）は、燃焼時のクリーンさや、水素と一酸化炭素や二酸化炭素があれば合成できるという原料調達の幅広さから注目されている次世代燃料である。また、物性がLPガスと類似しており、既存インフラ技術が流用できる点も優れている。

廃棄物処理ガスを原料とし、DMEの製造を行えるプロセスが実現すれば、資源の有効利用化や昨今のエネルギー問題の解決に対して寄与することができる。しかし、このプロセスの実現に向けた実現可能性の検討については未開拓である。

そこで本研究では廃棄物処理ガスを原料とするDME製造プラントの実現可能性とそれによるCO_2削減について検討する。

2. 実験方法

検討を行うにあたって、プロセスシュミレーターのHYSYS[1)]を用いた。HYSYS内でプロセスを作成し、その結果からプラントのコスト推算やCO_2排出量の調査を行うことで、プロセスの経済面、環境面からの実現可能性の評価した。

3. 結果

設計したプロセスのPFD(Process Flow Diagram)を図1に示す。

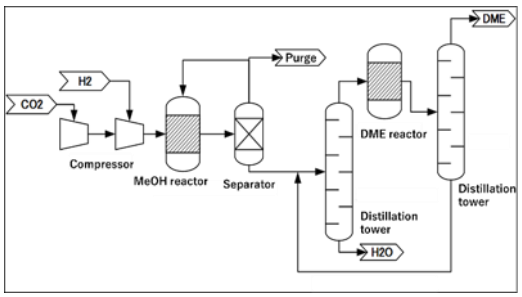


図 1 設計したプロセスのPFD

プロセスの設計結果およびCO_2排出量の主要結果を表1に示す。またプラントコストを表2に示す。

表 1 プロセス主要結果

Raw material CO2	1690 kmol/h
Raw material H2	7500 kmol/h
DME production	781 kmol/h
DME purity	99 mol%
CO2 emissions	611 kmol/h

プラントのコスト推算にはBare Module Cost Estimation法[2)]を用いた。この推算法では、機器購入コストに、圧力や機器材料による影響を考慮した係数をかけることで機器の設置コストを算出する。そこへプラント建設時の予備費用を足してプラント建設コストとする。

これを用いて設計したプラントの建設費を推算したところ表2に示すようになった。

表 2 プラントコスト

Process vessel	$3,811,928
Heat exchanger	$5,374,384
Electronic pump	$93,763
Electronic compressor	$53,819,432
Bare modure cost	$63,099,508
Plant construction	$74,457,419

表2よりプロセスのコストのうち、コンプレッサーにかかる費用が最も多いとわかった。また、CO_2排出量についても、コンプレッサーの占める割合が6割であった。これは本プロセスが非常に高圧であるためである。

4. 結言

廃棄物処理ガスを用いたDME製造プロセスの設計と評価を行った。今後は様々な条件のプロセスについて同様にプロセスの設計とそのコストやCO_2排出量の調査を行い、実現可能性に向けた課題を明らかにしていく。

参考文献

1)AspenHYSYS, https://www.aspentech.com/ja/products/engineering/aspen-hysys

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

二酸化炭素を原料とする可視光駆動型不飽和ジカルボン酸の合成系構築

（大阪公大）○竹内（たけうち） 未佳（みか）・東（ひがし） 正信（まさのぶ）・天尾（あまお） 豊（ゆたか）

1. 緒 言

フマル酸は不飽和ポリエステル樹脂や生分解性高分子として知られているポリブチレンサクシネートの原料である極めて有用な不飽和ジカルボン酸である。現在、フマル酸は石油資源を原料に用いて合成されているため製造過程における多量の CO_2 排出が問題とされており、持続可能な社会実現の観点からは、より環境負荷の少ないフマル酸合成法の開発が求められている。これらの背景より本研究では、可視光を駆動力に用いて地球温暖化の原因物質である二酸化炭素をバイオマス由来化合物であるピルビン酸へと固定し、L-リンゴ酸を経てフマル酸を合成することを試みた。熱力学的に安定な二酸化炭素の固定には効果的な触媒を選択する必要があり、本研究では温和な条件下でも高い選択性を持つ生体触媒に着目した。脱炭酸リンゴ酸脱水素酵素（MDH）は補酵素 NADH 存在下でピルビン酸への炭酸固定反応を触媒し L-リンゴ酸を生成する。フマラーゼ（FUM）は L-リンゴ酸脱水反応を触媒しフマル酸を生成する。なお、すでに図 1（a）に示す、MDH および FUM を用いたピルビン酸および二酸化炭素を原料とするフマル酸合成に成功している [1]。図 1（a）では、MDH の補酵素 NADH が高価であるにもかかわらず犠牲還元剤として働いており、再度 NAD^+ を NADH へと還元することが求められる。そこで、NADH の再生に可視光駆動型酸化還元系（図 1（b））を適用し、電子供与体としてトリエタノールアミン（TEOA）、可視光増感剤として水溶性亜鉛ポルフィリン（ZnTPPS）、触媒として $[Cp^*Rh(bpy)(H_2O)]^{2+}$（Cp*: 1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル、bpy: 2,2'-ビピリジル）を用いて NAD^+ を NADH へと還元する [2]。本研究では、図 1（a）および（b）に示す反応を連結させ、可視光を照射することで二酸化炭素およびピルビン酸からフマル酸をワンポットで合成する可視光駆動型フマル酸合成系の構築を目指した（図 1）。

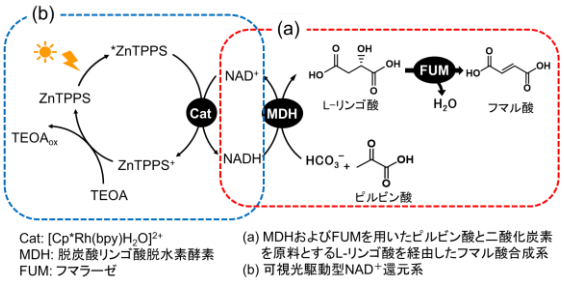


図 1. 二酸化炭素およびピルビン酸を原料とした可視光駆動型ワンポットフマル酸合成系

2. 実 験

ピルビン酸 Na（5.0 mM）、$MgCl_2$（5.0 mM）、TEOA（0.2 M）、$[Cp^*Rh(bpy)H_2O]$（10 μM）、ZnTPPS（10 μM）、NAD^+（0.5 mM）、$NaHCO_3$（100 mM）、MDH（0.70 U）、FUM（0.50 U）を含む pH 7.8 の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液を 5 mL 調製した。反応溶液を凍結脱気し、気相を CO_2 ガスで置換した後に反応温度を 30 ℃にし 250 W ハロゲンランプを用いて可視光を照射することで反応を開始した。生成した L-リンゴ酸およびフマル酸はイオンクロマトグラフを用いて定量・分析した。

3. 結果と考察

照射時間とともに反応中間体である L-リンゴ酸およびフマル酸が増加し、特にフマル酸は 5 時間後まで定常的に生成した（図 2）。さらに 25 時間後のフマル酸生成濃度を調べたところ 94 μM まで増加した。この結果は、MDH および可視光照射により NAD^+ から生成した NADH を用いて二酸化炭素およびピルビン酸から L-リンゴ酸が生成し、続いて FUM の触媒機能により L-リンゴ酸が脱水されることでフマル酸が生成したことを示している。

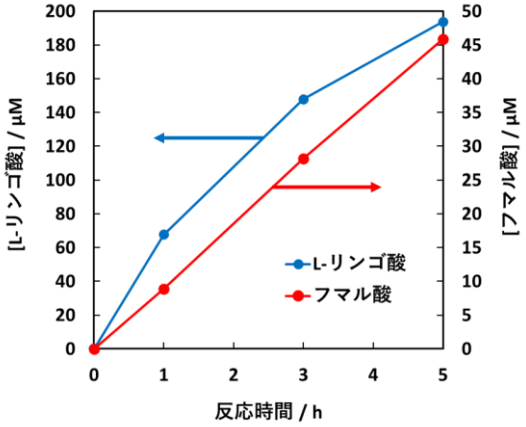


図 2. 可視光駆動型フマル酸合成系における L-リンゴ酸およびフマル酸生成濃度の経時変化

1) M. Takeuchi, Y. Amao, *React. Chem. Eng.*, 2022, Advance Article DOI: 10.1039/D2RE00039C
2) E. Steckhan, S. Herrmann, R. Ruppert, J. Thommes, C. Wandrey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 29, 388 (1990)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

生体/可視光吸収色素を用いた CO_2 およびアセトンから生分解性高分子原料のワンポット合成

（大阪市大*・大阪公大**）○紀太 悠*・東 正信**・天尾 豊**

1. 緒言

二酸化炭素を資源として捉え、有用な化学品へと変換する CCU 技術は、気候変動だけでなく枯渇資源問題に対する解決策の一つとして注目されている。熱力学的に安定な二酸化炭素を有機分子へと固定するには、有用な触媒を選定する必要があり、アセトンカルボキシラーゼ（AC）は二酸化炭素をアセトンに固定可能な生体触媒である。

当研究室では、AC および 3-ヒドロキシ酪酸脱水素酵素（HBDH）を含む酵素抽出液を利用し、二酸化炭素およびアセトンから生分解性高分子材料である 3-ヒドロキシ酪酸をワンポットで合成可能な反応系を報告した [1]。しかしながら、HBDH の天然補酵素 NADH は高価であるにも関わらず、AC の触媒作用により生成したアセト酢酸の還元反応に伴い NAD^+ へと酸化される。そこで本研究は、可視光利用により NAD^+ から NADH へ還元可能な可視光駆動型 NADH 再生系に着目し [2]、可視光駆動型 NADH 再生系に HBDH を添加することでアセト酢酸から 3-ヒドロキシ酪酸が合成可能な光還元系の構築に成功した（図 1. (a)）。さらに、AC およびアセト酢酸光還元系を連結し、二酸化炭素およびアセトンから 3-ヒドロキシ酪酸が合成可能な光化学系を構築した（図 1）。最終的に、炭素源として HCO_3^- でなく火力発電排気ガスに含まれる CO_2 濃度と同程度の $CO_2 : N_2$ 混合ガス（15% : 85%）を図 1 の系に適用することで低濃度 CO_2 ガスから直接 3-ヒドロキシ酪酸の合成を試みた。

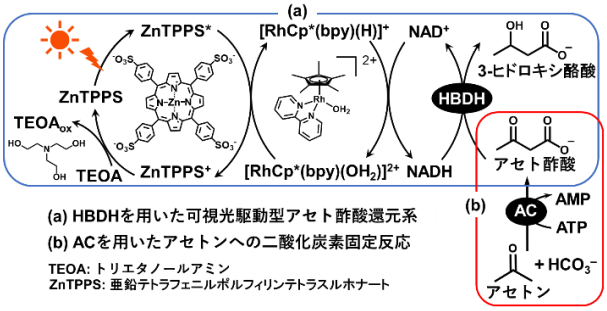


図 1. 生体/光触媒利用による二酸化炭素およびアセトンを原料としたワンポット可視光駆動型 3-ヒドロキシ酪酸合成系

2. 実験

アセトン（0.50 mM）、$NaHCO_3$（50 mM）、ATP•2Na（2.0 mM）、$MgCl_2$（5.0 mM）、TEOA（0.20 M）、ZnTPPS（50 μM）、$[RhCp^*(bpy)OH_2]^{2+}$（5.0 μM）、NAD^+（2.0 mM）、酵素抽出液（AC: 0.051 U、HBDH: 0.47 U）を含む pH 7.0 の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液 5.0 mL にハロゲンランプを用い可視光を照射することで反応を開始した。

3. 結果および考察

反応溶液に可視光を照射したところ、図 2 に示すように可視光照射 2 時間まで定常的にアセト酢酸濃度が増加した後減少するのに対し、3-ヒドロキシ酪酸濃度はシグモイド曲線的に増加した。これは AC の触媒作用によって生成したアセト酢酸が、NADH 再生系で生成した NADH を利用し、HBDH の触媒作用により最終的に 3-ヒドロキシ酪酸へと変換されたことを意味している。光照射 7 時間で 407 μM の 3-ヒドロキシ酪酸が生成し、アセトンの 81%が 3-ヒドロキシ酪酸へと変換されており、ワンポットで二酸化炭素およびアセトンから 3-ヒドロキシ酪酸が合成可能な光化学系の構築に成功した。

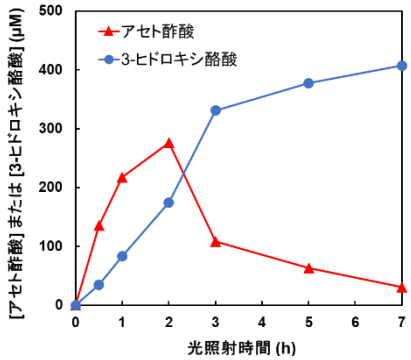


図 2. 光照射時間に対するアセト酢酸および 3-ヒドロキシ酪酸濃度変化

1) Y. Kita, R. Fujii, Y. Amao, *Sustain. Energy Fuels*, 投稿中.
2) S. H. Lee, J. H. Kim, C. B. Park, *Chem. Eur. J.*, **19**, 4392 (2013).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

芳香族アミン上での光化学的 CO_2 固定化反応の開発

（東京工業大科学技術創成研究院）○五味（ごみ） 杏介（きょうすけ）・松本（まつもと） 剛（たけし）・保田（やすだ） 修平（しゅうへい）・野村（のむら） 淳子（じゅんこ）・横井（よこい） 俊之（としゆき）

1. 緒 言

近年，CO_2 が安価・低毒性，および入手容易な次世代型炭素源として有望視されており，水素化による還元型 C1 生成物等への変換反応が精力的に研究されている.[1] 一方，それらと同様に注目される技術の一つが，種々の有機化合物と CO_2 との反応による CO_2 固定化反応である．これまでに，Rh 錯体触媒共存下での熱反応によるベンゼンからの安息香酸合成 [2]や，イミン系配位子を持つ貴金属錯体，または芳香族化合物を光増感剤として用いた種々の置換オレフィン類の光化学的カルボキシル化 [3] が報告されている．これらはいずれも重要な反応であるが，量論量の塩基または還元剤の併用が不可欠であり，種々の犠牲試薬併用を必要としない高原子効率な反応開発が望まれている.[4] 張らは，常圧 CO_2 下での種々の二置換芳香族アミンの光反応により，対応する芳香族カルボン酸が得られることを報告した.[5] これらは塩基・還元剤フリーな $C(sp^2)$–H の直接的カルボキシル化として重要であるものの，二置換芳香族に限定され，基質汎用性の点で改善の余地を残す．

本研究では一置換芳香族アミンであるアニリンの CO_2 雰囲気での光反応に注目し，犠牲試薬フリーな光 CO_2 固定化反応の開発，および触媒探索を目的に研究を行った．

2. 実 験

耐圧光反応器にアニリン，内部標準としてのドデカン，および脱気した溶媒を導入し，CO_2 中室温下で Hg-Xe 光源を用いた光照射を行なった．反応後の反応混合物を ^{1}H NMR, GC-MS, GC(FID)により分析し,アニリン残存量，および生成物種とその生成量を評価した (図 1).

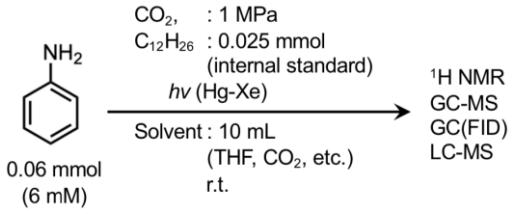


図 1. CO_2 雰囲気下でのアニリンの光反応.

3. 結果と考察

THF 中、CO_2 下でアニリンに対し白色光を 24 時間照射した後の混合物の GC-MS 測定により得られたクロマトグラムおよびMS スペクトルを図 2 に示す．保持時間 9.2 分の MS スペクトルでは, m/z = 119 に親イオンピークを持つ特徴的パターンが確認された．フェニルイソシアネート (PhNCO)のそれとの類似性から，光反応中または GC-MS での分析中に PhNCO が生成したことが示唆された(図 2). 同様のクロマトグラフおよびMS スペクトルは，アニリンのアルゴン下での光照射，および CO_2 中暗条件下での反応後生成物中からは確認されず，CO_2 の共存と光照射がフェニルイソシアネートの形成に必須であることを確認した．本反応混合物中からは $C(sp^2)$–H がカルボキシル化された生成物（例，アントラニル酸）は観測されず，本反応条件において，アニリンは二置換芳香族アミンとは異なる反応性を有することが示唆された．励起光の波長を 290 nm±10 nm に限定したところ，副反応が抑制され，フェニルイソシアネート派生物であるジフェニルウレアの選択率が上昇した．さらに，反応溶液中への酸の添加により収率が向上した．これらの励起光波長および添加剤効果を考慮した上で，当日は推定反応機構に関して議論する．

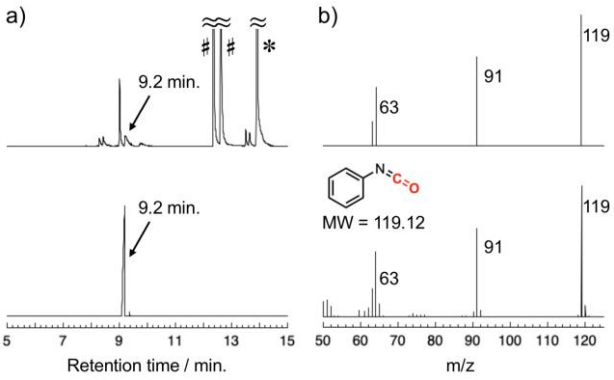


図 2. (top) CO_2 とアニリンの光反応混合物および (bottom) PhNCO の GC-MS 測定により得られた a) クロマトグラムおよび b) 9.2 min.のピーク成分の MS スペクトル; ✻: $C_{12}H_{26}$, ♯: THF 光分解生成物.

1) Leitner, W. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 7296 (2016).
2) Iwasawa, N. *et al.*, *Chem. Commun.* **50**, 14360 (2014).
3) Xi, C. *et al.*, *ChemSusChem* **13**, 6201 (2020).
4) Murakami, M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14063 (2015).
5) Chang, H.-C. *et al.*, *J. Org. Chem.* **86**, 959 (2021); *Sci. Rep.* **8**, 14623 (2018).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Interenational sess.

[1F07] Interenational sess. (1)

Chair:Shinya Furukawa(Hokkaido Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 1:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[1F07] [Invited] Nano-metal phosphides as green sustainable hydrogenation catalysts

○Takato Mitsudome[1,2] （1. Osaka University, 2. PRESTO）

1:00 PM - 1:30 PM

©The Japan Petroleum Institute

Nano-metal Phosphides as Green Sustainable Hydrogenation Catalysts

（Osaka University, PRESTO）Takato Mitsudome

1. Introduction

Currently available earth-abundant metal-based catalysts such as Raney catalysts are often employed for hydrogenation reactions and are effective. However, they face major drawbacks of being pyrophoric and unstable in air. Owing to these disadvantages, it is extremely difficult to handle them. Furthermore, they require severe reaction conditions, i.e., high H_2 pressure and high temperature due to their low activities. Focusing on these problems, we recently developed air-stable metal phosphide nanoparticle catalysts for the liquid-phase hydrogenation reactions.[1, 2] The high performance of these catalysts will be presented.

2. Experiments

Well-defined cobalt and nickel phosphide nanoparticles (nano-Co_2P and nano-Ni_2P) were prepared by solvothermal method. Hydrogenation reactions were carried out in a 50 mL stainless steel autoclave equipped with a Teflon® vessel. Conversion and yield were determined by GC-MS analysis using an internal standard method.

3. Results and Discussion

The developed nano-Co_2P is nanocrystal with a rod-like hexagonal prismatic structure with a length of 20 nm and a diameter of approximately 10 nm (Figure 1).[1] nano-Co_2P can serve as a new class of catalyst for the hydrogenation of nitriles to the corresponding amines. nano-Co_2P exhibits air stability and high activity for the nitrile hydrogenation with an excellent turnover number exceeding 49,000, which is over 20- to 500-fold greater than those previously reported. nano-Co_2P also shows a broad substrate scope: a wide range of nitriles including di- and tetra-nitriles, were hydrogenated to primary amines even under just 1 bar of H_2 pressure, far milder than the conventional reaction conditions (Figure 2). This work is the first demonstration of metal phosphides capable of hydrogenation of carboxylic acid derivatives.

We also succeeded in synthesizing a novel nickel phosphide nanoparticle (nano-Ni_2P) and demonstrated its versatile use for the selective hydrogenation of different polar groups such as aldehydes, ketones, nitroarenes, and nitriles in water.[2] Especially, hydrotalcite-supported nano-Ni_2P is applicable to the hydrogenation of sugar aldehydes such as D-glucose, D-xylose, and maltose in water under ambient pressure of H_2, giving the corresponding D-sorbitol, D-xylitol, and maltitol, respectively in excellent yields. These catalysts can be recovered from the reaction mixture by simple filtration and are reusable with high catalytic activity. Detailed characterizations using XAFS, XPS, FT-IR, TEM and theoretical calculation reveal that the high performances of these metal phosphides are attributed to their metallic nature and increase of the *d*-electron density of metals near the Fermi level.

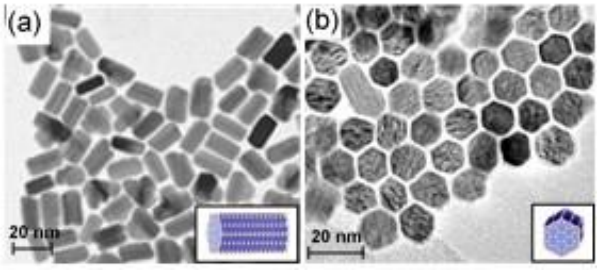


Figure 1 TEM image of nano-Co_2P from (a) side view and from (b) top view.

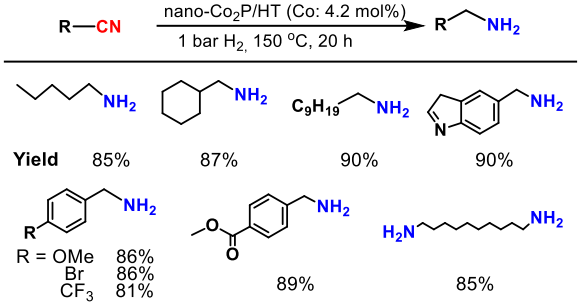


Figure 2 Hydrogenation of nitriles using nano-Co_2P catalyst under ambient pressure of H_2.

4. Conclusion

Conclusively, such a metal phosphidation can provide a promising way to the design of advanced catalysts with high activity and stability for highly efficient and environmentally benign hydrogenation reactions.

References

1) T. Mitsudome, M. Sheng, A. Nakata, J. Yamasaki, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, *Chem. Sci.*, **2020**, 11 6682; H. Ishikawa, M. Sheng, A. Nakata, K. Nakajima, S. Yamazoe, J. Yamasaki, S. Yamaguchi, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *ACS Catal.*, **2021**, 11, 750; M. Sheng, S. Fujita, S. Yamaguchi, J. Yamasaki, K. Nakajima, S. Yamazoe, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *JACS Au*, **2021**, 1, 501; M. Sheng, S. Yamaguchi, A. Nakata, S. Yamazoe, K. Nakajima, J. Yamasaki, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2021**, 9, 11238; H. Ishikawa, S. Yamaguchi, A. Nakata, K. Nakajima, S. Yamazoe, J. Yamasaki, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *JACS Au*, **2022**, 2, 419.

2) S. Fujita, S. Yamaguchi, J. Yamasaki, K. Nakajima, S. Yamazoe, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 4439; S. Fujita, K. Imagawa, S. Yamaguchi, J. Yamasaki, S. Yamazoe, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *Sci. Rep.*, **2021**, 11, 10673; S. Fujita, K. Nakajima, J. Yamasaki, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, T. Mitsudome, *ACS Catal.*, **2020**, 10, 4261; S. Yamaguchi, S. Fujita, K. Nakajima, S. Yamazoe, J. Yamasaki, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *Green Chem.*, **2021**, 23, 2010; S. Yamaguchi, S. Fujita, K. Nakajima, S. Yamazoe, J. Yamasaki, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2021**, 9, 6347; S. Yamaguchi, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 2021, 3227.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Interenational sess.

[1F08-1F11] Interenational sess. (2)

Chair:Shun Nishimura(National Inst. of Advanced Industrial Science &Technology)

Thu. Oct 27, 2022 1:30 PM - 2:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[1F08] Protection strategy for selective oxidative esterification of HMF-dimethylacetal to dimethylfuran-2,5-dicarboxylate with Au/CeO_2

○Nirupama Sheet[1], Jan J. Wiesfeld[1], Atsushi Fukuoka[1], Kiyotaka Nakajima[1] （1. Institute for Catalysis, Hokkaido University）

1:30 PM - 1:45 PM

[1F09] Stereospecific ring opening metathesis polymerization of cyclic olefins by vanadium-alkylidene catalysts containing N-heterocyclic carbene ligands

○Jirapa Suthala[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

1:45 PM - 2:00 PM

[1F10] Synthesis of bio-based network polymers by acyclic diene metathesis polymerization

○Lance O'Hari P. Go[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

2:00 PM - 2:15 PM

[1F11] Conversion of *N*-acetylglucosamine derived from marine biomass chitin over ion-exchanged montmorillonite

○Kiyoyuki Yamazaki[1], Norihito Hiyoshi[1], Aritomo Yamaguchi[1] （1. The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)）

2:15 PM - 2:30 PM

©The Japan Petroleum Institute

Protection strategy for selective oxidative esterification of HMF-dimethylacetal to dimethylfuran-2,5-dicarboxylate with Au/CeO_2

(Institute for Catalysis, Hokkaido University*) ○Nirupama Sheet*, Jan J. Wiesfeld*, Atsushi Fukuoka*, Kiyotaka Nakajima*

1. Introduction:

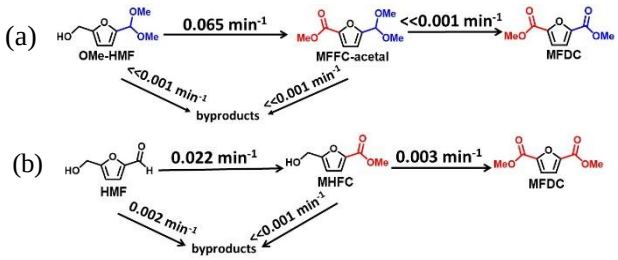
The conversion of non-edible biomass resources into useful commodity chemicals is of great importance to build up a sustainable society.[1] 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) is one of the versatile platform chemicals, which can be obtained from lignocellulosic biomass and can be converted into various value-added compounds including building blocks of advanced bio-based polymers. However, HMF reactions accompany severe and complex side reactions to produce insoluble polymerized species, so-called humins and these side reactions are predominant in concentrated solutions. Protection of the reactive formyl group as its acetal with 1,3-propanediol (PDO) enabled the use of concentrated solutions (10-20 wt%) in various redox reactions and ensured high productivity of the intended products.[2-4] In this study, we applied dimethylacetal protected HMF (OMe-HMF) in the oxidative esterification with a CeO_2-supported Au catalyst for stepwise synthesis of dimethylfuran-2,5-dicarboxylate (MFDC), aiming at a cost-effective, highly selective, and productive process.

2. Experiment:

OMe-HMF was prepared by the acetalization of HMF with methanol. A ceria supported gold catalyst (Au/CeO_2) was synthesized by deposition-precipitation method.[3] Oxidative esterification of HMF and OMe-HMF was conducted in pressure resistant Teflon-lined stainless steel autoclave reactors. A mixture of substrate (HMF or OMe-HMF, 100 mg), Au/CeO_2 (100 mg), and Na_2CO_3 (1 mol%) in methanol (1 g, 10 wt%) was stirred under pressurized oxygen (0.9 MPa) at 373 K for specific time. After reaction, the reaction mixture was diluted with ethyl acetate (50 mL) to dissolve all products and analyzed with GC (Shimadzu, GC-2014) using chlorobenzene as an internal standard.

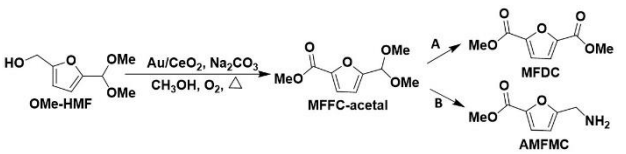
3. Results and Discussion:

Oxidative esterification of OMe-HMF exclusively produces dimethylacetal form of methyl-5-formylfuran-2-carboxylate (MFFC-acetal) in a 96% yield with a satisfactory value of carbon balance (97%) when the reaction was performed at 373 K for 2 h. In contrast, oxidative esterification of HMF gave the mixtures of methyl 5-(hydroxymethyl)furan-2-carboxylate (MHFC), MFDC, and other byproducts under the same reaction conditions.



Scheme 1. Kinetics studies on oxidative esterification of (a) OMe-HMF acetal (10 wt%) and (b) HMF (10 wt%) in methanol with Au/CeO_2

The difference between HMF and OMe-HMF was further confirmed by kinetic studies using 10 wt% solutions (Scheme 1). Oxidative esterification of $-CH_2OH$ in OMe-HMF proceeds faster as evidenced by a large rate constant (0.065 min^{-1}). Small rate constants (<< 0.001 min^{-1}) in the formation of byproducts and MFDC suggest that dimethylacetal group is stable against both oxidative esterification and side reactions to form MFDC and byproducts, respectively. MFFC-acetal can be used as an intermediate to synthesize MFDC selectively with additional reaction steps. Moreover, high MFFC-acetal yields were obtained after the increase in OMe-HMF concentration (95% for 15 wt% and 90% for 20 wt%) under the same conditions. MFFC-acetal can also be used to synthesize several other bio-based monomers such as 5-aminomethylfuran-2-methyl carboxylate (AMFMC) through reductive amination (Scheme 2).



Scheme 2. Reaction network from OMe-HMF to MFDC and AMFMC via MFFC-acetal

1) Jin, M. et al., *Catal. Today*, 2021, 367, 2-8. 2) Kim, M. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 8235-8239. 3) Kim, M. et al., *ACS Catal.*, 2019, 9, 4277−4285. 4) Wiesfeld, J. J. et al., *Green Chem.*, 2020, 22, 1229-1238.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

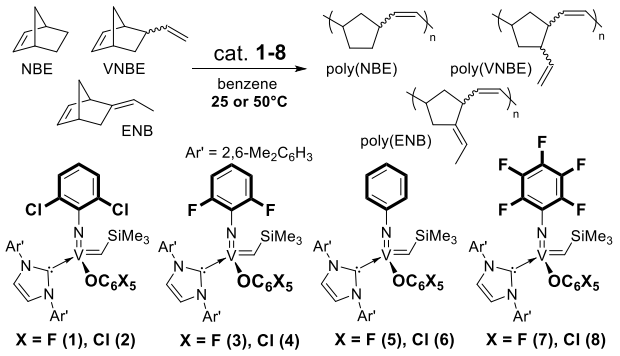
Stereospecific ring opening metathesis polymerization of cyclic olefins by vanadium–alkylidene catalysts containing *N*-heterocyclic carbene ligands

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

1. Introduction

(Arylimido)vanadium(V) alkylidene complexes containing anionic donor ligands have been known to exhibit from moderate to high catalytic activities in the ring opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclic olefins;[1-3] certain catalysts show the high *Z*-selectivity and the ligand modification plays a key role.[2] *N*-Heterocyclic carbene (NHC) ligands are known to stabilize high oxidation state organometallic complexes with early transition metals.[4,5]

Herein, we present the synthesis of a series of (arylimido)vanadium(V) alkylidene NHC complexes containing halogenated phenoxy ligands and their use as catalysts for ROMP of norbornene (NBE) and the derivatives including the ligand effect toward the catalytic activity, *cis* specificity and the tacticity control (**Scheme 1**).[6]



Scheme 1

2. Experimental

All experiments were carried out under nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques or using a Vacuum Atmosphere Drybox. Molecular weights and molecular weight distributions of the resultant polymers were analyzed by GPC in THF *vs* polystyrene standards, and structures of the polymer were analyzed by NMR spectra.

3. Results and discussion

The phenoxy alkylidene complexes, V(CHSiMe$_3$)-(NAr')(OC$_6$X$_5$)(NHC) (**1-8**), were prepared from the dialkyl complexes by treating with the NHC through α-hydrogen elimination. The catalysts were identified by NMR spectra and elemental analysis.

Selected results in the ROMP of NBE using complexes **1-8** are summarized in Table 1. Complexes **1**, **2** and **8** at 25°C afforded ring opened poly(NBE)s with high molecular weight (M_n = 956,000), with high *Z*-selectivity (98 %) as well as with high *syndiotactic* stereoregularity; the turnover frequencies (TOFs) reached 905,000 h^{-1} (251 sec^{-1}) by **7**. In contrast, the phenylimido analogues (**5**,**6**) afforded atactic polymers containing a mixture of *cis*/*trans* olefinic double bonds. We wish to report our explored results including the living polymerization and the *cis*-syndiospecific ROMPs of NBE derivatives in the symposium.

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

cat. / μmol	yield /%	TOF[b] / h^{-1} (s^{-1})	M_n[c] ×10^{-4}	M_w/ M_n[c]	*cis*[d] /%
1 (0.1)	59	750000 (208)	77.8	2.65	94
1[e] (0.1)	90	573000 (158)	**95.6**	2.69	94
2 (0.1)	42	530000 (147)	56.6	2.16	**98**
3 (0.1)	62	790000 (219)	81.9	2.80	69
4 (0.1)	56	714000 (198)	59.4	2.06	82
5 (0.3)	85	361000 (100)	58.7	2.14	50
6 (0.3)	51	215000 (59.6)	44.0	1.97	64
7 (0.1)	71	**905000 (251)**	60.6	2.20	75
8 (0.1)	58	739000 (205)	70.4	2.21	87

[a]Conditions: NBE 200 mg (2.12 mmol), benzene 4.8 mL (initial NBE conc. 0.44 mmol/mL). [b]TOF = TON/time. [c]GPC data in THF vs polystyrene standards. [d]*Cis* percentage (%) estimated by ^{1}H NMR spectra. [e]Reaction time is 2 minutes.

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) Zhang, W.; Nomura, K. *Organometallics* **2008**, *27*, 6400.
(5) Buchmeiser, M. R. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14295.
(6) Kawamoto, Y.; Elser, I.; Buchmeiser, M. R.; Nomura, K. *Organometallics* **2021**, *40*, 2017.

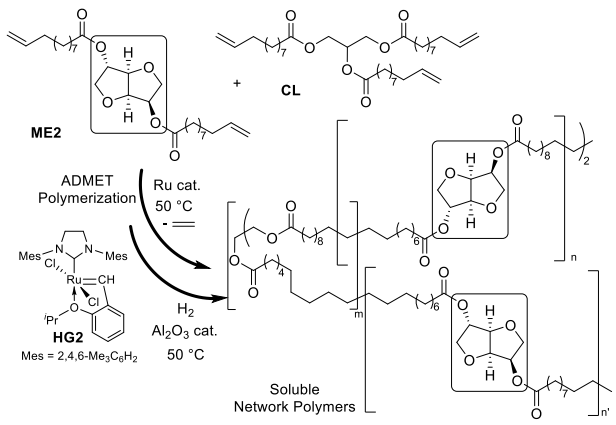
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Synthesis of bio-based network polymers by acyclic diene metathesis polymerization

(都立大院理)　○Lance O'Hari P. Go, and Kotohiro Nomura*

1. Introduction

Synthesis of recyclable polymers from renewable feedstocks, resulting in mechanically tough product, is of interest for solving the "plastic waste" concerns.[1] One alternative to fossil polymers are bio-based polyesters, which can be sourced from bio-renewable feedstocks and are converted to monomers or fine chemicals via ester bond cleavage. This work demonstrates synthesis of novel type of bio-sourced network polyesters, made from an isosorbide-based diene monomer (**ME2**) and a glycerol-based crosslinker (**CL**), polymerized via ADMET polymerization followed by tandem hydrogenation to make a tough soluble network polyester (**Scheme 1**).



Scheme 1

2. Experimental

All experiments were carried out under a nitrogen atmosphere. One step approach was performed by mixing **ME2** and **CL** at the beginning while the two-step approach required pre-polymerization of **ME2** before addition of **CL**.[2] Saturated polyesters were obtained by the tandem hydrogenation from the ADMET reaction mixture upon addition of Al_2O_3.[3] Molecular weights (M_n) and molecular weight distributions (M_w/M_n) of the resultant polymers were analyzed by GPC, thermal properties by DSC, and mechanical properties by a compact tensile tester.

3. Results and discussion

Selected results in the network polymer synthesis are summarized in **Table 1**. The M_n values in the soluble network polymer were affected by amount of **CL** used. The M_n values of the polymer by using 5.0 mol % of **CL** were less than 20,000, whereas a lower CL (2.5 and 1.0 mol %) resulted in the polymers with higher M_n values (30,000 and 37,000, respectively). The resultant polymers going above these thresholds became gel with large PDI (M_w/M_n) values.

Mechanical analysis shows that the soluble network polymers prepared by 5.0 mol % **CL** showed higher max strain (elongation at break) with slight decrease in the ultimate strength compared to the linear polymer without CL of same M_n value. In addition, using lower concentrations of **CL** yielded the network polymers with higher M_n values, thereby resulting in significant increase in ultimate strength and max strain (**Table 1,** row 7). These results also suggest that a two-step synthesis approach showed better mechanical properties compared to one-step synthesis approach.

Table 1. Synthesis of network polymers by ADMET polymerization of **ME2** in the presence of **CL** (1-step or two-step synthesis approach).

CL mol % (approach)	M_n[b] ×10^{-4}	M_w/M_n[b]	strength[c] N/mm^2 (±)	max strain[c] % (±)
5.0 (1-step)	1.64	5.45[d]	7.2 (±0.2)	173 (±9)
none	2.18	1.77	11.0 (±0.7)	31.4 (±18)
2.5(1-step)	2.59	2.90	13.0 (±0.8)	251 (±32)
2.5 (2-step)	2.55	4.95[d]	14.0 (±0.5)	335 (±19)
none	2.79	1.98	9.0 (±0.3)	193 (±5)
1.0 (1-step)	3.66	2.45	13.8 (±4.3)	243 (±26)
1.0 (2-step)	3.68	2.92	23.0 (±5.9)	534 (±100)
none	4.30	1.88	21.2 (±1.9)	373 (±27)

[a]Conditions: monomer ME2 900 mg (2.0M), 2 mol % HG2 catalyst, 50 °C. [b]GPC data in THF *vs.* polystyrene standards. [c]Stress-strain curves measured at a rate of 10 mm/min at 23 °C. [d]Onset of Gel formation.

References

(1) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng*., 2021, **9**, 5486-5505.

(2) D. Le, C. Samart, S. Kongparakul, K. Nomura. *RSC Adv.*, 2019, **9**, 10245-10252.

(3) K. Nomura, P. Chaijaroen, M.M. Abdellatif. *ACS Omega*, 2020, **5**, 18301-18312.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Conversion of *N*-acetylglucosamine derived from marine biomass chitin over ion-exchanged montmorillonite

（AIST）○Kiyoyuki Yamazaki・Norihito Hiyoshi・Aritomo Yamaguchi

1. Introduction

Chitin is marine biomass and contained in crustacean. *N*-acetylglucosamine (NAG), which is a monomer of chitin, can be feedstock of various valuable nitrogen-containing chemicals. 3-acetylamino-5-acetylfuran (3A5AF), which is one of products of NAG conversion, is a prospective platform for pharmaceuticals such as anti-cancer agent[1] and pesticides[2].

Conversion of NAG to 3A5AF (Fig.1) could be catalyzed by various homogeneous catalysts[3-4] such as metal chlorides, boric acid, and ionic liquids. However, these catalysts were used excessively over the NAG amount and required to be separated from products. Therefore, in this study, we considered solid acid catalysts such as ion-exchanged montmorillonite to reduce the separation cost.

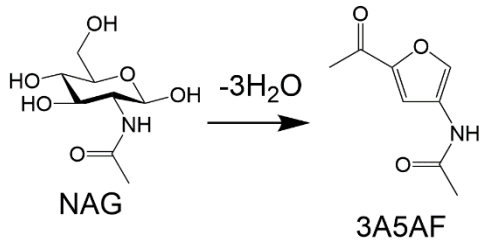


Fig.1 NAG conversion to 3A5AF

2. Experimental

Ion-exchanged montmorillonite was prepared as follows. Na^+ containing montmorillonite (Kunipia-F, Na^+mont) 20 g, Al nitrate nonahydrate 30 g, and water 160 g were added into an eggplant flask and stirred for 2 h. Then, the solution was filtered. After washing by ethanol aqueous solution, dried residue was crushed by ball mill and ion-exchanged montmorillonite (Al-Na^+mont) was obtained.

NAG conversion was carried out in a batch reactor. NAG 6.8 mmol, solid acid catalyst 2.0 g, dimethyl acetamide 30 mL, and NaCl 2.0 mmol were put into the reactor (100 cm^3). Then, the reactor was heated at 433 K for 2 h. Products were quantified by high performance liquid chromatography.

3. Results and Discussion

Table 1 shows product yields of NAG conversion over solid catalysts such as Na^+mont, Al-Na^+mont, K-10 (H^+ containing montmorillonite), MFI-type zeolite (SiO_2/Al_2O_3=40), Amberlyst15 (cation exchange resin), SiO_2・MgO. Al-Na^+mont, K-10, MFI, Amberlyst15 was found to be active for 3A5AF formation and Al-Na^+mont was the best among the applied catalysts. These facts indicate that dehydration of NAG to 3A5AF would be catalyzed by acid. Though, solid acid such as Al- Na^+mont, K-10, and MFI would also catalyze deacetylation and lead up to form 5-hydroxymethyl furfural (HMF). To improve 3A5AF yield, modification of acidity to catalyze dehydration and suppress deacetylation would be needed.

Table 1. Yields of products in NAG conversion

	Solid catalysts	NAG conversion / %	3A5AF yield / %	HMF yield / %
1	None	93	0.9	0.0
2	Na^+mont	97	0.0	0.0
3	Al-Na^+mont	99	14	15
4	K-10	96	8.2	9.0
5	MFI	83	8.6	18
6	Amberlyst15	100	8.1	0.0
7	SiO_2・MgO	97	1.3	0.0

1. A. D. Sadiq, et al., *ChemSusChem,* **2018**, 11, 532.
2. T.T. Pham, et al., *Green Chem*. **2020**, 22 (6), 1978.
3. K. W. Omari, et al., *ChemSusChem*, **2012**, 5, 1767.
4. J. Wang, et al., *J., Sci. Total Environ.*, **2020**, 710, 7.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Interenational sess.

