

Mon. May 29, 2023

Room-C

JPI president remarks & Award lecture

JPI president remarks & Award Lecture-JPI Award

Chair: Toru Matsuoka (The Japan Petrol. Inst.)

Chair: Kotohiro Nomura (Tokyo Metropolitan Univ.)

3:10 PM - 3:45 PM Room-C (Zuiun)

[S01] JPI president remarks

3:10 PM - 3:15 PM

[S02] Study on preparation and function of supported metal catalysts and catalyst matrix for petroleum refining

○Atsushi ISHIHARA Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

3:15 PM - 3:45 PM

Tue. May 30, 2023

Room-A

Oral presentation

A01-A03

Chair: Ryoichi Otomo (Hokkaido Univ.)

9:30 AM - 10:15 AM Room-A (Fukuju)

[A01] Continuous conversion of lignin model compound into mono-aromatics using aqueous ethanol solution

○Kenichi Taniguchi¹, Etty Nurlia Kusumawati¹, Hidetaka Nanao¹, Osamu Sato², Aritomo Yamaguchi², Masayuki Shirai^{1,2} (1. Graduate School of Science and Engineering, Iwate University, 2. Research Institute for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

9:30 AM - 9:45 AM

[A02] Conversion of palm acid oil to biodiesel fuel using solid acid catalysts

○LIJIANG FAN¹, Eika W Qian¹, Kenji Kamiya¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

9:45 AM - 10:00 AM

[A03] High efficiency production of 5-HMF from glucose by multi-phase reaction system and solid catalyst

○YUYANG JIA¹, Eika W Qian¹, Kenji Kamiya¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

10:00 AM - 10:15 AM

Room-B

Oral presentation

B01-B04

Chair: Masaru Ihara (Japan Org. for Metals and Energy Security)

9:30 AM - 10:45 AM Room-B (Heian)

[B01] Development of carbon-supported metal nanoparticle catalysts for dehydrogenation of formic acid and hydrogenation of polyols

○Hiroyasu Fujitsuka¹ (1. Kyoto University)

9:30 AM - 10:00 AM

[B02] Effect of Cobalt Oxide Addition on Formic Acid Synthesis by CO₂ Hydrogenation Using Pd-Based Catalyst

○Kohsuke MORI¹, Jun SHINOBU¹, Hiromi YAMASHITA¹ (1. Osaka University)

10:00 AM - 10:15 AM

Room-C

Oral presentation

C01-C03

Chair: Koichi Matsushita (ENEOS Corp.)

9:30 AM - 10:30 AM Room-C (Zuiun)

[C01] A demonstration of ammonia production (1 kg/day) by a high-pressure synthesis system

○Masashi Kikugawa¹, Yoshihiro Goto¹, Kiyoshi Yamazaki¹, Masakazu Aoki¹, Naoki Baba¹, Akinori Sato², Yuichi Manaka³, Tetsuya Nanba³, Hideyuki Matsumoto⁴, Shinichi Ookawara⁴ (1. TOYOTA Central R&D Labs., Inc., 2. TOYOTA Motor Corp., 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 4. Tokyo Institute of Technology)

9:30 AM - 9:45 AM

[C02] Development and demonstration of New Technology for the Reduction of Crude Oil Sludge

○NAOYA FUKATSU¹, TAKU MORIYAMA¹, KENJI IKEDA², YOSHIHIRO TAKAGI³, KAZUHITO FUJINO⁴ (1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Japan Organization for Metals and Energy Security, 3. ABU DHABI OIL CO., LTD., 4. Cosmo Engineering Co., LTD.)

9:45 AM - 10:00 AM

[C03] Energy efficiency improvement of large-process plants via mathematical optimization

○Hiroshi Takase¹, Toshihiro Wakabayashi¹, Yohei Otomo¹, Kakeru Ouchi¹ (1. Advanced Technology

Business Department, TOYO Engineering Corporation)

10:00 AM - 10:30 AM

Room-A

Oral presentation

A01-A03

Chair:Masakazu Sasaki(Toyo Engineering Corp.)

10:30 AM - 11:45 AM Room-A (Fukuju)

[A04] Development of ammonia utilization gas turbine
combined cycle system for carbon neutral society

○Masakazu Nose¹, Tomo Kawakami¹, Sosuke Nakamura¹

(1. Gas Turbine Engineering Dept., GTCC, Energy
Transition &Power Headquarters, Energy Systems,
Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

10:30 AM - 11:00 AM

[A05] Study on fuel composition to reduce CO₂ by
expanding the lean limit of super lean burn
gasoline engines

Taketora Naiki¹, ○Yuki Yasutake¹ (1. ENEOS
Corporation)

11:00 AM - 11:30 AM

[A06] Fluctuations in oil and natural gas prices lead to
the disappearance of Green Paradox?

○Masaru Ihara¹ (1. JOGMEC)

11:30 AM - 11:45 AM

Room-C

Oral presentation

C04-C07

Chair:Tetsuya Shishido(Tokyo Metropolitan Univ.)

10:45 AM - 12:00 PM Room-C (Zuiun)

[C04] Analysis of the formation process of soluble
carbon precursor and its application to liquid-
phase carbon coating

○Syun Gohda¹ (1. Nippon Shokubai Co., Ltd.)

10:45 AM - 11:15 AM

[C05] Alkane oxidation catalytic activity of thermally
modified crystalline Mo-V oxides

○Kosuke Shimoda¹, Tomohiro Okakura², Masashi
Makizawa², Satoshi Ishikawa², Takashi Toyao¹, Ken-ichi
Shimizu¹, Wataru Ueda² (1. Institute for Catalysis,
Hokkaido University, 2. Department of Material and
Life Chemistry, Kanagawa University)

11:15 AM - 11:30 AM

[C06] Acid Catalysis over Crystalline Zr₃SO₉: Role of

the Local Structure in Generating Acidity

○Satoshi Ishikawa¹, Meilin Tao¹, Takuji Ikeda²,

Shunsaku Yasumura³, Kosuke Shimoda³, Ryota Osuga⁴,

Yuan Jing³, Takashi Toyao³, Ken-ichi Shimizu³, Hiromi

Matsuhashi⁵, Wataru Ueda¹ (1. Kanagawa University,

2. National Institute of Advanced Industrial Science and
Technology (AIST), 3. Hokkaido University, 4. Tohoku

University, 5. Hokkaido University of Education)

11:30 AM - 11:45 AM

Room-B

Oral presentation

B05-B07

Chair:Keigo Tashiro(Seikei Univ.)

10:51 AM - 11:36 AM Room-B (Heian)

[B05] Effect of high surface area of support on
catalytic activity of Ni/Rare-earth oxide for
ammonia decomposition

○Haruki Ishida¹, Hiroki Muroyama¹, Toshiaki Matsui¹
(1. Kyoto University)

10:51 AM - 11:06 AM

[B06] Varidation of Carbon Active Species in
Microwave-assisited Direct Methane
Decomposition

○Akihiko Miyakoshi¹, Ryo Kikuchi¹, Kana Orihashi¹, Miu
Onishi¹, Mio Mizuno¹ (1. Department of Material
Chemistry National Institute of Technology, Asahikawa
College)

11:06 AM - 11:21 AM

[B07] Temperature Gradient Effect on Catalytic
Performance in Photothermal Steam Reforming of
Methane under Visible/Near-IR light

○Akira Yamamoto¹, Wiryia Sarwana¹, Yuko Nishino¹,
Daichi Takami¹, Hisao Yoshida¹ (1. Kyoto University)

11:21 AM - 11:36 AM

Room-A

Invited lecture

A07-A08

Chair:Weihua Qian(Tokyo Univ. of Agriculture and Technology)

1:00 PM - 2:00 PM Room-A (Fukuju)

[A07] Moving on synthetic fuels, especially in Europe

○Kazuhiro Inamura¹ (1. Japan Petroleum Energy
Center (JPEC))

1:00 PM - 1:30 PM

[A08] Energy crisis and energy security

○Ryuzo Yamamoto^{1,2} (1. Professor Emeritus, Tokoha University, 2. International Environment and Economy Institute)
1:30 PM - 2:00 PM

Oral presentation

A09-A12

Chair:Shun Fukasawa(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)
2:15 PM - 3:15 PM Room-A (Fukuju)

[A09] Effect of visible light irradiation on CO₂-methanol conversion reaction using Pt-loaded Mo suboxide catalyst

○Yasutaka Kuwahara¹, Koji Hamahara¹, Hiromi Yamashita¹ (1. Osaka University)
2:15 PM - 2:30 PM

[A10] Hydrocarbon synthesis from CO₂ using spinel oxide and zeolite

○Kazuya Hashimoto¹, Motomu Sakai⁴, 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, 4. Faculty of Advanced Science and Engineering, Waseda University)
2:30 PM - 2:45 PM

[A11] Effectiveness of Zeolite Dehydration Membrane for Direct Fischer-Tropsch Synthesis of CO₂

○Motomu Sakai², Naoto Chihara², Takaya Matsumoto³, Yukihiro Sugiura³, Masahiko Matsukata^{1,2,4} (1. Research Organization for Nano &Life Innovation, Waseda University, 2. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 3. ENEOS Corp., 4. Waseda Research Institute for Science and Engineering)
2:45 PM - 3:00 PM

[A12] Catalyst development of low-temperature CO₂ methanation

○Shohei Tada¹, Tomona Jinushizono², Masahiko Nishijima³, Noriko Yamauchi², Yoshio Kobayashi², Ryuji Kikuchi¹ (1. Hokkaido University, 2. Ibaraki University, 3. Osaka University)
3:00 PM - 3:15 PM

Room-B

Oral presentation

B08-B11

Chair:Satoshi Suganuma(Hokkaido Univ.)
2:15 PM - 3:15 PM Room-B (Heian)

[B08] Effect of co-feeding H₂S on isomerization and dehydrogenation of C5 mono olefin over Fe-based catalyst

○Ryo Watanabe¹, Fumiya Karasawa¹, Kazuhide Mino¹, Yuichi Miygagi², Katsuya Watanabe², Choji Fukuhara¹ (1. Shizuoka University, 2. Cosmo Oil Co., Ltd.)
2:15 PM - 2:30 PM

[B09] *n*-Butane dehydrogenation over mesoporous alumina-supported PtCu catalysts

Yuki Oshima¹, Miru Hirahara¹, Hitoshi Ogihara¹, ○Hideki Kurokawa¹ (1. Saitama University)
2:30 PM - 2:45 PM

[B10] Catalytic cracking of polyethylene using zeolite prepared from coal ash components

Kouki Kunieda¹, ○Shuuma Tanaka¹, Hung Nguyen¹, Shinya Matsuura², Tadanori Hashimoto¹, Atsushi ISHIHARA Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute)
2:45 PM - 3:00 PM

[B11] Catalytic cracking of VGO using ZSM-5-containing micro-meso hierarchical catalysts prepared by gel skeletal reinforcement

○Tomoya Yoshimura¹, Tadanori Hashimoto¹, Atsushi ISHIHARA Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University)
3:00 PM - 3:15 PM

Room-C

Oral presentation

C08-C09

Chair:Toshiyuki Yokoi(Tokyo Inst. of Technology)
2:15 PM - 3:15 PM Room-C (Zuiun)

[C08] Lactic acid production from glucose over heterogeneous catalysts under base-free conditions

Daichi Hata¹, Takeshi Aihara¹, Hiroki Mkiura^{1,2,3}, ○Tetsuya Shishido^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. ReHES, 3. ESICB)
2:15 PM - 2:45 PM

[C09] Development of solid acid catalysts for synthesis of useful chemicals from saccharides

○Ryoichi Otomo¹ (1. Hokkaido University)

2:45 PM - 3:15 PM

Room-A

Oral presentation

A13-A15

Chair:Shohei Tada(Hokkaido Univ.)

3:30 PM - 4:30 PM Room-A (Fukuju)

[A13] Development of technology for synthesis of carbonates, carbamates, and urea derivatives using carbon dioxide

○Katsuhiko Takeuchi¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

3:30 PM - 4:00 PM

[A14] Synthesis of glycerol carbonate from CO₂ and glycerol using CaO as dehydrating agent

○Katsuhiko Takeuchi¹, Kazuhiro Matsumoto¹, Norihisa Fukaya¹, Kazuhiko Sato¹, Jun-Chul Choi¹ (1. AIST)

4:00 PM - 4:15 PM

[A15] Selective hydrogenation of CO₂ to CO over metal phosphides

○Tetsuya Shishido^{1,2,3}, Kazuma Fukuda¹, Mingjie Li¹, Hiroki Miura^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. ReHES, 3. ESICB)

4:15 PM - 4:30 PM

Room-B

Oral presentation

B12-B14

Chair:Kazunori Honda(JGC Holdings Corp.)

3:30 PM - 4:15 PM Room-B (Heian)

[B12] Nonoxidative ethane dehydrogenation using Ga-exchanged zeolites

Zen Maeno¹, ○Mengwen Huang², Takashi Toyao², Ken-ichi Shimizu² (1. Kogakuin University, 2. Hokkaido University)

3:30 PM - 3:45 PM

[B13] Dehydrogenation of propane to propene over Cr-containing zeolite catalyst

Toshiki Kaseguma¹, Shuhei Yasuda², Junko N. Kondo¹, ○Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. University of Toyama)

3:45 PM - 4:00 PM

[B14] Catalytic conversion of plastic pyrolysis gas using zeolite catalyst

○Kazumasa Oshima¹, Fuka Tsuneyoshi¹, Masataka

Sakamoto², Keigo Tashiro², Shigeo Satokawa², Masahiro

Kishida¹ (1. Kyushu University, 2. Seikei University)

4:00 PM - 4:15 PM

Room-C

Oral presentation

C10-C12

Chair:Satoshi Inagaki(Yokohama National Univ.)

3:30 PM - 4:30 PM Room-C (Zuiun)

[C10] Effect of sulfur species contamination on ethylene aromatization using zeolite catalyst

○Eriko Konishi¹, Kazumasa Oshima¹, Ryo Watanabe², Choji Fukuhara², Masahiro Kishida¹ (1. Kyushu University, 2. Shizuoka University)

3:30 PM - 3:45 PM

[C11] Development of novel organic-inorganic hybrid layered silicates applicable to bioethanol condensation

○Qing Ma¹, Katsutoshi Yamamoto¹, Takuji Ikeda² (1. Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, 2. The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

3:45 PM - 4:00 PM

[C12] Development of synthetic route for Fe-substituted MWW-type zeolites using mechanochemical method

○Ryota Osuga¹, Ginpei Tanaka², Mizuho Yabushita², Kakeru Ninomiya², Sachiko Maki², Maiko Nishibori², Kiyoshi Kanie², Atsushi Muramatsu² (1. Hokkaido University, 2. Tohoku University)

4:00 PM - 4:30 PM

Room-B

Oral presentation

B15-B18

Chair:Atsushi Ishihara(Mie Univ.)

4:30 PM - 5:30 PM Room-B (Heian)

[B15] Investigation on location where polypropylene catalytic pyrolysis proceeds through analysis of property change by base treatment of zeolite

○Tomohiro Fukumasa¹, Hiroki Masuda¹, Yuya Kawatani¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

4:30 PM - 4:45 PM

- [B16] Beta zeolite catalysts for polypropylene decomposition in *n*-C16 solvent
○Takumi Omata¹, Tohru Kamo², Motomu Sakai⁴, 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, 4. Faculty of Advanced Science and Engineering, Waseda university)
4:45 PM - 5:00 PM

- [B17] Catalytic decomposition of polypropylene in petroleum solvent
○Mahiro Matsushita¹, Tohru Kamo², Motomu Sakai⁴, 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, 4. Faculty of Advanced Science and Engineering, Waseda University)
5:00 PM - 5:15 PM
- [B18] Effect of zeolite beta on the decomposition of polyethylene in hydrocarbon solvents
○MASAHIKO MATSUKATA¹, Eri Miura¹, Tohru Kamo¹, Motomu Sakai¹ (1. Waseda University)
5:15 PM - 5:30 PM

Room-A

Oral presentation

A16-A18

Chair: Yasutka Kuwahara (Osaka Univ.)
4:45 PM - 5:30 PM Room-A (Fukuju)

- [A16] Ammonia methanation of carbon dioxide with a hybrid catalyst
○Hitoshi Saima¹, Reiji Sunamoto¹, Sohsuke Imamura¹, Hiroki Miyaoka¹, Takayuki Ichikawa¹ (1. Hiroshima University)
4:45 PM - 5:00 PM
- [A17] Investigation of reaction intermediates for reverse water-gas shift reaction over perovskite-type oxide-supported noble metal catalysts.
○Shinnosuke Sekizawa¹, Wataru Doi¹, Takayuki Furukawa¹, Akihito Yanagita¹, Keigo Tashiro¹, Shigeo Satokawa¹ (1. Seikei University)

5:00 PM - 5:15 PM

- [A18] Electric field assisted low-temperature reverse water gas shift reaction over Iron-based catalysts
○Shuhei Ogo¹, Masaki Yamaoka¹, Keidai Tomozawa¹, Tadaharu Ueda¹ (1. Kochi University)
5:15 PM - 5:30 PM

Room-C

Oral presentation

C13-C15

Chair: Ryoda Osuga (Hokkaido Univ.)
4:45 PM - 5:30 PM Room-C (Zuiun)

- [C13] Structure determination of Methylaluminoxane by X-ray Total Scattering Analysis
○Toru Wada¹, Patchanee Chamminkwan¹, Toshiaki Taniike¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)
4:45 PM - 5:00 PM
- [C14] Catalytic CO oxidation over Au/CST silicotitanate
○Satoshi INAGAKI¹, Takuto MIYATANI², Miyu MURAOKA², Kishin MACHIDA², Yoshihiro KUBOTA¹ (1. YOKOHAMA National University, Graduate School of Engineering, 2. YOKOHAMA National University)
5:00 PM - 5:15 PM
- [C15] Improvement of catalytic performance of titanium suboxides by formation of composites with different metals
○Miyu Sato¹, Futoshi Tanaka¹, Ryouichi Otomo¹, Yuichi Kamiya¹ (1. Hokkaido University)
5:15 PM - 5:30 PM

JPI president remarks & Award lecture

JPI president remarks & Award Lecture-JPI Award

Chair: Toru Matsuoka (The Japan Petrol. Inst.)

Chair: Kotohiro Nomura (Tokyo Metropolitan Univ.)

Mon. May 29, 2023 3:10 PM - 3:45 PM Room-C (Zuiun)

[S01] JPI president remarks

3:10 PM - 3:15 PM

[S02] Study on preparation and function of supported metal catalysts and catalyst matrix for petroleum refining

○Atsushi ISHIHARA Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

3:15 PM - 3:45 PM

3:10 PM - 3:15 PM (Mon. May 29, 2023 3:10 PM - 3:45 PM Room-C)

[S01] JPI president remarks

石油精製のための担持金属触媒・触媒マトリックスの調製法と機能に関する基礎的研究

(三重大院工) いしはら あつし 石原 篤

1. 緒言

石油精製は、接触分解、水素化分解、接触改質等のプロセスから構成され、それぞれに異なった固体触媒が用いられている。接触分解では、高活性なゼオライトとマトリックスからなる混合触媒が用いられる^{1,2)}。マトリックスの存在は、活性や生成物選択性などに影響すると考えられるが、これまでの学術的な研究は少ない^{1,2)}。水素化分解では、分解機能を持つゼオライトとメソ孔を持つマトリックスからなる複合担体にNiMoやCoMoなどの金属成分を担持した多元機能触媒が有効であるが、高温で適用した例は少ない。接触改質では、通常Pt/Al₂O₃触媒が用いられるが、オクタン価の高い芳香族を選択的に得るのは難しい。ここでは、これらの石油精製プロセスで用いられる触媒中に含まれるマトリックス成分に着目し、新しい階層構造触媒の調製を試み、それらの接触分解、水素化分解、接触改質の各反応における機能について解析した結果を紹介する。

2. ミクロ孔、小さなメソ孔、大きなメソ孔からなる階層構造触媒の調製と油脂、VGO および LDPE の接触分解

接触分解では、大きなメソ孔を持つシリカを調製できるゲル骨格補強(GSR)法をゼオライト存在下で適用した例³⁾や、ゼオライト調製時にゲル骨格補強試薬⁴⁾を導入することにより、ゼオライトとGSR法で調製したシリカ(GSRシリカ)を同時に発生させる方法⁵⁾の開発例を示す。

Fig.1 に階層構造触媒の調製と機能を表した図を示す。ゼオライト存在下でメソ孔シリカを調製し、2層の階層構造触媒(2L)を調製する⁶⁾。さらにこの2L存在下で、GSRシリカを発生させることにより、ミクロ孔-小さなメソ孔-大きなメソ孔からなる3層の階層構造触媒(3L)を調製する³⁾。ゼオライトが中心にあり、その外側に小さなメソ孔が分布し、さらにその外側により大きなメソ孔が存在する階層構造をより精密に調製することにより、VGO、大豆油(SBO)あるいは低密度ポリエチレン(LDPE)などの巨大分子の分解と、ゼオライト上で生成したより反応性の高い分枝パラフィンやオレフィン、芳香族などの不飽和生成物の脱離を、

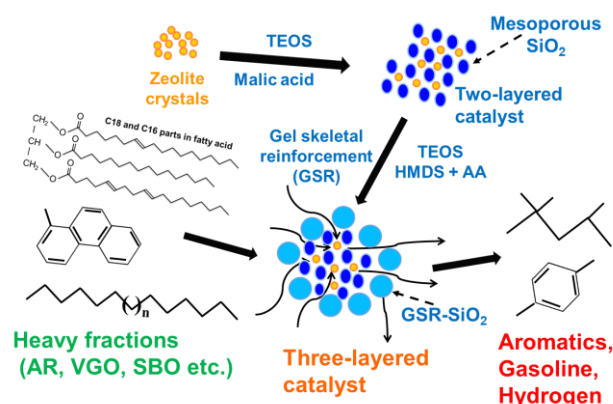


Fig. 1 Preparation and function of hierarchical catalyst

効率よく促進することができる。

次に接触分解触媒の新しい簡便な評価方法として、キュリー・ポイント・パイロライザー(CPP)を用いる方法^{7,8)}を提案した例を示す。HYゼオライト系触媒によるVGOの接触分解を検討した結果、細孔を持たないカオリンとゼオライトの混合触媒では、ガソリン選択率はゼオライト単独よりも多い71%を示したが、転化率は向上しない。一方、2Lおよび3Lと階層構造化することでゼオライト量が低下するにもかかわらず転化率が向上することが分かった。横軸に触媒のBJH細孔容積とNH₃-TPDの積を、縦軸にVGOの転化率をプロットした結果、よい直線性が観察され、活性と細孔容積あるいは酸点量が相関している可能性が示された³⁾。

3. GSRシリカとZSM-5の同時発生による均一な2層階層構造触媒の調製と接触分解における機能

ゼオライトをより均一に高分散化させるためには、メソ孔シリカとゼオライトを同時に発生させる方法が有効である。ゲル骨格補強剤であるヘキサメチルシロキサン(HMDS)と無水酢酸(AA)の混合溶液を、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)を用いたZSM-5調製時に共存させることにより、メソ孔シリカとゼオライトを同時に発生させることができた⁵⁾。Fig. 2にHMDS添加量の変化によるメソ孔シリカとZSM-5の発生量の変化を示す。図中の数字は、ZSM-5合成用のシリカ剤中のSiモル数に対するHMDSのモル数の値を百分率で示している。HMDSが10%の場合

(GSR-10HS-H-ZSM-5, 以下略して 10HS として示す)、メソ孔シリカは発生せず、ZSM-5 結晶だけが生成した。HMDS 量を増加させるにつれてメソ孔シリカが生成し、12HS および 13HS では階層構造が形成された。しかし、14HS とすると ZSM-5 結晶は形成されず、メソ孔シリカのみが形成された。

この触媒を用いて、CPP 法 500℃で LDPE の接触分解を検討した⁹⁾。ZSM-5 の含有率が高い H-ZSM-5、10HS および 12HS で 20%前後の高い芳香族選択性を示した。また、キシレン混合物中の *p*-キシレン選択性に注目すると、H-ZSM-5 では *m*-キシレン選択性が高いが、10HS、12HS および 13HS で 95%以上の極めて高い *p*-キシレン選択性を示すことが分かった。これは、10HS、12HS および 13HS では Fig. 2 で示されたように H-ZSM-5 の外部表面が非晶質シリカにより完全に覆われた構造をしており、ZSM-5 の外表面の酸点が被覆され不活性化したことが関係している。10HS では 1段で取り出した高結晶性 H-ZSM-5 が薄いシリカにより外表面が被覆されているため、高活性と高 *p*-キシレン選択性の両方を同時に発現することができた。

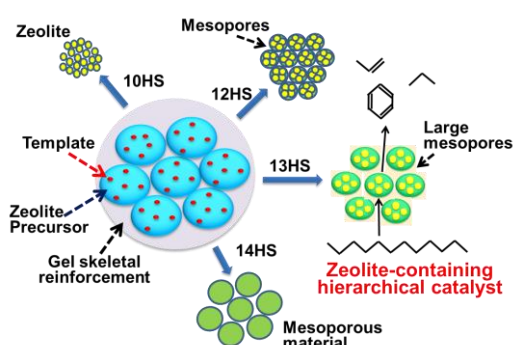


Fig. 2 Hypothetical images of zeolite-containing hierarchical catalysts prepared using different amounts of the gel skeletal reinforcing agents⁹⁾

4. ゼオライト-Al₂O₃ 複合担体担持 Pt/NiMo および Pt/CoMo 硫化物触媒による油脂および FAME の環化脱水素化分解

水素化分解では、ゼオライトと Al₂O₃ からなる複合担体に Pt や NiMo を担持した触媒により、油脂や脂肪酸メチルエステルを低圧高温下で処理し、水素と芳香族を選択的に製造する環化脱水素化分解を提案した例を示す¹⁰⁾。Fig. 3 に示すように、油脂が水素を消費せずに理想的な形で分解すると仮定すると、油脂分子のエステル結合から CO₂ が 3 分子とプロパンが、C15 と C17 のアルキル鎖が環化して、芳香族化することにより 6 分子の芳香族が生

成するとするならば、およそ 14 分子の水素が得られる。この反応を選択的に行うことにより、油脂から水素とガソリンあるいは石油化学原料の芳香族を製造できる。β-ゼオライト-Al₂O₃ 複合担体に Pt と NiMo を担持し、硫化して調製した触媒により、580℃で SBO の環化脱水素化分解を検討したところ、1.0MPa の低圧下でも油脂は 100%分解し、芳香族が得られた。油脂の 1.0MPa 以下の低圧での分解では、NiMo を用いただけでは十分に水素が供給されず、Pt の添加が有効であった。

油脂の環化脱水素化分解ではまだ芳香族収率が 20%に達していないが、FAME のモデルであるオレイン酸メチルを用いた同様の環化脱水素化分解では 500℃、0.5MPa の条件で芳香族収率が 20%に達する触媒もあり、その場合には水素消費が 0 に近づいている¹¹⁾。

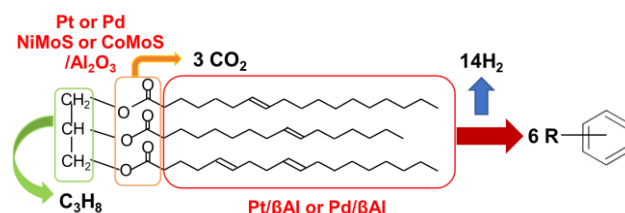


Fig. 3 Hypothetical reaction pathway of dehydrocyclization of soybean oil¹⁰⁾

5. Zn および Ga 交換 ZSM-5-Al₂O₃ 複合酸化物触媒による *n*-ペンタンからの芳香族製造

接触改質では、*n*-ペンタンや *n*-ヘキサンから芳香族を選択的に得るために、Zn や Ga を導入した ZSM-5 とマトリックスとしての Al₂O₃ を混合した触媒を用い、環化脱水素を試みた例を示す¹²⁾。ナフサ留分中で余剰となっている C5 および C6 留分の環化脱水素による芳香族製造を行うため、Zn および Ga で交換した ZSM-5 とマトリックスとして Al₂O₃ を混合した接触改質触媒を調製し、*n*-ペンタンの環化脱水素を 550℃で行った。Al₂O₃ 成分の添加量を 0wt%から 10wt%に増加させると、転化率の差は小さいが、BTX への選択性が向上する Al₂O₃ の添加効果を初めて見出し、ゼオライトの添加量も減少させることができた。また、Zn 交換 ZSM-5 を用いた反応では CH₄ の選択性が一定であることから、C2-C4 成分はさらなる分解反応を受けず、還元された金属上で、Diels-Alder 反応によるオレフィン分の二量化が進行し、芳香族化生成に関与している可能性が示された。一方、Ga 交換 ZSM-5 を用いた反応では、Ga 交換 ZSM-5 の増加にともない CH₄ の選択率が増加したため、生成物である C4 成分の

2 次分解が進行する強い酸点の形成が予想された^{12b)}。

6. まとめ

新しいマトリックスの調製法と接触分解での機能に着目し、ミクロ孔およびメソ孔からなる様々な階層構造触媒を調製した。マトリックス成分のメソ孔導入が活性を向上させ、ゼオライトの機能に大きく影響することを示した。ゲル骨格補強法はゼオライト含有階層構造触媒の製造に有効に働き、触媒活性と生成物選択性を向上させた。また、キュリー・ポイント・パイロライザー法を用いて、巨大分子の接触分解を解析することができた。また、水素化分解触媒を用いた油脂や脂肪酸メチルエステルの低圧での処理の可能性を示した。さらに Zn(Ga)交換 ZSM-5 と Al_2O_3 との混合触媒を用いて *n*-ペンタンの接触改質触媒において、芳香族選択性にマトリックスの役割が存在することを示した。

-
- 1) A. Ishihara, *Fuel Process. Technol.*, **194**, 106116 (2019).
 - 2) 石原 篤, 触媒, **83 (3)**, 87 (2015).
 - 3) A. Ishihara et al., *Energy & Fuels*, **34**, 7448 (2020).
 - 4) H. Oono et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **233**, 163 (2016).
 - 5) K. Mori et al., *Catal. Sci. Technol.*, **9**, 3614 (2019).
 - 6) K. Inui et al., *J. Catal.*, **295**, 81 (2012).
 - 7) T. Sonthisawate et al., *Fuel Process. Technol.*, **142**, 337 (2016).
 - 8) S. Matsuura, T. Hashimoto, A. Ishihara, *Fuel Process. Technol.*, **227**, 107106 (2022).
 - 9) K. Mizuno, et al., *Chem. Lett.*, **51(10)**, 1033 (2022).
 - 10) a) Y. Shirasaki et al., *Fuel Process. Technol.*, **194**, 106109 (2019). b) S. Kanamori et al., *ACS Omega*, **6**, 5509 (2021).
 - 11) a) K. Takemoto et al., *Fuel*, **289**, 119885 (2021). b) Y. Tsuchimori et al., *RSC Adv.*, **11**, 19864 (2021).
 - 12) a) K. Takai et al., *ACS Omega*, **5**, 11160 (2020). b) Y. Kodama et al., *Fuel Process. Technol.*, **213**, 106679 (2021). c) T. Mizuno et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **65**, 27-35 (2022).

Oral presentation

A01-A03

Chair: Ryoichi Otomo (Hokkaido Univ.)

Tue. May 30, 2023 9:30 AM - 10:15 AM Room-A (Fukuju)

[A01] Continuous conversion of lignin model compound into mono-aromatics using aqueous ethanol solution

○ Kenkichi Taniguchi¹, Ety Nurlia Kusumawati¹, Hidetaka Nanao¹, Osamu Sato², Aritomo Yamaguchi², Masayuki Shirai^{1,2} (1. Graduate School of Science and Engineering, Iwate University, 2. Research Institute for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

9:30 AM - 9:45 AM

[A02] Conversion of palm acid oil to biodiesel fuel using solid acid catalysts

○ LIJIANG FAN¹, Eika W Qian¹, Kenji Kamiya¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

9:45 AM - 10:00 AM

[A03] High efficiency production of 5-HMF from glucose by multi-phase reaction system and solid catalyst

○ YUYANG JIA¹, Eika W Qian¹, Kenji Kamiya¹ (1. Tokyo university of Agriculture and Technology)

10:00 AM - 10:15 AM

エタノール水溶液を用いるリグニンモデル部位化合物の単環芳香族への連続変換反応

(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

木質系バイオマスを出発物質とする化成品原料の合成は持続可能な生産プロセス構築に貢献できると期待されている。木質系バイオマスの主な成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンであり、それぞれの成分を化成品原料へと変換する研究が数多くなされている。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への変換が広く研究されている。このうちリグニンは硫酸などの強酸を用いて加水分解すると水酸基を有するフェノール類へと変換されるが、生成物同士が脱水縮合し高分子量体が形成され目的の低分子量芳香族収率が低下してしまう。強酸などの試薬や多量の有機溶媒を用いず、環境負荷ができる限り抑えられる手法でリグニンを低分子量体へ変換する技術開発が望まれる。本研究では、木質系バイオマスの全成分利用を目指す観点から、セルロースから得られるバイオエタノールに注目し、エタノール水溶液を利用した炭素-酸素-炭素結合の加溶媒分解反応について検討した。基質としてリグニン中に含まれる α -O-4 結合部位のモデル化合物であるベンジルフェニルエーテルを用いエタノール水溶液中で処理した。

2. 実験

流通式反応装置を用いてベンジルフェニルエーテル（BPE）の連続変換反応を行った。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プン内に設置しシリンジポンプで溶液を送った。反応溶液は、エタノール溶媒に BPE を溶解させ(7 mmol·dm⁻³)、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、液体の二酸化炭素を充填したシリンジポンプを用いて所定の流量で水溶媒並びにエタノール溶液と合流させた。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

エタノール水溶液の最適な水/エタノール比はバッチ式反応器を用いて検討した。エタノールモル分率 0.13（水 2 cm³ + エタノール 1 cm³）の溶媒でアルコールによる加溶媒分解物の収率が最大となった。

反応温度 573-673 K、系内圧力 40 MPa、水 26.1 mmol·min⁻¹、エタノール溶液 4.1 mmol·min⁻¹、二酸化炭素 1.2 mmol·min⁻¹ の条件で流通式反応装置を用いて BPE を処理した（Figure 1）。単位時間当たりの流通溶媒のエタノールモル分率は 0.13 である。反応温度 573 K では加溶媒分解（エタノリシス、加水分解）によってベンジルエチルエーテル(BEE) 3%、ベンジルアルコール(BA) 11%、フェノール(Ph) 19%が単環芳香族として連続的に得られた。また、トルエン(TL) 1%、ベンジルフェノール(BP) 12%も生成した。TL は水素化分解（熱分解）により、BP は BPE が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。反応温度を上げることで単環芳香族収率、二量体生成物収率ともに増加した。

当日は反応温度依存性、系内圧力効果などについて議論する。

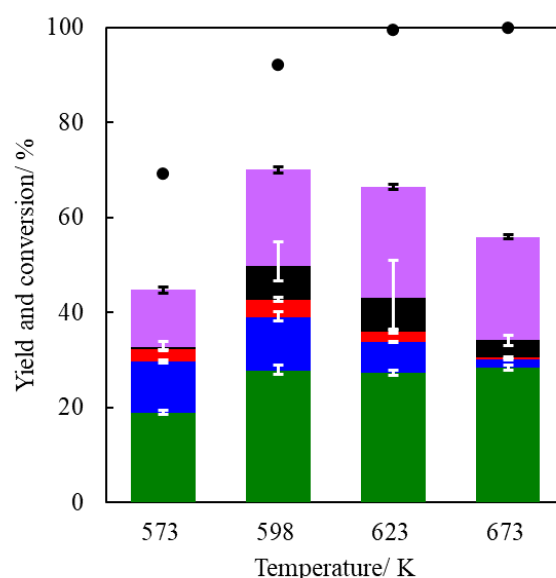


Figure 1 ベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応における反応温度の影響

573-673 K、水 26.1 mmol·min⁻¹、エタノール 4.1 mmol·min⁻¹、二酸化炭素 1.2 mmol·min⁻¹、40 MPa、転化率(●)、BEE(■)、BA(■)、Ph(■)、TL(■)、BP(■)、採取時間; 45 min (15 min×3)。

固体酸触媒を用いたパーム酸オイルのバイオディーゼル燃料への変換

はん れいこう せん えいか かみや けんじ
(東京農工大) ○ 範 麗江・銭 衛華・神谷 憲児

1. 緒言

パームオイルの精製では、廃棄物としてトリグリセリド(TG<70%)と遊離脂肪酸(FFA>30%)を含むパーム酸オイル(PAO)が副生される。これまでに本研究室では固体酸触媒を用いて PAO とメタノールを反応させる BDF 製造法を開発してきたが、BDF の低温流動性が悪いことが課題であった。そこで、本研究では新規固体酸触媒を開発し、PAO とそのモデル化合物を原料として使用し、メタノールとの改質反応を行った。本研究では PAO とメタノール反応において、エステル化およびエステル交換反応に加えて、生成された脂肪酸メチル(FAME)や TG の骨格異性化を行い、BDF の低温流動性を改善する製造法を開発することを目的とした。

2. 実験方法

触媒として SBA-15 に Al を挿入した Al-SBA-15 を合成し、SAPO-11 は市販品を用いた。反応原料には実 PAO および脂肪酸(FFA)とトリグリセリド(TG)を一定の割合で混合したモデル原料油を用いた。また実験では固定床流通式反応装置とバッチ式反応器を用い、反応温度は 220-280 °C、LHSV は 0.5-2 h⁻¹、反応時間は 3 h とした。生成物は GC-FID と GC-MS で分析を行った。また生成油の粘度と Slip point を測定した。

3. 結果と考察

3.1. PAO の改質

固定床流通式反応器で、反応温度 240-280 °C、LHSV は 0.5 h⁻¹ とし、Al-SBA-15(7)触媒を用いた PAO の改質結果を Fig. 1 に示した。280 °C の時、FFA 転化率は 92.9%、TG 転化率は 66.3%、異性化度は 69.8%となった。生成油の粘度は原料油の 74.2 mPa・s から 3.54 mPa・s に、酸価は 139 mgKOH/g から 6.1 mgKOH/g に減少した。Slip point も 47.3 °C から 8.3 °C に改善した。

3.2. オレイン酸メチルの骨格異性化反応

固定床流通式反応器では、オレイン酸メチルを原料として、異なる Si/Al の Al-SBA-15 を用いて、220-260 °C、LHSV を 2 h⁻¹ とし、骨格異性化反応

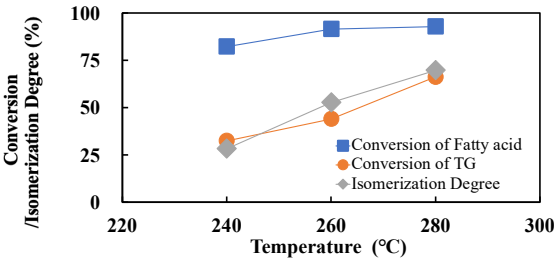


Fig. 1 Conversions and Isomerization Degree of Fatty acid and TG on Al-SBA-15(7) catalyst.

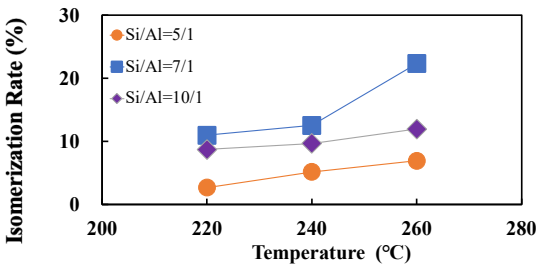


Fig. 2 Changes in Isomerization rate with different Si/Al ratio for Al-SBA-15

Table 1 Conversion and Isomerization Degree of Fatty acid and TG

Temperature(°C)	Feed1			Feed2		
	220	240	260	220	240	260
X _{FFA-C22:1}	65.8	71.8	82.5	76.8	87.3	88.9
X _{TG-C18:0}	-	-	-	51.3	57.1	65.2
X _{TG-C18:1}	33.2	37.8	36.1	39.3	44.5	59.6
ISO _{FFA-C22:1}	25.3	69.3	84.8	39.4	86.9	95.6
ISO _{TG-C18:1}	15.7	64.1	86.3	16.7	71.0	83.1

Feed1: FFA_{22:1}(30wt%), TG_{18:1}(70wt%) X: Conversion (%)
Feed2: FFA_{22:1}(30wt%), TG_{18:1}(35wt%), TG_{18:0}(35wt%) ISO: Isomerization Degree (%)

を行った。Si/Al を増加させるとオレイン酸メチルの転化率は大幅に増加することがわかった。Fig. 2 に反応温度別の骨格異性化率を示した。Si/Al(7)の場合、異性化率は最も高かったが、Si/Al(5)では、クラッキング反応が発生するため、骨格異性化率 Si/Al(7)よりも低くなった。また LHSV は 0.5 h⁻¹ の場合はオレイン酸メチルの異性化率は 80%以上に達した。

3.3. モデル原料油の改質反応

反応機構解明のため、SAPO-11 を用いた 2 種類のモデル原料(Feed1: FFA_{22:1}(30wt%)+TG_{18:1}(70wt%)、Feed2: FFA_{22:1}(30wt%)+TG_{18:1}(35wt%)+TG_{18:0}(35wt%))の改質を行った。Table 1 より、トリオレイン(TG_{18:1})の一部をトリステアリン(TG_{18:0})に変えると、脂肪酸の転化率と生成した FAME の骨格異性化率は増加し、TG_{18:1} も TG_{18:1} 由来 FAME の骨格異性化が進行することがわかった。また、TG_{18:0} では TG_{18:0} 由来 FAME の骨格異性化は見られなかった。

4. まとめ

Al-SBA-15(7)を用いて、反応温度 260 °C の時、改質 PAO 生成油の粘度は 3.54 mPa・s、酸価は 6.1 mgKOH/g、Slip point は 8.3 °C へと改善された。固定床流通式反応では、Al-SBA-15(Si/Al=7)を用いることでオレイン酸メチルの異性化率は 80%以上に達した。モデル原料油の改質反応より、FAME とともに不飽和 TG の骨格異性化が起こることがわかった。また不飽和 TG や不飽和脂肪酸は飽和 TG より強く酸サイトに競争吸着することがわかった。

固体触媒と多相反応系によるグルコースを原料とした
5-HMF の高効率製造

(東京農工大) ^か 賈 ^う 宇 ^{よう} 陽 ^{せん}・^{えい} 銭 ^か 衛 ^か 華 ^{けん}・^じ 神 ^じ 谷 ^じ 憲 児

1. 緒言

化石資源の枯渇は問題となっており、再生可能資源への移行が必要である。その中でリグノセルロース由来のC₆糖類は再生可能な資源で、脱水すると、高汎用性中間体である 5-ヒドロキシメチルフルフラール (5-HMF) が得られることが注目されている。そこで本研究では固体触媒を用いて、穏和な条件下で 5-HMF をグルコースからワンポットで製造するプロセスの開発を目的とした。また、5-HMF の過分解を抑えるため、MIBK を用いた二相反応系も検討した。

2. 実験方法

本研究で用いた触媒は、市販品 ZSM-5, Y をイオン交換し合成した H-, Na-, K-, Na/H-ZSM-5, Na-Y, Na/H-Y であった。反応装置としてオートクレーブを用い、グルコース/触媒/水=1.0/0.5/30 [g/g/g]、160–200 °C で反応時間 0.5–6 h で行った。また MIBK を用いた二相反応系ではグルコース/触媒/水/MIBK = 0.2/0.1/6/60 [g/g/g/g]、180 °C、3.0 h で反応させた。得られた水相溶液は HPLC で分析し、有機溶液は GC で分析をした。

3. 結果および考察

3.1 水相におけるグルコースの反応

ZSM-5 触媒の活性結果は Fig. 1 に示した。二つの塩基触媒での転化率と 5-HMF 収率は H-ZSM-5 より高かった。酸塩基触媒 Na/H-ZSM-5 では、中間体フルクトース

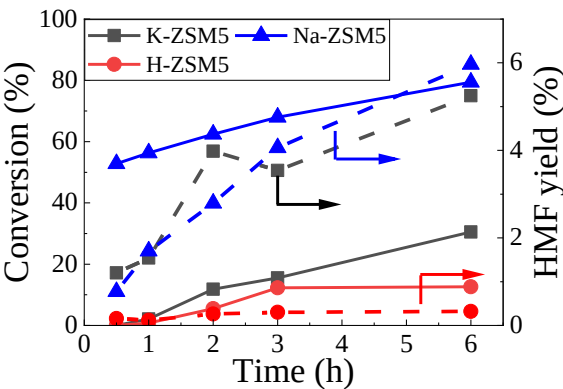


Fig. 1 Conversion and 5-HMF yield on different acidic and basic catalysts.

の量が顕著に減少していた。Y 型触媒の活性結果は Fig. 2 に示した。ZSM-5 触媒と比べて、Y ゼオライトは高い 5-HMF 収率と選択率を示した。

3.2 二相反応系でのグルコースの反応

水相と二相系 (水 + MIBK) の活性結果を比較した (Table 1)。塩基触媒の場合、二相反応系での 5-HMF 収率が低かったのに対して、酸触媒の場合では、二相反応系での 5-HMF 収率は水相と比べて、大幅に向上した。これは生成された 5-HMF が MIBK 相に抽出され、過分解を抑制したためと考えらえる。

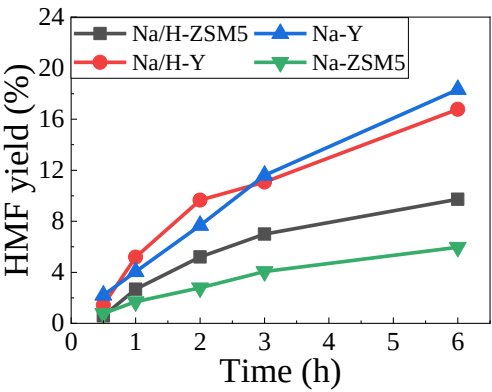


Fig. 2 5-HMF yield on different acidic and basic catalysts.

Table 1 Activity test of glucose using different catalysts (180 °C; 3 h).

Catalyst	Conv. [%]	Yield [%]	
		Fructose	5-HMF
NaY (aqueous)	83.89	7.38	28.79
NaY (aqu.+MIBK)	94.9	11.54	19.41
HZSM-5 (aqueous)	94.7	5.13	4.35
HZSM-5(aqu.+MIBK)	89.6	8.82	28.86

4. 結論

水相でのグルコースから 5-HMF への反応において、塩基触媒は酸触媒より本反応に適しており、ZSM-5 に比べ Y 型ゼオライトは高い 5-HMF 収率を示した。一方で、水 + MIBK 二相系と酸触媒を併用する場合、水相系よりも高い 5-HMF 収率が得られた。

Oral presentation

B01-B04

Chair: Masaru Ihara (Japna Org. for Metals and Energy Security)

Tue. May 30, 2023 9:30 AM - 10:45 AM Room-B (Heian)

Due to circumstances beyond the presenter's control, presentation B03 and B04 have been cancelled.