[1F12-1F14] Interenational sess. (3)

Chair:Yasutaka Kuwahara(Osaka Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 2:45 PM - 3:45 PM Room-F (13A Conf. room)

[1F12] [Invited] Low-dimensional assembling of iron-aqua complexes for designing post-TiO_2

○Yusuke Ide[1] (1. National Institute for Materials Science, International Center for Materials Nanoarchitectonics)

2:45 PM - 3:15 PM

[1F13] Development of thermally stable highly dispersed supported polyoxometalate cesium salts

○Takaaki Suzuki[1], Tomohiro Yabe[1], Keiju Wachi[1], Kentaro Yonesato[1], Kosuke Suzuki[1], Kazuya Yamaguchi[1] (1. the University of Tokyo)

3:15 PM - 3:30 PM

[1F14] Crystalline Zr_3SO_9 oxides with superior acid catalytic property to the conventional sulfated zirconia

○Meilin Tao[1], Satoshi Ishikawa[1], Takuji Ikeda[2], Shunsaku Yasumura[3], Yuan Jing[3], Takashi Toyao[3], Ken-ichi Shimizu[3], Hiromi Matsuhashi[4], Wataru Ueda[1] (1. Kanagawa University, 2. Research Institute for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 3. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 4. Hokkaido University of Education)

3:30 PM - 3:45 PM

©The Japan Petroleum Institute

Low-dimensional assembling of iron-aqua complexes for designing post-TiO_2

(National Institute for Materials Science) Yusuke Ide

TiO_2 nanoparticles are widely used in sunscreens, cosmetics, photocatalysts, and so on. However, the use of these nanoparticles raises health concerns; for instance, their nanometric size/nanoscale reactivities can lead to cytotoxicity. Because TiO_2 nanoparticles are released into the environment during their manufacturing and subsequent use, humans will increasingly be exposed to TiO_2 nanoparticles, which can enter the body via the skin and inhalation. The classification of TiO_2 as a category-2 carcinogen by the European Commission has motivated us to develop suitable materials (e.g., photocatalyst, UV absorbers as active ingredients in sunscreen products) to replace TiO_2 nanoparticles.

In terms of abundance and environmental compatibility, Fe and Fe oxides (as well as Fe oxyhydroxides) are good candidates for post-TiO_2 materials. However, typical Fe-oxide crystals like hematite are not white, unlike TiO_2, because they absorb visible light (to near-infrared light). Also, typical Fe-oxide crystals show a poor photocatalytic activity considerably lower than that of TiO_2 nanoparticles. In contrast, aqua–Fe(III) complexes (e.g. $[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$) and their dimers (e.g. $[(H_2O)_4Fe^{III}(OH)_2Fe^{III}(H_2O)_4)]^{4+}$) have wider energy gaps (band gaps) than Fe-oxide crystals; thus absorb UV light, and show a good photocatalytic activity comparable to TiO_2 nanoparticles. However, these aqua–Fe(III) complexes are extremely unstable because $[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ is stable only in strongly acidic solutions (pH < 0.2) and undergoes rapid hydrolysis and condensation to form colored Fe-oxide clusters and crystals when the solution pH increases.

Despite the ubiquity of aqua–Fe(III) complexes in biological enzymes (Fig. 1A) and their useful properties and cost-effectiveness for many applications, artificially stabilising these fleeting molecules for practical use remains challenging in terms of their stability, the precise control of aqua–Fe(III) complex structures, and the safety of supports. Herein, we demonstrate that dimeric aqua–Fe(III) species can be stabilised using mesoporous silicas and layered silicates (Fig. 2B) to produce photocatalysts and UV absorbers, respectively, whose performances exceed to that of commercial TiO_2 nanoparticles.[1,2] We also report that an exceptional type of green rust, which is a Fe(II)/Fe(III) mixed-valent iron mineral and previously thought to be very instable against oxidation, shows high oxidation stability and good photocatalytic activity higher than that of a benchmark TiO_2 nanoparticle.[3]

References

1. Y. Ide et al., *Chem. Sci.* 2019, 10, 6604.
2. H. El-Hosainy et al., *Mater. Today Nano* 2022, 19, 100227.
3. R. Tahawy et al., *Appl. Catal. B* 2021, 286, 119854.

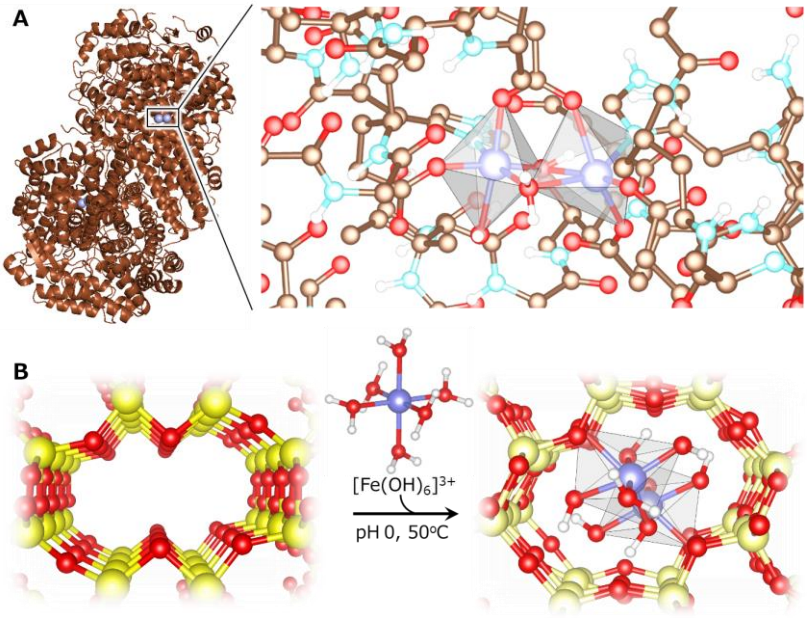


Fig. 1. Dimeric aqua–Fe(III) species in a natural enzyme and the present material. (A) Dimeric Fe(III) active site, represented by grey octahedra, in methane monooxygenase hydroxylase enzyme (Protein Data Bank accession code, 1MTY). (B) Schematic representation for the stabilisation of a dimeric aqua–Fe(III) species within a microporous layered silicate.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Development of thermally stable highly dispersed supported polyoxometalate cesium salts

(The University of Tokyo) ○Takaaki Suzuki, Tomohiro Yabe, Keiju Wachi, Kentaro Yonesato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi

1. Introduction

Polyoxometalates (POMs) are anionic metal–oxo clusters typically consisting of metal–oxygen polyhedral units. We recently formed various POM tetra-*n*-butylammonium (TBA) salts with well-defined multinuclear structures.[1)] Generally, to increase the effective surface area, POMs are utilized as heterogeneous catalysts including supported POMs. However, POM TBA salts are easily decomposed under high-temperature conditions thus might be unsuitable for aerobic oxidation.

In this study, we developed a new cation-exchange method from supported-POM TBA salts to supported-POM Cs salts in organic solvents in order to provide thermal stability and effective surface area to POMs.

2. Experimental

$TBA_4PVMo_{11}O_{40}$ (TBA-PVMo11), synthesized as previously reported,[2)] was dispersed on various supports such as Al_2O_3 using the incipient wetness method (named TBA-PVMo11/Al_2O_3). TBA-PVMo11/Al_2O_3 was dispersed in a solution containing a Cs source. After stirring the dispersion for 2 h, the precipitate was filtered, washed, and collected (named Cs-PVMo11/Al_2O_3).

3. Results and Discussion

20 wt% TBA-PVMo11/Al_2O_3 was prepared and ^{51}V and ^{31}P MAS NMR spectra confirmed the same chemical environments of V^{5+} and P^{5+} in TBA-PVMo11 and TBA-PVMo11/Al_2O_3 (Figure 1). Then, the preparation of Cs-PVMo11/Al_2O_3 via cation exchange from TBA-PVMo11 to Cs-PVMo11 on Al_2O_3 was investigated. When cesium trifluoromethanesulfonate (CsOTf) was used in ethanol, the cation exchange completely proceeded and the chemical environment around V^{5+} and P^{5+} of Cs-PVMo11/Al_2O_3 was supposed to be similar to that of the as-prepared Cs-PVMo11 (Figure 1). The cation exchange using CsOTf in ethanol had the wide support applicability.

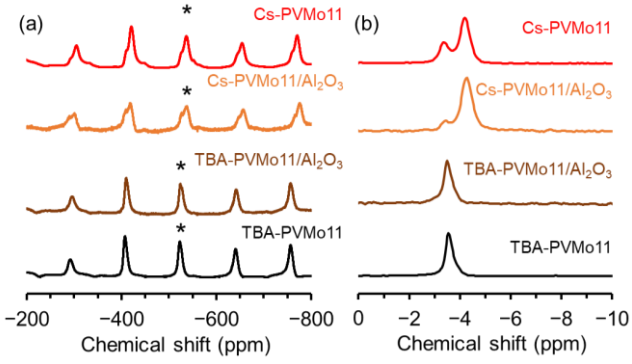


Figure 1. (a) ^{51}V and (b) ^{31}P MAS NMR spectra.

Mo K-edge XANES was performed to investigate the coordination states of Mo atoms in Cs-PVMo11/Al_2O_3, and the pre-edge peak of the Mo K-edge XANES spectrum of Cs-PVMo11/Al_2O_3 slightly differed from that of Cs-PVMo11 (Figures 2a,b); the octahedral {MoO_6} units in Cs-PVMo11/Al_2O_3 were presumed to be distorted on the Al_2O_3 support possibly due to the strong interaction. In fact, HAADF-STEM indicated that Cs-PVMo11 was highly dispersed on Al_2O_3 (Figures 2c,d). Notably, Cs-PVMo11/Al_2O_3 showed favorable thermal stability against the calcination at 573 K for 3 h under an O_2 atmosphere.

In conclusion, a new cation-exchange method using CsOTf in ethanol was developed to obtain thermally stable highly dispersed supported POM Cs salts from the corresponding TBA salts on supports.

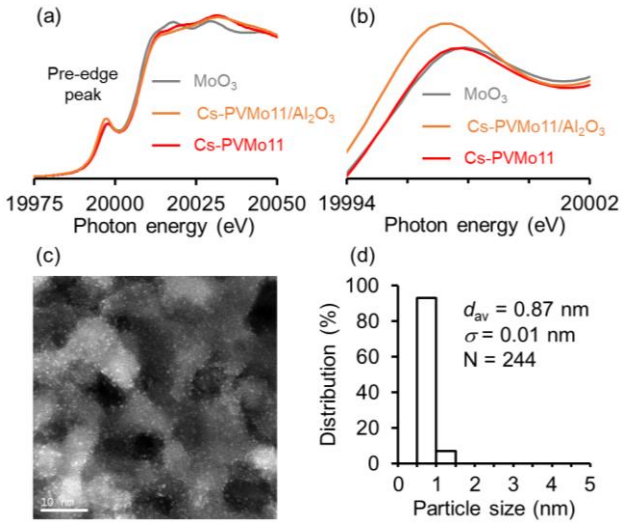


Figure 2. (a) Mo K-edge XANES spectra and (b) a magnification of the pre-edge region. (c) A HAADF-STEM image and (d) a histogram on the size distribution of Cs-PVMo11/Al_2O_3.

1) Y. Sunada *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **469**, 214673 (2022).

2) K. Nomiya *et al.*, *J. Mol. Catal. A*, **126**, 43–53 (1997).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Crystalline Zr_3SO_9 Oxides with Superior Acid Catalytic Property to the Conventional Sulfated Zirconia

(Kanagawa Univ.* ・ AIST** ・ Hokkaido Univ.*** ・ Hokkaido Univ. of Edu.****) ○ TAO, Meilin* ・ ISHIKAWA, Satoshi* ・ IKEDA, Takuji ** ・ YASUMURA, Shunsaku*** ・ JING, Yuan*** ・ TOYAO, Takashi*** ・ SHIMIZU, Ken-ichi*** ・ MATSUHASHI, Hiromi**** ・ UEDA, Wataru*

1. Introduction

Sulfated zirconia (SZ) has attracted extensive attention because of its strong acidity and high activity in numerous acid catalyzed reactions. Much work has been devoted to study the state of sulfur species on the surface of zirconium oxides. However, the precise structure model of this material is still under debate. Here, we successfully obtained a crystalline Zr_3SO_9 material, and investigated its catalytic activity for acid reactions. The resulting material exhibited superior acid catalytic properties to the conventional sulfated zirconia (SZ). In addition, the catalytical active species of Zr_3SO_9 were clarified based on the crystal structure.

2. Experimental

Zr_3SO_9 was obtained by hydrothermal synthesis (240 °C, 72 h) of $ZrOCl_2$ in H_2SO_4 solution (Zr concentration: 0.5 M). Sulfated zirconia (SZ) was prepared by a conventional method. Other catalysts used for comparison are obtained from Catalysis Society of Japan.

3. Results and Discussion

The initial crystal structure of Zr_3SO_9 was obtained by *ab-initio* structural analysis (Fig. 1). It is a layered material with interstitial distance of 10.4 Å. In the cross-section of the material, Zr and O connected with each other to form a hexagonal-shaped texture. S species are located uniformly over the sheet in the state of sulfate anion (SO_4^{2-}) as confirmed by IR measurements and DFT calculations. The crystal structure could be successfully refined by Rietveld method.

Isomerization of n-butane was carried out by pulse reactor over Zr_3SO_9 and other typical solid acid catalysts including SZ (Fig. 2a). Compared with other typical acid catalysts, Zr_3SO_9 exhibited superior catalytic activity for this reaction under the same conditions in the catalyst weight basis. The conversion of n-butane was three times higher than that of SZ in the catalyst weight basis and was nine times in the S amount basis. In addition, the catalytic activity of Zr_3SO_9 was highly improved by the introduction of water. From the experiment results and DFT calculation, it was clarified that Zr anchoring SO_4^{2-}

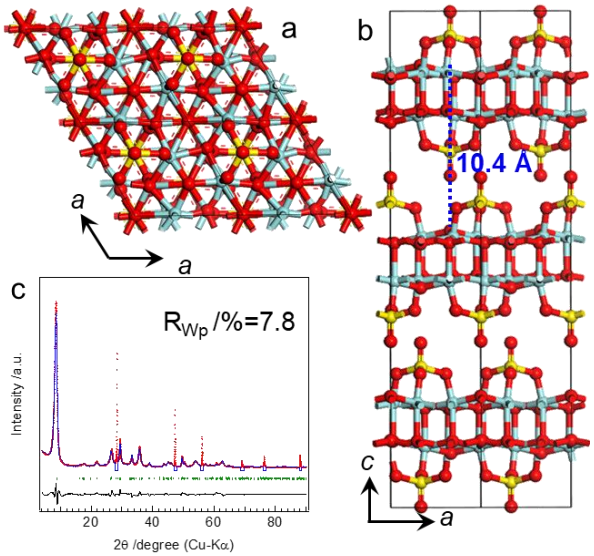


Fig. 1. (a) (b) Structure model of Zr_3SO_9; (c) Rietveld refinement.

acts as the Lewis acid site, and water once introduced can coordinate to the Zr site, which leads to the transformation of Lewis acid site to Brønsted acid site. This might be the main reason why Zr_3SO_9 exhibited a substantial catalytic activity. n-Butane isomerization was also carried out for Zr_3SO_9 and SZ with Pt loading (3wt%) in the continuous flow conditions under a diluted hydrogen gas flow (Fig. 2b). The activity without Pt dropped significantly in both cases. 3wt%Pt/Zr_3SO_9 shows superior activity than 3wt%Pt/SZ. The selectivity of i-butane was above 98%.

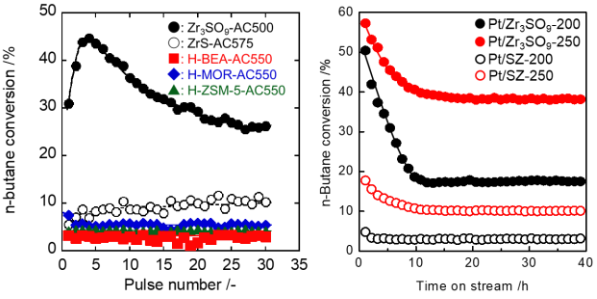


Fig. 2. (a) Isomerization of n-butane over Zr_3SO_9 and typical acid catalysts by pulse at 300 °C. AC means calcination under air atmosphere. (b) Isomerization of n-butane over Zr_3SO_9 and SZ with Pt loading (3 wt%) in the continuous flow conditions at 200 °C (black) and 250 °C (red).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Interenational sess.

[2F01-2F04] Interenational sess. (4)

Chair:Naohiro Shimoda(Tokushima Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:00 AM Room-F (13A Conf. room)

[2F01] CeO_2-supported bimetallic Ni-Ag catalyst for ammonia synthesis from NO-CO-H_2O

Chandan Chaudhari[1], ○Yuichi Manaka[1,2], Tetsuya Nanba[1] （1. Fukushima Renewable Energy Institute, AIST, 2. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology）

9:00 AM - 9:15 AM

[2F02] Plasmon-assisted hydrogenation and dehydrogenation reactions of noble metal nanoparticles

○Priyanka Verma[1], Kohsuke Mori[2], Yasutaka Kuwahara[2], Ryo Watanabe[1], Hiromi Yamashita[2], Choji Fukuhara[1] （1. Shizuoka University, 2. Osaka University）

9:15 AM - 9:30 AM

[2F03] Effect of Ca addition on the catalytic activity of $BaTiO_3$ for oxidative coupling of methane

○Rongguang Gan[1], Yoshihide Nishida[1], Massaki Haneda[1] （1. Nagoya Institute of Technology）

9:30 AM - 9:45 AM

[2F04] CO_2 hydrogenation reaction over Pd-containing MWW zeolite catalyst

○Willie Yang[1], Shuhei Yasuda[1], Sridharan Balu[2], Muyuan Yu[1], Toshiki Kaseguma[1], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. National Taipei University of Technology）

9:45 AM - 10:00 AM

©The Japan Petroleum Institute

CeO_2 担持 Ni-Ag 二元系触媒を用いた NO-CO-H_2O 反応によるアンモニア合成

CeO_2-supported bimetallic Ni-Ag catalyst for ammonia synthesis from NO-CO-H_2O

（AIST[1], Tokyo Tech[2]) C. Chaudhari,[1] K. Kobayashi,[1] ○Y. Manaka,[1,2*] T. Nanba[1]

1.Introduction

The emission of NO is cause of various environmental problems such as acid rain and photochemical smog. Therefore, it is necessary to reduce the concentration of NO. Ammonia can be prepared from NO (Nitrogen oxide To Ammonia: NTA) which is an attractive alternative for NO abatement. Our group developed Pt/TiO_2 catalyst for ammonia synthesis on NO-CO-H_2O reaction.[1] However, the cost of Pt is a barrier for industrial applications. Recently, we developed Ni/CeO_2 catalyst for NTA reaction. Moderate yield (55%) of ammonia was obtained. In this study, we investigated the effect of second metal (M= Fe, Co, Cu, Ag) on the activity of Ni/CeO_2.

2. Experimental

CeO_2 support was purchased from Daichi Kigenso company and calcined at 700 °C for 4 h. 10 wt% Monometallic Ni or Ag and bimetallic 10 wt % Ni_xAg_{1-x} (x = 0.3, 0.5, 0.7) catalysts were prepared by an incipient wetness method with using different second metal. The catalysts were characterized by BET, XRD, H_2-TPR and CO-adsorption. The catalytic activity was measured by a fixed-bed flow reactor. The feed gas was composed of 0.1 % NO, 0.3% CO and 1% H_2O 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 Discusion

Initially, we prepared 5Ni5Fe/CeO_2, 5Ni5Co/CeO_2, 5Ni5Cu/CeO_2 and 5Ni5Ag/CeO_2 catalysts and examined for NTA reaction. All catalysts showed full conversion (100%) of NO above 200 °C (Figure 1). 5Ni5Ag/CeO_2 showed high yield (62%) ammonia (Figure 2). Higher Ni or Ag concentration in NiAg /CeO_2catalyst was not favorable for ammonia formation. The activity of monometallic (Ni or Ag) and bimetallic (NiAg) was compared. Ag/CeO_2 was unable to produce below 300 °C. Ni/CeO_2 gave 55% yield of ammonia. Later, we investigated the effect of support using 5Ni5Ag. CeO_2 found to be effective support for ammonia synthesis. We characterized monometallic (Ni or Ag) and bimetallic (NiAg) to understand the difference in their activity.

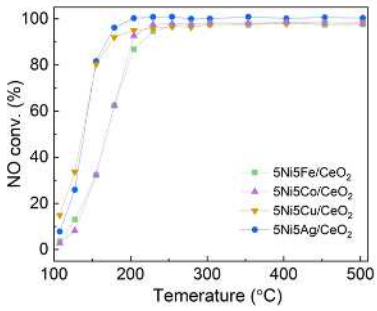


Figure 1. NO conversion using bimetallic catalysts

XRD analysis revealed that Ni and Ag metal were in metallic state in all three catalysts. H_2-TPR profile of Ag/CeO_2 showed Ag_2O oxide was reduced at 172 °C which shifted to higher temperature (193 °C) in bimetallic NiAg catalyst. Ni/CeO_2 showed reduction at 453 °C which shifted to lower temperature (279 °C). CO-chemisorption showed metal dispersion was higher in bimetallic than monometallic catalysts.

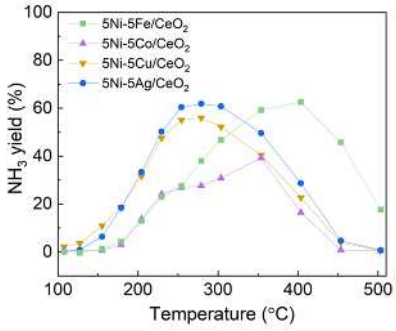


Figure 2. Ammonia yield using bimetallic catalysts

In summary, 5Ni5Ag/CeO_2 catalyst exhibited high activity for NTA reaction.

[1]K. Kobayashi, R. Atsumi, Y. Manaka, H. Matsumoto, T. Nanba, *Catal. Sci. Technol.,* **9**, 289 (2019)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Plasmon-assisted hydrogenation and dehydrogenation reactions of noble metal nanoparticles

(Shizuoka University[A] ・ Osaka University[B]) ○Priyanka Verma[A] ・ Kohsuke Mori[B] ・ Yasutaka Kuwahara[B] ・ Ryo Watanabe[A] ・ Hiromi Yamashita[B] ・ Choji Fukuhara[A]

1. Introduction

The localized surface plasmon resonance (LSPR) mediated enhanced chemical activity can be entitled as a promising strategy for efficient solar to chemical energy conversion.[1] To tune the selectivity of a desired product in a chemical reaction is of paramount importance yet a great challenge. Herein, a new strategy to effectively enhance the selectivity of the product formation under visible light irradiation is reported.[2] A series of Ag catalysts deposited on metal oxide support materials (TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3 and CeO_2) along with their preparative techniques, optimum metal content ratio and effect of different wavelength of light is explored for the chemoselective reduction of *p*-nitrostyrene to *p*-aminostyrene under visible light irradiation.

2. Experimental

The catalyst was prepared by a simple impregnation method. 500 mg of metal oxide support materials (TiO_2, ZrO_2, CeO_2 and Al_2O_3) and sodium laurate (5 mg) was dispersed and ultrasonicated in 100 mL ethanol solution. The mixture was bubbled with argon gas in order to maintain inert atmosphere. Subsequently desired amount of aqueous $AgNO_3$ solution was added into the mixture and stirred continuously for 6 h. The suspension was evaporated under vacuum and the obtained powder was dried overnight at 80 °C. The obtained sample was named as Ag/M_xO_y and series of catalysts with varied amount of Ag (0.5, 1.0, 2.0 and 5.0 wt. %) were prepared.

3. Results and Discussion

The prepared catalysts were characterized by a range of physicochemical techniques including UV–vis, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). All samples exhibited the strong intrinsic plasmon peak at around 400 nm, attributing to the LSPR effect of Ag NPs. A single broad peak absorption suggests the spherical morphology of the prepared NPs which was further confirmed by TEM. The LSPR peak maximum was observed at 516, 450, 463, 430 nm for Ag/TiO_2, Ag/CeO_2, Ag/ZrO_2 and Ag/Al_2O_3, respectively. The Ag/TiO_2 absorption peak was found to be significantly red shifted in comparison to other catalysts. The average particle size of Ag/TiO_2, Ag/ZrO_2, Ag/Al_2O_3 and Ag/CeO_2 was found out to be 11.8 ± 3.4, 6.84 ± 2.1, 20.7 ± 5.2 and 9.0 ± 3.2 nm, respectively.

The chemoselective reduction reaction was carried out in ethanolic suspension at room temperature and pressure utilizing ammonia borane (AB) as an in-situ source of H_2.

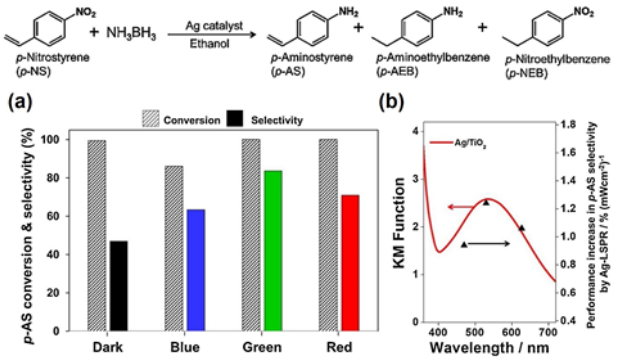


Figure 1. (a) Effect of using different wavelengths of light (power = 66.7 mW) in the reaction conversion and selectivity utilizing Ag/TiO_2 **(b)** wavelength of performance increase in the *p*-AS selectivity over Ag/TiO_2 using LED light.

All catalysts displayed complete conversion with varied selectivity obtained for different catalysts. Under light irradiation conditions, the kinetics and overall selectivity was found to be significantly enhanced. Amongst all, Ag/TiO_2 displayed a maximum chemoselectivity of 81 % shown by Ag/TiO_2 under light irradiation conditions.

In order to have a detailed insight of the mechanism and absorption of light by plasmonic Ag NPs, the reactions on Ag/TiO_2 with LED light of different wavelengths and comparison of the obtained results in dark and under visible light irradiation conditions (λ > 420 nm) was reported (**Figure 1a**). The LED and their corresponding wavelengths employed in the present study are Blue (470 nm), Green (530 nm) and Red (627 nm). The order of catalytic activity follows the trend Green LED > Red LED > Blue LED > Dark conditions. The selectivities changed significantly upon varying the source of monochromatic LED light. The green LED was found to be the most effective amongst all. **Figure 1 (b)** summarizes the action spectrum in the performance increase over Ag/TiO_2 catalyst using monochromatic light. The increasing rate of catalytic performance activities was found to be highly consistent with the LSPR absorption intensity of Ag NPs. This result concludes that LSPR plays an important role in increasing the *p*-AS selectivity under light irradiation conditions. We hope that such plasmonic photocatalysts will assist in opening a new promising avenue in the visible-light-driven heterogeneous catalysis.

References
1) P. Verma, K. Mori, Y. Kuwahara, R. Raja, H. Yamashita, *Mater. Adv.*, 2, 880 (2021).
2) P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Catal. Today*, 324, 83 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Effect of Ca addition on the catalytic activity of $BaTiO_3$ for oxidative coupling of methane

(Nagoya Institute of Technology) ○ GAN Rongguang, NISHIDA Yoshihide, HANEDA Masaaki

1. Introduction

Oxidative coupling of methane (OCM) reaction has attracted extensive attention due to its energy-saving and convenience process [1]. Although perovskite-type catalysts with high thermal stability are known to show the activity for OCM reaction, the C_2 yield is not high enough for industrial use due to the low activity and selectivity [2]. In this study, we investigated the additive effect of Ca on the catalytic performance of $BaTiO_3$ and found that the addition of small amount of Ca is effective to increase the C_2 yield. The detail experiments were performed to reveal the role of Ca.

2. Experimental

Catalysts were prepared by conventional impregnation method. Commercial $BaTiO_3$ powder was immersed with an aqueous solution of $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, followed by evaporation to remove water. The obtained powders were dried at 110 °C and calcined at 900 °C for 8 h in air. The loading of Ca was set to 1 ~ 30 wt%. The catalytic activity was evaluated using a flow reactor system. Catalyst (100 mg) was loaded into a tubular quartz reactor, and a gas mixture of $CH_4/O_2/N_2$ (20/5/20 mL/min) was introduced to the reactor. The steady-state activity was evaluated by analyzing the reaction/product gases with gas chromatography. As for the catalyst characterizations, XRD, BET surface area and O_2-TPD were carried out.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the effect of Ca loading on the catalytic performance (CH_4 conversion, C_2 selectivity) of Ca-doped $BaTiO_3$ for OCM reaction at 650 °C. Not only CH_4 conversion but also C_2 selectivity were increased by addition of Ca up to 3 wt%. However, further increase in Ca loading caused a decrease in the activity. In Fig.1 is also shown the change in BET surface area as a function of Ca loading. Basically, BET surface area was gradually decreased with increasing Ca loading suggesting that BET surface area is not an important factor determining the catalytic activity of Ca-doped $BaTiO_3$.

In the range of Ca loading below 3 wt%, only the XRD peaks due to $BaTiO_3$ were observed. However, increase in the Ca loading up to 5 wt% caused an appearance of new peaks due to $BaCaTiO_4$, indicating the solid phase reaction between Ca additive and $BaTiO_3$. From the comparison with the catalytic performance shown in Fig.1, the formation of $BaCaTiO_4$ is negative effect on the catalytic performance of $BaTiO_3$.

In order to obtain an information on the role of Ca additive, O_2-TPD profiles from Ca-doped $BaTiO_3$ were measured. O_2 desorption from $BaTiO_3$ was found to be increased by the addition of Ca. The maximum amount of O_2 desorption was achieved for 3 wt% Ca-doped $BaTiO_3$. This is in agreement with the order of C_2 yield, suggesting that the Ca additive promotes the oxygen mobility on the surface of $BaTiO_3$. More detail experiments to discuss the promotional effect of Ca is now in progress.

This research is supported by CSC fundament.

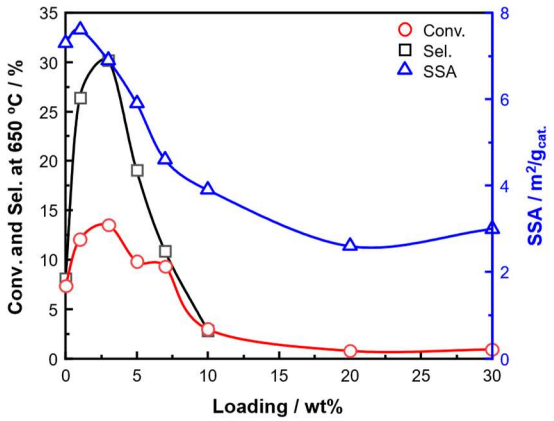


Fig.1. Dependence of CH_4 conversion, C_2 selectivity for OCM reaction at 650 °C and BET surface area on Ca loading.

1) J.H. Lunsford, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 970-980 (1995).
2) L. Bai, F. Polo-Garzon, Z.H. Bao, S. Luo, B.M. Moskowitz, H. Tian, Z.L. Wu, *ChemCatChem*, 11, 2107-2117 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

CO_2 hydrogenation reaction over Pd-containing **MWW** zeolite catalyst

(Tokyo Inst. Tech.) ○Willie Yang, Shuhei Yasuda, Sridharan Balu, Muyuan Yu, Toshiki Kaseguma, Toshiyuki Yokoi

1. Introduction

Different from the well-known ZSM-5 (**MFI**) catalyst, the MCM-22 (**MWW**) possesses three pore systems: the two-dimensional sinusoidal channels composed of slightly elliptical 10-MR, the characteristic of 12-MR supercages accessible through 10-MR windows, and pockets on its external surface [1]. Due to the distinctive pore structure, the MCM-22 zeolite has shown robust reaction performance in many catalytic processes such as MTO reaction. The group also consider this zeolite catalyst a potential support for CO_2 hydrogenation. Here in this work, the Pd-containing MWW zeolite catalyst has been deployed for the CO2 hydrogenation reaction.

2. Experimental

A series of **MWW** typed aluminosilicate zeolite, MCM-22, were synthesized as the following method. First, the as-calcined sample was synthesized through hydrothermal synthesis at 150 ºC from an aqueous gel of 1.0 SiO_2 : 0.15 Na_2O : 0.025 Al_2O_3 : 0.9 hexamethyleneimine (HMI) : 45 H_2O mol composition [1]. Then the ammonium-type, proton-type, and sodium-type sample were obtained through ion exchange and calcination. Finally, the 1 wt% of Pd was impregnated into the zeolite support by wet impregnation method. The final samples were obtained with the nomenclature of Pd/[M]-MWW-10 where and [M] represents the containing charge balance cations.

3. Results and discussion

From the XRD results, the patterns of MCM-22 and Pd-containing MCM-22 are nearly identical. However, the diffraction peak attributed to PdO (101) particles was observed. The SEM images revealed the well-defined layered morphology. Furthermore, the elemental compositions measured from EDX agreed well with the ICP-AES results.

To investigate the intrinsic molecular interactions between adsorbates and the catalyst statically and dynamically, the *in-situ* DRIFT measurements were performed. The sample was pre-treated in 20vol%H_2/N_2 at 400 ºC for 1 hour. In Figure 1, chemisorption of CO_2 on the Pd/MWW-10 samples with different Na contents were detected differently under the flow of 20vol%CO_2/H_2 at 250 ºC. The band around 1640 cm^{-1} of Pd/MWW-10 and Pd/Na-MWW-10 is considered as the carbonate species resulting from the sodium cations and trace amount of water molecules from aluminum-rich zeolites [2]. The dynamic evolution of intermediate species was also observed. During CO_2 hydrogenation, carbonate (1520 cm^{-1}), bicarbonate (1640 cm^{-1}), formate (1603 cm^{-1}), and CO (1800– 2100 cm^{-1}) were identified as the key intermediates [3]. In the three samples, band related to each intermediates obtained different intensities implying a distinctive reaction pathways from each sodium content observed from DRIFT spectra. Thus, it can be concluded that the reaction mechanism can be controled by the adsorbate species and the relative position and the amount of sodium cations and Pd particles.

References:

1) Wang, Y., et al, *Journal of Catalysis*, 333, 17-28. (2016).
2) Cheung, O., et al, *ACS omega*, 5(39), 25371-25380 (2020).
3) Feng, K., et al, *Journal of Energy Chemistry*, 62, 153-171. (2021).

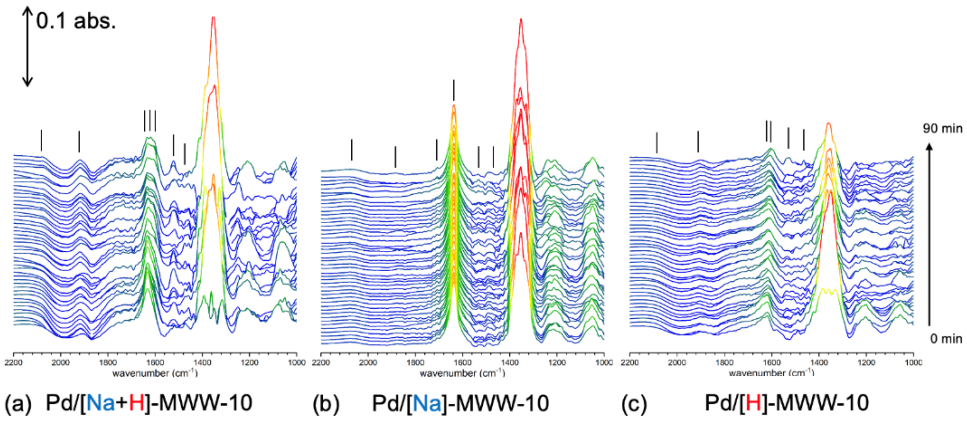


Figure 1 In-situ DRIFT measurements of the Pd-containing MWW zeolite catalysts under CO_2+H_2 gas flow at 250 ºC.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Interenational sess.

[2F05-2F07] Interenational sess. (5)

Chair:Ryo Watanabe(Shizuoka Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 10:15 AM - 11:15 AM Room-F (13A Conf. room)

[2F05] Direct synthesis of carbamates as polyurethane raw materials from low-concentration of CO_2 equivalent to thermal power plant exhaust gas

○Hiroki Koizumi[1], Katsuhiko Takeuchi[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Norihisa Fukaya[1], Kazuhiko Sato[1], Masahito Uchida[2], Seiji Matsumoto[2], Satoshi Hamura[2], Jun-Chul Choi[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology , 2. Tosoh Corporation）

10:15 AM - 10:30 AM

[2F06] Design of efficient catalyst for higher alcohols synthesis via CO_2 hydrogenation

○Minghui Zhao[1], Nozomi Kawamoto[1], Kenji Kamiya[1], Eika W. Qian[1] （1. Tokyo University of Agriculture and Technology）

10:30 AM - 10:45 AM

[2F07] [Invited] Oxidative coupling of methane over alkaline tungstate catalysts

○Kazuhiro Takanabe[1] （1. The University of Tokyo）

10:45 AM - 11:15 AM

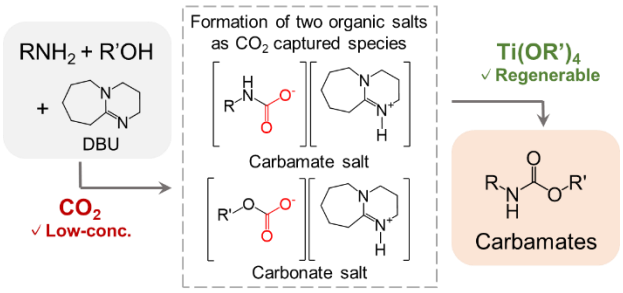
©The Japan Petroleum Institute

Direct synthesis of carbamates as polyurethane raw materials from low-concentration of CO_2 equivalent to thermal power plant exhaust gas

(AIST*, Tosoh Corporation**) ○Hiroki Koizumi*, Katsuhiko Takeuchi*, Kazuhiro Matsumoto*, Norihisa Fukaya*, Kazuhiko Sato*, Masahito Uchida**, Seiji Matsumoto**, Satoshi Hamura**, Jun-Chul Choi*

1. Introduction

In the technologies of carbon dioxide (CO_2) capture and utilization (CCU), the usage of CO_2 as a C1 source for organic syntheses is one effective approach to achieve CO_2 emission reduction. Among synthesizable compounds from CO_2, carbamates (RNHC(O)OR′) are attractive because those can be converted into isocyanates as monomers of polyurethanes, which are widely used for such as automobile parts. We have reported synthesis of carbamates from CO_2 using amines and environmental-friendly regenerable reagents, $Ti(OR')_4$ or $Si(OR')_4$. Although these methods can provide high selectivity and high yields of carbamates, high-purity and high-pressure (~3.0 MPa at room temperature) of CO_2 are essential. In contrast, direct utilization of low-concentration and low-purity CO_2 such as exhaust gas of fire power plants is one ideal method owing to excluding energy-loss processes in purification, condensation, and compression. Therefore, we designed direct synthetic method of carbamates from low-concentration of CO_2 by the combination of regenerable reagent $Ti(OR')_4$ and CO_2 capture methods using 1.8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enc (DBU), which induces formation of two organic salts as CO_2 captured species: carbamate salt formed from amine with DBU and carbonate salt formed from alcohol with DBU (Scheme 1.)[1].



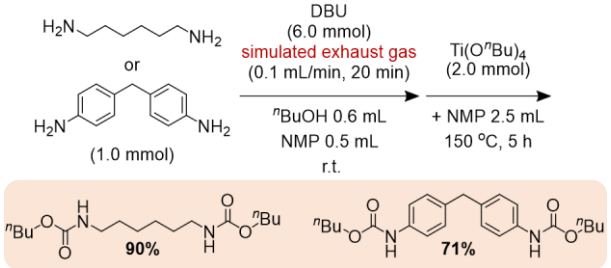
Scheme 1.

2. Experimental

First, to capture CO_2 into a reaction solution as the two organic salts as shown in Scheme 1, 0.5 mL of NMP solution containing 2.0 mmol of monoamine or 1.0 mmol of diamine, 6.0 mmol of DBU, and 0.6 mL of ^{n}BuOH was bubbled by low-concentration of CO_2 for 20 min at 0.1 L/min in a stainless reactor (volume: 6 mL). Then, additional 2.5 mL of NMP and 2.0 mmol of $Ti(O^nBu)_4$ were added to the reaction mixture. The reaction vessel was tightly sealed by a stainless lid with a gasket and then heated in an oil bath at 150 °C for 5 h. Yields of carbamates were determined by ^{1}H NMR using 1,3,5-trimetylbenzen as the internal standard.

3. Results and Discussion

Various carbamates were obtained in moderate to high yields by the reaction of $Ti(O^nBu)_4$ with the two organic salts formed from 15 vol%CO_2 (CO_2:N_2 = 15:85, v/v). Conducting the control experiments and the determination of amounts of captured CO_2 into the organic salts, we clarified that the yields of carbamates were correlated with the amounts of captured CO_2. The simultaneous formation of two organic salts was important to obtain the high yield of carbamates owing to increasing the amount of captured CO_2. This synthetic method could be applied to use of simulated exhaust gas (CO_2: 15 vol%, CO: 300 ppm, NO_2 and SO_2: 500 ppm, N_2: balanced), which is equivalent to exhaust gas of coal fired power plants including impurities. Using this simulated exhaust gas, dicarbamates as important precursors of industrially useful alkyl and aryl diisocyanates were obtained in 90% and 71% yields, respectively (Scheme 2).



Scheme 2.

Acknowledgement: This work is supported by NEDO Feasibility Study Program (Uncharted Territory Challenge 2050).

Reference: [1] H. Koizumi *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, 10, 5507.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Design of efficient catalyst for higher alcohols synthesis via CO_2 hydrogenation

(Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Minghui Zhao*, Nozomi Kawamoto*, Kenji Kamiya*, Eika W. Qian*

1. Introduction

Directly synthesis of higher alcohols (HAs) via CO_2 hydrogenation has attracted considerable attention. However, suffered from the complicated kinetics and adverse thermodynamic properties, the poor yield of target product makes this route industrialization challenging. Hence, the development of an efficient catalyst for this reaction is of great importance. Considered from the perspective of sustainable and large-scale application, Co-based catalysts deserve more attention [1]. Meanwhile, the morphology of a catalyst also has influence on the catalytic performance and thus has been widely studied. Mesoporous metal oxides have been utilized due to the unique pore structure which could act as the channel to expose more active site and provide microenvironment conditions as nanoreactor [2]. In this work, we selected non-precious mesoporous cobalt based catalyst as the research subject. The MOF was utilized as a template for the catalyst synthesis. Also, the effect of alkali metal, the carbonization temperature and the promoter have been studied in this work.

2. Experimental

The catalysts were synthesized by using MOF as template which refers to build MOF containing target metal and calcinated under suitable condition. The catalytic performance of HAs production directly via CO_2 hydrogenation were then examined using a fixed-bed pressurized flow reaction system under the following conditions: 200 - 300 °C, 3 - 5 MPa, GHSV of 5000 h^{-1} and H_2/CO_2 ratio of 3. The effects of morphology and promoter on the performance of catalysts were characterized by N_2 adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Temperature-programmed reduction (TPR).

3. Results and Discussion

The effect of promoter, the amount of potassium doping and the carbonization temperature were studied in this work. Compared with the catalyst promoted by Ni, the Fe promoted catalyst exhibited a relatively high chain-growth probability. This could be ascribed to the appearance of FeC_x introduced by Fe metal. The HAs selectivity of catalyst with 0.5% K content increased to 2% which maybe explained by the electron transformation from K to Cobalt. As for the effect of carbonization temperature, as shown in fig.1, the catalyst carbonized at 400 ℃ possessed the best performance. The conversion rate and the selectivity to HAs both increased. This could be ascribed to the suitable amount of carbides appearing during the carbonization process.

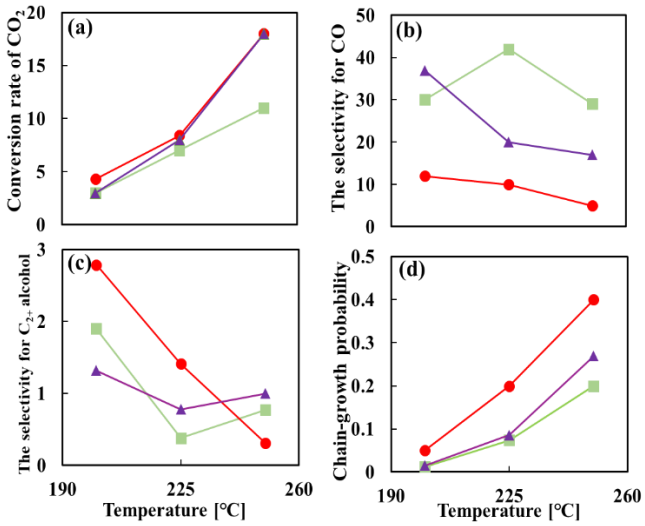


Fig.1 (a) CO_2 conversion (b)Selectivity of CO (c) Selectivity of HAs alcohol (d) chain growth probability of catalyst carbonization at different temperature as a function of temperature. Calcinated at 300 ℃, 400 ℃, 500 ℃.

[1] Xu et al., Advances in Higher Alcohol Synthesis from CO_2 Hydrogenation, Chem 2021; 7(4): 849.

[2] Zeng et al., Catalysts design for higher alcohols synthesis by CO_2 hydrogenation:Trends and future perspectives. Applied Catalysis B: Environmental 2021; 291 (2021): 120073.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Oxidative coupling of methane over alkali tungstate catalysts

(Univ. Tokyo) ○Kazuhiro Takanabe

The oxidative coupling of methane (OCM) is a promising direct route to make C_2 products from CH_4 using cofed O_2. It is generally agreed that the OCM process proceeds via a complex reaction network involving surface-catalyzed radical formation and its chain reaction in the gas phase.[1,2]

Among many investigated catalysts for OCM, Mn-containing Na-tungstate containing catalysts exhibit excellent performance in the OCM. We discovered that the promotional effects on both rate and selectivity were attained over the catalyst in the presence of H_2O, which is one of the major products.[3] On detailed microkinetic analysis study, it appears that the OH radical from reaction of O_2 and H_2O plays a key role in improving the performance. After composite variation, Mn species as a catalyst component is not essential for this OH-radical pathway although its presence is effective to improve the overall rate.[5] The study also confirms that the tungstate is among the most effective anions as they hold the alkali active sites at high temperatures without possessing redox properties that combust hydrocarbons.[5]

Over the Na_2WO_4/SiO_2 catalyst, we identified that active components are alkali metal existing at the most outer surface, which forms peroxide species in equilibrium with gas-phase oxygen, evident by the near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy (NAP-XPS).[6] This surface peroxide is likely responsible for OH radical formation to selectively convert CH_4 to C_2, well consistent with the previous kinetic results.[4]

Although Na_2WO_4-based catalysts suffer from melting at the OCM operating condition, K_2WO_4-based catalysts maintain its crystal forms, which may have benefit for long-term durability.[7] After optimization, we discovered that the similar maximum C_2 yields can be achieved using K_2WO_4/SiO_2 to those using Na_2WO_4/SiO_2, as shown in **Figure 1**.[7] Very similar promotional effects of H_2O were identified by kinetic analysis, suggesting the OH-radical mediated pathway as proposed in **Scheme 1**. The surface species in situ is indeed evident by NAP-XPS for the K_2WO_4/SiO_2, identifying K-peroxide or K-superoxide formation during the OCM condition.[7] Common reaction pathway is thus proposed for Na-based, and K-based catalysts with H_2O effects.

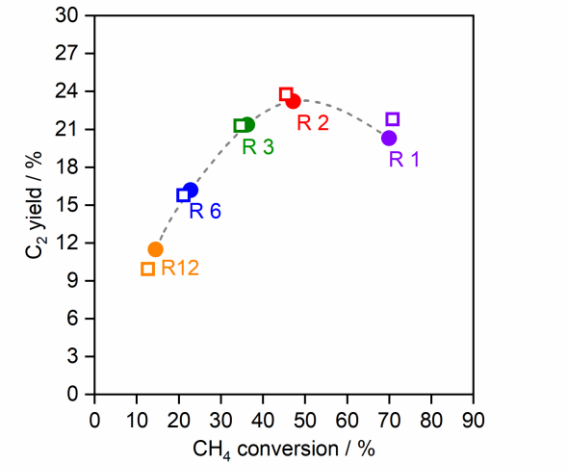
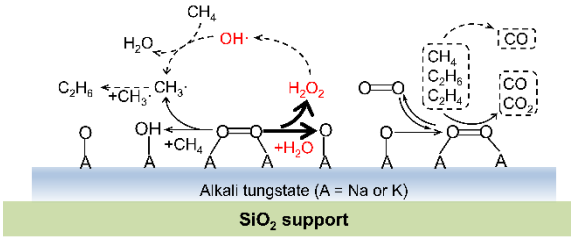


Figure 1. C_2 yield of OCM reaction as a function of CH_4 conversion with 5 wt% K_2WO_4/SiO_2 (filled circle) and 5 wt% Na_2WO_4/SiO_2 (open square) under different R: CH_4/O_2 ratio (0.8 g K_2WO_4/SiO_2 or 0.6 g Na_2WO_4/SiO_2, 850 °C, CH_4 10 kPa, O_2 0.83-10 kPa, H_2O 1.7 kPa, total pressure 101 kPa, Ar balance).



Scheme 1. Schematic drawing of common surface reaction steps involved in OCM over alkali (Na, K) tungstate catalysts.

Reference
1. Lunsford, J.H., Angew. Chem., 34, 970 (1995).
2. Labinger, J.A., Ott, K.C., J. Phys. Chem. 91, 2682 (1987).
3. Takanabe, K., Iglesia, E., Angew. Chem. Int. Ed. 47, 7689 (2008).
4. Takanabe, K., Iglesia, E., J. Phys. Chem. C 113, 10131 (2009).
5. Liang, Y., Li, Z., Nourdine, M., Shahid, S., Takanabe, K., ChemCatChem, 6, 1245 (2014).
6. Takanabe, K., Khan, A.M., Tang, Y., Nguyen, L., Ziani, A., Jacobs, B.W., Elbaz, A.M., Sarathy, S.M., Tao, F.F., Angew. Chem. Int. Ed. 56, 10403 (2017).
7. Li, D., Yoshida, S., Siritanaratkul, B., Garcia-Esparza, A., Sokaras, D., Ogasawara, H., Takanabe, K., ACS Catal. 11, 14237 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Poster presentation

[P01-P08] Poster sess. A

Thu. Oct 27, 2022 10:00 AM - 4:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08) (12G Conf. room)

QAは11：30～13：00の時間帯で，1日目は奇数番号，2日目は偶数番号となります。

[P01] Catalytic oligomerization of isobutyl alcohol to jet fuels over dealuminated zeolite Beta

○Xiaoyu Guo[1], Yingluo He[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

[P02] Effect of P addition on activity of Ru catalyst for C_2H_2 selective hydrogenation

○Mana Murakami[1], Yasuharu Kanda[1] （1. Muroran Institute of Technology）

[P03] Methylcyclohexane dehydrogenation activity of Ca added Pt catalyst

○Ayumu Kobayashi[1], Yasuharu Kanda[1] （1. Muroran institute of technology）

[P04] Gas-phase Oxidation of Benzene over Cu Catalyst Loaded on Molded MFI Type Zeolite

○Xindong Yin[1], Shuhei Miyamoto[1], Masaya Morimoto[1], Keita Taniya[1], Yuichi Ichihashi[1], Satoru Nishiyama[1] （1. Catalytic Reaction Engineering Group,Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University）

[P05] Chemical recycling of aliphatic polyesters by transesteirifcation using homogeneous Lews acd catalysts

○Youshu Jiang[1], Yohei Ogiwara[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

[P06] Synthesis of half-titanocene catalysts for efficient synthesis of cyclic olefin copolymers

○Taiga Fujioka[1], Jiahao Gao[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

[P07] Synthesis of New Bio-Based Polyolefins by Ethylene Copolymerization with Camphene by Nonbridged Half-Titanocene Catalysts

○Tomu Watanabe[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

[P08] Regioselective oligomerization of ω-siloxy-α-olefins using a zirconium complex : synthesis of novel ester-based lubricant precursors

○Kazuma Okada[1], Akihiko Ishii[1], Norio Nakata[1] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University ）

©The Japan Petroleum Institute

Catalytic oligomerization of isobutyl alcohol to jet fuels over dealuminated zeolite Beta

（University of Toyama*）○Xiaoyu Guo *, Yingluo He *
Guohui Yang *, Noritatsu Tsubaki *

Recently, the production of jet-range hydrocarbons utilizing biological isobutyl alcohol is a new carbon neutral promising process route.

Here, various de-aluminum methods to modify zeolite Beta catalyst in carbon neutral jet fuels production from isobutyl alcohol are investigated in detail. Critical properties of the zeolite catalyst such as acidic site, pore structure, and pore size which can control reactive activity are well designed. Removal of extra-framework aluminum or part of framework aluminum, by hydrochloric acid dealumination, is able to improve the diffusion property of the products in the channel of zeolite Beta, increasing the ratio of Lewis/Brønsted acidic site. Consequently, isobutyl alcohol can be quantitatively oligomerized over dealuminated zeolite Beta with the selectivity of iso-paraffin-dominated C_{8-16} exceeding 50 %, at a conversion of 98 %. Moreover, the deactivated catalyst can be easily regenerated by calcination it in flowing air. High conversion, high jet fuels selectivity, and facile regeneration make it an attractive potential catalyst for isobutyl alcohol oligomerization to jet fuel reaction.

This work is sponsored by JPNP20005 project, of New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Japan

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Ru 触媒の C_2H_2 選択的水素化活性に与える P 添加効果

（室蘭工大）○村上茉菜，神田康晴

ナフサの熱分解からエチレン(C_2H_4)は生成され，その際に副生するアセチレン(C_2H_2)は，C_2H_4 製品の品質を低下させるため，選択的水素化反応によって除去されている．しかし，完全水素化によってエタン(C_2H_6)が生成してしまうため，C_2H_4 選択性の高い触媒の開発が必要である．当研究室では，SiO_2 担持 Ru-P 触媒が高い C_2H_2 転化率および C_2H_4 選択率を示すことを明らかにした．しかし，低担持量の触媒であるため，活性種に関する情報は不明である．本研究では，非担持 Ru-P 触媒を用いて，C_2H_2 の選択的水素化反応に対する活性種を検討した．Ru 触媒は，RuO_2 を還元して使用し，Ru-P 触媒は，$RuCl_3 \cdot 3H_2O$ および $NH_4H_2PO_4$ を用い，蒸発乾固法で調製した．調製した触媒は Ru-P(P/Ru 比)と表記した．C_2H_2 の選択的水素化反応に対する触媒活性の評価には，500-700 ℃で 1 h 水素還元を行った触媒を使用した．P/Ru 比が異なる Ru-P 触媒の，XRD 測定を行ったところ，P/Ru 比が 1.0 以上の Ru-P 触媒で，水素還元後に Ru_2P の生成を確認した．とくに，Ru-P(1.2)触媒は，Ru 触媒と比較して約 20 倍の TOF を示した．さらに，Ru-P(1.2)触媒は，高い C_2H_2 転化率において高い C_2H_4 選択率を示した．よって，Ru に適切な量の P を添加することで，Ru_2P が生成し，選択的水素化反応の活性種として機能することが明らかにした．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Ca 添加 Pt 触媒のメチルシクロヘキサン脱水素活性

（室蘭工大）○小林歩夢，神田康晴

水素は二酸化炭素を排出しない次世代のエネルギーとして期待されている．しかし，現在水素の貯蔵・輸送方法として利用されている高圧水素や液化水素は，安定性やコスト面が課題となっており，より効率的で安全な水素の貯蔵・輸送方法の開発が求められている．そこで，これに代わる方法として，トルエン(TOL)-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/Al_2O_3 触媒の MCH 脱水素活性に与える Ca の添加効果について検討した．

Ca の添加により，触媒活性の低下が抑えられ，安定性が向上した．さらに，Ca 担持量が 1.0 wt%のとき最も高い脱水素活性を示すことが分かった．活性低下の要因の一つに TOL による Pt の被毒が報告されているため，MCH に少量の TOL を加えた際の触媒の脱水素活性を検討した．その結果，Pt/Al_2O_3 触媒では脱水素活性が著しく低下し，反応初期から活性がみられなかった．これに対し，Ca を添加することで活性の低下が抑えられていることが明らかとなった．また，Ca 添加 Pt/Al_2O_3 触媒のキャラクタリゼーションから，Ca の添加による触媒特性の変化についても検討した．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Cu 担持 MFI 成形体触媒によるベンゼンの気相酸化反応

（神戸大学大学院工学研究科）○尹 鑫棟，宮本 柊平
森本 匡哉，谷屋 啓太，市橋 祐一，西山 覚

本研究室ではベンゼンの気相酸化反応によるフェノール合成触媒として Cu 担持 H 型 ZSM-5 触媒が高い活性を有することを報告してきた。この触媒は粉末状であるため、実用化に向けビーズ状の HZSM-5 成形体を作成し、Cu 担持 HZSM-5 成形体触媒を調製、その反応活性について検討したところ、粉末状触媒と同等のフェノール生成活性を有することを明らかとした。

この成形体触媒と粉末状触媒では担体であるゼオライト粒子のサイズが大きく変化するため、反応物の粒子内部への拡散の影響が重要となる。そこで反応物の粒子内拡散への影響について調べるため、供給ガス原料の線速度を変化させ反応を行った。結果、遅い線速度下ではフェノール収率の減少が観測され、拡散律速となっていることが示されたのに対し、普段用いる十分に速い線速度下ではベンゼンの転化率は一定となり、十分に拡散速度は速いことが明らかとなった。また、この成形体触媒を乳鉢にて粉砕し、粉末状にして反応に用いたところ、成形体触媒とほぼ同じ活性を示すこのことから、通常の反応条件下では成形体内部に十分に速い速度で反応物が拡散し、反応が進行していることが示唆された。

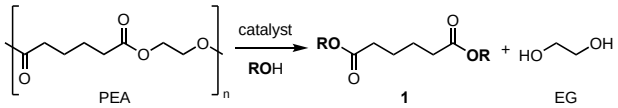
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Chemical Recycling of Aliphatic Polyesters by Transesterification Using Homogeneous Lewis Acid Catalysts

（都立大院理）○Youshu Jiang, Yohei Ogiwara, Kotohiro Nomura

Catalytic transesterification has gained much attention as one of the efficient chemical recycling methods of polyesters. We reported that homogeneous titanium complexes, $CpTiCl_3$ and Cp^*TiCl_3, showed high catalytic activity toward transesterification.[1] We herein explored the further screening of Lewis acid catalysts for the depolymerization of poly(ethylene adipate) (PEA) with alcohols, cyclohexanemethanol (CM) or ethanol (EtOH). It was revealed that several Lewis acids, $Sc(OTf)_3$ and $In(OTf)_3$ as well as $CpTiCl_3$, gave the corresponding depolymerization products, diester **1** and ethylene glycol exclusively, in high yields. Details will be introduced in the symposium.

Table 1. Transesterification of PEA with alcohols.[a]



run	catalyst	ROH	temp (°C)	time (h)	conv. (%)	GC yield/ %
1	$CpTiCl_3$	CM	150	6	>99	80
2	$Sc(OTf)_3$	EtOH	150	6	>99	79
3	$In(OTf)_3$	CM	150	6	>99	80

aConditions: PEA 4.0 mmol (monomer unit), cat. 1.0 mol%, CM or EtOH 32.4 mmol.

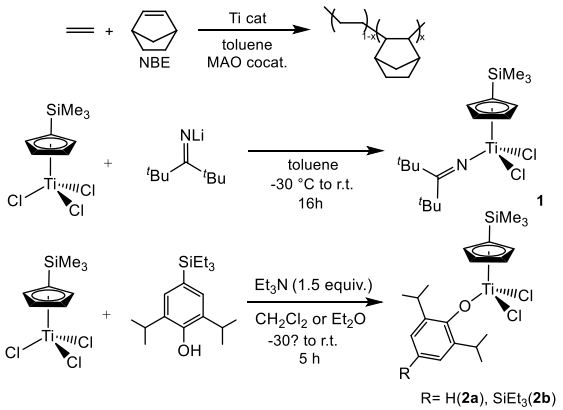
1) Nomura, K.; Aoki, T.; Ohki, Y.; Kikkawa, S.; Yamazoe, S. *ACS Sustainable Chem. Eng.* ASAP (DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c04877)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

環状オレフィン共重合体の合成のための
各種ハーフチタノセン錯体触媒の合成

（都立大院理）○藤岡 泰河，Gao J.，野村 琴広

環状オレフィン系共重合体は透明性や耐熱性、低吸湿性等に優れた高分子材料で、共重合における 2 つのモノマーの比率によりポリマーの物性制御が可能である [1)]。本研究では、エチレンとノルボルネンとの共重合体の効率合成 [2)]に有効なハーフチタノセン触媒の合成に取り組んだ。特に $Me_3SiC_5H_4$ 配位子を有するケチミド配位錯体、$(Me_3SiC_5H_4)TiCl_2(N=C^tBu_2)$、及び *para* 位に異なる置換基を有するフェノキシ配位錯体、$(Me_3Si\text{-}C_5H_4)TiCl_2(O\text{-}2,6\text{-}^iPr_2\text{-}4\text{-}RC_6H_2)$ (R = H, $SiEt_3$)の合成・同定、及び同共重合における配位子効果を検討した。この種の触媒による共重合では、高いガラス転移温度（T_g）を持つ均一組成のポリマーを得た。詳細を報告予定である。



Scheme 1. 各種ハーフチタノセン錯体の合成とエチレン–ノルボルネン共重合

References
1) H. Harakawa, M. Okabe, K. Nomura., *Polym.Chem.* **2020**, *11*, 5590.
2) K. Nomura, W. Wang, M. Fujiki, J. Liu., *Chem. Commun.* **2006**, 2659.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

非架橋型ハーフチタノセン触媒を用いるエチレンとカンフェンとの共重合体の精密合成と特性解析

（都立大院理）○渡邊十夢，野村琴広

植物資源からオレフィン系ポリマーを合成する研究は、化石燃料代替の化学プロセスを考える上での重要課題である。特に天然に豊富に存在する環式モノテルペン類は、バイオベースポリマーの合成における有望なモノマーである。ピネンやリモネンのカチオン/ラジカル重合による報告はある一方で、金属触媒による配位重合での報告は限られている[1,2]。当研究室では、非架橋ハーフチタノセン触媒によるエチレンとリモネンやピネンとの共重合を報告している[2]。本発表ではエチレンと精油から得られる環式モノテルペンであるカンフェンとの共重合を検討した。

非架橋ハーフチタノセン触媒 **1**, **2** による共重合で得られるポリマーは、融点の低下より共重合体の生成が示唆された。特に触媒 **2** では高分子量ポリマーを与えた。発表では詳細を報告予定である。

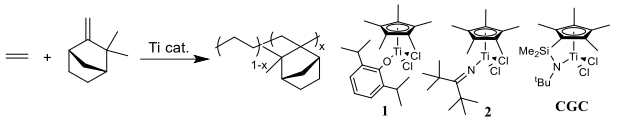


Table1. Copolymerization of ethylene with camphene.[a]

run	Ti cat (μmol)	activity[b]	M_n[c] ×10^{-4}	M_w/M_n[c]	T_m[d] / °C
1	**1** (2.0)	744	10.5	1.97	121
2	**2** (0.5)	1680	27.7	3.00	116
3	**CGC** (5.0)	73.7	18.4	1.56	125

[a]Conditions: catalyst solution and toluene total 10 mL, camphene initial conc. of 6.0 mmol/mL, ethylene 2 atm, MAO 3.0 mmol, 50 °C. 10 min. [b]Activity in kg-polymer/mol-Ti·h. [c]GPC data in *o*-dichlorobenzene vs PS standards. [d]By DSC thermogram.

1) Y. Nakayama, Y. Sogo, Z. Cai, T. Shiono, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.,* **2013**, *51,* 1223–1229.
2) K. Kawamura, K. Nomura, *Macromolecules* **2021**, *54,* 4693−4703.

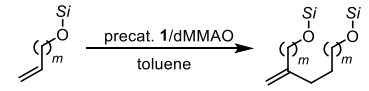
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

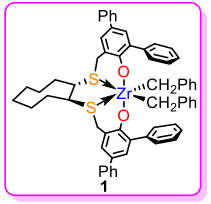
ジルコニウム錯体を用いたω–シロキシ–α–オレフィンの位置選択的オリゴマー化反応：新規なエステル系潤滑油前駆体の合成

（埼玉大院理工）○岡田一真、石井昭彦、中田憲男

難燃性や生分解性に優れ、自然界での循環が可能であることから、エステル系潤滑油は、持続可能な潤滑油成分として鉱油に代わり注目されている。当研究室では一連の[OSSO]型配位子を有するジルコニウム錯体を開発しており、これらをプレ触媒としたα–オレフィン類の位置選択的オリゴマー化反応に成功している[1]。本研究では、ジルコニウム錯体 **1** を前触媒としたω–シロキシ–α–オレフィン類のオリゴマー化反応を検討し、新たなエステル系潤滑油として期待できる分岐ジエステルの合成について報告する。

炭素鎖長の異なるω–シロキシ–α–オレフィンのオリゴマー化反応を、錯体 **1** と乾燥修飾メチルアルミノキサン(dMMAO)を助触媒として用いたところ、ほぼ完璧なビニリデン選択性(>99%)の二量体が主生成物として得られた(<91%)。得られたオリゴマーは三段階の反応を経て、対応するジエステルダイマーへと変換し、それらの動粘度測定を行ったので、詳細についても併せて報告する。





1) Nakata, N.; Nakamura, K.; Ishii, A. *Organometallics* **2018**, *37*, 2640–2644.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Poster presentation

[P09-P15] Poster sess. B

Thu. Oct 27, 2022 10:00 AM - 4:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15) (12H Conf. room)

QAは11：30～13：00の時間帯で，1日目は奇数番号，2日目は偶数番号です。

[P09] Mechanistic study of Ni_2P catalyzed dehydrogenative coupling of methane

Rattanawalee Rattanawan[1], Min Gao[1], Shoji Iguchi[2], Ichiro Yamanaka[2], ○Jun-ya Hasegawa[1] （1. Hokkaido University, 2. Tokyo Institute of Technology）

[P10] Machine Learning-Aided Catalyst Modification in Oxidative Coupling of Methane by Addition of Promoter Element

○Shun Nishimura[1], Junya Ohyama[2], Xinyue Li[1], Itsuki Miyazato[3], Toshiaki Taniike[1], Keisuke Takahashi[3] （1. JAIST, 2. Kumamoto University, 3. Hokkaido University）

[P11] Development of low-temperature methanol synthesis process from CO_2

○Ayaka Miura[1], Kenji Nakao[1], Noriyuki Yamane[1], Fei Chen[2], Noritatsu Tsubaki[2] （1. Nippon Steel Corp., 2. University of Toyama）

[P12] Gas-phase hydrogenation of CO_2 over supported iron-based catalysts.

○Misuzu Komuro[1], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University）

[P13] Mechanism of foaming phenomena during pre-heating in the liquid phase synthesis of bio-jet fuel form triglycerides

○Shimada Hikaru[1], Kenji Asami[1], Haruki Tani[2], Yayoi Murakami[3], Kaoru Fujimoto[3] （1. Asami Laboratory, The University of Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.）

[P14] Optimization of reaction conditions with machine learning in woody biomass solvolysis using vegetable oil solvent

○Emi Fukutani[1], Mitsumasa Osada[1], Hiroshi Fukunaga[1], Nobuhide Takahashi[1], Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

[P15] Efficient prediction of jet fraction yield and optimal condition using machine learning in catalytic cracking of vegetable oils

○Yuzuki Katayama[1], Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

©The Japan Petroleum Institute

Ni_2P 触媒によるメタンの脱水素カップリングの反応機構

（北大*，東工大**）RATTANAWAN Ratanawalee*，高　敏*
井口 翔之**，山中 一郎**，○長谷川淳也*

直接的脱水素カップリング（DCM）によりメタンを高級炭化水素に変換する方法は、合成ガス（$CO+H_2$）生成を形成せずに付加価値の高い化学物質を合成する方法として、経済面、環境面で優れた方法であると言える。しかし、メタンの C-H 結合の安定性や炭素析出の問題など依然として克服すべき課題が残されている。山中らはリン化ニッケル(Ni_2P)触媒がメタン解離を促進し、エタンやエチレンをはじめとする高級炭化水素に変換できることを報告した。本研究では、Ni_2P による触媒反応機構を明らかにするために、密度汎関数理論（DFT）に基づく計算を行った。

その結果、Hollow サイトに吸着した P 原子が、メタン解離の活性サイトであると考えられること、C-C カップリングの反応機構は Eley-Rideal (ER)機構であること、CH 解離後の吸着 CH_3 種が気相に脱離する際に必要なエネルギー（2.5 eV、計算値）が実験的に見積られた活性化エネルギー（2.59 eV）とほぼ一致するので、律速段階は CH_3 種の脱離過程であること、エチレン生成機構も ER 機構と考えられ、吸着 CH 種への CH_3 種の攻撃により C－C 結合が生成することが示された。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

OCM 触媒スクリーニングに基づく課題設定と機械学習を動機付けとした活性向上

（北陸先端大*，熊本大**，北大***）○西村俊*，大山順也**
LI Xinyue*，宮里一旗***，谷池俊明*，髙橋啓介***

メタン酸化的カップリング（OCM）反応について実施された350触媒のハイスループットスクリーニング実験（HTE）データ［ACS Catal. 10, 921 (2020), ibid., 11, 1797 (2021)］について機械学習によるデータ拡張を行い、CH_4/O_2 = 6.0 の 条件で CH_4 活性化に有用な触媒要素を抽出した。その結果、高い CH_4 転化率を発現する OCM 触媒の要素としてマンガン（Mn）が多いことが示された。

300 触媒のランダム HTE データにおいて高選択性を示す 10 種類の 3 元素担持 OCM 触媒を抽出し、メタン転化率の増加に伴う C_2 収率向上を指向した Mn 添加効果（第 4 元素）を検討した。その結果、4 種類の触媒（KVMo/BaO、LiMoNd/ZrO_2、LiFeBa/La_2O_3、LiBaLa/La_2O_3）で Mn 添加による最大 C_2 収率の向上が認められた。Mn 添加量の更なる検討の結果、優れた OCM 触媒である NaMnW/SiO_2（同じ反応条件で最大 C_2 収率 15.0%、選択率 73.2%を示す）と同程度の OCM 活性を発現する LiFeBa-Mn/La_2O_3（最大 C_2 収率 16.3%、選択率 88.4%）と LiBaLa-Mn/La_2O_3（最大 C_2 収率 13.8%、選択率 71.9%）の発見に至った[Ind. Eng. Chem. Res. 61, 8462 (2022)]。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

CO_2からの低温メタノール合成プロセスの開発

（日本製鉄 1*，富山大学 2**）○三浦理華 1*，中尾憲治 1*，山根典之 1*，陳飛 2**，椿範立 2**

メタノールは，様々な化成品の出発物質や，燃料にもなり得る有用化成品であり，その世界需要は今後も拡大すると予想される．当社と富山大 椿研究室との取り組みでは，反応系に予め微量メタノールを添加することで反応経路を変化させ，平衡制約上低温で反応が進行することを可能にしている．

本系において、Cu/ZnO 系触媒の組成最適化を行った結果，A，B，Cmol%（A<B<C)で触媒中の全金属量に対する Cu 量を変えて調製した触媒の中でも、B mol%とした Cu(B)/ZnO/Ga_2O_3 で最も高いメタノール収率を得た．さらに、この触媒を用いて反応系に添加するメタノールの有無による、生成するメタノールの空時収率(STY [$g/kg_{cat}\cdot h$])を比較した．その結果，予めメタノールを添加すると，添加無しの場合と比較して STY は約 3 倍向上することが分かった．これらの結果から，反応系にメタノールを添加することで，低温におけるメタノールの生産性が優位であることが分かった．

本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託事業「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発/CO_2 排出削減・有効利用実用化技術開発/化学品への CO_2 利用技術開発」(JPNP16002)の中で行った．関係諸氏に感謝の意を表す．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

担持鉄系触媒による CO_2 の気相水素化反応

（埼玉大）○小室　美鈴，平原　実留，荻原　仁志，黒川　秀樹

CO_2 水素化によるオレフィン類の製造は、将来的な化石資源の枯渇と、オレフィン需要の増加に対応する取り組みとして注目を集めている。(株)IHI では NEDO からの委託事業として CO_2 を原料とした低級オレフィンの製造に取り組んでいる。[1)]

当研究室では CO_2-CO-FT 合成経路によるオレフィン合成に着目した。本反応は一段階目の逆水性ガスシフト反応(RWGS)、二段階目のフィッシャー・トロプシュ反応(FTS)によって進行する。この 2 つの反応において、Fe 系触媒は優れた反応性を有することが知られている。Fe 系触媒を用いた FTS では $MgAl_2O_4$ 担体を用いることでオレフィン選択性が向上することが報告されている。[2)] そこで、$Fe/MgAl_2O_4$ 触媒を調製し、常圧固定床流通式反応装置を用いて、CO_2 の気相水素化反応を実施した。その結果、本反応において一般的な Fe/Al_2O_3 触媒と比較して、CO_2 転化率の向上が確認された。さらに、$Fe/MgAl_2O_4$ 触媒に対する第二金属成分の添加効果を検討したところ、K の添加によりオレフィン選択性が向上することが確認された。また、Cu の添加により、最も高い炭化水素収率が得られた。

1) (株)IHI ニュースプレスリリース (2021)
2) Y. Wang et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59, 11462-11474 (2020)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

液相バイオジェット燃料粗油製造における油脂予備加熱時の発泡現象のメカニズム

（北九州市立大*・環境エネルギー**・HiBD 研***）○島田光*, 朝見賢二*,
谷春樹**, 村上弥生 ***, 藤元薫***

近年、石油由来燃料による CO_2 排出量の増大が地球温暖化に影響を与えている。我々はこれまでに、ハイドロタルサイト（HT）系触媒を用い、動植物性油脂を液相で脱炭酸分解することにより、高収率でディーゼル燃料(HiBD)を得ることに成功しており、この技術をジェット燃料製造に応用する HiJET プロセスの開発を進めている。しかし、この液相合成法においては、初期昇温過程での発泡現象が運転に悪影響を及ぼすことが分かった。そこで本研究ではこの発泡現象の解明を試みるため、バッチ式液相反応器を用いて昇温過程での分解反応に与える HT 触媒の影響を検討した。

発泡現象が起こると、原料油とともに分解生成物が反応器外へ流出してしまうことが明らかになり、昇温過程において発泡現象は HT 存在下で顕著に観察された。また HT 触媒を仕込んだ油から発生した CO_2 ガスは無触媒より重量基準で約 6 倍多いことが確認された。これは、HT 触媒が存在することで、MgO の触媒作用が起きたためであると考えられる。以上のことから、HT 触媒が存在することで油脂に含まれる脂肪酸が脱炭酸されたことによって CO_2 が急激に生成したため、発泡現象が起きたと考える。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

植物油を用いた木質バイオマスの加溶媒分解における機械学習を利用した反応条件最適化

（信州大）○福谷恵未,長田光正,福長博,高橋伸英,嶋田五百里

船舶燃料の硫黄分や温室効果ガス排出量の規制が強化される中で、石油代替燃料としてのバイオオイルの利用が注目されている。本研究では加溶媒分解を用いた木質バイオマスの液化によるバイオオイル製造に着目した。この方法は溶媒に有機溶媒を用いることで、他の方法と比較して液化率が高いという利点がある。本研究では植物油を溶媒に用い、オールバイオマス由来の液体燃料製造に挑戦した。

船舶燃料への適応のための指標として液体収率と粘度を挙げ、これらの両方の値が目標範囲内となる条件を探索した。木質バイオマスにはパーム核殻（PKS）を用い、溶媒には特徴の異なる 3 種類の植物油（芳香族を含むカシューナッツ殻液（CNSL）、不飽和脂肪酸トリグリセリドを主成分とするヒマワリ油、飽和脂肪酸トリグリセリドを主成分とするパーム油）を用いて、直交表による実験計画に基づいて加溶媒分解を行った。その結果、CNSL とトリグリセリド（ヒマワリ油、パーム油）の間には液体収率と粘度に関してトレードオフが見られた。このトレードオフを解決するため、機械学習を用いた多目的ベイズ最適化によって液体収率と粘度の予測モデルを構築して次の実験条件を提案した。実際にその条件で実験することで、液体収率 90%以上と粘度 380cP 以下の両方の目標を達成し、反応条件の最適化ができた。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

植物油の接触分解における機械学習を用いた
ジェット留分収率予測および最適条件探索の効率化

（信州大）○片山 結月，嶋田 五百里

植物油を原料に用いた航空機燃料製造が注目されている。本研究では流動接触分解プロセスに着目し、植物油の分解への応用を検討した。効率的なプロセス設計のためには、ジェット留分増収に適した触媒や運転条件の解明が必要である。

反応条件や原料組成とジェット留分収率の関係から機械学習でモデル構築を行うことでその触媒上での最適条件や限界収率の予測が可能になるが、モデル構築には大量のデータを要する[1)]。しかし、触媒が変わると最適条件も変わることから、触媒ごとに大量のデータが必要となる。そこで、本研究では転移学習を利用し、新規触媒に対応するジェット留分収率予測モデル構築及び最適条件探索の効率化を目指した。

旧触媒上での大量のデータを用いて構築された機械学習モデルを用い、転移学習によって新規触媒上での予測モデルを構築したことにより、新規触媒上での少数データからでも予測精度向上（図 1）及び最適条件探索が可能となった。

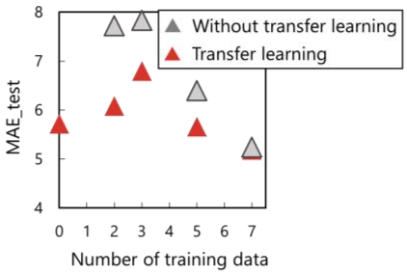


図 1　転移学習を用いた場合と用いない場合での新規触媒上の訓練データ数とテストデータの MAE の関係の比較

謝辞：本研究は JST-OPERA（JPMJOP1832）の支援を受けた。

1）田中 他，化学工学会第 52 回秋季大会，PA104(2021)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Poster presentation

[2a07-0900] Poster sess. A

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08) (12G Conf. room)

[P01] Catalytic oligomerization of isobutyl alcohol to jet fuels over dealuminated zeolite Beta

○Xiaoyu Guo[1], Yingluo He[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

[P02] Effect of P addition on activity of Ru catalyst for C_2H_2 selective hydrogenation

○Mana Murakami[1], Yasuharu Kanda[1] （1. Muroran Institute of Technology）

[P03] Methylcyclohexane dehydrogenation activity of Ca added Pt catalyst

○Ayumu Kobayashi[1], Yasuharu Kanda[1] （1. Muroran institute of technology）

[P04] Gas-phase Oxidation of Benzene over Cu Catalyst Loaded on Molded MFI Type Zeolite

○Xindong Yin[1], Shuhei Miyamoto[1], Masaya Morimoto[1], Keita Taniya[1], Yuichi Ichihashi[1], Satoru Nishiyama[1] （1. Catalytic Reaction Engineering Group,Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University）

[P05] Chemical recycling of aliphatic polyesters by transesteirifcation using homogeneous Lews acd catalysts

○Youshu Jiang[1], Yohei Ogiwara[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

[P06] Synthesis of half-titanocene catalysts for efficient synthesis of cyclic olefin copolymers

○Taiga Fujioka[1], Jiahao Gao[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

[P07] Synthesis of New Bio-Based Polyolefins by Ethylene Copolymerization with Camphene by Nonbridged Half-Titanocene Catalysts

○Tomu Watanabe[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

[P08] Regioselective oligomerization of ω-siloxy-α-olefins using a zirconium complex : synthesis of novel ester-based lubricant precursors

○Kazuma Okada[1], Akihiko Ishii[1], Norio Nakata[1] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University ）

©The Japan Petroleum Institute

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[P01] Catalytic oligomerization of isobutyl alcohol to jet fuels over dealuminated zeolite Beta

○Xiaoyu Guo[1], Yingluo He[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

Keywords: Jet fuels, Isobutyl alcohol, Oligomerization

Various dealuminum methods of zeolite Beta to generate the jet fuels by converting isobutyl alcohol has been investigated in detail. And related factors of the zeolite catalyst were studied utilizing XRD, SEM, XRF, Nitrogen adsorption-desorption, NH_3-TPD, Py-FTIR, and ^{27}Al solid-state NMR. Removal of extra-framework aluminum or part of framework aluminum by hydrochloric acid dealumination, is able to improve the diffusion property of the products in the channel of zeolite Beta via increasing the ratio of Lewis/Brønsted. Consequently, isobutyl alcohol can be quantitatively oligomerized over dealuminated zeolite Beta with the selectivity of C_{8-16} exceeding 50% at a conversion of 98%.

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[P02] Effect of P addition on activity of Ru catalyst for C_2H_2 selective hydrogenation

○Mana Murakami[1], Yasuharu Kanda[1] （1. Muroran Institute of Technology）

Keywords: Selective hydrogenation, Ruthenium phosphide, Acetylene

本研究では、P/Ru比が異なる非担持Ru-P触媒を用いてアセチレンの選択的水素化反応の活性種について検討した。XRD測定より、P添加したいずれの触媒でも水素還元後にRu_2Pが生成することを確認した。また、P/Ru比が1.2のRu-P触媒は、Ru触媒と比較して約20倍のTOFを示した。さらに、Ru-P触媒は高いアセチレン転化率においても、高いエチレン選択率を維持した。以上のことから、RuにPを添加することで、生成したRu_2Pが選択的水素化反応の活性種として機能することを明らかにした。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[P03] Methylcyclohexane dehydrogenation activity of Ca added Pt catalyst

○Ayumu Kobayashi[1], Yasuharu Kanda[1] （1. Muroran institute of technology）

Keywords: Dehydrogenation, Platinum, Calcium

本研究では，高性能なMCH脱水素触媒の開発のため，Pt/Al_2O_3触媒のMCH脱水素活性に与えるCaの添加効果について検討した．Caの添加により，触媒活性の低下が抑えられ, 安定性が向上することが分かった. Ca添加Pt/Al_2O_3触媒のキャラクタリゼーションから，Ca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，Ptが電子豊富になることで，活性の安定性に影響を与えていると考えた.

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[P04] Gas-phase Oxidation of Benzene over Cu Catalyst Loaded on Molded MFI Type Zeolite

©The Japan Petroleum Institute

○Xindong Yin[1], Shuhei Miyamoto[1], Masaya Morimoto[1], Keita Taniya[1], Yuichi Ichihashi[1], Satoru Nishiyama[1]
（1. Catalytic Reaction Engineering Group,Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University）
Keywords: Cu zeolite, Molded zeolite, Phenol synthesis
本研究では、銅を担持したMFI型ゼオライト成形体触媒においてベンゼンの気相酸化反応を検討してきた。成形体であるバインダレスゼオライトにイオン交換法で銅を担持した触媒は従来の粉末状のCu/HZSM-5触媒と同等のフェノール収率が観察されたことが分かった。気相原料の供給線速度及び触媒との接触時間を変化させることで供給原料の成形体内部への拡散について検討した。結果、触媒粒子境膜での物質拡散は十分な線速度の時には十分に速いことが示唆された。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[P05] Chemical recycling of aliphatic polyesters by transesteirifcation using homogeneous Lews acd catalysts

○Youshu Jiang[1], Yohei Ogiwara[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）
Keywords: molecular catalysts, depolymerization, chemical recycling of polyester
In this presentation, depolymerization of aliphatic polyesters such as poly(ethylene adipate), poly(butylene adipate) etc. by transesterification with alcohols using homogeneous Lewis acid catalysts will be presented. In particular, the reaction by titanium catalysts afforded corresponding monomers in exclusive yields, and the detailed results will be presented in the symposium.

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[P06] Synthesis of half-titanocene catalysts for efficient synthesis of cyclic olefin copolymers

○Taiga Fujioka[1], Jiahao Gao[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）
Keywords: molecular catalysts, polymerization, cyclic olefin copolymers
環状オレフィン系共重合体、特に透明性や耐熱性に優れるエチレンとノルボルネンやテトラシクロドデセンとの共重合体の効率合成に有効なアニオン性支持配位子を有するハーフチタノセン触媒の合成に取り組んだ。特にシクロペンタジエニル配位子上の置換基の異なる各種ケチミド配位錯体、$Cp'TiCl_2(N=C^tBu)$、パラ位に異なる置換基を有するフェノキシ配位錯体、$Cp'TiCl_2(O\text{-}2,6\text{-}^iPr_2\text{-}4\text{-}RC_6H_2)$、の合成と目的反応への配位子効果を検討した結果を紹介する。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[P07] Synthesis of New Bio-Based Polyolefins by Ethylene Copolymerization with Camphene by Nonbridged Half-Titanocene Catalysts

○Tomu Watanabe[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）
Keywords: Bio-Based Polyolefins, Polymerization, Titanocene Catalysts

©The Japan Petroleum Institute

最近当研究室では、ハーフチタノセン触媒によるエチレンとリモネンやピネンなどのバイオベースモノマーとの共重合を報告している。この種の原料のほとんどが2置換オレフィンや嵩高い環状オレフィンで、配位重合による合成例は本報告に限定される。本発表では、エチレンと精油から得られる環式モノテルペンであるカンフェンとの共重合を検討したので、ポスターで結果の詳細を報告する。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[P08] Regioselective oligomerization of ω-siloxy-α-olefins using a zirconium complex：synthesis of novel ester-based lubricant precursors

○Kazuma Okada[1], Akihiko Ishii[1], Norio Nakata[1] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University ）

Keywords: oligomerization, zirconium complex, ester-based lubricant precursors

It is well known that ester-based lubricants are one of the useful synthetic lubricants having high flame retardancy and biodegradability. We have succeeded in the regioselective oligomerization of various α-olefins using Zr(IV) complexes supported by [OSSO]-type ligands. Herein, we present the synthesis of novel branched diesters, as ester-based lubricant precursors, by the oligomerization of ω-siloxy-α-olefins with the Zr(IV) complex.