[B01] Development of carbon-supported metal nanoparticle catalysts for dehydrogenation of formic acid and hydrogenation of polyols

○Hiroyasu Fujitsuka¹ (1. Kyoto University)

9:30 AM - 10:00 AM

[B02] Effect of Cobalt Oxide Addition on Formic Acid Synthesis by CO₂ Hydrogenation Using Pd-Based Catalyst

○Kohsuke MORI¹, Jun SHINOGI¹, Hiromi YAMASHITA¹ (1. Osaka University)

10:00 AM - 10:15 AM

ギ酸分解および糖アルコール水素化脱酸素のための炭素担持金属微粒子触媒の開発

(京都大) ○藤墳 大裕

1. 緒言

水素キャリアからの水素製造や水素化を伴うバイオマスの化成品転換プロセスでは、優れた選択性と安定性を兼ね備えた金属触媒が求められる。酸/塩基点を持たない炭素担体は、担体上での副反応による選択性の低下を起こさない反面、金属を強固に固定化する活性点を持たないため金属の凝集による活性低下が問題となる。それに対し、発表者らは陽イオン交換樹脂を炭素担体の前駆体とした炭素担持金属微粒子触媒を開発してきた¹⁻⁴⁾。本発表では、開発触媒をギ酸分解反応^{1,2)}および糖アルコールの水素化脱酸素^{3,4)}に適用した結果について紹介する。

2. 実験

炭素源には弱酸性陽イオン交換樹脂(WK-11, 三菱ケミカル)を用いた。金属カチオン源として、硝酸ニッケル、硝酸銅、塩化アンミン白金を用いた。

触媒調製法の概略を図1に示す。イオン交換樹脂を所定の金属濃度、金属組成に調整した金属塩溶液に添加した。アンモニア水を滴下することで溶液のpHを弱塩基性に調整し、イオン交換を開始した。室温で24時間イオン交換を行ったのち、ろ過・乾燥により金属イオン担持樹脂(Metal@resin)を得た。Metal@resinを窒素流通下で500℃、30分熱処理し、熱溶解した樹脂中で金属イオンの還元と樹脂の炭素化を同時に進行させ、金属粒子を炭素担体で内包した炭素担持金属触媒(Metal@C)を得た。

PtNi@Cによるギ酸分解反応は常圧流通反応器を用い、反応温度100~200℃、供給ギ酸分圧12 kPa、GHSV=300,000 h⁻¹において実施した。また、Cu@Cによるエリスリトールおよびグリセリンの水素化脱酸素反応は高压回分式反応器を用い、反応温度150~180℃、初期水素圧0.3~1.8 MPa、 $W_{Cu}/W_{polyol}=0.2$ g/gにおいて実施した。

3. 結果および考察

(1) PtNi@C触媒を用いたギ酸分解：イオン交換溶液中の全金属量を樹脂のイオン交換容量未満にすることで、金属を全量担持することができる。そのため、イオン交換開始時の金属組成により得られるPtNi@C触媒の金属組成を任意に制御することが可能となった。調製したPtNi@C触媒の金属担持量は25~49 wt%，XRDおよびTEMにより測定した金属粒子径はいずれも2 nm程度と高い金属担持量と微粒子状態を両立することを見出した。

調製したPtNi@C触媒(Pt:Ni = 75 mol%:25 mol%)を用いた150℃におけるギ酸からの水素生成速度は20,8000 Nm³-H₂/(m³·h)となった。みかけの活性化エネルギーは30~40 kJ/molと、拡散律速であることが示唆された。そこで、粉碎により触媒粒子径を1/5にした触媒を用いることで反応律速条件に移行し、水素生成速度が約3倍に向上した。

(2) Cu@C触媒を用いた糖アルコールの水素化脱酸素：Cu触媒は金属担持量が67 wt%，金属粒子径は18 nmとなった。Cuのタンマン温度が500℃より低いと、触媒調製中にCu微粒子の熱凝集が確認されたが、他の触媒担体(活性炭(AC), SiO₂, Chromite)を用い含浸法で調製した銅触媒(担持量10 wt%)と比較して金属粒子径が小さく、開発した触媒調製法による熱凝集の抑制効果が認められた。

Cu@Cを用いたエリスリトールの水素化脱酸素反応では、従来よりも低い水素圧1.8 MPaにおいて高選択率(68 % (180℃, 24 h))で水素化脱酸素生成物が得られ、反応中のCuの凝集・溶出は確認されなかった。これは、不活性な炭素担体の使用、およびCu粒子が炭素担体に包接された構造に起因する。同様に、Cu@Cを用いたグリセリンの水素化脱酸素反応では、高い1,2-プロパンジオール収率を示した。

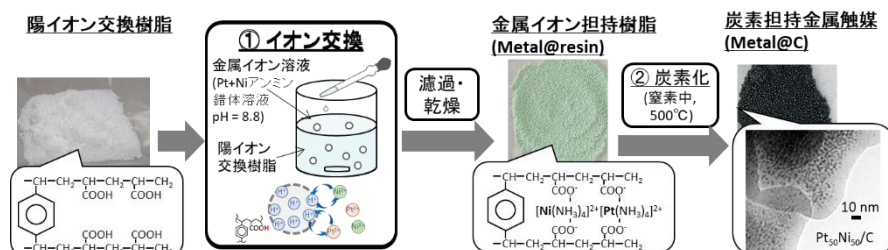


図1 開発した炭素担持金属触媒調製法の概略

- 1) Fujitsuka, H. *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **52**, 423 (2019).
- 2) Hanprerakriengkrai, S. *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **377**, 120276 (2019).
- 3) Wang, W. *et al.*, *Appl. Catal. A. Gen.*, **619**, 118152 (2021).
- 4) Wang, W. *et al.*, *Catal. Today*, **411-412**, 113827 (2022).

Pd 系触媒を用いた CO₂ 水素化によるギ酸合成反応における酸化コバルト添加効果

(大阪大工) ○森 浩亮・志野 純・山下 弘巳

1. 緒言

ギ酸を再生可能水素エネルギーキャリアとして利用するためには、脱水素触媒($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)の開発はもとより、逆反応である CO₂ の水素化反応によるギ酸合成プロセス($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$)の構築も不可欠である¹⁾。水への CO₂ の溶解度が低いため、既存の触媒系では有機溶媒、塩基添加物を使用する必要がある。しかしながら、これはギ酸を水素キャリアとして利用する点で大きなデメリットとなる。さらに、反応性の乏しい CO₂ 活性化には 100 度以上の反応温度が必要であるが、CO₂ の触媒表面への吸着は熱力学的に低温で有利であるため、反応温度の上昇に伴い吸着量が減少する²⁾。本研究では従来触媒(PdAg/TiO₂)に Co₃O₄ を助触媒として添加することで塩基非存在下での活性向上を目指した。本反応系では、Co₃O₄ での CO₂ 水和による H₂CO₃ の生成と、PdAg/TiO₂ での H₂CO₃ 水素化という二段階反応によるギ酸生成が期待できる(Fig. 1)。

2. 実験

水熱反応における、添加塩基の種類、反応温度をかえることで、形状制御した Co₃O₄ (cube、octahedra、sheet)を合成した。ギ酸の合成反応は、反応容器のオートクレーブに所定量の触媒、H₂O(15 mL)を加え、水素 1 MPa および二酸化炭素 1 MPa の合計 2 MPa にし、100 °C、水溶媒中で攪拌し行った。活性は液体クロマトグラフィーを用いて 6 h での TON を求めた。

3. 結果および考察

TEM により形状制御した Co₃O₄ が、それぞれ cube は(100)、octahedra は(111)、sheet は(112)結晶面を露出していることを確認した。Co₃O₄ の露出結晶面の違いが活性に影響を与えることを見出した(Fig. 2)。PdAg/TiO₂ のみでは TON=9 であったが、cube 状 Co₃O₄ の添加により TON=76 と飛躍的に向上した。Fig. 2 に単位表面積当たりの TON を示すが、特に(100)面の露出した cube 状の Co₃O₄ が有効であることを明らかにした。

XPS 測定より反応条件下ですべての形状の Co₃O₄ の表面水酸基が増加したことが分かった。さらに CO₂-TPD 測定より表面水酸基量と塩基性強度のいずれも(100)面が露出した cube で最大であった。これらのことから、表面水酸基とその塩基性度が CO₂ 水合反応に大きな影響を与えていることが示唆された。

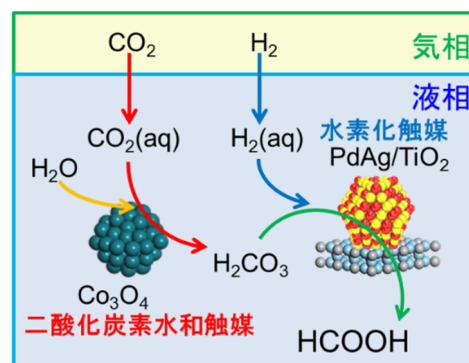


Fig. 1 Schematic illustration CO₂ hydrogenation in water in the presence of Co₃O₄ as hydration catalysis of CO₂.

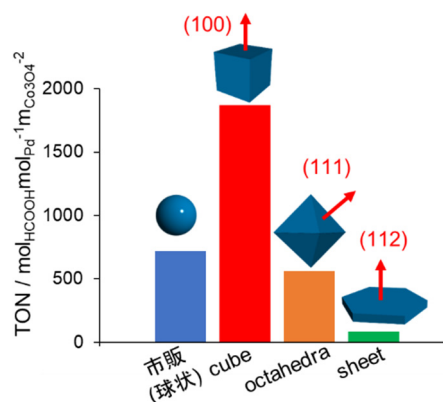


Fig. 2 Effect of Co₃O₄ morphology on CO₂ hydrogenation activity in water based on surface area of Co₃O₄.

1) K. Mori, T. Sano, H. Kobayashi, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 8902

2) S. Masuda, K. Mori, H. Yamashita, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3**, 5847

Oral presentation

C01-C03

Chair:Koichi Matsushita(ENEOS Corp.)

Tue. May 30, 2023 9:30 AM - 10:30 AM Room-C (Zuiun)

[C01] A demonstration of ammonia production (1 kg/day) by a high-pressure synthesis system

○Masashi Kikugawa¹, Yoshihiro Goto¹, Kiyoshi Yamazaki¹, Masakazu Aoki¹, Naoki Baba¹, Akinori Sato², Yuichi Manaka³, Tetsuya Nanba³, Hideyuki Matsumoto⁴, Shinichi Ookawara⁴ (1. TOYOTA Central R&D Labs., Inc., 2. TOYOTA Motor Corp., 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 4. Tokyo Institute of Technology)

9:30 AM - 9:45 AM

[C02] Development and demonstration of New Technology for the Reduction of Crude Oil Sludge

○NAOYA FUKATSU¹, TAKU MORIYAMA¹, KENJI IKEDA², YOSHIHIRO TAKAGI³, KAZUHITO FUJINO⁴ (1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Japan Organization for Metals and Energy Security, 3. ABU DHABI OIL CO., LTD., 4. Cosmo Engineering Co.,LTD.)

9:45 AM - 10:00 AM

[C03] Energy efficiency improvement of large-process plants via mathematical optimization

○Hiroshi Takase¹, Toshihiro Wakabayashi¹, Yohei Otomo¹, Kakeru Ouchi¹ (1. Advanced Technology Business Department, TOYO Engineering Corporation)

10:00 AM - 10:30 AM

(豊田中研¹・トヨタ自²・産総研³・東工大⁴)○菊川将嗣¹・後藤能宏¹・山崎清¹・青木まさかず¹・馬場直樹¹・佐藤彰倫²・眞中雄一³・難波哲哉³・松本秀行⁴・大川原真一⁴

1. 緒言

アンモニア(NH₃)は温和な条件で液化すること、体積水素密度が液体水素よりも大きいことから水素(H₂)を貯蔵する物質として注目されている。再生可能エネルギー由来水素利用の観点から、従来法であるハーバーボッシュ法(20-30 MPa, 400-500 °C)よりも低温低圧で高活性な触媒および NH₃合成システムの構築が求められている。本研究では、空气中で安定であり、高い NH₃合成活性を持つ Ru/CeLaO_x 系触媒に着目した¹⁾。我々はこれまでに Ru/CeLaO_x触媒へ Ti や Si を添加することで NH₃合成活性が向上することを報告している^{2, 3)}。本発表では Si を添加した改良 Ru 触媒(Ru/Ce_{0.5}La_{0.4}Si_{0.1}O_x)を用い、1kg/day の NH₃製造が実施可能な規模の装置を試作し検討した。また、製造した NH₃を液体 NH₃として分離後、未反応原料ガスを回収するリサイクルプロセス(図1)を含めた実証を実施した。

2. 実験

触媒担体 Ce_{0.5}La_{0.4}Si_{0.1}O_x は錯体重合法によって調製し、Ru₃(CO)₁₂を含浸担持することで触媒を得た。Ru 担持量は5wt%とした。触媒特性は固定床触媒反応装置を用い、活性評価の還元前処理として H₂/N₂=3の混合ガス流通下、600°C、常圧で実施した。NH₃合成活性評価では触媒ペレット1 mL に H₂/N₂混合ガスを8MPaG で供給し(SV = 11100 h⁻¹)、得られた出ガス中の NH₃濃度をガスクロマトグラフ(GC)により測定した。

リサイクルプロセス評価(図1)では触媒を前段と後段に20 mL ずつ充填した二段型反応器を用いた。前段触媒と後段触媒の間に原料ガスの一部を供給することで(分割ガス供給)、各触媒に適した H₂/N₂比へと制御した。反応器出ガスを NH₃分離器で-60 °Cまで冷却し、液体 NH₃として分離した。NH₃分離器前後の NH₃濃度を GC で測定し、その差から NH₃製造速度を求めた。NH₃回収後の未反応ガスは昇圧後、原料ガスと混合し、再び反応に用いた。

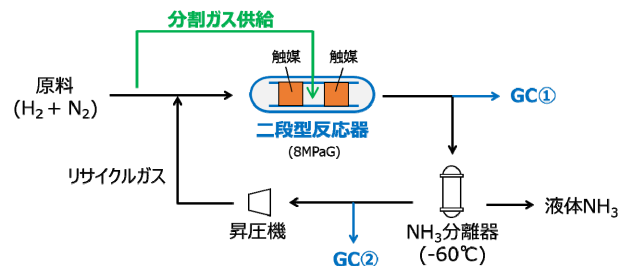


図1. リサイクルを含むアンモニア合成プロセス
(反応条件: 400 °C、8 MPaG、反応器入りガス H₂/N₂=1.25、NH₃分離温度-60 °C)

3. 結果

改良 Ru 触媒(Ru/Ce_{0.5}La_{0.4}Si_{0.1}O_x)の8 MPaG での H₂/N₂比依存性を図2に示す。供給ガスの H₂/N₂比の影響が大きく、H₂/N₂比が低くなるほど活性が高くなる傾向を示した(350 °C)。これは H₂分圧が低い条件(低 H₂/N₂比)では Ru への H₂被毒が弱くなるためと考えられる。一方、反応温度が上昇すると(400 °C以上)、H₂/N₂比が低い条件では製造した NH₃濃度が平衡濃度に到達するため、NH₃濃度は低下し、H₂/N₂比に対して山型の傾向を示すことが分かった。このため各反応温度に対して最適な H₂/N₂比が存在することが明らかとなった。

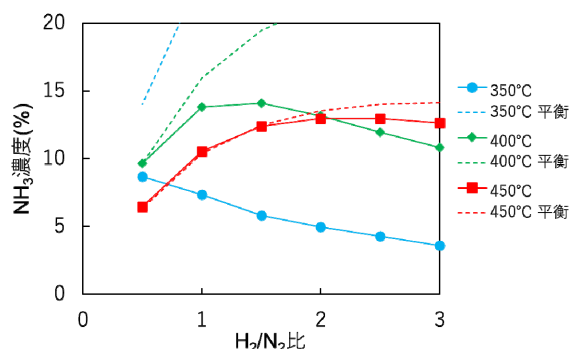


図2. Ru/Ce_{0.5}La_{0.4}Si_{0.1}O_x触媒の NH₃合成活性
(8 MPaG、SV =11100 h⁻¹)

上記触媒特性を評価した触媒を用いてリサイクルプロセス評価を実施した。図2の結果より、反応器入りガスの供給 H₂/N₂比を1.25、400 °C、8MPaG となる条件で評価した。反応器内での NH₃合成反応では供給ガス(H₂/N₂=1.25)よりも多くの H₂が消費される(H₂/N₂=3)ため、リサイクルガス中の H₂/N₂比は反応器への供給ガスよりも小さくなる。そのため、原料ガスの H₂/N₂比を調整することで反応器供給ガスの H₂/N₂比が一定となるように制御した(図1)。リサイクルプロセス評価の結果、安定して(少なくとも5時間)、NH₃を濃度15.8%(製造速度1.08 kg/day)で製造可能であることを確認した。このとき、NH₃分離器後の NH₃濃度は2000 ppm 程度(-60°Cでの蒸気圧相当)であり、分離器での冷却によって十分に NH₃が液化していることが確認できた。

参考文献

- 1) Ogura, Y. *et al.*, Chem. Sci., **9**, 2230 (2018).
- 2) Goto, Y. *et al.*, Chem. Commun., **58**, 3210 (2022).
- 3) 菊川ら, 化学工学会第53回秋季大会 BA107.

原油スラッジの減容化に関する新技術の開発と実証

(コスモ石油*・JOGMEC**・アブダビ石油***・コスモエナジー****)

○^{ふかつ}深津 直矢*・^{なおよ}森山 拓*・^{もりやま}池田 憲治**・^{たかぎ}高木 吉廣***・^{よしひろ}藤野 和仁****

1. 緒言

原油を貯蔵するタンクにおいて、原油が長期間貯蔵されると堆積スラッジ（以下、原油スラッジ）が発生する。原油スラッジは油分、固形分（砂、さびなど）、水分等の混合物であり、様々な要因によってタンク底部に堆積する。原油スラッジは多くの場合、30～80%の油分を含有しており、製油所ではタンクの開放点検時に Crude Oil Washing(COW)工法によって回収した原油スラッジを他の原油タンク内で希釈し、精製装置への影響を抑えながら処理されることもある。一方、産油国の油井では、近隣に精製装置を有さないことが多く、COW によって回収された原油スラッジは産業廃棄物として処理され多額の費用を要する。

コスモ石油株式会社では、油井における原油スラッジの産廃処理削減を目的に、原油スラッジからの油分回収及び最適な再原油化条件を検討してきた。その中で、原油スラッジを遠心分離することで水分や固形分がほとんど含まれない油分（以下、回収油）を回収できることを確認し、さらに回収油の温度及び線速度を制御して原油と混合することで、生産原油と同程度までに再スラッジ化を抑制しながら再原油化できることを確認した¹⁾。

本報では、この結果に基づき、独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構、コスモ石油株式会社、アブダビ石油株式会社の共同研究として、コスモエンジニアリング株式会社の協力のもと、中東鉱区で生産された原油を貯蔵するタンクに堆積した原油スラッジを対象にして、既報¹⁾で検討した原油スラッジからの油分回収技術と再原油化技術を組み合わせた Fig.1 に示す原油スラッジ減容化（以下、Sludge Volume Reduction:SVR）技術の実証試験を実施したのでその結果を紹介する。

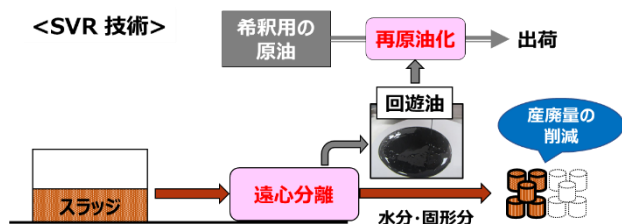


Fig. 1 原油スラッジ減容化技術

2. 実証試験

本実証試験は、アラブ首長国連邦にてアブダビ石油株式会社が所有する原油タンクに堆積した原油スラッジを対象とし、商用遠心分離機2基を用いた実証プラントを設計・建設し、令和4年5月より9月までの間、実証試験を実施した。同実証プラントは、遠心分離ユニット、再原油化ユニットなどから構成されており、原油スラッジの処理能力は最大で 20 kL/h である。



Fig. 2 遠心分離ユニット

3. 実証結果

実証試験の結果、原油スラッジを本実証プラントにて全量処理し、原油スラッジから 50%以上の油分を回収することができた。また再原油化については処理期間を通して一貫して生産原油と再スラッジ量が同程度であることを確認した。さらに経済性に関しては、今回対象となった原油スラッジを既存の COW 工法で処理した場合と比較すると、約 22%の優位性があったことを確認した。

4. 結言

本実証試験の結果、既存技術より経済的に原油スラッジが処理できることを確認した。今後は、中東原油由来以外の原油スラッジも含め、SVR 技術の実用化並びにさらなる適用性拡大を図っていきたい。

謝辞

本実証にご協力頂いた皆様に対し、謝意を表する。

1) 森山ら, 第 46 回石油・石油化学討論会（京都大会）, 2F03, 2016

数理最適化による大規模プロセスの 迅速なプラント省エネ化支援技術の開発

(東洋エンジニアリング*) ○高瀬洋志*・^{たかせひろし}若林敏祐*・^{わかばやしとしひろ}大友陽平*・^{おおともようへい}大内翔*^{おおうちかける}

1. はじめに

石油精製・石油化学に代表される化学プロセス産業はエネルギー多消費産業として知られている。化学プロセスでは、多くの場合、用役プラントで生成したスチーム、あるいは、加熱炉にて得られる熱エネルギーを大量に消費する。また、圧縮機やポンプによる流体の昇圧等で必要になる仕事についても、スチームタービンにより動力を得る方式、あるいは、ガスタービンやスチームタービンで発電した電気からモーターで動力を得る方式が主流であり、元は熱エネルギーを利用していることが多い。そして、これらの熱エネルギーの源泉は、化石燃料を燃焼させることによる燃焼熱から得ることが通常である。

化学プロセス産業では競争力を維持するため、常に省エネルギー化が求められ、特に我が国では世界に先駆けて多くの取り組みが成されてきた。その結果、日本の化学プラントは“乾いた雑巾”と呼ばれるほど省エネルギー化された状態にあるとされる。

一方で、近年、環境問題の観点からも、化学プロセス産業の省エネルギー化への期待・要求が高まっている。これは、同産業の熱エネルギーの消費量が依然として大きく、さらに、この熱エネルギーのほとんどは、温室効果ガスの発生を伴う化石燃料の燃焼によって得ているからである。SDGsの世界的な広がりや、ESGを基軸とした投資判断が欧州から世界に広がりを見せている昨今、プラントオーナーにとって省エネルギー化の取り組みは、単に運転費用を削減するだけでなく、事業を継続するためにより重要性を増してきている。

上述の背景から、化学プロセス産業では種々のアプローチにより省エネルギー化が進められてきた。実施例が多い代表的なものとしては、以下の3つが挙げられる。

- 装置そのものの機械的・エネルギー的損失を低減させるアプローチ（例：蒸留塔における高性能充填物）
- 制御パラメータをチューニングするアプローチ（例：Advanced Process Control）
- プロセス系、或いは用役系内で熱回収などを徹底し、エネルギー利用の最適化を図ろうとするアプローチ（例：ピンチ解析、Visual MESA、Aspen Utility Planner）

今日に至るまで、これらのアプローチは一定の効果をあげてきた。しかし、これらは、ある特定領域の局所最適解を提案しているに過ぎない。プラント全体として有効性を生み出せるか否か、すなわち、複数の要素技術の特性を生かして巧く全体を調和させられるか否かは、プロセスエンジニアの経験と技量に大きく依存してきたと言っても過言ではない。すなわち、個々の対象プラントに対して、全体として最大の効果が得られる改造・変更方法を網羅的に探索できれば、従来の限界を超えた省エネルギー化実現の可能性がある。

また、このような伝統的なアプローチのほかに、近年では、特定の単位操作に対して優れた省エネルギー効果を生み出す要素技術も登場している。例えば、ヒートポンプ蒸留技術であるSUEPRHIDIC[®]は、熱力学的解析を通して通常操作における不可逆性を緩和した、より可逆操作に近い操作を実現することで、蒸留分離に要するエネルギーを大きく削減できる。また、消費するエネルギーが熱エネルギーではなく仕事になるため、エネルギートランジションの観点でも魅力的な技術である。一方で、このような部分的に大きな省エネルギー化をもたらす技術も、それら単体では一種の局所解である。すなわち、その効果をプラント全体として有効な形に昇華するためには、包括的な最適化が必要なケースが多々ある。

以上の背景から、筆者らは数理最適化技術を応用し、プロセス系・用役系を合わせた全体最適解を得る手法“Hybrid Energy system Re-Optimization (HERO)”を開発し、商業サービスを提供している。本稿では、当該技術の概要を説明する。

2. HEROの最適化モデルの特徴

HEROは、大きく分けて2つの特徴を有する。1つは、2.1で詳述する通り、プロセス系と用役系を同時最適化して「プラント全体として最も効果的な打ち手」を提示する点である。もう1つは、従来は暗黙の内に固定していた（あるいは試行錯誤して定めていた）諸条件についても包括的に最適化できる点である。これについては、プロセス系と用役系、それぞれ、2.2と2.3で詳述する。

2.1. プラント全体を扱う大規模最適化

これまで、プロセス系と用役系、それぞれに対する最適化手法・ツールは数多く提供されてきた。

プロセス系ではピンチ解析やそれに基づく検討ツールがあり、用役系では Aspen Utility Planner のような所与のプロセス条件の下で外部用役消費最小化を検討するツールがある。また、単一のユーザーインターフェース上で両系を扱えるツールも存在する。ただし、このようなツールにおいても内部の最適化エンジン自体はプロセス系と用役系それぞれ個別で構築されている。この背景としては、両系の同時最適化は、それぞれの系を個別に扱う場合に比べはるかに複雑・難解であることが挙げられる。

こうした方法論・ツールにより、所与の用役系条件下でのプロセス系最適化や、所与のプロセス系条件下での用役系最適化、あるいはこれらを逐次的に繰り返すことは可能ではある。しかし、こうして得られる解は部分的に最適解を組み合わせたものに過ぎず、プラント全体として最適解ではない（図 1）。

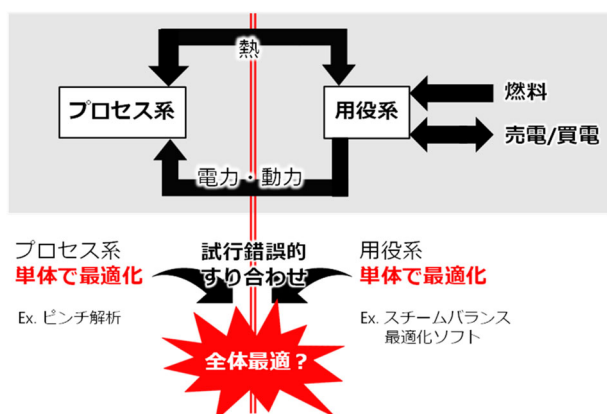


図1 従来の省エネルギー化検討の枠組み

これに対して、HERO では、従来困難であった両系の同時最適化を実現することに成功した（図2）。数値最適化技術（混合整数線形計画法）を応用し、プロセス系・用役系の各々のユニットを適切な近似式を用いてモデル化することで、複雑・難解な最適化を可能としている。

従来方法論・ツールとは異なり、プラント全体としての外部用役消費最小化を単一の最適化問題として扱うため、部分最適化の組合せでは見いだせない、プラント全体として最適な構成を導き出すことができる。

例えば、SUPERHIDIC®のようなヒートポンプ技術の活用を考えたとき、プロセス系の変更が直接的に用役の削減に直結しないケースがあり、そのような場合には、プロセス系と用役系の双方を巧く調整する必要がある。しかしながら、既設のシステムが既に高度であればあるほど、エンジニアの勘とセンスで新たな構成を再構築するのは難

しい。そのような場合に、プラント全体を俯瞰しながら、かつ、可能性のある構成を網羅的に探索できれば、「なかなか思いつかないが言われてみれば納得できる」改造・変更案が見つけれられる可能性がある。これは一例ではあるが、従来は検討しつくせなかった要素を網羅的に吟味できる点がHEROの大きな特徴なのである。

以下では、2.2 でプロセス系モデル、2.3 で用役系モデルについて、具体的にどのような改造・変更が吟味されるかを詳述する。

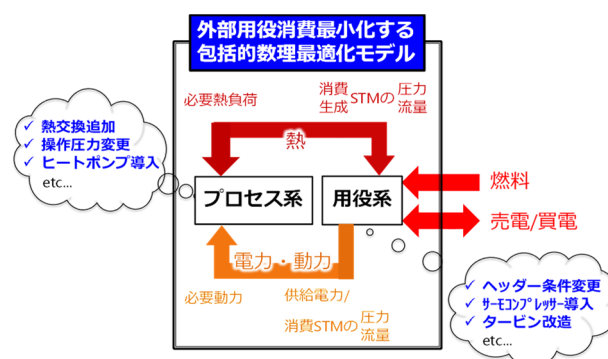


図2 HEROによるプラント全体最適化

2.2. プロセス系モデルの特徴

プロセス系の省エネルギー化検討ではピンチ解析が有名であるが、HEROのプロセス系最適化モデルでは、ピンチ解析で吟味できる熱交換組合せの最適化に加え図3に示す(A)(B)(C)3点に代表される観点からも更なる改善を追求できる。

ピンチ解析では、所与の与熱量/受熱量と温度条件の下でコンポジットカーブを描き、ターゲットとする用役使用量を定めた上で、できるだけターゲットに近い状態を実現できるように熱交換組合せを吟味する。言い換えると、コンポジットカーブの形を変える（与熱量/受熱量・温度条件を変える）ことまでを考慮した検討は試行錯誤的にしかできないため、実質上、達成できる省エネルギー効果は所与のコンポジットカーブから定まるターゲット値で頭打ちとなる。

これに対してHEROでは、図3に示す3点のようにコンポジットカーブの形自体を変える条件変更も網羅的に加味した最適化を行う。

まず、1点目として、(A)「あらゆるプロセスストリームの加熱/除熱部の追加を加味した熱回収追求」が挙げられる。「熱回収の合理化」という観点でいえば、従来手法であるピンチ解析においても省エネルギー化を検討することは可能ではある。しかし、この場合、一般には、現状の運転条件での温度・熱負荷を前提として実現可能な熱交換組合せを探るに留まる。応用的な内容として、

加熱部や除熱部を追加して更なる合理化を検討するための定性的な指針はいくつか提案されているものの、具体的な構成の検討・絞り込みは試行錯誤を前提としている。そのため、検討を実施する技術者の技量に大きく依存し、かつ、実用規模の問題においては候補となる構成が膨大に存在するために真の最適解にたどり着くのは極めて困難である。

一方で、HERO では、各蒸留塔の流出流れからの熱回収やフィードの予熱など、プラント全体としての省エネルギー化に資する可能性がある加熱/除熱部の追加をもれなく考慮する。最適化モデルの中でそのような加熱/除熱部の追加をそれぞれ1つのオプションとして組み込み、既設の加熱/除熱部を併せてあらゆる熱交換組合せを選択肢として最適化を行うのである。

このような加熱/除熱部の追加の吟味により効果が得られる例として、蒸留塔のフィード予熱が挙げられる。多くの蒸留塔において、フィードを予熱すると所定の分離条件をより少ないリボイラー熱負荷で達成できるという性質がある。このとき、一般には、フィードの予熱に要する熱負荷とリボイラー熱負荷の削減量を比較すると前者の方が大きくなる。すなわち、必要加熱量という観点では、フィード予熱を行った場合の方が合計の加熱量は大きくなる。しかしながら、一般に、フィードの予熱に必要な熱源の温度はリボイラーでの加熱に必要な熱源温度よりも低い。従って、加熱量の合計は増加したとしても、高温熱源を要する加熱量が減少することにより、プラント全体としては省エネルギー化が図れる可能性がある。前述の点を踏まえると、「どこに加熱/除熱部を追加すべきか？」という点で多数の候補が考えうる。さらに、「追加した加熱/除熱部はどこと熱交換するか？」にという点については、プロセス系のみならず用役系も含めた包括的な吟味が求められる。そのため、試行錯誤的な検討では良案にたどり着くのが困難である一方、HERO による包括的な最適化が効果を発揮できるのである。

続いて、2点目として、(B)「操作圧力変更による熱量・温度条件の最適調整」が挙げられる。この点についても、ピンチ解析を含む従来手法では、試行錯誤的な検討とならざるを得ない。一方でHERO では、各々のユニットごとに操作圧力を変化させた場合の挙動を最適化モデルに反映した上で、操作圧力を変数として最適化を行える。操作圧力を変更すると、一般に、諸所の操作温度や必要熱負荷も変化する。従って、現状の運転条件では操作温度の観点から熱回収できない箇所においても、操作圧力を変えることで、熱回収の

可能性が生まれる場合がある。一方で、操作圧力を変化させることにより、デメリットも生じ得る。例えば、蒸留塔の場合、操作圧力を増加させると、リボイラーの操作温度が上昇し、必要熱負荷も増加する。したがって、適切に変更箇所・変更幅を定めないと、全体としては省エネルギーにならない。さらに、物理的・経済的な実現可能性を担保するためには、後続のユニットへの影響や、既設機器の能力上の制約も加味する必要がある。そのため、やはりこの2点目(B)についても、プラント全体での包括的な最適化を行わなければ、省エネルギー化を追求できない。すなわち、HERO により従来の水準を超える省エネルギー化を見出せる要素の1つである。

最後に3点目としては、(C)「ヒートポンプによる省エネルギー化追求」が挙げられる。従来手法では、ヒートポンプ技術をどこに適用するかを試行錯誤的に探索することになる。この際、各ユニット単体での適性の診断や、付随して生じる各種用役消費量の大きな変化に留意した吟味が求められる。さらに、ヒートポンプ技術を適用したい対象が他のユニットと熱統合されていた場合には、熱回収スキームの変更も検討しなければならない。すなわち、前述の2項目(A)、(B)、また、用役系の操作条件も踏まえて、膨大な数の候補構成に対して試行錯誤的に解を探すことになる。

一方でHERO では、弊社独自技術の省エネルギー蒸留システム *SUPERHIDIC*®の適用や、蒸留塔の塔頂蒸気を再圧縮することでコンデンサー排熱を高温化して有効活用する構成の適用をオプションとして最適化モデルに組み込んでいる。なお、後者については、一般的に多用されている同一の蒸留塔のコンデンサーとリボイラーの間で熱交換を行う構成のみならず、ある蒸留塔のコンデンサー排熱を他のユニットの加熱箇所の熱源として利用する構成も選択肢としている。そして、前述の2項目(A)、(B)、及び、後述の用役系の最適化と合わせ、プラント全体の包括的な最適化を行うため、各種ヒートポンプの効果的な適用箇所と適用方法を見出すことができる。

以上3点がHERO の最適化モデルで実装されている代表的な最適化要素である。これらの内容を包括的に考慮しプラント全体の最適化を行うことで、3節で後述する例のように、ピンチ解析ではもはや省エネルギー化の余地がないと思われていた対象であっても、HERO の解析により更なる省エネルギー化案を見出すことができる。

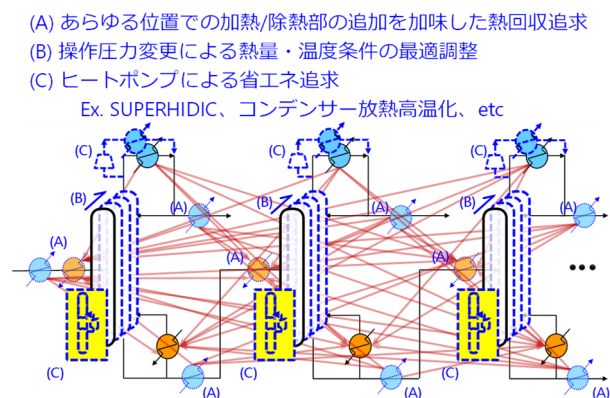


図3 プロセス系最適化モデル

2.3. 用役系モデルの特徴

石油精製・石油化学プラントでは、スチームや熱媒油、電力など、様々な種類の用役が使われている。HERO では多岐にわたる用役種に対してモデルが用意されているが、ここでは一例としてスチーム系のモデルを紹介する。

従来提供されてきた最適化ツールでは、運転条件改善のための活用を意図したものが多く、スチームヘッダー圧力の変更や改造を伴う条件変更は取り扱われていない。すなわち、これらの変更項目は試行錯誤的に検証するしかなかった。

一方、HERO のモデルでは、図4に示す通り、これらの変更も加味したうえで事前に与える許容改造規模の範囲内で最も用役費が削減できる解を導出することができる。

1 点目はヘッダー圧力、あるいはサブヘッダー圧力の最適化である。ヘッダー/サブヘッダー圧力の変更可否は、各々の対象プラントの運用状況や検討対象範囲の設定に応じて、適宜判断するものであるが、一定の範囲で変更可能な場合もある。HERO では、各ヘッダーの運転圧力を事前指定する範囲内で変更可能な変数として最適化を行う。

2 点目はサーモコンプレッサーの導入の可能性検討である。ここで、サーモコンプレッサーとは、高压のスチームを駆動源としてエジェクター効果により低い圧力のスチームを吸引し、中程度の圧力のスチームを発生させる静機器である。この機器を巧く適用することで、余剰となりがちな低压スチームを有効利用する事例が多く知られている。HERO では、この機器の導入を選択肢とすることで、低温熱源の有効利用法を探索できるようにしている。

3 点目はスチームタービンの更新による駆動スチームの変更である。HERO ではプロセス系と用役系の双方の条件を同時に変更しながら最適解を探索していく。そのため、スチームバランスが

既設の条件から大きく変わることも少なくない。そのような場合、一部のスチームタービンを更新して駆動スチームを変更することで、用役消費の大幅な削減策が見いだされる可能性がある。HERO では、費用対効果や種々の設備更新可否を鑑みながら、このような大きな省エネルギー化改造策を吟味することができる。

4 点目は新しいヘッダーレベルの追加である。一般に、ヘッダーレベルの追加は様々なメリットをもたらす得るが、一例として、スチームを介した間接的な熱統合が挙げられる。配置的に遠い位置にあるプロセス流体同士を熱交換させたい場合、単純にプロセス配管を引き回すのは容易ではない。一方で、与熱流体同士、及び、受熱流体同士は近い位置にあり、かつ、温度レベルも近い場合、スチームを介した間接熱交換を採用することで、配管付設を小規模にとどめることができる。HERO では、このような点も考慮し、新しいヘッダーレベルの追加を考慮している。

HERO の最適化においては、以上の内容を包括的に考慮し、どのオプションをどのような仕様で適用するべきかが包括的・定量的に考慮され、プロセス系と合わせたプラント全体の最適化により、外部用役消費削減の観点から最も有益なオプションを備えた構成が導出される。

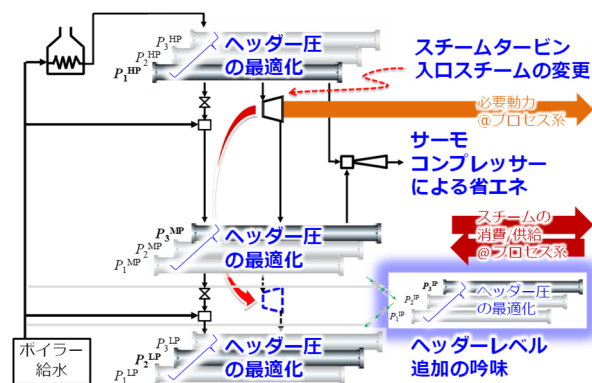


図4 用役系最適化モデル

3. HERO の適用効果

表1に HERO の開発時に得られた代表的な適用結果を示す。これらは国内の事業所に対して、野心的な省エネルギー化投資を仮定して検討した結果の一例であるが、いずれも高い省エネルギー化の余地が見いだされている。

なお、これらの事業所では、現状運転にて既に従来手法で見出せる省エネルギー化は限界まで追求された状態であった点に留意されたい。一例として、ある検討対象における HERO 検討前後のコンジョイントカーブを図5に示す。左側の図が現状運転に対応するコンジョイントカーブである。現

表 1 代表的な適用結果

検討例#	対象用役種	現状運転の消費量	HERO 解の消費量	削減効果	
1	高压スチーム	31.3 MW	18.9 MW	12.4 MW	(40%減)
2	熱媒油	12.3 MW	9.5 MW	2.8 MW	(23%減)
3	高压スチーム	9.2 MW	9.2 MW	0.0 MW	
	中压スチーム*	-2.7 MW	-15.5 MW	12.8 MW	(外販 4.7 倍増)

* 現状運転及び HERO 案いずれも検討対象プラントから隣接プラントへ外販。

状運転での用役消費量は最小接近温度差が約 5℃とした場合のターゲット値となっていたため、ピンチ解析の視点からみればもう省エネルギー化余地はないということになる。これに対し、HERO では、2 節で述べた最適化により、コンポジットカーブの形自体が右側の図のように変わり、ピンチ解析で想定される限界を突破して大幅な省エネルギー化が実現できる結果となった。

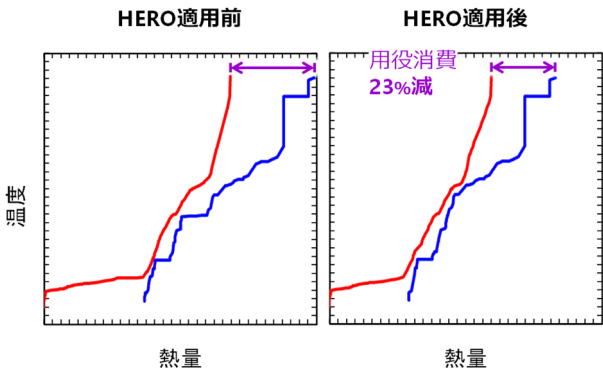


図 5 適用例でのコンポジットカーブ

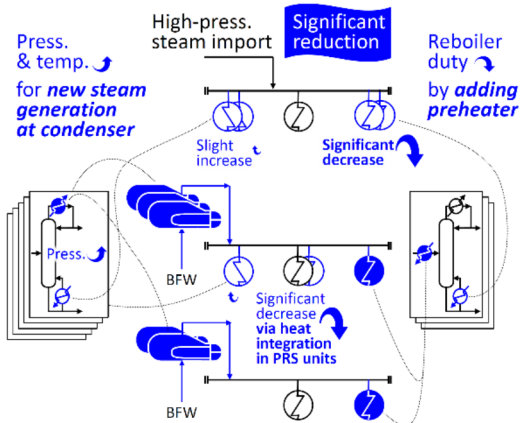


図 6 海外石油化学会社向け検討での結果

上述の開発時の検討結果からも予見された通り、開発後の有償検討プロジェクトにおいても有意義な結果が得られている。これまで、国内で 3 件、海外で 2 件の有償検討を実施した。開発時の検討とは異なり、今日の事業環境の下で現実的な投資規模・経済性を前提として実施されたが、それでもなお、10%程度以上の省エネルギー効果が

見出された。一例として、タイの大手石油化学会社向けに実施した検討¹⁾の結果を図 6 に示す。青色で示す追設/操作条件変更箇所によりスチームバランスが変化し、全体として高压スチーム受入量を 20 ton/h 以上削減できる結果となった。上述の例と同様、対象プラントにはすでに高度な省エネルギー化が施されていたにもかかわらず、高压スチーム消費をさらに大幅に削減できる策が創出されたことは関係者を驚かせた。

4. まとめ

化学プロセス産業ではこれまでプロセス系と用役系を並行して個々に検討し、省エネルギー化案を検討してきた。このようなアプローチでは全体最適解を得ることはできず、実際は更なる検討の余地が残されていた。筆者らはプラント全体を包括的に最適化し、そのような隠れた可能性に光を当てるべく、全体最適解を得るための手法“HERO”を開発した。

また、本稿では割愛したが、初期費用を圧縮した成果報酬型のプロジェクト実行オプションなど、プラントオーナーによる本技術の適用をより後押しできるビジネススキームも併せて構築した。そして、今日に至るまで、国内外のプラントオーナーに、これまでの限界を超えた省エネルギー化・温室効果ガス排出削減を提供している。今後も、本技術に関心を持たれたプラントオーナーと数多く意見・情報交換の場を持ち、事業所ごとに適したサービス提供を進める所存である。そして、世界の環境負荷低減に貢献していきたい。

最後に、本技術の開発に際し、貴重なご助言を賜った京都大学国際高等教育院特定教授長谷部伸治氏に深い感謝を表す。

参考文献

1) W. Srithammarat, T. Wakabayashi, H. Takase, “GC-TOYO Advance Pinch/Superhidric”, Energy Saving and Optimization session, Decarbonization Conference 2022, 1st Thailand National Chemical Engineering and Chemical Technology (TNChE) 2022

Oral presentation

A01-A03

Chair: Masakazu Sasaki (Toyo Engineering Corp.)

Tue. May 30, 2023 10:30 AM - 11:45 AM Room-A (Fukuju)

[A04] Development of ammonia utilization gas turbine combined cycle system for carbon neutral society

○Masakazu Nose¹, Tomo Kawakami¹, Sosuke Nakamura¹ (1. Gas Turbine Engineering Dept., GTCC, Energy Transition & Power Headquarters, Energy Systems, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

10:30 AM - 11:00 AM

[A05] Study on fuel composition to reduce CO₂ by expanding the lean limit of super lean burn gasoline engines

Taketora Naiki¹, ○Yuki Yasutake¹ (1. ENEOS Corporation)

11:00 AM - 11:30 AM

[A06] Fluctuations in oil and natural gas prices lead to the disappearance of Green Paradox?