©The Japan Petroleum Institute

Poster presentation

[2a08-0900] Poster sess. B

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15) (12H Conf. room)

[P09] Mechanistic study of Ni_2P catalyzed dehydrogenative coupling of methane

Rattanawalee Rattanawan[1], Min Gao[1], Shoji Iguchi[2], Ichiro Yamanaka[2], ○Jun-ya Hasegawa[1] （1. Hokkaido University, 2. Tokyo Institute of Technology）

[P10] Machine Learning-Aided Catalyst Modification in Oxidative Coupling of Methane by Addition of Promoter Element

○Shun Nishimura[1], Junya Ohyama[2], Xinyue Li[1], Itsuki Miyazato[3], Toshiaki Taniike[1], Keisuke Takahashi[3] （1. JAIST, 2. Kumamoto University, 3. Hokkaido University）

[P11] Development of low-temperature methanol synthesis process from CO_2

○Ayaka Miura[1], Kenji Nakao[1], Noriyuki Yamane[1], Fei Chen[2], Noritatsu Tsubaki[2] （1. Nippon Steel Corp., 2. University of Toyama）

[P12] Gas-phase hydrogenation of CO_2 over supported iron-based catalysts.

○Misuzu Komuro[1], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University）

[P13] Mechanism of foaming phenomena during pre-heating in the liquid phase synthesis of bio-jet fuel form triglycerides

○Shimada Hikaru[1], Kenji Asami[1], Haruki Tani[2], Yayoi Murakami[3], Kaoru Fujimoto[3] （1. Asami Laboratory, The University of Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.）

[P14] Optimization of reaction conditions with machine learning in woody biomass solvolysis using vegetable oil solvent

○Emi Fukutani[1], Mitsumasa Osada[1], Hiroshi Fukunaga[1], Nobuhide Takahashi[1], Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

[P15] Efficient prediction of jet fraction yield and optimal condition using machine learning in catalytic cracking of vegetable oils

○Yuzuki Katayama[1], Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

©The Japan Petroleum Institute

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[P09] Mechanistic study of Ni_2P catalyzed dehydrogenative coupling of methane

Rattanawalee Rattanawan[1], Min Gao[1], Shoji Iguchi[2], Ichiro Yamanaka[2], ○Jun-ya Hasegawa[1] （1. Hokkaido University, 2. Tokyo Institute of Technology）

Keywords: Ni2P, dehydrogenative coupling of methane, density functional theory calculation

Ni_2P catalyst has been reported to convert methane to ethane by dehydrogenative coupling. In this study, the reaction mechanism was analyzed using density functional theory calculations. The results show that (1) the C-H dissociation of methane tends to occur on the P atom on the Ni hollow site, (2) the rate-limiting process is methyl radical desorption to the gas phase, (3) ethane formation by the Eley-Rideal mechanism, and (4)coke formation may be accelerated by the loss of P atoms on the hollow site.

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[P10] Machine Learning-Aided Catalyst Modification in Oxidative Coupling of Methane by Addition of Promoter Element

○Shun Nishimura[1], Junya Ohyama[2], Xinyue Li[1], Itsuki Miyazato[3], Toshiaki Taniike[1], Keisuke Takahashi[3] （1. JAIST, 2. Kumamoto University, 3. Hokkaido University）

Keywords: Machine Learning, OCM catalyst, Additive element

メタンの酸化的カップリング（OCM）反応に関するランダムスクリーニング実験データの傾向を基に高活性・高選択性を実現する触媒開発のためのターゲット設定を行い、機械学習によるデータ拡張から必要な触媒開発の要素を抽出した。高選択性を示した３元素担持OCM触媒へ、高転化率の共通の要素となるマンガン（Mn）を第４元素として添加し、そのOCM触媒活性を評価した。その結果、NaMnW/SiO2と同程度の収率・選択性を有するLiFeBa-Mn/La2O3とLiBaLa-Mn/La2O3を得た。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[P11] Development of low-temperature methanol synthesis process from CO_2

○Ayaka Miura[1], Kenji Nakao[1], Noriyuki Yamane[1], Fei Chen[2], Noritatsu Tsubaki[2] （1. Nippon Steel Corp., 2. University of Toyama）

Keywords: carbon dioxide, methanol, carbon dioxide capture and utilization

当社では、CO_2からメタノールを合成する触媒プロセスの開発について、富山大学と取り組んでいる。本系では、系中に予めアルコールを添加することで平衡上有利な低温で反応が進行することに特徴があり、Cu/ZnO系触媒を用いている。本報告では、触媒組成の最適化や、アルコールの添加の有無で生産性を比較した結果を報告する。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[P12] Gas-phase hydrogenation of CO_2 over supported iron-based

©The Japan Petroleum Institute

catalysts.

○Misuzu Komuro[1], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University）

Keywords: Supported iron catalyst, carbon dioxide hydrogenation, methane formation

Gas-phase hydrogenation of CO_2 to form lower hydrocarbons was performed over supported iron-based catalysts using a fixed-bed flow reactor. Effects of adding a second element (alkaline metal and transition metal) to the supported iron catalyst on catalytic activity and selectivity were investigated. At 300 ℃ an alumina-supported iron catalyst afforded CO as the main product with a small amount of CH_4. The addition of alkaline metal to the iron catalyst improved the catalytic activity, but the formation of CH_4 was suppressed.

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[P13] Mechanism of foaming phenomena during pre-heating in the liquid phase synthesis of bio-jet fuel form triglycerides

○Shimada Hikaru[1], Kenji Asami[1], Haruki Tani[2], Yayoi Murakami[3], Kaoru Fujimoto[3] （1. Asami Laboratory, The University of Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.）

Keywords: HiBD, Liquid phase synthesis, Foaming phenomena

演者らは動植物性油脂から脱炭酸分解により高品質の炭化水素系バイオディーゼル燃料を得るプロセスの開発を行っている。これまでに、ハイドロタルサイト系触媒を用い、液相で反応を行うことにより、高収率でディーゼル燃料(HiBD)を得ることに成功しており、この技術を応用して廃食油からジェット燃料を製造するHiJETプロセスの開発を進めている。しかし、液相合成においては、初期の昇温過程で発泡現象が起こり、運転に悪影響を及ぼすことが分かった。そこで本研究ではこの現象の解明を試みた。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[P14] Optimization of reaction conditions with machine learning in woody biomass solvolysis using vegetable oil solvent

○Emi Fukutani[1], Mitsumasa Osada[1], Hiroshi Fukunaga[1], Nobuhide Takahashi[1], Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

Keywords: solvolysis, vegetable oil, machine learning

本研究は植物油を用いた加溶媒分解によってバイオ燃料を製造し、船舶燃料に適応することを目標とする。目標達成のために、まず特徴の異なる三種類の植物油（カシューナッツ殻液、ヒマワリ油、パーム油）を用いて実験を行い、そのデータから機械学習を用いて液体収率と粘度を予測するモデルを構築する。さらにそのモデルから次の実験推奨点を導出し、実際に実験・検証、モデルの再構築を繰り返すことで最適な液体燃料製造を目指す。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[P15] Efficient prediction of jet fraction yield and optimal condition using machine learning in catalytic cracking of vegetable oils

©The Japan Petroleum Institute

○Yuzuki Katayama[1], Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）
Keywords: catalytic cracking, machine learning, triglyceride
植物油の接触分解において、機械学習を用いることで新規触媒を用いた際のジェット留分収率予測及び最適条件探索の効率化を目的とした。モデル構築には大量のデータが必要となることに加えて、触媒を変更するごとにも大量のデータが必要となる。しかし、大量のデータ取得には労力を要する。この課題を、データ量が豊富である旧触媒データを活用することで、新規触媒に対応したモデルを少数データで構築することを目指した。

©The Japan Petroleum Institute

Hydrogenation/dehydrogenation

[1C12-1C17] dehydrogenation

Chair:Yasunori Oumi(Gifu Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 2:30 PM - 4:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[1C12] Development of noble metal nanoparticles encapsulated ZSM-5 zeolite catalysts for highly efficient production of light olefins by low-temperature cracking of naphtha

○NODOKA NAKATANI[1], Rikako Nakatani[1], Hiroyasu Fujitsuka[2], Kentaro Kimura[1], Teruoki Tago[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University）

2:30 PM - 2:45 PM

[1C13] Synthesis of zeolite catalysts for dehydrogenation of light alkanes

○Hiroyuki Imai[1], Ryu Noguchi[1], Akihiro Oshima[1] （1. The University of Kitakyushu）

2:45 PM - 3:00 PM

[1C14] Catalytic dehydrogenations of ethane and propane in which activity improves with carbon deposition

○Shigeru Sugiyama[1], Akihiko Koizumi[1], Takahisa Iwaki[1], Naohiro Shimoda[1], Yuki Kato[2], Wataru Ninomiya[2] （1. Tokushima University, 2. Mitsubishi Chemical Co.）

3:00 PM - 3:15 PM

[1C15] Low-temperature catalytice dehydrogenation of propane under electric field

○Koki Sumiyoshi[1], Tadaharu Ueda[1], Shuhei Ogo[1] （1. Kochi University）

3:15 PM - 3:30 PM

[1C16] Development of supported Pt catalysts promoting dehydrogenation of cyclic C5 compounds to form cyclopentadiene

○Ryuichi Ukita[1], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University）

3:30 PM - 3:45 PM

[1C17] Hydrogenolysis of methylcyclopentane over Ir/silica catalysts

○Satoshi INAGAKI[1], Yuki MAEKAWA[1], Rikuto WAKATSUKI[1], Yoshihiro KUBOTA[1] （1. YOKOHAMA National University）

3:45 PM - 4:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

ナフサ低温接触分解による低級オレフィン高効率製造を指向した貴金属微粒子内包 ZSM-5 ゼオライト触媒の開発

(東京工業大学*・京都大学**)○中谷のどか*・中谷理佳子*・藤墳大裕**・木村健太郎*・多湖輝興*

1. 緒言

プロピレンをはじめとする低級オレフィンは石油化学の有用基礎原料であり、工業的には 800 ℃以上の高温条件を必要とするライトナフサの熱分解によって生産される。固体酸触媒を用いた接触分解反応でも 650 ℃ 以上を必要としており、省エネルギー化を指向した低温での低級オレフィン生成プロセスの開発が求められている。これに対し当研究室では、貴金属上での脱水素反応と酸点上のクラッキング反応を同一触媒上で進行させるナフサ低温接触分解反応を着想した。この反応系に対し、金属微粒子がゼオライト粒子に内包された構造である、貴金属微粒子内包 ZSM-5 ゼオライト触媒(Metal@ZSM-5)が有効であると考えた。

本研究では、ナフサモデル物質に *n*-ヘキサン(*n*-C_6)を採用し、Rh 微粒子を内包させた Rh@ZSM-5 を用いた *n*-ヘキサン接触分解反応活性を反応条件や触媒条件の観点から評価することで、高い低級オレフィン収率を達成する Rh@ZSM-5 の開発を目指した。

2. 実験

貴金属微粒子内包 ZSM-5 ゼオライト触媒は、エマルション法により調製した [1,2]。先ず、非イオン性界面活性剤/シクロヘキサン溶液に金属原料水溶液を滴下してマイクロエマルションを形成させ、微粒子形成剤を添加して貴金属前駆体微粒子を調製した。同溶液に Si 源、Al 源とゼオライト構造規定剤を含む母液を添加し、水熱合成処理を施し、貴金属微粒子内包 ZSM-5 ゼオライト触媒 Rh@ZSM-5 を得た。得られた触媒の結晶性状は X 線回折（XRD）法と窒素吸着法、金属粒子径は透過型電子顕微鏡(TEM)観察、固体酸点量はアンモニア昇温脱離法(NH_3-TPD)を用い評価した。

n-ヘキサン接触分解には固定床流通式反応器を用いた。調製した触媒を 0.2 g 充填し、反応器内で焼成（500 ℃）と還元処理（500 ℃）を行った後、W/F:1.0 g-cat·h/g-hexane、反応温度 450 ℃の条件で反応を行い、生成物をオンライン GC で分析した。

3. 結果と考察

Rh@ZSM-5 を用いて反応温度 400～550 ℃で *n*-ヘキサンの接触分解反応を行った。各反応温度での転化率をもとに速度解析を行い、アレニウスプロットを作成した。算出された見かけの活性化エネルギー(*Ea*)は、ZSM-5 を用いた接触分解反応では 120 kJ/mol であった。これに対し、Rh@ZSM-5 を用いた接触分解反応では、反応温度が 400～450 ℃の間では見かけの活性化エネルギーが 89 kJ/mol、500～550 ℃の間では 118 kJ/mol と算出された。これより、Rh@ZSM-5 を用いた *n*-ヘキサン接触分解反応では、反応温度が 450 ℃以下では、貴金属上での *n*-C_6 の脱水素反応が律速段階であるのに対し、500℃以上では、ZSM-5 と同様に、酸点上での *n*-C_6 のクラッキング反応が律速段階となっていることが明らかになった。

続いて、活性点含有量が反応系に及ぼす影響を調査するため、反応温度 450 ℃で Rh@ZSM-5 の酸点量を一定とし、Rh 担持量の異なる触媒を用いて *n*-ヘキサンの接触分解を行った。反応初期(0.5h)での生成物収率を Fig.1 に示す。Rh 担持量が 0.3 wt%から 0.5 wt%に増加するに伴い、反応初期(0.5 h)での転化率は 13.4 C-mol%から 17.5 C-mol%に向上した。これは、Rh 担持量が増加したことで脱水素能が向上し、律速段階である貴金属上での脱水素反応が促進されたため，高いオレフィン収率が得られたと考えられる。

【謝辞】本研究の一部は科研費、および戦略的国際共同研究プログラム（JST、SICORP）の支援により実施した。

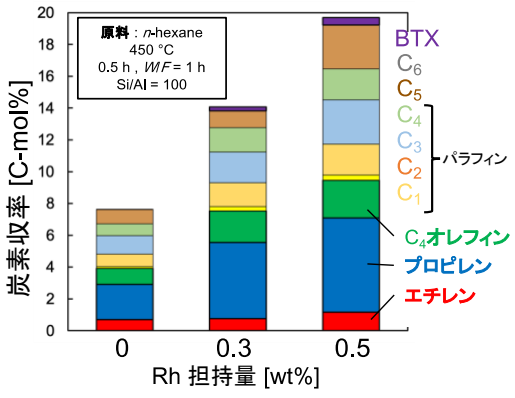


Fig. 1 Rh@ZSM-5 を用いた *n*-ヘキサンの低温接触分解の反応初期での生成物収率

参考文献
1) T. Kobayashi, *et al.*, ***Chem. ENg. J.***, **377**(2019) 120203
2) H. Fujitsuka, *et al.*, ***Catal. Today***, **375**(2021) 360-368

tago.t.aa@m.titech.ac.jp

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

軽質アルカンの脱水素のためのゼオライト触媒開発

（北九州市大）○今井　裕之・野口　琉・大嶋　章裕

1. 緒 言

近年，石油からの製造品として，化学産業において需要の伸長が見込まれるオレフィン類や芳香族炭化水素などの化学品原料の付加価値が高くなってきている．このため，これまで燃料油の製造に利用されていたアルカンを化学品原料に変換するプロセスの開発が望まれている．

これまでに，亜鉛含有ゼオライトが *n*-ブタンの脱水素による 1,3-ブタジエンの直接製造に活性を示すことを見出している [1]．また，Pt を複合させることで，アルカンの脱水素環化を通した芳香族化合物の生成に高い活性を示すことを見出している [2]．

本研究では，亜鉛含有ゼオライトの合成条件，特に合成原料がゼオライトの結晶化および触媒反応特性に及ぼす影響を検討した．触媒反応特性は，合成したゼオライトに Pt を複合させて触媒として用い，*n*-ペンタンの脱水素反応において検討した．

2. 実 験

亜鉛含有 MFI 型ゼオライトは，シリカ源，有機構造規定剤としてテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド，金属源として硝酸亜鉛を用い，80 ºC での低温加熱，175 ºC での水熱合成，550 ºC での焼成を経て合成した．さらに，含侵法により Pt を担持して，ゼオライト担持 Pt 触媒（Pt/Zn-MFI）を調製した．

触媒活性評価は，固定床流通式反応装置を用いて行った．石英管に触媒を充填し，水素流通下，600 ºC で 1 時間前処理を行った．その後，*n*-ペンタンが入ったバブラーに N_2 を通じて，混合ガスとして触媒層に導入して反応を行った．反応生成物は FID-GC により分析した．

3. 結果および考察

亜鉛含有 MFI 型ゼオライトの合成において，テトラエチルオルトシリケート（TEOS），粉シリカ，コロイダルシリカ，水ガラスを用いて，シリカ源の結晶化への影響を検討した．TEOS，粉シリカおよびコロイダルシリカを用いた場合は，MFI 構造が単相で得られた．一方，水ガラスを用いた場合は，MFI 構造の代わりに VSV 構造が形成した．VSV 構造の合成には多量の Zn と Na^+が使用される．水ガラス中には多量の Na^+が共存しているため（Na/Si: 約 1），金属源に Zn を加えることで VSV 構造が優先して形成したと考えられる．そこで，水ガラスの場合，構造規定剤として臭化テトラプロピルアンモニウムを用い，塩酸でゼオライト合成ゲル中の pH を調整後に水熱合成を行うことで，MFI 構造が得られた．

合成したゼオライトに白金を担持した触媒を用いて，*n*-ペンタンの脱水素反応を行った（Fig. 1）．TEOS および粉シリカを用いて合成した触媒では，シクロペンタジエン（CPD）が主生成物となり，シクロペンテン（CPE）および直鎖オレフィン類（1-ペンテンや 1,3-ペンタジエンなど）が比較的高い収率で得られた．コロイダルシリカの場合では，原料より炭素数の小さい炭化水素の生成が多くなり，また，水ガラスの場合では，直鎖オレフィン類が選択的に生成したが，低い触媒活性を示した．これらのことから，Pt/Zn-MFI 上では，シリカ源に依らず，*n*-ペンタンの脱水素環化が選択的に進行すると考えられる．一方で，コロイダルシリカを用いた場合，合成ゼオライトにブレンステッド酸点が発現することで，異性化や分解が引き起こされたと推測される．

また，ゼオライト合成ゲルを 7.5 倍量にして合成された Zn-MFI を用いると，触媒活性の大幅な向上が観測された．そして，CPD，CPE，直鎖オレフィン類の選択率が高いことから，脱水素環化能の向上が認められる．

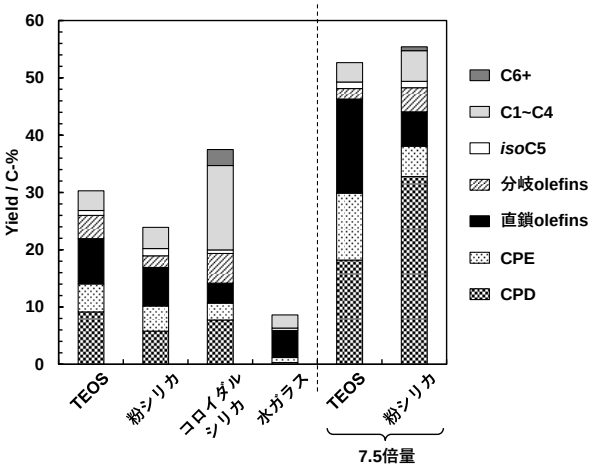


Fig. 1 Conversion of *n*-pentane over Pt/Zn-MFI catalysts (Reaction temp., 600 ºC).

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．また，本研究結果の一部は，JSPS 科研費（JP19K05154）の助成を受けて得られた．

1) Imai, H., Umemiya, Y., Kato, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 61, 311 (2018).
2) Imai, H., Noguchi, R., Etane, N., TOCAT9, Fukuoka, 2022, OE205.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

炭素析出とともに活性が向上するエタンおよびプロパンの接触脱水素反応

（徳島大*・三菱ケミカル**）○杉山 茂（すぎやま しげる）*・幸泉旭彦（こいずみあきひこ）*・岩城昂尚（いわきたかひさ）*・霜田直弘（しもだなおひろ）*・加藤裕樹（かとうゆうき）**・二宮 航（にのみや わたる）**

1．緒言

一般に、接触脱水素反応においては、反応中に触媒表面上に形成される炭素析出のために、通塔時間に伴って活性は減少する。最近、我々の研究室において、NiO/γ-Al_2O_3 を触媒としてイソブタンの脱水素反応を検討したところ、著しい炭素析出が見られるにもかかわらず、通塔時間に伴って触媒活性が著しく改善する挙動を見出した [1,2]。しかし、このような触媒反応系は他には知られていないため、本研究ではエタンおよびプロパンの NiO/γ-Al_2O_3 触媒による脱水素反応を検討し、通塔時間に伴う触媒活性の改善挙動を検証した。

2．実験

触媒活性試験には常圧固定床流通式反応装置を用いた。触媒量を 0.25 g とし、反応温度は、エタンおよびプロパンの脱水素反応において、923 および 823 K とした。ヘリウムで希釈したエタンおよびプロパンの分圧を 14.1 kPa とした原料ガスを 15 mL/min で通塔させた。NiO(x)/γ-Al_2O_3)で表記する触媒は、触媒担体γ-Al_2O_3(触媒学会参照触媒 JRC-ALO-9)に、$Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ 水溶液を含浸させ、823 K で焼成して調製した。x は、100×NiO [g]/(γ-Al_2O_3 [g] + NiO [g])である。

3．実験結果および考察

本研究では、様々な x 値を持つ触媒を調製したが、最も顕著に通塔時間と伴に活性が上昇した触媒系の結果を Fig. 1 にまとめた。Fig. 1(A)には NiO(18)/γ-Al_2O_3 によるエタンの脱水素挙動を、また Fig. 1 (B)には NiO(15)/γ-Al_2O_3 によるプロパンの脱水素挙動を示した。エタンの場合は通塔 7 時間まで、プロパンの場合は通塔 8 時間まで、通塔時間に伴う脱水素生成物の収率が著しく向上する、触媒活性の向上が見られた。したがって、イソブタンの接触脱水素反応に見られた通塔時間に伴う活性改善挙動は他のアルカンにおいても検出することが可能である。x 値を数%にすると、エタン、プロパンおよびイソブタンの場合とも、通塔時間に伴って触媒活性は減少した。通常の接触脱水素反応では、x の値が 5%程度までであるので、Fig. 1 のような活性改善挙動が報告されていなかったと判断できる。Fig. 1 から明らかなように、通塔時間が長くなりすぎると、過剰に形成される炭素析出の影響により、活性は下がった。また、同様に x=30 %以上となると、通塔初期から過剰の炭素析出ができたため、触媒活性は発現しなかった。したがって、このような活性改善挙動に相応しい x 値があると判断できる。

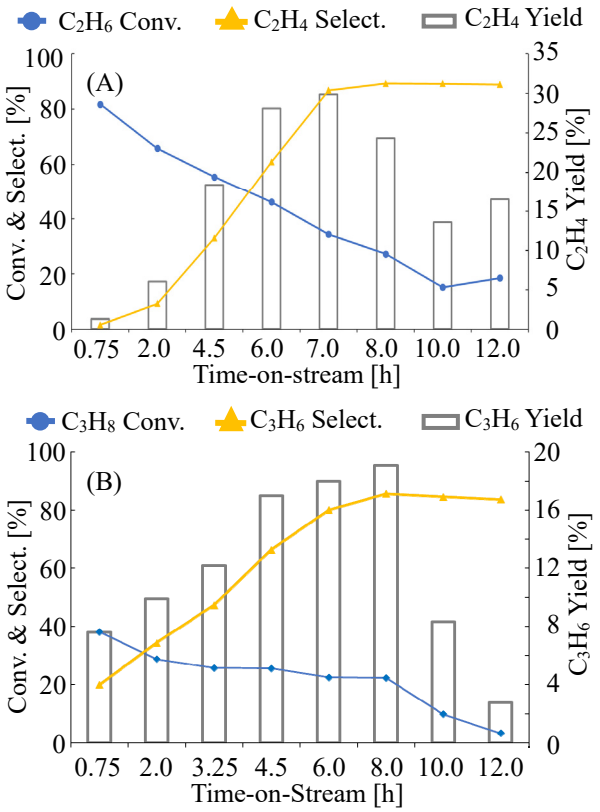


Fig. 1 The dehydrogenation of (A) ethane on NiO(18)/γ-Al_2O_3 at 923 K and that of (B) propane on NiO(15)/γ-Al_2O_3 at 823 K

NiO(x)/γ-Al_2O_3 の反応前後を XRD 分析すると、反応前には NiO とγ-Al_2O_3 によるシグナルが、一方、反応後には金属 Ni、C およびγ-Al_2O_3 によるシグナルが観測される。つまり、Fig. 1 の結果は、NiO または金属 Ni の触媒活性を反映しているのか不明である。そこで、Fig. 1 で用いた触媒を用いて、通塔 5、15、30 分の触媒活性を検討した。通塔 5 分では、NiO からの酸素引抜きを伴う酸化脱水素の寄与が多く、触媒活性は著しく高い。通塔 15 分後には、それぞれのアルケンの収率は激減し、通塔 30 分後には活性が復元する。XRD では、通塔 5 分後には NiO によるシグナルが検出されるが、通塔 15 分後以降には、金属 Ni のみが検出される。したがって、Fig. 1 の結果は、金属 Ni 触媒の活性を反映していることになる。

1) Sugiyama, S., Oribe, K., Endo, S., Yoshida, T., Shimoda, N., Katoh, M., Kato, Y., Ninomiya, W., *J. Chem. Eng. Japan*, **54**, 35 (2021).
2) Sugiyama, S., Yoshida, T., Shimoda, N., Ueki, T., Kato, Y., Ninomiya, W., *J. Chem. Eng. Japan*, **55**, 248 (2022).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

電場触媒反応による低温プロパン脱水素反応

（高知大）○住吉虹輝（すみよしこうき）・上田忠治（うえだただはる）・小河脩平（おごうしゅうへい）

1. 緒 言

プロピレンは，ポリマーやファインケミカル製品の製造に利用される工業的に重要な基礎化学物質の一つであり，世界的にその需要は高まっている。プロパン脱水素反応は，プロピレン需要を満たす”on-purpose”な方法として期待されている [1]。既報のプロパン脱水素反応では Pt 系や Cr_2O_3 系の触媒十分な活性を得るために，600°C という高温で反応させている [1]。しかし，高温条件下の反応では，金属微粒子の凝集や炭素析出が生じることで，触媒の失活が短期間で起こることが課題である [1]。低温において既報の触媒システムを適用しても，プロパン脱水素の平衡転化率はほぼ 0%であり，そのギブス自由エネルギー変化も正である。この問題点を解決するためには，低温でプロピレンを生産できる触媒システムを開発する必要がある。そのため，光や電場等の外部エネルギーを投入することによって，ギブス自由エネルギー変化を負にする必要がある [2]。電場を外部エネルギーとして投入する電場触媒反応では，アルカンの C-H 結合解離を含む触媒反応の低温化が報告されている [1,3]。本研究では，脱水素に活性のある Pt を担持した触媒を用いて，低温電場中でのプロパン脱水素反応に高い活性と選択性を持つ触媒の開発を目指した。

2. 実 験

触媒担体として，触媒学会参照触媒の CeO_2 (JRC-CEO-1) および，錯体重合法で調製した $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ (x = 0.25, 0.50, 0.75) を用いた。Pt 前駆体として $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ を用い，Pt 担持量が 3 wt%になるように含浸法で担持した。調製した触媒の構造は，XRD で分析した。触媒反応は固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒量は 200 mg とし，触媒層の上下をステンレス電極で挟み，定電流(DC)を流した。触媒反応前に触媒を 300°C で 30 分間還元した。その後，Ar 雰囲気下で反応温度（250°C）まで下げた。反応ガスは雰囲気圧力 0.1 MPa で C_3H_8 : Ar = 1 : 1 (総ガス流量 20 mL min^{-1})にした。反応したガスは，GC-FID で分析した。

3. 結果および考察

3wt%Pt/CeO_2，3wt%$Pt/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ (x = 0.25, 0.50, 0.75)を用いてプロパン脱水素反応を行った。その結果，Pt/CeO_2 を用いた電場触媒反応における C_3H_8 転化率と電力の関係を Fig. 1 に，投入電力 0.6 W における各触媒の C_3H_8 転化率を Fig. 2 に示す。Pt/CeO_2 を用いて，電場の効果を調べたところ，電場なしの時(0 W)の C_3H_8 転化率は 0.43%だが，0.6 W の電力を投入すると C_3H_8 転化率は 1.03%になり，300°C での平衡転化率(0.55%)を上回った。また，投入電力が 0.4 W と 0.8 W では，C_3H_8 転化率は，それぞれ 0.76%と 1.22%になった。このことから，電場触媒反応において C_3H_8 転化率は，投入電力に依存することがわかる。次に，$Pt/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ を用い，投入電力を 0.6 W に固定して担体の影響を調べた。電場の印加によって，どの触媒も平衡転化率を上回った。また，Zr の導入量が多くなるほど転化率が高くなり，$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ を担体にした触媒が C_3H_8 転化率 1.32%で最も高かった。

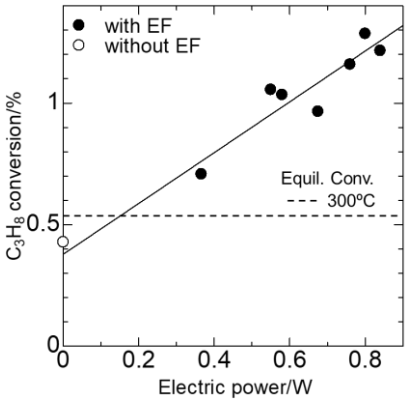


Fig. 1 Pt/CeO_2 を用いた電場触媒反応によるプロパン脱水素反応での C_3H_8 転化率と電力の関係.

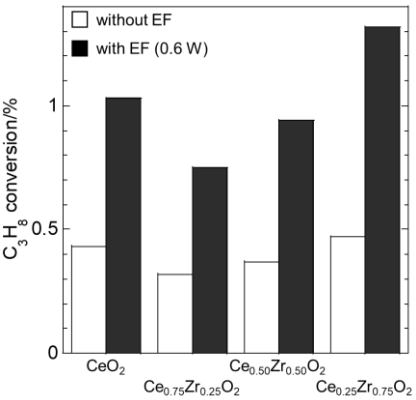


Fig. 2 種々の Pt 担持触媒を用いた電場存在下／非存在下におけるプロパン脱水素反応の C_3H_8 転化率.

1) J. Zhang, R. Ma, H. Ham, K. Shimizu, S. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc. Au*, 2021, *1*, 1688.
2) S. Ogo, Y. Sekine, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 2019, 62. *6*, 264.
3) K. Takise, A. Sato, K. Murakami, S. Ogo, J. G. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine, *RSC Adv.*, 2019, *9*, 5918.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

環状 C5 成分の脱水素反応による シクロペンタジエン製造のための担持 Pt 系触媒の開発

(埼玉大) ○浮田 龍一, 平原 実留, 荻原 仁志, 黒川 秀樹

1.緒 言

シクロペンタジエンは,優れた光学特性を有するシクロオレフィン系ポリマーの原料として用いられる.[1] このポリマーは,液晶テレビやスマートフォンのカメラレンズ材料として用いられ,今後需要の増加が予測されている.

当研究室では,*n*-ペンタンを原料とした環化脱水素反応によるシクロペンタジエンの効率的な製造を目指している. これまでの研究で反応温度 500～550 ℃,水素共存下での *n*-ペンタン環化脱水素反応において,$Pt/MgAl_2O_4$ 触媒が高い活性を示すことを報告している.[2] 本反応は,環化と脱水素という異なる反応を経由し,複数の中間体が生成する複雑な反応である. また,本反応の反応経路は研究例が少なく未だに不明な部分が多いため,『環化反応』と『環状生成物の脱水素反応』の二つに分けて反応を議論する必要がある.

本研究では後者の反応に着目し,シクロペンタン・シクロペンテン脱水素を効率的に進行させる触媒の開発を目的とし, $Pt/MgAl_2O_4$ および Pt/SiO_2 に対する第二金属成分の添加効果を調査した.

2.実験

$Pt/MgAl_2O_4$ 触媒および Pt/SiO_2 触媒は,$MgAl_2O_4$ または SiO_2 担体に $Pt(NO_3)_2$・$(NH_3)_2$ 溶液を用いて Pt を含浸担持した後,焼成,還元して調製した(SiO_2 系触媒は,還元のみ実施). $PtSn/MgAl_2O_4$ 触媒は,還元前 $Pt/MgAl_2O_4$ に $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液を用いて Sn を含浸担持した後,焼成,Na^+除去,還元して調製した. $PtSn/SiO_2$ 触媒は,SiO_2 担体に Sn を含浸担持した後,焼成,Na^+除去を行った.さらに Pt を含浸担持,還元して調製した. 各触媒の Pt 担持量は 1 wt% , Sn/Pt 比は 4 となるように調製した.

シクロペンタン・シクロペンテン脱水素反応には,流通式反応装置を用いた. 触媒量は 0.50 g ,反応温度は 500 ℃,前処理として 1 h の水素還元を行った. 試料供給 mol 比は,原料：H_2：He = 1：2：2 とした.

3.結果および考察

$Pt/MgAl_2O_4$, $PtSn/MgAl_2O_4$, Pt/SiO_2, $PtSn/SiO_2$ 触媒を用いて,シクロペンタン脱水素反応(3.5 h)を実施した. Fig.1 に各触媒の反応開始 90 min における収率を示す. Fig.2 に TG-DTA 測定より算出した反応後触媒のコーク堆積量を示す.

Fig.1 より,すべての触媒においてシクロペンテンとシクロペンタジエンの生成比は 1:1 に近いことが分かる. これは平衡計算より算出された 500 ℃における両者の組成比と一致する. この結果より,シクロペンテン脱水素によるシクロペンタジエン生成が容易に進行することが明らかになった.

第二金属成分の添加効果：$Pt/MgAl_2O_4$ 触媒に第二金属成分として Sn を添加すると,直鎖生成物の収率が大幅に減少した(7.0→0.3 %). 一方で目的生成物であるシクロペンタジエンの収率は約 1.4 倍に増加した(9.7→13.4%). この結果は,PtSn 合金が Pt に比べて環状生成物の開環反応を抑制し,脱水素反応を優位に進行させたことを示唆している.

担体の効果：$Pt/MgAl_2O_4$ 触媒の担体を SiO_2 に変更すると,コーク堆積量が減少した(3.9→0.8 wt%). また,シクロペンタジエン収率は約 1.3 倍に増加した(9.7→12.6 %). これは,酸点の少ない担体を用いることでシクロペンタジエンからコークが生成する副反応が抑制されたためであると言える.

総括：SiO_2 担体への変更と Sn 添加の両方を行うと,シクロペンタジエン収率は従来触媒($Pt/MgAl_2O_4$)の約 2 倍に増加した(9.7→19.0 %). 本検討より,シクロペンタン脱水素において高効率にシクロペンタジエンを得るには,Sn 添加を行い環状生成物の開環反応を抑制すること,酸点の少ない SiO_2 担体を用いてコーク生成を抑制することが効果的であると明らかになった.

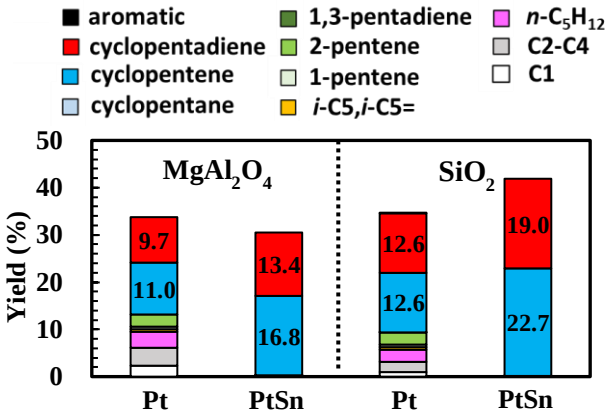


Fig.1 Yield of each catalyst (Feed：cyclopentane)

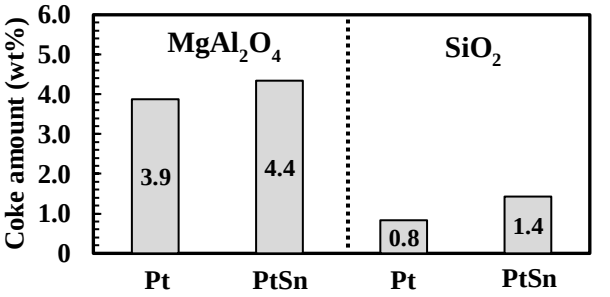


Fig.2 Coke amount of each catalyst (Feed：cyclopentane)

1) Y, Harauchi et al. kobunshi ronbunshu, 75, 477-485 (2018).
2) M, Komuro et al. TOCAT9, P1090, (2022).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

シリカ担持 Ir 触媒によるメチルシクロペンタンの加水素分解

（横浜国大）○稲垣 怜史・前川 裕城・若月 陸人・窪田 好浩

1. 緒言

水素エネルギーキャリアの1つに，メチルシクロヘキサン (MCH) ートルエン相互変換系が挙げられる．MCH から水素とトルエンへの触媒反応で，MCH の異性化によってジメチルシクロペンタン (DMCP) 類，エチルシクロペンタン (ECP) などの五員環化合物が微量に副生し系内に蓄積することでキャリアの利用効率が低下してしまう．五員環化合物の代表例としてメチルシクロペンタン (MCP) がよく取り上げられており，その加水素分解 (hydrogenolysis) に対して Ir，Rh などが触媒として活性を示すことが知られている [1–3]．したがって，MCH 過剰存在下で五員環化合物の選択的な加水素分解によって，沸点が大きく異なる成分へ変換することで分留プロセスの省エネルギー化が期待できる．

本研究では，MCP および ECP をモデル基質として，Ir/SiO_2 触媒による過剰量の MCH の存在下での五員環化合物の選択的な加水素分解を検討した．

2. 実験

Fumed silica (Aerosil 380) を担体とし，0.5, 1.0, 2.0 wt%となるように Ir 源（$IrCl_3$ 水溶液）を蒸発乾固法で含浸担持した．乾燥後，H_2 流通下 400°C で 5 h 還元処理して Ir/SiO_2 を得た．

MCH 共存下での MCP および ECP の加水素分解は固定床流通反応装置を用いて実施した．触媒 約 200 mg を石英管に充填し，H_2 流通下 400°C で 1 h 前処理を行った．キャリアガスに H_2 を用い，H_2 : MCP（または ECP）: MCH = 30 : 0.1 : 0.9 の混合ガスを流通して 200°C で反応を実施した．生成物は 60 min おきにサンプリングし，GC (FID) で分析した．

3. 結果・考察

調製した Ir/SiO_2 触媒を TEM で観察したところ，Ir 粒子の大きさは 1.8–2.4 nm であった．一方，CO パルス測定から見積もられる粒子径は 2–3 nm であり，TEM の結果と概ね一致した．

Fig. 1 に MCH 共存下での MCP の加水素分解の反応結果を示す．Ir 担持量によらず，どの触媒でも少量の MCP の加水素分解が十分進行するのに対して，過剰量の MCH の反応はほとんど進行しなかった．つまり Ir は MCP を選択的に加水素分解する優れた触媒であることがわかった．生成物分布を見ると MCP の転化率が高い場合でもヘキサン異性体が主生成物であり，Ir 触媒では開環反応が優先して進行することが確かめられた．また MCP の転化率の増加とともに C1–C5 パラフィンの選択率が増えることから，開環生成物であるヘキサン異性体が逐次的に加水素分解すると考えられる．

Ir/SiO_2 触媒では MCH 共存下でも ECP の加水素分解に由来する 3-エチルペンタンが多く生成したことから，Ir によって ECP の選択的な加水素分解も進行することが明らかとなった．

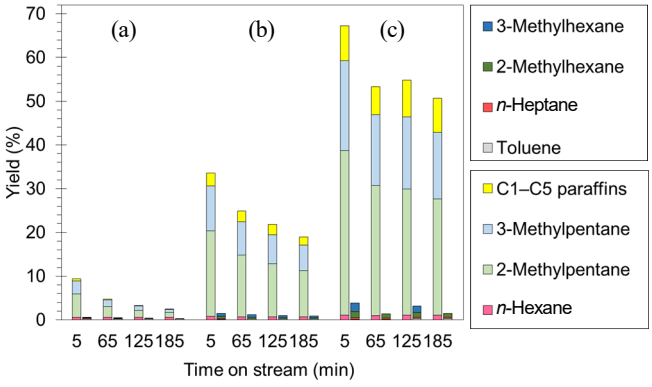


Fig. 1 Hydrogenolysis of MCP within abundant MCH (H_2 : MCP : MCH = 30 : 0.1 : 0.9) at 200°C over (a) 0.5wt%-Ir/SiO_2 (201 mg), (b) 1wt%-Ir/SiO_2 (202 mg), and (b) 2wt%-Ir/SiO_2 (204 mg). Left bars on each time on stream are corresponding to the products from MCP, and right bars the products from MCH.