○Masaru Ihara¹ (1. JOGMEC)

11:30 AM - 11:45 AM

脱炭素社会に向けたアンモニア利用 大型ガスタービン複合発電システムの開発

(三菱重工業株式会社*) ○野勢 正和*・川上 朋*・中村 聡介*

1. 緒言

2050年のカーボンニュートラル達成に向けて、二酸化炭素(CO₂)削減の取り組みが政治・経済・産業・科学技術はじめ、あらゆる分野で活発に進められている。日本では政府が“2050年カーボンニュートラル宣言”を発表している。特に温室効果ガス排出の8割以上を占めるエネルギー分野の取組みが重要とされ、一次エネルギーの主な変換先である電力について、2030年度におけるエネルギー需給の見通し¹⁾の中で電源構成の1%を水素・アンモニア発電でまかなうことが設定された。

大容量・高効率の水素・アンモニア焚きのガスタービン複合発電システム(以下、GTCC)には水素の製造から輸送・貯蔵、そして利用も含めたバリューチェーンにおいて以下の役割がある。

- (1) 既設のガスタービン設備を最小限の改造で、低炭素化あるいは脱炭素化することが可能で、投資コストを抑制できる。
- (2) 液体水素のみの利用にとどまらず、多様な水素キャリアに対応できることや、低純度な水素の利用が可能であり、水素コスト低減に貢献できる。
- (3) 出力50万kWクラスの大型水素焚きガスタービン(100%水素専焼)は1つの発電設備で燃料電池車200万台相当の水素を必要とするため、大規模な水素需要が喚起され、サプライチェーンの拡大、水素コスト削減の促進が期待される。
- (4) ガスタービンの高い起動・負荷変化特性を生かして、再エネの供給力変動(気象・季節)を補うことが可能である。

水素の大量輸送・貯蔵には課題があり、水素のバリューチェーンについては、パイプラインなどガスの大規模インフラが利用可能な欧米での実用化が先行する可能性がある。翻って日本国内で水素社会を実現するためには、アンモニア(NH₃)の活用も有効な手段と考えられる。水素を運搬・貯蔵するためのキャリアの中で、アンモニアは液体水素やメチルシクロヘキサンに比べて体積あたりの水素密度が大きく、水素を効率良く運搬・貯蔵できる。また、液化石油ガスなどの既存の運搬・貯蔵インフラの転用が可能であり、インフラ整備のハードルが比較的低く、大規模な水素インフラ整備が難しい地域(例えば離島)での利用可能性があるなどの特徴がある。更に、

カーボンフリーな燃料として直接燃焼することも可能であることから、発電設備へ早期に導入することにより、将来のカーボンフリー燃料としての活用が期待される。このような背景から、これまで小型ガスタービンにアンモニアを燃料として供給し直接燃焼させる方法が研究^{2),3)}されている。三菱重工業株式会社(以下、当社)においても、図1に示すアンモニアを利用したガスタービンシステムの開発に取り組んでおり、中小型4万kW級ガスタービンシステム(当社のH-25形ガスタービン(図2))では、アンモニアを直接燃焼できるシステムの開発に着手している。直接燃焼では、燃料中の窒素が燃焼により酸化することで発生する窒素酸化物(NO_x)の課題があり、NO_x排出量を低減する燃焼器の開発と脱硝装置を組み合わせたガスタービンシステムを構築し、実用化を目指している⁴⁾。一方、大型ガスタービンでアンモニアを燃焼させる際は、表1に示す点を考慮する必要があることから、当社ではガスタービンの排熱でアンモニアを水素と窒素に分解したものを水素燃焼ガスタービンで燃焼させる方式を検討している。本稿では当社の大型ガスタービンにおけるアンモニア分解利用GTCCの概要、ならびに、そのキーポイントとなる水素・アンモニアの燃焼技術、ガスタービン燃焼器について紹介する。

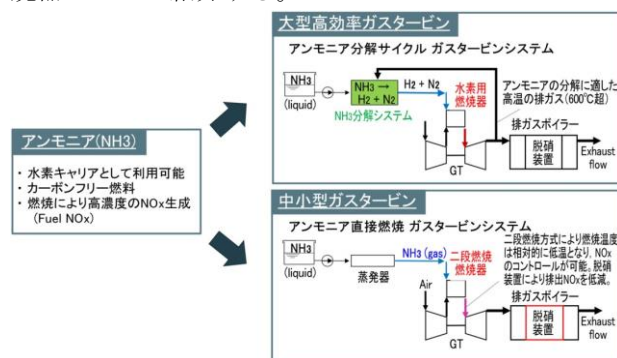


図1 当社のアンモニアを利用した
ガスタービンシステム



図2 H-25形ガスタービン

表 1 アンモニア燃焼の特徴と大型ガスタービンにおける考慮事項

アンモニア燃焼特徴	大型ガスタービンにおける考慮事項
燃焼速度が遅い (メタンの約1/5)	- 燃焼完了に必要な時間を確保するため、燃焼器のサイズが大きくなる。 - 大型ガスタービンは多価式燃焼器のため燃焼器のサイズ拡大に制約あり。
燃料中に窒素を含む	- 大型ガスタービンは燃焼ガス温度が高く、アンモニアの燃焼によってFuel NOxが大量に発生する。 - 二段燃焼による低NOx化が考えられるが、大型ガスタービンの場合、燃焼器の大型化や複雑化など技術課題が多い。

2. アンモニア分解利用 GTCC システム

アンモニア利用 GTCC システムの概念を図 3 に示す。本システムはガスタービンの排ガスの熱を利用してアンモニアを水素と窒素に分解し、既に実用化されている水素混焼のガスタービン燃焼器、または現在開発中の水素専焼燃焼器により燃焼させるものである。アンモニア分解にはアンモニア 1 モルあたり約 46 kJ の熱が必要であるが、投入した熱はアンモニアが水素になることで燃料の発熱量の 1.14 倍の増加として化学再生される。したがって、GTCC

サイクルとして GT 排ガス温度が従来機並みとなるまで排熱利用できれば原理的な熱効率低下は無い。

表 2 に、(a) アンモニア分解ガスと天然ガスを混焼した場合と、(b) アンモニア分解ガスを専焼とした場合のシステムの比較を示す。混焼の場合は、分解ガスと天然ガスを混合し、燃焼器入口での燃料の組成において水素の体積割合が 20 % となるシステムを想定した。これは、開発済の予混合型ドライ低 NOx 燃焼器で安定に燃焼可能な水素濃度の範囲である。水素の体積当たりの発熱量は天然ガスよりも小さいため、アンモニアの発熱量基準では約 6.5 % の混焼となる。アンモニアの分解に必要な熱として、ガスタービンの排ガスを熱源とする排熱回収ボイラで生成した水蒸気を利用する構成を検討しているが、特に混焼システムの場合には既存の排熱回収ボイラから水蒸気を分岐する構成でも成立する可能性があり、比較的開発要素が少ないことが特徴である。

一方、アンモニア分解ガスの専焼システムは、水素 75 %、窒素 25 % (いずれも体積割合) の分解ガスを燃料として燃焼させるため、現在開発中 ⁵⁾ のマルチクラスターバーナーを用いると、稼働率 70 % でガ

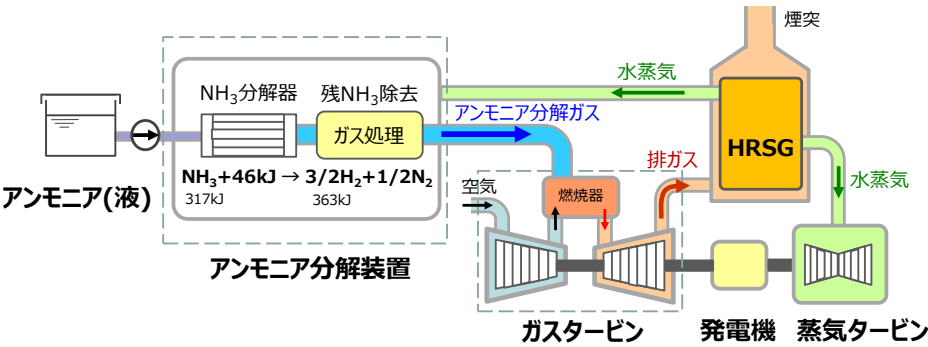


図 3 アンモニア分解ガスによる GTCC システム

表 2 アンモニア分解ガスタービンの混焼システムと専焼システムの比較

Type of the system	(a) Co-firing system (power output: 430MW)	(b) Mono-firing system (power output: 530MW)
Composition of fuel at the combustor	Mixture of natural gas (almost methane) and ammonia cracked gas (H2=75 vol.%, N2=25 vol.%)	Ammonia cracked gas (H2=75 vol.%, N2=25 vol.%)
Ratio of calorific value of initial NH3	6.5% (when H2 = 20 vol.%)	100%
Required equipment	- Small NH3 cracker (10 t/h) - Pre-mix combustor (state of the art) 	- Large NH3 cracker (170 t/h) - Multi Cluster burner (under development) 
Reduction of CO2 emission	30,000 t/y/unit	1,100,000 t/y/unit
Utilization of H2	10,000 t/y/unit	180,000 t/y/unit
Remarks	- Modification of existing systems (retrofit) is possible - Fewer R&D is needed compared with mono firing system	Larger contribution for CO2 Reduction

スタービン1台あたり年間約110万tのCO₂削減効果が期待できる。専焼システムはCO₂削減効果が大きい特徴があるが、水素専焼の燃焼器以外にも比較的大きなアンモニア分解装置(アンモニア流量約170t/h, GTCC出力約530MWの場合)が必要となる。本システムでは、アンモニアを熱分解させるアンモニア分解装置の運転条件によって性能が左右され、アンモニア分解装置の仕様についての検討がなされている⁶⁾。これらの開発には一定の時間を要すると考えられ、また、アンモニアの供給インフラの普及にも時間がかかると考えられることから、先に開発のハードルが低い混焼システムを開発し、より高度なシステムの実現に必要な技術と経験の蓄積を図っていくことが重要である。

3. ガスタービン燃焼器について

3. 1 水素混焼用 DLN(Dry Low NO_x) 燃焼器

水素焚き・アンモニア焚きガスタービンの開発におけるキーポイントは、ガスタービンの心臓部である燃焼器、燃焼技術の開発である。ガスタービンの高効率・高出力化に伴うタービン入口温度(燃焼温度)の上昇・NO_x排出量の増加に対応するため、天然ガス焚き燃焼器は乾式の予混合燃焼方式が採用されている⁷⁾。現在、1600℃級ガスタービンに続き、最新の1650℃級が開発され、燃焼器は更なる低NO_x化技術と燃焼振動の抑制や逆火(フラッシュバック)による機器の焼損防止といった安定燃焼にかかわる技術開発・実用化が進められている。

アンモニアはメタンなど炭化水素の燃料と比べて燃焼しにくく、また、燃料由来のNO_xを生成しやすい特性がある。このため天然ガスが主燃料である大型ガスタービンの予混合燃焼器でアンモニアを燃焼させる際は、先述の表1に記載されている点を考慮する必要があり、従来の技術課題に加えて、さらに開発のハードルが高くなる。このため、アンモニア利用GTCCシステムでは、アンモニアを直接燃焼させずに、アンモニア分解により生成された水素と窒素を燃料とし、これまでに開発された水素混焼燃焼器、および開発中の水素専焼燃焼器を適用することを計画している。体積割合でアンモニア分解ガスの75%を占める水素は、天然ガスに比べ燃焼速度が速く、最小着火エネルギーも低いため予混合燃焼では逆火(フラッシュバック)のリスクが大きくなる。そのため、以下に示す対応を施している⁸⁾。

従来のDLN燃焼器をベースとして新たに開発された水素混焼燃焼器の概要を図4に示す。圧縮機から燃焼器内部に供給された空気は、旋回翼(スワラー)を通過して旋回流となる。燃料はスワラーの表面

に設けられた小さな孔より供給され、旋回流により周囲の空気と急速に混合される。一方、旋回流の中心部(以下渦芯)には、流速の低い領域が存在し、ここを火炎が遡上することで逆火が発生すると考えられる。そこで新型燃焼器ではノズルの先端から空気を噴射して渦芯の流速を上昇させ、渦芯の低流速領域を補うことで逆火の発生を防止している。

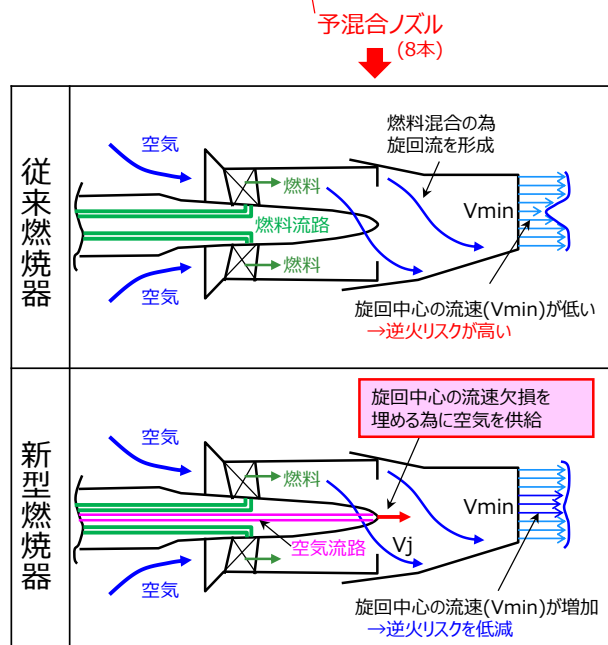
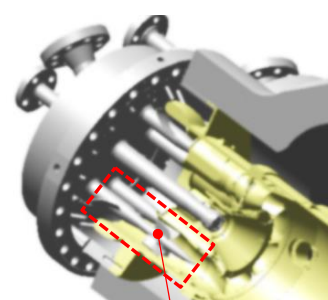


図4 水素混焼用 DLN(Dry Low NO_x) 燃焼器

3. 2 水素専焼マルチクラスタ燃焼器

水素が更に高濃度になると、前項の水素混焼燃焼器に採用される旋回流による燃料と空気の混合方式では、渦芯部の低流速域で発生する逆火のリスクが更に高くなる。そこで旋回流を利用せず、より小さなスケールで空気と水素を混合できる混合方式を考えて開発を進めている。

水素混焼燃焼器の燃料供給ノズル(8本)に対して、より数多くのノズルを有する図5のマルチクラスタ燃焼器をベースとして、1本のノズルの孔を小さくし、空気を送るとともに、そこに水素を吹いて小さなスケールで混合させ、火炎を分散することで、高い逆火耐性と低NO_x燃焼が両立する可能性を有する。

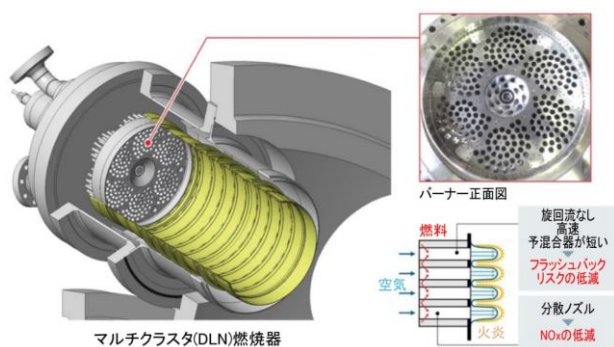


図5 水素専焼マルチクラスタ燃焼器(開発中)

4. 燃焼試験

これまでアンモニア分解ガスと天然ガスの混焼条件での大型ガスタービン燃焼器の運転実績は無い。アンモニア分解ガスの燃焼では、アンモニア分解時に若干量残留するアンモニアの一部が燃焼器内でフューエル NO_x として変換されることに留意する必要がある。これらは燃焼器内で元々生成される NO_x に上乘せられて排出されるものと予想され、NO_x の排出規制値を満足するための残留アンモニア量による NO_x の増加量を把握する必要がある。そこで、天然ガスとアンモニア分解ガスの混焼システムを想定して、分解ガス中に微量含まれる残留アンモニアが NO_x に及ぼす影響の確認、及び、燃焼の安定性を確認する目的で 1650℃級ガスタービンに用いる水素混焼用 DLN 燃焼器 1 缶を用いて実圧燃焼試験を行った。

試験は、1650℃級ガスタービンの、実機定格負荷(タービン入口温度 1650℃相当)の運転条件(空気圧力・温度・風量、燃料流量、燃焼温度を実機と同等に設定された試験条件)にて実施した。アンモニア分解ガスと天然ガスの混焼燃料の組成(体積%)は、水素 20%、窒素 6.7%、天然ガス 73.3%をベースとし、これにアンモニアを最大 0.33%まで添加し、燃料中のアンモニア添加量に対する燃焼特性を確認した。図 6 に定格条件(タービン入口温度 1650℃)における、アンモニア濃度と排ガス中の NO_x 濃度の関係を示す。燃料中のアンモニア濃度が増加するとともに NO_x 濃度が線形で増加する結果となり(図中●印)、アンモニアの NO_x への転換率(図中 CR: Conversion ratio)は、約 90%であった。残留アンモニアの NO_x への転換率が把握できたことから、アンモニア分解装置に許容される残留アンモニア濃度の要求仕様が決定でき、残留アンモニア濃度を規定すれば本システムの NO_x 排出量が予測できるようになった。また、図 7 にアンモニア濃度と燃焼振動の関係を示す。燃料中のアンモニア濃度を変化させても燃焼振動の圧力レベルに大きな変化はなく、管

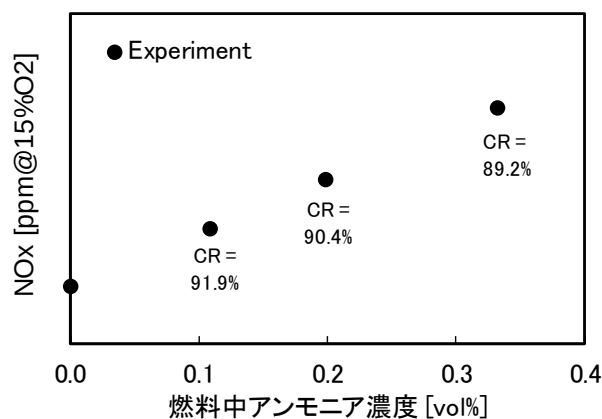


図6 燃料中のアンモニア濃度と排ガス中の NO_x 濃度の関係
(定格条件：タービン入口温度 1650℃)

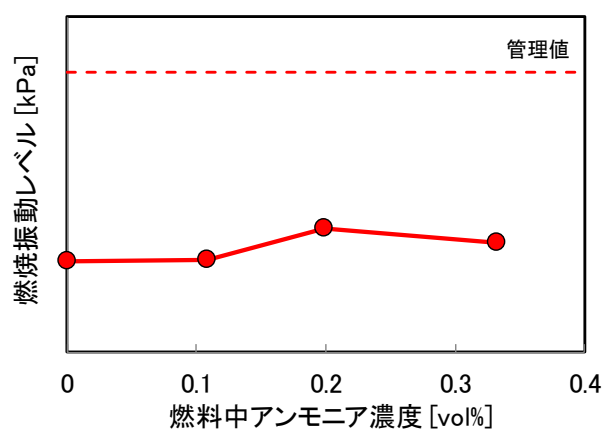


図7 燃料中のアンモニア濃度と燃焼振動の関係
(定格条件：タービン入口温度 1650℃)

理値に対して十分な裕度があり、フラッシュバックは発生せず燃焼の安定性が確認された。

5. 結言

本稿では、エネルギーキャリアであるアンモニアを水素と窒素に分解したガスを水素燃焼ガスタービンで燃焼させる発電用大型ガスタービンの検討状況について、GTCCシステム、ガスタービン燃焼器を中心に紹介した。

本稿の第3章に記載した内容は、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)の助成事業(水素社会構築技術開発事業：JPNP14026)の成果の一部である。同助成事業において水素・天然ガス混焼方式のガスタービンの燃焼器の開発に取り組み、30vol%の混焼条件においてガスタービンの運転が可能な目途を得た。引き続き、水素専焼方式の開発を進めている。

また、本稿の第4章に記載したアンモニア分解ガスによるGTCCの開発は、内閣府戦略的イノベーション

ョン創造プログラム(SIP)“エネルギーキャリア”(管理人：JST)，並びに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)の助成事業(水素社会構築技術開発事業：JPNP14026)により進められた。

本システムが実現すれば、CO₂削減量は非常に大きく、脱炭素化、地球環境保護に貢献できる。また、本システム実現のためには、本稿で紹介したガスタービン本体以外にも、大量のアンモニアを熱分解可能なアンモニア分解装置の実現が必要である。また、CO₂フリーなアンモニアを大量に、安価に利用できることも大変重要であるため、再生可能エネルギーの変換技術、化石燃料からの CO₂ 回収/処分技術、高効率なアンモニア合成の技術等の開発も重要である。

-
- 1)資源エネルギー庁, 2030 年度におけるエネルギー需給の見通し(関連資料)
https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/20211022_03.pdf
 - 2)壺岐典彦ほか, 日本ガスタービン学会誌, **48**, (2), 113 (2020).
 - 3)株式会社 IHI, SIP エネルギーキャリア終了報告書,
<https://www.jst.go.jp/sip/dl/k04/end/team6-5.pdf>
 - 4)三菱パワー株式会社, プレスリリース, 世界初となるアンモニア焚き 4 万 kW 級ガスタービンシステムの開発に着手, (2021)
<https://power.mhi.com/jp/news/20210301.html>
 - 5)市川雄一ほか, 日本燃焼学会誌, **61**, (195), 15 (2019).
 - 6)三菱重工エンジニアリング株式会社, SIP エネルギーキャリア終了報告書,
<https://www.jst.go.jp/sip/dl/k04/end/team6-16.pdf>
 - 7) 谷村聡, 斉藤圭司郎, 日本機械学会誌, **119**, (1173), 442 (2016).
 - 8) 野勢正和ほか, 三菱重工技報, **55**, (4), (2018)

ガソリン車の CO₂ 削減に向けた
スーパーリーンバーンに適した燃料組成に関する研究

(ENEOS 株式会社 中央技術研究所) ^{ないきたけとら}内木武虎・^{やすたけ ゆき}○安武優希

1. 緒言

世界的にカーボンニュートラルに向けた動きが加速しており、日本でも 2030 年に二酸化炭素の排出量を 2013 年対比 46%削減、さらに 2050 年にはカーボンニュートラルを目指す目標が設定され⁽¹⁾、運輸部門においてもさらなる二酸化炭素の排出量削減が求められている。既存のガソリンは原油由来の炭化水素を主体としており、現在でも一部はバイオエタノールを活用しているもののバイオ燃料の供給量には制約がある。また、二酸化炭素および水素を原料とした合成燃料等の研究開発も現在進められているが、合成燃料の商用化にはまだまだ時間を要する。一方、ガソリン車の二酸化炭素の排出量削減に向けては、超希薄燃焼（スーパーリーンバーン）などの高効率エンジンの技術開発が実施されているが、スーパーリーンバーンに最適な燃料成分については明らかになっていない。

この超希薄燃焼とはエンジン筒内において混合気を理論空燃比よりも希薄にして燃焼させる方法で、冷却損失などのエネルギーロスの低減、比熱比の向上などによる熱効率の向上を可能としている。しかしながら、混合気を希薄にしていくと燃焼が不安定になる限界点（リーン限界）が存在する。リーン限界を超えると、エンジン筒内で燃焼が安定せず、運転も不安定になる。これにより十分な出力を得ることが難しくなり、自動車の走行にも悪影響を及ぼす。

熱効率のさらなる向上にはリーン限界の拡大、すなわちより希薄な状態で安定した運転をすることが必要であり、エンジン技術としては点火エネルギーの強化、筒内流動の改善など様々な方法が提案されている。

これに対して著者らは燃料技術からのアプローチとして、燃料の組成・分子構造を工夫することでスーパーリーンバーンにおけるリーン限界を拡大し、熱効率を向上する可能性を示してきた。手法としてまず初めに純物質を用い、それらの燃焼メカニズムの解明や効果の確認に取り組んだ。次に、商用化も見据えて製油所で製造される重質、軽質基材を使用した燃料と既存のガソリン燃料の性能の比較も行った^(2,3,4,5)。その結果、従来の理論空燃比での燃焼では影響がみられなかった燃料成分の燃焼速度や軽質化が、スーパーリーンバーンの燃焼安定化に有効であり、リーン限界の拡大により熱効率のさらなる向上が可能であることを見出した。

本報告では著者らのスーパーリーンバーンに適する燃料についての検討概要を報告する。

2. 実験条件

本検討で用いた単気筒エンジンの諸元を表 1 に示す。本エンジンは超希薄状態において安定して運転を行うため、筒内の流動強化と点火系強化を施している⁽⁶⁾。流動強化については、エンジン筒内の縦渦であるタンブル流を強化するために吸気ポートにタンブル強化アダプタを取り付けた。点火系強化については、強流動下においても安定的に点火できることを目的に、強化した点火システムを用いた。ここでは、通常は 1 気筒あたり 1 つ使用する市販の点火コイル 2 個を直列で連結させたものを 1 セットとし、それを 10 セット並列に接続した強力点火システムを使用している。

表 2 には実験条件を示す。エンジンの出力を示す IMEP は 500～1000 kPa に設定し、点火時期は MBT（その条件で最大出力を得られる点火時期）または KL（ノック限界点）とした。

Table 1 Specification of SIP single cylinder research engine

Displaced volume	497cm ²
Bore × Stroke	75.0mm × 127.5mm
Connecting Rod	250mm
Compression ratio	14 : 1
Number of Valves	4
Intake port adapter	Enhanced tumble
Boosted system	Electric supercharger
Fuel Injection system	Port fuel injection
Ignition system	Enhanced Ignition system (20 coils) 10 series of paralleled 2 coils

Table 2 Engine experimental condition

Engine Speed	2000 rpm
Gross IMEP	500 ~ 1000 kPa
Ignition Timing	MBT, KL
Coils used for Ignition	20coils (Discharge at 0.2ms intervals)
Fuel Injection Timing	350 deg. ATDC
Excess Air Ratio	Lean limit, λ=2.0

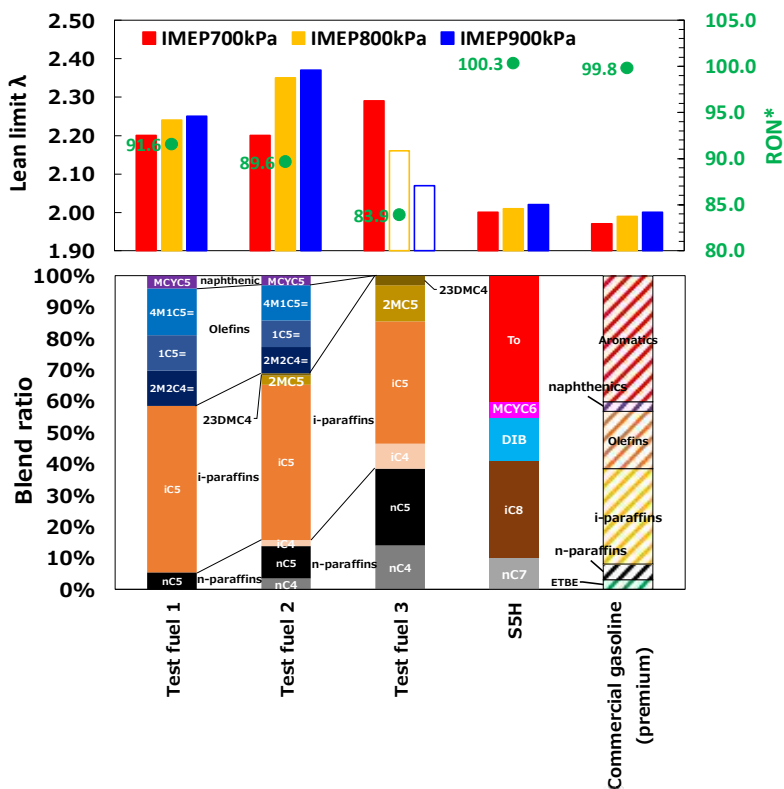


Fig. 1 Test fuel compositions and lean limit with different test fuels at different IMEPs

3. 結果及び考察

3. 1. 軽質炭化水素のリーン限界確認試験

スーパーリーンバーンエンジンは燃料希薄な状態で燃焼を行うことから混合気が希薄でも火炎伝播が行われることが重要である。火炎伝播は物質の輸送を含む現象であるため、燃料が拡散しやすいと考えられる低分子量の燃料に着目した。一般にガソリン

留分として用いられる炭素数範囲 4 ～14 程度のうち、炭素数 4～6 程度の炭化水素群を多く含む基材に注目している。これらの基材を試薬で模擬した燃料（図 1 Test fuel 1～3）を準備した。Test fuel2 は Test fuel1 を 75 vol. %と Test fuel3 を 25 vol. %混合したものとなっている。なお、比較対象としてハイオク燃料(SIP 共通ハイオクガソリン)およびハイオク模擬燃料（SIP サロゲート燃料 S5H^(8,9)）を使用している。

図 1 には各燃料の組成およびリーン限界を示している。オクタン価は計算した値を記載しており、リーン限界を示したグラフのうち白抜きになっているものはノッキングが発生したことを示している。

これによれば軽質基材を模擬した Test fuel 1～3 は S5H、ハイオクガソリンと比較してリーン限界が拡大している。このことから燃料の軽質化がリーン限界の拡大に寄与することが示唆された。また同一燃料の中で比較すると IMEP が高い燃の方がリーン限界は拡大している。一方で Test fuel3 はノッキングが発生して IMEP800, 900 kPa では運転することができず、リーン限界も拡大できていないことが分かる。このことから、スーパーリーンバーンエンジンにおけるリーン限界拡大には燃料の軽質化のみならず耐ノック性の確保も必要であることが分かった。

Table 3 Properties of test fuels

IUPAC	Molecular Formula	ellipsis	PONA	C-No.	Mw g/mol	Dens. g/cm ³	RON -	B.P. ℃	surrogate fuel formation		
									S5H vol%	S5R vol%	S-LG vol%
n-heptane	C7H16	C7	P	7	100.21	0.684	0.0	98.5	10.0	21.5	-
2,2,4-Trimethylpentane	C8H18	iC8	P	8	114.23	0.690	100.0	99.4	31.0	29.0	-
2,4,4-Trimethyl-1-pentene	C8H16	iC8=	O	8	112.20	0.719	106.0	101.4	14.0	14.0	-
Methylcyclohexane	C7H14	MCYC6	N	7	98.19	0.769	74.8	100.9	5.0	5.0	-
Toluene(Methylbenzene)	C7H8	TOL	A	7	92.14	0.867	120.1	110.7	40.0	30.5	-
n-Pentane	C5H12	C5	P	5	72.15	0.626	61.8	36.0	-	-	5.5
2-Methylbutane(Isopentane)	C5H12	2MC4	P	5	72.15	0.619	92.3	27.9	-	-	53.0
1-Pentene	C5H10	1C5=	O	5	70.14	0.641	90.9	30.0	-	-	11.25
2-Methyl-2-butene	C5H10	2M2C4=	O	5	70.13	0.662	97.3	38.5	-	-	11.25
4-Methyl-1-pentene	C6H12	4M1C5=	O	6	84.16	0.665	95.7	53.8	-	-	15.0
Methylcyclopentane	C6H12	MCYC5	N	6	84.16	0.749	91.3	71.8	-	-	4.0

3.2. 試薬を用いたリーン限界確認試験

リーンバーンエンジンに適した燃料を探索すべくハイオクガソリン模擬燃料(S5H), レギュラーガソリン模擬燃料(S5R^(8,9)), 軽質基材模擬燃料(S-LG)及びそれぞれを構成する試薬のうち単独で単気筒エンジンで運転できるものを用いて評価試験を行った. 各燃料の性状を表3に示し, リーン限界挙動を図2に示す.

表3に示す化合物のうち, n-heptane, Methylcyclohexane, n-Pentane は単独での運転ができなかった. また S5R と 1-Pentene は IMEP が 800kPa を超える領域ではノッキングのために計測できなかった. これらを踏まえてリーン限界の結果を確認すると, 炭素数が少ない 2-methyl-2-butene や 1-pentene, は isooctane, toluene などの炭素数の多い物質に比べてリーン限界が拡大している. また組成を確認するとアロマはリーン限界拡大効果が小さく, オレフィン はリーン限界が拡大していることが分かった.

次に各化合物の層流燃焼速度 (Laminar burning velocity ; LBV) と IMEP=800kPa におけるリーン限界との相関について検討した. 層流燃焼速度を求めるための反応計算には CHEMKIN Pro パッケージを用いた. 素反応セットは S5H, S5R の反応モデル^(8,9)および KUCRS⁽¹⁰⁾で作成した C5, C6 炭化水素の反応モデルを用いた. 層流燃焼速度の計算は, 燃焼後期である CA90 (燃焼割合 90%) に近い条件を模擬した $P=6.0\text{MPa}$, $T=900\text{K}$, $\lambda=2.0$ の条件で計算を実施している.

算出した各物質の層流燃焼速度とリーン限界の関係を図3に示す. 燃焼後期条件の LBV とリーン限界間には 2-methylbutane を除き強い相関がみられた. したがって, 軽質ガソリン燃料のリーン限界拡大の要因としては燃焼後期の燃焼速度向上による消炎限界の拡大による効果大きいと考えられる. 今回示した C5, C6 の炭化水素化合物のような炭素数の少ない物質におけるリーン限界拡大の原因については今後詳細な解析が必要であるが, 図4に示すようにその分子構造 (二重結合の有無や分岐鎖の有無など) によらずほぼ分子量に比例しているように見えることから, 軽質化 (低分子量化) による物質移動の増加効果もあると考えられる. なお, 図4における近似線は単一化合物のみの線形近似であり, ●が単一化合物類, ◆がサロゲート燃料類を示している.

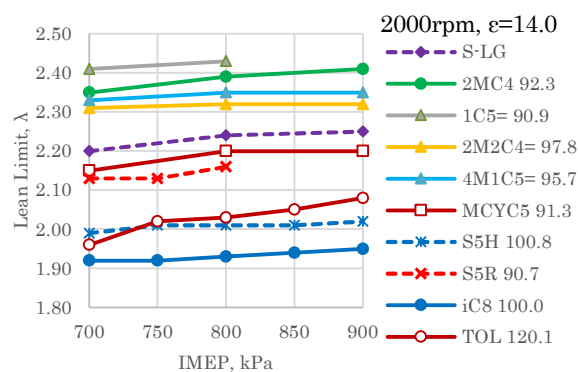


Fig. 2 Lean limits of Surrogate fuels

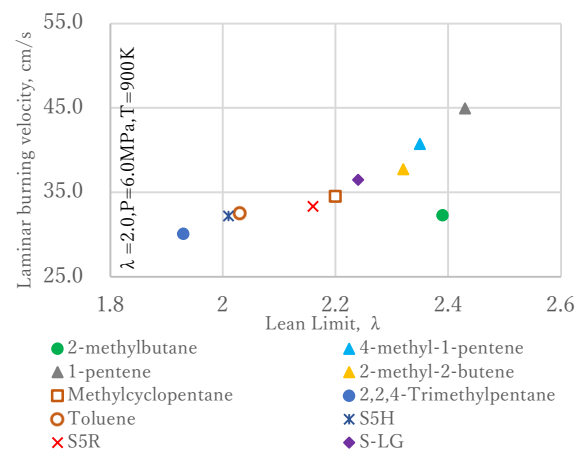


Fig. 3 Relationship between the lean limit and LBV

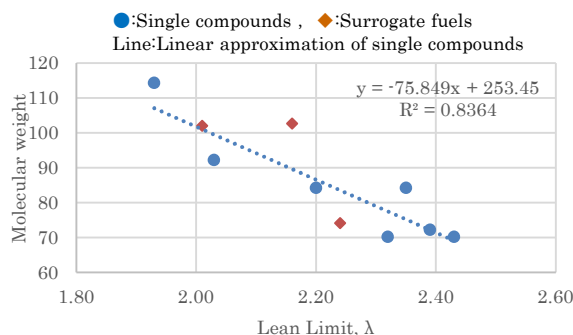


Fig. 4 Relationship between the lean limit and Molecular weight

3.3. 製油所基材を用いた検討

前段の試薬および模擬燃料を使った検討において, スーパーリーンバーンエンジンのリーン限界を拡大させる要素として, 低分子量物質の活用による燃焼改善の効果と耐ノック性の向上を兼ね備えていることが必要であるとわかった. この知見を燃料設計に適用するために, エンジン試験を行い, 現状の製油所のガソリン製造プロセスから出てくる基材における燃焼改善と耐ノック性の特徴を把握した. 表4に評価に使用したガソリン基材の性状を示す.

はじめに各基材の燃焼改善による効果を確認するためにリーン限界を測定した. 各基材のオクタン価

Table 4 Properties of gasoline blend stocks

		A	B	C	D	E	F	G	H	EtOH	ETBE
RON		72.3	82.0	94.8	85.2	94.4	96.0	110.7	112.0	112	115
Distillation	Initial Boiling Point , °C	28.5	25.0	29.5	98.5	136.0	28.5	103.0	161.5	78.3	73.0
	10% Distillation Point(T10) , °C	36.5	25.5	40.5	105.5	143.5	46.0	107.3	165.5	78.3	73.0
	50% Distillation Point(T50) , °C	44.0	34.0	52.5	112.0	151.5	104.0	108.5	167.5	78.3	73.0
	90% Distillation Point(T90) , °C	64.5	47.0	75.0	131.0	167.0	123.5	110.0	183.0	78.3	73.0
	End Point , °C	81.0	57.5	96.0	142.0	186.0	185.0	121.5	291.0	78.3	73.0
Components	Paraffins , vol%	93.5	95.5	38.9	41.8	26.8	86.7	7.1	1.4		
	Olefins , vol%	0.0	2.7	53.7	15.1	3.2	0.1	0.6	0.0		
	Naphthenes , vol%	5.5	1.7	5.2	18.4	4.0	0.2	0.6	0.0		
	Aromatics , vol%	1.0	0.2	1.9	24.6	66.0	13.0	0.3	99.2		
	Oxygenates , vol%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	90.1	0.0	100.0	100.0

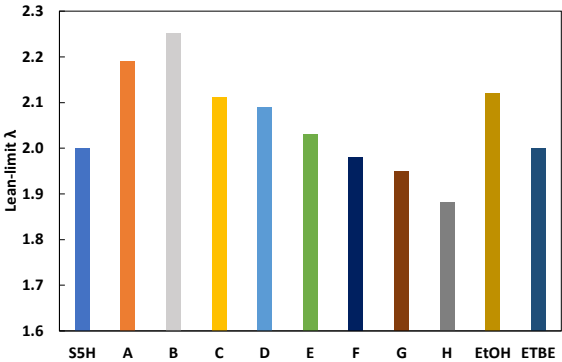


Fig. 5 The result of lean limits

はRON72.3 から 115.0 と幅が広く、特に RON が低い基材はノッキング発生の影響により単体の比較は困難である。そのため、全ての基材をハイオクガソリンサロゲート燃料 (SSH) で 50vol.%希釈して評価した。また、運転条件は、表 4 に示したすべての燃料がMBT 条件で比較可能な運転負荷域である IMEP 800kPa で評価を実施した。図 5 に評価結果を示す。C4,C5 主体のノルマルパラフィン系基材 A と C4,C5 主体のイソパラフィン系基材 B はリーン限界がもっとも高かった。その次に C5,C6 主体のオレフィン系基材 C、エタノール (EtOH) のリーン限界が高かった。一方で C7,C8 主体のアロマ基材 G と C9 以上のアロマ主体の基材 H、C8 イソパラフィン主体の基材 F は、リーン限界が低い傾向を示した。

次に各基材における燃焼改善を確認するために、燃焼期間の代表として SA-CA95 (点火してから燃焼割合 95%までの時間) の比較を行った。これを見ると SA-CA95 が短い、すなわち燃焼が速く行われる燃料はリーン限界が高くなっており、試薬を中心とした議論と同様の傾向が見られた。前項でも述べたが、リーン限界を拡大するためには耐ノック性を備えていることも必要になる。燃料設計をするにあたっては両者を併せて検討することが必要と考え、図 7 に示す通り、RON と SA-CA95 の相関をとって考えることとした。C4,C5 主体のノルマルパラフィン系基材 A と C4, C5 主体のイソパラフィン系基材 B は燃焼期間を短縮させるが、単一の RON が非常に低い

ため、耐ノック性に課題がある。一方、アロマ系基材 G と基材 H は RON が非常に高いが、燃焼期間は長期化する課題があることがわかった。C6 主体のオレフィン系基材 C はバランスが良い基材と考えられる。また、さらに耐ノック性を補うために、燃料中のアロマを減少させて、RON を向上させるという観点で、バイオ系燃料が有力であると考えた。

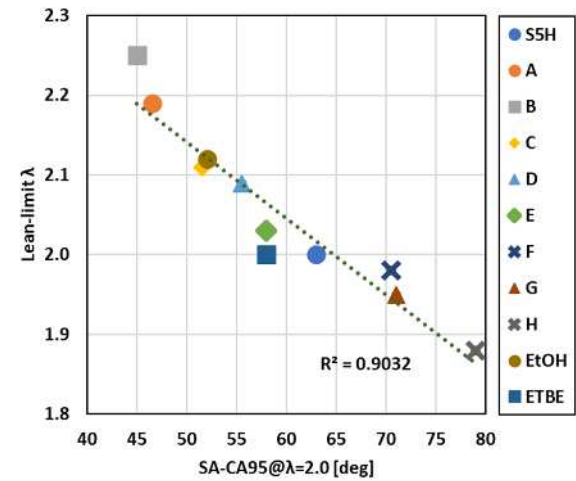


Fig. 6 The relationship of SA-CA95 and Lean limit

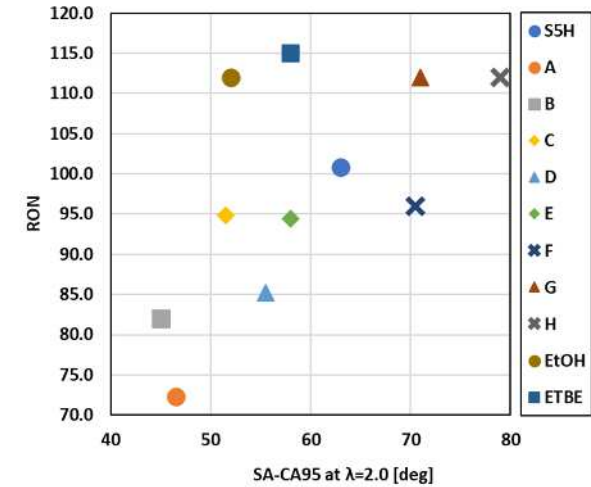


Fig. 7 The relationship of SA-CA95 and RON of each gasoline blend-stocks (λ=2.0, IMEP700 kPa)

3. 4. 市場導入に向けた検討

次に市場に導入することも考慮した燃料を作成し、単気筒エンジンによる評価を行った。また、比較として現行レギュラーガソリン(RG)およびプレミアムガソリン(PG)評価した。Fuel1 シリーズは、燃焼改善と耐ノック性を兼ね備えていると考えられる基材 C を用いた。この基材を多く含む組成としたうえで、さらに耐ノック性向上と燃焼促進効果を兼ね備えている EtOH を混合することで性能の最大化を図っている。一方、市場導入時における既販車での使用等を想定すると,Fuel1 シリーズは市販ガソリンと比較して蒸留温度が低いことが課題である。Fuel2, 3 シリーズは Fuel1 シリーズに沸点の高いガソリン基材

を混合することで蒸留温度を変化させた。Fuel1 よりも沸点の高い基材として、アロマ基材や C8 主体の基材等が考えられるが、前段の検討結果により、リーン限界の拡大効果が低いため、これらの基材よりも比較的リーン限界が高い基材 E を混合することで蒸留温度を調整した。また、蒸留温度の調整に加え、耐ノック性の向上のために高オクタン価成分を用いて、RON を向上させた。アロマの量を減少させつつ、オクタン価を向上させる観点から、日本の現行燃料に用いられている ETBE、欧州や米国などのエリアで用いられている EtOH の 2 種類のバイオ燃料を使用した。EtOH についてはオクタン価が高いことに加え、層流燃焼速度も高いことが確認されており、

前段で論じた製油所の基材特性の評価においても全体の燃焼期間が短縮し、リーン限界が拡大することを確認している。また、Fuel4 シリーズは、RON を PG 相当まで上げた評価燃料である。

これらの結果を図8に示す。今回の評価条件は、低負荷域から高負荷域までの幅広い負荷域である IMEP 500 kPa ～ 1000 kPa で評価した。まず同負荷での比較では、今回作製された燃料はいずれのシリーズも現行ガソリンである PG と RG に比べて、リーン限界が拡大したことを確認した。また、燃料の RON の違いにより運転可能な負荷域には差が生じた。その際、RON が高くなるにつれ、高負荷域まで運転が可能となり、リーン限界はさらに拡大することを確認した。

試験燃料の中から特に性能ポテンシャルの高い燃料のみを抜き出し、現行燃料である RG と PG をリファレンスとして比較した。図 9 に結果を示す。

Table 5 Properties of fuel designed for practical application

		Commercial fuel		Fuel1 series			Fuel2 series		Fuel3 series		Fuel4 series
		RG	PG	Fue1 (BASE)	Fue1 +E20	Fue1 +E25	Fue2 (BASE)	Fue2 +E10	Fuel3 (BASE)	Fuel3 +ETBE22	Fuel4 +ETBE22
RON		90.8	99.4	94.0	98.2	99.9	94.5	96.6	94.4	98.9	99.6
Density @15°C	g/cm3	0.727	0.754	0.6794	0.7005	0.7027	0.7038	0.7125	0.728	0.7312	0.7349
Vapor pressure	kPa	68.2	64.6	82	86.5	86.1	71.4	78.6	57.8	55.8	57.9
Initial Boiling Point	°C	35.0	35.5	36.0	35.0	36.0	33.0	34.0	37.0	38.0	39.5
10% Distillation Point(T10)	°C	49.5	53.0	44.5	43.0	43.0	45.5	44.0	49.0	52.0	53.0
50% Distillation Point(T50)	°C	83.0	95.0	56.0	53.0	53.0	63.0	56.0	71.0	71.0	72.5
90% Distillation Point(T90)	°C	153.5	158.0	84.5	71.5	76.0	142.5	140.5	156.5	153.5	145.5
End Point	°C	194.5	176.0	128.0	133.0	86.0	180.0	176.5	178.0	183.5	207.0
Lower Heating Value	kJ/kg	42480	42010	43250	39190	38460	42860	41080	42700	40820	40760
C	mass%	86.5	87.0	85.2	77.3	74.9	85.9	82.2	86.6	82.5	82.8
H	mass%	13.8	12.6	14.9	14.7	14.6	14.6	14.3	14.0	13.9	13.4
O	mass%	0.0	0.0	0.0	9.0	11.5	0.0	4.3	0.0	4.3	3.6
E70	vol.%	35.9	28.2	76.7	87.7	83.3	58.8	71.4	49.9	49.9	45.5
n-Paraffins	vol.%	16.9	6.2	5.5	4.4	4.5	5.1	4.6	4.5	3.5	3.8
iso-Paraffins	vol.%	43.8	32.1	40.7	32.5	34.0	38.6	33.3	32.8	25.3	27.7
Olefins	vol.%	9.4	16.8	45.4	35.6	29.6	38.8	34.7	30.2	23.3	22.7
Naphthenes	vol.%	3.3	3.1	5.6	4.5	3.8	5.4	5.0	5.4	4.2	3.0
Aromatics	vol.%	27.4	41.8	3.2	2.5	1.8	12.1	12.2	26.5	20.4	20.3
EtOH	vol.%	0.0	0.0	0.0	20.3	26.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.6
ETBE	vol.%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	23.0	22.0
Average molecular weight	-	88.8	89.3	79.8	68.3	65.5	84.7	80.7			89.0

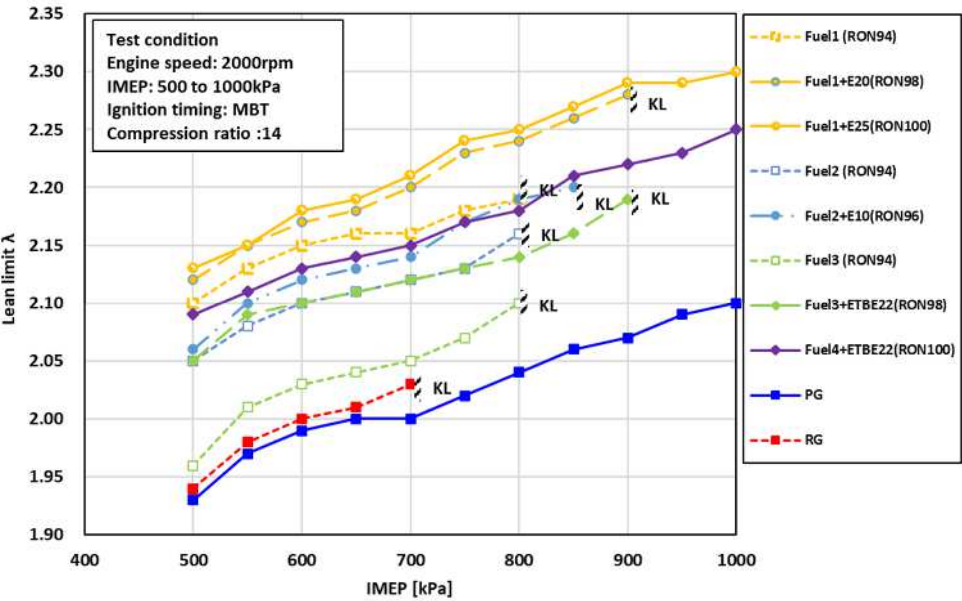


Fig. 8 Result of lean limit at each IMEP

Fuel3+ETBE22, Fuel4+ETBE22 は日本の現行規格に近づけた燃料である。Fuel1+E20, Fuel1+E25 は、規格などは無視し、性能を最大化することを追求した燃料である。その結果、いずれの燃料においても IMEP600kPa の正味熱効率と最大正味熱効率は、現行燃料よりも向上することを確認した。

図 10 に $\lambda=1.0$ と RG の組み合わせに対して、スーパーリーンバーンと各燃料の組み合わせが Tank to Wheel の CO₂ 削減に及ぼす効果を示している。この結果より、スーパーリーンバーンと今回のコンセプト燃料の組み合わせにより、いずれの燃料も現行ガソリンに比べて高い CO₂ 削減効果を確認した。

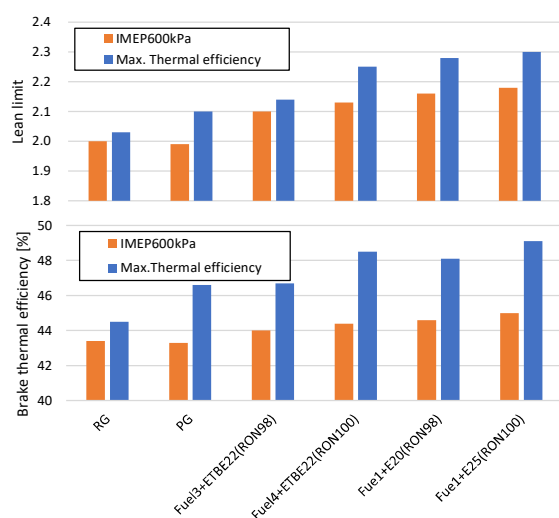


Fig. 9 The result of Lean limit and Thermal efficiency of each fuel

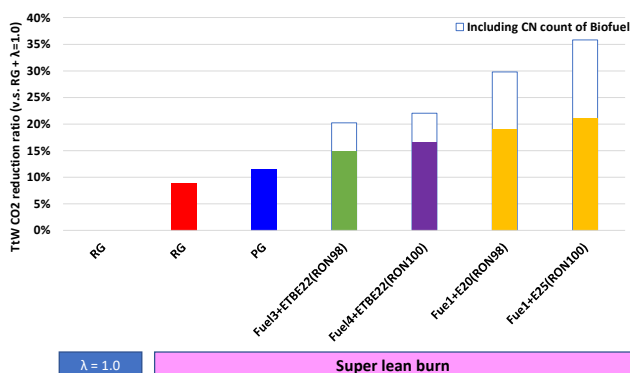


Fig. 10 The result of CO₂ reduction ratio of each fuel

4. まとめ

高効率なガソリン機関の燃焼方式として期待されている超希薄燃焼（スーパーリーンバーン）において課題とされている燃焼不安定さを解消し、より希薄な条件下で安定して燃焼させるために燃料成分の観点から検討を進めた結果、以下の知見を得た。

- ・燃料成分の適切な選択により、燃料の燃焼速度や耐消炎特性の改善が可能となる。これにより希薄下における燃焼が改善され、リーン限界を拡大することができる。

- ・リーン限界拡大のためには、燃焼改善効果のみならず高負荷域でも運転することが可能な耐ノック性の改善も必要である。

- ・純物質を用いた基礎検討で得た知見を応用し、製油所基材を使用した燃料を設計・評価した結果、既存のガソリンよりもリーン限界が拡大し、熱効率が既存のレギュラーガソリンと比べて最大 4.6%向上することを示した。これによりバイオ燃料の使用による CI (Carbon Intensity) の低減効果と合わせて、Tank to Wheel の CO₂ を最大 35.8%削減することが可能となった。

この知見はカーボンニュートラル社会において重要な役割を果たす合成燃料の品質設計にも活かせると考える。

参考文献

- (1) 環境省：「地球温暖化対策計画」及び「パリ協定に基づく成長戦略としての長期戦略」の閣議決定並びに「日本の NDC（国が決定する貢献）」の地球温暖化対策推進本部決定について See the web: <https://www.env.go.jp/press/110060.html> (参照 2023.04.21)
- (2) 渡邊ら：炭化水素系燃料によるスーパーリーンバーンエンジンのリーン限界拡大に関する研究（第2報），自動車技術会 2021 年秋季学術講演会予稿集（2021），20216112
- (3) 小島ら：炭化水素系燃料によるスーパーリーンバーンエンジンのリーン限界拡大に関する研究，自動車技術会 2020 年春季学術講演会予稿集（2020），20205122
- (4) 小島ら：炭化水素系燃料によるスーパーリーンバーンエンジンのリーン限界拡大に関する研究，自動車技術会論文集, Vol.51, No.6, p.1025-1030 (2020)
- (5) Naiki et al., Research of fuel components to expand lean-limit in super lean-burn condition (Part II) SAE tech. Paper 2020-01-2024
- (6) 横森ら：高効率ガソリンエンジンのためのスーパーリーンバーン研究，自動車技術会 2016 年春季大会学術講演会予稿集（2016），20165267
- (7) <http://sip.st.keio.ac.jp/outline/> (参照 2023.04.18)
- (8) 三好 明，酒井 康行：ガソリンサロゲート詳細反応機構の構築，自動車技術会論文集, Vol.48, No.5, p.1021-1026 (2017)
- (9) 三好 明，酒井 康行：ガソリンサロゲート詳細反応機構の構築，自動車技術会 2017 年春季大会学術講演会予稿集（2017），20175311
- (10) A. Miyoshi, KUCRS software library, revision 20110107m13, available from the author. See the web: <http://akrmys.com/KUCRS/> for update information. (参照 2023.04.18)

A06 原油・天然ガス価格の変動は Green Paradox の消滅に繋がるか

Fluctuations in oil and natural gas prices lead to the disappearance of Green Paradox?

（エネルギー・金属鉱物資源機構）○伊原 賢（いはら まさる）

原油・天然ガス価格が近年急変動し、将来直面するだろうジレンマ Green Paradox が見え隠れしている。再生可能エネルギー（以下、再エネ）の利用効率化と石油天然ガス利用の付加価値化の両立は「石油と天然ガスの予期せぬ未来」とどう関係するのか。

AN UNEXPECTED FUTURE FOR OIL AND GAS

K. Konrad, Max Planck Research, 2022, 1, 18-21

Green Paradox

The crisis in Ukraine has driven up energy prices, obscuring a dilemma that we're likely to face in the near future: if many countries are increasingly able to generate energy without using oil and natural gas, the price of these commodities will fall. This means that the use of fossil fuels will become more attractive again for countries that cannot afford or do not want to make the transition to renewable energies. Against this backdrop, our author advocates speeding up the search for alternative uses, starting now.

上図はドイツの研究機関 Max Planck の Konrad 氏の論文で「石油と天然ガスの予期せぬ未来」というタイトルである。Green Paradox という考えが基本に流れている。ウクライナ危機によってエネルギー価格が上昇し、近い将来直面するだろうジレンマが見え隠れしていると言う訳だ。それは何かというと、多くの国が石油や天然ガスを使わずに再エネを生産する能力が高まったとすれば、恐らく天然ガスとか石油の価格は下落することになる。すなわち、いろんな国、例えば再エネに移行する余裕がない国、例えば人口増加が予想されるアフリカ諸国、あるいは移行したくない国もあるだろうということになると、価格が下落すれば、化石燃料の利用についての魅力が高まる。すなわち、一生懸命化石資源を減らそう、使わないようにしつつも、石油と天然ガスが存在する限りは、それを利用しようとする圧力が潜在的にあるという格

好になる。それが使われてしまうと CO₂ 排出圧力になってしまって、再エネ推進で何をやっているのか分からなくなってしまいそうなので、Konrad 氏は今すぐにでも再エネの利用効率等を含めたものを最大に加速しなければいけないが、同時に石油・天然ガス等の利用を高価値にする方法を見出しておけば、下手に売りさばくこともないはずで、もしそのような科学技術の利用が同時に進められないと、何か予期せぬ事が起こるのではないかということを指摘している。

もちろん、Green Paradox 自体が消滅しているわけでは決していないが、それを実際に起こさせないように技術を作り上げていかないといけない。当面は化石資源をうまく利用しながら、確実な方向性をつくり、そして最終的に再エネで世の中がうまくいくように持ってこないといけない。これは現実に関心する人たちが直面するだろうことなので、今まさに動き出さないといけない。同時に、今の責任でもあるわけだ。やってはいけないこと、やるべきことをしっかり判断し、真剣に取り組まないといけない。ただ、経済も大事だし、まさに難しい連立方程式を解かなきゃいけないわけだが、再エネをどんどん入れながら、国際連携的な方法論も考え、日本の石油・化学社産業の成り立ちをしっかりと見据え、諸外国への環境技術移転も考えていくという、ダイナミックな社会を日本から発信できる気がする。

了

Oral presentation

C04-C07

Chair: Tetsuya Shishido (Tokyo Metropolitan Univ.)

Tue. May 30, 2023 10:45 AM - 12:00 PM Room-C (Zuiun)

Due to circumstances beyond the presenter's control, presentation C07 has been cancelled.

[C04] Analysis of the formation process of soluble carbon precursor and its application to liquid-phase carbon coating

○ Syun Gohda¹ (1. Nippon Shokubai Co., Ltd.)

10:45 AM - 11:15 AM

[C05] Alkane oxidation catalytic activity of thermally modified crystalline Mo-V oxides

○ Kosuke Shimoda¹, Tomohiro Okakura², Masashi Makizawa², Satoshi Ishikawa², Takashi Toyao¹, Ken-ichi Shimizu¹, Wataru Ueda² (1. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 2. Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University)

11:15 AM - 11:30 AM

[C06] Acid Catalysis over Crystalline Zr_3SO_9 : Role of the Local Structure in Generating Acidity

○ Satoshi Ishikawa¹, Meilin Tao¹, Takuji Ikeda², Shunsaku Yasumura³, Kosuke Shimoda³, Ryota Osuga⁴, Yuan Jing³, Takashi Toyao³, Ken-ichi Shimizu³, Hiromi Matsuhashi⁵, Wataru Ueda¹ (1. Kanagawa University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 3. Hokkaido University, 4. Tohoku University, 5. Hokkaido University of Education)

11:30 AM - 11:45 AM

可溶性炭素前駆体の生成過程の解明と 液相を経由する炭素コーティング法への応用

(日本触媒) 郷田 隼ごうだ しゅん

1. 緒言：炭素材料の局所構造

黒鉛、活性炭、カーボンブラック、グラフェンやカーボンナノチューブといった炭素材料はユニークな構造や物性を活かして広く研究されている。炭素材料の魅力的な機能は、特定の局所構造に由来すると考えられる。炭素材料に含まれる局所構造として、①基本構造となる六角網面、②エッジ、③6員環以外の環構造（特に5,7員環）、④空孔、⑤官能基、⑥ヘテロ元素（炭素骨格の炭素原子がヘテロ原子で置き換わったもの）などがある（Fig. 1）。一般的に、これら局所構造の組み合わせやサイズは多種多様であり、複雑に存在している。

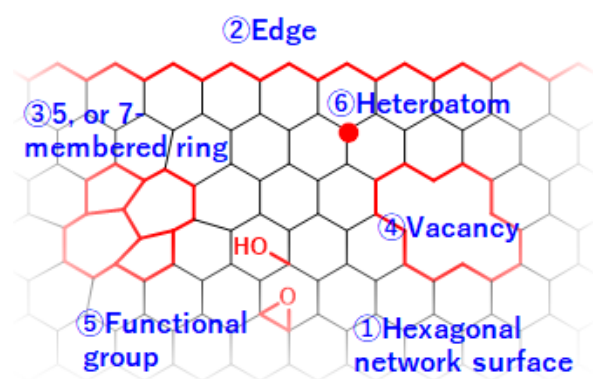


Fig. 1 Typical local structures present in carbon materials

もし、機能を発現する局所構造を正確に特定し、かつ炭素材料中に多く存在させること（構造制御）ができれば、より機能向上につながると期待できる。しかしながら、これまでの分析手法のみでは局所構造の正確な把握が困難であった。局所構造の特定のためには、種々の分析手法と計算化学を組み合わせることが重要となる。一つ一つでは不十分な分析方法でも多面的に行うことで、より確度の高い議論が可能となる。また、得られた炭素材料を分析するだけでなく、モデル分子を用いたスペクトルシミュレーションや、炭素材料の前駆体化合物を用いて炭素化過程の反応シミュレーションを行い、分析結果と対比させることで、より精度の高い構造の推定が可能となる。機能を発現する局所構造が特定されれば、その構造を炭素材料中に維持可能な（構造制御能の高い）前駆体化合物の開発が可能となる。その前駆体化合物と構造制御可能な炭素材料の製造方法が確立されれば、より高機能な炭素材料が提供できる。

2. 炭素材料の溶解・分散性

グラフェンやカーボンナノチューブのような炭素原子のみからなるナノ炭素材料は、強い分子間相互作用（ファンデルワールス力など）により凝集し、不溶性で分散性が低い。例えば、N-メチルピロリドン（NMP）のような溶媒に対する溶解・分散性を向上させることは、ナノ炭素材料と他材料を複合化するような用途において必須である。そこで、溶解・分散性向上の観点から、炭素材料に酸素官能基を導入するアプローチが種々検討されている。その中でも、酸素官能基をもつ前駆体（低分子やポリマー）を加熱炭素化し、得られた炭素材料中に酸素官能基を維持させる手法が、簡便で安価な含酸素炭素材料を製造するための手法として期待されている。しかしながら、酸素官能基を含む前駆体の炭素化機構は複雑であり、溶解性に寄与する構造の特定が困難であった。前駆体自身も炭素化収率の観点から高分子化合物を用いることが多く、このことも構造解析の複雑さの要因となる。そのため前駆体化合物としては、対称性の高い単純な低分子を用いることが重要となる。

本研究¹⁾では前駆体化合物として、フロログシノール（PG）を用いた。PGは、3回対称なフェノール性ヒドロキシル基を3つ持ち、かつ酸素含有率も高い。また、PGはメラミンやシアヌル酸といった3回対称な他の芳香族化合物に比べ、炭素化収率が高い。さらにPGは工業的に生産されており、安価に入手可能である。PGは理想的な反応条件では、分子間で脱水縮合（エーテル化反応）し、ベンゼン環がエーテル結合で3次元的に重合した含酸素炭素材料が得られる。また、さらなる炭素化によりC=C結合（フラン環構造）が形成されと考える（Fig. 2）。PGを炭素化することで得られた含酸素炭素材料は豊富な酸素官能基を有し“可溶性炭素材料”となる。実際の炭素化過程では種々の結合状態を有する酸素官能基が存在することから、得られた含酸素炭素材料中の構造を多種分析（TG-DTA、固体¹³C-NMR、XPS、UV-Vis、Raman、XRD、元素分析、FT-IR、SEM、GPC）することと、PGの炭素化過程において生成されると推定される構造をモデル分子として設定し構造最適化計算（ソフト：Gaussian 09）を行い、それぞれの最適構造における各種分析シミュレーションすることで、分析結果と計算結果を対比

し議論した。さらに、PG の分子動力学反応シミュレーション（ソフト：ReaxFF）を組み合わせることで、PG の炭素化機構を理解し、溶解性に寄与する酸素官能基を推定した。また、PG の可溶性発現メカニズム、および炭素化機構の推定をもとに、その酸素官能基を構造制御可能な反応条件検討や、反応を促進する触媒を選定した¹⁻³⁾。

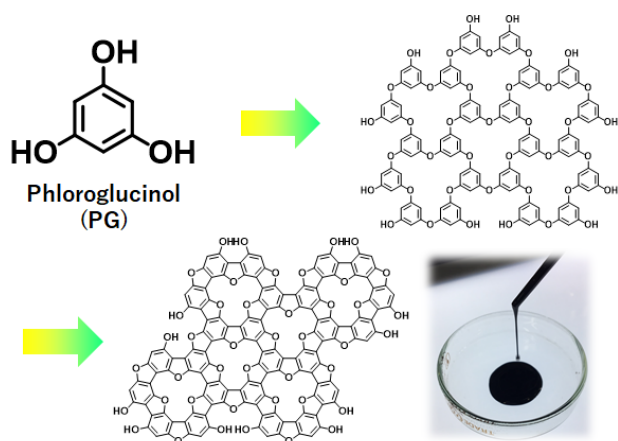


Fig. 2 PG structure, ideal reaction mechanism, and solution of soluble carbon material in NMP

3. 炭素コーティング

無機材料へ導電性や潤滑性を付与するために、炭素材料による複合化・表面処理が広く利用されている。例えば、①無機材料を樹脂などの有機物とともに加熱・炭素化する方法、②シランカップリング剤などの有機分子で無機材料表面を修飾したのちに加熱・炭素化する方法、③化学気相製膜（CVD）などの気相製膜法が知られている。しかしながら、①では単純に混合して炭素化するため均一に薄膜コーティングすることが困難であり、②では粒子表面と有機分子の反応性が必要であり、汎用性が低い。また、

有機分子が良好に炭素化せず、炭素化と分解反応が並行してしまう。③では平滑基板のような大面積な無機材料へのコーティングは得意だが、対象が微粒子のような複雑な構造の場合、粒子が接触する部分や影となる部分へのコーティングが難しい。また、真空などの雰囲気制御も必要となり大量生産のための装置の大型化が困難である（Fig. 3）。

本研究では、上述した可溶性炭素材料を利用することで、液相による炭素コーティングを提案した^{1,4)}。液相炭素コーティングでは、粒子などの微細構造であっても、可溶性炭素材料溶液中での混合・攪拌操作により、粒子表面全体に炭素成分を行き渡らせることが可能となる。コーティングに関与していない過剰な炭素成分は洗浄により容易に除去できるため、均一薄膜な炭素コーティングが可能となる。さらに液相炭素コーティングでは装置も単純であり、大型化しやすいメリットがある。本手法によりアルミニウム、鉄、銅のような金属粒子や、シリカ、アルミナ、窒化アルミニウムのようなセラミックス粒子に液相炭素コーティングすることで、粒子へ導電性、潤滑性、流動性などの機能付与を達成した。

Reference

- 1) Gohda, S., Yamada, Y., Kanazawa, S., Ono, H., Sato, S., *J. Mater. Sci.*, **55**, 11808 (2020)
- 2) Gohda, S., Saito, M., Yamada, Y., Kanazawa, S., Ono, H., Sato, S., *J. Mater. Sci.*, **56**, 2944 (2021)
- 3) Kanazawa, S., Yamada, Y., Gohda, S., Sato, S., *J. Mater. Sci.*, **56**, 15698 (2021)
- 4) Gohda, S. et al., *J. Jpn. Soc. Tribologists*, **67**, 201 (2022)

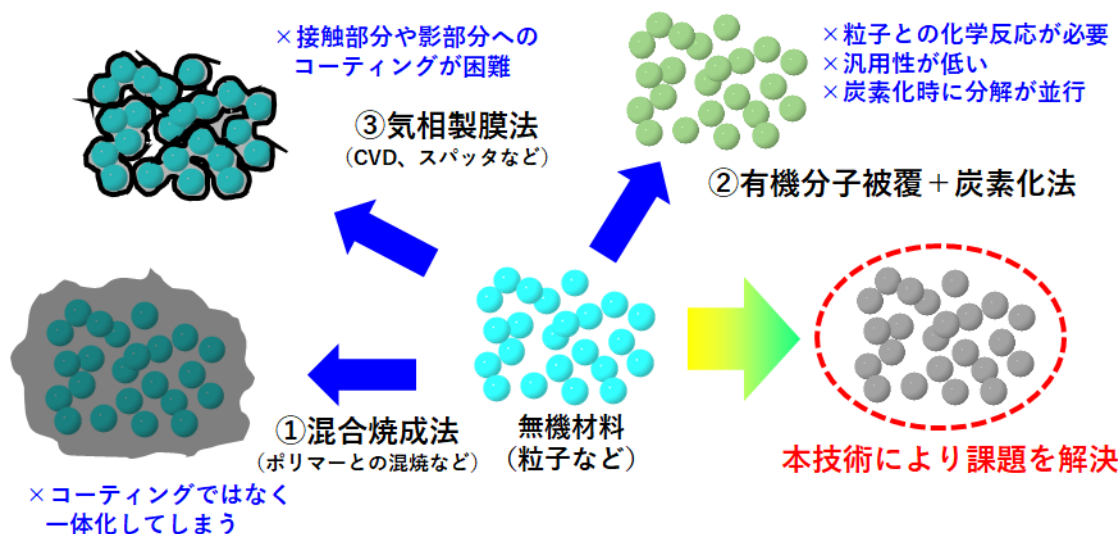


Fig. 3 Examples of existing carbon coating methods and their problems

熱変性した結晶性 Mo-V 複合酸化物のアルカン酸化触媒能

(北海道大*・神奈川大**) ○下田 光祐*・岡倉 知宏**・牧澤 昌史**・石川 理史**・鳥屋尾 隆*・清水 研一*・上田 渉**

1. 緒言

結晶性斜方晶 Mo-V-Te(Sb)-Nb 複合酸化物 (MoVTe(Sb)NbO) 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、優れた触媒作用を発現する。MoVTe(Sb)NbO は 600 °C 程度の熱処理により結晶構造が形成する。一方、同じ構造の斜方晶 Mo-V 複合酸化物触媒 (MoVO) は、水熱条件下で結晶化しており、600 °C 程度の温度で熱処理すると結晶構造がα-MoO₃ へ相転移する。最近、適切な条件下で熱処理を行うことで、600 °C まで結晶構造を維持できることが分かった。600 °C で熱処理した MoVO を用いてプロパンアンモ酸化を行うと、AN 選択率が向上した。この原因の究明を試みた。

2. 実験

MoVO は既報に従い合成した¹⁾。熱処理は N₂ 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。MoVO は極微量酸素によって酸化されα-MoO₃ 相を形成するため、熱処理前に室温、N₂ 気流下、4 h パージ処理を行った。熱処理後の試料は、MoVO-x と表記する。x は熱処理温度 (°C) である。反応条件は Table 1 に記載した。

3. 結果と考察

MoVO-x を触媒に用いてプロパンアンモ酸化を実施し、その AN 選択性を同程度のプロパン転化率で比較した (Table 1)。熱処理温度が 450 °C までは AN 選択率は約 24% であるが、熱処理温度が増大すると、AN 選択率が大幅に向上し、MoVO-600 で最も高い AN 選択性を示した。いずれの触媒を用いた場合も、C₃H₆ および Others の選択率には差はほとんど見られなかった。一方で、CO_x 選択率は AN 選択率の高い触媒ほど減少した。MoVO 触媒の熱処理温度を高くすると、生成物の逐次酸化が抑制されると考えられる。

触媒に使用する前の MoVO-x の XRD 測定を行った。600 °C においても結晶構造は維持されたが、550 °C 以上から少量の V_{0.97}Mo_{0.95}O₅ が生成した。熱処理前の MoVO、MoVO-400 および MoVO-600 の HAADF-STEM 測定を行った。熱処理前の MoVO および MoVO-400 ではペンタマーユニットを構成する金属元素にコントラスト差は見られなかった。一方、MoVO-600 ではペンタマーユニット中心金属 (Fig. 1 黄色) の輝度が、ユニット周辺金属 (Fig. 1 青色) に比べて 2 割程度減少していた。ペンタマーユニット中心金属の占有率低下または位置変移が示唆される。MoVO は 6 員環にペンタマーユニット中心金属と結合した VO²⁺ を有している。熱処理中にこの VO²⁺ が遊離し、ペンタマーユニット中心金属が不安定化したため、中心金属の占有率低下または位置変移したと考えられる (Figure 1)。また、XRD で観測された V_{0.97}Mo_{0.95}O₅ は V/Mo 比が 0.98 であり、MoVO (V/Mo= 0.37) に比べ高い。そのため、6 員環から遊離した VO²⁺ と MoVO が反応し、V_{0.97}Mo_{0.95}O₅ が形成したと考えられる。提案した局所構造変化により、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。

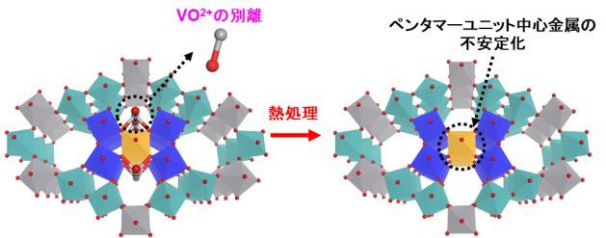


Figure 1. 熱処理による MoVO の局所構造変化

1) S. Ishikawa, T. Murayama, W. Ueda, *Catal. Today.*, **238**, 35-40 (2014)

Table 1 プロパンアンモ酸化反応における MoVO-x の触媒性能

Catalyst	Conversion /%				Selectivity /%		
	C ₃ H ₈	O ₂	NH ₃	AN	C ₃ H ₆	CO _x	Others
MoVO-400	45.0	85.9	69.3	24.3	6.5	63.9	5.3
MoVO-450	47.8	88.9	70.6	24.6	5.7	64.8	4.9
MoVO-500	45.6	80.2	71.7	31.3	6.9	54.1	7.7
MoVO-550	51.0	85.5	74.0	44.0	4.9	44.2	6.9
MoVO-600	48.1	75.5	74.1	56.7	5.8	30.4	7.1

Reaction condition. Catalyst amount; 0.2-0.3 g, reaction gas; C₃H₈/O₂/NH₃/He =1.2/2.9/1.5/14.4 mL min⁻¹, Others: Acetonitrile, Acetic acid.

結晶性 Zr_3SO_9 触媒の局所構造で発現する酸触媒機能

(神奈川大*・産総研**・北海道大***・東北大****・北海道教育大*****) ○石川理史*・
 Tao, M*・池田拓史**・安村駿作***・下田光祐***・大須賀 遼太****・Jing, Y***・鳥屋尾
 隆***・清水研一***・松橋博美****・上田 渉*

1. 緒言

硫酸根ジルコニア触媒 (ZrS) は超強酸性を示し、様々な酸反応に使用されている。この触媒性能の起源を解明するため、触媒活性構造解明を目指した多くの基礎研究が行われてきた。しかし現在においても触媒活性構造はクリアに理解されていない。触媒活性構造の理解を阻む大きな要因の一つとして、触媒組成・構造の不均質性が挙げられる。実際 ZrS は様々な S 種を形成する。これまでに多くの触媒活性構造モデルが提案されているものの、統一的解释には至っていない。

固体触媒の不均質性を解消するためには、組成・構造が均質な結晶性固体の使用が求められる。この要請を満たすため、結晶性 Zr-S 複合酸化物に関する文献を調査したところ、結晶性 Zr_3SO_9 に関する報告を見つけた。この物質は 1988 年、加藤らによって報告されたものであるが、その結晶構造は解明されておらず、酸触媒として応用されていなかったり。

本研究では Zr_3SO_9 が極めて高い酸触媒活性を示すことを発見した。また、本物質の結晶構造解析にも成功し、結晶構造を基に酸触媒を発揮する局所構造を決定できた。 ZrS と Zr_3SO_9 に構造的類似性が見て取れたことから、 Zr_3SO_9 が ZrS の真の触媒活性構造と結論した。

2. 実験

0.8 M の H_2SO_4 溶液 18 mL (H_2SO_4 : 15 mmol) に 7.5 mmol の $\text{ZrOCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を完全に溶解させた後、240 °C で 72 h 水熱合成を行い、 Zr_3SO_9 を得た。比較触媒としての ZrS は既報に従って合成した。n-ブタン異性化反応はパルス式または固定床流通式反応装置で実施した。反応条件 (パルス式): 反応温度, 300 °C; 触媒量, 0.1 g; 圧力, 1.5 bar; n- C_4H_{10} 導入量: 0.29 μmol /pulse。反応条件 (流通式): 反応温度, 250 °C; 触媒量, 0.5 g; 圧力, 大気圧; 反応ガス, n- $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2/\text{N}_2 = 0.3/1.0/10 \text{ mL min}^{-1}$ 。

3. 結果と考察

未知結晶構造解析により Zr_3SO_9 の結晶構造を解明した (Fig. 1)。この物質は Zr のトリマー上に SO_4^{2-} が位置した三方晶系の層状物質であり、その面の ZrO_x 配列は正方晶 ZrO_2 の (101) 面と合致していた。Sauer らは正方晶 ZrO_2 の (101) 面が SO_4^{2-} を最安定状態で固定できることを DFT 計算により指摘している²⁾。この報告を基とすると、 Zr_3SO_9 は、 SO_4^{2-} が最安定状態で固定化された局所構造が結晶周期的に配列した層状物質と言える。パルス反応装置を用いて Zr_3SO_9 の n-ブタン異性化活性を評価したところ、極

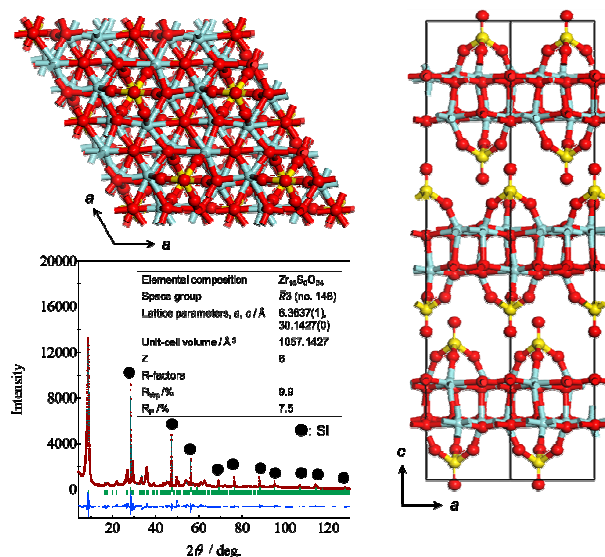


Fig. 1. Result of structural analysis of Zr_3SO_9 .

めて高い触媒活性が観測され、その活性は既存触媒 (種々ゼオライト触媒等) をはるかに凌駕し、 ZrS と比較した触媒重量当たり、および触媒表面に露出した S 量当たりの触媒活性は、それぞれ 2.5 倍および 7.5 倍であった。

Zr_3SO_9 の触媒活性は水導入により大きく向上した。水導入により活性化エネルギーが変化したこと、ブレンステッド酸 (B 酸) 上で進行するクメンクラッキング速度が大きく向上したことから、水導入により触媒上に B 酸点が生成し、活性が向上したと結論した。各種分光分析、DFT 計算を組み合わせることで、 SO_4^{2-} と結合している Zr サイトがルイス酸 (L 酸) として機能すること、同 Zr サイトに配位した水が B 酸として機能することが分かった (Fig. 2)。Pt を担持した Zr_3SO_9 は流通式反応装置を用いた n-ブタン異性化反応において安定な触媒活性を示し、その触媒活性は、同反応における工業触媒である Pt 担持 ZrS 触媒と比べ、触媒重量当たり 4 倍であった。

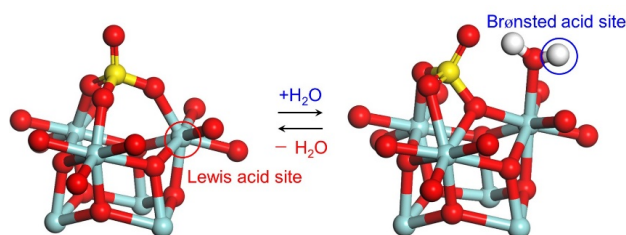


Fig. 2. Local catalyst structure generating acidity.

- 1) C. Li, K. Daimon, U. Murase, E. Kato, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **96**, 980 (1988)
- 2) F. Haase, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 13503 (1998)

Oral presentation

B05-B07

Chair: Keigo Tashiro (Seikei Univ.)

Tue. May 30, 2023 10:51 AM - 11:36 AM Room-B (Heian)

[B05] Effect of high surface area of support on catalytic activity of Ni/Rare-earth oxide for ammonia decomposition

○Haruki Ishida¹, Hiroki Muroyama¹, Toshiaki Matsui¹ (1. Kyoto University)

10:51 AM - 11:06 AM

[B06] Variation of Carbon Active Species in Microwave-assisted Direct Methane Decomposition

○Akihiko Miyakoshi¹, Ryo Kikuchi¹, Kana Orihashi¹, Miu Onishi¹, Mio Mizuno¹ (1. Department of Material Chemistry National Institute of Technology, Asahikawa College)

11:06 AM - 11:21 AM

[B07] Temperature Gradient Effect on Catalytic Performance in Photothermal Steam Reforming of Methane under Visible/Near-IR light

○Akira Yamamoto¹, Wirya Sarwana¹, Yuko Nishino¹, Daichi Takami¹, Hisao Yoshida¹ (1. Kyoto University)

11:21 AM - 11:36 AM

希土類酸化物担持 Ni 触媒における担体の高表面積化がアンモニア分解活性に与える影響

(京都大) ○石田 晴起・室山 広樹・松井 敏

1. 緒言

水素製造のためのアンモニア分解触媒は主に金属種と担体から構成され、担体の表面積の拡大は金属種の分散度を向上し、活性点の数を増加させる上で重要である。これまでに当研究室で開発された触媒の中で希土類酸化物、特に Y_2O_3 を担体とした担持 Ni 触媒が高いアンモニア分解活性を示すことがわかっている^{1,2)}。先行研究では、市販の希土類酸化物に対して、含浸法を用いて Ni を担持させていた。本研究では、エアロゲルベースの触媒を調製することによって、高表面積化及び Ni の高分散化による触媒活性の向上を試みた。

2. 実験

先行研究³⁾を参考にクエン酸とプロピレンオキシドをゲル化誘起剤に用いてエアロゲルを作製した。Ni 硝酸塩、希土類硝酸塩(Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm)及びクエン酸をエタノール中に溶解し、その後プロピレンオキシドを添加した。60 °C で 30 min 加熱することによってゲル化した。この湿潤ゲルに超臨界乾燥を施すことで目的のエアロゲルの触媒を得た。また、比較用の触媒として、市販の Y_2O_3 に対して、Ni 硝酸塩を含浸し、焼成したものを調製した。

調製した触媒についてアンモニア分解活性試験を行った。前処理として空气中 350 °C で焼成後、50% H_2/Ar 雰囲気下 350 °C で 2 h 還元処理を施した。また、各測定温度においても 20 min 還元処理を行った後、活性を評価した。350–650 °C の昇温過程での測定後、Ar 雰囲気で降温し、再度、昇温過程での試験を実施した。キャラクタリゼーションとして CO パルス測定、窒素吸脱着測定を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 にアンモニア分解活性試験の結果を示す。従来の含浸法で調製した触媒と比較すると非常に高い活性を示した。 Ni^{2+} 、 Y^{3+} を含む溶液からゲル化を行うことで、還元処理後の金属 Ni の分散性がよくなり活性点が増加したと考えられる。このことは、CO パルス測定によって、650 °C で前処理した触媒の金属表面積が含浸法の触媒では $1.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、エアロゲルの触媒では $3.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であることから裏付けられた。一方で 400 °C 以下では、1 度 650 °C を経た 2 回目の測定の方が高い転化率が得られた。これは、活性試験において高温を経て触媒が焼結・凝集したことよりも、1 度目の測定において未還元 of Ni の存在により活性点の数が少なかったことの方が大きく影

響していることを示唆している。

Fig. 2 に各希土類酸化物を担体とした担持 Ni 触媒の活性試験の結果、及び比表面積を示す。1 回目の昇温過程においては、前処理時点での表面積の高さから Ni/CeO₂ が高い活性を示した。一方で 650 °C を経験すると焼結が進み、表面積及び活性の低下が確認された。希土類酸化物担体とアンモニア分解活性の傾向としてはおおよそ、触媒表面積に従っていることが確認された。

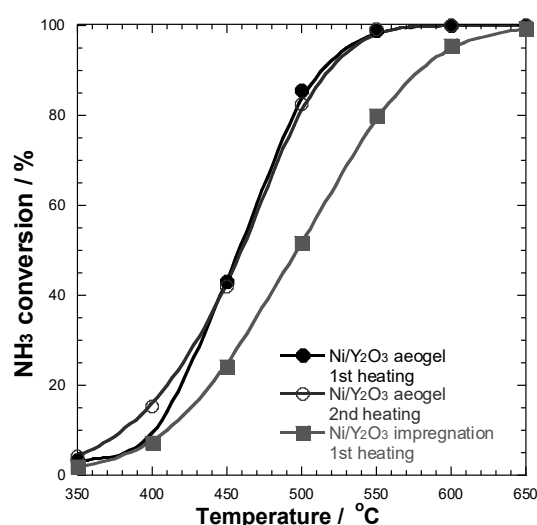


Fig. 1 NH₃ conversion of NH₃ decomposition reaction over 34.2 wt.% Ni/Y₂O₃ catalysts. Reaction conditions; NH₃: 100%, S.V. = 9000 L kg⁻¹ h⁻¹.

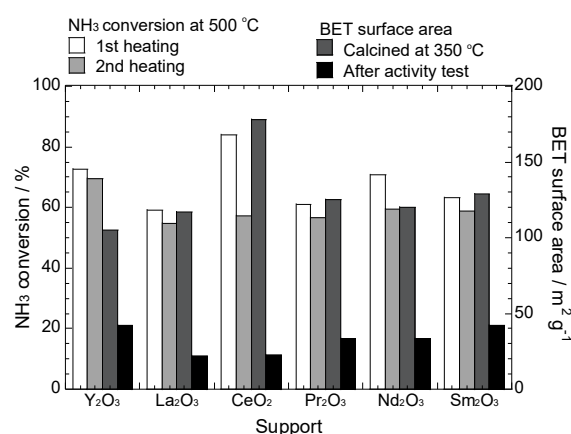


Fig. 2 NH₃ conversion at 500 °C and BET surface area for 40 wt.% Ni/Rare-earth oxide catalysts. S.V. = 9000 L kg⁻¹ h⁻¹.

- 1) K. Okura *et al.*, *ChemCatChem*, 8, 2988 (2016)
- 2) K. Okura *et al.*, *RSC Adv.*, 6 85142 (2016)
- 3) Z. Zhang *et al.*, *Mater. Lett.*, 261, 126866 (2020)

マイクロ波加熱ーメタン直接分解反応における炭素活性種の検証

みやこし あきひこ きくち りょう おりはし か な おおにし み う みずの み お
 (旭川高専) ○宮越 昭彦, 菊地 峻, 折橋 佳奈, 大西 美羽, 水野 美緒

1. 緒言

我々はマイクロ波 (MW) を用いたメタン直接分解において Ni, HZSM-5, Mo₂C を物理混合して得た触媒が高い活性を示し、本質的な活性種は Ni 粒子が多層球状炭素で包含された Ni-CNO と断定した。

Muradov¹⁾ は C₆₀ フラーレンがメタン分解に有効な炭素種であることを報告し、徳永ら²⁾ はフラーレンに関し吸着メタンの π - π * 遷移エネルギーの信号が顕著なことを見出した。本報告では Ni-CNO の電子エネルギー損失分光 (EELS) 解析を基に MW-メタン分解に適する炭素形態を考察した。

2. 実験

触媒は Ni-HZSM-5-Mo₂C-SiC 系を用いた。その重量比は 20 : 48 : 2 : 30 であり、HZSM-5 と Ni と Mo₂C の各粉末を遠心ミルで混合した後、成型して触媒粒 (2~3mmφ) とした。また、SiC はマイクロ波吸収を担い、混合触媒とは別に交互に配置させて充填した。メタン反応はマルチモード型装置 (マイクロ波出力 : 450W, 発振周波数 2.45 GHz) により 50 mL/min (ダウンフロー, SV : 110.7 hr⁻¹) で実施した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 の上段に H₂ 収率の経時変化、下段に第 1 層から第 3 層の温度変化 (放射温度計で計測) を表す。H₂ 収率は反応開始後 500 分にかけて上昇し (誘導期)、500 分から 1500 分では 80% 以上 (安定期) であったが、1500 分以降は徐々に低下 (失活期) した。安定期に回収した試料では Ni-CNO が凝集した TEM 像が得られた。一方、失活期の試料では Ni-CNO と共に繊維状炭素が密集する様子が確認された。

触媒層温度に関し、反応開始はサセプターの SiC (第 2 層) が高温であったが、安定期では第 3 層で凸型の温度変化を示し、最高温度になった。この凸型ピークは Ni-CNO の形成と凝集により、MW の集中心 (ホットスポット) が増加し、失活期では繊維状炭素の生成に伴い、MW 印加が散逸して触媒層の温度環境が低下することが示唆された。

Ni-CNO の EELS 解析では、Ni 粒子近傍から端部の範囲でエネルギー的な差異は見出されなかった。

- 1) Muradov N., Catal Comm. 2 (2001)
- 2) T. Tokunaga et al., Int J Hydrogen Energy 45 (2020)

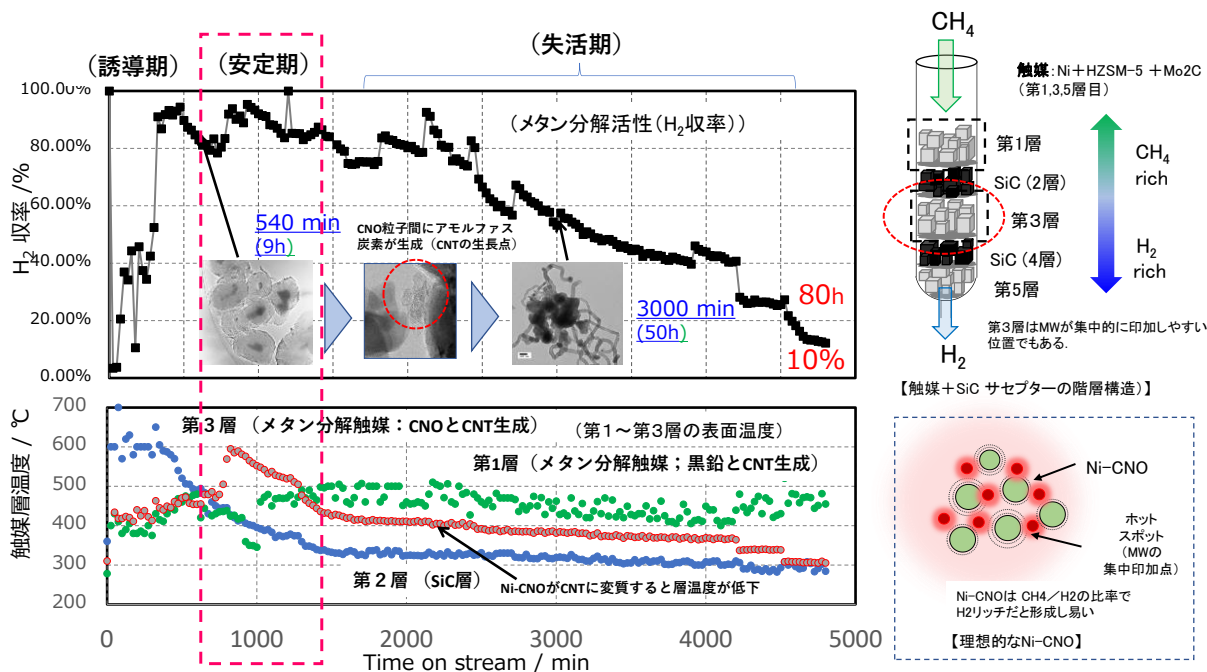


Fig. 1 The changes of catalyst activity and temperature of several layers in MW-CH₄ reaction.

可視/近赤外光利用型メタン水蒸気改質反応 における温度勾配効果

(京都大学) ^{やまもと}○山本 ^{あきら}旭・Wiryar Sarwana・^{にし の ゆう こ}西野優冴・^{たかみ だい ち}高見大地・^{よしだ ひさお}吉田寿雄

1. 緒言

メタンの水蒸気改質反応 ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$, $\Delta H^\circ = 165 \text{ kJ mol}^{-1}$) は水素の製造法として工業的に広く利用されている. 本反応は吸熱反応であるため, 十分なメタン転化率を得るためには通常は 600~700 °C 以上の高い反応温度が必要となる. 他方, 本反応を太陽光エネルギーで進行させることにより, 太陽光エネルギーを化学エネルギーとして貯蔵することが可能である¹⁾. 本研究では, Ni ナノ粒子の構造や分散度が異なる4種類のシリカ担持Ni触媒を用い, 太陽光の数十~数百倍程度の光強度条件下でメタンの水蒸気改質反応を行い, それらの触媒性能を調べた²⁾. また, 触媒反応試験には表面温度測定の精度を考慮して平板型の反応管を採用し, 形成される温度勾配場が触媒性能に与える影響を検討した.

2. 実験

3種類の20wt%Ni/SiO₂触媒を典型的な含浸法により調製した. Ni 前駆体として酢酸ニッケル四水和物(ace), 硝酸ニッケル六水和物(nit), 乳酸ニッケル四水和物(lac)を用い, SiO₂は一次粒子径が50 nm程度の球状シリカ(堺化学工業株式会社, Sciqas 0.05 μm)を用いた. また既報³⁾を参考にNi フィロケイ酸塩(nickel phyllosilicate, Ni-PS)の熱分解を利用した20wt%Ni/SiO₂触媒の調製を行った. 具体的には, 28%アンモニア水溶液中に塩基性炭酸ニッケルと球状シリカを加え80 °Cで含浸処理を行った. 得られた粉末は450 °Cで2時間焼成し, その後600 °Cで30分間水素還元して反応試験および分析に用いた. 以降では, 含浸法で得られた触媒は前駆体名を用いてNi/SiO₂-x (x: ace, nit, lac)と表記し, Ni-PSの熱分解により調製したものはNi/SiO₂-PSと記す.

触媒活性試験は固定床流通型反応装置を用いて行った. 顆粒状の触媒0.5 gを平板型の石英製反応器(ca. 20 × 20 × 1 mm³)に充填し上述の水素還元前処理を施した後に, 側面から300 W Xe ランプの光をレンズで集光して光照射を行った(波長 > 420 nm).

3. 結果と考察

粉末 XRD 分析から, 還元処理後ではいずれの試料も金属 Ni に由来する回折線のみが観察された. また, すべての触媒で金属 Ni と類似した形状の XANES スペクトルが認められたことから, 還元後では大部分のニッケルが金属状態であることが確認された. TEM および HAADF-STME 分析からは, 含浸法で調製した3種類の触媒は Ni 粒子が SiO₂上に担持されているのに対して, Ni-PS を前駆体とした場合では Ni 表面が SiO₂で一部覆われた構造をしていることがわかった. TEM の粒子径分布から見積もった Ni の分散度は Ni/SiO₂-ace (9.5%) > Ni/SiO₂-PS (5.5%) > Ni/SiO₂-nit (3.9%) > Ni/SiO₂-lac (3.1%) となった.