1) Z. Paal *et al.*, *Nature*, **267**, 236 (1977)
2) G.B. McVicker *et al.*, *J. Catal.*, **210**, 137 (2002)
3) P. Samoila *et al.*, *Appl. Catal. A*, **369**, 104 (2009)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Methane reaction catalysts

[2C01-2C04] Methane reaction catalysts (1)

Chair:Wataru Ueda(Kanagawa Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:15 AM Room-C (12B Conf. room)

[2C01] [Invited] Considering the survival of oil industries in a turbulent environment such as climate change and decarbonization

○Masaru Ihara[1] (1. JOGMEC)

9:00 AM - 9:30 AM

[2C02] Liquid metal indium catalyst for dehydrogenative conversion of methane

○Shoji Iguchi[1], Yuta Nishikawa[1], Ayumi Nakaya[1], Ayako Suzuki[1], Kiyotaka Asakura[2], Ichiro Yamanaka[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Hokkaido University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2C03] Dehydrogenative coupling of methane on Pt catalysts

○Hitoshi Ogihara[1], Tatsuki Tomono[1], Riku Takamura[1], Hideki Kurokawa[1] (1. Saitama University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2C04] *Rooted* catalysis centre for long-term stable carbon dioxide reforming of methane

○Shusaku Shoji[8], Xiaobo Peng[9], Ryo Watanabe[4], Yuta Yamamoto[5], Tomoharu Tokunaga[5], Ayako Hashimoto[1,7], Shigenori Ueda[1], Choji Fukuhara[4], Masahiro Miyauchi[2], Takeshi Fujita[3], Hideki Abe[1,6] (1. National Institute for Materials Science, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. Kochi University of Technology, 4. Shizuoka University, 5. Nagoya University, 6. Sitama University, 7. Tsukuba University, 8. Cornell University, 9. Fuzhou University)

10:00 AM - 10:15 AM

©The Japan Petroleum Institute

2C01 気候変動、脱炭素と激動する環境下での石油産業のサバイバルを考える

Considering the survival of oil industries in a turbulent environment such as climate change and decarbonization

（石油天然ガス・金属鉱物資源機構） ○伊原　賢（いはら　まさる）

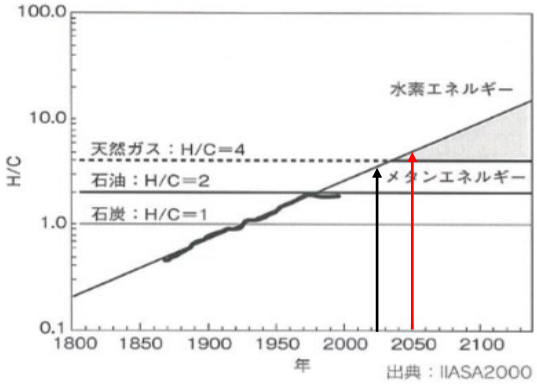
環境に重大かつ不可逆的な影響を及ぼす仮説上の恐れがある場合、科学的に因果関係が十分証明されていない状況でも、それへの対策の実施を要請する考え方は「予防原則」と呼ばれる。この原則にのっとり、「地球環境には危機が迫っている」とよく言われる。これは本当だろうか。将来については悲観するのが賢いと思われる風潮があるが、妥当なのだろうか。悲観論は昔からあった。しかし実際のところは、過去数世紀にわたる統計を見ると、化石燃料を中心としたエネルギーの利活用により、環境は改善し、人々の暮らしは快適になった。大気汚染は減り、水質はきれいになり、廃棄物は管理されるようになった。栄養状態は良くなり、寿命は延び、健康状態は良くなった。労働時間は減り、教育が受けられるようになった。経済的に豊かになるにつれ、政治や社会も改善した。暴力は減り、基本的人権は多くの国で保障されるようになり、戦争による死者も減った。

さて、大気中の CO2 濃度は江戸時代末の 1850 年頃に比べて約 1.5 倍の 410ppm 近く（Mauna Loa Observed CO2）になった。この間、地球の気温は約 1℃上がった。仮にこれまでの温暖化の原因が全て CO2 とすると、あと 1℃上がるのは CO2 濃度がさらに 1.5 倍の 620ppm になった時である。だがこれは国際エネルギー機関 IEA の予測に基づけば、2019 年以降に温暖化対策を強化しないとしても 2090 年ごろになる。これまで 1℃の上昇があったのに災害の激甚化など観測されなかったのだから 70 年かけてあと 1℃の上昇で急に大惨事になるとは考えにくい。

そもそも人類が毎年排出する CO2 の半分は海洋や陸地に吸収され、排出を半分にすれば大気中の濃度上昇は止まり、温暖化ほとんど止まる。気候変動枠組み条約はこの「濃度安定化」を目標にしていたが、国際政治の中でゴールポストが動かされ、CO2 ゼロという実現不可能な目標が掲げられた。

温暖化のリスクを温暖化「対策」のリスクと比較すると、2050 年 CO2 ゼロという極端な目標は全く正当化できない。日本が温暖化「対策」として CO2 ゼロ達成に向けこのまま脱炭素に邁進すれば、製造業は崩壊し、国力が失われ脆弱になり、中国に乗じる隙を与えるだろうと考えている。

一方、世界は現在の石油・天然ガス中心の構成から 2050 年に向けて水素エネルギー社会への移行を目指しているところである。

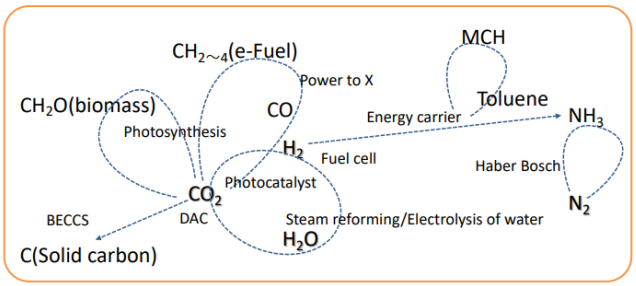


一次エネルギーにおける水素と炭素の比（H/C）の推移

近年メディアでの登場回数が急速に増えた用語「脱炭素」という表現に違和感を覚える。CO2 など「温室効果ガス」の排出削減を巡るニュースで使われる言葉だ。私たちは炭素化合物で出来ている。「タンパク質」、「脂質」、「遺伝情報を担う DNA」ほかは、人の体に不可欠な物質である。「脱炭素」という表現は，生物界をあまねく循環する炭素を「脱」の対象にするかのように響くのである。標語と化し，乱用される心配が危惧される。

自然界における人間の営みに関わる物質循環を考えた場合、圧倒的に量が多い元素は水素・酸素・炭素・窒素である。それをコントロールする次のような技術体系を見れば、近年進化しているデータ科学、計算科学、計測技術などと連携することによって、これまでに蓄積された触媒に関する経験知を非連続的に飛躍させることが重要である。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.



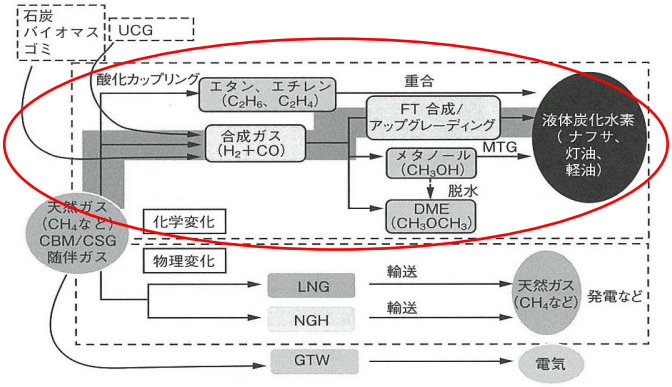
水素・酸素・炭素・窒素の循環技術体系

そういう技術開発に貢献してきた石油産業を CO2 の多量排出者として、悪者扱いして潰してしまってはならない。次の脱炭素社会における新しいヒーローへと変貌させる支援をすることこそ、世界の脱炭素化社会へ向けた基本シグナルであると思う。

気候変動、脱炭素、エネルギー転換（EX）、地政学、油価変動、コロナ禍と激動する環境下での、石油産業のような炭素集約型ビジネスのトランジションには、コストやイノベーションが欠かせず、長い対応時間も必要となる。加えて、石油産業は現在、経済と雇用を支えている。これら諸事情を考慮すると、適正なトランジションファイナンスで、メタン革新触媒といった新価値創出によって、脱炭素化へのプロセスを後押しすることが重要となろう。

さて、シェール革命で天然ガスの供給余力が顕在化している米国では、GTL（天然ガスの液体燃料化）のみならず、石炭を原料とする CTL（石炭の液体燃料化）や石炭直接液化法といった経路からも液体炭化水素を製造できるポジションにある。天然ガスや石炭を燃やして発電する以外に化学品に変えると環境にも配慮し、かつ生活水準も上がると言う訳だ。

メタンなどのアルカンガス資源を直接、化成品などに変換するプロセスは難度が高く、メタンの改質によって生成する合成ガスを経由するなどの間接的なプロセスを利用しているのが現状だ（下図）。



UCG＝石炭地下ガス化、CBM/CSG＝炭層ガス、NGH＝天然ガスのハイドレート化、GTW＝ガスの電力変換送電
出所：「天然ガスシフトの時代」 日刊工業新聞社 2012 年 12 月

クリーンな液体燃料への期待

「メタンの C–H 結合を容易に活性化させる」という高難度の課題を克服するには、高度な触媒技術を生み出す取り組みが必要となる。そのためには、近年進化しているデータ科学、計算化学、計測技術などと連携することによって、今まで蓄積された触媒に関する経験知を飛躍させることが重要となろう。高付加価値品（潤滑油やワックス、化学品など）の収率を大幅に上げ、従来の石油製品による高付加価値財の市場を置き換えることが目標となろう。

その実現のためには、難度が高いメタンを反応基質とする研究が基軸に据えられ、エタンやプロパンなどの低級アルカンを反応基質とする反応については、既知の方法に比べ圧倒的に高活性・高選択性を目指す革新的な触媒研究が求められよう。

国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）の戦略的創造研究推進事業（Core Research for Evolutionary Science and Technology：CREST）では、以下に示す 12 件の具体的な研究が進行中である。

① 高効率メタン転換へのナノ相分離触媒の創成
② 酵素原子シャトルによるメタン選択酸化反応プロセス開発
③ メタンによる直接メチル化触媒技術の創出
④ 超臨界メタンを基質兼媒質とした均一系・不均一系触媒プロセスの開発
⑤ 後周期遷移金属オキシラジカル錯体によるメタンの酸化反応
⑥ 合成生物学によるメタン酸化触媒の創成
⑦ 生体触媒の誤作動状態を利用するメタンの直接的メタノール変換
⑧ 反応場分離を利用したメタン資源化触媒の創成
⑨ メタンから低級オレフィンへの直接転換を可能にする金属超微粒子を担持した複合酸化物触媒材料の創製
⑩ 計算科学が先導するメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成
⑪ 実験・計算・データ科学の統合によるメタン変換触媒の探索・発見と反応機構の解明・制御
⑫ 原子分解能その場観察解析に基づく触媒機能の原理解明と革新的触媒創製

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

これらの研究成果が天然ガスサプライチェーンの充実、天然ガスの利用技術の普及につながるのか、メタン化学の復活に期待したい。

過去に進歩したからといって、将来もそうだという保障はない。だが、結果については楽観する方が妥当である。過去にも様々なリスクがあったものの、それに賢明に対処したおかげで今日の社会があるのだから。むやみに悲観的にならず、自信を持って課題に取り組めば、これまでずっとそうだったように、将来もきっと良くなる。

了

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

液体金属インジウム触媒によるメタン脱水素多量化反応

（東工大*・北海道大**）○井口 翔之*・西川 佑太*・中谷 鮎美*
鈴木 綾子*・朝倉 清高**・山中 一郎*

1. 緒言

天然ガスの主成分である CH_4 は埋蔵量が豊富な化石資源であるが，CH_4 分子の化学的安定性が高いことから，主に燃料として利用されている．CH_4 を炭素資源として化学的に有効利用し，有用化合物へ効率よく転換できれば有意義である．我々は，SiO_2 担持インジウム触媒（以下，In/SiO_2 触媒）が CH_4 の脱水素多量化反応に活性を示し，オレフィンや芳香族が生成することを報告した [1]．本研究では，液体状態の In 金属が CH_4 を活性化する作用機構について，同位体実験や *in-situ* XAFS により検討した．

2. 実験

In/SiO_2 触媒は含浸法により調製した．SiO_2 担体に $In(NO_3)_3{\cdot}nH_2O$ を含浸担持し，空気焼成後，H_2 還元して In/SiO_2 触媒を得た．同位体実験は，固定床流通型反応装置を用いて，1073 K に保持した触媒層に 100% CH_4 ガスを流通させながら，D_2 ガスをパルス導入した．反応管の出口ガスをオンライン Q-MS で分析し，H-D 交換生成物（HD：m/z = 3, CH_3D：m/z = 17）を分析した．*in-situ* XAFS 実験は，PFAR-NW10A において実施した．石英ガラス製セルの中央に In/SiO_2 触媒のペレットを設置し，100% CH_4 ガスを 10 mL/min で流通させた．X 線窓には VESPEL 樹脂を用いた．室温から 1173 K まで 10 K/min で昇温しながら，XAFS スペクトルを透過法で 40 秒毎に測定した．また，同時に出口ガスに含まれる生成物をオンライン Q-MS で分析した．

3. 結果と考察

これまでの研究により，液体状態の In 金属が CH_4 活性化作用を持つことが強く示唆されている [2]．また，量子化学計算の結果，高温状態の不安定な In 金属表面において，CH_4 の C-H 結合が開裂して In-CH_3 種と In-H 種が生成し，In-CH_3 種どうしのカップリングにより C_2H_6 が生成する反応パスが提案されている [2]．一方，1073 K において，In/SiO_2 触媒を用いて CH_4 と D_2 による H-D 交換反応を行ったところ，HD (m/z = 3) と CH_3D (m/z = 17) の生成量が，SiO_2 と比較して顕著に増加することを見出した．つまり，液体 In 金属の触媒作用により H-D 交換反応が促進されていると言える．また，H_2 と CD_4 による H-D 交換反応の場合にも，HD と CD_3H (m/z = 19) の生成が液体 In 金属の触媒作用により促進された．以上の結果より，量子化学計算が示した通り，液体 In 金属の表面に生じた In-CH_3 種のカップリングにより C_2H_6 が生成すると結論した．オレフィンや芳香族は，逐次的な C_2H_6 の熱活性化により生成すると考えられる．

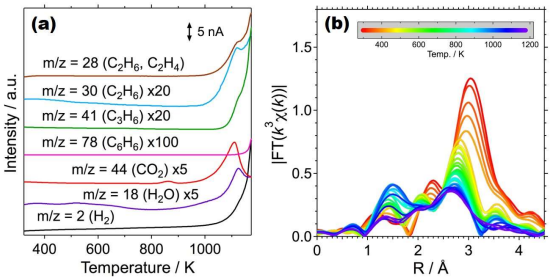


Fig. 1 (a) Q-MS profile of outlet gas and (b) In K-edge FT-EXAFS spectra of In/SiO_2 catalysts in *in-situ* XAFS measurement during the CH_4-TPR.

Fig.1 に，*in-situ* XAFS 実験における CH_4-TPR プロファイルと In K 端 FT-EXAFS スペクトルを示す．CH_4-TPR プロファイルは実験室での測定結果と合致しており，作用状態の In/SiO_2 触媒を分析できている．また，室温における XAFS スペクトルは，*ex-situ* で測定した In/SiO_2 触媒のスペクトルと一致した．3 Å 付近の In-In 結合に由来するピークは，昇温に伴い，強度が低下すると同時にわずかに動径距離が低下した．これは，熱振動の影響に加えて，In 金属の溶解により結晶構造が変化したことに起因する．一方，1.5 Å 付近のピーク強度を解析すると，昇温に伴いピークが増大し，950 K を境にして，50 K 程度の間に急激にピークが消失することを見出した．また，950 K 以上の温度域におけるピーク消失と同時に CO_2 (m/z = 44) の生成が確認でき，CO_2 生成に続くようにして炭化水素類の生成が進行することが分かった．さらに，1.5 Å 付近の顕著なピーク強度の変化は，CH_4 雰囲気下でのみ観察され，He 雰囲気や H_2 雰囲気の場合には確認できなかった．つまり，CH_4 雰囲気下での昇温中に，液体 In 金属の表面に In-C 結合が形成され，In-C 結合が分解除去されることにより，CH_4 を活性化可能な In 金属の清浄表面が現れると考えられる [3]．

PFAR-NW10A における *in-situ* XAFS 実験は，課題番号 2018G615, 2021G008 により実施した．また，石英製 *in-situ* XAFS セルは，北海道大学触媒科学研究センター技術部門において作製していただいた．

1) Y. Nishikawa et al., *ChemistrySelect,* **2017**, *2*, 4572.
2) Y. Ohtsuka et al, *J. Phys. Chem. A*, **2019**, *123*, 8907; Y. Nishikawa et al., *ACS Omega*, **2020**, *5*, 28158.
3) U. Kashaboina et al., *Chem. Lett.*, **2019**, *48*, 1145.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

担持 Pt 触媒を用いたメタン脱水素カップリング反応

(埼玉大) ○荻原仁志（おぎはらひとし），友野 樹（ともの たつき），髙村 陸（たかむら りく），黒川秀樹（くろかわひでき）

1. 緒 言

石油に代わる化石資源として天然ガスの利活用が注目されている。そこで天然ガスの主成分であるメタンを基礎化学品に直接転換することを目的にして，メタンのカップリングや芳香族化に向けた触媒プロセスの研究が盛んに行われている。我々は，担持Pt触媒がメタンのカップリングに活性を示すことを見出している[1]。担持Pt触媒を用いたメタンカップリング反応ではメタンの過剰な脱水素で生成する炭素（コーク）による触媒失活が課題であったが，メタンに微量の水素を共存させることで触媒の失活が抑制されることを明らかにしている[2]。

本発表では，Pt/Al_2O_3触媒上での水素共存下のメタンカップリング挙動について，反応解析と触媒のキャラクタリゼーションに基づき，議論する。

2. 実 験

Pt/Al_2O_3触媒を含浸法で調製した。メタンカップリング反応は常圧固定床流通式反応装置で行った。反応温度は600℃，触媒量は0.1 gである。反応ガスは純CH_4，あるいはCH_4/H_2混合ガスである。CH_4流量は20 mL min^{-1}，H_2流量は1 mL min^{-1}とした。CH_4とH_2はGC-TCD，低級炭化水素類と芳香族化合物はGC-FIDで経時的に定量した。触媒のキャラクタリゼーションとして，XRD, TG, TEM, XAFS, IR, XPSを用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に CH_4 のみ，あるいは CH_4/H_2 混合ガスを 1wt% Pt/Al_2O_3 触媒に流通させたときの，C2 炭化水素の生成速度の経時変化を示す。CH_4 のみでは 3 時間程度で C2 炭化水素がほとんど生成しなくなったことから，触媒が失活したことがわかる。一方，微量の水素を共存させると安定してメタンカップリングが進行し，24 時間にわたって約 8 µmol min^{-1} g_{cat}^{-1} 以上の C2 炭化水素生成速度を示した。24 時間後において，C2 と芳香族の選択率は約 70%，コーク選択率は約 20%であり，コーク生成を抑制しながら，炭化水素類を生成したことがわかる。反応後の触媒の TG 測定から，メタンへの水素の添加により触媒上への炭素析出が抑制されることがわかった。つまり，水素が共存することでメタンの過剰な脱水素が進行しにくくなり，コーク析出による触媒の失活が抑制されたと考えられる。水素共存下で 24 時間のメタンカップリングを行った触媒ついて，TEM および XAFS による解析を行った。その結果，反応後において Pt 粒子はシンタリングしておらず，Pt の局所構造にも大きな変化はなかった。

水素共存下でのメタン脱水素挙動は Pt/Al_2O_3 触媒の Pt 担持量に強く依存した。Pt 担持量が高くなるほど，コーク生成が優勢になり，カップリングが進行しにくくなった。XRD や CO 化学吸着測定より，担持量が高くなるほど，Pt 粒子径が大きくなることが示された。つまり水素共存下でメタンカップリングを進行させるには，粒子径の小さい Pt が望ましいことがわかった。

Fig. 2 に CH_4/H_2 混合ガス接触前後の 10wt% Pt/Al_2O_3 の XPS を示す。反応後に Pt と Al のピークが減少しており，触媒上への炭素析出が示唆される。Pt 担持量の異なる触媒について，反応前後の $Pt\ 4f_{7/2}$ のピーク面積の減少率を評価した。1, 3, 5, 10 wt% Pt/Al_2O_3 触媒でそれぞれ，54, 55, 85, 87%であった。この結果より，Pt 担持量の高い触媒ほど，反応後に Pt 4f のピークが小さくなっていることがわかる。つまり，Pt 担持量が低い（粒子径が小さい）ほど，炭素析出が起こりにくいため，安定的にメタンカップリングが進行することが示唆された。

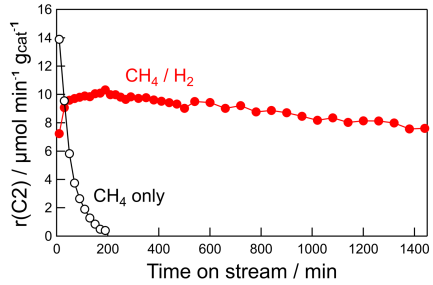


Fig. 1 CH_4 のみ，CH_4/H_2 混合ガスを 1wt% Pt/Al_2O_3 に流通したときの C2 炭化水素の経時変化.

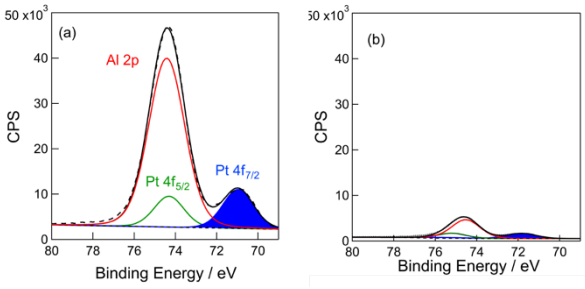


Fig. 2 CH_4/H_2 混合ガスを接触させる(a)前と(b)後の 10wt% Pt/Al_2O_3 の XPS.

1) 髙村, 荻原ら, 第 126 回触媒討論会 A, 1I19 (2020)
2) 友野, 荻原ら, 第 130 回触媒討論会 A, 1D07 (2022)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

根留触媒による低温乾式メタン転換

（Cornell Univ.[1]・Fuzhou Univ.[2]・静岡大[3]・名古屋大[4]・NIMS[5]・東工大[6]・高知工科大[7]・埼玉大学[8]・筑波大学[9]）庄司州作[1]・Peng Xiabo.[2]・渡部 綾[3]・山本悠太[4]，徳永智春[4]・橋本綾子[5,9]・上田茂典[5]・福原長寿[3]・宮内雅浩[6]・藤田武志[7]・○阿部英樹[5,8]

1. 緒言

「乾式メタン転換（Dry Reforming of Methane: DRM）」は、メタン（CH_4）と（CO_2）の混合ガスから、固体触媒の存在下で、合成ガス（水素（H_2）と一酸化炭素（CO）の混合ガス）を得る化学反応である（$CH_4+CO_2=2H_2+2CO$）。CO_2 を原資として利用し、DRM 由来の合成ガスを経由してさまざまな化学製品を製造する合成プロセスと関連材料・技術は、CO_2 大気放出の抑止と経済合理性の両立を実現する点で、小資源国のわが国において特に強く望まれる研究開発領域である。

DRM は、500℃～700℃前後の低温度領域において、複数の固体炭素生成反応（$CH_4\rightarrow C_{solid}+2H_2$; $CO+H_2\rightarrow C_{solid}+H_2O$; $2CO\rightarrow C_{solid}+CO_2$）と競合する。特に触媒表面への固体炭素生成は、それが顕著な場合「コーキング」と呼ばれ、触媒の失活とガス流路の塞栓をもたらす。コーキングを避け、かつ反応促進に十分な熱エネルギー（+247 kJmol^{-1}＜）を供与するため、DRM 触媒と反応システムは通常、800℃～900℃以上の高温度領域で運転される。しかし、高温度領域での長時間運転は、熱凝集による触媒失活と反応容器の劣化をもたらす。

発表者たちは、低温度領域における高効率・長時間安定 DRM の実現を目的に、JST CREST「多様な炭素資源の活用に資する革新的触媒と創出技術 [1]」の一員として、ニッケル（Ni）と酸化イットリウム（Y_2O_3）からなるナノコンポジット触媒の開発をおこなった。

2. 実験

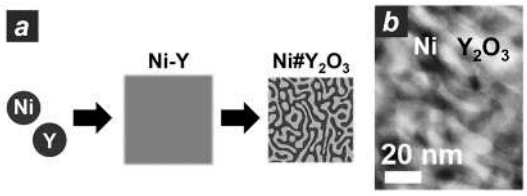


図１．Ni#Y_2O_3 根留触媒の合成プロトコル（*a*）および（*b*）ナノ組織の走査型透過電子顕微鏡像。

極細線状の金属 Ni 相と Y_2O_3 相が植物の毛根のように絡み合う特殊なナノ構造を備えた「根留触媒：Ni#Y_2O_3（ニッケル・ハッシュ・イットリア）を、酸化雰囲気下における合金のナノ相分離現象を利用して合成した（図１）。ニッケル・イットリウム合金（NiY）粉末（粒径＜50 μm）を一酸化炭素・酸素混合気流下で600℃に加熱することにより、Ni 相を金属状態に保ったまま、Y 相を酸化した。NiY 合金表面から内部に向かう酸素拡散の軌跡が、Ni 相と Y_2O_3 相の絡み合い構造を生みだした [2]。

3. 結果および考察

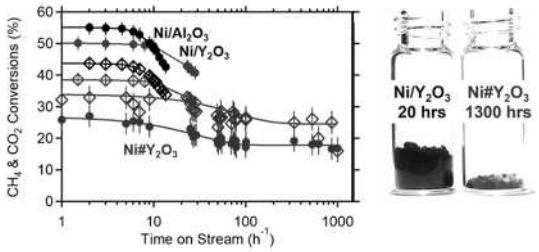


図２．Ni#Y_2O_3 根留触媒、Ni/Al_2O_3 ならびに Ni/Y_2O_3 担持触媒の CH_4 転換率（黒塗り）および CO_2 転換率（白抜き）（*a*）。DRM 触媒機能評価後の Ni/Y_2O_3 触媒および Ni#Y_2O_3 触媒（*b*）。反応条件＝反応管：直径 8 mm 石英管；試料重量 100 mg；ガス流量：100 ml min^{-1}（CH_4:CO_2:Ar=1:1:98）；触媒層温度：450 ℃。

Ni#Y_2O_3 は、ナノ粒子状の金属が酸化物表面に分散・担持された伝統的な「担持触媒：Ni/Y_2O_3」と比較した場合、600℃以下の低温領域において、コーキングを被ることなく、長時間にわたり安定的に DRM を促進した（図２）。

講演では、根留触媒に優れたコーキング耐性をもたらす Ni－Y_2O_3 相ヘテロ界面の反応・熱安定性と炭素・酸素原子交換機能を、雰囲気制御電子顕微鏡による反応その場観測結果と同位体トレーサ実験データに基づいて議論する。

[1]http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/project/1111089/15665669.html
[2]10.1039/C8SC04965C

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Methane reaction catalysts

[2C05-2C08] Methane reaction catalysts (2)

Chair:Hitoshi Ogihara(Saitama Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 10:30 AM - 11:30 AM Room-C (12B Conf. room)

[2C05] *In-situ* STEM observation of Ni/SiO_2 catalysts during dry reforming of methane

○Tomokazu Yamamoto[1], Youichirou Kamawi[1], Junko Matsuda[1], Osamu Nakagoe[2], Koki Urita[2], Syo Matsumura[3] (1. Kyushu University, 2. Nagasaki University, 3. Kurume College)

10:30 AM - 10:45 AM

[2C06] Computational Screening of Bimetallic Alloys for Methane Activation

○Takashi Kamachi[1], Masataka Yoshida[2], Yuta Tsuji[3], Kazunari Yoshizawa[3] (1. Fukuoka Institute of Technology, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. Kyushu University)

10:45 AM - 11:00 AM

[2C07] Propane dehydrogenation over metal hydrides

○Zen Maeno[1], Shunsaku Yasumura[2], Xiaoming Hu[2], Takashi Toyao[2], Ken-ichi Shimizu[2] (1. Kogakuin University, 2. Hokkaido University)

11:00 AM - 11:15 AM

[2C08] Low-temperature oxidation of methane using platinum oxide catalyst and synthesis of hydrogen cyanide using an alumina-supported platinum catalyst

○Atsushi Takagaki[1], Tatsuya Yamasaki[1], Yuta Tsuji[1], Kazunari Yoshizawa[1], Junko Matsuda[1], Tatsumi Ishihara[1], Kyoko Bando[2], Tetsuya Shishido[3] (1. Kyushu University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Tokyo Metropolitan University)

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

シリカ担持ニッケル触媒のメタンドライリフォーミング雰囲気におけるその場 STEM 観察

（九州大*・長崎大**・久留米高専***）○山本 知一*・川見洋一郎*・松田 潤子*
中越 修**・瓜田 幸幾**・松村 晶***

1. 緒言

近年、メタンのドライリフォーミング(DRM)は、温室効果ガスである二酸化炭素を合成ガスに変換する反応として注目されている[1)]。メタンと二酸化炭素は、それぞれ 435 kJ/mol(CH_3-H 結合)および 526 kJ/mol(CO-O 結合)の解離エネルギーを必要とする安定な分子であり、DRM 反応には 800℃～1000℃の高温が必要となる。担持型 Ni 触媒は、DRM に対して優れた活性および選択性を示す一方で、高温においてシンタリングおよび炭素析出に起因して改質活性が低下することが知られており、これらの問題を解決するために酸化物担体の種類など様々な検討がなされている[1), 2)]。触媒活性をさらに向上させ、劣化耐性を有する触媒を実現するには、反応雰囲気における触媒の原子挙動についての理解を深め、高度な触媒設計を行うことが必要である。我々の研究グループでは、反応雰囲気に置かれた触媒の原子挙動を直接視するために MEMS 技術により作製した 30 nm の厚みの SiN_x 窓を持つシリコンチップを隔壁としたガスセル試料ホルダーを用いたその場電子顕微鏡観察システムを開発し、担持型 Ni 触媒のドライリフォーミング雰囲気でのその場観察実験を進めている。本講演では、Ni/SiO_2 触媒に対して行ったその場観察の結果について報告する。

2. 実験

Ni ナノ粒子は、所定量のニッケル(II)アセチルアセトナートおよびトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)をオレイルアミン(OA)溶液に溶解させて 220℃の温度で加熱することにより合成した。Ni ナノ粒子を SiO_2 粉末と湿式混合し、蒸発乾固させた後、300℃で 1 時間の大気焼成を行い触媒試料とした。Ni/SiO_2 試料のその場 STEM 観察は、透過電子顕微鏡 JEM-ARM200F(JEOL)を用いて、圧力 50 kPa の混合ガス（CH_4:CO_2:Ar=2:2:1）を 0.1 sccm の流量で流通させながら、温度を階段状に変化させながら行った。出口ガスの分析は、質量分析器 Prisma Pro GMG250(Pfeiffer Vacuum)を用いて行った。

3. 結果と考察

各温度における Ni/SiO_2 触媒の HAADF-STEM 像を Fig.1 に示す。600℃から 700℃の温度範囲おいて Ni ナノ粒子の形態変化が見られた。700℃以上の温度において球形の Ni 粒子が SiO_2 上を移動しシンタリングが進む様子が観察された。また SiO_2 担体のシンタリングも同時に進行した。質量分析によるガス分析では、800℃の温度から H_2 および CO の生成を示す信号強度の階段状の増大が見られ DRM 反応が進行していることが確認された。DRM 反応雰囲気では金属状態である Ni と SiO_2 担体間の相互作用は非常に弱いと考えられる。

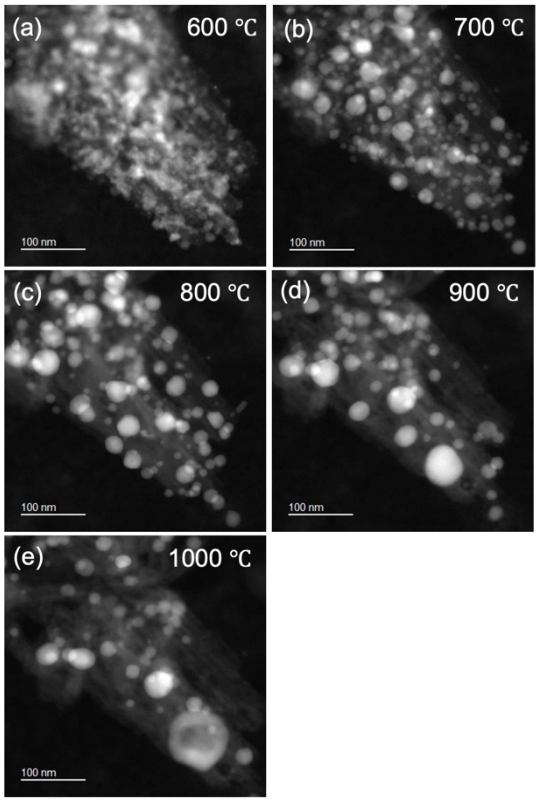


Fig.1 HAADF-STEM images of Ni/SiO_2 catalyst particles at different temperatures.

謝辞

本研究は、JST-CREST(JPMJCR17P3)の支援の下に行われました。

1）W.J Jang *et al.*, *Catal. Today*, **324**, 15 (2019).
2）N.A.K. Aramouni *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **82**, 2570 (2018).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

触媒インフォマティクスによるメタンの活性化を実現する二成分合金の探索

（福岡工業大学*・東京工業大学**・九州大先導研***）○蒲池 高志*・吉田 将隆**・辻 雄太***・吉澤 一成***

1. 緒 言

天然ガスの主成分であるメタンは水蒸気改質(金属触媒と800 ℃以上の高温が必要) により合成ガスに変換され，その後種々の化合物となる．現在のメタン水蒸気改質反応では反応性やコストのために，触媒として主に Ni が使われている．Blaylock 等は DFT 計算により，Ni(111)表面上でのメタンの C-H 結合開裂に伴うエネルギー変化を明らかにした[1]. メタンの最初の C-H 結合開裂の活性化エネルギーは 2 回目，3 回目に比べると高く，CH*が他の中間体に比べて圧倒的に安定である. このため Ni 表面では, エネルギー的に最安定な CH*まで C-H 結合の解離が進むが、この CH*を水蒸気により CO へと酸化することで資源化するとともに，コーキングを防いでいる．メタンを有用な化合物(エチレン，メタノール等) に直接変換できれば，現在の二段階プロセスより経済的および環境的な観点から有利である．反応途中段階の CH3*を CH*よりもエネルギー的に安定にできれば，CH3*の寿命が長くなり，メタノールなどに直接変換される可能性が高まる．我々は，計算が比較的容易で組成により様々な性質を持つ二元合金に着目し，その中から，DFT 法を用いた網羅的な計算とその結果を機械学習などから理解する触媒インフォマティクスにより，表面上で CH3*が CH*よりも安定となる二元合金を探索した.
多岐にわたる二元合金の中から探索を行うために，計算データベースを利用した.

2. 計算方法

計算に用いる合金の構造は第一原理計算によるデータベース AFLOW [2] から取得した．主要な表面における表面エネルギーは CASTEP を用いて計算し，最安定な表面を決定した. CH_3*および CH*の吸着構造は VASP を最適化した. 汎関数は GGA-PBE，擬ポテンシャルは PAW, カットオフエネルギーは 500 eV の条件で行った．CH_3* , CH*, H*の吸着エネルギー E_{ad} (CH_3) , E_{ad} (CH) , E_{ad} (H)を求め,その安定性の差 $\Delta E(CH_3,CH)$を以下の式で計算した.

$$\Delta E(CH_3,CH)= E_{ad}(CH)+2\times E_{ad}(H)+2\times E_{BDE}-E_{ad}(CH_3)$$

ここで E_{BDE} は C-H 結合の解離エネルギーであり，$\Delta E(CH_3,CH)>0$ ならば CH_3*が CH*より安定である. また合金表面上におけるメタンの C-H 結合開裂反応 $CH_4 \rightarrow CH_3^* + H^*$のエンタルピー$\Delta H$ も計算し，この反応が発熱的に進行する（$\Delta H<0$）ことも探索する合金の条件とした.

3. 結果と考察

AFLOW から 310 種類の合金の構造を取得し，最安定な表面とその表面エネルギーを決定した．そのうち 80 種類の合金について，学習データとしてΔH と $\Delta E(CH_3,CH)$を DFT 計算により求めた．それぞれについて表面エネルギー，水素原子の吸着エネルギー，および合金を構成する金属の物質量，原子半径，電気陰性度などの物性値を説明変数として回帰モデルを作成した．この回帰モデルに，学習データとしなかった 230 種類の合金を適用し，ΔH と$\Delta E(CH_3,CH)$の値を予測した．図 1 に、DFT 計算と回帰モデルにより求めたΔH と $\Delta E(CH_3,CH)$の分布を示す．回帰モデルにより$\Delta H<0$ かつ$\Delta E(CH_3,CH)>0$ を満たすと予測された合金が 13 種類あった。これらについて DFT 計算を行ったところ，条件を満たす合金をいくつか見出した．これより，回帰モデルを作成することで効率的な触媒探索をする可能であることが示された[3]．そのひとつである MgPt 合金について，実験グループと協力し，実際に合成およびメタンの酸化カップリング(OCM)の反応性の評価を実施した[4]．その結果，MgPt 合金は Pt に比べて,より低温で C2 生成物が得られること，さらにコーキングが抑制されていることを実証することができた.

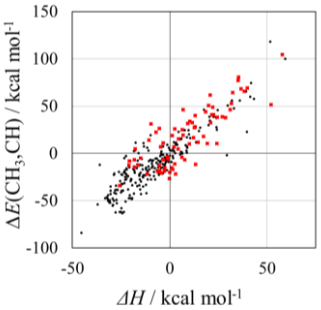


図 1： $\Delta E(CH_3,CH)$とΔH の分布. ■は DFT 計算により求めた学習データ、●は回帰モデルによる予測値を意味している.

[1] D. W. Blaylock, T. Ogura, W. H. Green, G. J. O. Beran, J. Phys. Chem. C, 113, 4898 (2009).
[2] Automatic FLOW for Materials Discovery Home Page. http://aflowlib.org/
[3] T. Kamachi, et al.， J. Comput. Chem. Jpn., 16, 147, (2017)
[4] M. Yoshida, Y. Tsuji, S. Iguchi, H. Nishiguchi, I. Yamanaka, H. Abe, T. Kamachi, K. Yoshizawa, ACS Catalysis 12, 9458, (2022).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

金属水素化物による低級アルカン変換反応

（工学院大*・北海道大**）(工学院大)○前野禅(まえのぜん)*, (北海道大)安村駿作(やすむらしゅんさく)**, 胡笑鳴(こしょうめい)**, 鳥屋尾隆(とやおたかし)**, 清水研一(しみずけんいち)**

1. 緒言

近年、金属水素化物を基盤とする触媒研究が注目を集めている。種々の水素化反応に対して、金属水素化物が有効な担体や触媒であることが明らかにされている。一方で、脱水素反応に対する金属水素化物の触媒研究は、金属や金属酸化物を用いた従来触媒よりも比べて極端に少ない未開拓領域である。

我々は低級アルカン活性化に有効な非貴金属触媒の開発を行う中で、固体表面に生成する金属ヒドリド種をアルカン脱水素反応の活性点とする Pt フリー固体触媒を開発してきた [1]。本研究では、バルク金属水素化物のアルカン脱水素触媒作用を探索したところ、TiH_2 がプロパン脱水素反応を著しく低い活性化エネルギーで促進することを見出した [2]。

2. 実験

TiH_2(< 45 μm、高純度化学研究所)、TiO_2(ST-01 及び TTO-51(N)、石原産業株式会社)、TiN (< 3 μm、Sigma-Aldrich)を用いて、プロパン脱水素反応を行った。常圧固定床流通式反応装置を用い、分析は FID-GC により行った。また、ボールミリング処理は Fritsch P-6 と ZrO_2 ポットを用い、大気非暴露下にて処理時間を変えて行った(TiH_2_BM(X)、X は処理時間を表す)。構造解析は N_2 吸着、*in situ* XRD 及び大気非暴露での XPS 測定により行った。

3. 実験結果および考察

TiH_2 を含む種々の Ti 化合物を用いて、比較的低温である 450 °C にてプロパン脱水素反応を検討した。TiH_2 は脱水素反応を促進し、ボールミル処理により比表面積を増大させると、プロピレン生成速度も増大した(Figure 1)。TiO_2 や TiN ではほとんど反応が進行しなかったことから、水素化物が特異的に低温でプロパン脱水素反応を促進できることが分かった。しかしながら、反応時間の延長に伴い生成速度が低下した。反応前後の XRD 測定から、TiH_2 からの水素放出により Ti metal へ構造が変化した。

次に H_2 共存下でプロパン脱水素反応を検討したところ、H_2 分圧の増大に伴い反応速度が増大することが分かった(Figure 2a)。共存 H_2 あり・なしを周期的に繰り返すと、プロピレン生成速度が可逆的に増大・低下した(Figure 2b)。見かけの活性化エネルギーをアレニウスプロットにより算出したところ、共存 H_2 ありでは 37 kJ/mol であり、工業触媒である PtSn 合金系、Cr 系、Ga 系で報告されている値(約 100 kJ/mol)よりも著しく低かった。H_2 なしでは 180 kJ/mol と求まり、共存 H_2 存在下で高い触媒活性が発現することが分かった。In situ XRD(Figure 2c)により、高温 He 下では完全に H_2 が脱離して Ti metal になるのに対して、10% H_2/He 流通下では一部 H_2 が脱離した TiH や $TiH_{0.85}$ に帰属できる回折パターンが確認された。また、大気非暴露下の XPS 測定からは低原子価 Ti 種の存在が確認された(Figure 2d)。これらのデータは、Ti 水素化物の水素欠陥サイトが反応の活性点として作用している可能性を示唆している。発表では他の第 3、4 族金属水素化物を用いたプロパン脱水素反応を含めて発表する。

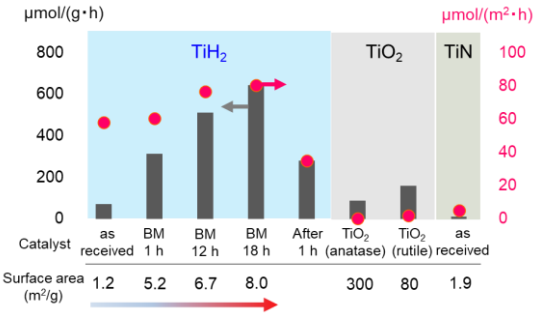


Figure 1. C_3H_6 formation rate in C_3H_8 dehydrogenation over TiH_2 (as received), TiH_2_BM(X) (X: time for ball milling), TiO_2 (anatase and rutile), and TiN. Reaction conditions: 0.1 g of catalyst, 10 mL/min of 10% C_3H_8/He flow, 450 °C.

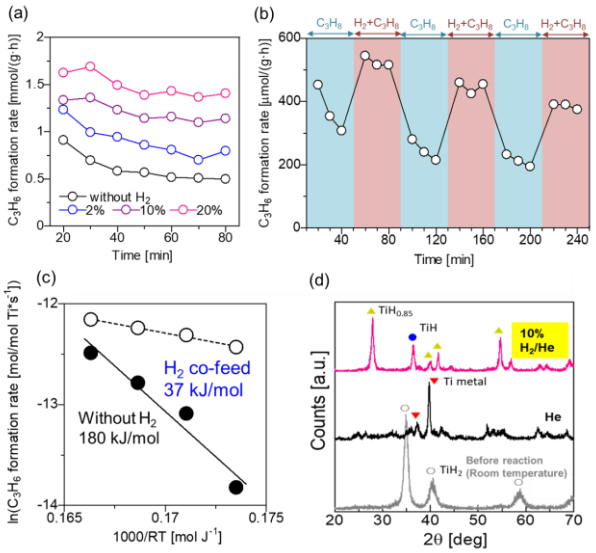


Figure 2. (a) Effect of H_2 co-feeding on C_3H_8 dehydrogenation using TiH_2_BM(18 h). (b) Time profile of C_3H_6 formation rate under controlled C_3H_8/He flow or C_3H_8/H_2/He flow. (c) The Arrhenius plot for C_3H_8 dehydrogenation using TiH_2_BM(12 h). (d) In situ XRD patterns of TiH_2 under He treatment at 450 °C followed by 10% H_2/He treatment at 450 °C.