照射光出力が23.8 W (スポットサイズ: 20 mm) の条件で触媒活性試験を行ったところ, いずれの触媒でも反応が進行し, H₂, CO₂, CO が生成した. 触媒活性は Ni/SiO₂-lac が最も低く, 残りの3種類の触媒ではおおそ同程度であった. 石英リアクターの表面温度の測定を行ったところ, 中心付近が600 °C程度に達しており, 中心から離れるにつれて大きく温度が低下していることがわかった. また, 興味深いことに CO₂ 選択率 ($= [\text{CO}_2]_{\text{out}} / ([\text{CO}_2]_{\text{out}} + [\text{CO}]_{\text{out}}, [\text{y}]_{\text{out}}$ は出口ガスにおけるガス y の分圧) は熱力学的な平衡値よりも高い値となった. 光照射下で形成される温度勾配を有する反応場において, 温度の高い中心部で水蒸気改質反応が進行し, その下流の低温部でシフト反応などが進行することにより単一の温度で計算された熱力学的な平衡を超える選択率が得られたと考えられる.

4. 引用文献

- 1) D. S. A. Simakov, M. M. Wright, S. Ahmed, E. M. A. Mokheimer, Y. Román-Leshkov, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 1991.
- 2) S. Wiryar, D. Takami, A. Yamamoto, H. Yoshida., *Catal. Sci. Technol.*, **2023**, 13, 1755.
- 3) C. Zhang, H. Yue, Z. Huang, S. Li, G. Wu, X. Ma, J. Gong, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2013**, 1, 161.

Invited lecture

A07-A08

Chair: Weihua Qian (Tokyo Univ. of Agriculture and Technology)

Tue. May 30, 2023 1:00 PM - 2:00 PM Room-A (Fukuju)

[A07] Moving on synthetic fuels, especially in Europe

○Kazuhiro Inamura¹ (1. Japan Petroleum Energy Center (JPEC))

1:00 PM - 1:30 PM

[A08] Energy crisis and energy security

○Ryuzo Yamamoto^{1,2} (1. Professor Emeritus, Tokoha University, 2. International Environment and Economy Institute)

1:30 PM - 2:00 PM

欧州を中心とした合成燃料の技術開発および取り組み状況

（いなむら かずひろ）

（石油エネルギー技術センター）○稲村 和浩

1. 緒言

GHG 排出量の削減，カーボンニュートラル実現の切り札の一つとして低炭素燃料（LCF: Low Carbon Fuels），特に合成燃料（e-fuel）の期待が大きく，我が国でも石油エネルギー関連業界を中心に社会実装を目指した研究開発が立ち上がり，さらなる技術開発が行われている。

本報告では，欧州を中心に合成燃料を筆頭とする低炭素燃料の必要性が高まってきた背景をレビューし，ドイツなど先行して合成燃料をカーボンニュートラル戦略として着手している状況を紹介する。そして合成燃料製造技術開発に携わる企業を中心に，プロジェクト立ち上げなど，技術面からそれらの概要を紹介する。なお，経済産業省資源エネルギー庁の「令和4年度燃料安定供給政策に関する調査事業」としてJPECが実施した調査内容に基づく。

2. カーボンニュートラル燃料が求められる背景

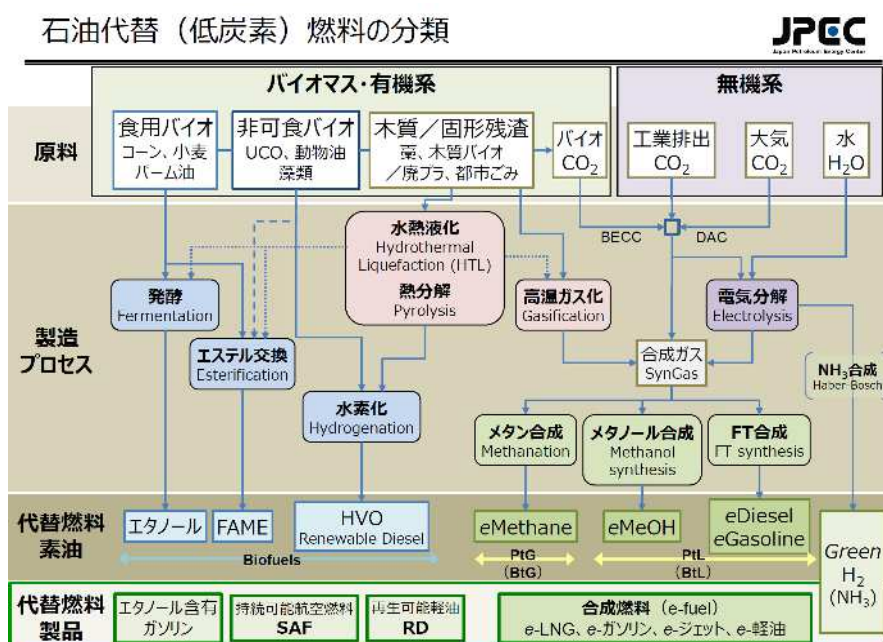
欧州委員会が発表した「欧州グリーンディール」，これを包括的に推進する政策パッケージ「Fit For 55」などが議論を進め立法に向けた段階にある。その中でエネルギー政策に直結するのが，エネルギー効率化指令（EED）や再生可能エネルギー指令（RED）で，これらに従って欧州エネルギー産業は変革を進めてきている。RED と合成燃料を含む低炭素燃料の関連などから背景を解説したい。

3. LCF 中の合成燃料の位置づけと製造技術要素

低炭素燃料 LCF は，石油代替として使用でき CO₂ 排出量を削減できる燃料であり，バイオ燃料，持続可能な航空燃料（SAF）や合成燃料を含む総称である。原料，製造プロセスならびに得られる基材と最終的な製品の関係と分類を体系として示す（図）。合成燃料は，二酸化炭素（CO₂）と水素（H₂）を原材料として製造された燃料で，特に再生可能エネルギーによるグリーン水素を用いた合成燃料は“e-fuel”と呼ばれる。本報告では合成燃料は“e-fuel”と同義とする。合成燃料に関して，原料から製品に至るまでに必須となる技術要素を解説する。

4. 主な開発プロジェクトの取り組み状況

合成燃料関連 170 社以上が加盟する eFuel Alliance によると製造サイト 18 か所が登録されている。計画を含め合成燃料製造を表明するプロジェクトはそれ以上で増加中である。現状の製造規模はまだデモプラントレベルで，商用規模の製造が立ち上がってくるのは，2025 年頃から 2030 年にかけてと見ている。一方で，製造コストは電気や水素に大きく依存し高コストとなるのは避けられないが，2050 年には 2€/L 程度が見込まれている。製造規模やコストがニーズに応える領域に入るには，各要素技術確立と大規模化ならびに製造効率化など，課題は多い。



エネルギー危機と安全保障

（常葉大学名誉教授）^{やまもと りゅうぞう} ○山本 隆三

1. はじめに

1973 年の第一次石油危機の時代に世界を揺るがしたのは、中東の産油国だった。いま、エネルギーの輸出覇権を握り世界を揺るがしているのは、ロシアだ。ロシアが覇権を握る背景には、石油危機を契機に始まった主要国のエネルギー供給源の多様化政策により、天然ガスと石炭の利用が増えたことがある。

さらに、欧州一の経済大国ドイツが、50 年前に始めたロシアからのパイプラインによる天然ガスの購入により、ロシアのエネルギー覇権はさらに強化された。安価な天然ガスはドイツと欧州の産業を支えたが、その一方欧州のロシア依存度を高めることになった。

加えて、気候変動問題から 2050 年脱炭素を目指す欧州諸国が 2010 年代に脱石炭の動きを強め石炭火力の閉鎖を進めたことが、天然ガス火力の利用率を上昇させることになった。欧州諸国のロシア産天然ガスへの依存率はさらに高まった。

ロシアは化石燃料を利用して増収を図ることを考えたと思われ、2021 年夏ごろから欧州向けの天然ガス供給量を絞り始め、価格上昇による収入増に成功する。2022 年 2 月 24 日のウクライナへの侵攻以降は、欧州諸国とロシアとの間で「腕相撲」と言われる状況になり、欧州諸国がロシア依存度の削減を進める一方、ロシアはそれに先駆け供給量を絞る状況となり、天然ガス、石炭価格は大きく上昇した。

いま、世界の主要国は化石燃料への分散だけではエネルギー安全保障の実現は不可能なことに気づき、自給率の向上に乗り出している。その一つは、太陽光、風力発電などの再生可能エネルギーの導入であり、もう一つは原子力の活用だ。欧州では洋上風力建設に関する国際間の協力が進

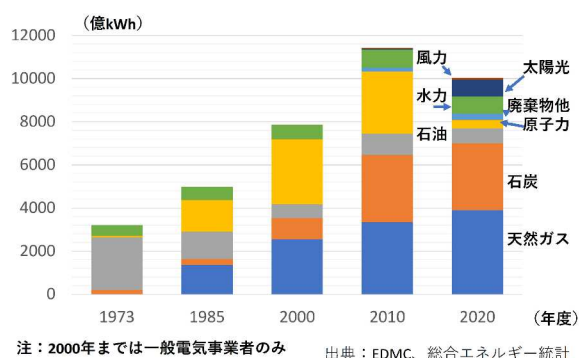
む一方、フランス、英国、フィンランド、ポーランドなどが原発の新設計画を明らかにしている。

2. ロシアのエネルギー覇権の背景

主要国が、初めてエネルギー危機を経験したのは、1973 年秋、中東の産油国が原油輸出対象国に親イスラエル基準による輸出禁止を設け、さらに価格を 4 倍に引き上げた時だった。

日本は輸出禁止対象国にはならなかったものの、当時一次エネルギーと電力供給の約 4 分の 3 を価格競争力のある石油に依存しており（図 1）、狂乱物価に襲われることになった。製造に際し石油を利用していたトイレットペーパー、洗剤などの買い占め騒ぎまで起こることになった。

図1. 日本の電源別発電電力量の推移



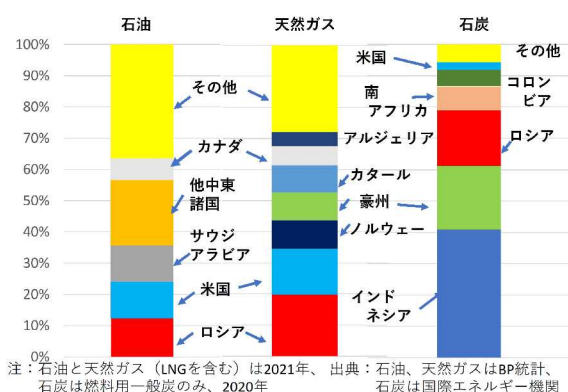
第一次オイルショックと呼ばれる危機を経験した主要国は、一斉にエネルギー供給源の多様化に乗り出す。多くの主要国は、石油との競争に敗れ生産が減少していた石炭の利用に乗り出した。原油価格の高騰により相対的な価格競争力を付けた石炭は、発電、セメント、紙パルプなどの産業で利用が進んだ。

多くの国が石炭に分散を図った理由は、価格以外にもあった。当時の主要な産炭国は、米国、カナダ、豪州、南アフリカ、ロシア、中国であり、

政治的に安定している国に地理的にも分散されていた。日本においても、電力会社が石油火力の石炭火力への転換を進め、セメントなど一般産業と呼ばれる産業も石炭転換を進めた。さらに、フランス、英国、ドイツ、日本などは、原子力発電の活用も図り設備の新設を続けた。また、液化天然ガス（LNG）の利用も日本、韓国、中国を中心に広がった。

この結果、石油に依存していた主要国のエネルギー供給源の多様化が進んだが、そんな中で中東の産油国に代わり存在感を増したのがロシアだった。ロシアは米国と並び化石燃料生産大国だが、米国ほどの国内消費はなく、原油・石油製品、天然ガス、石炭の輸出を行っている。いま、石油と天然ガスは世界一の輸出国になった（図2）。石炭は世界3位だが、寡占化が進んでいるため輸出シェアは20%ある。

図2. 世界の化石燃料輸出国とロシア比率



て圧倒的存在感を示していた米国をけん制する意図もあったとされている。

旧ソ連（ロシア）からの天然ガス供給の主要ルートは、当初ウクライナ経由だった。ロシアとウクライナ間で天然ガスの価格をめぐる紛争が続き、ロシアがウクライナ向け供給を停止する事態が、2006年と2009年に発生した。ウクライナ向け天然ガス供給停止は欧州向け天然ガスの供給停止にもつながることになった。

ドイツは、供給ルートの多様化を図るためロシアとの海底パイプライン、ノルドストリーム建設に乗り出し、2011年操業が開始された。結果、ロシア産天然ガスへの依存度はさらに高まることになった。欧州諸国が脱炭素のため老朽化した石炭火力の建て替えを行わず天然ガス火力の利用率を高めたこともロシア依存度の上昇につながった。

ロシアが化石燃料を武器として利用して以降、欧州諸国を初め、世界のエネルギー需要国のエネルギー安全保障政策は、供給源の多様化から脱ロシア産化石燃料、即ちエネルギー自給率向上に変わった。化石燃料依存を続ける限りロシアの影響力からの脱却は困難だ。さらに、2050年脱炭素を実現するため再生可能エネルギー、原子力の利用、さらには水素の利用まで世界は進むことになりそうだ。

3. 脱ロシア産化石燃料と安全保障

旧西ドイツが、旧ソ連からの天然ガスをパイプライン経由で購入することに合意したのは、1970年だった。1973年にロシア産天然ガスの供給が始まり、欧州のエネルギー供給源の多様化に貢献することになった。

西ドイツが政治体制の異なる旧ソ連からの天然ガス購入に乗り出した背景には、相互依存を深めることにより1960年代に深まった東西冷戦の緩和を図る狙いがあったとされるが、当時西欧に

Oral presentation

A09-A12

Chair: Shun Fukasawa (Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Tue. May 30, 2023 2:15 PM - 3:15 PM Room-A (Fukuju)

[A09] Effect of visible light irradiation on CO₂-methanol conversion reaction using Pt-loaded Mo suboxide catalyst

○ Yasutaka Kuwahara¹, Koji Hamahara¹, Hiromi Yamashita¹ (1. Osaka University)

2:15 PM - 2:30 PM

[A10] Hydrocarbon synthesis from CO₂ using spinel oxide and zeolite

○ Kazuya Hashimoto¹, Motomu Sakai⁴, 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, 4. Faculty of Advanced Science and Engineering, Waseda University)

2:30 PM - 2:45 PM

[A11] Effectiveness of Zeolite Dehydration Membrane for Direct Fischer-Tropsch Synthesis of CO₂

○ Motomu Sakai², Naoto Chihara², Takaya Matsumoto³, Yukihiro Sugiura³, Masahiko Matsukata^{1,2,4} (1. Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University, 2. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 3. ENEOS Corp., 4. Waseda Research Institute for Science and Engineering)

2:45 PM - 3:00 PM

[A12] Catalyst development of low-temperature CO₂ methanation

○ Shohei Tada¹, Tomona Jinushizono², Masahiko Nishijima³, Noriko Yamauchi², Yoshio Kobayashi², Ryuji Kikuchi¹ (1. Hokkaido University, 2. Ibaraki University, 3. Osaka University)

3:00 PM - 3:15 PM

Pt 担持 Mo 亜酸化物触媒を用いた CO₂–メタノール変換反応における可視光照射の影響

(大阪大) ○^{くわはら やすたか はまはら こうじ やました ひろみ} 桑原 泰隆・浜原 幸治・山下 弘巳

1. 緒言

CO₂ 水素化によるメタノール合成反応は分子数減少型の発熱反応であり、Cu/ZnO/Al₂O₃ 等の Cu 系触媒を利用して 200-300 °C、高压条件下で行われている。メタノールは基礎化成品原料として工業的に有用であり、カーボンニュートラル実現に向けて本反応に高活性を示す触媒の開発が望まれている。我々はこれまでに、Pt 担持モリブデン亜酸化物触媒が液相 CO₂ 水素化によるメタノール合成反応において 200 °C でも優れた活性を示すことを見出している^{1,2)}。さらに、本触媒は可視光域に強い光吸収を示し、触媒に可視光を照射すると CO₂ 転化率が向上する³⁾。本研究では、気相での CO₂ 水素化によるメタノール合成反応において Pt 担持モリブデン亜酸化物触媒の触媒性能を評価するとともに、可視光照射が触媒反応に及ぼす影響について調査した。

2. 実験

α-MoO₃ を分散させた水溶液に、所定量の K₂PtCl₄ 前駆体および尿素を加え、95 °C で攪拌後、遠心分離、洗浄、乾燥し、300 °C で H₂ 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(Pt: 3 wt%)¹⁾。触媒反応は、加圧流通式反応装置を用い 200 °C にて反応ガス(CO₂:H₂ = 1:3, 2 MPa, 出口流量 20 mL/min)を流通しながら行った。可視光照射時は、反応器上部の石英窓より Xe ランプを用いて光(λ > 450 nm)を照射しながら行った。

3. 結果および考察

種々の Pt 担持金属酸化物触媒を用いて気相 CO₂ 水素化反応を行ったところ、主生成物として CO、副生成物として CH₃OH, CH₄ が得られた。易還元性金属酸化物を担体に用いた場合に高い CO₂ 転化率が得られ、中でも、Pt/H_xMoO_{3-y} が最も高い触媒活性を示した(Fig. 1)。また、還元温度が高くなるほど CO₂ 転化率は向上した。In-situ Mo K-edge XAFS 測定では、Mo 種が H₂ 気流中で還元、CO₂ 気流中で酸化され、これらが可逆的に起こる様子が観察された。これらの結果から、酸化物担体中に形成される格子酸素欠陥が CO₂ 脱酸素反応を促進するものと考えられた¹⁾。また、Pt/H_xMoO_{3-y} について圧力依存性を調べたところ、圧力の増加に伴い CO 生成速度は変化しなかったのに対し、CH₃OH, CH₄ 生成速度は増大した。さらに DFT 計算などの結果から、CO₂ の脱酸素により生成した CO 中間体が Pt 粒子上で水素化されることで CH₃OH, CH₄ が生成するものと推察された¹⁾。

Pt/H_xMoO_{3-y} を用いて可視光照射下(λ > 450 nm, I = 750 mW/cm²)で反応を行ったところ、各生成物生成

速度は約 1.3 倍に向上した(Fig. 1)。200 °C、可視光照射下での CO 生成速度は、暗所下 217 °C における CO 生成速度とほぼ同じであった(Fig. 2(a))。放射温度計を用いて光照射下での触媒表面温度を測定すると、約 21 °C 上昇していることが確認された(Fig. 2(b))。また、PL 測定で検出された蛍光強度は極めて弱かった。これらの結果から、本触媒では主に光励起された熱電子(hot electron)が非発光的に緩和し、触媒が局所加熱されることで反応が速度論的に促進されるものと考えられた。一方、アレニウスプロットからは、熱電子の一部が Pt ナノ粒子へと移動し(電子注入効果)、Pt 粒子上における CO の逐次水素化ステップを促進している可能性も示唆された。

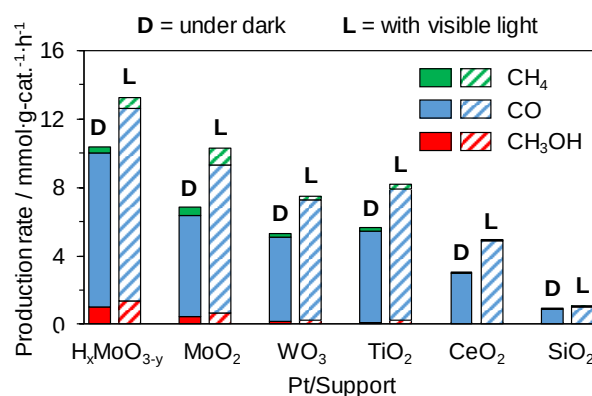


Fig. 1 Comparison of catalytic performance of various oxide-supported Pt catalysts in the gas-phase CO₂ hydrogenation reaction (200 °C, 2.0 MPa, CO₂ : H₂ = 1 : 3, under dark condition or with visible light (λ > 450 nm, I = 750 mW/cm²) irradiation).

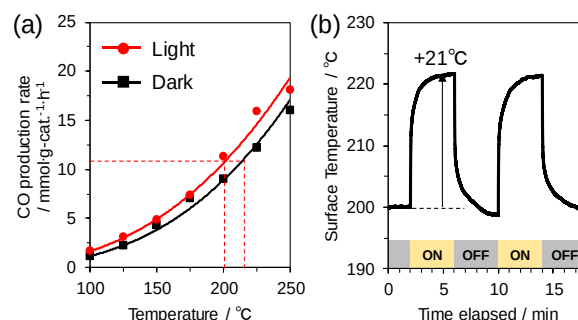


Fig. 2 (a) CO formation rate as a function of reactor temperature over Pt/H_xMoO_{3-y} catalyst. (b) Change of catalyst surface temperature in a flow of H₂/CO₂ (reactor temperature = 200 °C).

- 1) Y. Kuwahara, T. Mihogi, K. Hamahara, K. Kusu, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **12**, 9902 (2021).
- 2) Y. Kuwahara, A. Jinda, H. Ge, K. Hamahara, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 4942 (2023).
- 3) H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 13898 (2021).

スピネル型酸化物とゼオライトを用いた CO₂からの炭化水素合成

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)

○橋本一也*・酒井 求*・松方正彦*,*,*,**

1. 緒言

2050年カーボンニュートラル社会実現のために、CO₂の資源化が求められている。資源化の1つに CO₂からのメタノール合成が挙げられるが、平衡制約のために工業的には5~10 MPa と高压で製造されている。省エネルギー化のために、CO₂からのメタノール合成とメタノールからの炭化水素合成を1段で行うタンデム反応に注目した。タンデム反応では、生成したメタノールが炭化水素に転換されることで、平衡を生成側にシフトすることができ、炭化水素収率の向上が期待できる。

タンデム反応では、メタノール合成触媒とメタノール転換触媒を混合させた触媒を用いており、我々はメタノール合成触媒に注目した。タンデム反応は高温で行われることから、本研究では、メタノール合成触媒として高温で活性を示すスピネル型酸化物、メタノール転換触媒として SSZ-13を用いた。メタノール合成触媒であるスピネルの金属種や焼成温度を変更した実験を行い、炭化水素収率および分布について検討した。

2. 実験方法

AB₂O₄型のスピネルを錯体重合法により合成した。金属種の検討では、A サイトに Zn、B サイトに Al、Fe、Cr、Ga を導入した4種類のスピネル(ZnB₂O₄, B=Al, Fe, Cr, Ga)を873 K で焼成を行い合成した。焼成温度の検討では、ZnAl₂O₄において、773~1073 K で100 K 刻みで計4つの温度を検討した。以降、焼成温度を末尾に記載する。

合成したスピネルとメタノール転換触媒である SSZ-13を用いてタンデム反応試験を固定床流通式反応器で行った。原料としては H₂/CO₂/N₂=9/3/1 を供給した。触媒には、スピネルと SSZ-13を5:3.5の重量比で物理混合させたものを0.85 g 充填した。反応は653 K、1.0 MPa で行った。生成物は GC-TCD と GC-FID を用いて分析し、原料ガスに含まれる N₂による内標準法で炭化水素収率および分布を算出した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1に金属種の異なるスピネルと SSZ-13を用いた際の生成物の収率を示す。全ての金属種において、生成物は炭化水素と CO のみが観測され、メタノールの生成は確認されなかったことから、生成したメタノールは炭化水素に転換されていることがわかった。B サイトが Al では5.3 %、Fe では5.0 %、Cr では0.57 %、Ga では1.2 %の炭化水素生成が確認された。炭化水素収率が比較的高い ZnAl₂O₄と ZnFe₂O₄では、どちらも生成した炭化水素の内、75 %程度が C₂-C₄のパラフィンであることが分かった。

次に ZnAl₂O₄の結晶性と生成する炭化水素の関係を調べるため、ZnAl₂O₄の焼成温度を検討した。XRD 測定より、773 K で焼成を行ったものはブロードなピークが観測されたことからアモルファスであること、873 K 以上で焼成を行ったものはスピネル由来のピークのみが観測されたことからスピネル構造であることが分かった。また、焼成温度が高くなるにつれて、スピネル由来のピーク強度は大きくなることが分かった。これらの触媒を用いたタンデム反応試験における生成物収率を Fig. 2に示す。炭化水素収率は、ZnAl₂O₄ 873 K で5.3 %、ZnAl₂O₄ 1073 K で2.2 % ZnAl₂O₄ 773 K で1.6 %と、873 K 焼成のものが最大となった。焼成温度によらず、生成した炭化水素の内70 %程度が C₂-C₄のパラフィンであることが分かった。ZnAl₂O₄ 773 K と ZnAl₂O₄ 873 K の比較から、スピネル構造を持つと高い炭化水素生成量を示すことが分かり、スピネル構造がメタノール生成に寄与していることが考えられた。また、ZnAl₂O₄ 873 K と ZnAl₂O₄ 1073 K の比較から、結晶化度が低いときに高い炭化水素生成量を示すことが分かった。要因の1つとして、結晶化度が小さいときに酸素空孔の割合が増加することを考えている。

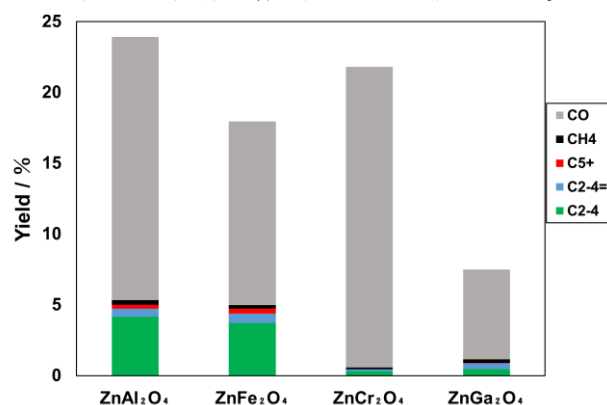


Fig. 1 Yield for changing metal at B site.

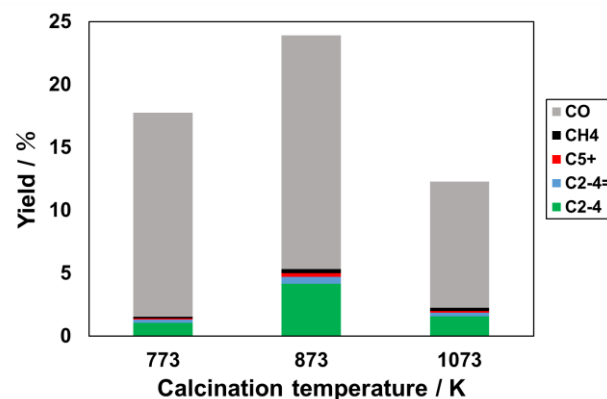


Fig. 2 Yield for changing calcination temperature.

CO₂ ダイレクト Fischer-Tropsch 合成における ゼオライト脱水膜の有効性

(早大先進理工*・ENEOS**・早大ナノライフ***・早大理工総研****)

○酒井 求*・千原直人*・松本 隆也**・杉浦 行寛**・松方 正彦*,***,****

1. 緒言

カーボンニュートラル達成には、CO₂ を大規模に再資源化可能なカーボンリサイクル技術の開発が不可欠である。本研究では、CO₂ から直接燃料や化学原料となる炭化水素が得られる CO₂ ダイレクト Fischer-Tropsch 合成に注目した。

本反応では、副生する多量の水によって反応速度が低下することが報告されている¹⁾。これまでに我々は Fe 系触媒とゼオライト膜を組み合わせた膜反応器において、ダイレクト FT 合成が促進されることを見出している。本研究では、膜反応器における反応促進の原理について検討を行った。

2. 実験方法

FT 合成触媒として含浸法によって調製した K-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ を用いた。触媒は 673 K で水素還元を行い使用した。脱水用分離膜として、管状α-アルミナ支持体上に合成した ZSM-5 ゼオライト膜を用いた。ゼオライト膜のサイズは、直径 10 mm、長さ 80 mm、膜面積 25.1 cm² である。

FT 合成では、前段の固定床流通式反応器および後段の膜反応器から成る装置を使用した。膜反応器は、管状膜の外側に充填した触媒層に原料ガスを供給した。膜内部は Ar を用いて透過ガスをスweepした。

FT 合成の原料は(H₂/CO₂ = 3/1)の混合ガスとし、触媒量および原料ガス流量を変化させることで、W/F を 120~6100 g_{cat} min mol_{CO₂}⁻¹ の範囲で制御した。反応温度・圧力は 573 K、0.9 MPa とした。

3. 結果および考察

図1に従来型反応器と膜反応器における W/F と CO₂ 転化率の関係を示す。従来型反応器を用いた場合、W/F が 510 から 6100 g_{cat} min mol_{CO₂}⁻¹ まで増加した際に CO₂ 転化率が 22.7%~35.8% まで向上した。膜反応器を用いることで、W/F に依らず CO₂ 転化率の大幅な向上が見られた。また膜反応器では、W/F が CO₂ 転化率に与える影響が大きく、同範囲で CO₂ 転化率は 36.6%~61.3% であった。分離膜を用いて反応系内の水を直接取り除くことで、反応に伴って生成する水による反応速度の低下を抑制する効果が見られた。とくに高 W/F（高転化率）領域では水による反応阻害効果が大きいと、脱水膜導入の効果も大きくなったと考えられる。

図2に Ar あるいは水蒸気による原料ガスの希釈が CO₂ 転化率に与える影響を示す。Ar で希釈した場合は、CO₂ および H₂ 分圧の低下に伴い僅かに CO₂ 転化率が減少した。一方、水蒸気によって希釈した原料を用いると、CO₂ 転化率が大幅に低下することが明

らかとなった。これは、原料分圧低下に加えて水による触媒劣化（酸化）および触媒上での反応阻害が起こるためと考えられる。これらの影響について検討を行うため、一度水蒸気に暴露した触媒による活性試験結果を青プロットで、水蒸気暴露後再度還元処理を行った触媒による結果を赤プロットで示す。この結果、触媒の酸化と反応阻害の両者が活性の低下につながったことが分かった。

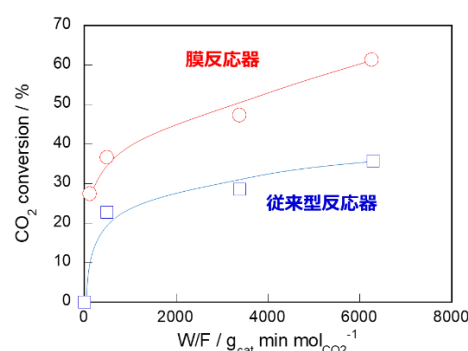


Fig. 1 W/F と CO₂ 転化率の関係

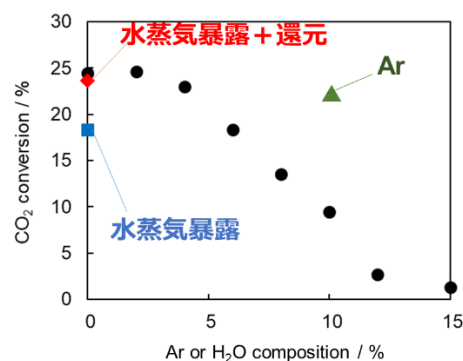


Fig. 2 Ar あるいは水蒸気による原料ガスの希釈が CO₂ 転化率に与える影響

4. 結論

膜反応器を用いて反応系内の水分圧を低下させることで、FT 反応を促進させ高い転化率が得られることを明らかにした。とくに反応系内の水分圧が高くなる高 W/F（高転化率）領域では、分離膜による反応促進効果が大きかった。

参考文献

- 1) M.P. Rohde, G. Schaub, S. Khajavi, J.C. Jansen, and F. Kapteijn, Microporous Mesoporous Mater., 115, 123-136 (2008)

CO₂ 低温活性化に向けた新規メタネーション触媒の開発

(北海道大^{*1}・茨城大^{*2}・大阪大^{*3}) ○多田 昌 平^{*1}・地主園 朋奈^{*2}・
西嶋 雅彦^{*3}・山内 紀子^{*2}・小林 芳男^{*2}・菊地 隆司^{*1}

1. 緒言

産業革命以降、CO₂排出量が急激に増加し、気候変動対策が喫緊の課題となっている。メタネーションは、カーボンニュートラル実現に寄与する重要な技術である。この反応は、低温・高圧条件下で反応が促進される。既往の研究では、メタネーション触媒としてNi系、Ru系金属酸化物触媒が多く報告されているが、低温（250℃以下）では十分なCO₂メタン化活性が得られていない。

本研究では、メタネーション低温化を目的とし、湿式含浸法と選択析出法でRu/単斜晶ZrO₂触媒を調製することにより、調製方法の検討を行った。また、Ru/単斜晶ZrO₂とRu/非晶質ZrO₂の触媒活性を比較することにより、担体種の検討を行い、低温域で高活性を示す新規触媒の開発を目指した。

2. 実験

湿式含浸法、選択析出法（焼成あり）¹⁾、選択析出法（焼成なし）の3種類の方法でRu/ZrO₂触媒を調製した。反応試験には、固定床流通式反応器を使用した。前処理として、Ar:H₂ = 90:10の混合ガスを300℃で1時間触媒層に導入し、水素還元を行った。反応ガス組成はCO₂:H₂:N₂ = 1:4:5、ガス流量は50 mL_{STP}/min、反応温度は200℃～300℃の範囲で、25℃刻みに降温試験を実施した。特性評価は、X線回折法(XRD)、蛍光X線分析法(XRF)、N₂吸着、CO₂昇温脱離法(CO₂-TPD)、走査電子顕微鏡(SEM)、走査型透過電子顕微鏡(STEM)、X線光電子分光測定(XPS)を行った。

3. 結果および考察

Ru/ZrO₂触媒に着目し、調製方法と担体種の検討を行った。3種類の調製方法のうち、選択析出法（焼成なし）で調製した触媒が最も高いCO₂転化率を示した。これを踏まえ、選択析出法（焼成なし）で調製したRu/単斜晶ZrO₂（m-ZrO₂）およびRu/非晶質ZrO₂（am-ZrO₂）を用いて、担体種の検討を行った。反応試験の結果、Ru/m-ZrO₂の方が、Ru/am-ZrO₂よりも高活性を示した（図1）。さらにRu/m-ZrO₂は、225℃の低温でも70時間もの間、高活性を保ち続けていた（図2）。STEMより、長期試験前後でRuの分散度や表面の様子に変化がないためであると示唆される。

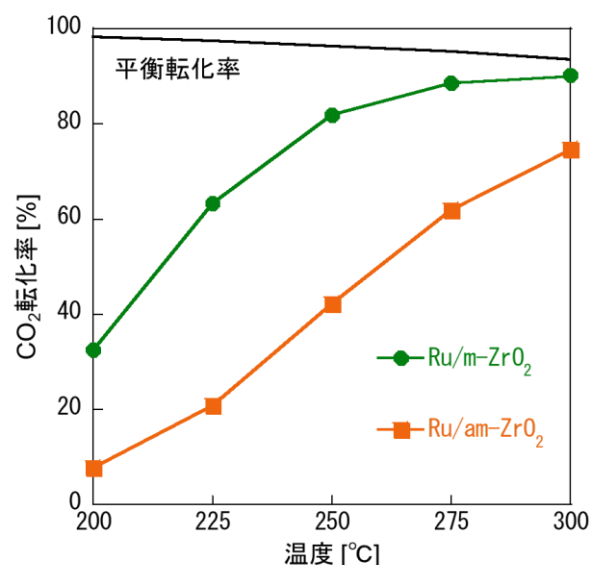


図1 選択析出法（焼成なし）で調製したRu/ZrO₂触媒のCO₂転化率

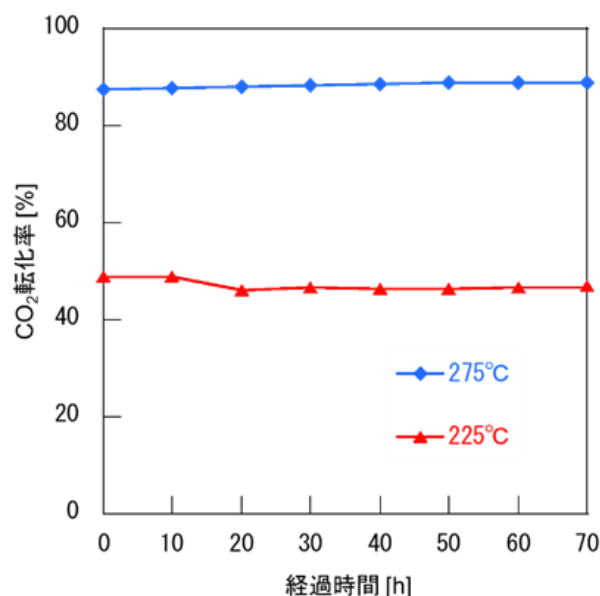


図2 開発したRu/m-ZrO₂触媒の長期試験結果

謝辞 本研究は 公益財団法人東電記念財団の助成により行われた。

- 1) Sugawara, Y. et al., Liquid-phase reductive deposition as a novel nanoparticle synthesis method and its application to supported noble metal catalyst preparation, Catal. Today, 132, 81 (2008)

Oral presentation

B08-B11

Chair:Satoshi Suganuma(Hokkaido Univ.)

Tue. May 30, 2023 2:15 PM - 3:15 PM Room-B (Heian)

[B08] Effect of co-feeding H₂S on isomerization and dehydrogenation of C5 mono olefin over Fe-based catalyst

○Ryo Watanabe¹, Fumiya Karasawa¹, Kazuhide Mino¹, Yuichi Miygagi², Katsuya Watanabe², Choji Fukuhara¹ (1. Shizuoka University, 2. Cosmo Oil Co., Ltd.)

2:15 PM - 2:30 PM

[B09] *n*-Butane dehydrogenation over mesoporous alumina-supported PtCu catalysts

Yuki Oshima¹, Miru Hirahara¹, Hitoshi Ogihara¹, ○Hideki Kurokawa¹ (1. Saitama University)

2:30 PM - 2:45 PM

[B10] Catalytic cracking of polyethylene using zeolite prepared from coal ash components

Kouki Kunieda¹, ○Shuuma Tanaka¹, Hung Nguyen¹, Shinya Matsuura², Tadanori Hashimoto¹, Atsushi ISHIIHARA Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute)

2:45 PM - 3:00 PM

[B11] Catalytic cracking of VGO using ZSM-5-containing micro-meso hierarchical catalysts prepared by gel skeletal reinforcement

○Tomoya Yoshimura¹, Tadanori Hashimoto¹, Atsushi ISHIIHARA Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

3:00 PM - 3:15 PM

鉄系触媒による C5 モノオレフィンの異性化と脱水素に及ぼす硫化水素の効果

(静岡大*, コスモ石油**) ○渡部 綾*・柄澤文哉*・美濃一秀*・宮城裕一**・
渡辺克哉**・福原長寿*

1. 緒言

我々はこれまで、 H_2S が共存する低級アルカンの脱水素に対して SiO_2 に担持した Fe 系触媒 (Fe/SiO_2) が高い活性を示すことを報告している^{1,2)}。イソペンタンの脱水素では、生成物としてイソブレンだけでなく、2-メチル-1-ブテン(2M1B)や2-メチル-2-ブテン(2M2B)、3-メチル-1-ブテン(3M1B)等のモノオレフィンも得られる。これらモノオレフィンを異性化と脱水素を組み合わせることでイソブレンに変換できる。

本研究では、 Fe/SiO_2 触媒を利用してモノオレフィンの一つである 2M2B からのイソブレン製造を検討した。具体的には、 H_2S 共存の有無がイソブレン生成に及ぼす影響を調べ、反応ガス中の H_2S 濃度を変更することで、触媒特性に及ぼす影響を調査した。さらに、 H_2S の役割を明らかにするために、 H_2 や H_2O を共存した反応を実施した。

2. 実験方法

2.1 触媒調製方法

Fe/SiO_2 触媒は、参照触媒委員会が提供する JRC-SIO-4 を担体とし、蒸発乾固法により調製した。 SiO_2 担体を蒸留水に 6 時間浸漬した後、Fe 前駆体である $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を加え、さらに 2 時間攪拌した。その後、乾燥するまで水分を蒸発させ、得られた粉末を 500°C で 1 h 焼成して触媒を調製した。

2.2 触媒特性の評価

触媒特性の評価には常圧固定床流通式反応器を用いた。500 mg の触媒を反応器中央に設置した後、 H_2 と H_2S の混合ガス($\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 2.5/2.5/45 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$)を流して硫化処理を 600°C 、30 min 施した。その後、反応ガスを 2M2B/ $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 5/10/35 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の組成で供給した。反応ガスは、GC-FID により分析した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は、 Fe/SiO_2 触媒による 2M2B からの C5 オレフィン類の生成に及ぼす H_2S 共存の効果である。 H_2S 共存下では、反応開始直後から、イソブレンが得られ、その収率は反応時間とともに緩やかに上昇した。一方、 H_2S の供給停止は、イソブレン収率を大きく低下させ、2M1B の収率を増加させた。この結果から、 H_2S の有無に関わらず 2M2B から 2M1B に異性化するが、2M1B からの逐次脱水素は H_2S 共存条件でのみ進行することが示唆された。

Fig. 2 は、各 H_2S 分圧におけるイソブレン収率の経時変化を示したものである。 H_2S 分圧が 0.2 atm において、最も高い活性を示した。また、 H_2S 分圧が低い条件においても、比較的高い活性を示すことがわかる。わずかな量であっても H_2S を供給することで、触媒が連続的に再生され、高い活性が維持され

ることが推測された。

H_2S の役割を明らかにするために、 H_2 や H_2O を 2M2B と共存した反応を実施した。Fig. 3 には、それぞれの条件における生成物を示した。 H_2S 共存下では Fe/SiO_2 触媒の利用により、イソブレンが得られる。一方、 H_2 や H_2O 共存下では、 H_2S が共存しない条件の結果と類似であり、イソブレンの生成量はわずかであった。内部オレフィンからイソブレンを得るためには、 H_2S と Fe/SiO_2 触媒を併用する必要があることが明らかになった。

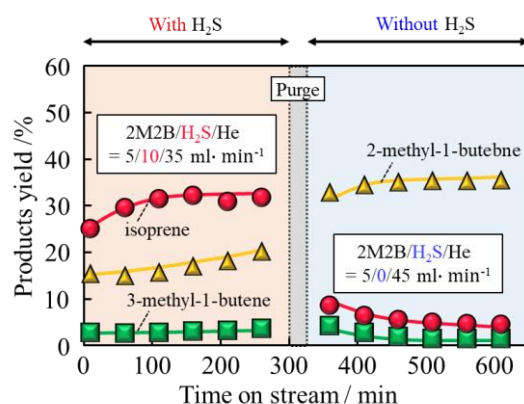


Fig. 1 Effect of H_2S on the 2M2B dehydrogenation.

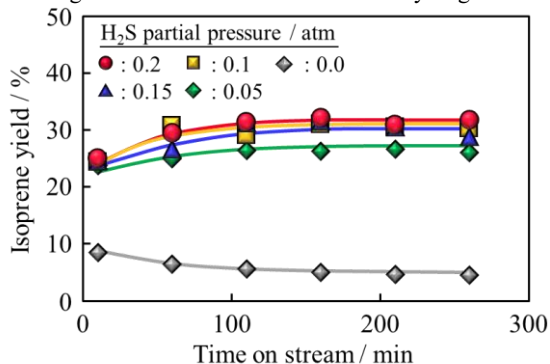


Fig. 2 Effect of H_2S partial pressure on isoprene yield.

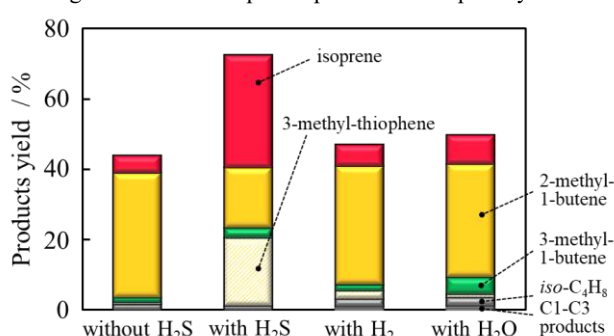


Fig. 3 Effect of co-feeding gas on 2M2B dehydrogenation.

- 1) R. Watanabe and C. Fukuhara *et al.*, Appl. Catal. A: Gen., 587 (2019) 117238.
- 2) R. Watanabe and C. Fukuhara *et al.*, Appl. Catal. A: Gen., 630 (2022) 118442.

メソポーラスアルミナ担持 PtCu 触媒による *n*-ブタン脱水素反応

(埼玉大) おおしま ゆうき ひらはら み へる おぎはら ひとし くろかわ ひでき
大嶋 祐輝、平原 実留、荻原 仁志、黒川 秀樹

1. 緒言

アルカン単純脱水素反応には担持 Pt 系触媒が有効である。Natarajan らは不規則な worm 状のメソポーラス構造を有する Al_2O_3 に Pt および Sn を担持した触媒が *n*-ブタン脱水素反応において高い $\text{C}_4^=$ (ブテン類 + 1,3-ブタジエン) 選択率を示すことを報告した¹⁾。しかし高温反応条件下では融点の低い Sn (融点: 232 °C) が蒸散しまい不可逆的に劣化する恐れがある。そこで、高融点の Cu (融点: 1085 °C) を担持した PtCu/mesoporous- Al_2O_3 (以下 PtCu/m- Al_2O_3) 触媒を調製して *n*-ブタン脱水素反応を行った結果、従来の PtCu/ γ - Al_2O_3 触媒と比較して高い *n*-ブタン転化率及び C_4 選択率を示すことを見出した²⁾。本発表では異なる条件で調製した PtCu/m- Al_2O_3 触媒の構造と触媒特性を評価した。

2. 実験方法

PtCu/m- Al_2O_3 (Pt: 0.6 wt%, Cu: 3.0 wt%) 調製: ビーカーに EtOH を 20 mL、界面活性剤である P123 ($M_n=5800$) を 2.1 g 加えて 1 h 攪拌した。さらに、別のビーカーに EtOH を 20 mL、 $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ を 4.08 g、70% HNO_3aq を 2.6 mL 加えて 1 h 攪拌した。これらの溶液を激しく攪拌しながら混合した。さらに、所定量の Pt 化合物 (H_2PtCl_6 エタノール溶液あるいは $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 硝酸溶液) 及び $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{EtOH}$ 溶液を加えて、24 h 攪拌した。次に、この溶液を枝付き三角フラスコに移し替え、 N_2 流通 (20 mL min⁻¹) 下、加熱しながら溶媒を除去 (60 °C、72 h) した。得られた結晶をマッフル炉で焼成 (550 °C、4 h)、 H_2 還元 (550 °C、1 h) して触媒とした。

活性試験(*n*-ブタン脱水素反応): 常圧固定床流通式反応装置を用いて触媒量 0.25 g、反応温度 550 °C、WHSV 3.9 h⁻¹、試料供給モル比 *n*- C_4H_{10} : H_2 : He : H_2O = 1 : 1 : 3 : 3、全流速 50 mL min⁻¹ として反応を行った。反応前に 550 °C、1 h、40% H_2 で還元を行った後、550 °C、30 min のスチーミングを行った。

3. 結果と考察

以前報告した通り、 H_2PtCl_6 から調製した触媒 PtCu/m- Al_2O_3 (Cl) は、 γ - Al_2O_3 担持触媒よりも高い *n*-ブタン転化率、 $\text{C}_4^=$ 選択率を示した (Fig. 1)。しかし何れの触媒でも時間経過とともに転化率は緩やかに減少した。一方、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ から調製した PtCu/m- Al_2O_3 (NO_2) 触媒は、初期転化率は PtCu/m- Al_2O_3 (Cl) 触媒と同等であるものの、転化率の経時変化は非常に小さく、安定性の高い触

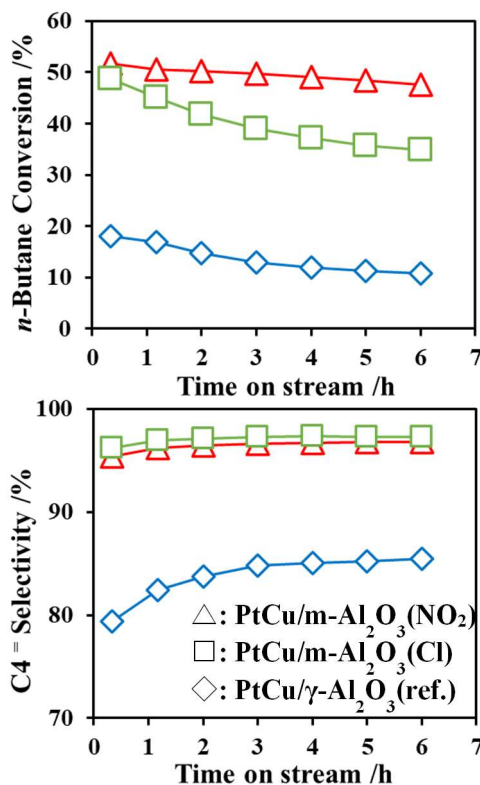


Fig. 1 担持 PtCu 触媒による *n*-ブタン脱水素反応

媒となった。また何れの触媒でも $\text{C}_4^=$ 選択率は高かった。

この経時安定性の違いを調べるために PtCu/m- Al_2O_3 (NO_2) を TEM 観察したところ、worm 状ではなく規則的なメソ孔を持つことがわかった (Fig. 2)。この特異な構造が高い経時安定性に寄与したと考えられる。

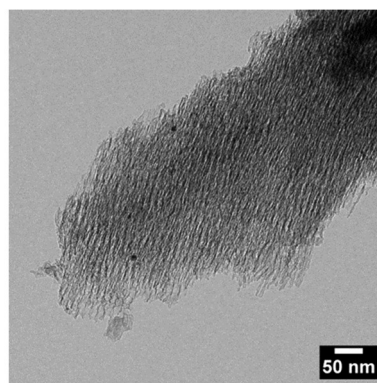


Fig. 2 PtCu/m- Al_2O_3 (NO_2) 触媒の TEM 像

- 1) P. Natarajana, H. A. Khana, S. Yoonc, K. D. Junga, J. Ind. Eng. Chem., 63, 380-390 (2018).
- 2) Y. Oshima, S. Kuchiki, M. Hirahara, H. Ogihara, H. Kurokawa, TOCAT 9, P1089, 2022, Fukuoka.

石炭灰成分を用いたゼオライトによる ポリエチレンの接触分解

(三重大院工¹・三重県工研²) 國枝昂希¹・田中柊真¹・Nguyen Hung¹・
松浦真也²・橋本忠範¹・石原 篤¹

1. 緒言

石炭灰はその多くがセメント原材料として利用されているが、ゼオライト製造にも用いることができる。しかし、ZSM-5 ゼオライト製造に関する報文は少ない。当研究室ではこれまで石炭灰の高温挙動を TEM および XRD を用いて検討してきた[1, 2]。また、接触分解触媒であるゼオライトの調製と反応性に関する研究を行ってきた[3]。そこで本研究では、ベトナム産石炭の中でゼオライトの調製に使用できる可能性がある Quang Ninh (QN)炭の灰成分に着目し、この灰の模擬成分存在下で ZSM-5 の調製を試みた。また、調製した ZSM-5 を用いて、低密度ポリエチレン (LDPE) の接触分解をキュリー・ポイント・パイロライザー (CPP) 法[3]を用いて検討し、灰成分を含まない従来法で調製した ZSM-5 (Conventional-ZSM-5、C-ZSM-5) との反応性の比較を行ったので報告する。

2. 実験

石炭灰成分を用いた ZSM-5 触媒(QNCA-ZSM-5)は、コロイダルシリカ、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、H₂O、テトラプロピルアンモニウムヒドロキサイド(TPAOH)、SiO₂ および Al₂O₃ 以外の QN 炭灰模擬成分として Fe₂O₃、CaCO₃、K₂CO₃、MgO、NH₄H₂PO₄、Na₂SO₄、TiO₂ を加えて水熱合成法で作製した。ステンレス製の密封乾燥容器を用い、恒温槽で 150~165°C、48~96 時間保持して結晶化を行い、その後乾燥させ、焼成を 550°C で 6 時間行った[4]。作製した触媒は NH₄(NO₃)を用いてカチオン交換を行った。触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD、窒素吸脱着測定、XRF、TG-DTA を行った。CPP 法による接触分解は 500°C のパイロフォイルに 0.2mg の LDPE と触媒 1.0mg を用いて行った。

3. 結果および考察

調製した ZSM-5 の XRD を測定した結果、結晶化温度 150°C、結晶化時間 48 時間においては QNCA-ZSM-5 と C-ZSM-5 のどちらの場合も SiO₂/Al₂O₃ 比 52 で ZSM-5 のピークが観察され、SiO₂/Al₂O₃ 比を 78、156 まで増加させるとピーク強度は向上した。結晶化温度 165°C、結晶化時間 96 時間においては、SiO₂/Al₂O₃ 比 26 でも ZSM-5 のピークが観察された。N₂ 吸脱着測定の結果、

SiO₂/Al₂O₃ 比が 52 では結晶化度が低いため表面積および細孔容積が SiO₂/Al₂O₃ 比が 78 および 156 の触媒に比べて低下した。QNCA-ZSM-5 でメソ細孔表面積および細孔容積の発達が確認でき、石炭灰成分、特に最後まで残存する Fe や Ti などの遷移金属が関係している可能性がある。

次に作製した ZSM-5 による LDPE の接触分解を行った。QNCA-ZSM-5 と C-ZSM-5 の両方で SiO₂/Al₂O₃ 比の増加にともない転化率が向上し、SiO₂/Al₂O₃ 比 78 で最大の転化率を示した。C5~C11 のガソリン留分が増加し、C1~C4 のガス生成物が減少した。また、QNCA-ZSM-5 で C-ZSM-5 より高い転化率が得られた。これらのことは石炭灰分を用いた場合にメソ細孔が発達したことと関連していると考えられる。SiO₂/Al₂O₃ 比 52 の QNCA-ZSM-5 および C-ZSM-5 では、ZSM-5 の結晶化度が低く、転化率が低下したと考えられる。SiO₂/Al₂O₃ 比が増加すると Olefin/Paraffin (O/P) 比が増加した。また、SiO₂/Al₂O₃ 比が 52 から 78 に増加する際に multi /single branch (m/s) 比と iso-/n-比が向上した。いずれも ZSM-5 結晶の成長と関連していると考えられる。QNCA-ZSM-5 と C-ZSM-5 を比較すると、前者で高い O/P 比と m/s 比が得られた。

4. まとめ

XRD の結果から QNCA-ZSM-5 と C-ZSM-5 はどちらも 150°C、48h の調製条件で、SiO₂/Al₂O₃ 比 52 のとき結晶が初めて生成し、SiO₂/Al₂O₃ 比 156 まで成長した。SiO₂/Al₂O₃ 比 78 で転化率は最大となり、156 ではやや低下した。石炭灰分組成の影響で QNCA-ZSM-5 ではメソ孔が発達し、LDPE の転化率およびガソリン留分が増加した。

[1] T. Hashimoto, Takai, Nguyen, Nomura, Ishihara, ACS Omega, 6, 1197-1204 (2021).

[2] H. Nguyen, M. Katou, Y. Tsuchimori, M. Nomura, T. Hashimoto, A. Ishihara, J. Jpn. Petrol. Inst., 66(3) 2023 in press.

[3] A. Ishihara, Fuel Processing Technology, 194, 106116 (2019).

[4] K. Mizuno, K. Mori, S. Matsuura, T. Hashimoto, A. Ishihara, Chem. Lett., 51(10), 2022, 1033.

ゲル骨格補強法を用いた ZSM-5 含有ミクロ-メソ 階層構造触媒による VGO の接触分解

(三重大院工) ○吉村智也・橋本忠範・石原 篤^{よしむらとも や はしもとただのり いしはら あつし}

1. 緒言

日本における石油製品の需要は低下する傾向にあるが、世界的にはガソリン需要は依然として高く、重質油の分解によるガソリン製造は重要なプロセスである。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[1-4]。それらを用いた階層構造触媒は、重質油の分解に有効であり、Y-およびβ-ゼオライトを用いた触媒は、ゼオライト単独やカオリン混合触媒と比べて高い活性を有することを報告した[5]。

本研究では、GSR 法シリカで多層化した ZSM-5 ゼオライト含有階層構造触媒を調製し、減圧軽油 (VGO) の接触分解をキュリー・ポイント・パイロライザー(CPP)法を用いて検討し、ゼオライトの種類による影響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、H-ZSM-5-ゼオライト (東ソー、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=24$) 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°C で保持し、ゲル骨格を補強した後乾燥した。焼成は乾燥空気流中、600°C 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。

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°C、VGO 0.2mg、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 ZSM-5 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ゼオライト単独と比較して、2 層および 3 層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、3 層階層触媒の細孔容積は 2 層階層触媒のそれと同等かそれより大きく、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。

ZSM-5 含有階層構造触媒を用いて VGO 接触分解を検討した。ZSM-5 を単独で使った場合、転化率は 27% であった。カオリン混合触媒、2 層および 3 層階層構造触媒を用いた場合、ゼオライトの含有量が少ないため、転化率が低下し、オレフィン選択性が高くなる傾向が見られた。ガス生成物の選択率は、ZSM-5 含有階層構造触媒の方が ZSM-5 単独よりも高く、前者で過分解が進行する傾向がみられた。ZSM-5 の含有量あたりの活性では ZSM-5 単独と比べて増加したが、カオリン混合触媒と比べると低下し、階層構造とするときに ZSM-5 の細孔入り口の一部閉塞が存在する可能性がある。このことは、これまで報告してきた Y-および β-ゼオライトを用いた階層構造触媒の結果[5]と異なり、ZSM-5 の小さい細孔径と関係していると考えられる。一方、芳香族の選択性では、3 層の階層構造とすることでキシレン混合物中の p-キシレン選択性が向上していることが分かり、ミクロ孔のわずかな閉塞やミクロ孔外部の酸点のシリカによる被覆がこれに関係している可能性が示唆された。ZSM-5 含有階層構造触媒では、RON 値が ZSM-5 単独よりも高く、前者でオレフィン選択性が高いためと考えられる。

4. まとめ

ZSM-5 を用いて 2 層および 3 層に階層構造化することで転化率が低下したが、3 層階層構造触媒では芳香族中の p-キシレン選択性が向上した。

- 1) K. Mizuno, K. Mori, S. Matsuura, T. Hashimoto, A. Ishihara, Chem. Lett., 2022, 51(10), p.1033–1036.
- 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.
- 5) 水野、橋本、石原、石油石油化学討論会、2022 年長野大会要旨集

Oral presentation

C08-C09

Chair: Toshiyuki Yokoi (Tokyo Inst. of Technology)

Tue. May 30, 2023 2:15 PM - 3:15 PM Room-C (Zuiun)

[C08] Lactic acid production from glucose over heterogeneous catalysts under base-free conditions

Daichi Hata¹, Takeshi Aihara¹, Hiroki Makiura^{1,2,3}, ○Tetsuya Shishido^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. ReHES, 3. ESICB)

2:15 PM - 2:45 PM

[C09] Development of solid acid catalysts for synthesis of useful chemicals from saccharides

○Ryoichi Otomo¹ (1. Hokkaido University)

2:45 PM - 3:15 PM

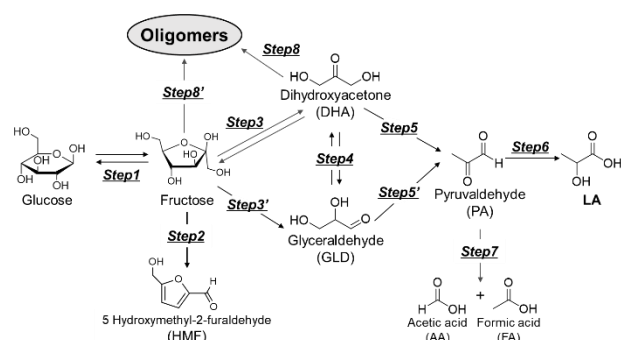
不均一系触媒によるグルコースからの乳酸一段合成

(都立大府都市環境*・都立大水素社会構築セ**・京大 ESICB***)

はた だい ち 大地*・相原 健司・*三浦 大樹****・○矢戸 哲也****

1. 緒言

乳酸(LA: Lactic acid)は生分解性プラスチックを含む様々な化成品の重要な合成原料である。現在 LA は、単糖類の発酵あるいはアルデヒドとシアン酸より乳酸ニトリル、乳酸メチルエステルを経る合成法により工業的に製造されている¹⁾。しかし、これらの方法は工程が多段階であることや高温・高圧下での反応であることなどの課題があるため、よりグリーンかつ高効率・低コストな製造法の開発が求められている。その一つとして固体触媒による Glucose から LA への一段合成法が検討されている。しかし、Glucose から LA を一段でかつ高収率で得るためには、異性化 (Step 1), レトロアルドール (Step 3, 3'), 脱水 (Step 5, 5'), 水和・転位 (Step 6) の異性化を含む多段階の酸塩基反応を効率的・選択的に進行させることが可能な高度に酸塩基性を制御した触媒の設計が必要となる(Scheme 1)²⁾。



Scheme 1 Reaction pathway of glucose to LA

本研究では、Glucose から LA への一段での選択的変換について、種々の金属酸化物や水酸化物を用いて検討を行なったところ Y_2O_3 が比較的穏和な条件で NaOH などの強塩基を加えることなく高い収率で LA を与えること、 Y_2O_3 を SiO_2 に担持させることによって乳酸収率が向上することを見出した。また、 Y_2O_3 および Y_2O_3/SiO_2 触媒の酸塩基性と活性・選択性について考察を行った。

2. 実験

$Y(OH)_3$ は硝酸イットリウム(III)・n 水和物から沈殿法により合成した。 Y_2O_3 は、 $Y(OH)_3$ を空气中、773K で 3 時間焼成することにより調製した。

Y_2O_3/SiO_2 は、硝酸イットリウム (III)・n 水和物の水溶液を用いた含浸法により調製した。含浸後、空气中、773K で 3 時間焼成し触媒を得た。

反応は、テフロン製内筒を備えたステンレス製オートクレーブを用いて所定の温度で行った。生成物は HPLC で分析した。

3. 結果と考察

Fig.1 に様々な金属酸化物を用いたグルコースの変換反応を 473 K で行った際の生成物収率と塩基点と酸点の合計に対する塩基点の割合を示す。

主な生成物として、LA, Pyruvaldehyde (PA), Dihydroxyacetone (DHA), Glyceraldehyde (GLD), Fructose, 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) が得られた。検討した中では MgO , Y_2O_3 , ZnO を用いた時に、比較的高い収率で LA と DHA が得られた。中でも、LA 及び中間生成物(PA, DHA, GLD, Fructose)の合計収率は Y_2O_3 が最も高かった。 MgO , Y_2O_3 , ZnO は、塩基点が多く存在することから、これらの結果は塩基点が LA の形成に重要な役割を担っていることを示している。一方、酸点を多く有する酸化物 (Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5) では、HMF が多く生成したのに対して LA 収率は低かった。 SiO_2 の場合、Fructose およびオリゴマーが多く生成し、LA や HMF の収率は低かった。

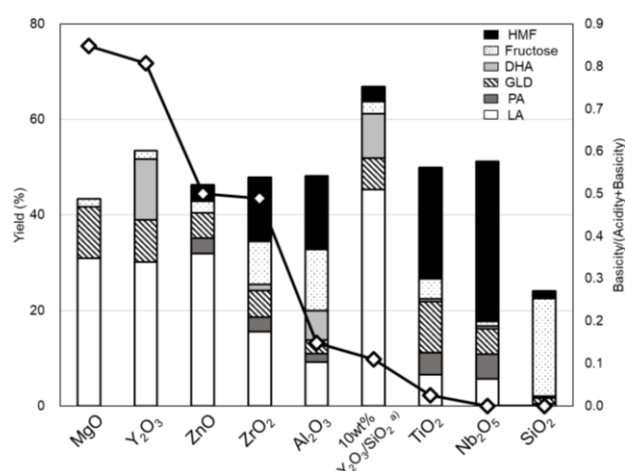


Fig. 1 Glucose conversion on various metal oxides. Conditions: Glucose 1 mmol, H_2O 10 mL, 473 K, 0.5 h, Under 1 MPa Ar, Catalyst 50 mg, a) 200 mg

検討した触媒では 10wt% Y_2O_3/SiO_2 が最も高い

LA 収率 (45%) を与えた。Y₂O₃ には幅広い強度分布を持つ塩基点が存在する。また SiO₂ に Y₂O₃ を担持すると、ルイス酸点が新たに発現した³⁾。これらの結果は、酸点と塩基点が協奏的に機能することによって LA 収率が向上することを示唆している。

次に触媒の酸塩基性が反応の各素過程に与える影響を評価するために中間生成物である DHA と PA を基質として反応を行った。

PA を基質とした場合、Y₂O₃ や MgO などの塩基性金属酸化物触媒は、反応温度 363K でも高い収率で LA を生成した。一方、ZrO₂、TiO₂、Nb₂O₅、SiO₂ では、PA 転化率が低く、LA 収率は低かった。この結果は、PA から LA への変換 (Step 6) が塩基点でスムーズに進行することを示唆している。

反応温度 363 K で DHA を基質としたとき、Y₂O₃ や MgO は、Fructose を多く生成した。これは、塩基点によって優先的にアルドール縮合が進行したことを示している。また、塩基強度が強い MgO では、オリゴマーも多く生成した。これは、強塩基点では、オリゴマー化 (Step 8 および/または 8') が進行しやすいことを示唆している。一方、Nb₂O₅ および TiO₂ では、DHA の脱水反応 (Step 5) により PA が主に生成し、LA も少量生成した。

反応温度 423 K では LA、オリゴマーが多く生成し、特に Y₂O₃ についてオリゴマーの生成が著しく増加した。オリゴマー化 (Step 8 および/または 8')、レトロアルドール反応 (Step 3)、DHA の脱水 (Step 5) は競合反応であり、DHA 濃度が高い場合はオリゴマー化が優先的に進行したと考えられる。Nb₂O₅ と TiO₂ では、LA と PA の収率が著しく向上した。TiO₂ では、DHA 転化率 98% で LA と PA の収率 53%、21% であり LA が多く生成したのに対して、Nb₂O₅ では、DHA 転化率 100% で LA と PA の収率が 35%、51% であり PA が多く生成した。これらの結果から、Nb₂O₅ では DHA から PA への変換が相対的に早く、TiO₂ では PA から LA への変換が相対的に早いことがわかった。これは、TiO₂ と Nb₂O₅ では、ルイス酸点の強度が異なることを反映していると考えられる。ZrO₂ の場合、表面に酸点と塩基点が共存しており⁴⁾、LA、PA、Fructose が生成した。

これらの結果から、1) DHA から PA への脱水反応 (Step 5) は酸点で進行する、2) PA から LA への変換 (Step 6) は酸・塩基点のいずれでも信仰するが、酸点より塩基点の方が進行しやすい、3) オリゴマー化は強塩基点で進行すると考えられる。したがって、Glucose から LA への効率的な変

換には、適度な強度を有する酸点と塩基点の両者が協奏的に機能することが必要と考えられる。

そこで次に Y₂O₃ と TiO₂ あるいは Nb₂O₅ を物理混合 (重量比 1:1) した触媒を用いて反応を行ったところ、LA 収率は、それぞれの酸化物を単独で用いた場合と比較して低下し、オリゴマー化の比率が増加した。一方、Y₂O₃/SiO₂ では、Y₂O₃ と比較して LA 収率が大きく向上し (触媒重量基準で約 1.5 倍、Y₂O₃ 基準で約 15 倍)、オリゴマー化が抑制された。これは、Y₂O₃/SiO₂ 表面で酸・塩基点が協奏的に機能することで PA からの水和及び DHA の脱反応 (Step 5, 6) がスムーズに進行したためと考えられる。

Y₂O₃/SiO₂ 表面の Y 種の局所構造を Y K-edge XAFS スペクトルにより解析したところ Y(OH)₃ の微粒子が SiO₂ 上に高分散状態で存在していることが分かった。また、IR や CO₂-および NH₃-TPD によるキャラクタリゼーションをもとに水共存下で、Y₂O₃/SiO₂ 表面の Y(OH)₃ 微粒子がブレンステッド塩基として、さらに Y(OH)₃ 微粒子と SiO₂ 界面に弱いブレンステッド酸点が発現し、これらの酸塩基点が Glucose から LA への転換反応の各ステップに対して協奏的に機能していると推定した (Fig. 2)。ここで、比較的強度の弱いブレンステッド塩基点が発現することによってオリゴマー化が抑制されたと考えられる。

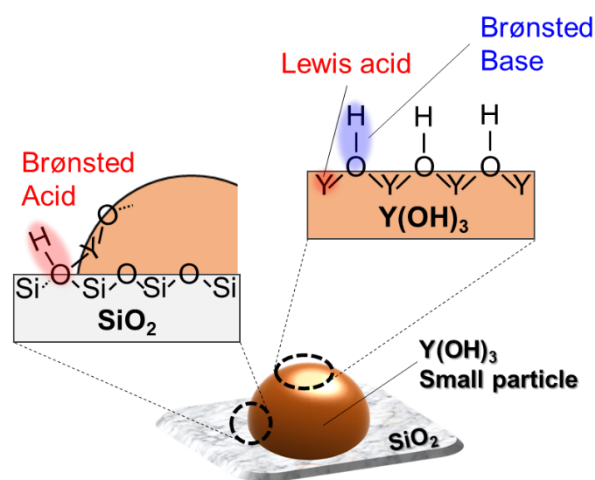


Fig. 2 Model structure of Y₂O₃/SiO₂

- 1) R. De Clercq, M. Dusselier, B. F. Sels, *Green Chem.*, **19**, 5012 (2017).
- 2) M. Dusselier, P. Van Wouwe, A. Dewaele, E. Makshina, B. F. Sels, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1415 (2013).
- 3) D. Hata, T. Aihara, Takeshi, H. Miura, T. Shishido, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **64**, 280 (2021).
- 4) H. Miura, K. Nakahara, T. Kitajima, T. Shishido, *ACS Omega*, **2**, 6167 (2017).

糖類から有用化学品を得るための固体酸触媒の開発

(北海道大) ○おともりょういち
大友 亮一

1. 緒言

植物バイオマスを再生可能な炭素資源として有効利用し、化学品を合成することが望まれている。これを実現するためには、既存の石油精製・石油化学のものとは異なる化学合成の技術・プロセスが必要とされ、特に高性能な触媒が不可欠である。植物バイオマスは酸素が豊富であるため、酸素官能基の量を調節し、酸素官能基を反応点として選択的に化学反応を促進する機能が触媒に求められる。このような背景がある中で、これまで高性能な触媒が数多く開発されてきている。しかし、それらの中には入手性や経済性などの観点から実用性が備わっていないものが少なからずあった。

そこで我々は、独自の料設計や合成方法に基づいて、糖類から有用化学品を合成するための実用性を兼ね備えた高性能な固体酸触媒の開発に取り組んできた。ここでは、対象とする化学反応の種類ごとに分けて概要を述べる。

2. 糖類からのフルフラール類の合成

グルコースは植物バイオマスの主成分であるセルロースのモノマーであり、最も豊富に存在する単糖である。グルコースから、プラスチックモノマー原料などとして期待されている5-ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）を合成することができる。グルコースをより反応性の高いフルクトースに異性化し、フルクトースを脱水することによって HMF が得られる。異性化には平衡制約があるため、異性化と脱水を同時に促進してワンポットでグルコースから HMF を合成することが効果的である。しかし、各反応を促進するための2種類の触媒を単純に混合するだけでは多様な副反応が併発するため、高い HMF 収率を得ることはできていなかった。我々は、高温焼成された Beta ゼオライトが Lewis 酸点と Brønsted 酸点の両方を有し、それぞれが異性化、脱水を促進することにより単独でグルコースを HMF にワンポット変換するための二元機能固体酸触媒となることを見出した (Fig. 1)。^{1,2)}

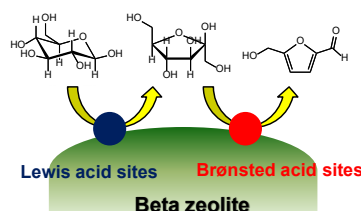


Fig. 1 Conversion of glucose to HMF over bifunctional Beta zeolite.

Beta ゼオライトの従来合成法では有機構造規定剤（OSDA）が用いられ、その合成コストの大半が OSDA によるものであった。このため、OSDA を用いずに Beta ゼオライトを合成する方法が開発された。³⁾ しかし、OSDA を用いない合成法ではゼオライトの収率が 30%未満にとどまっていた。我々は反応性の穏やかなコロイダルシリカを用い、母ゲルの Si/Al 比、アルカリ量を調節することによってゼオライトの結晶化速度を制御し、OSDA を用いない条件においても Beta ゼオライトを最大約 80%の高収率で得られる合成法を開発した (Fig. 2)。⁴⁾

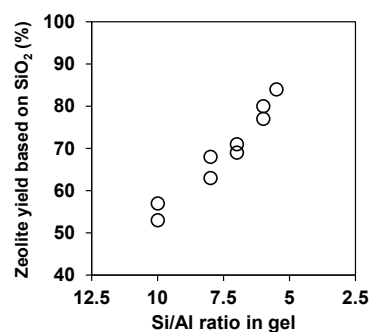


Fig. 2 Effect of Si/Al ratio in precursor gel on the crystallization of OSDA-free Beta zeolite.

この合成法で得られた Beta ゼオライトは酸点全体の密度が高く、その内の Lewis 酸点と Brønsted 酸点の割合を焼成によって制御することで、70%以上の高収率でグルコースから HMF を合成することに成功した。⁵⁾

3. 多価アルコールの脱水

多糖類の水素化分解によって得られるソルビトールを脱水すると、プラスチックモノマーや医薬品原料となるイソソルビドが得られる。現在、その合成には主に硫酸が用いられており、これに替わる固体酸触媒が望まれている。我々は、Brønsted 酸点の密度が小さな Beta ゼオライトが水溶液中でのソルビトールの脱水反応に対して高活性を示すことを見出した。⁶⁾ この Beta ゼオライトは酸点の密度が小さいため表面が疎水的となっており、水による失活が穏やかであるために水中でも高活性を示し、耐久性も高いことを明らかにした。

さらに、酸による脱アルミニウムにより Brønsted 酸点の密度を調節した MCM-68 ゼオライトが Beta ゼオライトを上回る高い活性を示すことを見出した。⁷⁾ Pyridine (Py) および 2,6-di-*tert*-butylpyridine (DTBPy) を組み合わせて用いることで、MCM-68 ゼオライトの複雑な骨格内での酸点位置の分布を分光学的に推定する方法を考案し、ソルビトールの脱水反応に対して高活性を示す酸点の位置を推定した (Fig. 3)。

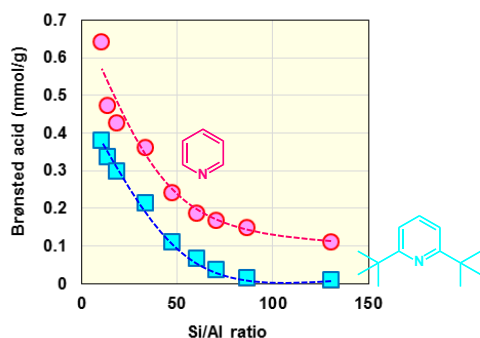


Fig. 3 The number of Brønsted acid sites on MCM-68 with different Si/Al ratios probed by Py and DTBPy.

C3 多価アルコールの気相脱水反応についても検討し、リン酸ホウ素が既存の固体酸触媒と比べてプロピレングリコールの脱水反応に対して高活性かつ長寿命な触媒としてはたらくことも見出した。⁸⁾

4. フルフラール類の高付加価値化学品への変換

フルフラールなどを有用で付加価値の高い化学品に誘導化するための触媒の開発にも取り組んできた。その中で、低原子価チタン酸化物の一つである Ti_2O_3 がフルフラールのアセタール化を選択的に促進することを見出した。同条件で TiO_2 は移動水素化を促進し、同じチタン酸化物でもあってもチタンの原子価の異なる酸化物では触媒特性が異なることを明らか

にした (Fig. 4)。

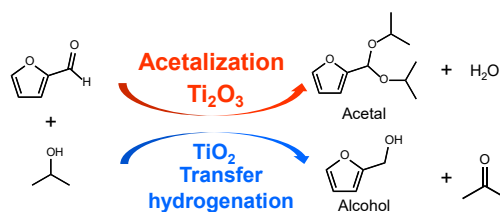


Fig. 4 Catalytic performance of Ti_2O_3 and TiO_2 for reaction of furfural with 2-propanol.

従来法で合成された Ti_2O_3 は比表面積が極端に小さく、活性が十分ではなかった。そこで、低原子価チタン酸化物の新しい合成法を確立し、この方法によって合成された Ti_2O_3 ナノ粒子がフルフラールのアセタール化に対して高い活性・選択性を両立した固体酸触媒になることを見出した。⁹⁾ 低原子価チタン酸化物の従来合成法は生成物に異種元素が混入することが懸念されたが、新たに開発した合成法は異種元素の原料を用いないために原理的に不純物が混入しない画期的な方法である。

- 1) R. Otomo, T. Yokoi, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Appl. Catal. A*, **2014**, 470, 318.
- 2) R. Otomo, T. Tatsumi, T. Yokoi, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 4001.
- 3) B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4533.
- 4) R. Otomo, T. Yokoi, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2016**, 224, 155.
- 5) R. Otomo, T. Yokoi, T. Tatsumi, *ChemCatChem*, **2015**, 7, 4180.
- 6) R. Otomo, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Appl. Catal. A*, **2015**, 505, 28.
- 7) R. Otomo, T. Nishitoba, R. Osuga, Y. Kunitake, Y. Kamiya, T. Tatsumi, T. Yokoi, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 1180.
- 8) R. Otomo, C. Yamaguchi, D. Iwaisako, S. Oyamada, Y. Kamiya, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 3027.
- 9) M. Nagao, S. Misu, J. Hirayama, R. Otomo, Y. Kamiya, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, 2539.

Oral presentation

A13-A15

Chair: Shohei Tada (Hokkaido Univ.)

Tue. May 30, 2023 3:30 PM - 4:30 PM Room-A (Fukuju)

[A13] Development of technology for synthesis of carbonates, carbamates, and urea derivatives using carbon dioxide

○Katsuhiko Takeuchi¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
3:30 PM - 4:00 PM

[A14] Synthesis of glycerol carbonate from CO₂ and glycerol using CaO as dehydrating agent

○Katsuhiko Takeuchi¹, Kazuhiro Matsumoto¹, Norihisa Fukaya¹, Kazuhiko Sato¹, Jun-Chul Choi¹
(1. AIST)
4:00 PM - 4:15 PM

[A15] Selective hydrogenation of CO₂ to CO over metal phosphides

○Tetsuya Shishido^{1,2,3}, Kazuma Fukuda¹, Mingjie Li¹, Hiroki Miura^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. ReHES, 3. ESICB)
4:15 PM - 4:30 PM

二酸化炭素を用いたカーボネート，カルバメート，および尿素誘導体合成技術の開発

（産業技術総合研究所）^{たけうち かつひこ} 竹内 勝彦

1. 緒言

我が国の地球温暖化対策計画で掲げられている「2050 年までのカーボンニュートラルの実現」を達成するため、様々な対策が取られている。特に、火力発電所から排出される CO₂ 量は我が国の CO₂ 総排出量の約 3 割を占めていることから、その削減対策は最重要課題とされている。また、石油は燃焼することにより CO₂ を排出することから、カーボンリサイクル技術の確立が早急な課題である。そのような観点から、CO₂ を原料として化学品を合成する CO₂ 有効利用技術が着目されている。しかし、この技術によって実際に CO₂ 排出量を削減するためには、環境調和性と効率を両立した基幹化学品合成法を確立する必要がある。以上の背景を踏まえ、①余剰バイオマス資源と CO₂ を原料とした有用化学品合成^[1]、②1 気圧 CO₂ を利用した有用化学品合成^[2,3]、③火力発電所排気ガスを直接利用した有用化学品合成^[4,5]について研究を行い、カーボネート、カルバメート、および尿素誘導体などを CO₂ から効率的に合成することに成功した。以下、それぞれの研究項目について詳細を説明する。

2. 余剰バイオマス資源と CO₂ を原料とした有用化学品合成

CO₂ 排出削減を早急に実現するためには、従来の CO₂ 排出源ごとの個別的な改善ではなく、その相乗効果による効率的な CO₂ 削減法の開発が必要である。本研究では、繰り返し使用が可能な再生可能脱水剤を用いて、余剰バイオマス資源であるグリセロールと CO₂ からポリウレタンやポリカーボネートの原料となるグリセロールカーボネートを合成する反応の開発を行なった^[1]。

まず、蓄熱材料として可逆的に脱水反応を起こすことが知られている化学吸着脱水剤である CaO をグリセロールと CO₂ からのグリセロールカーボネート合成に用いたところ、高い選択性で生成物を与えた（表 1、Entry 1）。反応時間の延長では

収率が頭打ちとなったため（表 1、Entries 2-3）、収率の向上を期待して CaO の当量を増加させたが、CaO の固化によって攪拌が停止し、反応がほとんど進行しなくなった（表 1、Entry 4）。そこで、攪拌翼を備えた機械攪拌装置を使用したところ、反応が効率的に進行する用になった（表 1、Entry 5）。最終的に、CaO を 20 当量、反応時間 48 時間、反応温度 170 °C という反応条件にて、収率 80%（単離収率 72%）でグリセロールカーボネートを得ることに成功した（表 1、Entry 6）。グリセリンの炭素原子は光合成によって大気中の CO₂ が固定化されたものであることを踏まえると、本手法で製造したグリセロールカーボネートは化石資源由来の炭素を全く含まない再生可能資源利用 100%の化学品といえる。

表 1. グリセロールカーボネートの合成

OCC(O)CO + CO₂ $\xrightarrow[\text{Temp., Time}]{\text{CaO, Zn(OTf)}_2 \text{ (5 mol\%), phen (15 mol\%), NMP (3 mL)}}$ OCC1OC(=O)O1
(0.5 mmol) (5 MPa) **Stirring method**

Entry	CaO (mmol)	Stirring method	Time (h)	Temp. (°C)	NMR Yield (%)
1	5	Magnetic stirring	16	180	43
2	5	Magnetic stirring	64	180	64
3	5	Magnetic stirring	72	180	54
4	7	Magnetic stirring	64	180	1 ^a
5	7	Mechanical stirring	16	180	52
6	10	Mechanical stirring	48	170	80 (72) ^b

^aCaO had solidified together with the magnetic stirrer bar. ^bIsolated yield.

3. 1 気圧 CO₂ を利用した有用化学品合成

現状排出される CO₂ の規模を考慮すれば、ギ酸やポリウレタン原料などの大量生産されている基幹化学品を CCU のターゲットとすべきことは明らかである。しかし、トンスケールで合成されている基幹化学品の原料に CO₂ を用いる場合、安全性や耐圧性の観点から、CO₂ の圧力はより低圧であることが望ましい。そこで、本研究では、1 気圧の CO₂ を利用可能なギ酸誘導体およびポリウレタン原料合成法の開発を行った^[2,3]。

(1) 1 気圧 CO₂ からのギ酸誘導体合成

CO₂ から有用化学品であるギ酸やギ酸塩、ギ酸シリルを合成する反応は、1980 年代から精力的に研究が進められきた^[6]。当初はロジウムなどの貴金属系の遷移金属錯体触媒が必須であったが、近年では銅や鉄などのより安価な金属を用いた例が報告されるようになった^[7]。一方、我々は高い π 電子吸引性を示すホスファアルケン部位を導入した PNP ピンサー型配位子 BPEP (bis(phosphaethenyl)pyridine) を有するカチオン性銅(I)錯体[Cu(BPEP)][PF₆] (**1**)を開発した (図 1 上)。この銅錯体 **1** はホスファアルケンの π 電子吸引性により、既存の銅錯体より著しく強いルイス酸性を示す。そして、この銅錯体 **1** を CO₂ ヒドロシリル化の触媒として用いることで、常温・1 気圧という温和な反応条件で CO₂ からギ酸シリルを合成することに成功した (図 1 下)。

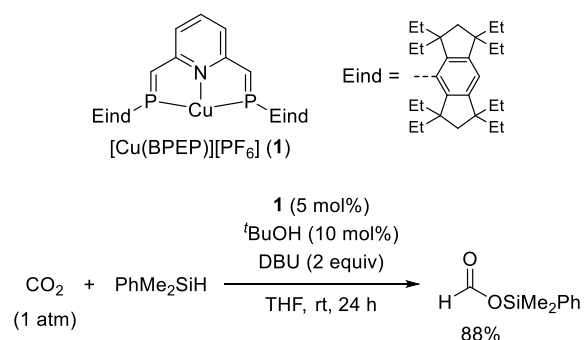


図 1. 銅錯体 **1** を触媒とした 1 気圧 CO₂ を原料としたギ酸シリル合成反応の概要

(2) 1 気圧 CO₂ からのポリウレタン原料合成

ポリウレタン原料であるイソシアネートは、毒性の高いホスゲンを使用して工業的に製造されており、その代替法としてカルバミン酸エステル (RNHCOOR') を CO₂ から合成し、その熱分解によってイソシアネートを製造する手法が提案されている^[8]。これを踏まえ、これまでに我々は、再生可能反応剤である Si(OMe)₄ と Zn(OAc)₂/1,10-phenanthroline (phen)触媒を利用した CO₂ から実質的に水のみが副生成物となる環境調和型カルバミン酸エステルを報告したが、反応圧力の高さと反応時間の長さが工業化への課題とされてきた。

そこで、本研究では、このカルバミン酸エステル合成反応について、実験・計算の両面から反応機構解析を実施し、その反応条件の改善を

図った。まず、基質であるアミン、CO₂ と Zn(OAc)₂/phen 触媒との反応で生成する亜鉛カルバメート錯体中間体(phen)Zn(OAc)(OC(O)NHPh) (**2**)の単離に成功した (図 2 上)。さらに、錯体 **2** が Si(OMe)₄ と反応して 5 配位ケイ素中間体を形成する過程が律速段階であることを明らかにした。そして、この律速段階の効率化を志向して、過剰量の Si(OMe)₄ の使用、5 配位ケイ素中間体の生成を促す KOMe の添加といった反応系の改良を行った。その結果、1 気圧 CO₂ が利用可能となり、反応時間も大幅に短縮することにも成功した (図 2 下)。本反応は、種々の脂肪族・芳香族カルバミン酸エステルに加え、工業的に重要なポリウレタン原料となるビスカルバミン酸エステルについても適用可能であった。

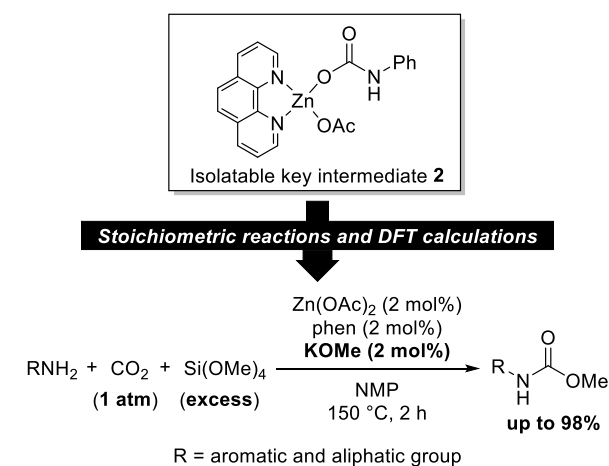


図 2. 1 気圧 CO₂ を原料としたカルバミン酸エステル合成反応の概要

4. 火力発電所排気ガスを直接利用した有用化学品合成

世界的気候変動の主要原因と考えられている人為的に排出される CO₂ の中で、火力発電所、セメント工場、製鉄所などから排出される排気ガス中の CO₂ は非常に大きな割合を占めている。しかし、これらの排気ガス中の CO₂ は低濃度であり、不純物も多く含むため、有用化学品合成に使用するためにはその精製・濃縮・圧縮が必要であった。そこで、本研究では、CO₂ とアミンとの反応で生成するカルバミン酸塩に着目し、これを中間原料として活用することで、石炭火力発電所排出ガスに相当する低濃度、低品質な CO₂ を濃縮・圧縮・精製することなく、尿素誘導体やカルバミン酸エステルなどの有用化学品に変換する技術の開発に取り組んだ。

（１）尿素誘導体の合成

エタノール中でエチレンジアミンに石炭火力発電所排出ガスの模擬排ガス（CO₂: 15 vol %, CO: 300 ppm, SO₂: 500 ppm, NO₂: 500 ppm, N₂: balance）を作用させたところ、エチレンジアミンと CO₂ とが 1:1 で反応したカルバミン酸塩がほぼ定量的に生成することを見出した（図 3）。続いて、このカルバミン酸塩に、DMI 中、チタン錯体触媒 Cp₂Ti(OTf)₂ を作用させることで、塗料や農薬原料などとして利用されるエチレンウレアが定量的に合成することに成功した（図 3）。本反応は種々の環状・非環状の尿素誘導体合成に適用可能であった。さらに、CO₂ 吸着工程に DMI を使用することで、ワンポットで尿素誘導体を合成することも可能であった。

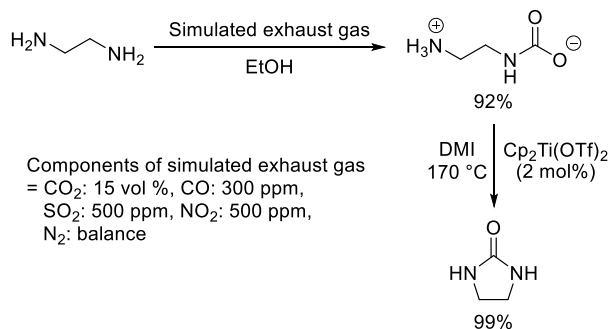


図 3. 低濃度・低品質 CO₂ を原料とした尿素誘導体合成反応の概要

（２）カルバミン酸エステルの合成

NMP 中、ヘキシルアミン、ブタノール、DBU の混合物に石炭火力発電所排出ガスの模擬排ガス（CO₂: 15 vol %, CO: 300 ppm, SO₂: 500 ppm, NO₂: 500 ppm, N₂: balance）を吹き込むと、カルバミン酸 DBU 塩[DBUH][HexNHCOO]とブチルカーボネート DBU 塩[DBUH][ⁿBuOCO]が生成し、15 分のバブリングでアミンに対して約 2 当量の CO₂ を溶液中に捕集できることを明らかにした。続いて、再生可能反応剤であるチタンテトラブトキシドを加えて加熱すると、ヘキシルカルバミン酸メチルエステルが収率 90% で得られた。本反応は、種々の脂肪族・芳香族カルバミン酸エステルに加え、工業的に重要なポリウレタン原料であるビスカルバミン酸エステルの合成にも適用可能である。

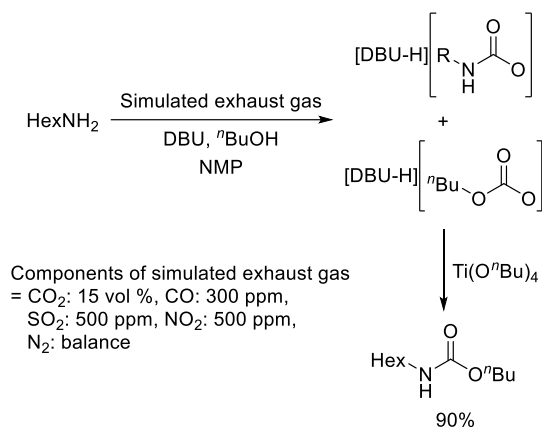


図 4. 低濃度・低品質 CO₂ を原料としたカルバミン酸エステル合成反応の概要

・謝辞

本研究成果は、「科研費若手 B」「NEDO 先導研究プログラム/未踏チャレンジ 2050」、「カーボンリサイクルファンド 2020 年度研究助成」、「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] K. Takeuchi, K. Matsumoto, N. Fukaya, K. Sato, J.-C. Choi, *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202200212.
- [2] K. Takeuchi, Y. Tanaka, I. Tanigawa, F. Ozawa, J. C. Choi, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 3630.
- [3] K. Takeuchi, M. Y. Chen, H. Y. Yuan, H. Koizumi, K. Matsumoto, N. Fukaya, Y. K. Choe, S. Shigeyasu, S. Matsumoto, S. Hamura, J. C. Choi, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 18066.
- [4] H. Koizumi, K. Takeuchi, K. Matsumoto, N. Fukaya, K. Sato, M. Uchida, S. Matsumoto, S. Hamura, J. Choi, *Commun. Chem.* **2021**, *4*, 66.
- [5] H. Koizumi, K. Takeuchi, K. Matsumoto, N. Fukaya, K. Sato, M. Uchida, S. Matsumoto, S. Hamura, J.-C. Choi, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 5507.
- [6] W. H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, E. Fujita, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12936.
- [7] (a) S. Coufourier, S. Gaillard, G. Clet, C. Serre, M. Daturi, J.-L. Renaud, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4977; (b) K. Motokura, D. Kashiwame, N. Takahashi, A. Miyaji and T. Baba, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10030; (c) L. Zhang, J. Cheng and Z. Hou, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4782.