1) Z. Maeno et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, 13415; *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 4820; *Catalysts*, **2020**, *10*, 807; *Catal. Sci. Tech.*, **2022**, *12*, 986; *Catal. Today*, **2022**, in press.
2) Z. Maeno et al. *Chem. Lett.*, **2022**, *51*, 88.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

酸化白金触媒によるメタンの低温酸素酸化とアルミナ担持白金触媒によるシアン化水素合成

（九州大*・産総研**・都立大***）○高垣　敦*・山崎　達也*・辻　雄太*・吉澤　一成*・松田　潤子*・石原　達己*・阪東　恭子**・宍戸　哲也***

1．緒言

最も強い C-H 結合を持つメタンの低温での活性化は一般に高難度な反応である。しかし、$IrO_2(110)$ 表面では室温以下でメタンの C-H 結合を解離し、昇温すると 400-600K で CO、CO_2、水が脱離する [1]。また、DFT 計算では、β-PtO_2 は IrO_2 よりもメタンの C-H 結合を低温で活性化できる [2]。ただし、実験的にはβ-PtO_2は非常に高い酸素圧と高温でのみ安定であり、低温・低酸素圧では α-PtO_2 が熱力学的に安定な相である。α-PtO_2 の結晶構造では、配位不飽和サイトは表面に露出していないが、一方で実際の不均一系触媒では、酸素欠陥があり表面に金属が露出していることが多い。このような観点から、担持酸化白金を合成し、室温に近い低温でメタンとの反応性を検討した。また、アルミナ担持白金触媒を用いたシアン化水素合成についても報告する [3,4]。

2．実験

担持酸化白金は $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ を前駆体としシリカに含浸後、酸素酸化処理して得た。キャラクタリゼーションとして XRD、Pt L_3-edge XAFS を測定した。メタンとの反応性は CH_4-TPR、固定床流通系反応装置を用いた CH_4-O_2 反応にて評価した。アルミナ担持白金触媒による HCN 合成では、NO を酸化剤とした CH_4-NO 反応にて評価した。生成物分析には GC-BID、GC-TCD、ガスセル FTIR を用いた。

3．結果および考察

100℃～300℃にて酸素酸化処理により調製したシリカ担持酸化白金触媒の Pt L_3-edge XANES を測定したところ、100℃、200℃処理の場合は、Pt 前駆体とほぼ同様のスペクトルを示した。XPS 測定でも窒素の存在が見られた。一方、300℃処理の場合は、white line の吸収が増加した。Pt 箔と市販の PtO_2 をレファレンスとして、white line の線形結合フィッティングにより平均酸化数を求めたところ、3.3 となり、酸素欠陥の存在が示唆された。メタン昇温反応(CH_4-TPR)を行ったところ、300℃処理の PtO_2/SiO_2 では、100~200°C で CO_2 が生成し、IrO_2 よりも低温でメタンが活性化されたことがわかった(Fig. 1)。次に、流通系反応装置を用いてメタン酸素酸化を行ったところ、100°C以下でのメタノールの生成を確認した(Table 1)。また、市販の 5wt%Pt/Al_2O_3 でも酸素酸化処理をすることで同様にメタノールが生成した。

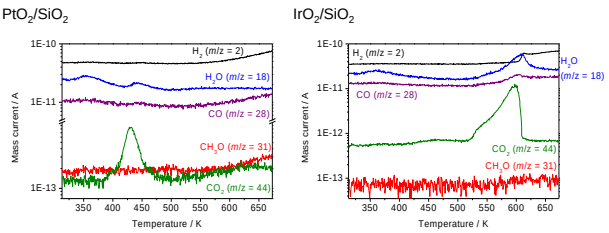


Figure 1 Results of CH_4-temperarue-programmed reaction

Table 1 Formation rate of products from the reaction of methane over 1wt%PtO_2/SiO_2.

Reaction temp./K	Formation rate of products / μmol g^{-1} h^{-1}		Product selectivity /%	
	CH_3OH	CO_2	CH_3OH	CO_2
323	0.028	0.14	16	84
348	0.047	0.22	18	82
373	0.00	0.47	0	100

Reaction conditions: 1 wt%PtO_2/SiO_2 (100 mg), $CH_4/O_2/He$ = 1.0/1.0/18, 20 mL min^{-1}.

一方、白金金属触媒として、Pt/Al_2O_3 を用い、NO を酸化剤とした場合、300°Cより HCN が多く生成した。100 時間反応でも触媒は安定であった。低温で C-H 結合の切断、NO 解離、および C-N 結合の生成が進行することがわかった [3]。また、HCN 合成活性は、Pt の粒子径が大きい方が高く [4]、表面吸着種 Pt-CN の被覆率により影響されることが示唆された。

本研究は JST CREST「革新的触媒」の支援により行われた。

1) Z. Liang, T. Li, A. Kim, M. A. Asthagiri, J. F. Weaver, *Science*, **356**, 299 (2017).
2) Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 15359 (2018).
3) T. Yamasaki, A. Nishida, N. Suganuma, Y. Song, X. Li, J. Murakami, T. Kodaira, K. K. Bando, T. Ishihara, T. Shishido, A. Takagaki, *ACS Catal.*, **11**, 14660 (2021).
4) T. Yamasaki, A. Takagaki, T. Shishido, K.K. Bando, T. Kodaira, J. Murakami, J.T. Song, E. Niwa, M. Watanabe, T. Ishihara, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **65**, 184 (2022).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Methane reaction catalysts

[2C09-2C12] Methane reaction catalysts (3)

Chair:Tetsuya Shishido(Tokyo Metropolitan Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:15 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C09] [Invited] Designing methane oxidation catalysts via catalysts informatics

○Keisuke Takahashi[1] （1. Hokkaido University）

1:00 PM - 1:30 PM

[2C10] Data-driven catalyst discoveries based on high-throughput experimentation -Implementation in oxidative coupling of methane-

○Toshiaki Taniik[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, Graduate School of Advanced Science and Technology）

1:30 PM - 1:45 PM

[2C11] Low-temperature oxidative coupling of methane over Ce-MFI-supported metal catalysts

○Ryota Osuga[1], Atsushi Neya[1], Motohiro Yoshida[1], Mizuho Yabushita[1], Shuhei Yasuda[2], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1] （1. Tohoku University, 2. Tokyo Institute of Technology）

1:45 PM - 2:00 PM

[2C12] Development of Cu zeolite catalysts for direct oxidation of methane to methanol and investigation of catalytic reaction mechanism

○Junya Ohyama[1], Yuka Tsuchimura[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1], Shun Nishimura[2], Keisuke Takahashi[3] （1. Kumamoto University, 2. Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), 3. Hokkaido University）

2:00 PM - 2:15 PM

©The Japan Petroleum Institute

触媒インフォマティクスによるメタン酸化触媒の設計

（北海道大学大学院 理学研究院化学部門） ○髙橋　啓介

1:緒言

これまでの触媒開発では実験・理論・計算による開発と理解が進められてきた。そのような中、ハイスループット実験や文献データなど大量のデータ得られる時代となってきた。そこで第 4 の科学であるデータ科学を導入した触媒インフォマティクスについて講演する。触媒インフォマティクスでは、「触媒データベース」、「データから知識の抽出」「プラットフォーム」の 3 つの柱から成り立っている。本講演ではメタン酸化カップリング反応触媒を例に触媒データからの固体触媒開発について講演する。

2:方法

メタン酸化カップリング反応触媒データは独自開発したハイスループット実験及び過去 40 年にわたる文献・特許データを扱う。それらのデータに対して、統計的解析、データ可視化、機械学習等のデータ科学技術を用いて触媒開発を行う。プラットフォームはウェブベースのプラットフォームを開発し、触媒インフォマティクスの関連技術を搭載している。

3:結果

過去 40 年にわたるメタン酸化カップリング反応触媒の文献・特許、約 2000 件に対して機械学習を適用した。その結果内挿補完を達成することはできたが、高活性な触媒を設計達成には至らなかった。原因を調べたところ、文献・特許データには異なる環境下でのデータが含まれており、一貫性のないデータが原因と判明した。そこで独自に開発したメタン酸化カップリング反応・ハイスループット実験装置を開発し、数万からなる触媒ビッグでたーの構築に成功した。この触媒ビッグデータはデータに一貫性があるため機械学習による学習が可能になり、機械学習により高活性触媒を開発することに成功した。

また触媒インフォマティクスの普及のため、触媒インフォマティクスプラットフォーム CADS を開発し運用している。CADS は「https://cads.eng.hokudai.ac.jp/」で公開・運用している。CADS ではこれまで収集した触媒データが搭載されているだけでなく、世界中の研究者が触媒データを共有できる触媒データセンターとしての役割も果たしている。また CADS では機械学習、データ可視化などプログラミングや事前知識など一切不要で、簡単なマウス操作だけで触媒インフォマティクス技術を実践できる環境を提供している。

このように本講演では触媒インフォマティクスの概要とメタン酸化カップリング反応触媒開発を例としたデータからの触媒開発について講演する。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ハイスループット実験を基盤とするデータ駆動型触媒研究 -メタン酸化カップリング触媒の開発-

(北陸先端大) ○谷池 俊明（たにいけ としあき）

1. 緒言

マテリアルズインフォマティクス（MI）とは、機械学習などのデータ科学の方法を材料科学の研究開発に適用する試みを指し、材料開発の加速や複雑な材料データに隠された系統性の抽出などにその狙いがある。一般に機械学習を適用するには、モデルを訓練し検証するためのデータの既存が必須である。しかし、材料科学分野においては、質・量の点で十分な実験データは希少であり、これが MI の進展を阻む最大の障害となっている。例えば、従来の研究スタイルでは、同一物性の改善を目指す複数の研究者がそれぞれ自身の得意な材料系に研究を集約させる傾向にあり、その結果、既存データの多くは広大な材料空間に散在した小領域にそれぞれデータ点が集中した海島のような形となっている。この場合、狭い島の中での探索は可能だが、データが欠乏した広大な海については推し量るべくも無い。さらに、研究者間での実験プロトコルの不統一や、望ましくない構造や物性に関する実験データの不足（所謂 negative results の問題）などが、主要な問題である。

以上の背景から、我々のグループでは学習に適したデータを短期間で自製するためのハイスループット実験に着目して研究を進めている。本発表では、メタンの酸化的カップリング（OCM）に関する研究成果を紹介する。

2. 機械学習可能な触媒データ [1]

我々は、固定床流通系において 20 個の OCM 触媒の性能を予めプログラムされた反応条件（温度、ガス流量、ガス組成）で自動評価するハイスループット触媒評価システムを開発した。この装置を用いて、Mn-Na_2WO_4/SiO_2 から類推される 59 触媒を 216 反応条件において評価し、僅か 3 日間で計 12,708 点の触媒データを得た。ランダムフォレスト回帰の結果を図 1 に示す。文献 30 年の 1870 データに対するテストスコア（R^2）0.45 に対し、ハイスループット実験データのそれは 0.89 と格段に高精度なモデルが構築できた。これは、データ駆動型研究における訓練データの規模と質の決定的な重要性とハイスループット実験の有効性を端的に示すものである。

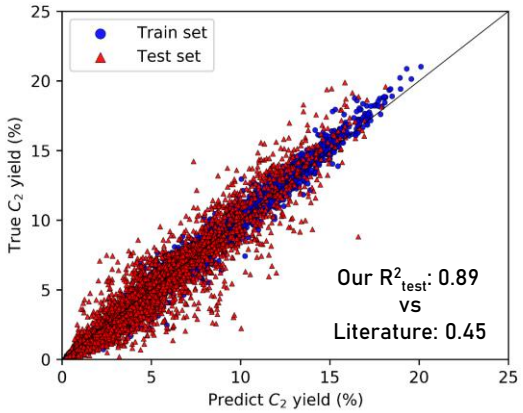


図 1　ハイスループット実験データに対するランダムフォレスト回帰の結果

3. 機械学習による触媒設計 [2]

次に我々は、既知触媒の改良を基本とした研究が招くサンプリングバイアス（データが特定の触媒組成に集中する問題）に着目した。具体的には、予め設定した 28 元素及び 9 種の酸化物担体を組み合わせることで作成可能な 36,540 個の 4 元系触媒（M1-M2-M3/Support）から、300 通りをランダムに抽出しその OCM 性能を実際に評価した。得られたバイアスフリーなデータを様々な方法で分析したところ、触媒の OCM 性能は、特定の元素や担体を含むか否かではなく、これらを如何に組み合わせるかで決まっていることがわかった。触媒の組み合わせ設計を分類木によってモデル化し、収率が設定閾値を超える触媒を 80%もの高精度で予見することに成功した（ランダムな採取の場合、閾値を超える確率は 17%）。

当日は、これらの成果に加え、現在進行中の研究についても述べる。なお、本研究は JST CREST（JPMJCR17P2）の支援を受けたものである。

1) Nguyen, T. N., Nhat, T. T. P., Takimoto, K., Thakur, A., Nishimura, S., Ohyama, J., Miyazato, I., Takahashi, L., Fujima, J., Takahashi, K. & Taniike, T. *ACS Catal.* **2019**, *10*, 921.
2) Nguyen, T. N., Nakanowatari, S., Tran, T. P. N., Thakur, A., Takahashi, L., Takahashi, K. & Taniike, T. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1797.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Ce 含有 MFI 型ゼオライト担持金属触媒を用いた低温メタン酸化カップリング反応

(東北大*, 東工大**) ○大須賀 遼太*・根谷 温*・芳田 元洋*・藪下 瑞帆*・保田 修平**・真木 祥千子*・蟹江 澄志*・横井 俊之**・村松 淳司*

1. 緒言

メタンを炭素資源として化学基幹原料を製造可能な固体触媒の開発は、古くから盛んに研究されている[1]。近年、我々の研究グループは、メカノケミカル法[2]によって合成した Ce 含有 **MFI** 型ゼオライト（Ce-MFI$_{MC}$）[3]に Pd 種を含浸担持した触媒が従来の触媒に比べ、低い反応温度でメタン酸化カップリング（OCM）反応活性を示すことを報告している。その一方で、目的生成物（エタン）収率に関しては、改善の余地を残している。そこで本研究では、Ce-MFI$_{MC}$ 担持 Pd 触媒に第 2 種金属を添加することで、エタン収率の向上を目指した。また、種々のキャラクタリゼーションを行うことで、活性向上の要因について調査した。

2. 実験

Ce-MFI$_{MC}$ の合成の概要は次の通りである。はじめに、SiO_2 (Aerosil 200V)と CeO_2•nH_2O を遊星ボールミル処理することで、Si–Ce 非晶質複合酸化物を得た。その後、tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) と KCl の水溶液中に Si-Ce 複合酸化物、SiO_2 を混合・攪拌することで原料ゲルを調製した（原料ゲルのモル比: 1.0 Si: 0.11 Ce: 0.10 KCl: 0.40 TPAOH: 30 H_2O）。その後、原料ゲルを室温で 48 時間攪拌し、オートクレーブへと移し替え、160 °C で 5 日間の水熱処理を行った。水熱処理後のサンプルは、遠心分離により回収し、540 °C で 12 時間焼成後、H^+へのイオン交換処理を施した。合成した Ce-MFI$_{MC}$ に対して、含浸法により、Pd および第 2 種金属をそれぞれ 1 wt%ずつ含浸担持した。キャラクタリゼーションは、XRD (Cu Kα)、UV-vis、XPS、HAADF-STEM などを中心に行った。

OCM 反応活性評価は、常圧固定床流通式反応装置を用いて実施した。触媒 50 mg を、Ar 流通下 600 °C で前処理し、種々の温度で反応ガス(CH_4/O_2/Ar = 8.0/2.0/2.5 mL min^{-1})を流通させて反応を行った。反応後のガスは、オンライン GC-TCD とメタナイザー付き GC-FID を用いて分析した。

3. 実験結果および考察

ICP-AES 測定により算出された Ce-MFI$_{MC}$ の Si/Ce モル比は、90 程度であった。各サンプルの XRD 測定を行ったところ、全てのサンプルにおいて **MFI** 型構造に由来する回折パターンが観測されたことから、金属担持過程においてゼオライト構造の崩壊は起きていないことが確認された。また、担持した種々の金属種に由来する回折パターンも観測されておらず、担持金属種は、比較的高分散な状態で Ce-MFI$_{MC}$ 上に担持されていることが示唆された。種々の Ce-MFI$_{MC}$ 担持金属触媒を用いた OCM 反応活性評価の結果を Fig. 1 に示す。Pd のみを担持した触媒では、150 °C 以上でエタンの生成が認められ、300 °C において最大収率 0.11%を示した。また、より高温な領域では、逐次酸化の進行により CO_2 の生成量が増加した。同様の挙動は、第 2 種金属を添加した場合にも確認された。第 2 種金属のスクリーニングを行った結果、Co もしくは Fe を共含浸した場合のみ、エタン収率が向上することが明らかとなった。特に Co の場合は、300 °C におけるエタン収率が Pd のみを担持した触媒に比べ、約 1.5 倍向上した。そこで、Pd と Co を共含浸した触媒について、詳細なキャラクタリゼーションを行った。HAADF-STEM－EDS 測定では、Ce、Pd、Co の 3 種が近接して存在している様子が観察できた。加えて、H_2-TPR 測定では、Co 種の導入により、担持金属種の還元温度が低温化する傾向が観られた。これらの結果から、Ce、Pd、Co 種による協奏的な触媒活性点が形成され、エタン収率が向上したと考えられる。

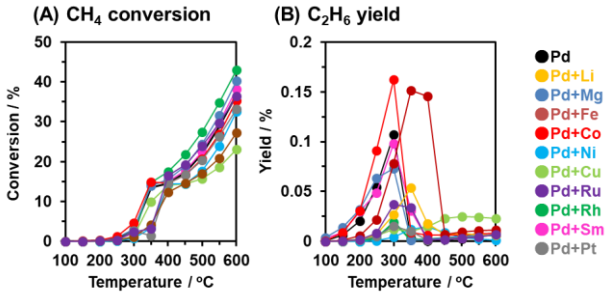


Fig. 1 Catalytic activity of Ce-MFI$_{MC}$-supported metal catalysts for OCM reaction with different reaction temperatures. (A) Methane conversion and (B) Ethane yield.

1) Lunsford, J. H., *Catal. Today*, **63**, 165 (2000).
2) Yamamoto, K., Garcia, S.E.B., Saito, F., Muramatsu, A., *Chem. Lett.*, **35**, 570 (2006).
3) Yabushita, M., Yoshida, M., Osuga, R., Muto, F., Iguchi, S., Yasuda, S., Neya, A., Horie, M., Maki, S., Kanie, K., Yamanaka, I., Yokoi, T., Muramatsu, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 10101 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

メタンからメタノールへの直接酸化に有効な Cu ゼオライト触媒の探索と反応機構解析

（熊本大*，北陸先端大**，北海道大***）○大山順也*，土村佑香*，芳田嘉志*，町田正人*，西村 俊**，髙橋啓介***

1. 緒 言

メタノールの化成品原料としての需要が高まるにつれ，メタン部分酸化によるメタノールの直接合成への期待が高まっている．現行のメタン変換プロセスでは，メタン水蒸気改質と CO 水素化によってメタノールが合成されるが，この水蒸気改質は吸熱反応でかつ高温条件が必要である．これに対しメタン部分酸化は発熱反応であるため，この反応によりメタノールを製造することができればエネルギーを大幅に削減できる．しかし，メタンに比べてメタノールは酸化されやすいため完全酸化が進行しやすくメタノールを選択的に得ることは非常に難しい．このような反応に対して Cu 含有ゼオライトが触媒活性を示すことが報告されてきた．[1]本研究では，メタン部分酸化に有効な Cu ゼオライトの探索と Cu-CHA の反応機構を *in situ* X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)分光法および同位体効果によって検討した．

2. 実験

Cu ゼオライト触媒はイオン交換によって調製した．触媒は Cu(x)-TYP(y)と表記し，x, y はそれぞれ Cu 担持量(wt%)，Si/Al 比，TYP はゼオライトの骨格構造を示す．固定床流通式反応装置を用いてメタン部分酸化反応を行った．触媒 50 mg を O_2 流下, 550 °C で 30 min 前処理し，その後 300 °C で CH_4 48 ml min^{-1}，O_2 2 ml min^{-1}，N_2 50 ml min^{-1}，H_2O 0.5 g h^{-1} (CH_4-O_2-H_2O)を 24 h 流通させた．流通反応では，CD_4，$^{16}O_2$，D_2O も用い，それぞれのガスの同位体効果を評価した．生成物は GC-FID および冷却トラップした液体の HPLC 分析によって定性・定量した．*In situ* XAFS 実験は SPring-8 BL01B1 にて行った．触媒を 550 °C で酸素前処理後に 300 °C で CH_4-O_2-H_2O, CH_4-H_2O, O_2-H_2O を流したときの Cu K-edge XAFS スペクトルを測定した．

3. 結果および考察

Fig. 1 に種々の Cu ゼオライトを用いてメタン酸化反応を行った結果を示す． Cu 活性点のターンオーバー数(TON)を算出したところ Cu1.1-FAU 以外の Cu ゼオライトの TON は 1 以上であり触媒として機能することが示された. Cu ゼオライトの中でも Cu-CHA を用いた場合に部分酸化物の収量，選択性ともに高く，本反応に Cu-CHA が有効であることがわかった．

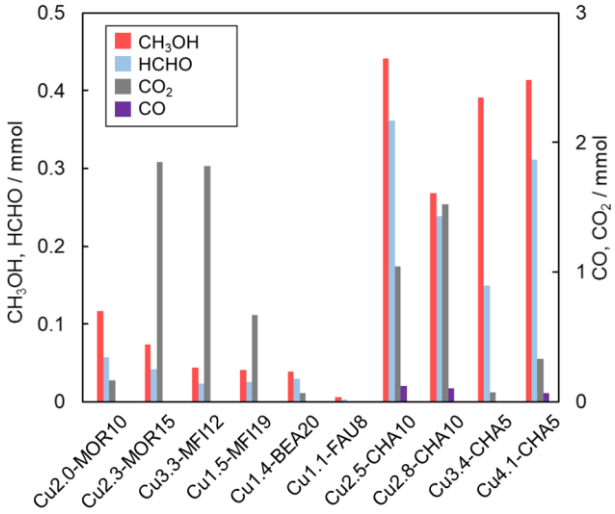


Fig. 1 Reaction results of the CH_4 oxidation using various Cu zeolites.

Cu2.5-CHA10 を *in situ* XAFS 分光法によって調べたところ，流通ガスの組成を変化させると 8985 eV において吸光度が変化した. CH_4-H_2O では 8985 eV にピークが現れ，O_2-H_2O では消失した．このピークは Cu^+の 1s から 4p への遷移に由来する．したがって，ガス雰囲気の変化によって Cu が酸化還元すると考えられる．CH_4-O_2-H_2O では，この吸光度が CH_4-H_2O と O_2-H_2O の中間にあるため，メタン酸化反応中の Cu2.5-CHA10 は，$Cu^{2+/+}$の酸化還元サイクルの中間にあることが示唆される．さらに Cu 含有量や Si/Al 比の異なる Cu-CHA についても同様に分析したところ，CH_4-H_2O における 8985 eV の吸光度の応答速度と TON に相関関係が見られた．以上の結果から，Cu-CHA 上でのメタン酸化においては Cu^{2+}から Cu^+への還元を伴うメタンの活性化が律速であると示唆された．この結果は，速度論的同位体効果からも支持された．

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

1）Ohyama, J. et al., *ACS Catal.* **2022,** *12*, 2454; *Catal. Sci. Technol.* **2021,** *11*, 6217; *Catal. Sci. Technol.* **2021,** *11*, 3437.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Methane reaction catalysts

[2C13-2C17] Methane reaction catalysts (4)

Chair:Tomohiro Yabe(The Univ. of Tokyo)

Fri. Oct 28, 2022 2:30 PM - 3:45 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C13] Investigation of active site structure in Cu-CHA for direct synthesis of methanol from methane

○Yuka Tsuchimura[1], Junya Ohyama[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1] （1. Kumamoto University ）

2:30 PM - 2:45 PM

[2C14] Design and synthesis of zeolite catalyst for production of hydrocarbons from methane via methanol

Kengo Nakamura[1], Peipei Xiao[1], Shuhei Yasuda[1], Takeshi Matsumoto[1], Ryota Osuga[2], Mizuho Yabushita[2], Atsushi Muramatsu[2], ○Toshiyuki Yokoi[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Tohoku University）

2:45 PM - 3:00 PM

[2C15] Direct oxidation of methane into formaldehyde over metal phosphate catalysts

○Keigo Kamata[1], Aoi Matsuda[1], Haruka Tateno[1], Kazuhiko Obara[1], Michikazu Hara[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

3:00 PM - 3:15 PM

[2C16] Partial Oxidation of Methane to Oxygenates by Oxygen Transfer at Palladium and Ruthenium Bimetal Oxide

Zhao Ming[1], Song Yang[1], Higashikubo Daiki[1], Moriyama Masanaru[1], Imai Hiroyuki[1], Bando Kyoko[2], Takagaki Atushi[3], ○Xiaohong Li[1] （1. Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology , 3. Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University）

3:15 PM - 3:30 PM

[2C17] Selective oxidation of methane to formaldehyde over supported Cu-W catalyst

○Hiroki Iwai[1], Junya Ohyama[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1] （1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University）

3:30 PM - 3:45 PM

©The Japan Petroleum Institute

メタノール直接合成反応における Cu 含有 CHA の活性種構造解析

（熊本大）○土村 佑香・大山 順也・芳田 嘉志・町田 正人

1. 緒 言

CH_4 の部分酸化物である CH_3OH は様々な化学製品の原料であり，その需要は年々増加している．それに伴い，現行の CH_4 から CH_3OH への 2 段階合成プロセスを簡略化し，エネルギーを削減することができる，CH_3OH 直接合成が求められるようになった．近年，Cu 含有ゼオライトが CH_3OH 直接合成反応の触媒として有効に働くことが明らかになった．反応は Cu(II)/Cu(I)の酸化還元によって進行し，CHA の骨格構造の 8 員環（8MR）に位置する Cu 種が比較的高い活性を示すことが報告されている [1]．しかし，Cu 種の具体的な活性種の構造は明らかになっていない．本研究では Cu-CHA の CH_3OH 直接合成反応に対する触媒活性の評価を行い，さらに，In situ UV-vis 分光法を用いて CH_3OH 直接合成中の Cu の酸化還元性と触媒活性の関係および活性種構造について検討した．

2. 実 験

イオン交換法で 18 種の Cu 担持 CHA 型ゼオライト，Cu(X)-CHA(Y)を合成した．なお，(X)は Cu 担持量(wt%)，(Y)はゼオライトの Si/Al 比を示す．活性評価には固定床流通式反応装置を用い，反応ガスとして CH_4 48 mL min^{-1}, N_2 50 mL min^{-1}, O_2 2 mL min^{-1}, H_2O 0.5 g h^{-1} の混合ガスを流した．CH_3OH に対する TOF は，CH_3OH 生成量（mol）／Cu の量（mol）／時間（h）より求めた．In situ UV-vis 測定は酸素前処理後，触媒の安定化のために N_2 100 mL min^{-1}, H_2O 0.5 g h^{-1} を流し，その後，反応ガス，還元ガス（CH_4 48 mL min^{-1}, N_2 52 mL min^{-1}, H_2O 0.5 g h^{-1}），酸化ガス（O_2 2 mL min^{-1}, N_2 98 mL min^{-1}, H_2O 0.5 g h^{-1}）をそれぞれ流した．

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に固定床流通反応での触媒活性評価の結果の一部を示す．低い Cu 担持量では生成物量が少なく，中程度の Cu 担持量では CH_3OH 生成量，選択率ともに高くなった．高い Cu 担持量では CO_2 生成量が多く，CH_3OH 選択率は低くなった．また，Cu0.5-CHA5 と Cu0.4-CHA13 や Cu2.8-CHA10 と Cu2.6-CHA13 のように同程度の Cu 担持量で Si/Al 比の異なる触媒を比較すると，生成物生成量や CH_3OH 選択率に違いが見られた．この結果から，Cu 種の触媒性能は Cu 担持量や Si/Al 比によって異なることが示唆された．この異なる Cu 種を持つ代表的な試料として，各 Si/Al 比から 3 つの触媒を選択した．具体的には，CH_3OH 選択率は高いが TOF_{CH3OH} が低いもの，CH_3OH 選択率（>65%），TOF_{CH3OH} ともに高いもの，CH_3OH 選択率，TOF_{CH3OH} ともに低いものの 3 種を各 Si/Al 比で選定した．

これらの触媒について，In situ UV-vis 分光法を用いて分析した．Fig. 2 に CH_3OH 選択率，TON_{CH3OH} ともに高いグループの触媒の差分規格化スペクトルを示す．なお，スペクトルは酸化還元活性を持つ Cu 種のスペクトル情報を得るため，酸化ガス流下のスペクトルから還元ガス流下のスペクトルを差し引いた．Fig. 2 に示す 3 種の触媒は類似したスペクトルを持ち，12500 cm^{-1} に中程度の d-d 遷移の吸収と，31250~40000 cm^{-1} に強い LMCT 遷移の吸収が見られた．この特徴は，CHA の 8MR で生成する mono-μ-oxo dicopper(II)種（8MR-CuOCu, Fig. 2）のスペクトルの報告例と一致する [2]．したがって，8MR-CuOCu 種が CH_3OH 直接合成反応に有効な活性種であると示唆された．

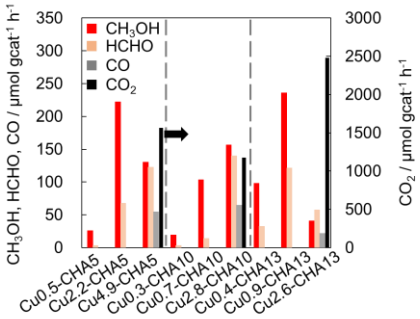


Fig. 1 Results of the CH_4 oxidation reaction using Cu(X)-CHA(Y).

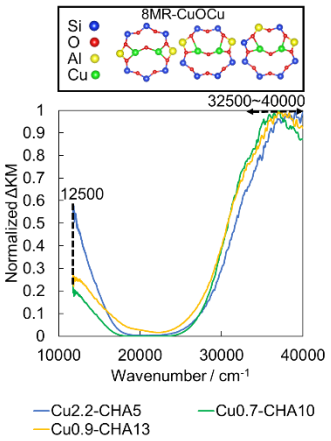


Fig. 2 Normalized difference spectra of Cu2.2-CHA5, Cu0.7-CHA10, and Cu0.9-CHA13.

1) J. Ohyama, *et al. Catal. Sci. Technol.*, **11**, 3437–3446 (2021).
2) H.Li, *et al. Chem. Sci.*, **10**, 2373–2384 (2019).

謝辞
本研究は JST-CREST, JPMJCR17P2 の支援を受けて実施した．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

メタンからメタノール、さらには低級オレフィンの直接合成を可能にするゼオライト触媒の創製

（東京工業大*・東北大**）中村 研吾*・Xiao Peipei.*・保田 修平*・松本 剛*・大須賀 遼太**・藪下 瑞帆**・村松 淳司**・○横井 俊之*

1. 緒 言

メタンは天然ガスやシェールガスを始めとする豊富で安価な炭素資源の主成分であるため,その効率的な利用に繋がる触媒プロセスに関する研究が広く行われている.中でもメタノールへの直接転換(MTM)反応は,比較的低温かつ常圧で進行させることが可能であるため,金属含有ゼオライトを中心とした多くの触媒材料に関する報告がなされてきた.[1)] 一方MTM反応は,メタノールが容易に過酸化するため,メタノール選択率を向上させることが困難である点が課題として挙げられる.[2)]

本研究では,MTM 反応により生成されたメタノールを低級オレフィンへと逐次的に転換する新たな触媒プロセスの開発を行った.メタノール-to-オレフィン変換(MTO)反応には,一般に固体酸であるゼオライト触媒が用いられる.そこで，メタンから生成したメタノールを速やかに低級オレフィンへと変換し得る触媒反応を実現する目的で,MTM および MTO 反応それぞれの活性点である金属種と酸点を併せ持つ金属含有ゼオライト触媒の調製を検討し,その触媒特性評価を行った.ゼオライト材料には,MTM および MTO の両者に高い活性を示すことが知られる **CHA** 型を用いた.

2. 実 験

2.1 試料

CHA 型ゼオライトは有機構造規定剤を併用しない以下の手順により合成した.NaOH および KOH の混合水溶液に Si および Al 源として **FAU** 型ゼオライト（Si/Al＝15）を加え合成ゲルを調製した.これに種結晶として **CHA** 型ゼオライトを加え，150 ℃で 2 日間水熱合成を行った.その後，アンモニウムイオン交換を行い NH_3/CHA を得た.これを 500℃で 4 時間焼成したもの(H/CHA),Cu イオン交換後に同様に焼成したもの(Cu-H/CHA),およびNaイオン交換に続く Cu イオン交換後に焼成したもの(Cu-Na/CHA)の三種の触媒をそれぞれ調製し,触媒特性を評価した.

2.2 メタン転換反応

メタン転換反応実験は固定床流通式反応装置を用いて行った.触媒(100 mg)を反応管に充填し,アルゴン流通下 500 ℃で 1 時間前処理を行った後,反応温度である 350 ℃にて CH_4,N_2O,および H_2O の混合ガス（P_{CH4}= 0.4, P_{N2O}= 0.4, P_{H2O}= 0.08 atm, P_{Ar}= balance）を 25 ml min^{-1} の流量で供給し,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

得られた触媒の X 線回折パターンより,いずれもポスト処理の有無にかかわらず単相で **CHA** 型構造を有することを確認した.得られた触媒の Si/Al 比は 3.6-5.3 であり、有機構造規定剤フリーな本合成手法により Si/Al 比の小さい **CHA** が得られることが判明した(Table.1).NH_3-TPD の結果から,Na を含有する触媒では,含有しない触媒よりも *h*-peak 強度が著しく減少していることが確認された.この結果は,Na^+ 含有量を変調することで,ゼオライトの酸量を制御可能であることを示す.

各触媒の触媒特性評価結果を Fig. 1 に示す.Cu-Na/CHA 触媒を用いた際に CO_2 が主生成物であることとは対照的に,Cu-H/CHA 触媒を用いた場合には低級オレフィンを主成分とする炭化水素の生成が確認された.これは,低級オレフィン生成には,ゼオライト固体酸が重要な役割を担うことを明確に示す.

当日は,それぞれの触媒特性と反応機構に関する詳細を議論する.

Table.1 Physicochemical properties of CHA samples.

Samples	Si/Al[a]	Na/Al[a,b]	Cu/Al[a]	Cu amount (wt%)	Amount of desorbed NH_3 (mmol g^{-1}) *l*-peak	*h*-peak
NH_3/CHA	3.8	–	–	–	0.87	2.2
Cu-H/CHA	3.6	–	0.04	0.81	0.77	1.1
Cu-Na/CHA	5.3	1.1	0.03	0.43	1.80	0.08
Na/CHA	4.6	0.92	–	–	2.20	< 0.01

[a]Determined by ICP. [b]Determined by AAS. [c]Determined by NH_3-TPD

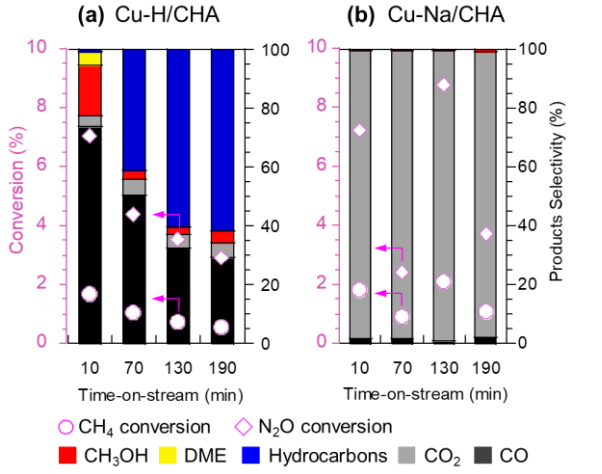


Fig.1 (a)Cu-H/CHA 及び(b)Cu-Na/CHA を触媒として用いたメタン転換反応結果.

1) M. H. Mahyuddin *et. al.*, *Catal. Sci. Technol.* **9**, 1744 (2019).
2) A. A. Latimer *et. al.*, *ACS Catal.* **8**, 6894 (2018).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

金属リン酸塩触媒によるメタンからホルムアルデヒドへの直接酸化反応

(東工大)○鎌田 慶吾・松田 蒼依・舘野 晴香・小原 和彦・原 亨和

1. 緒言

天然ガスの主成分であるメタン (CH_4) は石油や石炭などの化石資源と比べ利用時の CO_2 排出量が少なく，燃料・化成品合成の資源として近年注目されている．工業的な CH_4 からのホルムアルデヒド (HCHO) 合成は合成ガスを経由した多段階プロセスである．一方，CH_4 から HCHO の直接合成は，合成ガスを経由しない低エネルギープロセスと成り得ることから，分子状酸素のみを酸化剤とした温和な条件での直接 CH_4 酸化反応の開発が求められている．しかし，HCHO の逐次酸化抑制が課題であり，優れた触媒の開発が期待されている．本研究では，結晶構造の異なる種々の鉄系ナノ粒子触媒を合成し，CH_4 酸化の検討と表面の特性評価を含む反応機構解明を行った．

2. 実験

鉄系触媒は，リンゴ酸またはアスパラギン酸を用いたゾルゲル法により合成した．触媒のキャラクタリゼーションは ICP-AES，N_2 吸着，XRD，SEM により行った．CH_4 酸化反応は，固定床流通式反応装置を用いた．500–355 μm の大きさに整粒した触媒 (50 mg) を，石英製の反応管に詰めて測定を行った．同定・定量は TCD を用いた GC により行った．

3. 実験結果および考察

リンゴ酸を用いて合成した $FePO_4$-MA の XRD パターンは三方晶構造のものと一致し[空間群 $P3_121$]，不純物相の生成は確認されなかった．元素分析より Fe/P のモル比は 1/1 であった．比表面積は 22 $m^2\ g^{-1}$ であり，この値は従来の方法で合成した $FePO_4$-CM の 7 $m^2\ g^{-1}$ よりも約 3 倍高い値である．また，$FePO_4$-MA の SEM 像から 30–60 nm の微粒子の集合体が確認されたが，$FePO_4$-CM では大きな粒子の凝集が観察された．他の結晶性鉄系触媒も XRD パターンより，目的の結晶構造の生成が確認された．

合成した鉄系触媒を用いて CH_4 酸化反応を行った．Fe/P 比の増加に伴い CH_4 転化率は増加したが，HCHO 選択率は低下した (Fig. 1 (A))．鉄系触媒の中では $FePO_4$-MA が最も高い HCHO 収率を示した (Fig. 1 (B))．この値は，$FePO_4$-CM の 1.4–3.2 倍であり，$FePO_4$-MA の高い表面積が CH_4 の HCHO への酸化に有効であることが示唆された．一方，Fe_2O_3 では CO_2 のみが生成した．また，$FePO_4$-MA は，500 ℃で 24 h 安定した HCHO，CO，CO_2 収率を示し，安定な触媒として機能することが確認された．反応後触媒の XRD パターンより，全ての触媒の結晶構造が反応後も維持されていたことから，各鉄系触媒の CH_4 酸化性能は構造に由来すると考えられる．

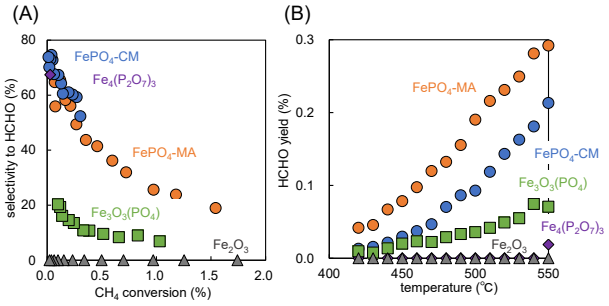


Fig. 1 (A) Selectivity toward HCHO as function of CH_4 conversion and (B) HCHO yield as a function of reaction temperature for the CH_4 oxidation over iron-based catalysts. Reaction conditions: catalyst (50 mg), $CH_4/O_2/N_2$ (7/1/8 sccm), 420–550 ℃.

H_2-TPR を用いた酸化力の検討より Fe_2O_3 は $FePO_4$ よりも低温で高い酸化力を示すにも関わらず，CO_2 のみを生成する．この選択性の違いは鉄系触媒の低温での酸化力だけでは説明できない．プローブ分子を用いた IR 測定により評価した表面の酸塩基特性，速度論解析，パルス反応実験などの結果から，反応機構は以下のように推察される．まず，CH_4 は $FePO_4$ 表面で酸化され，HCHO と部分的に還元された $FePO_{4-\delta}$ が生成する．この段階が律速段階であると推定される．その後，$FePO_{4-\delta}$ は O_2 により速やかに酸化され $FePO_4$ となる．Redox active なルイス酸性鉄サイトと弱塩基性リン酸ユニットをもつ $FePO_4$ は，特異的な C–H 活性化への寄与と C1-酸化生成物 (HCHO など) との弱い相互作用により，CH_4 を HCHO に選択的に直接酸化できると考えられる．

参考文献

A. Matsuda, H. Tateno, K. Kamata, M. Hara, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 6987–6998.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Pd と Ru 複合酸化物上の酸素移動によるメタンから含酸素化合物への部分酸化

(北九大)趙 明, 宋 揚, 東久保大樹, 森山将成, 今井裕之, (産総研)阪東恭子, (九州大)高垣 敦, (北九大)○黎 暁紅

1. 緒言

ガルバニック法を利用して担持 Pd-Ru 複合酸化物触媒の調製に成功した。Pd-Ru 複合酸化物触媒では、Pd-O-Ru 格子酸素がメタンの選択酸化によるホルムアルデヒドの生成に有効な酸素種であることを見出した。Pd-Ru 複合酸化物触媒は、酸素のみを酸化剤とした場合にもホルムアルデヒドを最高 70%程度の選択性で連続的かつ安定に生成させることができる。

2. 実験

ガルバニック法によりアルミナ担持バイメタル複合酸化物 $Pd_mRu_nO_x/Al_2O_3$ 触媒を調製した。以下、$Pd_mRu_nO_x/Al_2O_3$ は、Pd m mmol/g-cat, Ru n mmol/g-cat であることを示す。NO/O_2 或いは O_2 を酸化剤として、反応ガス流量 100 或いは 50 ml/min、触媒重量 0.5g、固定床流通式反応器を用いて触媒評価を行った。メタナイザー付き FID および TCD ガスクロマトグラフを用いて生成物の分析を行なった。

3. 結果および考察

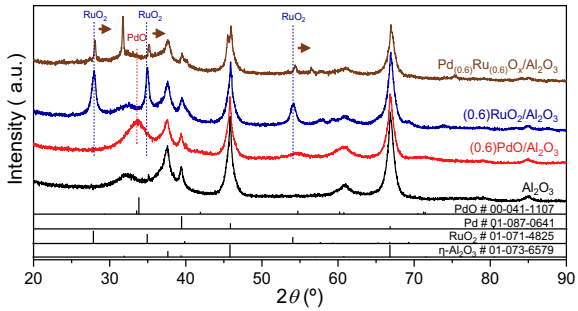


Fig. 1 XRD patterns of Al_2O_3 support, $Pd_{0.6}O_{0.6}/Al_2O_3$, $Ru_{0.6}O_{1.2}/Al_2O_3$ and $Pd_{0.6}Ru_{0.6}O_{1.8}/Al_2O_3$ catalysts.