CaO を脱水剤として使用した CO₂ とグリセロールからの グリセロールカーボネートの合成

（産業技術総合研究所）

○^{たけうち}竹内 ^{かつひこ}勝彦・^{まつもと}松本 ^{かずひろ}和弘・^{ふかや}深谷 ^{のりひさ}訓久・^{さとう}佐藤 ^{かずひこ}一彦・^{ちゅう}崔 ^{じゅんてつ}準哲

1. 緒言

「2050 年カーボンニュートラル」を実現するために様々な対策が進められている。しかし、その実現のためには、従来の CO₂ 排出源ごとの個別的な改善ではなく、その相乗効果による効率的な CO₂ 削減法の開発が必要である。本研究では、繰り返し使用が可能な再生可能脱水剤を用いて、余剰バイオマス資源であるグリセロールと CO₂ からポリウレタンやポリカーボネートの原料となるグリセロールカーボネートを合成する反応の開発を行なった。その結果、Zn(OTf)₂/phen 触媒存在下、再生可能脱水剤である CaO を用いて、グリセロールカーボネートを高収率で得られることを見出した^[1]。

2. 実験

10 mL オートクレープにグリセロール (0.5 mmol)、脱水剤、*N*-メチルピロリドン (NMP, 3 mL)、Zn(OTf)₂ (5 mol%)、phen (15 mol%) を入れ、CO₂ (3~5 MPa) を加えて加熱した後、¹H NMR でグリセロールカーボネートの収率を算出した。

3. 結果および考察

まず、我々が以前報告した CaC₂ を脱水剤として用いたグリセロールと CO₂ からのグリセロールカーボネート合成の反応条件^[2]を参考にして、再生可能な脱水剤の探索を行った (表 1)。その結果、MS4A、K₂CO₃、CaSO₄、CaSO₄·0.5H₂O、MgO はほとんど生成物を与えず、グリセロールの分解のみが見られた (表 1, Entries 1-5)。一方、蓄熱材料として可逆的に脱水反応を起こすことが知られている化学吸着脱水剤である CaO は、高い選択性でグリセロールカーボネートを与えた (表 1, Entry 6)。

そこで、この反応条件を元に最適反応条件の探索を行なった (表 2)。まず、CO₂ 圧を 5 MPa に増加させたところ、収率がわずかに向上した (表 2, Entry 1)。続いて、反応時間を延長すると 64 時間までは収率が向上したが、それ以上反応を続けると収率の低下が見られた (表 2, Entries 2-5)。次に、CaO の添加量を増加させたが CaO の固化によって攪拌が

停止し、反応がほとんど進行しなくなった (表 2, Entry 5)。そこで、攪拌翼を備えた機械攪拌装置を使用したところ、反応が効率的に進行するようになった (表 2, Entries 6-8)。最終的に、CaO を 20 当量、反応時間 48 時間、反応温度 170 °C という反応条件にて、収率 80% (単離収率 72%) でグリセロールカーボネートを得ることに成功した。

表 1. 脱水剤の探索

$\text{HOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{NMP (3 mL), 180 }^\circ\text{C, 16 h}]{\text{Dehydrating agent (5 mmol), Zn(OTf)}_2 \text{ (5 mol\%), phen (15 mol\%)}} \text{HOCH}_2\text{CH(O)CH}_2\text{O}$			
Entry	Dehydrating agent	Conv. (%)	NMR yield (%)
1	MS4A	18	6
2	K ₂ CO ₃	69	2
3	CaSO ₄	10	4
4	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	11	1
5	MgO	30	0
6	CaO	40	40

表 2. 最適反応条件の探索

$\text{HOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{NMP (3 mL), Temp., Time, Stirring method}]{\text{CaO, Zn(OTf)}_2 \text{ (5 mol\%), phen (15 mol\%)}} \text{HOCH}_2\text{CH(O)CH}_2\text{O}$					
Entry	CaO (mmol)	Stirring method	Time (h)	Temp. (°C)	NMR Yield (%)
1	5	Magnetic stirring	16	180	43
2	5	Magnetic stirring	48	180	58
3	5	Magnetic stirring	64	180	64
4	5	Magnetic stirring	72	180	54
5	7	Magnetic stirring	64	180	1 ^a
6	7	Mechanical stirring	16	180	52
7	10	Mechanical stirring	16	180	62
8	10	Mechanical stirring	48	170	80 (72) ^b

^aCaO had solidified together with the magnetic stirrer bar. ^bIsolated yield.

・謝辞

本研究成果はカーボンリサイクルファンド 2020 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] K. Takeuchi, K. Matsumoto, N. Fukaya, K. Sato, J.-C. Choi, *Asian J. Org. Chem.* **2022**, 11, e202200212.
- [2] Q. Zhang, H. Y. Yuan, X. T. Lin, N. Fukaya, T. Fujitani, K. Sato, J. C. Choi, *Green Chem.* **2020**, 22, 4231.

金属リン化物による CO₂ 水素化 — 選択的 CO 生成の機構 —

(都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・京大 ESICB***)

○ 矢野 哲也***・ 福田 一真*・ Minjie Li*・ 三浦 大樹****

1. 緒言

常圧付近での CO₂ 水素化反応ではメタン生成反応 (サバティエ反応: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) および CO 生成反応 (逆水性ガスシフト反応: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) が進行する。担持 Rh 触媒では CH₄ が選択的に生成することがこれまでに多く報告されている¹⁾。一方、我々は、担持 Rh 触媒にリンを添加することで、CO が選択的に生成することを見出した^{2,3)}。本研究では速度論的検討ならびに H₂-D₂ 交換反応によって、リンが CO₂ 水素化の選択性に与える影響を検討した。

2. 実験

Rh/TiO₂ 触媒は含浸法により調製した。リン添加触媒は、共含浸法により調製した (Rh-3P/TiO₂, Rh/P=1/3 モル比)。反応は流通式反応装置にて行った。前処理として 673 K で 1 時間水素還元処理を行った後、反応ガスを導入し、生成物を TCD-GC にて分析した。H₂-D₂ 交換反応のガス組成の分析は四重極質量分析計で行った。

3. 結果と考察

Rh/TiO₂ では CH₄ が、Rh-3P/TiO₂ では CO がそれぞれ選択的に生成する。また、Rh-3P/TiO₂ では CO の水素化の速度は非常に遅いことがわかっていく。また、Rh/TiO₂ 上には金属 Rh が、Rh-3P/TiO₂ 上にはロジウムリン化合物 (Rh₂P) のナノ粒子がそれぞれ形成されていることを確認している。これらの結果は、金属 Rh (Rh/TiO₂) と比較して Rh₂P (Rh-3P/TiO₂) の H₂ の活性化能が低いことを示唆している。一方、満留らは、金属リン化合物が高い水素化能を示すことを報告している⁴⁾。そこで Rh/TiO₂ および Rh-3P/TiO₂ による H₂-D₂ 交換反応を行い、H₂ の活性化能について評価した。結果を Fig.1 ならび Table 1 に示す。Rh-3P/TiO₂ の HD 生成速度は Rh/TiO₂ よりも約 2 倍速いこと、すなわち H₂ の活性化は、Rh-3P/TiO₂ 上の方が Rh/TiO₂ 上よりも進行しやすいことが分かった。

次に CO₂ 水素化について反応次数を比較した。Rh/TiO₂ では CO₂ について 0 次、H₂ について 1.2 次となった。一方、Rh-3P/TiO₂ では、CO₂ について 0.7 次、H₂ について 0 次となった。これらの結果から Rh/TiO₂ 上では CO₂ の活性化は比較的容易に進行し、律速段階は H₂ の活性化、もしくは中間体からメタンに至るいずれかの水素化過程であ

ると考えられる。一方、Rh-3P/TiO₂ 上では H₂ が容易に解離し、触媒表面に解離した水素種が飽和しており、律速段階は CO₂ の吸着、もしくは活性化過程であると考えられる。

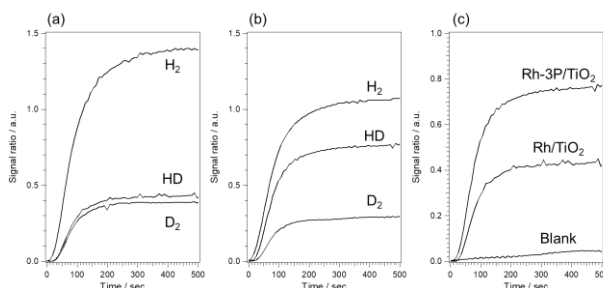


Fig. 1 H₂-D₂ exchange over (a) Rh/TiO₂ and (b) Rh-3P/TiO₂. (c) HD signals. Pretreatment: H₂ reduction at 673 K for 1 h and He purge at 773 K for 2 h, Reaction: H₂/D₂/N₂ = 5/5/15 mL min⁻¹, r.t., Rh loading: 1 wt%.

Table 1. HD formation rate

Catalyst	HD generation rate / signal g _{cat} ⁻¹
Rh-3P/TiO ₂	168
Rh/TiO ₂	86.3

これらの結果をもとに、考えられる Rh/TiO₂ および Rh-3P/TiO₂ における CO₂ 水素化の反応機構を以下の様に提案する。Rh/TiO₂ では CO₂ が吸着し、中間体の吸着 CO 種が生成される。この吸着 CO 種の C-O 結合の解離と水素化が進行して、CH₄ が生成される。この際、H₂ の活性化もしくは CH₄ に至る水素化過程が律速段階であると推定される。In situ DRIFT スペクトルから、吸着 CO が水素化された吸着種が観察されないことから、CO が一度水素化された後は速く反応が進行すると考えられる。Rh-3P/TiO₂ 上では、H₂ が容易に解離し、触媒表面には H が飽和していると考えられる。この触媒表面 CO₂ が吸着し、中間体の吸着 CO 種が形成される。この時、Rh-3P/TiO₂ 中の Rh 原子は金属 Rh に対して電子不足であるため、C-O 結合が解離せず、それ以上水素化されることなく触媒から脱離することで、選択的に CO が生成されたと考えられる。

- 1) N. M. Martin, P. Velin, M. Skoglundh, M. Bauer, P. Carlsson, *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 1086 (2017).
- 2) 鈴木, 三浦, 矢野, 第 122 回触媒討論会 1E14
- 3) 福田, 三浦, 矢野, 第 128 回触媒討論会 2J05
- 4) 例えば T. Mitsudome, M. Yamamoto, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13452–13455.

Oral presentation

B12-B14

Chair: Kazunori Honda (JGC Holdings Corp.)

Tue. May 30, 2023 3:30 PM - 4:15 PM Room-B (Heian)

[B12] Nonoxidative ethane dehydrogenation using Ga-exchanged zeolites

Zen Maeno¹, Mengwen Huang², Takashi Toyao², Ken-ichi Shimizu² (1. Kogakuin University, 2. Hokkaido University)

3:30 PM - 3:45 PM

[B13] Dehydrogenation of propane to propene over Cr-containing zeolite catalyst

Toshiki Kaseguma¹, Shuhei Yasuda², Junko N. Kondo¹, Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. University of Toyama)

3:45 PM - 4:00 PM

[B14] Catalytic conversion of plastic pyrolysis gas using zeolite catalyst

Kazumasa Oshima¹, Fuka Tsuneyoshi¹, Masataka Sakamoto², Keigo Tashiro², Shigeo Satokawa², Masahiro Kishida¹ (1. Kyushu University, 2. Seikei University)

4:00 PM - 4:15 PM

Nonoxidative ethane dehydrogenation using Ga-exchanged zeolites

(Kogakuin Univ.* · Hokkaido Univ.***) Zen Maeno*, ○Mengwen Huang** · Takashi

Toyao** · Ken-ichi Shimizu**

1.Introduction

Surface hydrides in/on solid catalysts are regarded as key species for hydrogenation and dehydrogenation reactions. Recently, we found that the In-exchanged zeolites exhibited superior selectivity and durability for nonoxidative ethane dehydrogenation (EDH) compare to Ga-exchanged zeolites¹⁾. However, the activity of In-zeolite is still lower than Ga-zeolites. The difference in activity and selectivity between In- and Ga-zeolites is ascribed to the different local structure of active surface hydrides, $[\text{InH}_2]^+$ and $[\text{GaH}]^{2+}$ ions. The C–H activation of ethane on $[\text{MH}]^{2+}$ ions (M = In, Ga) induces formation of Brønsted acid sites (BASs) as stable intermediates, promoting coke formation, whereas the EDH on $[\text{MH}_2]^+$ ions does not involve the *in situ* formation of BASs^{1,2)}.

Based on the above insights, $[\text{GaH}_2]^+$ ions would be reasonable active sites that exhibit higher activity than $[\text{InH}_2]^+$ ions and higher selectivity than $[\text{GaH}]^{2+}$ ions. This study aimed to develop efficient Ga-zeolite catalysts for EDH by controlling the formation of $[\text{GaH}_2]^+ / [\text{GaH}]^{2+}$ ions in Ga-exchanged zeolites.^{3,4)}

2.Experiment

Ga_2O_3 -modified MFI zeolites were synthesized by impregnation method from $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ and NH_4^+ -type MFI ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22.3$, Tosoh). The obtained solids were treated under a 10% H_2/He flow at different temperatures to promote reductive solid-state ion exchange reaction, affording Ga-MFI-X(Y) [X: Ga-loading amount ($\text{Ga}/\text{Al} = 0.3\text{--}1.0$), Y: H_2 treatment temperature (550–800)]. The characterization of Ga-MFI was conducted by *in situ* FTIR spectroscopy. The EDH reaction was performed in a continuous flow reactor system with FID-GC. Other Ga-exchanged zeolites were prepared in a similar way using NH_4^+ -type CHA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22.3$, Tosoh) and H^+ -type MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18.3$, Tosoh).

3.Results and Discussion

In situ FTIR spectroscopy was performed to examine the formation of $[\text{GaH}_2]^+ / [\text{GaH}]^{2+}$ ions (Fig. 1a). $[\text{GaH}]^{2+}$ ions were preferentially formed in the low-loading Ga-MFI treated with lower-temperature H_2 treatment, (Ga-MFI-0.3(550), conventional Ga-MFI²⁾) whereas the middle Ga loading ($\text{Ga}/\text{Al} = 0.5$) resulted in the moderate formation of both Ga-hydrides. Notably, the high Ga loading and high-temperature H_2 treatment (Ga-MFI-1.0(800)) induced the predominant formation of $[\text{GaH}_2]^+$ ions. The band derived from Ga–H stretching vibration was deconvoluted into two bands derived from $[\text{GaH}_2]^+$ and $[\text{GaH}]^{2+}$ ions, and the peak area ratio ($A_{[\text{GaH}_2]^+} / A_{[\text{GaH}]^{2+}}$) was compared. $A_{[\text{GaH}_2]^+} / A_{[\text{GaH}]^{2+}}$ increased in the order of Ga-MFI-0.3(550) < 0.5(550) < 0.5(700) < 1.0(700) < 1.0(800). These results demonstrate that both high Ga loading and high-temperature H_2 treatment are required for the

predominant formation of $[\text{GaH}_2]^+$ ions.

In the EDH reaction at 660 °C, Ga-MFI-0.3(550), prepared under conventional conditions, exhibited a high initial conversion (78%), but a quite low selectivity (55%) at 1 h (Fig. 1b). Then, the conversion quickly decreased to around 20% within 3 h. In contrast, Ga-MFI-1.0(800) showed much high selectivity (89%) and durability although the initial conversion of Ga-MFI-1.0(800) was lower (43%). The deactivation rate (k_d) for the 15 h reaction was calculated and then compared. The reciprocal of k_d ($1/k_d$, as an index of durability) increased in the order of Ga-MFI-0.3(550) < 0.5(550) < 0.5(700) < 1.0(700) < 1.0(800). This trend is the same as the one for $A_{[\text{GaH}_2]^+} / A_{[\text{GaH}]^{2+}}$, indicating that $[\text{GaH}_2]^+$ ions serve as selective and durable active sites rather than $[\text{GaH}]^{2+}$ ions (Fig. 1c). Under the optimized reaction conditions using Ga-MFI-1.0(800), the C_2H_4 formation rate reached 72.1 mmol/(g·h), which is the highest among the reported Pt-free catalysts.³⁾

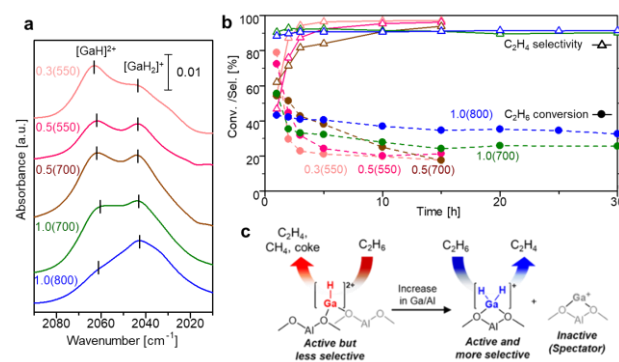


Fig. 1 (a) Difference IR spectra of Ga-MFI-X(Y) (X: Ga/Al ratio, Y: H_2 treatment temperature) for Ga–H stretching vibration region obtained at 50 °C. (b) Conversion and selectivity in EDH using different Ga-MFI-X(Y). (c) Structural control of isolated Ga hydrides in zeolites for selective EDH.

We also investigated the effect of different zeolite frameworks (MFI, MOR, and CHA) on the formation of Ga-hydrides and EDH catalysis. A linear relationship between the catalytic activity and the relative amount of active Ga-hydrides whereas the experimental activation enthalpy were similar among Ga-MFI, MOR, and CHA.⁴⁾ In the presentation, we will comprehensively discuss EDH using Ga-exchanged zeolites including the Ga speciation and kinetics over different preparation conditions and zeolite frameworks.

These works were financially supported by “Grant for Research” of The Japan Petroleum Institute and KAKENHI (20H02518 and 21H00012).

1) Z. Maeno et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 4820.

2) A. T. Bell et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 1614.

3) M. Huang et al. *Catal. Sci. Tech.*, **2022**, *12*, 986.

4) M. Huang et al. *Catal. Today*, **2023**, *411–412*, 113824.

Cr 含有 MFI 型ゼオライト触媒によるプロパン脱水素反応

(東京工業大*・富山大**) 俵熊 俊紀*・保田 修平**・野村 淳子*・○横井 俊之*

1. 緒言

プロピレンは重要な基礎化学製品の1つであり、その需要は世界的に増加傾向にある。近年は、安価に手に入るプロパンを多く含むシェ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、金属含有ゼオライト触媒は金属種に由来する触媒能にゼオライトの有する形状選択性が加わり、特異な触媒性能を示す。Cr, Ga, In など様々な金属含有ゼオライト触媒による脱水素反応が報告されている^{2,4)}。

我々はCr担持MFI型ゼオライトにおいて、Cr源や調製方法がCr種の原子価・状態に及ぼす影響を検討してきた⁵⁾。今回はCr担持量やMFI型ゼオライト内のAl含有量の影響を検討することで、ゼオライト骨格の物性が導入されるCr種の状態やPDH反応活性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

Al含有量の異なるMFI型ゼオライト(Silicalite-1, ZSM-5 (Si/Al=30, 50, 100))は、tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH)を含む合成ゲルを水熱合成することにより調製した。ゼオライトをCr(NO₃)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。調製した触媒はそれぞれCr(x)-MFI-Si, -30, -50, -100と表記する(xはCrの担持量(wt%))。

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100mgを、Ar+H₂流通下550℃で前処理し、550℃で反応ガス(C₃H₈/N₂=1.0/4.0 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GC-FIDを用いて分析した。

3. 結果と考察

Cr担持量が1wt%でAl含有量の異なる触媒に対してCr種の状態を解析した。UV-vis測定により全てでCr⁶⁺に帰属されるピークが観測されたが、Al量が少なくなるにつれて、460 nm前後にCr₂O₃中の八面体Cr(III)、重合した六価クロム酸化物を特徴づける1つのピークが確認された。つまり、ゼオライト骨格内にAl原子があることにより高原子価の6価クロムが分散されやすいことが分かった。なお、H₂-TPRではすべてのサンプルにおいて300–500℃に水素消費ピークが確認された。

Cr担持量を1wt%とし、Al含有の異なるゼオライトを用いたPDH反応結果をFig. 1に示す。ゼオライトの骨格内のAlが存在しているサンプルではCr/MFI-Siに比してプロパン脱水素反応が安定的に進行していることがわかった。しかし、ゼオライト骨格内のAl原子が増加することによりプロピレンの収率が低下した。これはゼオライトの酸点が影響してC₄以上へ反応が進行したためである。Cr(1)-MFI-30では低下は見られなかった。これはAlの一部がゼオライト骨格内にAl原子が組み込まれていないためであると考えている。

1. J. H. Carter, G.J. Hutchings, *et. al.*, Green Chem., 2021, 23, 9747.
2. Q. Zhu, T. Yokoi, T. Tatsumi, *et. al.*, Chem. Lett., 2011, 141, 670.
3. Z. Maeno, K. Shimizu, *et. al.*, J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 4820.
4. S. De, J. Gascon, *et. al.*, ACS Catal. 2021, 11, 3988.
5. 俵熊, 保田, 于, 野村, 横井, 第52回石油・石油化学討論会, 1E13, 2022.

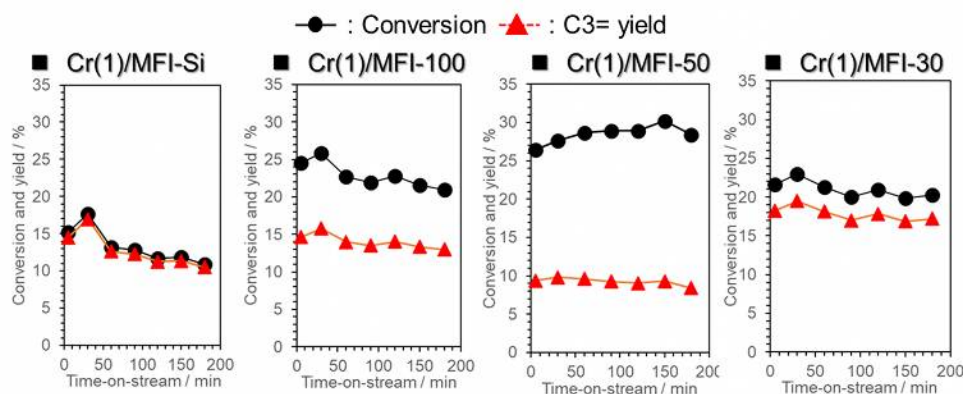


Fig. 1 Propane dehydrogenation over Cr supported MFI-type zeolite catalysts:

Reaction conditions: C₃H₈ : 1.0 mLmin⁻¹, N₂ : 4.0 mLmin⁻¹, Temp: 550°C, Catalyst : 100 mg.

ゼオライトを用いたプラスチック熱分解ガスの触媒変換

(九州大*・成蹊大**) ○大島 一真*・常吉 風香*・坂本 聖空**
 ・田代 啓悟**・里川 重夫**・岸田 昌浩*

1. 緒言

プラスチックは国内で年間 800 万トン以上廃棄されており、資源循環促進の観点からリサイクル促進が世界的に求められている。現在の主流はエネルギー回収であるが、CO₂ 排出による環境負荷を抑えつつ資源循環を促進するために、ケミカルリサイクルが注目されている。その中で、我々は熱分解ガス化とその触媒変換の複合システムに着目した。熱分解ガス化と触媒変換の複合は古くから検討されているが、多くはプラスチックの易燃性を活用した共熱分解である¹⁾。一方でプラスチックからの直接的な有価物回収も重要であるが、プラスチックの熱分解では多種多様の生成物が発生するために、その分離精製に多大なエネルギーが要求される。そこで我々は熱分解ガスを触媒変換によって有価物に回収するタンデム型システムを提案する。これまで、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)熱分解リサイクルに本システムを適応し、触媒反応によって熱分解ガスから選択的にフェノールを回収できることを報告した²⁾。本研究では、低密度ポリエチレン(LDPE)をモデル物質として、タンデム型反応器を用いたプラスチックケミカルリサイクルの有効性について検証する。

2. 実験

プラスチックには低密度ポリエチレン(LDPE)を、触媒にはクラリアント触媒製の H-Beta 型ゼオライト(Si/Al=18.5)を用いた。熱分解および触媒変換はフロンティア・ラボ製の小型流通式タンデム型反応器μ-リアクター(Rx-3050T)を用いた。後段反応器(2nd)に 20 mg のゼオライトを充填し、所定の温度に予熱した前段反応器(1st)にプラスチック片 2.0 mg を落下させた。キャリアには He を用い、瞬間的に発生したプラスチック熱分解ガスを、速やかに後段の触媒反応器(2nd)に導入した。反応後の生成ガスは、オンラインで接続されたガスクロマトグラフ質量分析計(GSMF2030)にて分析した。

3. 実験結果および考察

図 1 にタンデム型反応器を用いた LDPE 瞬間熱分解における、生成物のガスクロマトグラムを示す。前段の熱分解炉(1st)と後段の触媒反応炉(2nd)の温度の影響を調査し、有価物回収に必要な条件を検証した。まず前段反応器(1st)400°C では、図 1 に示すように熱分解が進行せず、ガス成分は検出されなかった。前段反応器(1st)を 500°C にすることで熱分解が

進行し、様々なガス成分が検出されたが、テーリングや分離困難なピークが多いクロマトグラムとなった。ただし後段反応器(2nd)を 600°C にすることで 5 min 前後の分離困難なピークが消失したことから、600°C での触媒反応の促進が観測された。また(1st)500°C では LDPE 熱分解速度が遅く、完全分解に時間を要するためテーリングが起こることがわかった。実際に前段反応器(1st)を 600°C にすることで LEPD 熱分解が促進されテーリングがないシャープな生成物ピークを確認できた。ただし後段反応器(2nd)が 500°C の場合には、10 min 以降に長鎖のアルカン・アルケンのピークが検出できており、重質成分が十分に変換していない。そして両反応ともに 600°C にすることで比較的高選択的に BTX(Benzene, Toluene, and Xylene)が得られた。以上の結果より、熱分解および触媒変換ともに 600°C とすることで、本システムを用いて高選択的に有価物 BTX に変換できることを見出した。

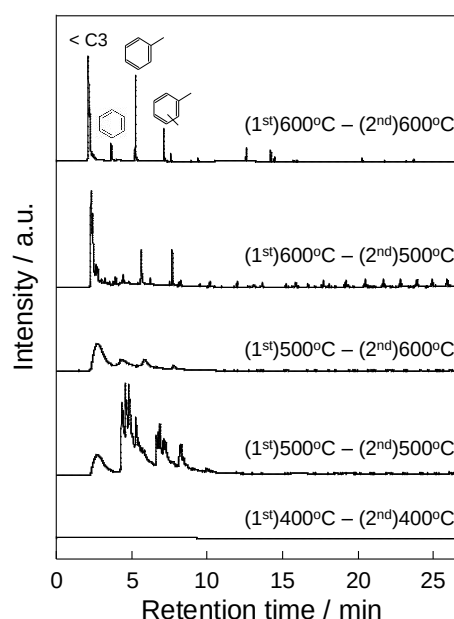


図 1. タンデム型反応器における LDPE 瞬間熱分解の各反応器温度の影響

1) M. Shahbaz, T. Al-Ansari, M. Inayat, S.A. Sulainam, P. Parthasarathy, G. McKay, Renewable Sustainable Energy Rev., 134, 110382 (2020).

2) K. Oshima, H. Fujii, K. Morita, M. Hosaka, T. Muroi, S. Satokawa, Ind. Eng. Chem. Res., 59, 13460-13466 (2020).

Oral presentation

C10-C12

Chair:Satoshi Inagaki(Yokohama National Univ.)

Tue. May 30, 2023 3:30 PM - 4:30 PM Room-C (Zuiun)

[C10] Effect of sulfur species contamination on ethylene aromatization using zeolite catalyst

○Eriko Konishi¹, Kazumasa Oshima¹, Ryo Watanabe², Choji Fukuhara², Masahiro Kishida¹ (1. Kyushu University, 2. Shizuoka University)

3:30 PM - 3:45 PM

[C11] Development of novel organic-inorganic hybrid layered silicates applicable to bioethanol condensation

○Qing Ma¹, Katsutoshi Yamamoto¹, Takuji Ikeda² (1. Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, 2. The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

3:45 PM - 4:00 PM

[C12] Development of synthetic route for Fe-substituted MWW-type zeolites using mechanochemical method

○Ryota Osuga¹, Ginpei Tanaka², Mizuho Yabushita², Kakeru Ninomiya², Sachiko Maki², Maiko Nishibori², Kiyoshi Kanie², Atsushi Muramatsu² (1. Hokkaido University, 2. Tohoku University)

4:00 PM - 4:30 PM

ゼオライト触媒を用いたエチレン芳香族化における硫黄種共存効果

(九州大*・静岡大**) ○小西 絵里子*・大島 一真*・渡部 綾**
 ・福原 長寿**・岸田 昌浩*

1. 緒言

GHG である二酸化炭素は、世界的に排出量削減が求められている。そのなかで、二酸化炭素を原料とした有価物の合成が注目されており、現在様々な反応ルートが検討されているが、高压によるエネルギー効率の低下や副生成物との分離が困難であるなど課題がある。我々は新たなルートとして、メタンチオールを経由した二酸化炭素の再資源化プロセスの提案をした。本ルートは、バイオガスやサワーガス等の硫化水素を含むガスを原料として、ガス中の硫化水素を用いてメタンチオールを経由した二酸化炭素の芳香族化を行う。本研究では、エチレン芳香族化における硫黄ガス共存効果について検討する。エチレン芳香族化には一般にゼオライト触媒が用いられるが、提案ルートにおいて重要となる硫化水素およびメタンチオール共存の影響は明らかでない。本発表では、硫黄ガスに耐性をもつゼオライト触媒について検討を行った。

2. 実験

触媒には東ソー製の MFI 型ゼオライト HSZ-822 HOA(Si/Al=12)を使用し、以下 H-MFI-12 と表記する。金属修飾は含浸法によって行い、酸点の異なる 2.5wt%Ca/MFI-12、4wt%Ga/MFI-12 を調製した。エチレン芳香族化は固定層常圧流通式反応器にて実施した。触媒を 100 mg 充填し、活性化のために 500℃ で前処理を行った。エチレン濃度は 8%とし、200 ppm の硫化水素およびメタンチオールを共存させた。反応温度は 300℃ とし、生成物を GC-FID、FPD および TCD にて分析した。

3. 実験結果および考察

調製した触媒の酸点の評価をアンモニア昇温脱離測定(NH₃-TPD)にて行った。酸量は H-MFI-12 > Ga/MFI-12 > Ca/MFI-12 の順となり、ゼオライトに金属を修飾することで酸量は減少し、Ca/MFI-12 ではほとんど酸点は確認されなかった。また Ca/MFI-12 を用いたエチレン芳香族化では、いずれのガス条件でも約 10%と低いエチレン転化率となった。この結果から、エチレン芳香族化にはゼオライトの酸点が有効であることが確認できた。

H-MFI-12 および Ga/MFI-12 を用いたエチレン芳香族化の 300℃ における経時変化を図 1 および図 2 に示す。いずれの触媒においても初期転化率に大き

な差はなく約 50%となった。図 1 に示すように、H-MFI-12 では硫化水素の影響を受けず、それを含まない場合とほぼ同等のエチレン転化率を示した。一方でメタンチオールを含む系では、エチレン転化率は時間経過とともに大幅に減少していき、ゼオライト触媒を用いたエチレン芳香族化において、メタンチオールが阻害物質であることがわかった。これに対して、ガリウムを修飾した Ga/MFI-12 では、図 2 に示すように、メタンチオールによる阻害が抑制されていることがわかった。ガリウムを修飾することによりゼオライト上の酸点が制御され、メタンチオールの吸着が抑制されたためと考えられる。なお、目的生成物である BTX の収率も、ガリウムを修飾することにより向上した。

以上の結果より、硫黄ガスが共存するエチレン芳香族化においてはゼオライトへのガリウム修飾が有効であることが示唆された。

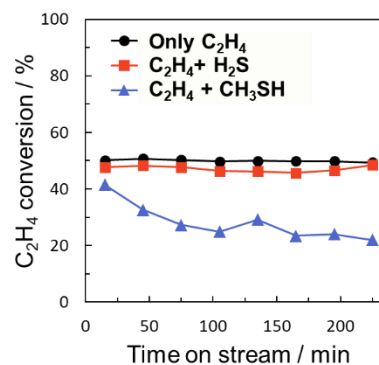


図 1. H-MFI-12 を用いたエチレン芳香族化の硫黄ガス共存効果

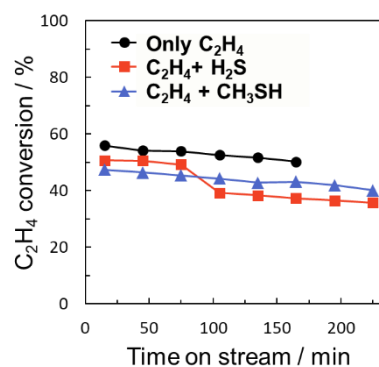


図 2. Ga/MFI-12 を用いたエチレン芳香族化の硫黄ガス共存効果

1) H. Coqueblin, A. Richard, D. Uzio, L. Pinard, Y. Pouilloux, F. Epron, Catal. Today, 289, 62-69 (2017).

バイオエタノール濃縮に利用可能な新規有機-無機ハイブリッド型層状シリケートの開発

(北九大*・産総研**) ○馬 卿*・やまもとかつとし・いけだたくじ・池田拓史**

1. 緒言

我々は、メチルトリメトキシシラン (MTMS) をケイ素源に用いて合成した有機-無機ハイブリッド型層状シリケート KCS-11 が 10% という希薄なエタノール水溶液からでもエタノールを選択的に層間吸着できることを報告した¹⁾。本研究では、この特異な層間吸着能をバイオマス発酵で得られる低濃度バイオエタノールの濃縮に使用可能ではないかと着想し、KCS-11 の吸着挙動を調べるとともに、より高いエタノール吸着能を持つ新規材料の開発を行った。

2. 実験

KCS-11 は、イオン交換水に水酸化ナトリウム、アルミナ、MTMS を加え室温で 4 日間攪拌して得た前駆体 ($1\text{Si}:0.2\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{NaOH}:5\text{H}_2\text{O}$) を、 100°C で 7 日間静置下で水熱合成して得た。KCS-11 および異なるケイ素源を用いて同様に合成した材料をエタノール水溶液中で攪拌し、層間にエタノールを吸着させた。エタノール処理前後の粉末 XRD 測定で見られる層間距離の変化により層間へのエタノール吸着能を評価した。

3. 結果および考察

室温から 50°C の温度領域で KCS-11 を 8% エタノール中で処理し、層間へのエタノール吸着挙動を調べた (Fig.1)。より高温、長時間の処理により層間拡張は進行したが、層間距離を示す回折ピークは完全には移動せず、この条件では完全には層間吸着しないことが示唆された。また、5% エタノール処理では KCS-11 の層間拡張は見られなかった。

一方、ビニルトリメトキシシランをケイ素源として合成した KCS-27 を 8% エタノール中で 4 h 処理したところ層間は完全に拡張し、3 wt% という希薄なエタノール水溶液からでも 2 h で層間は完全に拡張した (Fig.2)。拡張した層間は大気下で 2 時間放置することではば元に戻ることから、層間吸着したエタノールの脱離に大きなエネルギーは必要なく、温和な条件で容易に脱離・回収できると考えられる。KCS-27 は 10% エタノール中にすぐに分散したことから (Fig.3)、KCS-27 は KCS-11 に比べ親水性が高いため希薄エタノール水溶液に容易に分散し、その高い分散性に起因する固液界面の広さが KCS-27 の優れたエタノール吸着能の原因だと考えられる。

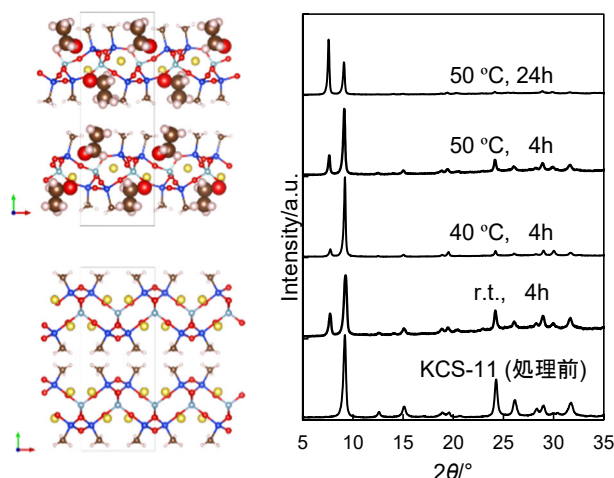


Fig.1 エタノール層間吸着前後の KCS-11 の結晶構造(左)と 8%エタノール水溶液処理前後の XRD パターン(右)。

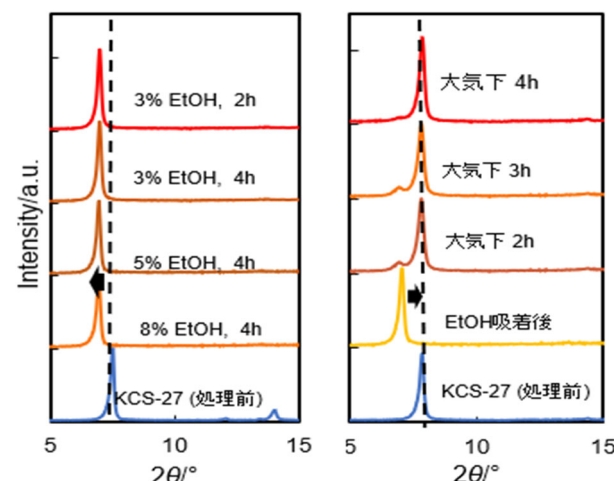


Fig.2 KCS-27 へのエタノール吸着(左)および脱離(右)挙動。

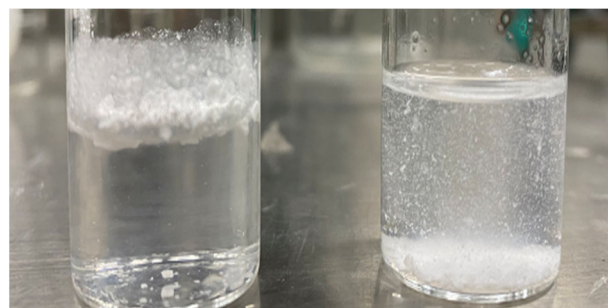


Fig.3 10%エタノール水溶液中に分散させた KCS-11 (左)、KCS-27 (右)。

1) K. Yamamoto et al., *Mater. Lett.*, **288**, 129332 (2021).

本研究はJSPS 科研費挑戦的研究(萌芽) JP22K18930 の助成を受けて行われた。

メカノケミカル法を用いた Fe 置換 MWW 型ゼオライトの合成

(北海道大*・東北大**) ○大須賀 遼太*・田中 銀平**・藪下 瑞帆**・
二宮 翔**・真木 祥千子**・西堀 麻衣子**・蟹江 澄志**・村松 淳司**

1. 緒言

メカノケミカル (MC) 法は、MC 反応と水熱処理を組み合わせたメタロシリケートの合成手法であり、山本、村松らによって開発された¹⁾。MC 法では、まず、遊星ボールミル処理によって生じる衝突や摩擦等の機械的なエネルギーを駆動力として、ゼオライト骨格に導入したい金属種とシリカの非晶質複合酸化物を得る。その後、得られた非晶質複合酸化物を前駆体として水熱処理を行うことで、目的のメタロシリケートを合成する (Fig. 1)。これまでに我々の研究グループでは、本手法を用いることで、通常の水熱合成法ではゼオライト骨格内に導入困難な金属種を導入できること、金属種の骨格内位置分布が均一な試料が得られることを報告している²⁾。

本研究では、MC 法の適用可能範囲の拡大を目指し、Fe 含有 MWW 型ゼオライト ([Fe]-MWW) の合成に着目した。[Fe]-MWW は、ベンゼンのヒドロキシル化などの反応に有効な触媒であることが報告されている一方で、骨格内に Fe 種を導入することがやや難しく、直接合成による報告例は少ない³⁾。そこで本研究では、MC 法を用いることで MWW 型骨格内に Fe 種を導入することを試みた ([Fe]-MWW_{MC})。また、従来の水熱合成法で調製した試料 ([Fe]-MWW_{HT}) と物性を比較することによって、本手法の優位性について検討を行った⁴⁾。

2. メカノケミカル法を用いた Fe 置換 MWW 型ゼオライトの合成と物性評価

[Fe]-MWW_{MC} の合成は、Fig. 2 の手順で行った。MC 反応後の試料の XRD および UV-vis 測定結果から、4 配位の Fe 種が SiO₂ ネットワークに導入された非晶質複合酸化物の形成を確認した。この非晶質複合酸化物に対し水熱処理を行うことで、MWW 型のゼオライトを単相で得た。[Fe]-MWW_{HT} は、Si 源および Fe 源に非晶質シリカおよび Fe(NO₃)₃・9H₂O を用いて、[Fe]-MWW_{MC} と同じ条件で水熱処理を行うことにより合成した。双方の試料に対して XRD、ICP、UV-vis、SEM、XAFS および H₂-TPR 測定を行い、得られた結果を [Fe]-MWW_{HT} と比較したところ、ゼオライトの骨格外に存在する Fe 種の量が [Fe]-MWW_{HT} よりも少ないことを確認した。このことから、メカノケミカル法は、[Fe]-MWW 型ゼオライトにおいても骨格内に分散性良く金属種を導入することができるメタロシリケート合成手法であることが実証された。

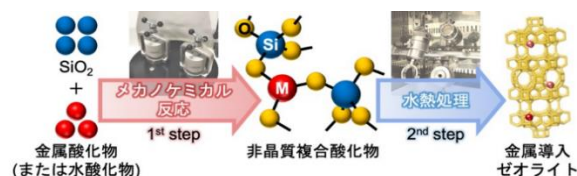


Fig. 1 Schematic of mechanochemical method.

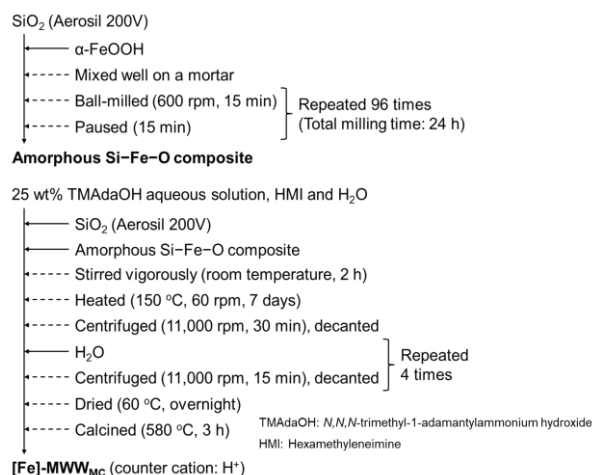


Fig. 2 Synthetic procedure for [Fe]-MWW_{MC}.

3. MC 法で合成したゼオライトの特異な触媒作用

前述したように、MC 法を用いたメタロシリケート合成では、比較的分散性良く骨格内に金属元素を置換することができる。これに加えて、最近の研究では、骨格内金属種以外の場合でも分散性良く金属種をゼオライト結晶中に導入できることが明らかになっている。我々は、MC 法によって Ce 含有 MFI 型ゼオライト (Ce-MFI) を合成すると、Ce 種が高度に分散した状態で結晶中に導入できることを報告している⁵⁾。得られた Ce-MFI に金属種を担持すると特異的な触媒作用が発現しており、これは MC 法の新しい応用例の 1 つになり得る。

- 1) Yamamoto, K., Garcia, S.E.B., Saito, F., Muramatsu, A., *Chem. Lett.*, **35**, 570 (2006).
- 2) Yabushita, Osuga, R., Muramatsu, A., *CrystEngComm*, **23**, 6226 (2021).
- 3) Xiao, P., Wang, Y., Osuga, R., Kondo, J. N., Yokoi, Toshiyuki, *Adv. Powder Technol.*, **32**, 1070 (2021).
- 4) Osuga, R., Tanaka, G., Yabushita, M., Ninomiya, K., Maki, S., Nishibori, M., Kanie, K., Muramatsu, A., *Jpn. Petrol. Inst.*, **65**, 67 (2022).
- 5) 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).

Oral presentation

B15-B18

Chair: Atsushi Ishihara (Mie Univ.)

Tue. May 30, 2023 4:30 PM - 5:30 PM Room-B (Heian)

[B15] Investigation on location where polypropylene catalytic pyrolysis proceeds through analysis of property change by base treatment of zeolite

○Tomohiro Fukumasa¹, Hiroki Masuda¹, Yuya Kawatani¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)
4:30 PM - 4:45 PM

[B16] Beta zeolite catalysts for polypropylene decomposition in *n*-C16 solvent

○Takumi Omata¹, Tohru Kamo², Motomu Sakai⁴, 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, 4. Faculty of Advanced Science and Engineering, Waseda university)
4:45 PM - 5:00 PM

[B17] Catalytic decomposition of polypropylene in petroleum solvent

○Mahiro Matsushita¹, Tohru Kamo², Motomu Sakai⁴, 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, 4. Faculty of Advanced Science and Engineering, Waseda University)
5:00 PM - 5:15 PM

[B18] Effect of zeolite beta on the decomposition of polyethylene in hydrocarbon solvents

○MASAHIKO MATSUKATA¹, Eri Miura¹, Tohru Kamo¹, Motomu Sakai¹ (1. Waseda University)
5:15 PM - 5:30 PM

ゼオライトの塩基処理による特性変化解析を通じた ポリプロピレン触媒分解が進行する場所の解明

(鳥取大) ○福政 智大, 増田 大毅, 川谷 優也, 菅沼 学史, 辻 悦司, 片田 直伸

1. 緒言

プラスチック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。当研究室では溶媒にシクロオクタンを用いてポリプロピレン (PP) の分解を行うと、触媒が MFI 型ゼオライトのときマイクロ細孔 (10-ring) より嵩高い分子形状を持つシクロオクタンは分解せず、長いが細い分子形状を持つ PP が選択的に分解し、主に C3~20 炭化水素となることを見出した¹⁾。これは副原料を消費しないプラスチックリサイクルの可能性を示す。

ここでシクロオクタンはマイクロ細孔外では反応しないと考えられるが、高分子がマイクロ細孔内で反応することは困難にも思われる。そこで MFI 型ゼオライトにシリカ塩基処理を行い、構造や特性変化の解析を通じて PP 分解反応が起こっている場所を調査した。

2. 実験

Wakihara ら²⁾に従いイオン交換水 60 mL, 所定量の NaOH, SiO₂ (Reolosil, トクヤマ) 4.0 g, MFI 型ゼオライト (ZSM-5, 水澤化学 EX-122) 6.0 g をオートクレーブ中 453 K で 2 h 攪拌, 洗浄, アンモニウムイオン交換, 813 K で焼成し, H 型シリカ塩基処理 MFI を得た。外表面積の活性を測定するため, 673 K で微分条件のパルス法で 1,3,5-トリイソプロピルベンゼン (TIPB) 分解を行った。77 K で窒素吸着等温線を測定した。既報¹⁾の通り 663 K で PP 分解活性を調査した。

3. 結果および考察

シリカ塩基処理では NaOH 量が 10 mol kg_{zeolite}⁻¹ まですアモルファスシリカが溶解して外表面積は減少したのち, 10 mol kg_{zeolite}⁻¹ 以上でゼオライトの外表面積が増加した (図 1)。嵩高い 1,3,5-TIPB の転化率は外表面積の数を示しており, NaOH 量が 10 mol kg_{zeolite}⁻¹ 以下の領域で上昇した。PP 転化率は NaOH 量が 10 mol kg_{zeolite}⁻¹ 以下ではあまり変化せず, 10 mol kg_{zeolite}⁻¹ を超えると上昇した。

以上から, 構造は図 2 のように変化すると推測される。NaOH 量 10 mol kg_{zeolite}⁻¹ 以下では脱 Si が起こり, 内部の酸点が露出するので外表面積が増加する。脱 Si による溶解が Al (酸点) に到達するとその周囲は溶けず Si の多い部分だけが溶けるので, 虫食い穴型のメソ細孔が形成され, 外表面積が増加する。PP は主にマイクロ細孔の入口に近い領域で反応するので, 原料 MFI もある程度の PP 分解活性を持ち, 外表面に近い酸点が露出しただけでは PP 分解活性

はほとんど変わらず, 外表面積が増えるとマイクロ細孔入口が増加するため, PP 分解活性が上昇すると考えられる。この条件では PP の高分子鎖の先端がマイクロ細孔に入って反応すると結論される。

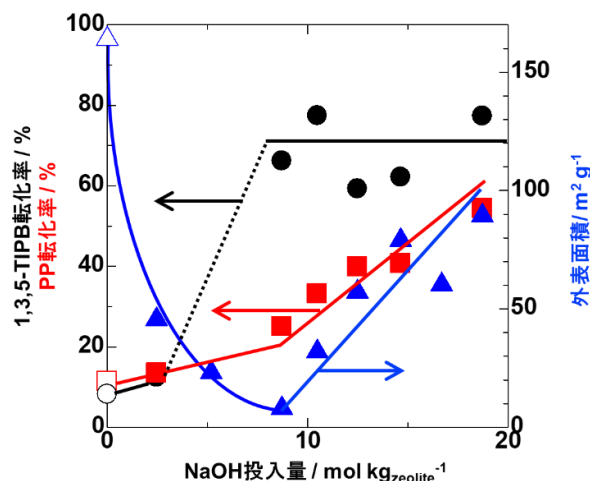


図 1 シリカ塩基処理 MFI の外表面積 (▲, △), 1,3,5-TIPB 転化率 (●, ○), PP 転化率 (■, □) の処理で用いた NaOH 量に対するプロット。○, △, □ は原料 SiO₂ と MFI の測定値の加重平均。ただし ○ と □ では SiO₂ の値を 0 と仮定した。

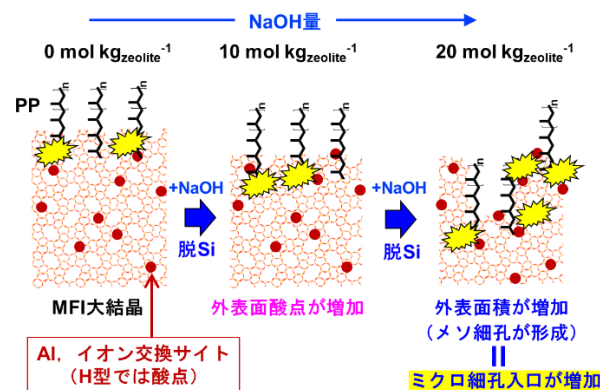


図 2 塩基処理によるゼオライトの表面状態の変化と PP 分子が反応する場所の模式図。

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。また別の一部は JSPS 科研費 (21H01717, 23H05454) の補助を受けた。

- 1) Y. Kawatani, S. Suganuma, E. Tsuji, N. Katada, 20th International Zeolite Conference, O4.24 (2022)
- 2) T. Wakihara, A. Ihara, S. Inagaki, J. Tatami, K. Sato, K. Komeya, T. Meguro, Y. Kubota, A. Nakahira, Cryst. Growth Des., 11 (2011) 5153-5158.

n-C16溶媒中におけるポリプロピレン分解反応のための Beta ゼオライト触媒の開発

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)
おまた たくみ かも とおる さかい もとむ まつかつまさひこ
○男全 匠*・加茂 徹**・酒井 求*・松方正彦*,**,***)

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燃焼され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CRに着目した。

廃プラスチックは不純物を多く含むことや溶融した際に粘度が高いことから直接反応器に導入することが難しい。これらの問題を解決するため、有機溶媒中に廃プラスチックを溶解させ、触媒分解によって化学品原料に転換を行うこととした。プラスチックを石油化学成分に選択的に分解させるため、触媒として Beta ゼオライトを選択し、ゼオライトにメソ孔を形成し外表面積を増大させる手法¹⁾として知られるアルカリ処理を施した。プラスチックの代表としてポリプロピレン(PP)を、有機溶媒としてノルマルセタン(*n*-C16)を選択し、*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

Beta ゼオライトの合成は高い結晶化度を得られるフッ化物法で行い、アルカリ処理は 0.1 M および 0.03 M の NaOH aq を用いて行った。合成して得られた Beta を Parent、Parent に対してアルカリ処理を施したものを AT と呼び、それぞれ末尾に Si/Al 比とアルカリ処理時の NaOH aq の濃度を記す。得られたサンプルは XRD、ICP、NH₃-TPD、および窒素吸着によりキャラクターゼーションを行った。次に、こうして得られた触媒を用いて PP の分解試験を行った。PP(Mw~370,000) 5.0 g、*n*-C16 20 g、Beta 0.25 g を 100 cc の回分反応器に入れ、反応条件は昇温速度：約 10 °C min⁻¹、反応時間：60 min、反応温度：380 °C とした。得られた生成物は GC-FID、GC-MS、および蒸留 GC を用いて分析した。また分解試験後の触媒は *n*-C5 を用いて溶媒置換し、TG-DTA により炭素析出量を調べた。

Fig. 2に示した収率は *n*-C16+Beta の重量(21.00 g)を分母とし、*n*-C16+PP+Beta の重量(25.25 g)を分子として最大値が約124%になる形で算出した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1にアルカリ処理前後の Beta の窒素吸着試験の結果を、Table 1に用いた触媒の外表面積および PP・溶媒の転化率を示す。ここで、触媒としては Si/Al=24.6の Parent、0.03 M NaOH aq でアルカリ処理をした Si/Al=21.8の Beta、および0.1 M NaOH aq でアルカリ処理をした Si/Al=20.0の Beta を使用した。得られた吸着

等温線から、合成した Beta にはミクロ孔のみならずメソ孔が存在すること、またアルカリ処理によって外表面積が増大することが分かった。さらに、XRD 測定の結果からはアルカリ処理によって結晶化度は低下するものの Beta の構造は維持されていることが分かった。

次に、Fig. 2に PP の分解試験による生成物の積み上げグラフを示す。この結果から、アルカリ処理後の Beta を用いた場合、PP の転化率は高くなり、目的生成物である石油化学成分 (C₃~C₉範囲、図中黄色および緑色) の生成物の割合も高くなることが分かった。今回、触媒として Si/Al が同程度のもの、すなわち酸密度が同程度のものを用いたことから、アルカリ処理による外表面積の増大が PP の分解に効果的であることが示された。この理由として、触媒の外表面積が増大した結果、PP の酸点へのアクセス性が向上したことが考えられる。

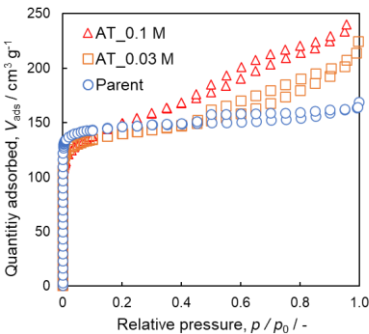


Fig. 1 N₂ adsorption isotherms of beta.

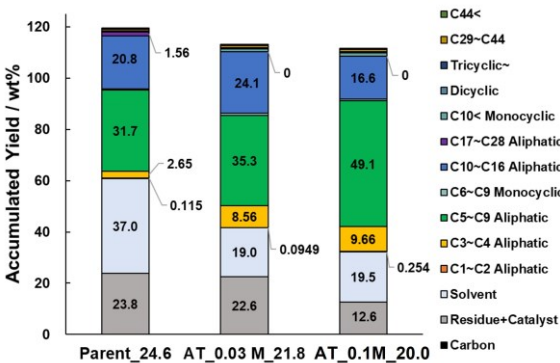


Fig. 2 Product yields from PP decomposition tests.

Table 1 Catalysts and conversion of PP and solvent

Catalyst	$S_{\text{External}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Conversion / %	
		PP	Solvent (<i>n</i> -C16)
Parent_24.6	101	9.0	62.1
AT_0.03 M_21.8	139	13.6	80.5
AT_0.1 M_20	212	54.0	80.2

1) M. Ogura *et al.*, Appl. Catal. A: Gen. 219 (2001) 33-43.

石油系溶媒中における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***)
 ○まつした まひろ か も とおる さかい もとむ まつきた まさひこ
 ○松下真大*・加茂 徹**・酒井 求*・松方正彦*,**,**

1. 緒言

廃プラスチックの主なリサイクル手法である、マテリアルリサイクル(MR)、ケミカルリサイクル(CR)による処理は、合計で25%程度であり、エネルギーリカバリー(ER)による処理が過半数以上を占めている。資源循環を行える仕組み作りが求められており、MR,CR の技術力向上は重要である。そのため、CR に着目し、廃プラスチックの石油化学原料化に取り組んでいる。

プラスチックを溶かした際の流動性の向上と添加剤等の夾雑物の除去を見込み、炭化水素溶媒中にプラスチックを溶解させ、溶媒中でプラスチックを触媒分解することで化学品原料に転換を行う方法を提案している。本研究ではプラスチックにはポリプロピレン(PP)、触媒にはゼオライトを用いた。炭化水素溶媒としては、石油に含まれる直鎖アルカン、芳香族炭化水素の代表として、ノルマルヘキサデカン(*n*-C16)、1-メチルナフタレン(1-MN)を選択した。本発表では、分析方法とプラスチック分解生成物の評価法について報告する。

2. 実験方法

炭化水素溶媒(*n*-C16 もしくは 1-MN)、PP(Mw ~370,000)、Beta (TOSOH HSZ-900 931HOA Si/Al=15.1)をそれぞれ20 g、5 g、1 g 反応器に仕込み、分解試験を行った。容積100 mL の回分反応器(Parr)にて窒素置換後に400 rpm で攪拌し、およそ10 °C min⁻¹で昇温した。反応温度は400 °C、反応時間は60分とした。反応終了後は室温まで冷却し、気体生成物を回収した。その後、液体生成物の気化を防ぐため、反応器を冷却し、内標準物質としてテトラリンを加えた。液体生成物回収後、吸引濾過を行い固体残渣、触媒を回収した。*n*-C5を用いて溶媒置換後、一晩放置し、固体残渣重量から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、脂肪酸・芳香族の割合を算出した。

3. 結果および考察

液体生成物の分析は蒸留GC(島津)、二次元ガスクロマトグラフィー(GC×GC, 島津)を用いた。蒸留GCにより、炭素数ごとの重量率が分かるため、液体生成物の重量から炭素数ごとの生成物重量を算出した。次にGC×GCを用いて、各炭素数における脂肪酸と芳香族の割合を脂肪酸と芳香族の体積比から算出した。炭素析出量は以下の方法で算出した。固体残渣と触媒を分離するため、*o*-ジクロロベンゼンを加え、130 °Cで30分間放置し、固体残渣を溶解させた。触媒を*n*-C5を用いて溶媒置換を行った後、TG-DTAにより、炭素析出量を評価した。これらの結果を図1のように整

理した。収率は分母を溶媒(20 g)+触媒(1 g)の合計21 gとし、PPを加えた分上積みされるように整理した。図2にPP有りの結果からPP無しの結果を差し引いた結果を示す。差し引いた結果からマスバランス方式に対応してPPの分解生成物について評価できるように整理した。

図1より、*n*-C16を用いた際はC5~C9の脂肪酸の割合が高く、1-MNを用いた際は二環芳香族の割合が高いことが分かった。図2より、化学品原料(C3~C9の生成物)となるC5~C9の脂肪酸の割合を比較すると、*n*-C16を用いた際は1-MNを用いた際よりも生成物割合が高く、PPの約60%がC5~C9の脂肪酸へ転換された可能性が示された。

n-C16を用いて、ポリエチレン(PE)やポリスチレン(PS)を分解させた際の結果についても合わせて報告する。

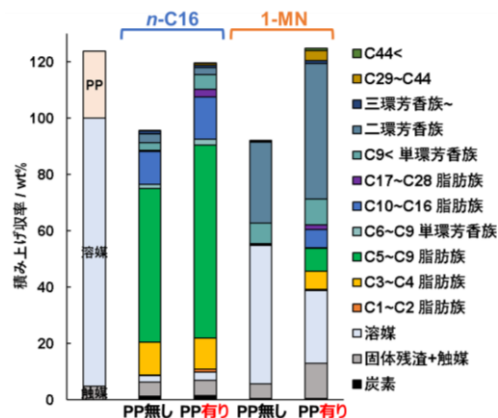


図1 積み上げ収率 (*n*-C16, 1-MN)

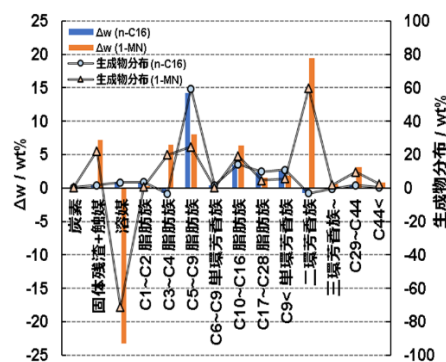


図2 PP 分解生成物の評価

1) プラスチック循環利用協会,”2021年 プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処理処分の状況 マテリアルフロー図”, (2022), 2-3

炭化水素系溶媒中におけるポリエチレンの分解に対する ゼオライト Beta の効果

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)
まつかたまさひこ * , ** , *** , みうら 三浦 えり * , か も 徹 ** , さ か い もとむ *
○松方正彦 * , ** , *** , 三浦 えり * , 加茂 徹 ** , 酒井 求 *

1. 緒言

我々は、有機溶媒とゼオライト触媒を利用した触媒分解プロセス、および既存の石油精製プロセス(FCC)を併用した CR を提案している。廃プラスチックをC9以下に直接分解し、分解しきれなかった低分解生成物は FCC により化学品原料まで分解することで、大量のプラスチックを化学品原料へと転換可能である。

本研究では、有機溶媒には石油に含まれる長鎖アルカンの代表として *n*-C16、芳香族炭化水素の代表として1-メチルナフタレン(1-M.N.)を選定し、触媒にはゼオライト Beta を用いて汎用性樹脂であるポリエチレン(PE)の分解挙動を検討したので報告する。

2. 実験方法

炭化水素溶媒 (*n*-C16 もしくは 1-MN)、PP(Mw ~370,000)、Beta (TOSOH HSZ-900 931HOA Si/Al=15.1)をそれぞれ20、5、1 g 反応器に仕込み、分解試験を行った。容積100 mL の回分反応器(Par)にて窒素置換後に400 rpm で攪拌し、およそ10 °C min⁻¹で升温した。反応温度は400 °C、反応時間は60分とした。反応終了後は室温まで冷却し、気体生成物を回収した。その後、液体生成物の気化を防ぐため、反応器を冷却し、内標準物質としてテトラリンを加えた。液体生成物回収後、吸引濾過を行い固体残渣、触媒を回収した。*n*-C5を用いて溶媒置換後一晩放置し、固体残渣重量から 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。

3. 結果および考察

Fig. 1に *n*-C16と1-M.N.溶媒中で、PE を加えた場合と PE を加えなかった場合についての生成物収率を示す。ここで、本研究では収率の分母を溶媒(20 g)+触媒(1 g)として収率を算出しており、PE 添加の場合には収率の最大合計は124%となっている。

n-C16を溶媒として用いた場合には PE の転化率が94.1 %と、分解が十分に進行した。PE を加えて反応させると C5-C9の脂肪族が10 wt%と多く含まれ、PE の分解によって化学品原料が得られることが分かった。一方、溶媒に1-M.N.を用いた場合には、PE からの C5-C9脂肪族炭化水素の収率が低下した。2-M.N.への異性化が75%程度進行したことから、1-M.N.はマイクロ細孔内で異性化しており、かさ高い M.N.が Beta のマイクロ細孔内で PE の分解生成物の拡散を阻害したためと思われる。

n-C16溶媒を溶媒として、分子量がほぼ等しいLDPE(Mw 142,000)とHDPE(Mw 124,000)を用いてそれぞれ分解試験を行った。TG によって熱分解 LDPE の分解開始温度は452 °C、HDPE の分解開始温度は465 °C であったことから、熱分解特性としては LDPE の方が分解しやすいことを確認した。しかし、Table 1に示す通り、Beta(931HOA)を用いた分解試験においては、HDPE の方が転化率が高くなった。これは、HDPE はLDPE に比べ枝分かれの少ない構造をしており、Beta の細孔内に侵入しやすいため、LDPE より転化率が高くなったと考えられる。PE が Beta の細孔内に侵入して、触媒分解が進行する可能性が示唆された。

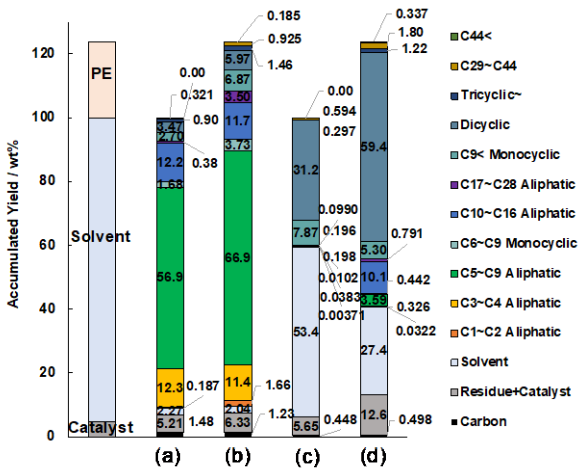


Fig. 1 PE decomposition results in *n*-C16 and 1-M.N. over beta (400 °C, 60 min, Beta: 1.0 g). (a) *n*-C16 + Beta, (b) *n*-C16 + PE + Beta, (c) 1-M.N. + Beta, (d) 1-M.N. + PE + Beta.

Table 1 Thermal Properties and Conversion of LDPE and HDPE

	Melting Point / °C	Decomposition Temperature / °C	PE conversion / %	Solvent conversion / %
<i>n</i> -C16+LDPE+931HOA	118	452	78.9	76.4
<i>n</i> -C16+HDPE+931HOA	130	465	94.3	72.0

Oral presentation

A16-A18

Chair: Yasutaka Kuwahara (Osaka Univ.)

Tue. May 30, 2023 4:45 PM - 5:30 PM Room-A (Fukuju)

[A16] Ammonia methanation of carbon dioxide with a hybrid catalyst

○Hitoshi Saima¹, Reiji Sunamoto¹, Sohsuke Imamura¹, Hiroki Miyaoka¹, Takayuki Ichikawa¹ (1. Hiroshima University)

4:45 PM - 5:00 PM

[A17] Investigation of reaction intermediates for reverse water-gas shift reaction over perovskite-type oxide-supported noble metal catalysts.

○Shinnosuke Sekizawa¹, Wataru Doi¹, Takayuki Furukawa¹, Akihide Yanagita¹, Keigo Tashiro¹, Shigeo Satokawa¹ (1. Seikei University)

5:00 PM - 5:15 PM

[A18] Electric field assisted low-temperature reverse water gas shift reaction over Iron-based catalysts

○Shuhei Ogo¹, Masaki Yamaoka¹, Keidai Tomozawa¹, Tadaharu Ueda¹ (1. Kochi University)

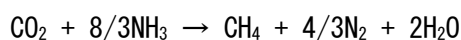
5:15 PM - 5:30 PM

複合触媒による二酸化炭素のアンモニアメタネーション

(広島大学) 〇齊間 等, さいまいとし すなもとれいじ いまむらそうすけ みやおかひろき いちかわたかゆき

1. 緒言

NH₃ 分解反応とサバティエ反応を同時に行うアンモニアメタネーション (式(1), 以下 AMM と略す) は、発熱が約 1/4 と少なく、断熱反応器が容易に利用できるなどの長所がある。また輸入 NH₃ と国内 CO₂ から国内で CH₄ を製造できる利点もある。前報¹⁾では、NH₃ 分解触媒と Ni/CeO₂ 触媒とを組合せた複合触媒による AMM 反応を報告した。



$$\Delta H = -43\text{kJ/mol-CH}_4 \quad (1)$$

AMM 反応は、平衡的制約から 500°C以下で進行させることが効率的である。そこで低温で NH₃ 分解活性を示す Ru 触媒を用いて、NH₃ 分解反応および AMM 反応を実施したので、これを報告する。

2. 実験方法

0.5~2wt% Ru/Al₂O₃ 触媒, 20wt% Ni/CeO₂ 触媒共に、含浸法により調製した。Al₂O₃ は触媒学会参照触媒 JRC-ALO-6, -8, -10 の3種類 (以下、ALO-6 のように記す) を、CeO₂ は同 JRC-CEO-5 を用いた。NH₃ 分解反応は Ru/Al₂O₃ 触媒単独で行った。一方、AMM 反応は、上記の Ru/Al₂O₃ 触媒と Ni/CeO₂ 触媒を 3:1 の重量比で混合し複合触媒を調製した。

NH₃ 分解試験, AMM 反応試験は、いずれも常圧固定層流通式反応装置にて実施した。

3. 結果および考察

図 1 に 0.5wt% Ru/Al₂O₃ 触媒による NH₃ 分解反応における担体種の影響を示した。Ru/ALO-6, Ru/ALO-8 では同程度の活性であったが、Ru/ALO-10 はほとんど活性が無かった。分散度等の観点から、以降は ALO-8 を中心に検討した。

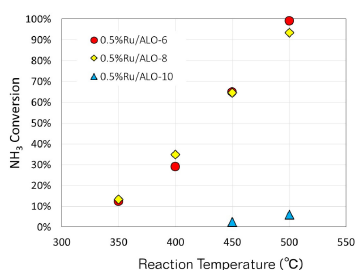


図 1 NH₃ 分解への担体種の影響

ら、以降は ALO-8 を中心に検討した。

図 2 に Ru 担持量の影響を示した。

担持量を 0.5wt% から 1wt% とすると明らかに NH₃ 分解反

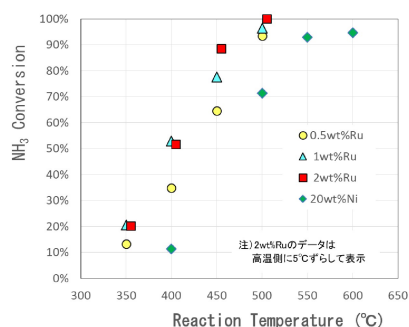


図 2 NH₃ 分解への Ru 担持量の影響

応活性が向上している。一方、Ru 担持量を 2wt% に増量しても、分解率に大きな差は認められなかった。図 2

には、20wt Ni/ALO-8 による NH₃ 分解率も示した。1wt% Ru/ALO-8 は、Ni 触媒より高い活性を示した。

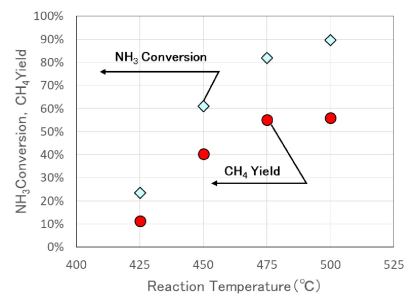


図 3 Ru 系複合触媒による AMM 反応

そこで 1wt% Ru/Al₂O₃ 触媒と 20wt% Ni/CeO₂ 触媒よりなる複合触媒を調製し、AMM 反応を実施した。結果

を図 3 に示した。NH₃ 転化率は 475~500°C では 80~90% となった。ところが CH₄ 収率は同温度範囲で 55% に留まった。このことから Ru /ALO-8 の NH₃ 分解活性が、Ni/CeO₂ のメタン合成活性を上回っていることが判る。

4. 結論

NH₃ 分解および AMM 反応における Ru 触媒の適用を検討し、次の結論を得た。

- (1) 1wt%Ru/ALO-8 触媒は高い NH₃ 分解能を有する。
- (2) Ru 系複合触媒による AMM 反応でメタンを高収率で得た。

5. 謝辞

本研究は、国立研究開発法人・新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託を受けて実施しました。紙面を借りて感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) 第 31 回日本エネルギー学会大会要旨集 2-4-3

ペロブスカイト型酸化物担持貴金属触媒による 逆水性ガスシフト反応の反応中間体の分析

(成蹊大)○世木澤 慎之輔・土井 渉・古川 貴之・
柳田 晃秀・田代 啓悟・里川 重夫

1. 緒言

脱炭素社会を実現する戦略として、大気中に含まれる二酸化炭素 (CO_2) を回収し、炭素源として利用する CCU (Carbon Capture and Utilization) 技術が注目を集めている。 CO_2 を一酸化炭素 (CO) へ変換する逆水性ガスシフト (RWGS) 反応を前段反応、 CO から液体炭化水素を合成する Fischer-Tropsch 合成 (FTS) 反応を後段反応とした逐次反応システムは CCU を実現するために重要な技術である。FTS 反応は $200\sim 350^\circ\text{C}$ で進む発熱反応であるが、RWGS 反応は吸熱反応であり熱力学的平衡制約により 700°C 以上の高温でないと反応は十分に進まない。しかし、効率的に CO_2 から液体炭化水素を得るためには、これらの反応温度を近づける必要がある。 CO_2 の吸着サイトとなる酸素欠陥を容易に形成可能なペロブスカイト型酸化物は 700°C での RWGS 反応に有効である¹⁾。我々はここに貴金属を担持すると 500°C 付近でも選択率はほぼ 100% で CO に変換できることを見出した²⁾。本研究では、触媒表面での吸着種を分析し、貴金属の添加が反応中間体に与える影響を検討した。

2. 実験方法

硝酸バリウム、硝酸ジルコニル二水和物および硝酸イットリウム六水和物を原料に用い、共沈法により得た沈殿を 1000°C で焼成してペロブスカイト型酸化物 ($\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 、以下 BZY10) を調製した。貴金属の担持は金属硝酸塩溶液に BZY10 を含浸し、蒸発乾固法により担持量が 0.1 wt% になるように担持した。

触媒活性は常圧固定層流通式反応器を用いて行った。触媒層に原料ガス ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2=3/1/1$) を流通させ、出口ガス組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。

触媒表面に生成する吸着種の分析は透過型 *in-situ* FT-IR 法により行った。ペレット状に加圧成型した試料を 500°C 真空条件下で 1 h 前処理し、 150°C まで冷却した後にバックグラウンドを測定した。 CO_2 吸着スペクトルは、 150°C で 30 min、 CO_2 を吸着させた後、気相の CO_2 を除去して測定した。反応後のスペクトルは H_2 雰囲気下で 350°C および 500°C まで昇温して反応を進めたのち、それぞれ 150°C まで冷却してスペクトル測定を行った。

3. 結果および考察

Pt/BZY10 および Ru/BZY10 を用いて RWGS 反応の活性評価を行ったところ、Pt/BZY10 は 100% の CO 選択率を示したのに対し、Ru/BZY10 は CO に加え多量の CH_4 を副生成した。 CO_2 吸着後および 350°C 、 500°C で H_2 処理した後の *in-situ* FT-IR スペクトルを Fig. 1 に示す。 CO_2 を吸着後の Pt/BZY10 は、 1550 cm^{-1} および 1380 cm^{-1} 付近にそれぞれ bicarbonate (HCO_3^-) や formate (HCOO^-) 由来のピークが観測された。これらのピークは H_2 雰囲気下での温度上昇に伴い減少したことから CO_2 は bicarbonate や formate を経て CO へ選択的に変換されることが示唆された。一方、Ru/BZY10 では H_2 処理を行うと 1430 cm^{-1} 付近に methoxy ($-\text{OCH}_3$) に帰属されるピークが観測された。したがって、RWGS の反応性の違いは、活性金属種の違いに起因する表面吸着種の違いが原因になると考えた。

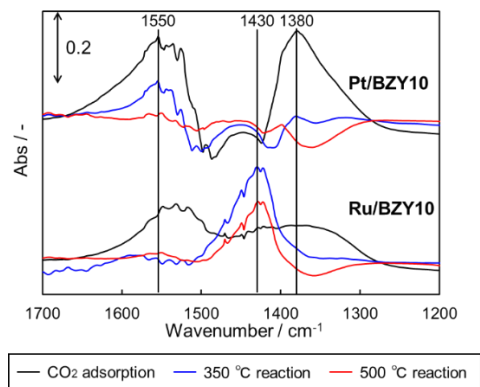


Fig. 1 *in-situ* FT-IR spectra of Pt/BZY10 and Ru/BZY10.

1) D. Han Kim, J. Layng Park, Y. Dok Kim, S. Uhm, *ACS Catal.*, **4**, 3117-3122 (2014)

2) 世木澤, 土井, 古川, 柳田, 田代, 里川, 第 130 回触媒討論会 2E16, 富山 (2022)

謝辞

本研究は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業として行った。ここに謝意を表する。

鉄系触媒を用いた電場アシスト型低温逆水性ガスシフト反応

(高知大) ○小河 脩平, 山岡 昌希, 友澤 慧大, 上田 忠治

1. 緒言

近年, カーボンニュートラルの実現に資する触媒技術として, CO_2 を工業的に有用な CO に再資源化する逆水性ガスシフト (Reverse Water Gas Shift: RWGS, eq. (1)) 反応に注目が集まっている。

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^\circ_{298} = 42.1 \text{ kJ/mol}$ (1)
RWGS 反応は吸熱反応であるため, 高い CO_2 転化率を得るためには, 熱力学的平衡制約により, 従来高温での反応を必要とした。これに対し, 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た¹⁾。そこで本研究では, さらに低温の電場中において高選択的な RWGS 反応の進行を実現する高性能な Fe 触媒の開発を目指して検討を行った。

2. 実験

$\text{Ce}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (以下 CAZO) 担体は, 錯体重合法で調製した。担持金属 (Fe, Co, Ni) は, 担持量が 10 wt% となるように含浸法で担持した。触媒反応は, 石英製反応管を備えた常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒量は 100 mg とし, 触媒層の下端に熱電対を挿入し, 触媒層温度を測定した。また, 電場中で反応を行う際には, 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。供給ガスは $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{Ar}=1:1:2$ (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。出口ガスは氷浴トラップで水蒸気を除去した後, GC-FID を用いて分析した。

3. 結果および考察

CAZO 担体に種々の金属を担持した触媒を用いて低温電場中において RWGS 反応を行った。その時の CO と CH_4 の収率を Fig. 1 に示す。Co や Ni 担持触媒は, Fe 触媒に比べて CO_2 転化率が高かったものの, CH_4 が副生し, CO 選択率は 52% (Co), 38% (Ni) と低かった。これに対し, Fe 担持触媒は高い CO 収率 (11.5%) および選択率 (> 99.9%) を示した。また, 担体の影響を検討したところ, Fe/CAZO 触媒は, CeO_2 や $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 担体に Fe を担持した触媒に比べて高い活性を示すこともわかった²⁾。

次に Fe/CAZO 触媒を用いて, 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。外部加熱のみ (0 mA) の場合では, 500 K ではほとんど反応が進行しなかった (○)。一方, 電場中では, 500 K 以下の低温でも反応が進行し, 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, 低温電場中において高い活性と CO 選択性を示した。

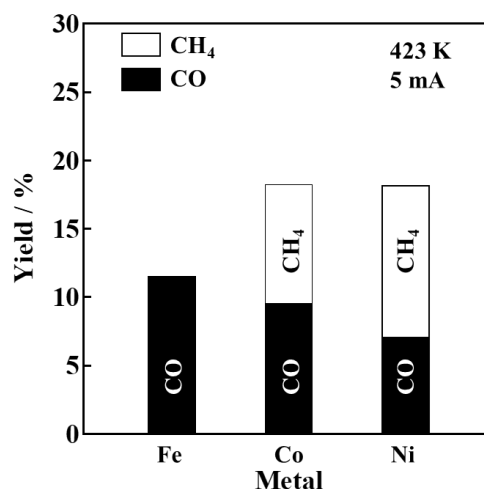


Fig. 1 種々の非貴金属担持 CAZO 触媒を用いた電場中での RWGS 反応の結果。

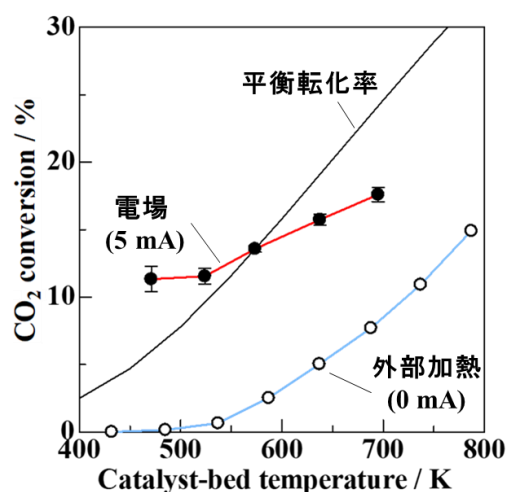


Fig. 2 Fe/CAZO 触媒を用いた電場発生時/非発生時における RWGS 反応の触媒層温度依存性²⁾。

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) の助成を受けて行った。

1) K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, S. Ogo, Y. Sekine, *Catal. Today*, 232, 27-32 (2014)

2) 山岡, 上田, 小河, 第 52 回石油・石油化学討論会, 1A02 (2022)

Oral presentation

C13-C15

Chair: Ryoda Osuga (Hokkaido Univ.)

Tue. May 30, 2023 4:45 PM - 5:30 PM Room-C (Zuiun)

[C13] Structure determination of Methylaluminoxane by X-ray Total Scattering Analysis

○Toru Wada¹, Patchanee Chamminkwan¹, Toshiaki Taniike¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

4:45 PM - 5:00 PM

[C14] Catalytic CO oxidation over Au/CST silicotitanate

○Satoshi INAGAKI¹, Takuto MIYATANI², Miyu MURAOKA², Kishin MACHIDA², Yoshihiro KUBOTA¹ (1. YOKOHAMA National University, Graduate School of Engineering, 2. YOKOHAMA National University)

5:00 PM - 5:15 PM

[C15] Improvement of catalytic performance of titanium suboxides by formation of composites with different metals

○Miyu Sato¹, Futoshi Tanaka¹, Ryouichi Otomo¹, Yuichi Kamiya¹ (1. Hokkaido University)

5:15 PM - 5:30 PM

X線全散乱を用いたメチルアルミノオキシンの構造決定

(JAIST) ○^{わだ とおる}和田 透・CHAMMINKWAN Patchanee・^{たにいけ としあき}谷池 俊明

1. 緒言

トリメチルアルミニウム (TMAL) と酸素を含む化合物の反応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。一方で、その分子構造については未だに多くの議論が存在する。本研究では、X線全散乱による構造解析によって MAO の分子構造の決定を試みた。

2. 実験

MAO 試料の X線全散乱実験を SPring-8 BL04B2 にて実施した (61 keV , $Q_{\text{max}} = 25 \text{ \AA}^{-1}$)。バックグラウンドを差し引いた後、偏光、吸収によって補正して得られた構造因子 $S(Q)$ をフーリエ変換することで原子 2 体分布関数 (PDF) を得た。

3. 結果・考察

Fig.1 に本研究の概要を示した。X線全散乱実験で得た MAO 試料の X線散乱パターンと PDF に対し、既報の文献¹⁻³⁾から収集した、参照化合物を含む 172 種の分子構造モデルを用いてフィッティングを実施した。分子構造の名称は xny_mz とした。 x は (AlOMe) 骨格ユニットの数、 y は化学吸着した TMAL の数、 z は形態 (c: 籠状, t: 筒状, s: 板状, cs: 籠状かつ板状, 空欄: 低分子) を示している。

X線散乱パターンと PDF それぞれにおけるフィッ

ティングの差分パラメーター (R_w , 低いほど実験値との一致が良い) の関係を Fig.1 の右に示した。 R_w の低い構造に着目すると、分子の形態に関わる情報は X線散乱パターンにより反映され易いことがわかる。PDF が原子対の相対量と距離という局所的な情報を強調するのに対し、X線散乱パターンは周期的な原子配置に関わる情報を強調するという、両者の特性の違いに因るものと思われる。分子の形態の違いに着目すると、小分子、筒状分子は X 散乱パターン、PDF のいずれにおいても比較的高い R_w を示し、現実の MAO には含まれていないことが示唆された。板状分子については R_w が異なる二つのグループが見られたが、これは (AlOMe) 骨格中における 4 員環構造の割合によるものである。籠状分子は幅広い分布を示したが、低い R_w を示した構造にはある一定の共通した特徴が見られた。発表では上述の発見を統合し、最も尤もらしい MAO の分子構造について議論する。

謝辞

MAO 試料を提供くださった東ソー・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) A. Joshi et al., *Chem. Eur. J.* **27**, 8753–8763 (2021).

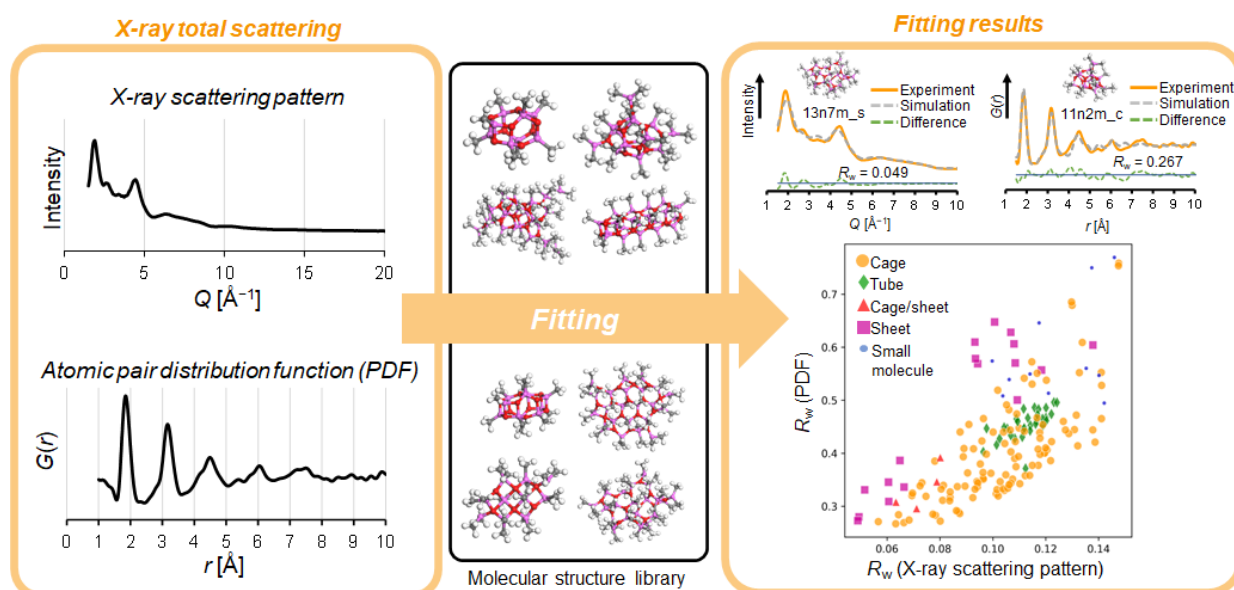


Fig. 1 Outline of this study.

シリコチタネート CST 担持 Au 触媒の CO 酸化

いながき さとし みやたに たくと むらおか み ゆ まちだ きしん くぼ たよしひろ
(横浜国大) ○ 稲垣 怜史 ・ 宮谷 拓斗 ・ 村岡 美優 ・ 町田 貴心 ・ 窪田 好浩

1. 緒言

MFI 構造をもつチタノシリケート TS-1 は H_2O_2 を酸化剤とする部分酸化に高い活性を示す。また TS-1 に Au を担持した触媒は O_2 を酸化剤とする酸化反応に活性を示すことが知られている¹⁾。我々は最近, sitinakite 構造をもつマイクロポーラスシリコチタネート CST が H_2O_2 を酸化剤とする環状オレフィンのエポキシ化に触媒活性を示すことを見出してきた²⁾。本研究では Au を担持した CST 触媒を調製し, その CO 酸化反応の触媒特性を検討した。

2. 実験

既報³⁾に基づいて, Na^+ -CST を水熱合成した。次いで既報⁴⁾を参考に二種類の方法で Na^+ -CST に Au を 1wt% 担持した。析出沈殿法では, 前駆体である $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ (en = ethylenediamine) を Au 源として H_2O と混合し, そこに各種 CST を加えてから 70°C で 60 min 攪拌した後, 蒸発乾固にて粉末試料を回収した。それを 300°C で 4 h 焼成することで触媒を得た。この触媒を $\text{CST_Au}(\text{en})_2$ と記す。また比較のため, Au コロイドを Au 源とするコロイド固定化法により, CST_Au-S 触媒を得た。

CST 担持 Au 触媒のテスト反応として O_2 を酸化剤とする CO 酸化を行った⁴⁾。石英製の反応管に 150 mg の触媒を詰め, 空气中 250°C で 60 min 前処理した後に 1.0%CO/air (50 mL/min) となるように触媒層に流通させて反応を行った。転化率が 50% となる温度 (T_{50} と表す) 付近を中心いくつかの反応温度で反応を実施した。生成物は GC (TCD) で分析した。調製した Au/CST 触媒について CO-TPR (R: reaction) 測定を行った。Au/CST を Ar 気流下 250°C で前処理した後に -100°C に下げてから 0.5%CO/He を流通させながら -100°C から 200°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温して TPR プロファイルを得た。

3. 結果・考察

二種類の Au/CST の平均粒子径を比較するといずれも約 3 nm であったが, $\text{CST_Au}(\text{en})_2$ では特に検出可能な最小の粒子径である 1–2 nm の分布が多

かった。各反応温度での CO 転化率を Fig. 1 に示す。 $\text{CST_Au}(\text{en})_2$ の T_{50} は -13°C となり, CO 酸化に高活性を示すことが知られている Au/TiO₂ ($T_{50} = 21^\circ\text{C}$)⁴⁾ と比べて高い活性を示すことがわかった。一方, CST_Au-S では CO 酸化活性を示すものの, T_{50} は 38°C であった。

$\text{CST_Au}(\text{en})_2$ の CO-TPR プロファイルを調べると, $-100 \sim 25^\circ\text{C}$ の範囲では CO_2 ($m/z = 44$) のピークは見られなかったが, 25°C 付近から CO_2 が生じることがわかった。Au を担持していない CST ではどの温度でも CO_2 のピークが見られなかった。

$\text{CST_Au}(\text{en})_2$ を用いた CO 酸化 (Fig. 1) では, 25°C 付近ですでに転化率が 100% 近くになっていることから, 低温領域 ($-100 \sim 25^\circ\text{C}$) で CO の酸化に寄与した酸素は CST の格子酸素ではなく, 触媒表面に吸着した O_2 であると考えられる。

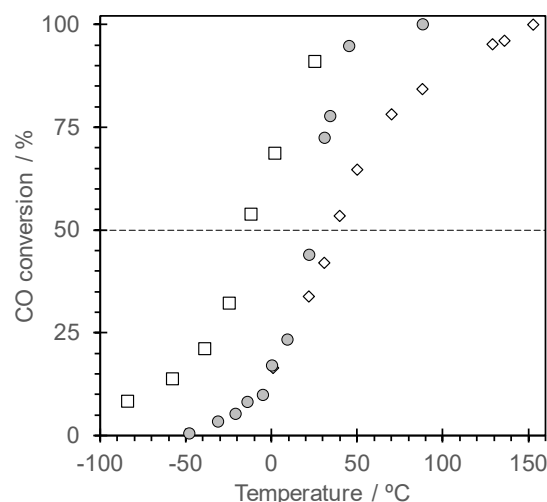


Fig. 1 Effect of the reaction temperature on CO oxidation with O_2 over (□) $\text{CST_Au}(\text{en})_2$, (◇) CST_Au-S , and (○) Au/TiO₂ catalysts.

Reaction conditions: catalyst, 150 mg; 1%CO/air (50 mL/min).

4. 謝辞

本研究の実施には, 村山徹特任教授ならびに石田玉青准教授 (東京都立大) の支援を受けた。

5. 文献

- 1) J. Huang *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **95** 430 (2010)
- 2) 稲垣ら, 第 51 回石油・石化討論会, 2C26 (2021)
- 3) D.G. Medvedev *et al.*, *Chem. Mater.*, **16**, 3659 (2004)
- 4) M. Haruta *et al.*, *ACS Catal.*, **10**, 9328 (2020)

異種金属との複合化による低原子価チタン酸化物の 触媒性能の向上

(北海道大) ○佐藤 未悠・田中 太・大友 亮一・神谷 裕一

1. 緒言

これまで研究対象となってきた金属酸化物のほとんどが最も安定な原子価をとった金属の酸化物である。一方、準安定な原子価をとった金属酸化物は最も安定な原子価のものとは異なる組成、結晶構造をとり、その触媒性能にも興味をもたれる。しかし、準安定な金属酸化物の化学的特性や触媒性能は未解明なことが多い。

我々は、低原子価チタン酸化物を触媒材料として応用する検討を行ってきた。例えば、そのひとつである Ti_2O_3 が *furfural* のアセタール化に対して良い触媒となることを見出している。¹⁾ 本研究では、 Ti_2O_3 を触媒担体として異種金属と複合化させることによって、アセタール化に対して高活性を示す触媒を開発した。

2. 実験

Ti_2O_3 は、 TiO_2 と TiH_2 を所定の比で磨砕混合して得られた前駆体を $700^\circ C$ で 24 h 真空排気しながら加熱して合成した。¹⁾ 蒸発乾固法によって異種金属を Ti_2O_3 に担持し、その後に He 気流中、 $400^\circ C$ で 4h 加熱することで、異種金属と複合化させた Ti_2O_3 を得た。複数種類の異種金属を検討したが、ここでは Mo との複合化 (Mo/Ti モル比 = 0.05, 0.10) の結果について述べる。これらの試料は MoTi-5, MoTi-10 とそれぞれ表記する。

合成した試料の触媒活性を評価するために、*furfural* と *ethanol* のアセタール化反応をバッチ式反応で行なった。反応溶液内の成分はガスクロマトグラフで分析した。

3. 結果と考察

合成した試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。 Ti_2O_3 は不純物がほとんど含まれていないことを確認した。MoTi-5 では、 Ti_2O_3 の回折線強度が低下し、 TiO_2 および MoO_2 に帰属される回折線が現れた。加熱中に $Ti_2O_3 + MoO_3 \rightarrow 2TiO_2 + MoO_2$ の反応が起きたことが示唆された。Mo 量が増加した MoTi-10 では、 MoO_2 だけでなく MoO_3 の回折線が観測された。 Ti_2O_3 と接

触していない MoO_3 は反応しないため、Mo 量が増加すると MoO_3 が残存したと推測している。

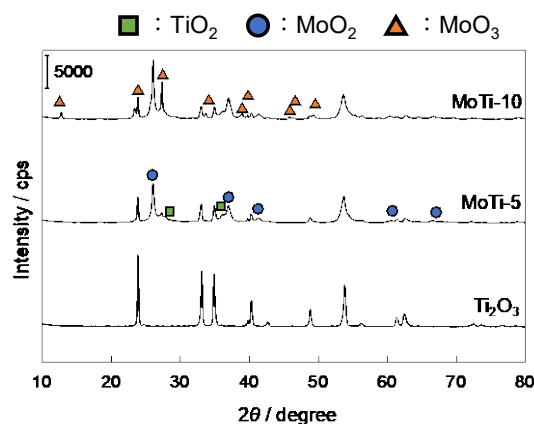


Fig. 1 XRD patterns of Ti_2O_3 and MoTi samples.

アセタール化に対して MoTi-5 および MoTi-10 はどちらも Ti_2O_3 の約 2 倍の活性を示した (Fig. 2)。また、単味の MoO_2 , MoO_3 も Ti_2O_3 より高い収率を示したことから、主に Mo 種が活性点であると推測された。Mo と複合化した触媒が比較的高い活性を示した原因として、複合化によって新たな活性点が生成したこと、活性点となる Mo 種の分散度が上昇したことなどが考えられる。

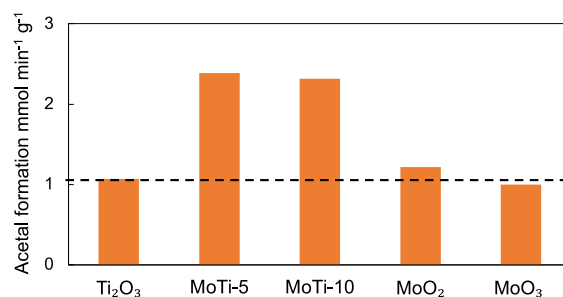


Fig. 2 Catalytic activity of Ti_2O_3 and MoTi samples for acetalization of *furfural*.

4. 参考文献

- 1) M. Nagao et al., *ACS Appl Mater Interfaces*, **2020**, 12, 2539.