合成した $Pd_mRu_nO_x/Al_2O_3$ 触媒を XRD により評価した。その結果を Fig. 1 に示す。$Pd_{0.6}Ru_{0.6}O_{1.8}/Al_2O_3$ のサンプルでは、$Pd_{0.6}O_{0.6}/Al_2O_3$ および $Ru_{0.6}O_{1.2}/Al_2O_3$ のピークを示さなかったことから、両モノメタリック酸化物の混合物でなく、複合酸化物になっていると考えられる。

モノメタリック酸化物触媒、バイメタリック酸化物触媒および担体の Al_2O_3 を用いて、メタンの酸化反応を行なった。その結果を Fig. 2 に示す。 $Pd_{0.3}O_{0.3}/Al_2O_3$ を用いた場合、メタンの転化率が 0.28%、ホルムアルデヒドの選択率が 1%程度、$Ru_{0.3}O_{0.6}/Al_2O_3$ の場合、メタンの転化率が 0.04%、ホルムアルデヒド選択率が 10%程度に対して、複合酸化物触媒 $Pd_{0.3}Ru_{0.3}O_{0.9}/Al_2O_3$ を用いた場合、メタンの転化率 0.08%、ホルムアルデヒドの選択率が 60%となり、著しく活性・選択性が向上した。

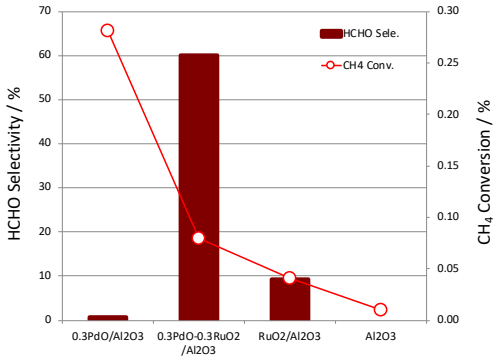


Fig. 2 Catalytic performance of $Pd_{0.3}O_{0.3}/Al_2O_3$, $Ru_{0.3}O_{0.6}/Al_2O_3$ and $Pd_{0.3}Ru_{0.3}O_{0.9}/Al_2O_3$ catalysts. Reaction conditions: 0.5 g catalyst, 300 °C, 0.1 MPa, $CH_4/O_2/NO/He$ (13.4/0.7/1.7/84.2, v/v), 100 mL/min, and time on stream of 66 min.

10 wt%MgO-Al_2O_3 を担体として $Pd_mRu_mO_{3m}$ を担持し、反応を行った結果を Fig. 3 に示す。

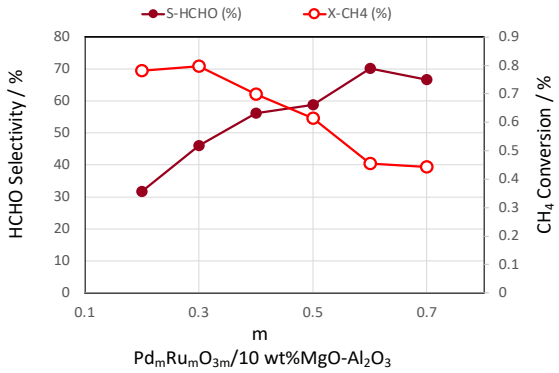


Fig. 3 Catalytic performances of $Pd_mRu_mO_{3m}$/10wt%MgO-Al_2O_3 catalysts. Reaction conditions: 0.5 g catalyst, 300 °C, 0.4 MPa, $CH_4/O_2/He$ (3.2/1.6/95.2, v/v), 50 ml/min, and time on stream of 66 min.

Fig. 3 に示すように、酸素のみ酸化剤とした場合にも $Pd_mRu_mO_{3m}$ 複合酸化物の担持量の増加に伴うホルムアルデヒド選択率が最高 70.1%に達した(メタン転化率が 0.45%)。一方、複合酸化物と担体の界面では、$PdRuO_3$ の格子酸素は Ru^{4+}の代わりに Mg^{2+}と隣接することで、電荷のバランスが取れないことから、Ru^{4+}周辺の酸素イオン欠陥が生じることが可能となる。この酸素イオン欠陥は、酸化物アニオンの伝導速度の向上に寄与し、格子酸素の利用効率を向上させることも期待できる。

本研究は、JST-CREST JPMJCR16P2 の支援を受けて実施したものである。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

担持 Cu-W 触媒を用いた メタンからホルムアルデヒドへの選択酸化

（熊本大）○岩井宏興（いわいひろき）・大山順也（おおやまじゅんや）・芳田嘉志（よしだひろし）・町田正人（まちだまさと）

1．緒言

天然ガスの主成分であるメタンは，部分酸化することでメタノールやホルムアルデヒドなどへと変換できる．しかしながら，メタンはその部分酸化物に比べて安定な C-H 結合をもち，活性化に高温・高圧を要するため CO_2 への完全酸化が促進され，部分酸化に対する選択性が著しく低下するという課題がある．そこで我々は Cu を担持金属とする触媒をスクリーニングし，Cu/WO_3 がメタン部分酸化に対して優れた選択性を示すことを発見した．本研究では，Cu/WO_3 の活性向上のため，担体上への Cu-W の分散を検討した．

2．実験

湿式含浸法により 0.1-10 wt% Cu/WO_3 を調製し，500 ℃で 3 h 焼成した．また，逐次含浸法により 2 wt% Cu となる Cu/WO_3/Support（Support = γ-Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, SiO_2-Al_2O_3）を調製し，それぞれ 600 ℃で 1 h 焼成した．W は担体に対して 1 層分の WO_3 となる量を目安にした．続いてこれを 1 M HNO_3 で 2 h 酸処理して a-Cu/WO_3/Support を調製した．メタン酸化反応は固定床流通式反応装置で行った．触媒 50 mg を 550 ℃, O_2 15 mL min^{-1} 下で前処理し，N_2:O_2:CH_4 = 50:2:48 mL min^{-1}, H_2O 0.5 g h^{-1}, 400 ℃, 0.1 MPa 下で反応させた．反応生成物の定性・定量分析には GC-TCD および HPLC を用いた．触媒の特性評価には CH_4-TPR および Raman 分光, UV-vis 分光を用いた．

3．結果および考察

反応温度 400-700 ℃で活性試験を行うと，Cu/WO_3 は 400 ℃で活性を示し，WO_3 は 500 ℃以上で活性が現れた．WO_3 と 0.1 wt% Cu/WO_3 の CH_4-TPR を測定すると，Cu の添加によって HCHO 生成開始温度が低温側にシフトし，どちらの触媒もこの温度が活性結果と一致した．また，Raman 分光では Cu/WO_3 において $CuWO_4$ 由来のピークが確認され，$CuWO_4$ の形成によって格子酸素がより低温でメタン酸化反応に使われるようになったことが示唆された．

しかしながら，Cu/WO_3 のメタン部分酸化に対する活性は低く，この一因として触媒比表面積の低さが考えられる（4 m^2 g^{-1}）．そこで，本触媒の活性向上のため Cu と W を高比表面積の担体に担持し，活性評価した（Fig. 1）．WO_3/Support（WA, WS, WZ, WSA）はほとんど活性を示さなかったが，これに Cu を逐次含浸した Cu/WO_3/Support（CWA, CWS, CWZ, CWSA）は 2 wt% Cu/WO_3（CW）より部分酸化物の収量が増加し，一部は CO_2 を生成した．これらの触媒に対して酸処理を行うと，メタン酸化活性は低下したものの部分酸化への選択性は向上した．特に a-$Cu/WO_3/Al_2O_3$（a-CWA）は部分酸化物のみを生成し，その収量は CW と比べて約 3.6 倍まで向上した．

a-CWA を *in situ* XAFS で分析すると，反応に Cu の酸化還元が寄与していることがわかった．また，500 ℃での O_2 処理後と CH_4 パージ後の *in situ* UV-vis を測定すると（Fig. 2），W も反応中に酸化還元されていることがわかった．これより，a-CWA によるメタン酸化反応には Cu/WO_3 と同様に W-O-Cu に由来する格子酸素が使われていることが示唆された．

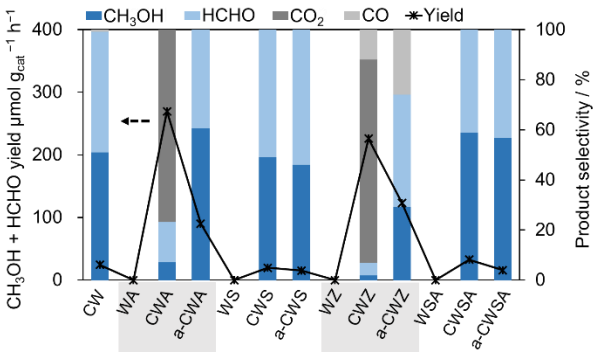


Fig. 1. Catalytic activity of Cu/WO_3/Support for CH_4 oxidation. Supports and supported metals are described as follows: Cu (C), WO_3 (W), Al_2O_3 (A), SiO_2 (S), ZrO_2 (Z), SiO_2-Al_2O_3 (SA).

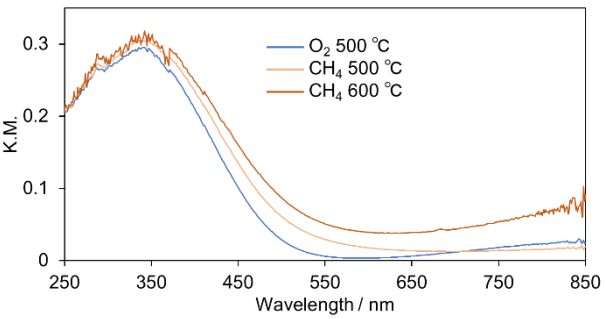


Fig. 2. UV-vis spectra of a-CWA under O_2 or CH_4 flow.

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Methane reaction catalysts

[2C18-C21] Methane reaction catalysts (5)

Chair:Junya Ohyama(Kumamoto Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 4:00 PM - 5:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C18] Selective methane oxidation catalyzed by supported iron oxide subnanoclusters prepared from a diiron-introduced polyoxometalate precursor

○Tomohiro Yabe[1], Keiju Wachi[1], Takaaki Suzuki[1], Kentaro Yonesato[1], Kosuke Suzuki[1], Kazuya Yamaguchi[1] （1. The University of Tokyo）

4:00 PM - 4:15 PM

[2C19] Oxidative Reforming of Methane over Zeolite-Supported Metal Catalysts

○Hirokazu Kobayashi[1,2], Lingcong Li[2], Kazuya Kato[2,3], Atsushi Fukuoka[2,3] （1. Komaba Institute for Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, 2. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 3. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University）

4:15 PM - 4:30 PM

[2C20] Influence of Al atoms' distance contained in Co/MFI zeolite on methylation of benzene with methane

○Etsushi Tsuji[1], Nobuki Ozawa[2], Keigo Kanehara[1], Hitoshi Matsubara[1], Akiho Otsuka[1], Satoshi Suganuma[1], Momoji Kubo[2], Naonobu Katada[1] （1. Tottori University, 2. Tohoku University）

4:30 PM - 4:45 PM

[2C21] Enhancement of selectivity and rate of methylation of benzene with methane on Co/MFI catalyst by controls of gas phase composition

○Taiga Sakamoto[1], Akiho Otsuka[1], Hitoshi Matsubara[1], Etsushi Tsuji[1], Satoshi Suganuma[1], Naonobu Katada[1] （1. Tottori University）

4:45 PM - 5:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

二核鉄導入ポリオキソメタレートを前駆体とした鉄酸化物サブナノクラスター触媒によるメタン選択酸化

(東京大) ○矢部 智宏・和知 慶樹・鈴木 崇哲・米里 健太郎・鈴木 康介・山口 和也

1. 緒言

天然ガスの主成分である CH_4 を有用化学原料である HCHO や CO へと直接酸化する反応は、従来の合成ガス技術に代わる高効率プロセスとして期待される。しかし CH_4 選択酸化は、反応性の低い CH_4 を活性化しつつ CO_2 への逐次酸化を抑制することが求められるため高難度である。これまでに、メソポーラスシリカ上に低担持量の鉄前駆体を分散させて調製した鉄酸化物ナノクラスター触媒において、CH_4 を選択的に HCHO や CO へと転換することが報告されている [1]。しかし CH_4 活性化に必要な高温条件では、ナノ粒子の凝集による活性の低下が課題となる。そこで本研究では、熱安定な鉄酸化物ナノクラスター触媒を調製するための前駆体として、ポリオキソメタレート（POM）に着目した。酸化物ユニットの一部が脱離した欠損型 POM には複数の金属導入が可能である。我々は、鉄二核構造を導入した POM（**Fe2**）を前駆体とすることで熱安定な鉄酸化物ナノクラスター触媒を調製した。本触媒は従来の鉄酸化物ナノクラスター触媒よりも HCHO 及び CO への高い選択性を示し、24 時間その活性を維持した [2]。また、鉄酸化物サブナノクラスターがタングステン酸化物ナノクラスター中に分散することで安定化されることを明らかにした（Fig. 1）。

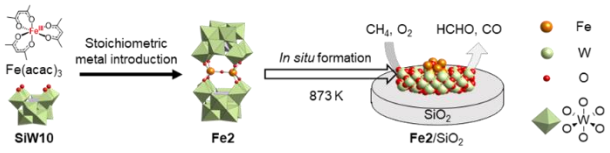


Fig. 1 Preparation of a thermally stable FeO_x subnanocluster from a POM precursor.

2. 実験

(n-$C_4H_9N)_4[H_4(\gamma$-$SiW_{10}O_{36})]\cdot H_2O$ (**SiW10**) は、既報 [3] に従って合成した。次に、$Fe(acac)_3$ のアセトン溶液に、**SiW10** を加えた。得られた溶液を室温で 24 時間撹拌し、沈殿物を濾過・回収した。真空乾燥後、**Fe2** の粉末試料を得た。次に、**Fe2** をアセトニトリルに溶解し SiO_2（富士シリシア製 CARiACT Q-10、比表面積は 300 $m^2\ g^{-1}$）に incipient wetness 法にて担持し、**Fe2**/SiO_2 を得た。$Fe(acac)_3/SiO_2$、**SiW10**/SiO_2 および $Fe(acac)_3$ と **SiW10** を逐次担持した $Fe(acac)_3$–**SiW10**/SiO_2 は、**Fe2**/SiO_2 と同様の手法で調製した。各種 SiO_2 担持鉄触媒は、鉄含有量が 0.16 wt%になるように揃えた。

メタン酸化活性試験は、固定床常圧流通式反応器を用いて実施した。触媒重量は 100 mg とし、反応ガス（CH_4:O_2:Ar＝2:1:7、総流量: 50 mL min^{-1}）を供給した。炉内温度 873 K で 1 時間保持し、触媒前駆体の有機物成分を除去した。生成ガスは GC-BID および GC-MS で分析した。

3. 結果および考察

Fe2/SiO_2 を用いてメタン酸化を行った結果、CH_4 転化率 2.3%、HCHO 及び CO への選択率はそれぞれ 41%と 46%となった。さらに 24 時間その活性を維持した。一方で、$Fe(acac)_3/SiO_2$ では 24 時間後に転化率が半減した。HAADF-STEM により、$Fe(acac)_3/SiO_2$ では鉄酸化物クラスター種が反応中に凝集し、失活することが分かった。$Fe(acac)_3$–**SiW10**/SiO_2 も同様に活性が低下したことから、**Fe2** を前駆体に用いることが長寿命に重要であることを見出した。

次に、**Fe2**/SiO_2 について種々のキャラクタリゼーションを行った（Fig. 2）。Fe K 端及び W L_{III} 端 EXAFS から **Fe2** の初期構造は変化し、鉄酸化物及びタングステン酸化物ナノクラスターを形成していることが明らかとなった。さらに STEM-EDS より、鉄とタングステンがほぼ同じ領域に位置していることも明らかとなった。以上から、**Fe2** を前駆体として鉄酸化物サブナノクラスターがタングステン酸化物ナノクラスター中に分散することで、反応雰囲気下でもクラスターの凝集が抑制され、長時間活性を維持することができたと結論付けた。

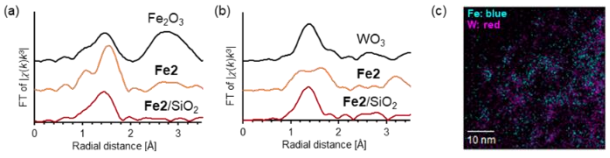


Fig. 2 (a) Fe K-edge and W L_{III}-edge EXAFS spectra and (c) STEM-EDS mapping of Fe2/SiO_2.

1) Q. Zhang *et al.*, *Appl. Catal. A*, **356**, 103 (2009).
2) K. Wachi *et al.*, *Appl. Catal. B*, **314**, 121420 (2022).
3) K. Kamata *et al.*, *Science*, **300**, 964 (2003).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ゼオライト担持金属触媒によるメタンの酸化的改質反応

(東京大先進科学研究機構*・北海道大触媒研**・北海道大総合化学院***)
○小林 広和(こばやし ひろかず)*・Lingcong Li**・加藤 寿也(かとう かずや)**,***・福岡 淳(ふくおか あつし)**,***

1. 緒言

メタンは, 水蒸気改質による合成ガスへの変換を経て，化学品原料として利用されている．水蒸気改質(式 1)は，吸熱反応であり，800 °C を超える高温下で行われているため，多大な熱の投入を必要とする. さらに, 莫大な量のスチームを用い, 巨額の設備投資を必要とする．このような理由から，メタンから合成ガスをより効率的に製造できる触媒反応プロセスの開発が求められている.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad \Delta H°(298\ K) = +206\ kJ\ mol^{-1} \quad (1)$$

水蒸気改質に替わる有望な方法には酸化的改質法がある(式 2). 本反応は発熱反応であり，高空間速度で運転できる. 特に, 触媒床の温度を 650 °C 以下にまで低下させられれば, 汎用のステンレス鋼を反応器に使用できるようになるため，コンパクトかつ経済的なプロセスを構築できると期待されている．しかし，問題は，これまでに報告されているほとんどの触媒系において，メタンの完全酸化が進行した後に, 改質によって CO と H_2 が生成する(間接経路)ため，触媒床入り口付近に深刻なホットスポット形成が起こり，また生成物が平衡支配になってしまうことである.

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \quad \Delta H°(298\ K) = -36\ kJ\ mol^{-1} \quad (2)$$

そこで, 我々はゼオライトを用いて担持金属触媒を制御することによって，まずは触媒活性を向上させられるか検討を行い，さらに，反応機構を変えることを目指した.

2. 実験

反応には石英製の常圧固定床流通式反応器を用いた．触媒床の温度は，石英管で保護した熱電対を触媒に挿すことによってモニターした．生成物は GC-TCD で分析した.

3. 結果と考察

Rh はメタンの酸化的改質反応に活性な元素であり，我々はゼオライトにより，さらに活性を高められないか検討した [1]. その結果, MOR を担体としてイオン交換法で Rh/MOR を調製することにより，0.6 nm 程度の比較的均一な粒子が得られ, 本触媒は 450 °C でメタンを酸化して CO と H_2 を生成した．一方，含浸法を用いると，区々のサイズの粒子(平均 2.9 nm)が生成し，この触媒は遥かに低活性であった．ゼオライトの性質を活かして Rh 粒子を微小化すると，高い活性が発現することを示せた.

この粒子微小化の効果は Co や Ni でも得ることができる [2,3]．例えば，Co は Rh より安価で, メタン酸化活性を持つが，酸化雰囲気では酸化されて，また還元雰囲気では炭素析出を起こして失活してしまう．我々は，MOR を Co の担体とすることにより，1.5 nm の微粒子を得た．粒子径が小さいため，炭素析出を起こさず，さらに，Rh を少しだけ(0.005～0.05 wt%)添加することにより，高分散の Co の還元を促進できることを見出した. 本触媒は, 650 °C で安定してメタンを酸化し, CO と H_2 を生成させた.

最近, 我々は反応機構を間接経路から変えられる触媒を模索してきた．その結果，Re/Al_2O_3 は，メタンを部分酸化してギ酸を生成し，これが分解することで CO が得られることを見出した [3]．Re が容易に酸化されてしまうことが課題であるが, Si/Al 比の低い MOR を担体に用いることにより，還元性を高められることを見出した．これは，ゼオライトの酸点による電子求引効果によるものであると考えている.

以上のように､ゼオライトにより触媒を制御すれば、優れた触媒を創出できると期待している。

1) Hou, Y., Ogasawara, S., Fukuoka, A., Kobayashi, H., *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 6132 (2017).
2) Hou, Y., Nagamatsu, S., Asakura, K., Fukuoka, A., Kobayashi, H., *Commun. Chem.*, **1**, 41 (2018).
3) Yasuda, S., Yokoi, T. *et al.*, *Commun. Chem.*, **3**, 129 (2020).
4) Li, L., Dostagir, N. H. Md., Shrotri, A., Fukuoka, A., Kobayashi, H., *ACS Catal.*, **11**, 3782 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

メタンによるベンゼンメチル化反応に対する Co/MFI ゼオライトの Al 間距離の影響

（鳥取大*，東北大**）○辻 悦司*・尾澤 伸樹**・金原 慶吾*・松原 仁志*・大塚明歩*・菅沼 学史*・久保 百司**・片田 直伸*

1．緒言

メタンは石油の代替資源として近年注目されている。我々はこれまでメタンによるベンゼンのメチル化反応 ($CH_4 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_3 + H_2$) において、MFI ゼオライト担持コバルト (Co/MFI) が触媒活性を示し[1]、Al 濃度が高い試料において MFI 構造の α サイトに位置する単分散 Co^{2+}が活性種である[2]ことを報告している。単分散 Co^{2+}種を形成するには二つの Al 原子が必要であり、これらの Al 間距離は骨格内 Al 濃度 [Al_F]に依存する。そこで本研究では[Al_F]の異なる Co/MFI のトルエン生成速度と選択率を調べた。また DFT 計算により Al 間距離を算出し、Al 間距離が与えるエネルギープロファイルへの影響を調べた。

2．実験

[Al_F] = 0.21 ~ 1.25 mol kg^{-1} の NH_4 型 MFI ゼオライトに Co を含浸担持[1]し Co/MFI (Co/Al = 0.6) を調製した。ベンゼンメチル化反応は固定床流通式で行い、触媒 0.3 g を N_2 流中 823 K で 1 h 前処理した後、813 K でメタン・ベンゼン混合気体 (P_{CH4} = 98.6 kPa、P_{C6H6} = 2.7 kPa, W/F = 4.07 g h mol^{-1}) 導入し反応させた。生成物は質量分析計で定量した。副反応としてメタンの脱水素反応 ($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$) も進行することから、トルエンと水素の生成速度比から選択率を算出した。

DFT 計算は 288 原子から成る MFI モデルに対して Al が均等に配置された場合を考え、各[Al]$_F$での Al 間距離を計算した。またベンゼンを吸着させた後にメタンと反応させるときのエネルギープロファイルも計算した。

3．結果と考察

Fig. 1 に各 Co/MFI の Co に対する触媒回転頻度 (TOF) およびメチル化選択率と[Al_F]の関係を示す。どちらも [Al_F] = 0.30 mol kg^{-1} 付近で最大値を示した

[Al_F] = 0.30 および 1.25 mol kg^{-1} のときの α サイト周りの Al 原子配置を Fig. 2ab に示す。それぞれ Al 間距離は 7.38、4.78Å であった。Fig. 2c にそれぞれのエネルギープロファイルを示す。Co 上にベンゼンを吸着させるとどちらも大幅にエネルギーが減少した。次にメタンを解離吸着させると、遷移状態のエネルギー準位は 7.38Å のとき−4.28 kJ mol^{-1}、4.78Å のとき 99.81 kJ mol^{-1} になり、[Al_F] = 0.30 mol kg^{-1} の Co の方がメタンを解離しやすいことがわかった。こうして Co 上に生成した CH_3 基と吸着ベンゼンが結合する過程 (ベンゼンのメチル化) を計算すると、遷移状態のエネルギー準位は 7.38Å のとき 75.80 kJ mol^{-1}、4.78Å のとき 196.91 kJ mol^{-1} となった。また前者ではこの遷移状態のエネルギーがベンゼンメチル化反応のエネルギープロファイルにおいて最も高い値をとった。この値は実験で測定されたベンゼンメチル化反応の進行に必要なエネルギーである 100 kJ mol^{-1} に近く、本機構でベンゼンメチル化反応が進行することと、活性化エネルギーが Al 間距離に強く影響されることが示唆された。

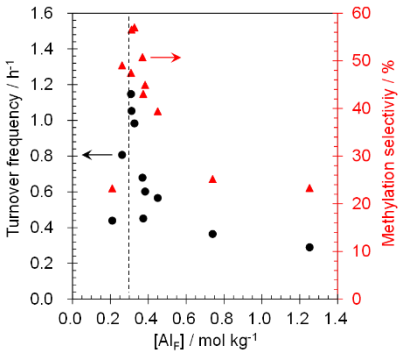


Fig. 1 Turnover frequency (●) and methylation selectivity (▲) plotted against [Al_F] in Co/MFI.

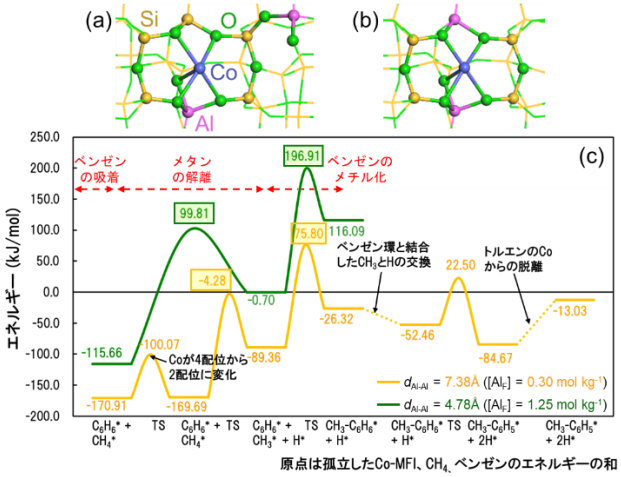


Fig. 2 Models of Co sites with (a) long (7.38Å) or (b) short (4.78Å) Al-Al distance, and (c) energy profiles of methylation of C_6H_6 adsorbed on them with CH_4.

謝辞：本研究の一部は JST、CREST (JPMJCR17P1) の支援を受けた。

1) Nakamura, K. et al., *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018).
2) Matsubara, H. et al., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **310**, 110649 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Co/MFI触媒上でのメタンによるベンゼンメチル化における気相組成の制御による選択性と反応速度の向上

（鳥取大）○坂本 大河（さかもと たいが），大塚 明歩（おおつか あきほ），松原 仁志（まつばら ひとし），辻 悦司（つじ えつし），菅沼 学史（すがぬま さとし），片田 直伸（かただ なおのぶ）

1. 緒言

我々はメタンによるベンゼンの直接メチル化反応($CH_4 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_3 + H_2$)に対するCo/MFIゼオライトの高い触媒活性を発見した[1]．しかし相対的に高い選択性を持つ $Si/Al_2 = 52$, $Co/Al = 0.6$ のCo/MFIにおいても従来の反応条件では副反応としてメタン脱水素($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$)が進行し，メタン基準の選択率は低かった．ところがメタン-ベンゼン系に酸素が共存するときメタン脱水素が促進されることが判明し，今まで見られた低い選択性は系内に混入した酸素に起因する可能性が示唆された[2]．そこで，従来のガラスとゴムチューブからなる反応装置(以後ガラス製と表記する)をステンレス製の反応管と硬質樹脂製の耐圧蒸気飽和器からなるもの(ステンレス製)に変更して選択性の向上を試みた．また，選択性が向上したので原料分圧を上げることによる反応速度向上に展望が開けたので，反応速度のメタン分圧依存性を調べ，速度向上を試みた．

2. 実験

硝酸コバルト水溶液を NH_4-MFIゼオライト($Si/Al_2 = 52$)に含浸させ，70 ºC, 400 rpmで攪拌し，溶媒を除去した．その後110 ºCで3時間乾燥させCo/MFI触媒($Co/Al = 0.6$)を得た．反応は固定床流通式で行った．ガラスもしくはステンレス製の反応管に詰めた0.3 gの触媒を O_2 流中550 ºCで1時間前処理した後，400 ºCまで降温してメタンとベンゼンを導入し，背圧弁によって加圧した．その後540 ºCまで昇温し，反応を開始した．液体生成物は0 ºCのヘキサンで捕集し，水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフで定量した．気体生成物はガスサンプラーを通じてバリア放電イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフで定量した．メタン基準選択率(以下，単に選択率と記す)は生成したトルエンと水素の比率から算出した．

3. 結果および考察

図1にメタンによるベンゼンメチル化における，メタン分圧に対するトルエン生成速度とメタン基準選択率(流通時間 3 h 程度経過後)を示す．メタン分圧約0.1 MPaにおいて反応装置をガラス製からステンレス製に替えたところ混入酸素濃度は下がり，トルエン生成速度が少しだけ下がったのに対して水素生成速度は著しく低下し，選択率が大幅に向上し75%程度に達した(△→▲)．また，同一流通時間反応後の触媒はガラス製の方が黒くなり，ガラス製の方がメタン脱水素による炭素質の生成が速いことが支持された．複数の仮定を含む推測だが，系内に混入した酸素によって複核のCo酸化物クラスターが形成され，これが副反応を促進した可能性が考えられる．他方，気相酸素の直接の寄与は考えにくい．

このように高い選択性が見られたので，メタン分圧を高めても一方的にメタン脱水素だけが進行することはないと予測し，ベンゼン分圧をほぼ一定に保ったままメタンを加圧した．トルエン生成速度はメタン分圧に比例していた．このとき選択率はほぼ一定で高く保たれた．目的反応(メタンによるベンゼンメチル化)と副反応(メタン脱水素)の両方がメタン分圧にほぼ比例していることがわかった．したがって，さらなるメタンの加圧により高い選択率を保ったままでの反応速度を向上できる可能性も示唆される．

発表ではベンゼン分圧依存性，メチル化反応機構とのつながりについても報告する．

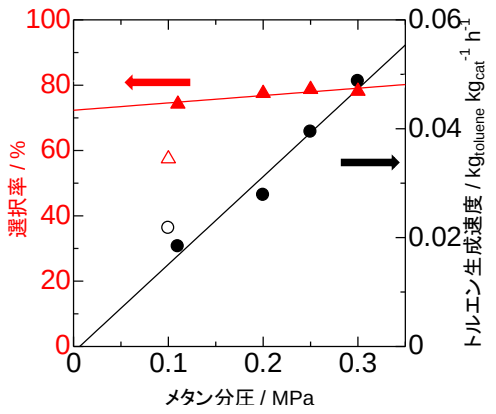


図1. ガラス(○, △)およびステンレス(●, ▲)製反応装置でのメタンによるベンゼンメチル化におけるメタン分圧に対するメタン基準選択率とトルエン生成速度の変化．反応温度540 ºC，触媒量0.3 g，ベンゼン分圧3～4 kPa，ベンゼン流速0.8 μmol s^{-1}でメタンとベンゼン蒸気のみ流し，低転化率でメタン分圧とメタン流速を変化させた．

謝辞 本研究の一部はJST，CREST (課題番号：JPMJCR17P1)の支援を受けた．

1) Nakamura, K. et al., *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018)
2) 大塚，石油学会 第64回年会, A06 (2022)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Plastic recycle

[1C01-1C05] Plastic recycle (1)

Chair:Atsushi Ishihara(Mie Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 9:30 AM - 10:45 AM Room-C (12B Conf. room)

[1C01] Alkaline earth addition to Ni catalyst for catalytic phenol refroming from pyrolysis gas

○Kazumasa Oshima[1], Akihide Yanagita[2], Keigo Tashiro[2], Masahiro Kishida[1], Shigeo Satokawa[2]
（1. Kyushu University, 2. Seikei University）

9:30 AM - 9:45 AM

[1C02] Conversion of plastic pyrolysis gas over zeolite catalyst

○Masataka Sakamoto[1], Keigo Tashiro[1], Kazumasa Oshima[2], Masahiro Kishida[2], Shigeo Satokawa[1]
（1. Seikei University, 2. kyushu University）

9:45 AM - 10:00 AM

[1C03] Recovery of terephthalic acid derivatives by thermal decomposition of PET with PVC

○Akihiro Yoshida[1], Takumi Motomiya[1], Shogo Kumagai[2], Yasuo Nakatsuka[3], Ryuichi Takasawa[4], Yoshiyuki Toyooka[4], Toshiaki Yoshioka[2]
（1. Hirosaki University, 2. Tohoku University, 3. ENEOS Corp., 4. Japan Petroleum Energy Center）

10:00 AM - 10:15 AM

[1C04] Effects of plastic-type on the pyrolytic interactions during co-pyrolysis of vacuum residue and plastics

Shogo Kumagai[1], Ryo Kusumi[1], Borjigin Siqingaowa[1], Yuko Saito[1], Tomohito Kameda[1], Akihiro Yoshida[2], Yasuo Nakatsuka[3], Ryuichi Takasawa[4], Yoshiyuki Toyooka[4], ○Toshiaki Yoshioka[1]
（1. Tohoku University, 2. Hirosaki University, 3. ENEOS, 4. Japan Petroleum Energy Center）

10:15 AM - 10:30 AM

[1C05] Recent study on reaction mechanism of co-pyrolysis of vacuum residue and mixed plastics

○Ryuichi Takasawa[1], Yoshiyuki Toyooka[1], Toshiaki Yoshioka[2], Shogo Kumagai[2], Akihiro Yoshida[3], Yasuo Nakatsuka[4]
（1. JAPAN PETROLEUM ENERGY CENTER, 2. Tohoku University, 3. Hirosaki University, 4. ENEOS）

10:30 AM - 10:45 AM

©The Japan Petroleum Institute

熱分解廃棄ガス中のフェノール改質のための触媒へのアルカリ土類金属添加

（九州大*・成蹊大**）○大島 一真*・柳田 晃秀**・田代 啓悟**・岸田 昌浩*・里川 重夫**

1. 緒言

物質循環を促進するために、プラスチックのフィードストックリサイクルへの注目が集まっている。我々は炭素繊維強化プラスチック(CFRP：Carbon Fiber Reinforced Plastic)の熱分解リサイクルにおいて、ゼオライトを用いることで廃棄ガス中の含酸素炭化水素をフェノールに転換できることを見出した。[1] これにより廃棄ガスからの有価物回収の可能性を示すことができたが、フェノール選択性に課題が残っており、より単一な物質へと転換できるプロセスの開発は重要である。そこで本研究ではフェノールのさらなる転換を狙い、水蒸気改質($C_6H_5OH + 11H_2O \rightarrow 6CO_2 + 14H_2$)による水素製造について検討した。具体的には Ni/Al_2O_3 触媒に対してアルカリ土類金属である Sr を添加することで、フェノール水蒸気改質のさらなる促進について検討した。

2. 実験

触媒は硝酸塩を前駆体とした含浸法により調製した。担体には Al_2O_3 を用いて、Ni 担持量は 8wt%とした。アルカリ土類金属は逐次含浸および共含浸法により添加し、Ni に対して等モルとした。

触媒のフェノール水蒸気改質特性は BELCAT II を用いた昇温反応法(TPR：Temperature-Programmed Reaction)にて評価した。触媒を 2 h 水素還元した後に降温し、フェノールと水を S/C=10 でバブリング供給しながら一定速度で昇温することで反応開始点を評価した。出口ガスは吸着剤にて原料をトラップした後、TCD シグナルにて反応性を評価した。

3. 実験結果および考察

まず合成した各触媒の XRD パターンを Fig. 1 に示す。Fig. 1 より Sr は水酸化物として担持されていることが分かった。また Sr を後から担持した $Sr/Ni/Al_2O_3$ や、共含浸した $Ni\text{-}Sr/Al_2O_3$ では、NiO のピークがブロードになっていることから、担持されている Ni 種の結晶性は低いことが分かった。

次に各触媒のフェノール水蒸気改質の TPR プロファイルを Fig. 2 に示す。Sr を添加することで、Ni/Al_2O_3 よりも反応開始が早まったことから、Sr 添加によってフェノール水蒸気改質が低温化されたことが示された。アルカリ土類金属はフェノールの吸着サイトになることから、[2] フェノール吸着性の向上が、低温化に寄与したと考えられる。その中でも $Ni/Sr/Al_2O_3$ が最も低温で反応が進行した。Fig. 1 より本触媒では結晶性の高い Ni 種が担持されていることから、Sr が吸着サイトとして機能しつつ、触媒である Ni の性能を阻害しなかったことが高活性に寄与したと考えている。

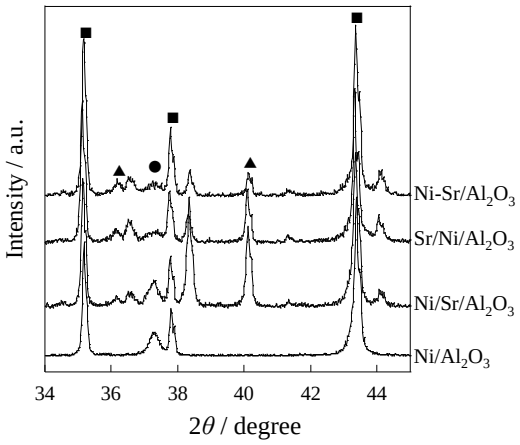


Fig. 1 XRD pattern of various Ni catalysts.
Circle: NiO, square: Al_2O_3, and triangle: Sr hydroxide

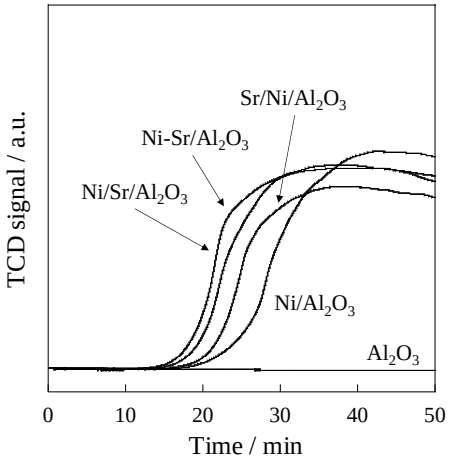


Fig. 2 TPR profile in phenol steam reforming over various Ni catalysts.

1) K. Oshima, H. Fujii, K. Morita, M. Hosaka, T. Muroi, S. Satokawa, Ind. Eng. Chem. Res., 59, 30, 13460-13466 (2020).
2) W. Nabgan, T.A.T. Abdullah, R. Mat, B. Nabgan, Y. Gambo, M. Ibrahim, A. Ahmad, A.A. Jalil, S. Triwahyono, I. Saeh, Renewable Sustainable Energy Rev., 79, 347-357, (2017).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ゼオライト触媒を用いたプラスチック熱分解ガスの変換

（成蹊大*・九州大**）○坂本（さかもと） 聖空（まさたか）*・田代（たしろ） 啓悟（けいご）*・
大島（おおしま） 一真（かずまさ）**・岸田（きしだ） 昌浩（まさひろ）**・里川（さとかわ） 重夫（しげお）*

1. 緒 言

廃棄プラスチックの有効利用が求められている。現在主流となっている利用法は、プラスチックの焼却によるエネルギー回収であるが、CO_2 の排出による環境負荷が大きい。持続可能な社会を実現するために、廃棄プラスチックを材料もしくは化学品にリサイクルする新たな方法が必要とされている。我々は、プラスチック熱分解ガスを触媒反応により有価物へ変換することで有効にプラスチックのリサイクルが可能ではないかと考えた。

本研究では、ゼオライトを触媒として熱分解ガスの変換を行った。我々は先行研究において炭素繊維強化プラスチックに用いられているエポキシ樹脂の熱分解ガスをゼオライト触媒上で改質することで、フェノールを選択的に得られることを報告した。[1] そこでエポキシ樹脂以外のプラスチック熱分解ガスの変換にも有効であると考え、本研究ではゼオライトを用いた汎用プラスチックの熱分解ガスの変換による有価物回収の可能性について検討した。

2. 実 験

評価プラスチックとして、低密度ポリエチレン（LDPE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）の各ペレットを用いた。ゼオライトはクラリアント触媒製の H-BEA 型（Si/Al＝18.5、92.5）粉末を 100～150 μm に整粒したものを用いた。プラスチックの熱分解はタンデム μ-リアクター（Rx-3050T ; フロンティア・ラボ社製）を用いて実施した。20 mg のゼオライトを内径 3 mm の反応管に充填し、その両端を石英ウールで固定した。プラスチック片 2.0 mg を装置上部から加え、600 ℃の加熱分解炉（1st 反応器）で瞬間的に熱分解させることでガス化し、引き続き 600 ℃の触媒反応炉（2nd 反応器）に流通させた。生成物は、引き続きガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS2030 : 島津製作所製）を用いて分析した。キャリアガスとして He を用いた。また、同じ触媒を用いて試験を繰り返し行った。

3. 実験結果および考察

LDPE の熱分解ガス及びそれを触媒変換した場合の生成物の分析結果を Fig. 1 に示す。LDPE 熱分解ガスを BEA 型ゼオライト（Si/Al モル比 18.5）に通した場合、C3（プロピレン）の他にベンゼン（B）、トルエン（T）、キシレン（X）などの芳香族化合物が生成した（Fig. 1 a）。一方、LDPE を触媒に通さず熱分解のみを行った場合は C3～24 までの様々な炭化水素が生成した（Fig. 1b）。したがって、ゼオライト触媒はさまざまな炭素数の炭化水素の炭素―炭素結合を切断して、芳香族化していくことがわかった。同じ触媒を用いて 30 回試験を繰り返しても同様の結果が得られたことから、触媒は繰り返し使用できることを確認した。

次に Si/Al モル比が 92.5 の BEA 型ゼオライトを用いてプラスチック熱分解ガスの変換を行った結果を Fig. 2 に示す。この場合は多種多様な化合物が生成した。したがって、酸点の密度が相対的に高いゼオライトを用いるほうが、プラスチック熱分解ガスから芳香族類（ベンゼン、トルエン、キシレン）を選択的に生成させる反応に有効であった。

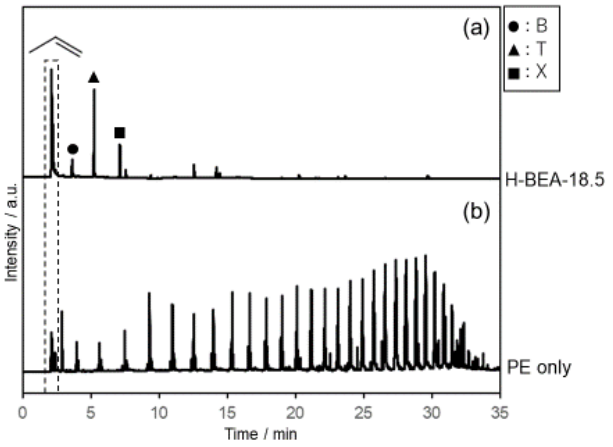


Fig. 1 Total ion chromatograph of products converted over H-BEA-18.5 catalyst of LDPE pyrolysis gas at 600 ºC (a), and that of the raw LDPE pyrolysis products (b).

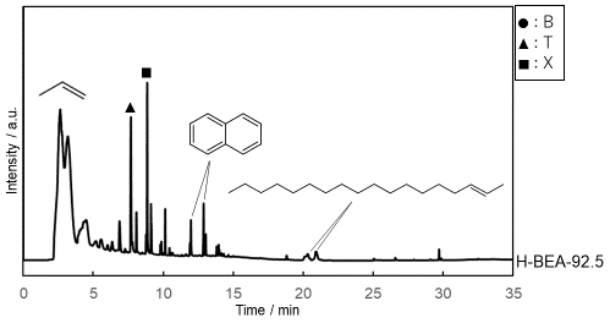


Fig. 2 Total ion chromatograph of product converted over H-BEA-92.5 catalyst of LDPE pyrolysis gas at 600 ºC.

1) K. Oshima, H. Fujii, K. Morita, M. Hosaka, T. Muroi, S. Satokawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59 (30)**, 13460-13466 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

PVC 共存下における PET 熱分解によるテレフタル酸誘導体の回収

（弘前大学*・東北大学**・ENEOS***・JPEC****）

○吉田 曉弘(よしだ あきひろ)*、本宮 拓実*、熊谷 将吾(くまがい しょうご)**、中塚 康夫(なかつか やすお)***、高澤 隆一(たかさわ りゅういち)****、

豊岡 義行(とよおか よしゆき)****、吉岡 敏明(よしおか としあき)**

1．緒言

近年、食品包装材等の一般廃棄物を含む様々な廃プラスチックのリサイクルに対する社会的要求が高まっている。中でもケミカルリサイクルは、分別度の低い廃棄物への適用が期待されている。

熱分解は様々な廃棄物に適応可能なリサイクル法であるが、酸性化合物を生成し配管の腐食や閉塞を招くポリエチレンテレフタレート (PET)とポリ塩化ビニル(PVC)は忌避物質とされている[1]。また、石化プラントを活用した廃プラリサイクルでは、PET, PVC に加えて無機物も忌避物質となり得る。これら忌避物質を除去する前処理工程について研究する中で(図 1)、昨年度は廃プラ混合物からの無機物除去について報告した[2]。今回は、忌避物質の除去並びに混合廃プラからの PET ケミカルリサイクル技術としての可能性を持つ、PVC 共存下での PET 熱分解反応について報告する。

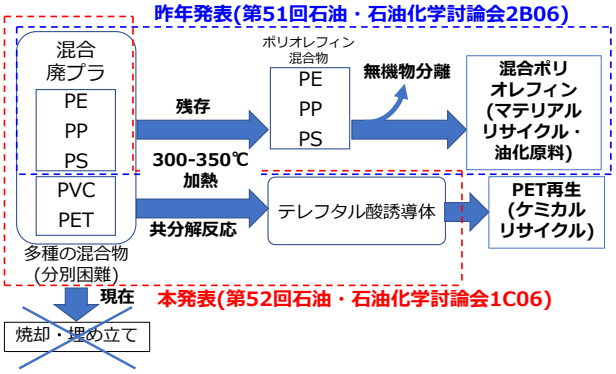


図 1　無機物除去ならびに PET-PVC 共熱分解反応を活用した混合廃プラの想定リサイクルスキーム

2．実験

熱分解実験は、PET 粉末と PVC 粉末の混合物 1~2 g を充填したガラス管の下部を電気炉により 330℃ で加熱することで行った。温度、保持時間、PET-PVC 混合重量比を変更し比較した。加熱後、ガラス管上部の冷部に昇華した昇華固体とガラス管底部の残留物をそれぞれ回収した。これら回収物は、塩基で加水分解してテレフタル酸に変換した後、HPLC で定量した。

3．結果および考察

PET と PVC の粉末混合物を真空中 330℃ で 2 時間加熱したところ、反応管の冷部に白色の昇華物が析出した。PET のみを同一条件で加熱しても昇華物を生成しないことから、この昇華物が PET と PVC の共熱分解により生成したことが確認された。この昇華物を GC-MS 及び ^{1}H NMR にて分析したところ、テレフタル酸及びその誘導体であることが明らかとなった。そこで、これら化合物の生成量をテレフタル酸ベースで定量した(表 1)。原料 PET を構成するテレフタル酸のうちで昇華したものの割合は、PET と PVC の混合比に大きく依存しており、2:1 の混合重量比の際に 92%に達することがわかった。一方、反応管の底部には黒色固体が残存しており、この底部残存物中のテレフタル酸含有量は、仕込み PET 量中の 9%にまで削減された。したがって、PVC の共存下で PET を加熱することで、テレフタル酸を昇華・回収できることが明らかとなった。発表では、テレフタル酸誘導体の昇華反応や反応条件の最適化について述べる。

表 1　PET-PVC 共熱分解反応による昇華生成物及び反応管底部残留固体中のテレフタル酸含有量(投入 PET を構成するテレフタル酸を 100 とした割合、反応温度 330℃、 2 時間加熱)

	PETのみ	PET-PVC混合物 (混合重量比)		
		4:1	3:1	2:1
昇華物	0.1	17	49	92
底部残留物	99	70	42	9

4．謝辞

本成果は、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(JPNP14004)及び科学技術振興機構(JST)の大学発新産業創出プログラム(START)による研究の結果得られたものである。

1) Fukushima ら, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2010**, *12*, 108–122.

2)吉田ら, 第 51 回石油・石油化学討論会 2B06(2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

減圧残油とプラスチックの共熱分解効果に及ぼすプラスチック種の影響

（東北大学*・弘前大学**・ENEOS***・JPEC****）
熊谷 将吾*、久須美 諒*、博吉汗 斯琴高娃*、齋藤 優子*、亀田 知人*、
吉田 曉弘**、中塚 康夫***、高澤 隆一****、豊岡 義行****、○吉岡 敏明*

1．緒言

本研究は、既存の石油精製設備そのものを活用した、廃プラスチックの再資源化ルート[1,2]の開発を目指している。本発表では、減圧蒸留残渣油（VR）と廃プラスチックの混合物をコークドラムに投入し、VR と廃プラスチックの共熱分解による直接処理に着目する（図 1）。

前回の発表では、VR および高密度ポリエチレン（HDPE）の共熱分解における温度プロファイルの影響[3]を報告した。本発表では、減圧残油とプラスチックの共熱分解効果に及ぼすプラスチック種の影響について報告する。

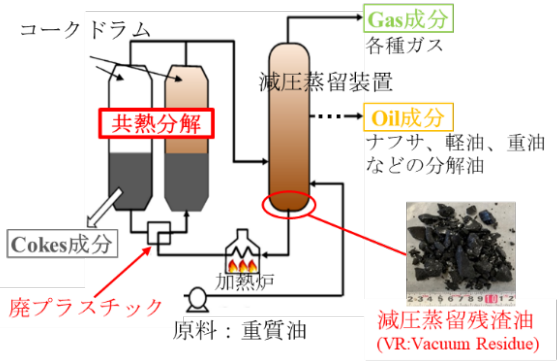


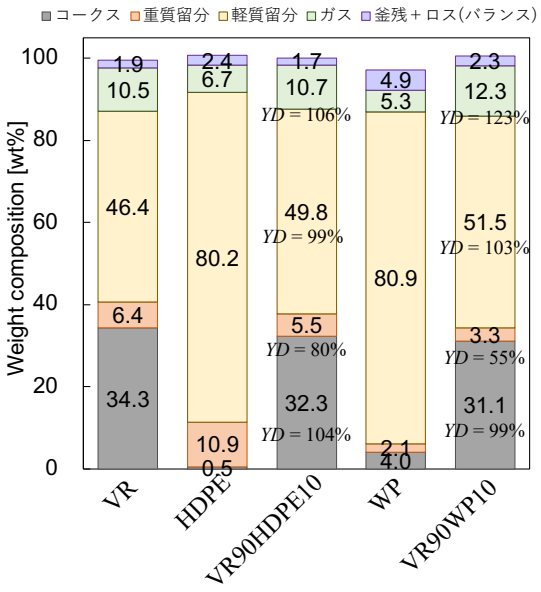
図 1　既存設備を活用した VR 及び廃プラスチックの共熱分解のイメージ

2．実験

反応器容積 250 mL の熱分解反応器を用いて、ディレードコーカーを想定した熱分解温度かつ微加圧条件下において、VR 及びプラスチック単体の熱分解および VR:プラスチック=90:10 混合物を、5 °C/min で 470 °C まで昇温しながら共熱分解を行った。生成したオイルの分析は石油エネルギー技術センター（JPEC）と連携し、360 °C で軽質および重質留分に分留した後、両留分の詳細構造解析を実施した。ガス及びコークスの定性定量分析は東北大学にて実施した。

3．結果および考察

結果の一例として、VR 及び市販 HDPE または PE・PP を主とする実廃プラ（WP）の共熱分解試験において得た生成物の収率を図 2 に示す。本条件下においては、VR を HDPE または WP と共熱分解することで、重質留分の減少およびガス収率の増加が確認された。WP との共熱分解においては、僅かではあるが軽質留分が増加するシナジー効果も確認された。軽質・重質留分の成分定量結果については、講演「1C05」において報告する。今後、熱分解生成物の詳細構造解析等を通じて共熱分解反応機構を明らかにし、熱分解生成物の性状が制御可能となれば、製油所活用と生成物の品質向上を可能とするケミカルリサイクルの一手法として有望となることが期待される。



YD：計算収率に対する実測収率の割合、共熱分解効果を表す指標。*YD* < 100%：収率減、*YD* > 100%：収率増

図 2　VR、HDPE、および WP の熱分解生成物及び VR:プラ ＝10:90 混合物の共熱分解生成物の収率

4．謝辞

本成果は、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(JPNP14004)の結果得られたものである。

1) 吉岡敏明, 熊谷将吾, 齋藤優子, ペトロテック, 43, 250 (2020). 2) 吉岡敏明, 齋藤優子, 熊谷将吾, 環境情報科学, 48, 39 (2019). 3) 熊谷将吾, 吉田暁弘, 中塚康夫, 高澤隆一, 豊岡義行, 吉岡敏明ら, 第 51 回石油･石油化学討論会

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

減圧残油と混合プラスチックの共熱分解反応機構に関する検討

（JPEC*・東北大学**・弘前大学***・ENEOS****）
○高澤　隆一*・豊岡　義行*・吉岡　敏明**・熊谷　将吾**・吉田　暁弘***・中塚　康夫****

１．緒言

我が国では、年間約 820 万トンのプラスチックを排出しているが、リサイクル量は限定的であり、廃プラの資源価値を高めて経済的な資源循環の達成が必要である。また、リサイクル技術を更に高めて二酸化炭素の排出削減に取り組むことは、喫緊の課題である。

この様な環境下、既存の石油精製装置を活用して、減圧残油(VR)とプラスチックを共熱分解反応させて基礎化学品に転換する革新的なケミカルリサイクルプロセスの要素技術開発に取り組み、前回は、VR と高密度ポリエチレンの共熱分解反応機構について報告したが、今回は、VR と混合プラスチックの共熱分解反応機構の検討結果他について報告する。

２．実験

２．１　試料

東北大学、ENEOS が VR とポリエチレン(PE)、実廃プラ、模擬プラを 470℃で熱分解させて３種類の生成物（気体、液体及び固体）を作製した。その後、液体生成物を 360℃で分留し、得られた軽質留分及び重質留分を試料として分析、解析に使用した。

２．２　性状分析、詳細構造解析

軽質留分は、酸－塩基抽出フローに従って酸性油、中性油及び塩基性油に分画後、質量分析、二次元 GC 等により構造解析した。また、重質留分は、溶剤及びカラム分画フローに従って飽和分、芳香族分、レジン分等に分画後、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析(FT-ICR MS)により詳細構造解析を行った。

３．結果および考察

３．１　VR と実廃プラの共熱分解反応結果

(VR+PE)系と(VR+実廃プラ)系の軽質留分、重質留分の各成分のマテリアルバランス（マテバラ）解析を行った結果、実廃プラ中には、ポリマー主鎖に分岐構造を有するポリプロピレンが混在していることが要因と考えられる成分（iso 体、不飽和体等）に違いが見られた（表１）。

３．２　VR と模擬プラの共熱分解反応結果

(VR+PE)系と(VR+模擬プラ)系の軽質留分、重質留分のマテバラ解析を行った結果、(VR+模擬プラ)系の場合、軽質留分が顕著に増大する一方、重質留分は大きく減少した。特に、重質留分において、飽和脂肪族成分が顕著に増大し、芳香族成分が極端に減少する等、特異な結果となった（表２）。

表１　実廃プラ系の軽質留分の成分定量結果

成分分類 [vol%]	VR90+PE10 *1		VR90+実廃プラ10 *1	
	実測値	計算値	実測値	計算値
n-飽和脂肪族炭化水素	52.8	49.8	49.8	47.0
iso-飽和脂肪族炭化水素	12.1	16.5	19.4	16.7
不飽和脂肪族炭化水素	24.1	21.1	19.2	21.1
環状飽和炭化水素	3.1	2.8	2.2	2.6
環状不飽和炭化水素	0.5	0.4	0.2	0.4
単環芳香族炭化水素	2.9	4.3	4.5	5.0
2環芳香族炭化水素	0.9	0.6	0.7	0.7
3環芳香族炭化水素	0.1	0.0	<0.1	0.0
ケトン類化合物	<0.1	0.0	<0.1	0.0
チオフェン類化合物	3.2	4.0	3.5	4.0
不明成分	0.4	0.3	0.3	2.5

*1:合計が100にならないケースあり

表２　模擬プラ系の重質留分の成分定量結果

成分分類 [vol%]	VR90+PE10 *1		VR90+模擬プラ10 *1 (PE9+ PVC0.7+PET0.3)	
飽和脂肪族(Sa)	30.7	30.7	75.8	75.8
単環芳香族(1A)	11.8	46.2	6.6	9.5
2環芳香族(2A)	5.8		1.2	
≧3環芳香族(3A+)	28.6		1.7	
極性レジン(Po)	19.4	23.0	12.2	14.7
多環レジン(PA)	3.3		2.4	
アスファルテン(As)	0.3		0.1	

*1:合計が100にならないケースあり

３．３　共熱分解反応機構について

(VR+実廃プラ)系は、提案している共熱分解反応機構と同様な機構だと考えられる。一方、(VR+模擬プラ)系の場合、新たな反応機構の検討が必要である。

３．４　共熱分解反応技術のポテンシャルについて

VR とポリオレフィンを中心とした混合プラ系の共熱分解反応によって、有用な脂肪族炭化水素が高収率で得られ、ケミカルリサイクルの一手法として共熱分解反応技術が有望であることが示唆された。

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（JPNP14004）の結果得られたものです。ここに記し、謝意を表する。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Plastic recycle

[1C06-1C07] Plastic recycle (2)

Chair:Masahiko Matsukata(Waseda Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 11:00 AM - 12:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[1C06] [Invited] Life cycle thinking on the role of oil refineries in a society towards carbon neutrality

○Yasunori Kikuchi[1] (1. Institute for Future Initiatives, The University of Tokyo)

11:00 AM - 11:30 AM

[1C07] NEDO project on chemical recycling of plastics

○Masahiko Matsukata[1] (1. Waseda University)

11:30 AM - 12:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

カーボンニュートラルへ向かう社会における製油所の役割に関するライフサイクル思考

(東京大学 未来ビ)○菊池(きくち) 康紀(やすのり)

1. はじめに

カーボンニュートラル（CN）が実現したとき、化石由来炭素を一切使用しないと仮定すると、化学産業における炭素源は大きくリサイクル由来、バイオマス由来、空気からの CO_2分離回収由来、など、限られていく[1]。ここで、バイオマス由来炭素は、一定の制限の在る中[2]、廃棄物系バイオマスを含めれば脱化石資源化の効果があり[3]、農林業への経済波及的影響[4]を考慮すると、入手可能な範囲で活用すべきといえる。ただし、入手可能量としては化成品原料に対する需要を満たすためにはバイオマス資源の入手可能量は十分ではなく[2]、化成品需要を満たすためにはリサイクル由来炭素の活用量を増加させ、高品質化させることが不可欠である[1]。

本稿においては、CN へ向かう社会における製油所の役割について、ライフサイクル思考に基づき議論する。特に、廃プラの循環型ケミカルリサイクル(CR)のうち廃プラの熱分解により低分子炭化水素を得る化学原料化についてプロセスモデリングおよび温室効果ガス（GHG）排出量の評価を行った事例[5]について触れる。

2. 既存インフラとしての製油所に期待される役割

原油から生産される連産品の多くは、CN 後も化成品・燃料として必要となると想定できる。バイオマス資源やプラスチック資源としての廃プラは、熱分解や水素化処理等を行うことにより、従来の石油精製のための製油所で用いられる炭化水素に近い成分のものとなりうる。実際に、廃食用油や油脂などから化学原料を生産し、製油所もしくは石化プラントと同様な設備から化成品を生産する事例は存在し、ライフサイクル評価（LCA）による GHG 排出削減効果が確認されている[3]。廃プラに関しては産廃・一廃の別や用途により収集できる状態が異なるが、バイオマス由来原料とともに、油化等の適切な処理により製油所・石化プラント内にて利用可能な炭化水素に変換できる可能性がある。製油所の機能としての炭化水素連産品の生産を、原料を転換し維持することで、CN 後の化成品・原料生産を可能としうる。

3. 廃プラ由来の化学原料化システム

廃プラを化学原料化することにより、製品を生産できることは既に知られており[6]、細かな技術の組み合わせた必要となっている。原油からの原料転換により、製油所内のフロー[7]は変化しうるが、これらを適切にモデリングし、LCA 等により解析していくことで、廃プラ由来原料を新たな製油所原料として活用できる可能性がある。例えば、触媒による選択的熱分解や、減圧残渣などとの共熱分解により、化学原料を直接生産したり、ナフサ同等品をクラッカーへ投入したり、重質分を接触分解させたりすることで、炭化水素連産品を生産できる可能性がある[5]。ただし、回収できた廃プラの性状によっては、マテリアルリサイクルにて素材として再資源化すべき場合があったり、混在しているプラ以外成分によっては分解工程にとって忌避すべき廃プラであったりしうる。個別の技術の性能に偏らず、ライフサイクル全体から製油所が担うべき機能を定義していくことが必要といえる。

4. おわりに

化石資源からの原料転換を進めるためには、個別技術の単位量あたりの生産性だけではなく、社会全体の需要を満たしうるマテリアルフローを意識した技術評価と開発が必要となる。ライフサイクル思考により、起こりうる課題を探索し、対処していく必要がある。

謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 「革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発」の支援を受けている。

参考文献

1) Meng, F., Wagner, A., Kremer, A.B., Kanazawa, D., Leung, J.J., Goult, P., Guan, M., Herrmann, S., Speelman, E., Sauter, P., Lingeswaran, S., Stuchtey, M.M., Hansen, K., Masanet, E., Serrenho, A.C., Ishii, N., Kikuchi, Y., Cullen, J.M., *ChemRxiv*, https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-hx17h-v2
2) Energy Transition Commission, “Bioresources within a Net-Zero Emissions Economy: Making a Sustainable Approach Possible” (2021)
3) Kikuchi,Y., Torizaki, N., Tähkämö, L., Enström, A., Kuusisto, S., *Proc. Saf. Environ. Protec.*, 166, 693-703, (2022)
4) Kikuchi, Y., Nakai, M., Kanematsu, Y., Oosawa, K., Okubo, T., Oshita, Y., Fukushima, Y., *Sustai. Sci.*, 15, 1473-1494 (2020)
5) 野村祐貴、藤井祥万、兼松祐一郎、下野僚子、菊池康紀、化学工学会第 87 年会、PC266 (2022)
6) Keller, F. Voss, R.L., Lee, R.P., Meyer, B., Resour. Conserv. Recycl. 179, 106106 (2022).
7) 吉留俊英、齋藤健一郎、稲村和浩, PETROTECH, 45 (1), (2022), 21-28.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

11:30 AM - 12:00 PM (Thu. Oct 27, 2022 11:00 AM - 12:00 PM Room-C)

[1C07] NEDO project on chemical recycling of plastics

○Masahiko Matsukata[1] (1. Waseda University)

©The Japan Petroleum Institute

Plastic recycle

[1C08-1C11] Plastic recycle (3)

Chair:Shigetaka Fujii(Chiyoda Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 1:15 PM - 2:15 PM Room-C (12B Conf. room)

[1C08] Effect of zeolite type on catalytic cracking of low-density polyethylene catalyzed by gel skeletal reinforcement silica-zeolite hierarchical catalysts

○Koudai Mizuno[1], Tadanori Hashimoto[1], ATSUSHI Ishihara Ishihara[1] （1. Graduate School of Engineering, Mie University）

1:15 PM - 1:30 PM

[1C09] Catalytic decomposition of polypropylene in *n*-cetane

○Mahiro Matsushita[1], Tohru Kamo[2], Motomu Sakai[2], 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）

1:30 PM - 1:45 PM

[1C10] Catalytic decomposition of polyethylene in *n*-cetane over zeolite catalyst

○Eri Miura[1], Tohru Kamo[2], Motomu Sakai[2], 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）

1:45 PM - 2:00 PM

[1C11] Effects of coexisting substances on the catalytic pyrolysis of polyolefins

○Hiroki Masuda[1], Yuya Kawatani[1], Satoshi Suganuma[1], Etsushi Tsuji[1], Naonobu Katada[1] （1. Tottori University）

2:00 PM - 2:15 PM

©The Japan Petroleum Institute

ゲル骨格補強シリカ–ゼオライト階層構造触媒による低密度ポリエチレンの接触分解反応に及ぼすゼオライトの種類の影響

（三重大院工）○水野皓太（みずのこうだい）・橋本忠範（はしもとただのり）・石原　篤（いしはらあつし）

１．緒言

ポリエチレンは、容器や包装材料などさまざまな分野で大量に使用されるが、製品寿命が短い。そのため発生する廃棄物の再利用が求められているが、その中で廃プラスチックの接触分解により石油化学品原料や輸送用燃料を製造するプロセスが有望である[1-3]。当研究室では、これまで大きなメソ細孔を有するメソポーラスシリカを調製するためのゲル骨格補強法 (GSR)を開発してきた[1-3]。

本研究では、GSR 法シリカで多層化したゼオライト含有階層構造触媒を用いて低密度ポリエチレン（LDPE）の接触分解を検討し、石油化学原料や輸送燃料としてのオレフィンや芳香族化合物を得ることを目的とした。

２．実験

シリカ源としてのテトラエチルオルトシリケート(TEOS)、酸触媒およびテンプレートとしてリンゴ酸を用いて、β-ゼオライト（東ソー、SiO_2/Al_2O_3＝37）および Y-ゼオライト（東ソー、SiO_2/Al_2O_3＝5.5）の存在下で TEOS を加水分解し、2 層構造触媒を得た。次に TEOS をシリカ源とし、2 層構造触媒存在下で TEOS を加水分解し、補強溶液としてヘキサメチルジシロキサン（HMDS）-無水酢酸（AA）混合溶液を使用して 50℃で保持後乾燥した。焼成は乾燥空気流中、600℃で 3 時間行った（共ゲル型）。GSR シリカと 2 層構造触媒を混合した 3 層構造触媒は物理混合型として用いた。2 層構造触媒は 2L-β(37)(Z50)と 2L-Y(5.5)(Z50)、3 層構造触媒は、共ゲル型が 3L-co-gel-β(37)(Z25)と 3L-co-gel-Y(5.5)(Z25)、物理混合型が 3L-mix-β(37)(Z25)と 3L-mix-Y(5.5)(Z25)である。

触媒の特性評価として、XRD、窒素吸脱着測定、NH_3-TPD、TEM、TG-DTA を行った。

反応実験は、キュリー・ポイント・パイロライザー(CPP, JCI-22)を用いて、触媒 1.0mg、500℃、LDPE0.2mg、He 雰囲気 0.6MPa の条件下で実施した。液体および気体生成物は GC-FID で分析した。

３．結果および考察

XRD 測定により、すべての階層型触媒においてβ ゼオライト および Y ゼオライトのピークが確認され，ゼオライトの結晶構造が維持されていることが示された。階層構造触媒ではゼオライト結晶量が減少することが確認された。

窒素吸脱着測定の結果から β-ゼオライト単独および Y-ゼオライト単独と比較して、2L および 3L 階層触媒の表面積および細孔容積は大きく増加し、触媒構造に大きなメソ孔が導入されたことが示された。さらに、3L 触媒の細孔容積は 2L 触媒のそれよりもはるかに大きく、2 層構造触媒と GSR 法を用いた 3 層構造触媒の調製が、大きなメソ孔の導入に寄与したと考えられる。

LDPE 接触分解特性としてβ-ゼオライト含有触媒を使用した場合、転化率は約 70%であった。Y ゼオライトは非常に高い水素移動能力を有することが知られている[4]。そのため、Y 型ゼオライトを含む触媒は、β 型ゼオライトを含む触媒よりも高いパラフィン比率を示すことがわかった。さらに、階層型触媒はゼオライトの含有量が少ないため、オレフィン選択性が高くなる傾向があった。Y-ゼオライト含有触媒の転化率は，β-ゼオライト含有触媒より低く，3L-Y 触媒では最大 57%であった。Y-ゼオライトでは Al 含有量が高いので、酸点量は多く計測されるが、ゼオライト骨格外に存在する Al も多く、低い活性と関係している。

ガス状生成物の転化率および選択率は、β-ゼオライト含有触媒の方が Y-ゼオライト含有触媒よりも高く、β-ゼオライト含有触媒では過分解が進行することが示唆された。Y-ゼオライト含有触媒は，ガソリン留分の選択性が高く、ゼオライトの細孔径も生成物選択性に関係していると考えられる。β-及び Y-ゼオライト含有触媒は，階層構造触媒の接触分解において，ガソリン選択性を向上させた。RON 値は，β-ゼオライト含有触媒の方が Y-ゼオライト含有触媒よりも高く、これは前者の方が、オレフィン選択性が高いためと考えられる。

４．まとめ

ゲル骨格補強法を用いて調製した 3 層の β-および Y-ゼオライト含有階層構造触媒は、LDPE の接触分解において、転化率を大きく向上させ、ガソリン選択性およびガソリン留分中のオレフィン選択性と RON 値を向上させることができた。

1) K. Mizuno, K. Mori, S. Matsuura, T. Hashimoto, A. Ishihara, Chem. Lett., 2022 in press. 2) S. Matsuura, T. Hashimoto, A. Ishihara, Fuel Process. Technol., 2022, 227, 107106. 3) A. Ishihara, S. Matsuura, F. Hayashi, K. Suemitsu, T. Hashimoto, Energy Fuel, 34 (2020), pp. 7448. 4) A. Ishihara, Fuel Process. Technol., 2019, 194, 106116.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ノルマルセタン中でのポリプロピレンの触媒分解

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)
○松下真大(まつしたまひろ)*・加茂　徹(かもとおる)**・酒井　求(さかいもとむ)**・松方正彦(まつかたまさひこ)*,**,***

1. 緒言

廃プラスチックの主な処理法として、マテリアルリサイクル(MR)、ケミカルリサイクル(CR)、エネルギーリカバリー(ER)が挙げられる。国内においてはERによる処理が過半数以上を占めているため、最終的に多くの廃プラスチックが二酸化炭素に変換されている。資源循環を行うためにもMR,CRの技術力向上は重要であり、我々はケミカルリサイクルに着目した。

廃プラスチック中に含まれる忌避物質の除去を見込み、有機溶媒中に廃プラスチックを溶解させ、熱分解・触媒分解によって化学品原料に転換を行うこととした。本研究ではポリプロピレン(PP)を対象に、大細孔を有するBeta型ゼオライトを用い、有機溶媒としてノルマルセタン(*n*-C16)を選択した。*n*-C16中におけるPP分解反応での生成物について検討を行った。

2. 実験方法

n-C16、PP(Mw ~370,000)、Beta (TOSOH HSZ-900 931HOA Si/Al=15.1)をそれぞれ20 g、5 g、1 gを用いて分解実験を行った。100 ccの回分反応器にて窒素置換後におよそ10 ℃/ minで昇温し、反応温度に到達した瞬間を反応時間0分とした。反応終了後は室温まで冷却した後、気体生成物の体積を測定した。反応後の反応器の重量を測定した後、内標準物質としてテトラリンを1.0 g加え、ミニザルトにて濾過し、液体生成物を回収した。その後、吸引濾過を行い残渣、触媒を回収し、*n*-C5を用いて溶媒置換後、一晩放置してPPの転化率を算出した。気体生成物はGC-FIDにて定量し、液体生成物は蒸留GC, GC-MSを用いて生成物の炭素数分布、脂肪族・芳香族の割合を算出した。

Fig. 1に示した収率は(a) *n*-C16+Betaの重量(21 g)を分母とし、(b) *n*-C16+PP+Beta (26 g)、(c) *n*-C16+PP (25 g)をそれぞれ算出した。

3. 実験結果および考察

反応温度400 ℃、反応時間60分におけるPPの有無による生成物および、触媒の効果について検討した。Fig. 1 (a)より、PP無しの場合、*n*-C16転化率は97.7%であり、熱分解・触媒分解によって50%以上がC5~C9の脂肪族に分解されたことが分かった。次にPP有りの場合(b)では*n*-C16転化率は96.9%、PP転化率は97.9%であった。PP転化率は100%に近く、C5~C9の脂肪族が主生成物であった。触媒を加えず、*n*-C16とPPを熱分解させた場合(c)においては、*n*-C16の転化率は48.7%、PPの転化率は73.8%であった。熱分解のみではPPの転化率は100%に達せず、C10~C16の脂肪族が主生成物であった。また、芳香族の生成はみられなかった。

PP有無の結果の比較より、気体生成物、芳香族の割合は*n*-C16のみを分解させた場合と大きな違いがなく、C5~C9の脂肪族の収率が大きく増加した。Fig. 2にPP有りの結果(b)からPP無しの結果(a)を差し引いた結果を示す。PPからの生成物はおよそ24%であるが、そのうち14%がC5~C9の脂肪族であることが分かった。これよりPPを加えた際には化学品原料となるものの割合が増加することが分かった。次に触媒の有無を比較すると、触媒を用いた際のPP転化率が97.9%で、主生成物がC5~C9の脂肪族であるのに対し、熱分解のみの場合はPPの転化率が73.8%で、主生成物がC10~C16の脂肪族であり、C5~C9の脂肪族の割合が小さいことから、触媒を用いることによってPPの分解が促進されることが分かった。一方で触媒を用いることで溶媒である*n*-C16も分解された。

以上より、*n*-C16中においてPPは十分に触媒分解し、化学品原料となるC5~C9の脂肪族が主生成物であった。

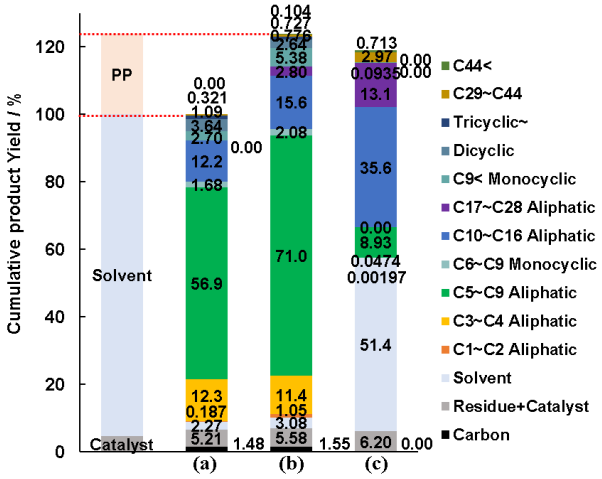


Fig. 1 Product yields for the cases of (a) *n*-C16+Beta (b) *n*-C16+PP+Beta (c) *n*-C16+PP.

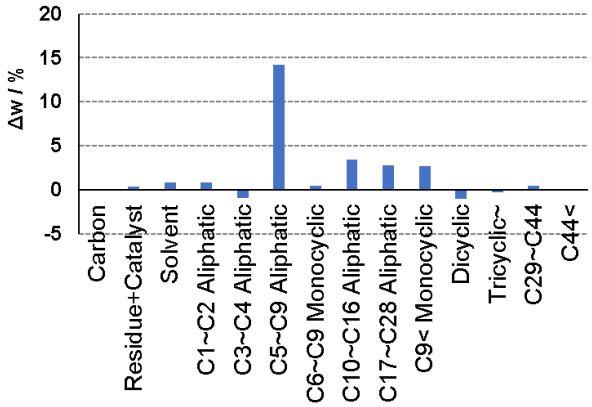


Fig. 2 Product distribution in comparison of the cases of (a) *n*-C16+Beta and (b) *n*-C16+PP+Beta.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ゼオライト触媒を用いたノルマルセタン中のポリエチレンの触媒分解

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)
○三浦えり*・加茂徹**・酒井求**・松方正彦*,**,***

1. 緒言

現在年間約 880 万トンの廃プラスチックが排出されており、持続可能な社会実現に向けて，ケミカルリサイクル(CR)が着目されている。しかし、CR 率は約 4%と低く、CR 率の拡張には廃プラスチックにおける忌避物質の混在なども問題である。そこで、有機溶媒を用いて廃プラスチックを溶解し、忌避物質を分離し除去することで、リサイクル率向上につながると考えた。そこで、本研究は有機溶媒中においてプラスチックを触媒分解させ、その分解挙動を検討することを目的とした。

プラスチックには汎用樹脂であるポリエチレン(PE) を選定し、触媒は熱安定性が高く、大細孔である Beta ゼオライトとした。また溶媒には分解挙動を検討する上でシンプルな構造で軽油留分の代表であるノルマルセタン(*n*-C16)を用いた。

2. 実験方法

100 cc バッチ式反応器を用いて、PE (Mw~35,000) を 5 g、*n*-C16 を 20 g、Beta(931-HOA)を 1 g 反応器に充填した。一部の実験では PE を加えず、*n*-C16 と Beta のみで実験を行った。反応器は、昇温速度 10 ºC min^{-1} で目標温度 400 ºC まで加熱し、1 h 保持した後、約 1 h かけて室温まで冷却した。PE の転化率は反応物中に残存する未反応 PE と原料 PE の重量の差から求めた。

GC-FID を用いてガス生成物を、蒸留 GC と 2 次元 GC を用いて液体生成物の炭素数分布や脂肪族と芳香族の割合などの分析を行った。また TG を用いて活性試験後の触媒への炭素析出量を測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1に PE 添加と無添加の場合の生成物収率を、Fig. 2に PE 由来の分解生成物の分布を示す。Fig.1 では、分母を *n*-C16と触媒の合計量として収率を求めたので、PE を添加した場合には収率が120%以上となっている。PE 存在下では、PE 転化率が94.1%、*n*-C16転化率が97.9%となった。PE の熱分解開始温度が439 ºC であるのに対して、反応温度400 ºC において90%以上の PE が分解されたことから、触媒が PE の分解に寄与していることが示された。

Fig. 1の結果より、分解生成物は脂肪族の割合が多く、PE 存在下では、Aliphatic / Aroma = 5.27となった。PE の有無に関わらず *n*-C16は9割以上分解され、PE が存在しない場合の分解生成物では、C5~C9の割合が56.9%を占めた。PE と共に溶媒も分解されるので、PE 由来の分解生成物を定量的に示すため、PE を加えた際の生成物収率から加えなかった場合の結果を差し引くことで、PE 由来の分解生成物を算出した（Fig. 2)。その結果、C5~C9の直鎖留分が10%と最も多く、PE は *n*-C16溶媒中で低級炭化水素にまで分解することがわかった。その他にも C17~28の直鎖留分が3.50%、単環芳香族が4.16%、二環芳香族が2.33%生成した。芳香族生成物については、β 開裂によって分解した直鎖の一次分解生成物が芳香族化したものと考えられる。

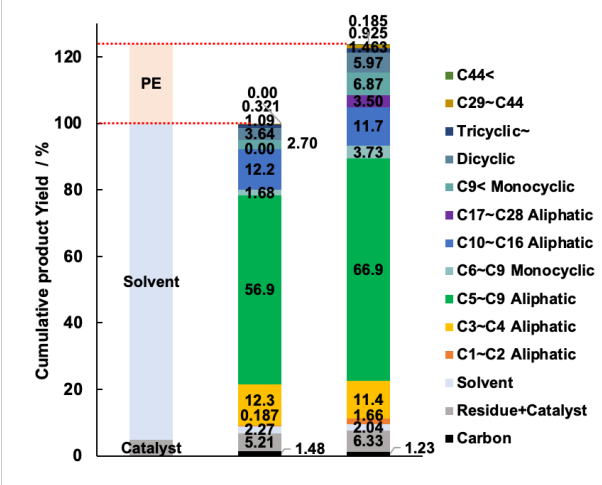


Fig. 1　Comparison of product yields with and without PE (400 ºC, 60 min).

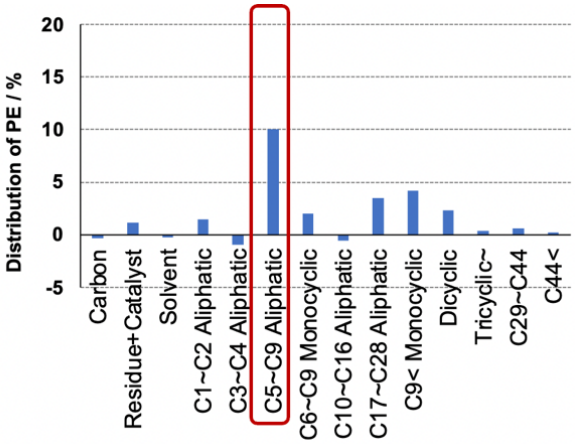


Fig. 2　Distribution of decomposition products from PE (400 ºC, 60 min).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

ポリオレフィンの触媒分解に対する共存物質の影響

（鳥取大）○増田 大毅（ますだ ひろき），川谷 優也（かわたに ゆうや），菅沼 学史（すがぬま さとし），辻 悦司（つじ えつし），片田 直伸（かただ なおのぶ）

１．緒言

成型が容易な三大汎用プラスチックであるポリエチレン(PE)，ポリプロピレン(PP)，ポリスチレン(PS)は欠かせない物質で，需要は高まり続けている．持続性社会を実現するためにはこれらポリオレフィンのリサイクルが必要である．プラスチックリサイクルとされる方法の中でも，燃焼によるエネルギー回収や劣化したプラスチックでできた製品としての再利用とは異なり，ポリオレフィンから原料であるナフサに相当する炭化水素混合物を再び生成するケミカルリサイクルが有用で，これによって初めて資源のサイクルが完成する．当研究室では酸型ゼオライトを触媒，アルカンを溶媒とするポリオレフィンの分解によってナフサ相当の炭化水素が得られることを見出している[1]．実際にはプラスチックの分別に寄与すること，コストなどを考慮して溶媒が選択され，ポリオレフィンは混合して供給され，ポリ塩化ビニル(PVC)，ポリエチレンテレフタラート(PET)などが最大数%含まれることとなる．本研究では実用化に向けてこれら共存物質が与える影響について調査した．

２．実験

直径10 mm，容積3.6 mLのSUS管に触媒(H-Betaゼオライト) 50 mg，JPECから供給されたLLDPE (低密度直鎖ポリエチレン)，HDPE (高密度ポリエチレン)，PP，PS 250 mg，溶媒(ヘキサデカン) 1000 mgを入れ気相をN_2でパージし，密閉して振動を加えながら400 ℃で1 h加熱し，常温になるまで放冷し，気・液・固体を回収した．固体をペンタンで溶媒置換して乾燥させ，触媒重量を差し引いた重量を未反応ポリマー量とした．したがってポリマー転化率はペンタンに不溶な固体が消失した割合である．気体は体積測定後，水素炎イオン化検出器(FID)を備えたガスクロマトグラフ(GC)で定量した．液体は内部標準物質法でFIDを備えた二次元GCで定量した．

３．結果および考察

本条件でPP・溶媒とも90 %程度が主にC5-20脂肪族と単環芳香族に転換され，PVC・PET・ナイロン・ウレタンを加えても大きな変化がないことがわかった(Fig. 1)．詳細には，PVC1 %・PET・ウレタン4.3 %を加えるとPP・溶媒転化率は減少し，液体中のGC非検出成分(>C28)が増えたことから，触媒活性が少し下がっており，添加した物質または添加物由来の生成物が活性点を被毒していると考えられる．PVCやウレタンを増すとPP転化率は上昇に転じた．これまでに溶媒として脂肪族に代えて極性の高い芳香族を用いるとPP転化率が高くなることを見出しており，極性物質の共存によってPP高分子鎖が溶液中で触媒とよく接触するようになるなどの効果が推測される．PPに比べPE (LLDPE・HDPE)では転化率が低くGC非検出成分が多かったことから，反応が遅いと言える(Fig. 2)．PSはよく反応したが，単環芳香族に加え利用価値の低い二～四環芳香族を生成した．ポリオレフィンを混合しPVC・PET・ナイロン・ウレタンを加えても，収率や選択率はそれらを加えていないときと同程度となった．

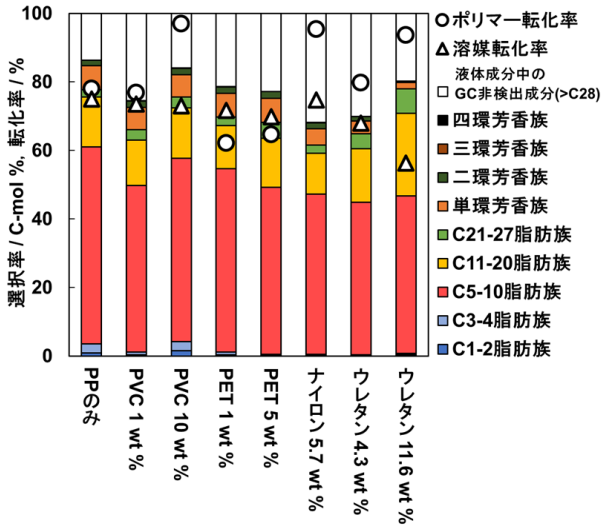


Fig.1 添加物によるPPの反応性の変化．添加物量はPPに対する重量比．

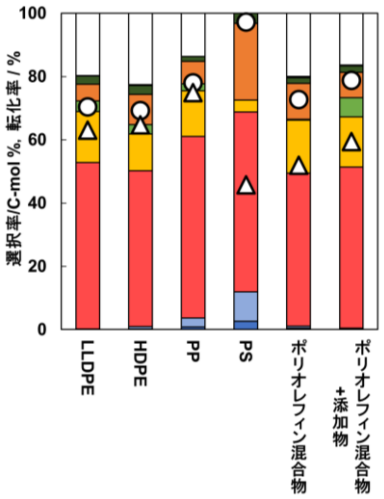


Fig.2 ポリオレフィンの種類の影響．記号はFig.1と同じ．ポリオレフィン混合物はLLDPE：HDPE：PP：PS重量比= 15 : 15 : 30 : 10で混合．添加物はPVC・PET・ナイロン・ウレタンをそれぞれ1 wt%を混合．

以上のように，数%以内の添加物を加えたり原料ポリオレフィンが混合物であっても，致命的な影響はないことがわかった．

謝辞 本研究の一部はNEDO革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発(JPNP20012)として実施された．

1) 大道康平，酒井求，松方正彦，第50回石油・石油化学討論会，2D03（2020）

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.